

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ПЕТРЕНКО ЮЛІЯ ПАВЛІВНА

УДК 546.302, 546.562, 546.722, 547.792.1

ДИСЕРТАЦІЯ

**КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ КУПРУМУ(II) ТА
ФЕРУМУ(II) НА ОСНОВІ ХЕЛАТУЮЧИХ ПОХІДНИХ
1,2,4-ТРИАЗОЛІВ**

102 – Хімія
10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання
ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне
джерело _____ Петренко Ю. П.

Науковий керівник: Лампека Ростислав Дмитрович, доктор хімічних
наук, професор

Київ – 2023

АНОТАЦІЯ

Ю. П. Петренко. **Координаційні комплекси Купруму(II) та Феруму(II) на основі хелатуючих похідних 1,2,4-триазолів.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – хімія (10 – природничі науки). – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, МОН України, Київ, 2023.

Дисертаційна робота присвячена синтезу координаційних сполук, виявленню особливостей структуроутворення та вивченню фізико-хімічних властивостей отриманих комплексів Купруму(II) та Феруму(II) з рядом 3,5-дизаміщених 1,2,4-триазолів. Для синтезу триазольного гетероциклу було обрано метод ацилювання гідразидів карбонових кислот іміноестерами з подальшою внутрішньомолекулярною циклізацією отриманих амідразонів в 1,2,4-триазоли.

Для проведення досліджень були отримані наступні серії хелатуючих лігандів: 1*H*-3-(2-піридил)-1,2,4-триазоли, 1-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)-метиламіни, [1*H*-(1,2,4-триазол-3-іл)]-карбонові кислоти та [1*H*-(1,2,4-триазол-3-іл)]-метаноли, із алкільними замісниками у 5-му положенні триазольного кільця. Алкільні аліфатичні чи ароматичні замісники не мають донорних атомів і не будуть сприяти додатковому хелатоутворенню, проте впливають на будову, а отже, і властивості комплексних сполук. Для дослідження їх впливу на комплексоутворення з іонами купруму(II) були проведені різноманітні дослідження в розчині (потенціометрія, ультрафіолетова та видима, мас-, ЕПР- спектроскопія) із 3-(2-піридил)-5*R*-1,2,4-триазолами, де *R* = *H*, *Me*, *Et*, *i-Pr*, *t-Bu*, *Ph*, *Bz*. Розраховані криві потенціометричного титрування та спектральні характеристики відповідних розчинів дозволили встановити закономірності впливу некоординуючих

замісників, та, більше того, дали розуміння про оптимальне молярне співвідношення іону металу та відповідного ліганду для синтезу комплексів.

Для вивчення процесів комплексоутворення Купруму(II) були використані вода, диметилформаїд, та солі: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Таким чином, було отримано чітке уявлення про вплив умов проведення реакції та складу вихідних солей Купруму(II) на утворення кристалічної структури при взаємодії з відповідними триазолами.

Встановлено, що 3-(2-піридил)-5R-1,2,4-триазоли утворюють з Купрумом(II) моноядерні комплекси при реакції з металом у співвідношенні 2:1, та біядерні комплекси при реакції з металом у співвідношенні 1:1. Було показано, що аніон солей купруму(II) не впливає на ядерність сполук. Натомість із нітратом купруму(II) вдалось отримати найбільшу кількість кристалів. Значну роль в процесах для комплексоутворення відіграє замісник у 5-му положенні триазольного кільця, який впливає на кислотність триазольного протону. Так, наприклад, електронодонорна група $-\text{CH}_3$ зумовлює збільшення основних властивостей ліганду, що призводить до збільшення значення $\text{pK}_{\text{a}1}$ та $\text{pK}_{\text{a}2}$. В той же час така електроно-акцепторна група як феніл ($-\text{Ph}$), знижує відповідні величини pK_{a} у порівнянні до незаміщеного 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу, що пришвидшує депротонування відповідного ліганду.

Комплексоутворення із серією заміщених лігандів 1-(5R-1,2,4-триазол-3-іл)амінометил гідрохлориду було досліджено із різними солями купруму(II) в аналогічних до вищенаведених умовах. Було встановлено, що заміщений амінометил-триазол найкраще реагує із солями міді у вільному стані групи $-\text{NH}_2$. Тому для отримання комплексних сполук гідрохлориди відповідних лігандів спочатку були підлучнені для нейтралізації HCl . Практично з усіма лігандами були

отримані поліядерні сполуки. Тенденція до утворення поліядерних комплексів із цією серією лігандів зумовлена, очевидно, невеликим розміром лігандів та мінімальним стеричним впливом амінометильного замісника.

Комплексоутворення із солями Купруму(II) було також досліджено в аналогічних умовах із такими хелатуючими лігандами, як 5R-1,2,4-триазол-3-карбонові кислоти та з (5R-1,2,4-триазол-3-іл)метанолом. Координаційні сполуки триазолу з оксигенвмісними замісниками було практично неможливо отримати у кристалічному стані, необхідному для подальшої характеристики комплексів.

Двадцять чотири нових комплексів були ідентифіковані та охарактеризовані методами спектрального та рентгеноструктурного аналізу. На основі кристалографічних даних визначені кількісні параметри міжатомних зв'язків та кутів, типів міжмолекулярних (супрамолекулярних) взаємодій (водневих, π - π стекінгових тощо). Проаналізований взаємозв'язок між будовою сполук та відповідними функціональними властивостями (магнітними та каталітичними).

Досліджено магнітні та каталітичні властивості синтезованих комплексів Купруму(II) з 1,2,4-триазолами. Для шести різних координаційних сполук міді була досліджена магнітна сприйнятливність, що дозволило пояснити характер магнітних взаємодій у сполуках. Була визначена антиферромагнітна взаємодія для всіх комплексів.

Встановлено, що синтезовані комплексні сполуки Купруму(II) із заміщеними 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолами проявляють гарні каталітичні властивості в окисних реакціях, які застосовуються в промисловості при виробництві бензальдегіду чи КА оливи. Вони проявляють каталітичну активність при селективному окисненні стиrolу до бензальдегіду, та подальшого селективного C-C сполучення бензальдегіду з нітроетаном за реакцією Генрі. Два з вивчених

комплексів також виступають ефективними каталізаторами в окисненні циклогексану до суміші циклогексанону та циклогексанолу. Ці органічні реакції були обрані через їх промислову важливість.

Комплексоутворення із серією заміщених 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолів було досліджено за різних умов проведення реакції з солями Феруму(II) - $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Дві комплексні сполуки були ідентифіковані та охарактеризовані методами спектрального аналізу, а також методом рентгеноструктурного та магнетохімічного аналізу. На основі отриманих даних встановлені взаємозв'язки між будовою сполук та відповідними магнітними властивостями комплексу. Досліджено, що моноядерні комплекси Феруму(II) із заміщеними 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолами проявляють явище спін-кросоверу та LIESST ефекту.

Ключові слова: комплекси Купруму(II) та Феруму(II), 3-(2-піридил)-1,2,4-триазол, багатоядерні комплекси, магнітні властивості, каталіз, окиснення, КА олива, реакція Генрі, спін-кросовер.

SUMMARY

Y. P. Petrenko. **Copper(II) and Iron(II) coordination compounds based on chelating 1,2,4-triazole derivatives.**

Thesis for scientific degree of Doctor of Philosophy in Chemistry (specialty 102 – Chemistry, 10 – Natural Sciences). – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2023.

Thesis is dedicated to the synthesis, structure investigating and researching physical and chemical properties of copper(II) and iron(II) coordination compounds with a series of 3,5-disubstituted 1,2,4-triazoles. Ligands of 1,2,4-triazole were obtained by acylation of hydrazides of carboxylic acids with iminoesters with further intramolecular cyclization of corresponding amidrazones into triazoles. The following series of chelating ligands have been obtained – 1*H*-3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazoles, 1-(1*H*-1,2,4-triazol-3-yl)-aminomethyl hydrochlorides, [1*H*-(1,2,4-triazol-3-yl)]-carboxylic acids and [1*H*-(5*R*-1,2,4-triazol-3-yl)]-methanols, with alkyl substituents in the 5-position of the triazole ring. Alkyl aliphatic or aromatic substituents don't have donor atoms and do not act as chelating agents, but they do affect the structure and, therefore, the properties of complex compounds.

In order to study their influence on complex formation with copper(II) ions, various investigations (potentiometry, UV-vis, mass-, EPR-spectroscopy) were carried out in a solution with 3-(2-pyridyl)-5*R*-1,2,4-triazoles, where R = H, Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu, Ph, Bz. The calculated potentiometric titration curves and the results of the spectral characteristics facilitated observing the tendency of the influence of non-coordinating substituents, and, moreover, gave an understanding of the most favorable molar ratio of the metal ion and the corresponding ligand for the synthesis of complexes.

Water, dimethylformamide and such salts were used for complex formation: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Thus, a clear idea of the influence of reaction conditions and copper(II) salts on the formation of a crystal structure was obtained upon interaction with the corresponding triazoles.

Studies shown that a series of 3-(2-pyridyl)-5R-1,2,4-triazoles with the copper(II) ion of $\text{Cu}(\text{II})\text{:HL} = 1\text{:}2$ molar ratio leads to the formation of mononuclear compounds in the majority of cases, and molar ratio of 1:1 – leads to binuclear compounds. It was proven that anions poorly influence on the nuclearity or structure. However, the biggest amount of crystals were obtained with copper(II) nitrate. Substituents in the 5-position of the triazole demonstrate more significant influence to the complexation, as they affect the mobility (acidity) of triazole proton. The electron-donating group (like - CH_3) enhances the basic properties of the ligand, therefore $\text{pK}_{\text{a}1}$ and $\text{pK}_{\text{a}2}$ values increase. Thus, electron-withdrawing substituent as phenyl (-Ph) causes a decrease in the values of the pK_{a} compared with 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole, which facilitates deprotonation of the ligand.

Other serie of 1-(5R-1,2,4-triazol-3-yl)aminomethyl hydrochloride ligands were studied with copper salts in similar conditions. Experimentally, it was found that complexes of aminomethyl-substituted triazole ligands leads more often to the complexation with copper in their basic amine state - NH_2 . Though it was important to obtain from their triazole salts ligands without HCl. Polynuclear compounds were obtained almost with all ligands. The tendency to form polynuclear coordination compounds can be explained by minimal steric difficulty.

Series of chelating ligands - with 5R-1,2,4-triazole-3-carboxylic acid and (5R-1,2,4-triazol-3-yl)methanol - were further investigated with various copper(II) salts under similar conditions for complex formation and identification features of structure. Coordination compounds with oxygen-

containing substituents could not be easily obtained in the crystalline state required for further characterization of the complexes.

New 24 complexes have been synthesized and fully characterized by means of spectroscopy, and x-ray crystallography. Based on crystallographic data, all parameters of bond lengths and angles, types of intermolecular (supramolecular) interactions (hydrogen, π - π -stacking etc.) were determined. Connections between the chemical composition and the structural compound, and the corresponding functional properties (magnetic, catalytic) have been established as well.

Copper(II) complexes with 1,2,4-triazoles were investigated for magnetic and catalytic properties. Magnetic susceptibility was analyzed for six different coordination compounds, which made it possible to explain the nature of magnetic interactions in the compounds. All complexes reveal antiferromagnetic properties.

It was established that the synthesized copper(II) complex compounds with substituted 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazoles show good catalytic ability for oxidative reactions, that are used in the production industry of benzaldehyde or KA oil. They are capable of selective oxidation of styrene to benzaldehyde, and subsequent selective C-C coupling of benzaldehyde with nitroethane using the Henry reaction. Among them, two complexes also act as effective catalysts in oxidation of cyclohexane to a mixture of cyclohexanone and cyclohexanol. These reactions were chosen due to the significant industrial importance of their products.

Complex formation with a series of substituted 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole ligands was investigated under different reaction conditions with various iron(II) salts - $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Two complex compounds were identified and characterized by the methods of spectral analysis, as well as by the method of X-ray structural and magnetochemical analysis. Based on obtained data, connection between the structure of the compounds and the corresponding magnetic properties of the

complex have been established. It was investigated that mononuclear iron(II) complexes with substituted 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazoles demonstrate of spin crossover and the LIESST effects.

Keywords: copper(II) and iron(II) complexes, 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole, polynuclear complexes, magnetic properties, catalysis, oxidation, KA oil, Henry reaction, spin-crossover.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у вітчизняних наукових фахових виданнях

1. **Ю. Петренко**, Д. Хоменко, Р. Дорошук, Р. Лампека / Синтез комплексів міді(II) із заміщеними 1,2,4-триазолами/ Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія, 2(54), 2017, С. 35–36. (*Особистий внесок здобувача: проведення експерименту, написання статті*)
2. **Ю.П. Петренко**, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека / Синтез та будова комплексів міді(II) на основі похідних 3-(2-піридил)-1Н-1,2,4-триазолу з додатковими донорними центрами/ Вісімнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів — Сучасні проблеми хімії, 17-19 травня 2017 року, збірка тез доповідей. – Київ, Україна. – С. 63. (*Усний виступ, написання тез*)
3. **Ю. Петренко**, Д. Хоменко, Р. Дорошук, Р. Лампека / Поліядерні сполуки купруму(II) на основі N,N-хелатуючих похідних 1,2,4-триазол-3-іл-метиламіну / XVII Наукова конференція — Львівські хімічні читання — присвячена 150 річчю від дня створення Періодичної системи хімічних елементів, 2-5 червня 2019 р. – Львів, Україна. – С. 29. (*Усний виступ, написання тез*)

Статті у закордонних наукових фахових виданнях

1. **I.P. Petrenko**, D.M. Khomenko, R.O. Doroshchuk, R.D. Lampeka / Synthesis and crystal structure of new copper(II) complexes based on 1,2,4-triazole derivatives, containing additional donating centres / IX Міжнародна хімічна конференція Київ-Тулуза присвячена 100-річчю від дня народження Федора Бабичева, 4-9 червня 2017. – Київ, Україна. – С. 120. (*Усний виступ, написання тез*)
2. **Yuliia P. Petrenko**, Dmytro M. Khomenko, Roman O. Doroshchuk, Sergiu Shova, Ghénadie Novitchi, Karolina Piasta, Elzbieta Gumienna-

Kontecka, Rostyslav D. Lampeka / Synthesis, crystal structure and magnetic properties of new copper(II) complexes based on 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole / *Inorg. Chim. Acta*, vol 500, 2020, pp 119216. (*Особистий внесок здобувача: синтез сполук, обробка експериментальних даних, їх аналіз та написання частини статті*).

3. **Yuliia P. Petrenko**, Karolina Piasta, Dmytro M. Khomenko, Roman O. Doroshchuk, Sergiu Shova, Ghénadie Novitchi, Yuliya Toporivska, Elzbieta Gumienna-Kontecka, Luísa M. D. R. S. Martins and Rostyslav D. Lampeka / An investigation of two copper(II) complexes with a triazole derivative as a ligand: magnetic and catalytic properties / *RSC Adv.*, vol 11, 2021, pp 23442-23444. (*Особистий внесок здобувача: синтез сполук, обробка експериментальних даних, їх аналіз та написання частини статті*).

4. **Yuliia P. Petrenko**, Yurii S. Bibik, Dmytro M. Khomenko, Roman O. Doroshchuk, Il'ya A. Gural'skiy, Sergiu Shova, Rostyslav D. Lampeka and Ilona V. Raspertova / Synthesis and crystal structure of hydrated 1-oxalato-bis{bis[3-methyl-5-(pyridin-2-yl)-1H-1,2,4-triazole]iron(II)}bis(toluenesulfonate)2.75-hydrate/ *Acta*, Section E, E78, 2022, pp. 829-832. (*Особистий внесок здобувача: синтез сполук, обробка експериментальних даних, та написання частини статті*).

5. **Yuliia P. Petrenko**, Oleksandr S. Vynohradov, Dmytro M. Khomenko, Roman O. Doroshchuk, Ilona V. Raspertova, Sergiu Shova and Rostyslav D. Lampeka / Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of Diaquabis(5-methyl-1H-1,2,4-triazole-3-carboxylato)copper(II)/ *Acta*, Section E, 2023. Готується до друку (*Особистий внесок здобувача: синтез сполук, обробка експериментальних даних, та написання синтетичної частини*).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ		16
ВСТУП		18
Розділ 1	ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДАНИХ.	24
1.1	Загальні характеристики 1,2,4-триазолу та його похідних	24
1.2	Комплекси Купруму(II) із 1,2,4-триазолами	28
1.3	Застосування координаційних сполук Купруму(II) в біохімії. Інтеркаляція	30
1.3.1	Механізм нуклеативного розщеплення ДНК комплексами Купруму	32
1.4	Рідкокристалічні властивості координаційних сполук Купруму з похідними 1,2,4-триазолів	35
1.5	Функціональні матеріали на основі комплексів Купруму(II) з похідними 1,2,4-триазолів	37
1.5.1	Металорганічні полімери	37
1.5.2	Молекулярні магніти	41
1.6	Спін- кросоверні властивості комплексів Феруму(II) із триазолами	46
1.7	Комплекси міді як каталізатори в промисловості	51
1.8	Вибір об'єктів та постановка задач дослідження	56
Розділ 2	СИНТЕЗ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЯ ЗАМІЩЕНИХ 1,2,4-ТРИАЗОЛІВ І КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК Cu(II) ТА Fe(II) НА ЇХ ОСНОВІ	58
2.1	Експериментальна частина	58
2.1.1	Загальна методика синтезу заміщених 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолів (HL ¹⁻⁷)	59

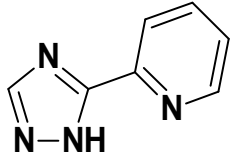
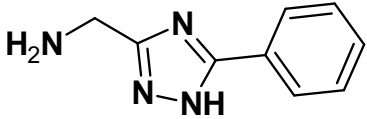
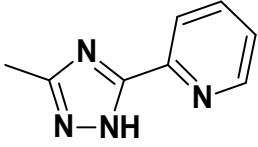
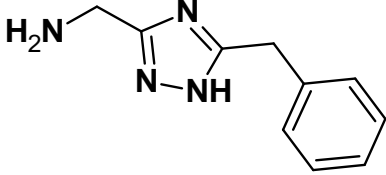
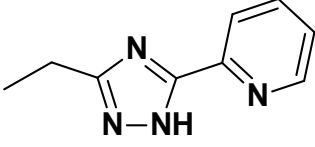
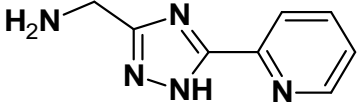
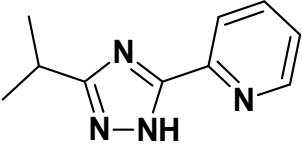
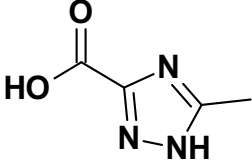
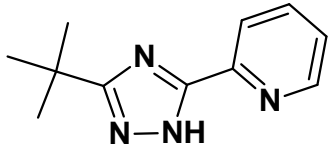
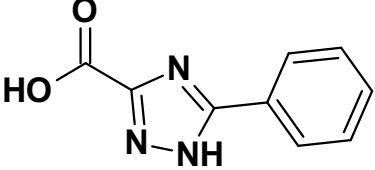
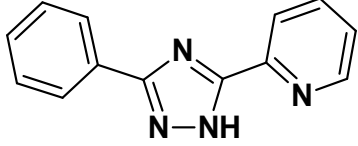
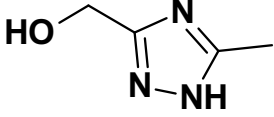
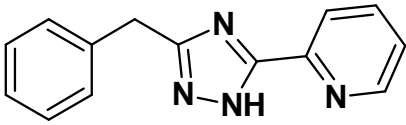
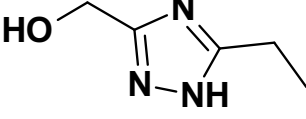
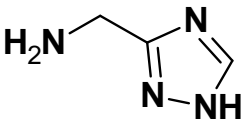
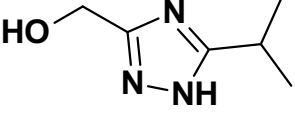
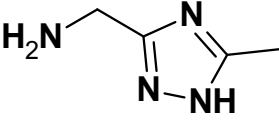
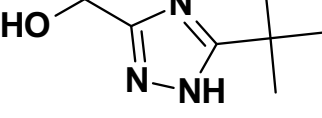
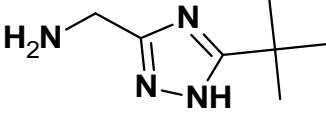
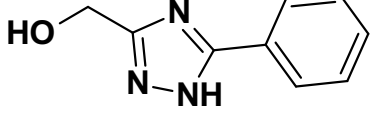
2.1.2	Загальна методика синтезу 1-(1,2,4-триазол-3-іл)метиламін хлориду ($H_2L^{8-13} \cdot HCl$)	61
2.2	Синтез лігандів та координаційних сполук	62
2.2.1	Методика синтезу 5-заміщених 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолів	62
2.2.2	Методика синтезу похідних 1-(1,2,4-триазол-3-іл)метиламіну	64
2.2.3	Синтез координаційних сполук Купруму(II)	66
2.2.4	Методика синтезу координаційних сполук Fe(II) із 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолами	69
2.3	Фізичні методи дослідження отриманих сполук	69
Розділ 3	ДОСЛІДЖЕННЯ В РОЗЧИНІ 3-(2-ПІРИДИЛ)-5R-1,2,4-ТРИАЗОЛІВ ІЗ ІОНАМИ КУПРУМУ(II)	77
Розділ 4	РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ІЗ 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ	87
4.1	Рентгеноструктурне дослідження комплексів Купруму(II) з 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолом (HL^1)	91
4.2	Рентгеноструктурне дослідження комплексів Купруму(II) та Феруму(II) із 3-(2-піридил)-5-метил-1,2,4-триазолом (HL^2)	94
4.3	Рентгеноструктурне дослідження комплексів Купруму(II) та Феруму(II) із 3-(2-піридил)-5-етил-1,2,4-триазолом (HL^3), 3-(2-піридил)-5-ізопропіл-1,2,4-триазолом (HL^4) та 3-(2-піридил)-5-бензил-1,2,4-триазолом (HL^7)	101
4.4	Рентгеноструктурне дослідження комплексів Купруму(II) із 3-(2-піридил)-5- <i>трет</i> -бутил-1,2,4-	109

	триазолом (HL ⁵) та 3-(2-піридил)-5-феніл-1,2,4-триазолом (HL ⁶)	
4.5	Рентгеноструктурне дослідження комплексів Купруму(II) з 1-(5R-1,2,4-триазол-3-іл)-метиламінами (H ₂ L ⁸⁻¹¹)	112
4.6	Рентгеноструктурне дослідження комплексів Купруму(II) з (5-метил-1,2,4-триазол-3-іл)-карбоною кислотою [Cu(HL ¹⁴) ₂ (H ₂ O) ₂] (26)	117
Розділ 5	ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТНИХ ТА КАТАЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(II)	119
5.1	Магнетохімічні дослідження координаційних сполук	119
5.2	Каталітичні дослідження координаційних сполук	127
Розділ 6	РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ФЕРУМУ(II) ІЗ 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ	138
6.1.	Рентгеноструктурне дослідження комплексів [Fe ₂ (HL ²) ₄ (C ₂ O ₄)] ²⁺ ·2CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ ²⁻ ·2.75H ₂ O (7) та [Fe(HL ³) ₃](ClO ₄) ₂ (11)	139
6.2	Магнетохімічні дослідження координаційної сполуки [Fe(HL ³) ₃](ClO ₄) ₂ (11). Спін-кросовер	141
ВИСНОВКИ		145
Список літератури		148
ДОДАТОК 1		180
ДОДАТОК 2		203
ДОДАТОК 3		212
ДОДАТОК 4		221

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

ЯМР	ядерний магнітний резонанс
ЕПР	електронний парамагнітний резонанс
РСА	рентгеноструктурний аналіз
UV-Vis	випромінювання в ультрафіолетовому та видимому спектрі
ІЧ	інфрачервоний
ДМФА	диметилформаїд
ДМСО- d_6	дейтерований диметилсульфоксид
AcO ⁻	ацетат-іон
ДНК	дезоксирибонуклеїнова кислота
Триазоли	вживається у значенні 1,2,4-триазоли
МВ, НВЧ	мікрохвильове, надчастотне випромінювання
TOF	<i>'turnover frequency'</i> - відповідає частці молей продукту до молей каталізатора на одиницю часу
TEMPO	2,2,6,6-тетраметилпіперидин-1-оксил
КА олива	<i>'KA oil'</i> - (кетон-алкоголь) суміш циклогексанолу та циклогексанону
LIESST	ефект оптичного нагнітання з захопленням фотозбудженого спінового стану (Light Induced Excited Spin State Trapping)
СП	спіновий перехід
НС	низькоспіновий перехід
ВС	високоспіновий перехід

Перелік та позначення досліджених в роботі лігандів

HL ¹		H ₂ L ¹¹	
HL ²		H ₂ L ¹²	
HL ³		H ₂ L ¹³	
HL ⁴		H ₂ L ¹⁴	
HL ⁵		H ₂ L ¹⁵	
HL ⁶		H ₂ L ¹⁶	
HL ⁷		H ₂ L ¹⁷	
H ₂ L ⁸		H ₂ L ¹⁸	
H ₂ L ⁹		H ₂ L ¹⁹	
H ₂ L ¹⁰		H ₂ L ²⁰	

ВСТУП

Актуальність роботи. Отримання та дослідження унікальних нових комплексів із заданими властивостями є викликом для науковців всього світу. На сьогодні, координаційні сполуки на основі 1,2,4-триазолів знайшли широке використання у різних галузях хімічної науки. Їх використання в аналітичній хімії, біокатализі та дослідженні молекулярного магнетизму надає перспективи отримання координаційних полімерів з широким спектром властивостей, зокрема: люмінесцентні, магнітні та спін-кросоверні матеріали, адсорбенти газів, гетерогенні каталізатори. Дослідження комплексоутворення хелатуючих похідних триазолів із перехідними металами є актуальним завданням, оскільки дає можливість прогнозувати будову та властивості отриманих сполук з метою створення нових матеріалів. Можливість введення в гетероцикл замісників із різними електронними характеристиками (ароматичні, аліфатичні) створює додаткові передумови для цілеспрямованого отримання комплексів з потрібними функціональними властивостями.

Полядерні комплекси Купруму(II) із триазолами найчастіше проявляють магнітні властивості завдяки прямій залежності міжмолекулярних взаємодій із геометрією місткової одиниці $[\text{Cu}-(\text{N}=\text{N})_2-\text{Cu}]$. Явище магнітно-структурної кореляції для біядерних комплексів Купруму(II) з *N*-донорними лігандами є достатньо розповсюдженим та привертає увагу доступністю отримання сполук із прогнозованими антиферомагнітними властивостями.

Моноядерні комплекси Феруму(II) із заміщеними піридинвмісними триазолами проявляють здатність до спін-кросоверу, що знаходить потенційне застосування у нанотехнологіях. Дослідження характеру впливу структури комплексу на характеристики спінового переходу (різкість, гістерезис, температура) відіграє значну роль у створенні термо- та фотохромних елементів.

Координаційні сполуки Купруму(II) також широко застосовуються у якості каталізаторів в реакціях окиснення. Серед великої кількості каталізаторів на основі координаційних сполук тільки незначна частина допомагає отримати продукти із високою селективністю та високим виходом реакцій. При цьому, каталітичне окиснення є ключовою технологією для перетворення природно доступної сировини на основі нафти на більш корисні органічні хімічні речовини такі як спирти. Так для однієї із фундаментальних реакцій в промисловості – окиснення стиролу до бензальдегіду – досі не були відомі ефективні каталізатори на основі 1,2,4-триазолів. Пошук нових комплексних сполук, здатних селективно та ефективно каталізувати проходження реакцій є важливим завданням сучасної координаційної хімії. Більшість реакцій вимагають високих температур чи тиску, інертного середовища для їх перебігу, що впливає на собівартість при практичному застосуванні в індустрії. Для дослідників всього світу залишається найбільшим викликом саме проведення каталізу в помірних умовах із нетоксичними реагентами, що дасть поштовх до здешевлення процесу у промисловості.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка та пов'язана з тематичним планом науково-дослідних робіт Київського національного університету імені Тараса Шевченка (бюджетна тема №19БФ037-07).

Мета та задачі дослідження. Метою даної роботи є розробка теоретичних основ та експериментальних підходів отримання координаційних сполук на основі хелатуючих 1,2,4-триазольних лігандів, виявлення закономірностей структуроутворення, та дослідження їх функціональних властивостей. Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити наступні завдання:

1) Розробка серій лігандів, які містять 1,2,4-триазол та додаткові координуючі функціональні групи, що різняться за формою, розмірами, та конформаційною гнучкістю.

2) Дослідити комплексоутворення на прикладі 3-(2-піридил)-5R-1,2,4-триазолів із солями Купруму(II) за допомогою різноманітних спектроскопічних досліджень та виявити закономірності утворення моноядерних та багатоядерних комплексів в розчині.

3) Отримати координаційні сполуки Купруму(II) і Феруму(II) в кристалічному стані та охарактеризувати за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

4) Дослідити їх властивості та систематизувати отримані дані:

- провести магнітні дослідження, а також дослідження з каталізу для ряду окисних реакцій, важливих для промислових процесів;

- дослідити здатність до спінового переходу під впливом температури та освітлення комплексів Феруму(II) із 3-(2-піридил)-5R-1,2,4-триазолами.

Об'єкт дослідження: координаційні сполуки з похідними хелатуючих 1,2,4-триазольних лігандів.

Предмет дослідження: закономірності впливу замісників хелатуючих

1,2,4-триазолів, природи центрального атома, аніонів солей, а також розчинника – на утворення координаційних полімерів; молекулярна та кристалічна будова моно- та поліядерних комплексних сполук; магнітні, та фотомагнітні властивості; спінові та фазові переходи; окисний каталіз.

Методи дослідження: монокристалльний та порошковий рентгеноструктурний аналіз, спектральні методи (1H ЯМР-, ІЧ-, ЕПР-, мас-спектроскопія, ультрафіолетова та видима спектроскопія, елементний аналіз CHN), вимірювання статичної магнітної сприйнятливості, дослідження окисного каталізу (мікрохвильове та

ультразвукове опромінення), магнітні та фотоманітні дослідження (для досліджень комплексів Феруму(II)).

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше встановлено особливості координаційної поведінки 1,2,4-триазолвмісних лігандів у присутності солей Cu(II) з різними аніонами (як допоміжних центрів координації), та середовища різної полярності (таких як вода, диметилформамід). На основі проведених потенціометричних титрувань та спектральних досліджень в розчині продемонстровано, які фактори впливають на утворення моно- чи поліядерних комплексів Купруму(II).

У кристалічному стані отримано 24 нових координаційних сполук Купруму(II) та Феруму(II) з різноманітними 1,2,4-триазолами, серед яких будова 24 комплексів вперше встановлена методом рентгеноструктурного аналізу. Досліджено магнітні та фотоманітні властивості нових комплексів, і виявлено унікальний комплекс Феруму(II) з фазовим переходом, що супроводжує явище Спін-кросоверу та LIESST ефект.

Були отримані вперше ефективні каталізатори на основі комплексів Купруму(II) з 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолами для окиснення стиролу до бензальдегіду, із подальшим C-C сполученням з нітроетаном; а також для окиснення циклогексану до КА оливи. Вдалось підібрати умови для збільшення виходу реакції, а також збільшення селективності утворених продуктів майже до 100%. При цьому каталіз не потребує високих температур, та токсичних реагентів і розчинників, що шкодить навколишньому середовищу, оскільки відбувається за допомогою мікрохвильового чи ультразвукового випромінювання.

Практичне значення. Представлені результати мають фундаментальне значення в області координаційної хімії, фізичної хімії, та промислового каталізу. Вони поглиблюють розуміння процесів

синтезу координаційних сполук на основі 1,2,4-триазолів. Здатність до ефективного та селективного каталітичного окиснення робить нові сполуки перспективними для використання в індустрії каталізу. Широкі перспективи щодо використання комплексів Купруму(II) з триазолами також зумовлені тим, що каталітичний процес не потребує суворих умов та відбувається без термічного нагрівання, без розчинників та у присутності екологічно чистого окисника, гідроген пероксиду.

Продемонстрована здатність сполуки із Fe(II) до спінового переходу під впливом температури та світла відкриває нові перспективні напрямки досліджень, спрямованих на дизайн функціональних матеріалів із термо- чи фотохромними елементами. Результати рентгеноструктурних досліджень сполук поповнили Кембріджський Банк Структурних Даних (CCDC).

Особистий внесок здобувача. Основний обсяг експериментальних досліджень, аналіз та інтерпретація одержаних результатів виконані здобувачем особисто. Синтез сполук, проведені фізичні методи дослідження, аналіз та обробка результатів, їх інтерпретація, узагальнення та підготовка матеріалів до публікацій були виконані здобувачем як особисто, так і у співпраці із співаторами публікацій. Постановка задач, та обговорення результатів дисертаційної роботи проведені із к.х.н. Д.М. Хоменко та з науковим керівником д.х.н., проф. Р.Д. Лампекою.

Рентгеноструктурний аналіз монокристалів отриманих координаційних сполук та їх розшифровка виконана спільно з проф. С. Шовою (Інститут макромолекулярної хімії ім. Петру Поні, Румунія). Дослідження фізико-хімічних властивостей в розчині сполук (потенціометричне титрування, спектральний аналіз) були проведені у співробітництві з проф. Е. Гуменною-Контескою (Університет Вроцлава, Польща). Спектри ЕПР та магнетохімічні виміри були

вивчені у співробітництві з проф. Г. Новітчі (Університет Гренобля, Франція). Каталітичні дослідження та ідея використання комплексів як селективних каталізаторів в промисловості належить проф. Л.М.Д.Р.С. Мартінс (Університет Лісбоа, Португалія). Дослідження структурних особливостей та магнітних властивостей отриманих сполук Феруму(II) були проведені спільно з групою проф. А.Х. Реал Кабесос, та групою проф. Е. Коронадо Міраєс (Університет Валенсії, Іспанія).

Апробація результатів дисертації. Результати дослідження були представлені на наукових конференціях: Вісімнадцята міжнародна конференція студентів і аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2017), IX Міжнародна хімічна конференція Київ-Тулуза присвячена 100-річчю від дня народження Федора Бабичева (Київ, 2017), XVII Наукова конференція Львівські хімічні читання — присвячена 150 річчю від дня створення Періодичної системи хімічних елементів (Львів, 2019).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 5 статей у профільних українських та міжнародних журналах, що включені до наукометричних баз *Scopus* та *Web of Science* (Q1 - Q2).

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, шести розділів, висновків, списку цитованої літератури (207 джерел), та чотирьох додатків (42 сторінки). Робота викладена на 222 сторінках друкованого тексту і містить 161 рисуноків та 7 таблиць.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРНИХ ДАНИХ

1.1 Загальні характеристики 1,2,4-триазолу та його похідних

Триазоли відносяться до класу п'ятичленних ароматичних азотовмісних гетероциклів, до якого належать також імідазоли, піразоли та тетразоли. Залежно від взаємного розміщення атомів нітрогену в гетероциклі існує два види триазолів: віцинальні (1,2,3-) та симетричні (1,2,4-) триазоли. Обидва типи мають один атом нітрогену, схожий за хімічними властивостями на пірольний, та два атоми нітрогену піридинового типу, водночас кожен атом карбону зв'язаний з двома нітрогенами. Така послідовність призводить до того, що атоми карбону є π -дефіцитними, тоді як електронна густина на атомах нітрогену є високою.¹

У порівнянні з піридином наявність додаткового атома азоту робить триазоли менш основними та більш кислими. Водночас, у порівнянні з піролом, велика кількість атомів нітрогену знижує основність молекули через їх додатковий індуктивний електроноакцепторний вплив. Тож, 1*H*-1,2,4-триазол є слабкою NH-кислотою, що підтверджується отриманням мононатрієвої солі, Na-*trz* (рис. 1.1).

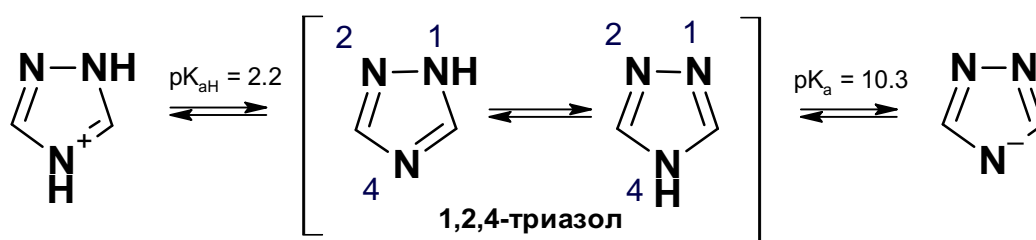


Рисунок 1.1. Схематичне зображення кислотно-основних характеристик 1,2,4-триазолу.

Кислотність симетричного триазолу ($pK_a = 10.26$) є меншою за кислотність 1,2,3-триазолу ($pK_a = 9.4$) та тетразолу ($pK_a = 4.9$).² Порівняльний аналіз енергій іонізації (EI) показує, що пірол (8.23eV), імідазол (8.78 eV) і піразол (9.15 eV), мають нижчі значення EI, ніж 1,2,4-триазол (10.0 eV). Тобто наявність додаткового піридинового N-

атома в триазольному кільці призводить до пониження енергії ВЗМО і, відповідно, стабілізує π -електронну систему. Іншим наслідком високої NH-кислотності триазолів є факт їх існування у вигляді таутомерних форм за рахунок між- або внутрішньомолекулярного переносу протону. Цей процес відбувається настільки швидко, що не дозволяє виділити окремі сполуки, хоча вони можуть бути зафіксовані в розчинах. Обидва триазоли проявляють таутомеризм (тільки для 1,2,3-триазолів таутомери ідентичні), та обидва можуть утворювати аніон.

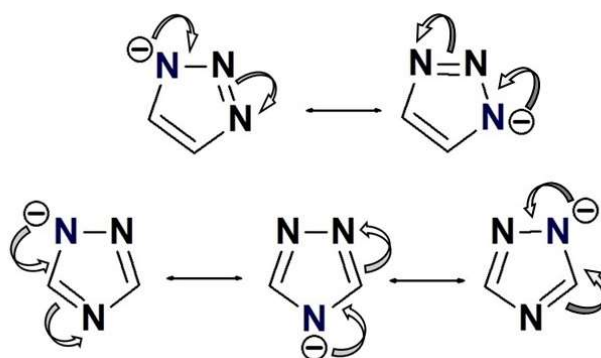


Рисунок 1.2. Схематичне зображення делокалізації заряду на аніонах 1,2,3 та 1,2,4-триазолів.

Незаміщені 1,2,4-триазоли мають два таутомери, що присутні у рівновазі, та знаходяться у співвідношенні приблизно 55:45 (1*NH*:4*NH* форми, відповідно). Зазвичай домінує 1*NH*-форма, а меншу стабільність 4*NH*-форми можна пояснити дестабілізуючим впливом розташованих поруч неподілених електронних пар. Завдяки швидкому переносу протону між сусідніми *N*1,2-атомами, молекула незаміщеного триазолу вважається симетричною, а карбони *C*3, *C*5 – еквівалентними (рис. 1.2).

Триазоли є надзвичайно цінними гетероциклами у фармацевтичній та агрохімічній промисловостях. Сполуки з 1,2,4-триазольними фрагментами набули практичного поширення в терапевтичній сфері, оскільки є основою для сучасних ліків, що проявляють антимікробну та протигрибкову активність. Велика кількість медичних препаратів, що включає різноманітні 1,2,4-триазолвмісні системи, які використовуються як протизапальні засоби,

стимулятори ЦНС, препарати для лікування мігрені (торгова марка 'Ризатриптан'), седативні препарати. Цілий ряд сполук класу триазолів є потужними селективними інгібіторами грибкових ферментів, пригнічуючи біосинтез ергостеролу (наприклад, Флуконазол, Ітраконазол, Вориконазол).

Сучасним прикладом речовини, що використовують проти грибкових інфекцій людини є флуконазол Фіцера (див. рис. 1.3).

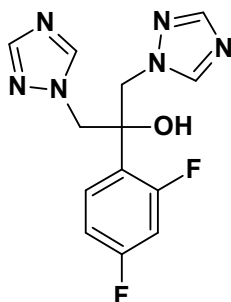


Рисунок 1.3. Формула флуконазолу.

Також відомо багато інших препаратів, що містять фрагмент 1,2,4-триазолу. Наприклад, діючою сполукою Рибавіріну, що є противірусним засобом широкого спектру дії, зокрема активною проти РНК і ДНК-вірусів та вірусних захворюваннях кишкового тракту, є 1- β -D-рибофуранозил-1H-1,2,4-тріазол-3-карбоксамід. Нині для лікування гепатиту С використовують комбінацію інтерферон-рибавірин.³

Згідно з сучасними уявленнями, при утворенні координаційних сполук з ароматичними гетерил-лігандами має місце зворотня π -дативна взаємодія, коли електронна густина з катіона металу переноситься на ароматичний гетероцикл шляхом перекривання заповнених d -орбіталей металу з вільними π^* -розрихляючими орбіталями ліганду. Унаслідок електроноакцепторного впливу додаткових атомів нітрогену енергія π^* -орбіталей також зменшується разом з усіма молекулярними π -орбіталями. З цього випливає, що 1,2,4-триазол має утворювати стійкі комплекси з катіонами перехідних металів, схильних до вираженої π -дативної взаємодії.

Такі електронні та геометричні характеристики 1,2,4-триазолів відкривають широкі перспективи створення найрізноманітніших триазолвмісних лігандів та координаційних сполук на їх основі, що активно досліджуються у багатьох інтердисциплінарних областях (магнітні та спін-кросверні матеріали,^{4,5} каталізatori гомогенних та гетерогенних процесів, сорбенти для газів та рідин, іон-обмінні матеріали тощо).^{6,7}

Ключовою особливістю взаємодії 1,2,4-триазольного гетероциклу з катіоном перехідного металу є утворення коротких містків M-N-N-M,^{8,9} що вигідно вирізняє триазоли серед інших N-донорних лігандів. Наслідком такої взаємодії є утворення стійких координаційних кластерів різної ядерності та геометричної будови. Процес комплексоутворення часто супроводжується утворенням неорганічних містків, які діють у синергії з триазольним містком, забезпечуючи багатоцентрове зв'язування. Наприклад, невеликий аніон типу F⁻, NCS може виступати містком між двома металами, що з'єднані триазолами з великими замісниками у 3,5-положенні (рис. 1.4).¹⁰⁻¹²

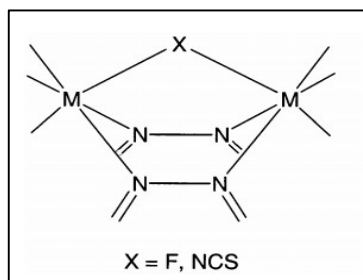


Рисунок 1.4. Тридентатно зв'язані біядерні комплекси з 1,2,4-триазолом.

Координаційна здатність ліганду та його геометрія утримує атоми металу на відстані близько 300-400 пм (рис. 1.5), тому вигідним є збільшення кількості негативно заряджених координованих лігандів, що дозволяє нівелювати ефект взаємного відштовхування катіонів металу.

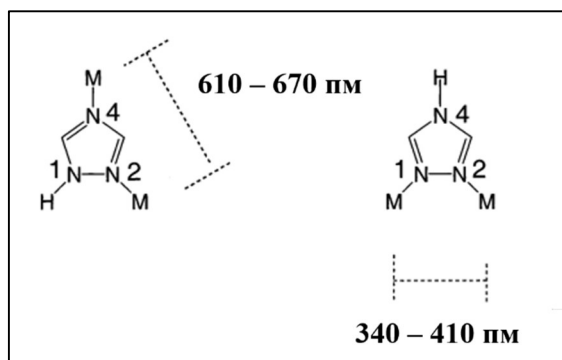


Рисунок 1.5. Можлива геометрія фрагментів комплексів з містковим 1,2,4-триазолом.

Триазолвмісні координаційні сполуки були детально описані у кількох літературних оглядах,¹³⁻¹⁶ що, перш за все, вказує на активний зростаючий інтерес до цих об'єктів. Сучасні уявлення про процеси каталізу, сорбції та магнетизм комплексів пов'язують із особливостями будови триазолвмісних координаційних сполук, відновними властивостями металічного центра або власне координаційного кластера. Сьогодні 1,2,4-триазоли незмінно задіяні як будівельні блоки у програмах пошуку нових лікарських засобів, а також є важливими лігандами в координаційній хімії перехідних металів, відіграють роль рецепторів в супрамолекулярній хімії, використовуються для отримання рідких кристалів та полімерів.

1.2. Комплекси Купруму(II) із 1,2,4-триазолами

Координаційні сполуки купруму(II) знайшли своє застосування практично одночасно з їх синтезом. Значення триазольних лігандів особливо помітно виросло за останні роки у зв'язку з інтенсивним розвитком молекулярного магнетизму, біонеорганічного моделювання та інженерії кристалів, оскільки сполуки на їх основі проявляють цікаві магнітні властивості, специфічні каталітичні властивості, а також використовуються для отримання супрамолекулярних ансамблів.

Полядерні кластери на основі триазолат-іонів складають значну область досліджень у біонеорганічній хімії як моделі для активних

центрів металопротеїнів. Функціоналізовані триазольним циклом, метал-органічні полімери та інші нові матеріали надали можливість контролювати перенесення та метаболізм ліків в організмі, підвищуючи їх ефективність.

Для Купруму відомі багаточисельні координаційні сполуки, де метал знаходиться у різних ступенях окиснення. Однозарядний Cu(I) входить до складу комплексних катіонів, аніонів та комплексів.¹⁷ Для прикладів можна навести аміакати, галогеніди та псевдогалогеніди складу $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^+$, $[\text{CuBr}_3]^{2-}$, $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, $[\text{Cu}_2(\text{CN})_3]^-$, $[\text{Cu}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$, $[\text{Cu}(\text{SCN})_7]^{6-}$. У розчинах солі Cu(I) нестійкі та схильні до самодиспропорціонування:



На відміну від Cu(I) та Cu(III) комплекси Cu(II) відрізняються стійкістю і розчинністю у воді та інших розчинниках. Катіон Cu^{2+} володіє яскраво вираженою здатністю до утворення комплексних сполук в солянокислому або водно-аміачному середовищі. Утворення комплексів Купруму(II) переважно завжди супроводжується зміною кольору та розчинності. Одна і та ж сполука може мати різне забарвлення в залежності від температури та ступеня акваатації.¹⁷

Для Купруму(III) відомо небагато стійких координаційних сполук чітко визначеного складу, що утворюються шляхом анодного окиснення сполук Купруму(II) або окисненням в лужному середовищі, що містить телурат або йодат.¹⁸ Дивовижна стабільність низки комплексів Cu(III) із нітрогенвмісними аніонними лігандами, або з сильними σ -донорними групами, як, напр., CF_3^- , була досліджена Дж. Снайдером.¹⁹ Однак жодного комплексу Cu(III) з нейтральним лігандом не було отримано, поки група вчених на чолі з Ф. Кун не отримала N-гетероциклічний карбеновий комплекс Cu(III) шляхом диспропорціонування ацетату Купруму(II) у диметилсульфоксиді.²⁰

Купрум відіграє особливо важливу роль, слугуючи каталізатором окисних процесів в клітинах. Завдяки невисокому значенню відновного потенціалу $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+} = -380 \dots -680$ мВ, біометал є центром близько 30% усіх ферментативних систем. Купрум(II) є складовою частиною таких ферментів як цитохром-с-оксидаза, тирозиназа, аскорбатоксидаза, а також міститься в блакитних мідних протеїнах членистоногих та молюсків - гемоціаніні.

1.3 Застосування координаційних сполук Купруму(II) в біохімії. Інтеркаляція

На сьогоднішній час, ДНК є найважливішою молекулою для управління практично усіма біологічними системами, оскільки містить в собі закодовану інформацію для синтезу білків. Тим не менш, розшифрувати генетичний код не так легко. Ось чому основним завданням вчених є транскрипція визначених ділянок ДНК, що відповідають за правильне регулювання.²¹ *Інтеркаляція* - це процес входження/вбудовування якоїсь молекули в структуру ДНК, що відбувається перпендикулярно до спіралі.²² Інтеркаляторами являються невеликі молекули площинної будови, що можуть оборотно вклинюватись між парою основ двохспіральної ДНК в малому або великому жолобі. Залежно від розміру, гнучкості, електростатичного потенціалу після інтеркаляції змінюється структура нативної макромолекули ДНК, що впливає на її функціональні характеристики, а саме транскрипцію або реплікацію.²³

Одним із перших підтверджень механізму взаємодії молекул інтеркаляторів із молекулою ДНК було отримано в 1996 році. За допомогою рентгеноструктурного аналізу була отримана структура комплексу Купрум(II)-мезо-тетра(N-метил-4-піридил)порфірин, що інтеркалює в ділянку CGATCG між аденіном та тиміном, переводячи цитозин в екстра-гелікальну конформацію (рис. 1.6).^{24,25}

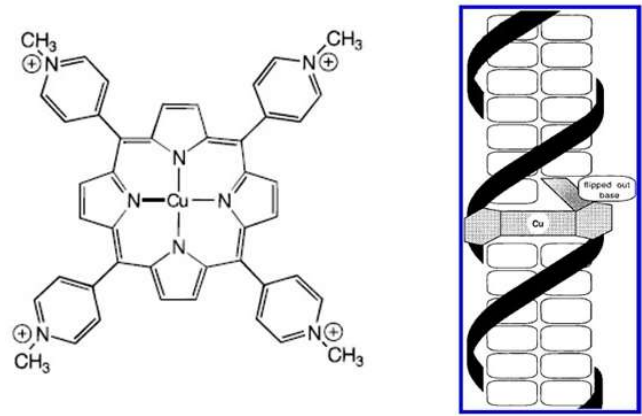


Рисунок 1.6. Структура порфіринового комплексу CuTMPyP4 з ділянкою ДНК 5'-(CGATCG)-3'.

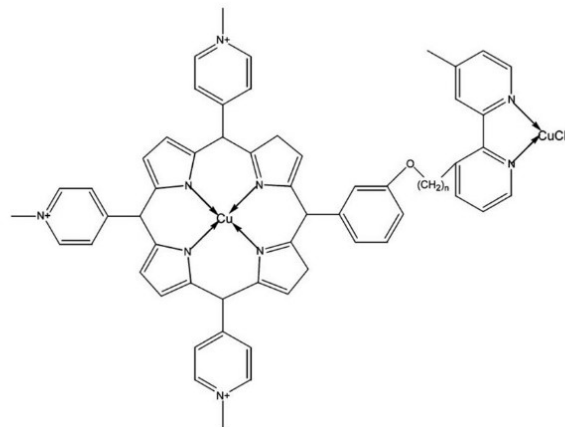


Рисунок 1.7. Зображення координаційного полімеру 3-[Cu-bpy-(CH₂)_n]-Cu-tMPyP.

Полядерні сполуки Cu²⁺ з координуваним порфіриновим кільцем та дипіридиллом одночасно асоціюють до АТ-пари молекули ДНК і вклинюються порфіриною частиною між ГЦ-основами, або гідролізують фосфодиестерні зв'язки за рахунок біпіридинового ліганду (рис. 1.7).²⁶

Внаслідок інтеркаляції ДНК лікарськими препаратами відбувається гальмування росту клітин або їх загибель, що знаходить застосування таких сполук як протипухлинних, антибактеріальних та протипаразитарних засобів. Водночас приєднання ліків до борозни спіралі призводить до порушення клітинних процесів, що може бути зумовлено перепонами в доступі ферментів та білків до молекули

ДНК.^{27,28} Такі структурно-залежні властивості цікаві з точки зору синтезу та дослідження різноманітних органічних та невеликих координаційних сполук та в дизайні лікарських препаратів.

1.3.1 Механізм нуклеативного розщеплення ДНК комплексами

Купруму

Нуклеази, що розщеплюють молекули ДНК, виступають молекулярними скальпелями для біохіміків. Природні нуклеази розщеплюють фосфодиефірний каркас ДНК шляхом гідролізу, синтетичні нуклеази здатні розщеплювати шляхом окисного руйнування дезоксирибозного фрагмента.^{29,30} Редокс-активні комплекси є кращими серед ефективних сполук в дизайні нуклеативних хімічних агентів, діючих шляхом вільнорадикального чи оксидативного розщеплення за нейтральних рН.^{31,32}

В останні два десятиліття взаємодія координаційних сполук перехідних металів з нуклеїновими кислотами є предметом наукових досліджень біологічної та координаційної хімії. Зокрема, проводилися інтенсивні дослідження (біс)-1,10-фенантролін Cu(II) та його похідних, так як він виявляє високу нуклеативну дію.³³⁻³⁵ Так, Д. Сігман описав механізм розщеплення скрученої молекули ДНК за допомогою координаційних сполук Купруму.³⁶ Комплекс Cu(I) з 1,10-фенантроліном ((OP)₂Cu⁺) в присутності H₂O₂ як допоміжного реактива є синтетичною нуклеазою, що розщеплює молекулу В-ДНК в три рази більш ефективно, ніж А-ДНК.²⁸

Мідні комплекси володіють біологічно сприйнятливим потенціалом та демонструють високу редокс-нуклеосновну здатність, що робить їх ефективними та популярними як реагентів для окиснення чи розщеплення молекул ДНК.³⁷ Прийнято вважати, що такі комплекси формують реактивні інтермедіати через асоціацію з киснем чи пероксидом гідрогену. Взаємодію координаційних сполук Купруму(II)

з киснем почали інтенсивно вивчати у якості моделей металопротеїнів.³⁸ Спектроскопічні дослідження біядерних комплексів Купруму(II) показали однакову реакційну здатність до розщеплення внутрішньомолекулярних зв'язків через утворення $\text{Cu}_2\text{-O}_2$ фрагменту, в присутності H_2O_2 чи МПА/ O_2 незалежно від їх впливу (рис. 1.8).^{39,40}

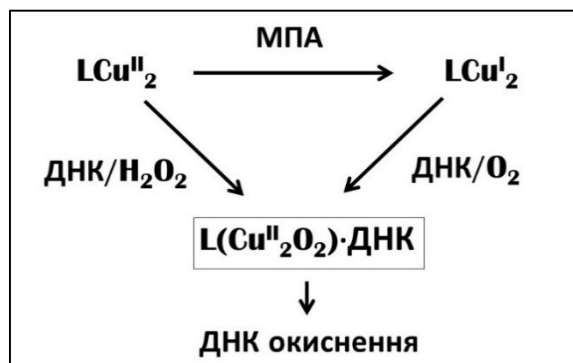


Рисунок 1.8. Схема формування пероксидного фрагменту в структурі купруму(II) при окисненні ДНК, L- бідентатний ліганд, МПА – 3-меркаптопропанова кислота.

Виходячи з високої активності описаної вище системи, ряд невеликих координаційних сполук міді з плоскими хелатними лігандами був досліджений на нуклеазну активність.^{41–44}

Існує цілий клас 1,2,4-триазолів та 4,5-дигідро-1H-1,2,4-триазолів, що виявляють широкий спектр біологічних та фармакологічних властивостей: анальгетичних, антибактеріальних, протизапальних, антигіпертензивних, гербіцидних та противірусних.⁴⁵ Крім того, декілька сполук проявили протипухлинні властивості.

С. Феррер в ході своїх досліджень синтезувала та провела спектроскопічні та рентгеноструктурні дослідження трьох моноядерних комплексів міді: $[\text{Cu}(\text{Hapt})(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4]$ (1), $[\text{Cu}(\text{Hapt})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ (2), $[\text{Cu}(\text{Hapt})_2(\text{NCS-N})]\text{NCS}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (3) (Hapt = 5-аміно-3-піридин-2-іл-1,2,4-триазол). Сполуки **1** і **2** були досліджені на нуклеазну активність, котрі при різній координації металу виявляють різну дію.⁴⁶

дослідив цитотоксичність комплексів Купруму проти ракових клітин на основі сульфурвмісних піридин-1,2,4-триазолів, використовуючи тіоамідну функцію ліганду.⁵⁴ Нещодавно була також продемонстрована активність 1,2-диметикосифенільних піридин-1,2,4-триазольних комплексів Купруму(II) у боротьбі з раком.⁵⁵ Отримані позитивні результати роблять поштовх для подальших досліджень комплексів Купруму(II) з похідними піридин-триазолів в області медичної хімії.

1.4 Рідкокристалічні властивості координаційних сполук Купруму з похідними 1,2,4-триазолів

На сьогодні, значний інтерес представляють металвмісні сполуки, що здатні утворювати специфічну рідкокристалічну фазу - мезофазу та дістали назву "металомезогени". Мезофаза поєднує в собі здатність кристала до прояву оптичної та електричної анізотропії та властивості рідини, таких як текучість і плинність. Рідкі кристали можна розділити на термотропні (залежні від температури) і ліотропні (залежні від концентрації). Серед термотропних рідких кристалів є матеріали з високою молекулярною масою і матеріали з низькою молекулярною масою. Серед матеріалів з високою молекулярною масою зазвичай розповсюджені полімери, основні ланцюги котрих мають орієнтаційне впорядкування. Матеріали з низькою молярною масою поділяють відповідно до структурних особливостей на дископодібні мезогени («*discotic liquid crystals*» - дискотичні) та стрижнеподібні мезогени («*calamitic liquid crystals*» - каламетичні рідкі кристали).

Широкомасштабні дослідження вчених усього світу присвячені розробці нових матеріалів з бажаними мезоморфними та іншими фізичними властивостями для використання рідких кристалів як анізотропних органічних напівпровідників (з англ. Organic field effect transistors – OFETs), органічних світлодіодів (з англ. Organic light

emitting diodes – OLEDs) і органічних фотоелектричних пристроїв (з англ. Organic photo voltaic devices – OPVs).⁵⁶

Рідкористалічні властивості, як правило, проявляються, коли молекули задовольняють ряду структурних вимог: плоске, жорстке ароматичне ядро, із гнучкими аліфатичними ланцюгами та сильнополяризовані групи в молекулі. Термотропна поведінка дискотиків сильно залежить від молекулярної структури, зокрема, від розміру ароматичного ядра та довжини бічного ланцюга. Молекули із замісниками різної довжини, ступеня розгалуження та положення алкільного замісника мають суттєвий вплив на внутрішньо-колонний порядок.⁵⁷

Я. Сідловська дослідила серію біядерних оксамідних комплексів міді (рис. 1.10), що проявляють дискотичні та каламетичні властивості рідких кристалів.⁵⁸

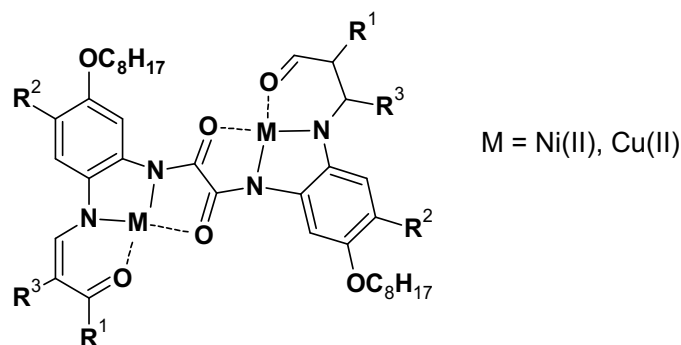


Рисунок 1.10. Тип біядерних мідних та нікелевих комплексів з тетрадентантним лігандом, що проявляють рідкокристалічні властивості.

Формування мезофази залежить від характеру міжмолекулярних взаємодій між лігандними групами та їх розташування навколо іонів металу. Координування іонів металів може навіть викликати утворення мезофаз із не-мезоморфними лігандами. Іони металів, які можуть координуватися в лінійному або квадратному площинному поліедри, безпосередньо застосовуються для отримання металомезогенів.⁵⁹ Додатковими впливовими факторами є наявність водневих зв'язків між

функціональними групами та диполь-дипольна взаємодія, вони грають ключову роль у формуванні та стабілізації супрамолекулярних ансамблів.

Рідкі кристали із піридин-піразолами формують безперервні ланцюги для прояву одновимірної протонної провідності за допомогою C-H...N протонного переносу. Відстань між азотом піридину та протоном має бути при цьому не більшою за 2.5 Å.^{60,61} Деякі триазолвмісні комплекси сприяють формуванню системи зі стовпчиковими фазами.⁶² У цьому типі сполук мезофази молекули збираються в колони, які впорядковуються у двовимірну надрешітку.⁶³ Стовпчики утворюються, в основному, локальним поділом на ароматичну та аліфатичну частини, а міжколонна відстань визначається довжиною алкільних бічних ланцюгів. Міжмолекулярна відстань становить ~3.5 Å і дозволяє значне перекриття π-орбіталей, що, в свою чергу, забезпечує перенесення заряду. Перша робота, присвячена металомезогенам на основі триазолу, описує комплекси складу [FeL₃](ClO₄)₂ де L – 4-заміщений 1,2,4-триазол із C12 чи C16 алкільними ланцюгами, що демонструють співіснування фазових переходів та явища спін-кросоверу.⁶⁴

Деякі металомезогени Cu(II) та Pd(II) утворюють з фенацилпіридинами стовпчикові фази за кімнатної температури.⁶⁵ У. Карусо у своїй роботі повідомив про синтез та фазову поведінку симетричних (біс)саліцилдальдімінатних комплексів Pd(II) та Cu(II), використовуючи мезогенні ліганди на основі тіофену.⁶⁶

1.5. Функціональні матеріали на основі комплексів Купруму(II) з похідними 1,2,4-триазолів.

1.5.1 Металорганічні полімери

Дизайн та контрольоване отримання координаційних полімерів із бажаними магнітними властивостями та функціями було і залишається одним із головних завдань у координаційній хімії.⁶⁷⁻⁶⁹ Одним із

найбільш розвинених підходів у проектуванні та створенні супрамолекулярних архітектур є використання органічних лігандів, які можуть самостійно збиратися в молекулярні сітки з різними тетра- та гексакоординованими іонами металів.⁷⁰ У цьому випадку $[n \times n]$ сітки є класичними прикладами, де ліганди пристосовані для зв'язування іонів металу відповідно до його геометричної координації (рис. 1.11).⁷¹ Ця метало-супрамолекулярна область надзвичайно розвинулась за останні роки прикладами сіток $n=2-5$, що утворюють специфічні поліметалічні архітектури.⁷²⁻⁷⁴

Координаційні сітки певної геометрії, що здатні захоплювати визначені невеликі молекули, знаходять широке застосування у якості накопичувальних, розпізнавальних та транспортних матеріалів; а також слугують каталізаторами у хімічних перетвореннях. Структурна різноманітність таких метал-органічних сіток дозволяє лиш приблизно спрогнозувати топологію комірки.⁷⁵

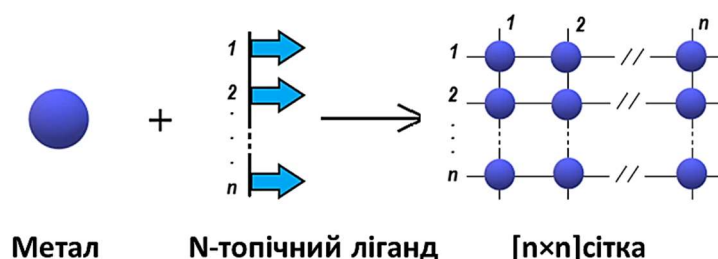


Рисунок 1.11. Схематичний приклад самозбірки супрамолекулярної $[n \times n]$ структури.

Загальновідомо, що 1,2,4-триазол і його похідні є дуже цікавими лігандами, оскільки вони поєднують в собі координаційну геометрію як піразолів так і імідазолів виходячи із розташування їх трьох гетероатомів. На сьогодні синтезована та охарактеризована велика кількість моноядерних, поліядерних і багатовимірних координаційних сполук з цікавими магнітними властивостями та новою топологією.^{76,77} Похідні триазолів із піридиновим замісником також привертають увагу різноманітністю отриманих 3D-супрамолекулярних структур.^{78,79} Так у

2007 році використовуючи тридентатний ліганд 4-(3-піридил)-1,2,4-триазол, був отриманий комплекс складу $\{[\text{Cu}(\mu_2\text{-pytrz})_2](\text{ClO}_4)(\text{SO}_4)_{0.5}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot 0.25\text{H}_2\text{O}\}_6$ типу M_6L_{12} . Радіус найбільшої кулі вільного простору, що не контактує з поверхнею каркасу становить 5.00 Å, а її об'єм складає 0,5 нм³. Цікавими особливостями отриманого поліедру є трикутне вікно та внутрішня порожнина, в якій молекула-гість не контактує з сіткою комплексу (рис. 1.12).

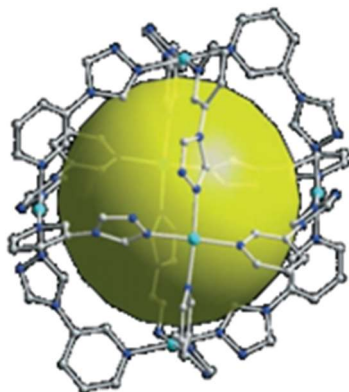


Рисунок 1.12. Схематична репрезентація «октаедричної» дискретної комірки $\text{Cu}_6(\text{pytrz})_{12}$.

При помірному перемішуванні 0.5 ммоль речовини в розчині $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ (2:1) з 5 ммоль NaClO_4 , і протягом 6 год спостерігалась реорганізація в кристалічній структурі з утворенням 3D-супрамолекулярного метал-органічного полімеру типу $\text{M}_{24}\text{L}_{12}$. Зміни були обумовлені заміною аніону SO_4^{2-} у сполуці, що було підтверджено ІЧ спектроскопією, термогравіметрією, порошковою дифрактограмою, та за допомогою мас-спектрометрії. Також були проведені аналогічні експерименти з іншими солями міді, що призвело до отримання схожого полімеру.

Явище зміни кольору – термохромізму – спостерігають серед багатьох хімічних речовин, як неорганічних, так і органічних, супрамолекулярних, нано- та металорганічних сполук. Поміж них, металічні комплекси є дуже важливими для створення термохромних матеріалів, таких як температурні сенсори, маркери безпеки, тощо.

Відомо, що коливання температури в деяких комплексах, створені геометричним поворотом координаційного комплексу, чи включенням молекул, або зміною функціональної групи ліганду може викликати зміни кольору сполуки.^{80,81} Так, на основі піридин-триазолу у 2013 році вперше були описані оптичні термохромні координаційні сполуки, для яких зміна кольору спостерігається на повітрі під впливом температури. Для комплексів Купруму(II) із похідним 5-(2-піридил)-1,2,4-триазолу самозбіркою були отримані сині кристали складу $[\text{CuL}_2(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2]$.⁸²

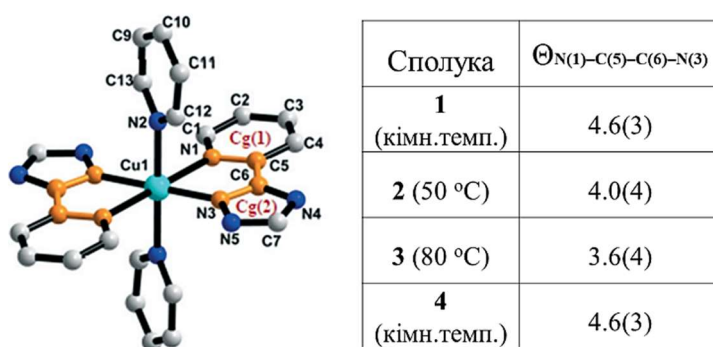


Рисунок 1.13. Репрезентація зміни торсійних кутів N1-C5-C6-N3 при зміні температури.

З підвищенням температури у координаційному полімері змінюється конформація лігандів в координаційному оточенні Cu(II). Кристали поступово змінюють колір з небесно-блакитного до зеленого при нагріванні до температури 80 °C, а при охолодженні до кімнатної температури, набувають знов блакитного відтінку. Зміна кольору молекули при нагріванні супроводжувалась дослідженнями UV/Vis-спектрів дифузного відбиття, та рентгеноструктурним аналізом, що виявив невелику зміну відстаней та кутів. Періодична зміна особливо чітко відображається у торсійному куті N(1)-C(5)-C(6)-N(3) (рис. 1.13).

1.5.2 Молекулярні магніти.

Фізичні властивості поліядерних сполук, що містять парамагнітні іони перехідних металів, були предметом інтенсивних досліджень протягом останніх кількох десятиліть.^{83,84} В області магнітних властивостей таких сполук було досягнуто значного прогресу в розумінні явища обмінних взаємодій.⁸⁵ Створення хелатуючих лігандів із гнучкими функціональними групами (-NH₂, -COOH) відкриває шлях до нових координаційних сполук із цікавими магнітними або каталітичними властивостями.⁸⁶⁻⁸⁸ Найбільш часто досліджуваними системами, які виявляють магнітне впорядкування є комплекси металів з оксалатами, оксаматами, ціанідами, диціанамідом, піразолілом, гідразони, азиди, і дикарбогідразид.⁸⁹⁻⁹⁴

Використання триазолатного фрагменту як місткового фрагменту полегшує утворення біядерних сполук завдяки наявності двох сусідніх донорних атомів Нітрогену.^{95,96} Біядерні сполуки комплексів перехідних металів з триазолами часто мають певну магнітну чи електричну взаємодію між двома центрами. Наявний в них електромагнітний кооперативний ефект не доступний спорідненим комплексам з моноядерною структурою. Так, наприклад, окисна та відновна сила біядерних систем часто значно більша через спільний внесок двох металічних центрів в окисно-відновний процес.

Наукова група Р.-Б. Жаня виявила достатньо цікаві магнітно-структурні кореляції біядерних комплексів Купруму(II) з фенілтриазолами через пряму залежність міжатомних магнітних взаємодій від геометрії місткової одиниці Cu-(N=N)₂-Cu.⁹⁷ Обмінні взаємодії пов'язані з наявністю сильного поля триазолу, що зумовлює перехід з високоспінового стану (ВС) на низькоспіновий (НС) при охолодженні або нагріванні. Система, де присутня π-надлишкова густина триазолу та π-збідненого замісника знаходить практичне застосування у флуоресценції як молекулярних матеріалів (видима

область випромінювання – синій колір). У роботі досліджували триядерний комплекс $[\text{Cu}_3(\text{ptr})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_6$ (рис. 1.14 А), спектр флуоресценції якого дає дві смуги емісії: високоенергетична біля 422 нм (пов’язана з переносом зарядом з ліганду на метал) та низькоенергетичної при 440 нм (π - π перенос заряду на триазолах), $\lambda_{\text{ex}} = 361$ нм.

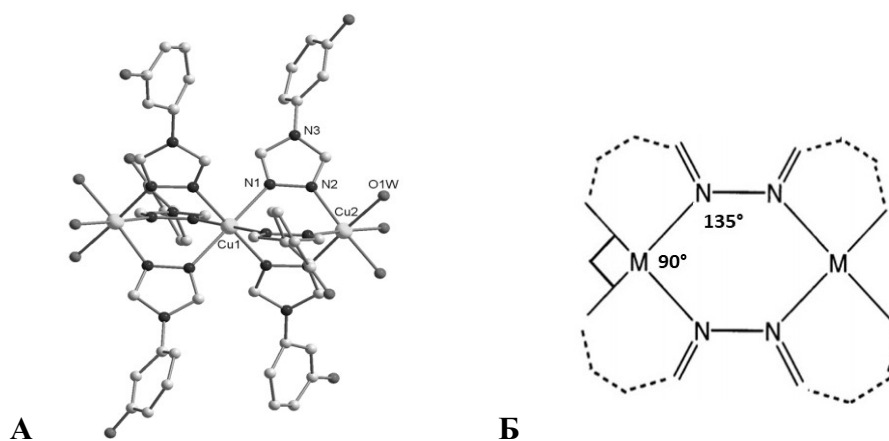


Рисунок 1.1. А) молекулярна структура комплексу

$[\text{Cu}_3(\text{ptr})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_6$; Б) схематичне зображення куту М-Н-Н.

Структурні характеристики отриманого комплексу $[\text{Cu}_3(\text{ptr})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_6$: N-Cu-N приблизно 90° , а Cu-N-N кути дорівнюють 125.53 і 124.42 . Дослідження комплексу виявили значні антиферромагнітні взаємодії між суміжними атомами Купруму, що підтверджує припущення Дж. Грідана. Відповідно до даних його досліджень, максимальної величини J компонента набуває при кутах M-N-N 135° та N-M-N 90° (рис. 1.14 Б).⁹⁸

Магнітні властивості комплексів парамагнітних іонів перехідних металів, з класом лігандів на основі 1,2,4-триазолів з N-донорними замісниками, становлять окремий напрямок досліджень в хімії. Був синтезований цілий ряд таких біядерних координаційних сполук, де іони металу зв’язані діазиновою групою в екваторіальній площині через N1, N2-містковий фрагмент триазолу.⁹⁹⁻¹⁰¹ Магнітно-обмінна взаємодія відбувається через σ -орбіталі азоту та $d(x^2-y^2)$ орбіталі Cu(II).

Величина магнітної сприйнятливості, вимірюваної в інтервалі температур 10-300К для димерів, підпадає під рівняння Бліні-Бауерса (формула 1.1)

$$\chi_m = \frac{2N\beta^2 g^2}{kT} \left[3 + \exp\left(-\frac{2J}{kT}\right) \right]^{-1} (1-p) + \chi_p p \quad (1.1)$$

Автори прослідкували взаємозв'язок між зміною величин кутів Cu(1,2)-N1-N2 та зміною значення обмінного параметру при виборі різних додаткових замісників в 4-му положенні. Було з'ясовано, та неодноразово підтверджено в подальшому, що симетричність місткового угруповання у площині металів збільшує J-параметр. Також, було встановлено, що антиферромагнітний характер взаємодії є основним для поліядерних комплексів Купруму(II) з 1,2,4-триазолами в синглетному стані.

Прояв антиферромагнітних властивостей реалізується і для три- та чотириядерних комплексів, з'єднаних містковими аніонами (Cl⁻, OH⁻ та ін.) (рис. 1.15).¹⁰²

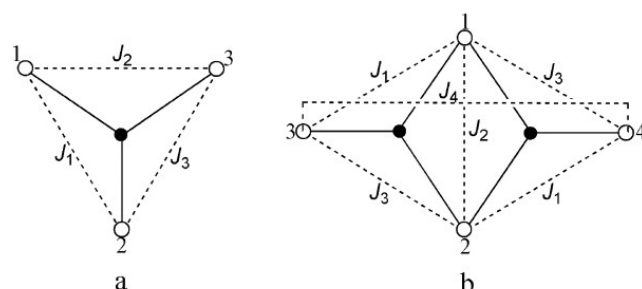


Рисунок 1.15. Схематичне зображення мідного кластеру з містковим атомом Оксигену(•), що з'єднує Купрум (o).

Пізніше, Є. Азнар та С. Ферер досліджували біядерний та триядерний комплекс Купруму(II) з гуаназолом (3,5-діаміно-1,2,4-триазолом) (рис. 1.16), та спростували взаємозв'язок кутів Cu-N_{trz}-N_{trz} та |J|-величини.¹⁰³

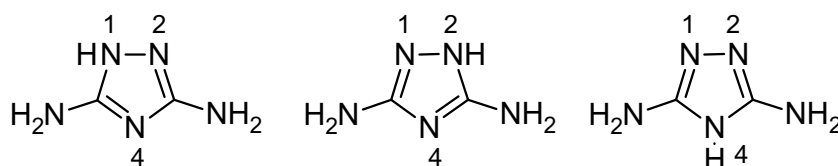


Рисунок 1.16. Таутомери гуаназолу (Hdatrz).

Методи розрахунку електронної структури не дали змогу підтвердити їх припущення, оскільки значення J експерименту не співпало з попереднім. Проте, хоч авторам не вдалось з'ясувати першочерговий вплив зміни структури на магнітні властивості, значення місткових кутів залишились додатковими факторами. Для біядерного комплексу з гуаназолом, дослідження показали антиферромагнітну взаємодію між атомами Купруму(II) із синглетним спіновим станом (рис. 1.17А). Аналогічні експерименти з триядерним комплексом показали знаходження Купруму в спін-дублетному стані (рис. 1.17Б).

Антиферромагнітні сполуки із спіною невизначеністю вже багато років привертають велику увагу завдяки їх схильності володіти незвичайними, навіть екзотичними основними спіновими станами, які й зараз залишаються погано вивченими.

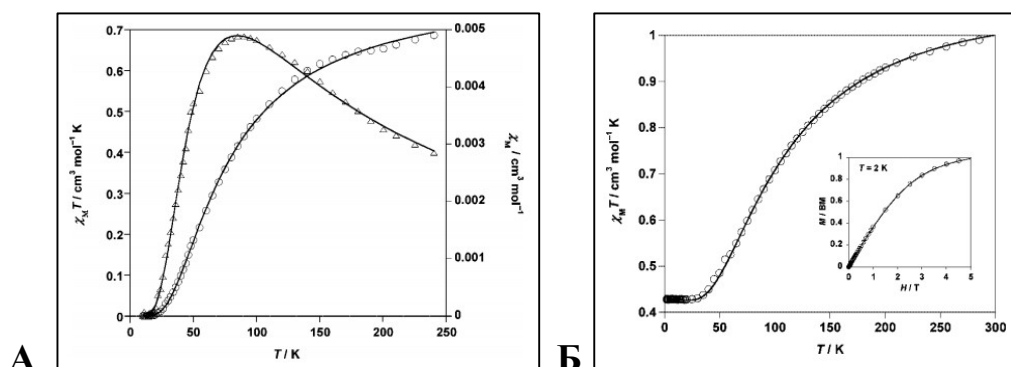


Рисунок 1.17. Крива залежності $\chi_M T$ комплексів від температури А) для біядерного $[\text{Cu}_2(\text{Hdatrz})_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)](\text{SO}_4) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$; Б) для триядерного $[\text{Cu}_3(\text{Hdatrz})_4(\mu\text{-Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2] \cdot 11.4\text{H}_2\text{O}$. Суцільна лінія - розрахована теоретична крива.

Циклічні триядерні сполуки складають особливий інтерес через їх «геометричну фрустрацію» (спінову невизначеність), що надає можливість для досліджень магнітних властивостей подібних триядерних сполук (рис. 1.18).¹⁰⁴

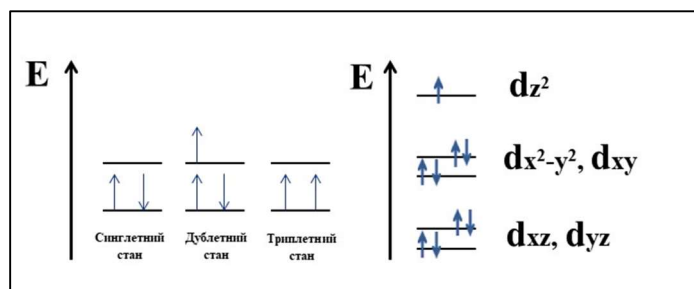


Рисунок 1.18. Спінові стани Купруму (ліворуч), перший збуджений дублетний стан (праворуч).

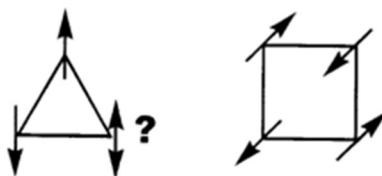


Рисунок 1.192. Схема основних спінових станів для три- та чотириядерної структури.

Французький фізик Дж. Тулуз вперше ввів загальну концепцію магнітної фрустрації (з англ. «magnetic frustration»), термін, що застосовують коли велика частка магнітних ділянок у решітці може описуватися суперечливими твердженнями.^{105,106} Коли фрустрація виникає суто з геометрії чи топології решітки, вона називається геометричною фрустрацією (з англ. «geometric frustration»). Канонічним прикладом є будь-яка кристалічна решітка на основі рівностороннього трикутника, такого як на рисунку 1.19 (ліворуч), який описує ситуацію для трьох найближчих сусідніх спінів. Ізотропний гамільтоніан для взаємодії між будь-якими двома спінами можна записати як скалярний добуток операторів спіну (формула 1.2):

$$\hat{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (1.2)$$

Таким чином, енергія мінімальна для колінеарних (паралельних або антипаралельних) вирівняних спінів. Якщо значення параметру обмінної взаємодії J_{ij} є негативним, це свідчить про антипаралельну (антиферомагнітну) кореляцію. За рівності всіх сусідніх значень J_{ij} , система геометрично фрустрована, бо лише два з трьох спінів можуть

бути спарені в основному незбудженому стані. У той же час, ситуація з чотириядерною структурою є спіново визначеною, як зображено на рисунку 1.19 (праворуч).

Х. Хааснут та С. Ферер дослідили ряд циклічних триядерних комплексів Купруму(II) із спіново невизначеністю на основі 3-ацетиламіно-5-аміно-1,2,4-триазолу, та провели їх детальний аналіз за допомогою рентгеноструктурного методу та магнетохімічних досліджень (рис. 1.20).¹⁰⁷ У першому наближенні магнітна поведінка таких триядерних комплексів описується ізотропним рівнянням гамільтоніана Гейзенберга-Дірака ван Флека (формула 1.3):

$$\hat{H} = -J(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_1\hat{S}_3) \quad (1.3)$$

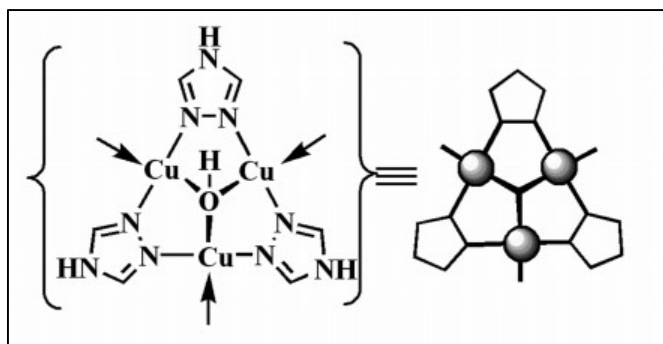


Рисунок 1.20. Триядерний комплекс Купруму(II), з'єднаний містковою гідроксильною групою.

В отриманих координаційних сполуках три атоми Купруму в структурній одиниці $[\text{Cu}_3\text{O}]$ становлять *квазі*-рівнобічний трикутник, і значення J -параметру вважаються еквівалентними: $J_{12}=J_{13}=J_{23}=J$. Антисиметричний обмін діє у всіх спіново-невизначених системах, тому він, враховуючи розповсюдженість фрустрованих систем у багатьох біологічно цікавих сполуках, є актуальним для подальших досліджень у цьому напрямі.

1.6. Спін-кросоверні властивості комплексів Феруму(II) із триазолами.

Систематичні дослідження хімії триазольних комплексів і вивчення їх структур та властивостей почали проводити у кінці 1970-х

років. В середині 80-х років почався інтенсивний розвиток заміщених дипіридилтриазолів, детальний огляд якого опублікували Дж. Хааснут, М. Клінгеле та С. Брукер, головним напрямом якого були магнетохімічні властивості, ефекти спін-кросоверу (SCO - Spin-Crossover) з солями Феруму(II) та слабкі антиферромагнітні властивості з солями Купруму(II).^{14,108–111}

Явище спінового переходу (СП) полягає у повній реорганізації електронної структури центрального атома у координаційних сполуках, утворених $3d^4$ - $3d^7$ іонами перехідних металів, здебільшого представлених Fe^{2+} (рис. 1.21).¹¹² СП може відбуватись у результаті зміни температури¹¹³ або тиску,¹¹⁴ світлового опромінення,¹¹⁵ впливу магнітного поля або сорбції «гостьових» молекул відповідними комплексами.^{116,117} Реорганізація електронної структури при СП викликає різку зміну фізичних та хімічних властивостей комплексів. Завдяки таким унікальним властивостям, матеріали зі СП були запропоновані для застосування у якості термохромних індикаторів,¹¹⁸ хімічних сенсорів,¹¹⁹ та ін.¹²⁰

Серед різних матеріалів з фазовим переходом спін-кросоверні сполуки (SCO) привертають увагу своєю різноманітністю, що походить від великого набору неорганічних/органічних лігандів, придатних для побудови SCO-комплексів. Це забезпечує молекулярні, 1D, 2D і 3D мотиви з бажаною температурою переходу, гістерезисом, різкістю та повнотою SCO.^{121–123}

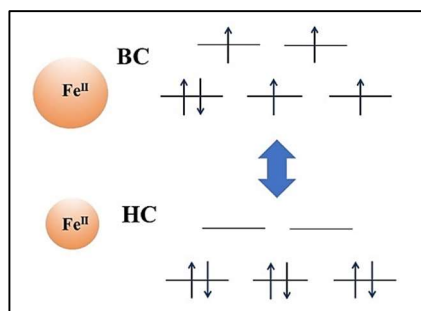


Рисунок 1.21. Два можливих електронних стани феруму(II) в октаедричному оточенні.

Окрім зміни магнітного моменту, перемикання спінового стану супроводжується різкою зміною структурних параметрів, а також багатьох фізичних та хімічних властивостей комплексів. Наприклад, у випадку НС стану комплексів Феруму(II), довжини зв'язків Fe–N (~1.8–2.0 Å) є на 10 % меншими, ніж у ВС стані (~2.0–2.2 Å) (рис. 1.22). Це пов'язано з переходом електронів на розрихляючу e_g^* орбіталь при зміні електронної конфігурації з НС на ВС. Даний ефект можна спостерігати за допомогою різноманітних методів, з яких найефективнішим є рентгеноструктурний аналіз.

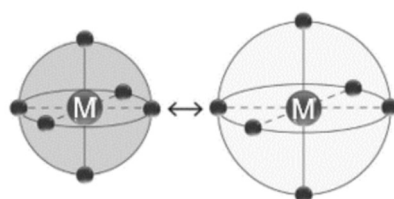


Рисунок 1.22. Схематичне зображення ефекту СП на октаедричне оточення феруму(II): НС стан (ліворуч), ВС стан (праворуч).

Явище спінового переходу історично пов'язане з координаційною хімією і нині є окремим напрямком досліджень, який має тісний зв'язок з магнетохімією. Центри СП при зміні зовнішніх умов проявляють лабільність електронної конфігурації між ВС та НС формами, що відрізняються за структурними, спектральними та магнітними характеристиками.

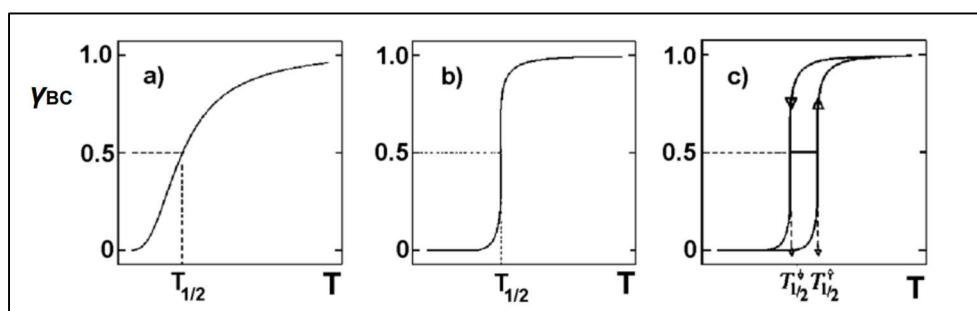


Рисунок 1.233. Типи залежності мольної частки ВС форми від температури $\gamma(T)$: плавна (а), різка (b) і з гістерезисом (с) .

У твердому стані завдяки посередництву міжмолекулярних контактів реалізуються взаємодії між центрами атомів, які в тій чи

іншій мірі синхронно змінюють спіновий стан і об'єм, що призводить до сильнішої або слабшої кооперативності відповідно. Такі взаємодії відповідають за появу кривих переходу $\gamma_{\text{BC}}(T)$ різної форми, як показано на рисунку 1.23. Наприклад, плавних, як у рідкому стані, де кооперативні взаємодії не відіграють значущої ролі, або різких, з проявом бістабільності (можливість за певної температури одночасного існування як у НС так і ВС стані) чи мультистабільності (наявність декількох різких СП). Виникнення гістерезису є необхідною умовою бістабільності і, отже, можливого застосування відповідних матеріалів для зберігання чи відображення інформації на дисплеях або в комутативних пристроях завдяки зміні фізико-хімічних властивостей. Серед значної кількості типів сполук з СП тільки незначна частина за своїми фізико-хімічними властивостями виявляється придатною для використання за звичайних умов експлуатації. Тому актуальним є виявлення факторів, що обумовлюють необхідний набір функціональних характеристик, а також визначення способів їх оптимізації та контролю.

Типовим ефектом, що супроводжує СП практично у всіх сполуках, є термохромізм. Зміна кольору при СП може бути легко зафіксована за допомогою температурнозалежних вимірювань електронних спектрів у видимому діапазоні. В той самий час, в УФ діапазоні також часто спостерігається наявність смуг, що змінюють свою інтенсивність при СП. Наприклад, комплекси зі СП Феруму(II) з тетразольними та триазольними лігандами зазвичай є слабкозабарвленими або безбарвними у ВС стані, проте у НС стані дані комплекси є яскраво-рожевими.¹²⁴

СП може бути викликаний також опроміненням світлом (зазвичай, зеленим або червоним). Цей чинник впливу є особливим випадком, відомим як LIESST ефект (light induced excited spin state trapping). При перемиканні за допомогою світлового опромінення відбувається

перехід з НС у метастабільний ВС стан, що має достатній час життя за дуже низьких температур. Для дослідження координаційної сполуки до прояву LIESST ефекту зразок спочатку опромінюють лазером з червоним світлом ($\lambda = 633 \text{ нм}$) для викликання явища СП при 10К. Низькі значення температури допомагають уникнути явища тунелювання. Такий тунельний ефект за високих температур не дозволяє переходити атому у ВС через швидку релаксацію. Після стабілізації кривої магнітної сприйнятливості, починають повільно нагрівати. При нагріванні відбувається релаксація з метастабільного ВС стану у НС стан.¹²⁵

Серед відомих на сьогодні систем із СП, моноядерні сполуки Феруму(II) із заміщеними 1,2,4-триазольними лігандами проявляють виражену спін-кросоверну поведінку та можуть демонструвати гістерезис і високу температуру переходу.^{126–128} Для біядерних 1,2,4-триазольмісних систем спін-кросовер завжди був поступовим і без будь-якого гістерезису.^{129,130}

Було досліджено велику кількість координаційних сполук заліза(II) із заміщеними 5-(2-піридил)-1,2,4-триазолами, що робить їх виключно цікавими для створення функціональних сполук із прогнозованими і контрольованими властивостями СП.¹³¹ Так, на основі 5-(2-піридил)-3,3-біс(1,2,4-триазолу), була отримана супрамолекулярна сполука $\{[\text{Fe}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ з 3D-структурою, яка при вивільненні молекули-гостя (H_2O) спричиняє зміни в каталітичних та магнітних властивостях.¹³² Різниця в магнітній і каталітичній поведінці була пояснена відмінностями в молекулярних структурах молекули 1 і 2 (рис. 1.24). Рентгеноструктурний аналіз показав, що в структурі монокристала через вивільнення однієї молекули гостя відбулися наступні зміни: а) втрачена вода (O4); б) усі зв'язки Fe–O та Fe–N були вкорочені (довжина зв'язку Fe2–O2 скоротилася з 2,179 до 2,062 Å, а середнє значення зв'язків Fe1–N від

2,173 до 2,164 Å). Зміна кольору при зміні температури з жовтого (1) на темно-червоний (2) та скорочення довжин зв'язків відповідають переходу СП центрів Fe(II) від високоспінового до низькоспінового. Що цікаво, вивільнення молекули води призводить до підвищення ефективності комплексу як каталізатору.

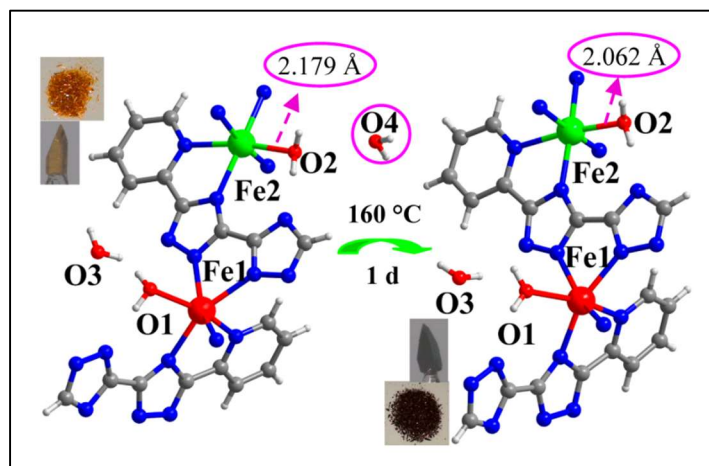


Рисунок 1.244. Зміна довжин відстаней асиметричних одиниць комплексів 1 (ліворуч) та 2(праворуч), та зміна кольорів, відповідно.

1.7 Комплекси міді як каталізатори в промисловості

Кінець 1990-х років можна вважати початком сучасної «зеленої хімії» (з англ. «green chemistry»). Розробка нових промислових процесів, продукти яких не шкідливі для довкілля було та залишається головною метою хіміків.¹³³ Першодослідниками каталізу та використання екологічно чистих реагентів у промисловості в останні десятиліття стала група професорів А. Помбейро та Л. Мартінс. Тема каталізу на сьогодні вважається однією з гарячих тем дослідження в хімічній промисловості, особливо окисний каталіз, де на всіх етапах слід пам'ятати про врахування екологічних питань. Реакції окиснення мають фундаментальне значення в промислових процесах, і вимагають використання відповідних ефективних і селективних каталітичних систем. Багато промислових реакцій окиснення все ще потребують значного вдосконалення. Використання високих температур та тиску

ускладнюють технологічні процеси та ведуть до подорожчання кінцевого продукту, а присутність токсичних реагентів, розчинників, і, також, побічні продукти реакції забруднюють навколишнє середовище.

Купрум є одним із найпоширеніших і найменш токсичних перехідних металів. Природа використовує переваги біодоступності та багатой окисно-відновної хімії міді для здійснення реакцій окиснення органічних сполук в біосистемах з використанням O_2 (або H_2O_2) як окисника.¹³⁴⁻¹³⁶ Каталітичне окиснення є ключовою технологією для перетворення природно доступної сировини на основі нафти на більш корисні органічні хімічні речовини такі як спирти та карбонільні сполуки, із більш високою доданою вартістю.^{137,138}

Каталізоване сполуками Купруму окиснення органічних сполук досягло значного прогресу в останні роки: комплекси $Cu(I)$ та $Cu(II)$ використовуються як каталізатори в окисненні різних органічних сполук, таких як ароматичні та насичені вуглеводні^{139,140}, алкени¹⁴¹ або спирти.^{142,143} Молекулярний кисень, пероксид водню, трет-бутиловий гідрпероксид і пероксиєфіри використовувалися як додаткові окисні агенти для цієї мети.¹⁴⁴

Молекулярний кисень, що використовується ферментами в біологічних процесах, без сумніву, є найбільш екологічним вибором для процесів окиснення (рис. 1.25). Однак його застосування в лабораторних масштабах часто нелегко контролювати, що призводить до надмірного окиснення продуктів, таким чином знижуючи селективність проведення бажаної реакції.

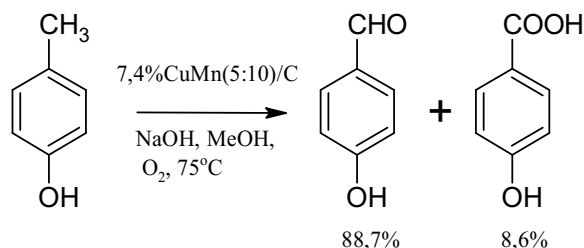


Рисунок 1.25. Приклад каталітичного окиснення п-крезолу молекулярним киснем.

Тому низька токсичність пероксидів та продуктів їх відновлення (перекис водню в результаті реакції відновлюється до води) у поєднанні з їх низькою/помірною вартістю робить пероксиди кращим і найбільш придатним окисником з точки зору екологічної хімії.

Бензальдегід є однією з найважливіших промислових органічних сполук, оскільки він є проміжним продуктом для виробництва епоксидних смол, пластифікаторів, ліків та інших хімікатів.¹⁴⁵ Однак поточні промислові шляхи синтезу бензальдегіду (окиснення толуолу або гідроліз бензилідинхлориду) мають значні недоліки, наприклад тривалий час реакції, використання високої температури та/або утворення хлорованих відходів, що призводить до низького виходу та зниження селективності. Зазвичай спостерігається окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти як побічного продукту. Прикладом катализатора окиснення стиролу до бензальдегіду в сучасній індустрії є «метал-органічна сітка» на основі Купруму(II) $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{btac})]_{\infty}$ (bipy = 2,2-біпіридин, btac = 1,2,4,5-бензолтетракарбоксилат), яка вибірково каталізує окиснення стиролу до бензальдегіду, але з максимумом конверсії 37% (TOF = 25 год⁻¹).¹⁴⁶ Окиснення стиролу було досягнуто із гарним виходом (конверсія 88%) комплексом Cu(II) з основою Шиффа, HNIMMP = (4-(((2-гідрокси-5-нітрофеніл)іміно)метил)-3-метил-1-феніл-1H-піразол-5-ол) (див. рис. 1.26), у структурі цеоліту-Υ $[\text{Cu}(\text{HNIMMP})(\text{H}_2\text{O})]_{\text{Y}}$ із використанням окисника трет-бутилгідропероксиду (ТВНР). Бензальдегід був основним продуктом реакції (селективність 57%) разом із стиролгліколем, халконом і 2-фенілоксираном як другорядними продуктами.¹⁴⁷

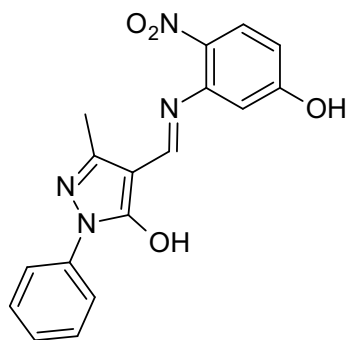


Рисунок 1.26. Формула ліганду HNIMMP.

Усі згадані вище мідні каталітичні системи не застосовували мікрохвильового випромінення (МВ) як джерело нагріву. Нещодавно були отримані комплекси Cu(II), що містять окисно-відновні біс-семікарбазидні гексаазамакроциклічні ліганди як каталізатори для окиснення стиrolу за допомогою МВ, що забезпечило вихід бензальдегіду до 88%. Таким чином, пошук стійких ефективних каталітичних систем для вибіркового отримання бензальдегіду є складним завданням як в академічній, так і в промисловій сферах.

Були також спроби щодо вивчення ще більш складних процесів окиснення насичених вуглеводневих зв'язків, використовуючи циклогексан як модельний субстрат. Фактично, комплекси Купруму, що містять різні нітрогенвмісні ліганди, є одними з найбільш активних каталізаторів, відомих для реакцій, що стосуються функціоналізації зв'язків С-Н.^{148,149} Варто також підкреслити, що, наскільки нам відомо, на сьогоднішній день не існує каталізаторів окиснення алканів за участю 1,2,4-триазолів, тоді як для окиснення стиrolу було знайдено лише одне повідомлення.¹⁵⁰ Тіо-Шиффова основа, що отримана з саліцилового альдегіду та 4-аміно-2,4-дигідро-1,2,4-триазол-5-тіону та інкапсульована в нанопорах цеоліту-У, діяла як гетерогенний каталізатор окиснення стиrolу за допомогою H₂O₂ як окисника. За оптимізованих умов ці каталізатори призвели до утворення оксиду стиrolу, бензальдегіду, 1-фенілетан-1,2-діолу та фенілацетальдегіду,

демонструючи таким чином низьку селективність проходження процесу окиснення.

Реакції каталітичного окиснення застосовують на виробництві надзвичайно цінних хімічних речовин. Наприклад, окисненням циклогексану отримується суміш циклогексанолу та циклогексанону (КА оливи), що є важливим для виробництва нейлону 6,6.¹⁵¹ Рідкофазне окиснення циклогексану проводиться при температурах до 165 °С і за високого тиску O₂ (8-15 бар). Ці умови застосовуються, щоб скоротити час утримування та уникнення окисних побічних реакцій. З тієї ж причини конверсія циклогексану обмежена і становить 10-12% за цикл.¹⁵² Таким чином, ефективне селективне окиснення циклогексану також залишається проблемою, яка розглядається в цій роботі (рис. 1.27).¹⁵³

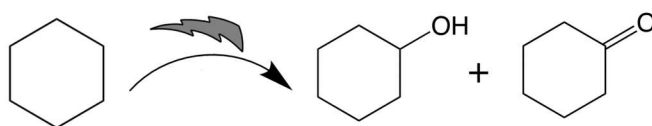


Рисунок 1.27. Схематичне зображення окиснення циклогексану до циклогексанолу та циклогексанону за допомогою мідних комплексів.¹⁵⁴

Реакція сполучення Генрі (нітроальдольна) або C-C сполучення є ще однією із широко вживаних реакцій у хімічній промисловості^{155,156}, оскільки сприяє утворенню нітроспиртів чи нітроалкенів (рис. 1.28). Приєднання альдегідів чи кетонів до нітроалканів (напр. нітроетан) реакція утворюється суміш діастереоізомерів органічних молекул – *цис*-/*анти*- β-гідроксинітросполуки.

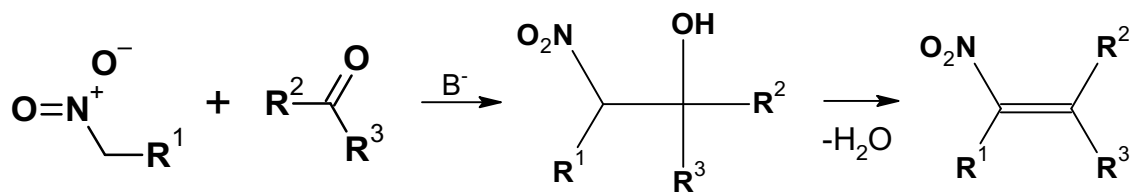
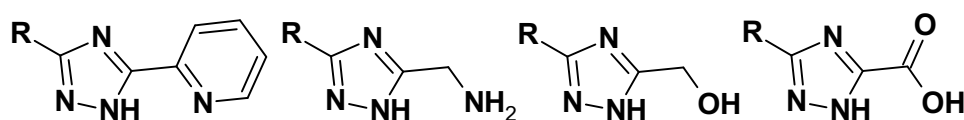


Рисунок 1.28. Схематичне зображення нітроальдольної реакції з утворенням β-нітроспирту та побічного продукту – нітроалкену.

Значні зусилля спрямовані на розробку кращих синтетичних методик цієї реакції, розробка відповідних каталізаторів і отримання бажаного ізомеру продукту. Сполуки Купруму як каталізатори для таких реакції сполучення є багатообіцяючою альтернативою раніше дослідженим каталізаторам.¹⁵⁷ Ефективність нових комплексів Cu(II) завдяки збільшенню виходу чи селективності, а також скорочення тривалості процесу, робить їх використання одними з найбільш ефективних для реакції за Генрі. Крім того, застосування¹⁵⁸ ультразвуку як методу активації для хімічних реакцій C-C сполучення спонукало досліджувати їх проведення в сонохімічних умовах.

1.8 Вибір об'єктів та постановка задач дослідження

Відповідно до літературних даних, нами були обрані сполуки Купруму(II) та Феруму(II) з 1,2,4-триазолами, що є перспективними в різних галузях досліджень та на основі яких були отримані різноманітні функціональні матеріали. Метою представленої роботи є розробка теоретичних основ та експериментальних підходів отримання координаційних сполук Купруму(II) та Феруму(II) на основі хелатуючих 1,2,4-триазольних лігандів, придатних для створення нових каталізаторів та магнітних матеріалів. Для досягнення даної мети були синтезовані наступні ліганди 5-заміщені триазоли із N-/O-донорними групами, що різняться за формою, розмірами, та конформаційною гнучкістю: 1*H*-3-(2-піридил)-1,2,4-триазоли, 1-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)-метиламіни, [1*H*-(1,2,4-триазол-3-іл)]-метаноли та [1*H*-(1,2,4-триазол-3-іл)]-карбонові кислоти.



На прикладі 3-(2-піридил)-5*R*-1,2,4-триазолів із солями Купруму(II) було вирішено проаналізувати процеси

комплексоутворення в розчині, та на основі здобутих даних розробити загальні підходи синтезу моно- та поліядерних координаційних сполук Купруму(II) і Феруму(II). Іншим завданням було встановлення структурної будови та дослідження магнітних та каталітичних властивостей одержаних комплексних сполук.

РОЗДІЛ 2. СИНТЕЗ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЯ ЗАМІЩЕНИХ 1,2,4-ТРИАЗОЛІВ І КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК Cu(II) ТА Fe(II) НА ЇХ ОСНОВІ.

2.1. Експериментальна частина

Похідні 1,2,4-триазолу є стійкими ароматичними сполуками. Триазоли з замісниками в 3-му і 5-му положеннях, що здатні координуватися іонами Купруму(II) чи Феруму(II) з утворенням хелатних циклів утворюють переважно площинні комплекси.

Однією із найбільш досліджених з координаційно-хімічної точки зору є серія хелатуючих 5-заміщених-1,2,4-триазолвмісних лігандів із піридином як замісником у третьому положенні. Комплекси з 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолами зазвичай проявляють високу стабільність, завдячуючи одночасному поєднанню σ -донорних та π -акцепторних властивостей ліганда. Якщо порівняти електронні властивості 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолільної частини з таким широко відомим лігандом як 2,2'-біпіридин, то триазол є сильнішим σ -донором та слабшим π -акцептором. Також варто зауважити, що депротонування ароматичного кільця триазолу збільшує стабільність комплексу, сприяючи додатковому зв'язуванню ліганду з металом. За участі донорного атому Нітрогену піридину існують варіації можливих способів координації з катіонами. На рисунку 2.1 можна виділити найбільш поширені способи:

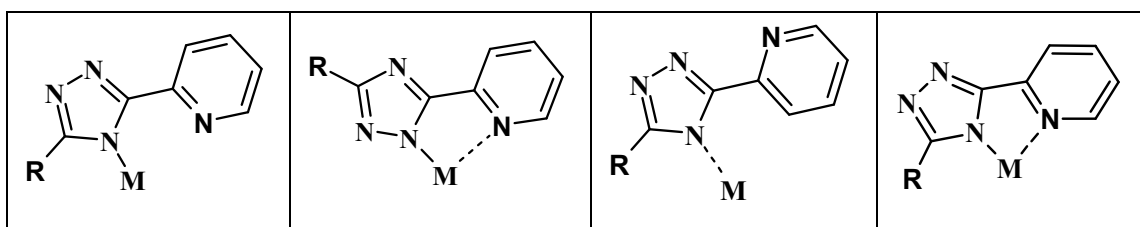


Рисунок 2.1. Способи координації для моноядерних комплексів з 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолом. Суцільними лініями вказані ковалентні зв'язки.

Наявні результати щодо біологічної активності біядерних комплексів Купруму(II) на основі триазолвмісних лігандів із NH₂-групою робить актуальним більш детальне вивчення подібних систем (див. Розділ 1).⁴⁸ Саме тому нами було вирішено дослідити серію хелатуючих 5-заміщених-1,2,4-триазолвмісних лігандів із замісником метиламіном -CH₂-NH₂ як замісником у 3-му положенні.

Триазольне кільце схильне до депротонування у присутності іонів перехідних металів d-ряду, тому ліганд зазвичай входить до складу комплексів в депротонованому стані. Наявність донорного замісника сприяє утворенню координаційних зв'язків з двома іонами металів, при цьому триазольне кільце виступає в якості містка між цими металоцентрами.

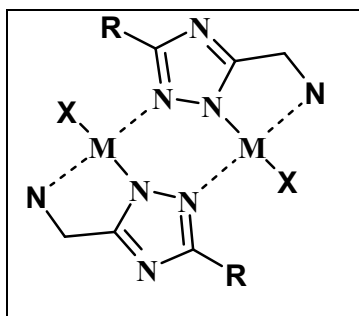


Рисунок 2.2. Спосіб координації в біядерних комплексах з 1-(1,2,4-триазол-3-іл)-метиламіном. Суцільними лініями вказані ковалентні зв'язки.

Найбільш поширений тип координування наведений на рисунку 2.2 (де X – координований неорганічний аніон чи молекула розчинника).

2.1.1. Загальна методика синтезу заміщених 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолів (HL¹⁻⁷)

Схема синтезу 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолів (HL¹⁻⁷) зображена на рисунку 2.3. Гідразиди кислот були отримані кип'ятінням етилових естерів відповідних карбонових кислот з гідразин-гідратом в етанолі (рис. 2.3: де **1a** – мурашина, **1б** – оцтова, **1в** – пропанова, **1г** – 2-метилпропанова, **1г** – диметилпропанова, **1д** – бензойна, **1е** – фенілоцтова кислоти). Оскільки нітрил піколінової кислоти

безпосередньо не вступає в реакцію Піннера, його було активовано метилатом натрію. Ациламідразон **3a-e** одержували ацилюванням гідразидів кислот **1** іміноестером піколінової кислоти **2**. Утворений адукт (**3a-e**) циклізували та для отримання продукту **4a-e** більшої чистоти перекристалізували із ацетонітрилу.

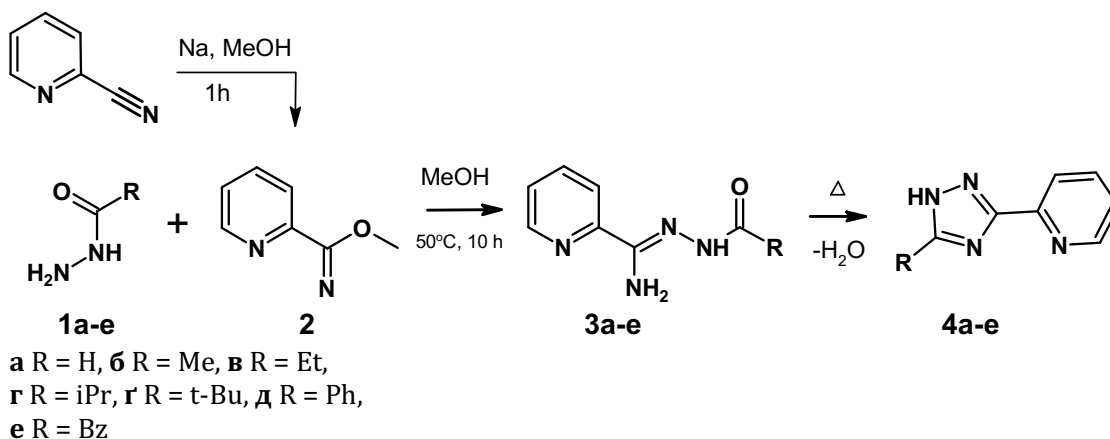


Рисунок 2.3. Схема синтезу лігандів (HL¹⁻⁷): **1a** – формілгідрозид, **1б** – ацетилгідрозид, **1в** – пропілгідрозид, **1г** – ізопропілгідрозид, **1г** – трет-бутилгідрозид, **1д** – фенілгідрозид, **1е** – бензилгідрозид; **2** – метиловий іміноестер піколінової кислоти, **3** – амідразон, продукт ацилювання, **4a** - 3-(2-піридил)-1,2,4-триазол, **4б** - 3-(2-піридил)-5-метил-1,2,4-триазол, **4в** - 3-(2-піридил)-5-етил-1,2,4-триазол, **4г** - 3-(2-піридил)-5-ізопропіл-1,2,4-триазол, **4г** - 3-(2-піридил)-5-трет-бутил-1,2,4-триазол, **4д** - 3-(2-піридил)-5-феніл-1,2,4-триазол, **4е** - 3-(2-піридил)-5-бензил-1,2,4-триазол.

ЯМР- та ІЧ-спектри лігандів мають спільні ознаки через їх структурну подібність, а саме через наявність триазолпіридильного фрагменту у всіх молекулах. У результаті, ми можемо спостерігати характерні смуги:

Характеристичні сигнали ЯМР: δ [м.ч.] \approx 14 (s, 1H, NH_{триазолу}), 8.6-8.8 (1H, Py-H⁶), 8 (1H, Py-H³), 7.90 (1H, Py-H⁴), 7.4 (1H, Py-H⁵).

Характеристичні сигнали ІЧ: $\nu(\text{N-H})_{\text{HTz}} = 3160\text{-}3050 \text{ cm}^{-1}$ і $\nu(\text{C} = \text{N})_{\text{Py,Trz}} = 1595\text{-}1420 \text{ cm}^{-1}$.

2.1.2 Загальна методика синтезу 1-(1,2,4-триазол-3-іл)метиламін хлориду ($H_2L^{8-13} \cdot HCl$)

Схема синтезу 1-(1,2,4-триазол-3-іл)метиламін хлориду (HL^{8-13}) зображена на рисунку 2.4. Для синтезу імідоестеру β -фталімідоацетонітрилу було вирішено захистити аміногрупу фталевою кислотою, оскільки вихідна сполука – нітрил α -амінооцтової кислоти – при насиченні HCl утворює четвертинні солі (рис. 2.4). Суміш перемішують 15 хвилин та присипають відповідний гідрозид карбонової кислоти **1** (**1a** – мурашина, **1b** – оцтова, **1в** – диметилпропанова, **1г** – бензойна, **1г** – фенілоцтова, **1д** – піколінова), продовжують перемішувати 4 години. Утворений адукт (**3a-д**) циклізують. Плав представляє собою продукт **4a-д**, який для збільшення чистоти кип'ятять в ацетонітрилі. Фталімідний захист знімають метил-гідрозином та отримують ліганд (H_2L^{8-13}) високої чистоти **5a-д**.

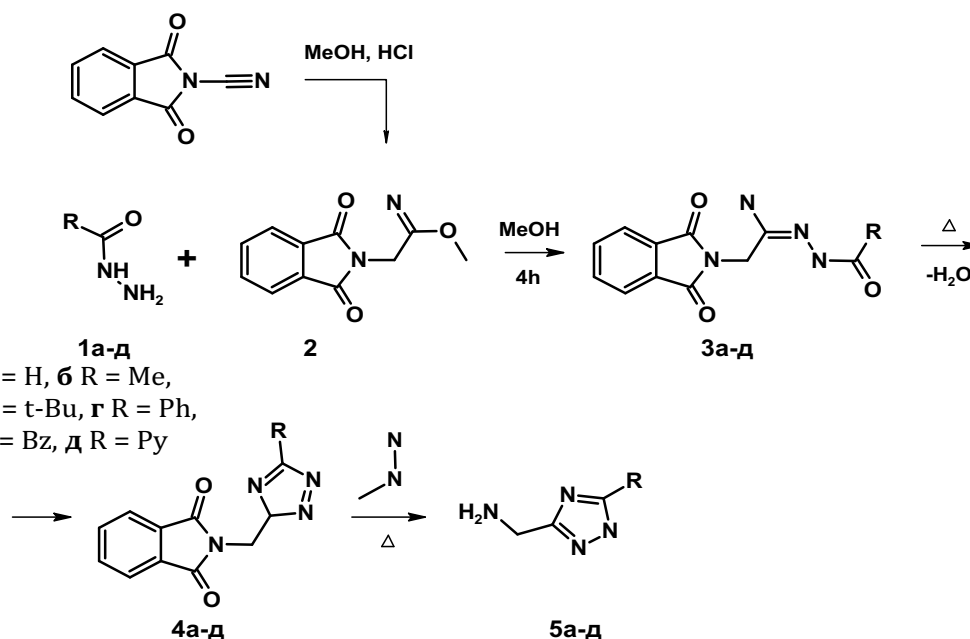


Рисунок 2.4. Схема синтезу лігандів (H_2L^{8-13}): **1a** – формілгідрозид, **1б** – ацетилгідрозид, **1в** – диметилпропілгідрозид, **1г** – фенілгідрозид, **1г** – бензилгідрозид, **1д** – піридингідрозид **2** – метиловий іміноестер амінооцтової кислоти, захищений фталевою кислотою, **3** – амідразон, продукт ацилювання, **4a-д** – похідні 1-(1,2,4-триазол-3-іл)метиламіну,

захищені фталевою кислотою, **5a** - 1-(1,2,4-триазол-3-іл)метиламін гідрохлорид, **5б** - 1-(5-метил-1,2,4-триазол-3-іл)метиламін гідрохлорид. **5в** - 1-(5-*m*-бутил-1,2,4-триазол-3-іл)метиламін гідрохлорид, **5г** - 1-(5-феніл-1,2,4-триазол-3-іл)метиламін гідрохлорид, **5г** – 1-(5-бензил-1,2,4-триазол-3-іл)метиламін гідрохлорид, **5д** - 1-(5-піридин-2-іл-1,2,4-триазол-3-іл)метиламін гідрохлорид.

2.2 Синтез лігандів та координаційних сполук

Для синтезу лігандів та комплексів були використані реагенти фірм «SigmaAldrich» та розчинники без подальшої очистки. У Додатку 1 наведені ІЧ та ЯМР-спектри для отриманих лігандів.

Для синтезу координаційних сполук використовували солі: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, також солі феруму(II) - $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Кількість води була контрольована лише для солей феруму(II). Ідентифікація синтезованих речовин була проведена за допомогою рентгеноструктурного, елементного та мас-спектроскопічного аналізу, ІЧ-спектроскопії (Додаток 1-3).

2.2.1 Методика синтезу 5-заміщених 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолів

До розчину карбонітрилу піколінової кислоти (11.95 г; 0.12 моль) в свіжоприготовленому метилаті натрію (0.59 г Na; 0.03 моль), додають 0.10 моль гідразиду карбонової кислоти та перемішують при легкому нагріванні (до 50 °C) протягом 10 годин до утворення осаду. Суміш фільтрують, та отриманий осад (адукт) нагрівають в колбі до повного розплавлення. Процес циклізації супроводжується вивільненням молекули води з утворенням плаву (триазолу). Плав перекристалізують з ацетонітрилу.

3-(2-піридил)-1,2,4-триазол (HL¹) 4a: (Вихід 70%), ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ м.ч.: 14.38 (*br s*, 1H), 8.83 (*d*, 1H), 8.30 (*d*, 1H), 8.24 (*s*, 1H), 7.90 (*t*, 1H), 7.37 (*t*, 1H). Теоретично розраховано для C₇H₆N₄ (%): C,57.53; H,4.14; N,38.34. Знайдено: C,57.71; H,4.09; N,38.28.

3-(2-піридил)-5-метил-1,2,4-триазол (HL²) 4б: (Вихід 82.0%). ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ м.ч.: 13 (*s*, 1H), 8.67 (*d*, 1H), 8.02 (*d*, 1H), 7.97 (*td*, 1H), 7.49 (*dd*, 1H), 2.49 (*s*, 3H). Теоретично розраховано для C₈H₈N₄(%): C,59.99; H,5.03; N,34.98. Знайдено: C,60.11; H,5.10; N,34.81.

3-(2-піридил)-5-етил-1,2,4-триазол (HL³) 4в: (Вихід 87%). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ м.ч.: 14.33 (*s*, 1H), 8.66 (*d*, 1H), 8.02 (*d*, 1H), 7.95 (*td*, 1H), 7.47 (*dd*, 1H), 2.70 (*quart.*, 2H), 1.28 (*t*, 3H). Теоретично розраховано для C₉H₁₀N₄ (%): C,62.05; H,5.79; N,32.16. Знайдено: C,62.09; H,5.82; N,32.29.

3-(2-піридил)-5-ізопропіл-1,2,4-триазол (HL⁴) 4г: (Вихід 80%). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ м.ч.: 14.30 (*s*, 1H), 8.67 (*d*, 1H), 8.04 (*d*, 1H), 7.86 (*td*, 1H), 7.49 (*dd*, 1H), 3.11 (*m*, 1H), 1.30 (*d*, 6H). Теоретично розраховано для C₁₀H₁₂N₄ (%): C,63.81; H,6.43; N,29.77. Знайдено: C,57.59; H,4.12; N,38.29

3-(2-піридил)-5-трет-бутил-1,2,4-триазол (HL⁵) 4г: (Вихід 85%). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ м.ч.: 14.24 (*s*, 1H), 8.67 (*d*, 1H), 8.03 (*d*, 1H), 7.86 (*td*, 1H), 7.48 (*dd*, 1H), 1.34 (*s*, 9H). Теоретично розраховано для C₁₁H₁₄N₄ (%): C,65.32; H,6.98; N,27.70. Знайдено: C,65.59; H,6.97; N,27.59.

3-(2-піридил)-5-феніл-1,2,4-триазол (HL⁶) 4д: (Вихід 86%). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ м.ч.: 14.85 (*s*, 1H), 8.74 (*m*, 1H), 8.20 (*d*, 1H), 8.13 (*m*, 2H), 8.04 (*dd*, 1H), 7.56 (*m*, 4H). Теоретично розраховано для C₁₃H₁₀N₄ (%): C,70.26; H,4.54; N,25.21. Знайдено: C,69.95; H,4.64; N,25.42.

3-(2-піридил)-5-бензил-1,2,4-триазол (HL⁷) 4e: (Вихід 75%). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ м.ч.: 14.45 (s, 1H), 8.67 (d, 1H), 8.02 (d, 2H), 8.11 (d, 1H), 7.31 (m, 5H), 4.04 (s, 2H). Теоретично розраховано для C₁₄H₁₂N₄ (%): C,71.17; H,5.12; N,23.71. Знайдено: C,71.59; H,5.15; N,23.89.

2.2.2 Методика синтезу похідних 1-(1,2,4-триазол-3-іл)метиламіну

До розчину метилового іміноестеру амінооцтової кислоти, захищеного фталевою кислотою (12.67 г; 0.05 моль) в 100 мл метанолу приливають триетиламін (8 мл; 0.55 моль) та додають 0.05 моль гідразиду карбонової кислоти, перемішують при легкому нагріванні (до 30 °C) протягом 0.5 годин до повної кристалізації адукту **3a-д**. Отриману речовину фільтрують, осад нагрівають до повного розплавлення, плав кип'ятять в ацетонітрилі. В EtOH засипають триазол **4a-д**, захищений фталімідною групою, приливають 1.05 еквіваленти метилгідразиду та кип'ятять утворену суміш 2 дні. Етанол упарюють, та приливають 100 мл H₂O та 1.05 екв. титрованої соляної кислоти (35%), витримують день, та фільтрують. Комплексоутворення було досліджено як із гідрохлоридами лігандів, так і з вільними основами. Для отримання вільного аміну без HCl, ліганд H₂L⁸⁻¹³ розчиняють у воді (0.10 моль), поступово присипають NaHCO₃ (0.11 моль), та залишають перемішувати за кімнатної температури. За добу випаровували розчинник та вимішували в ізопропанолі. Суміш профільтрували та отримали триазол **5a-д**.

1-(1,2,4-триазол-3-іл)метиламін (H₂L⁸) 5a: (Вихід 84%) ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ м.ч.: 8.00 (s, 1H), 5.54 (br., 2H), 3.77 (t, 2H). Теоретично розраховано для C₃H₇ClN₄: C,26.78; H,5.24; N,41.63. Знайдено: C,27.09; H,5.32; N,41.29.

1-(5-метил-1,2,4-триазол-3-іл)метиламін (H_2L^9) 5б: (Вихід 93%)
1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ м.ч.: 4.78 (br., 2H), 3.65 (t, 2H), 2.23 (s, 3H). Теоретично розраховано для $C_4H_9ClN_4$: C,32.33; H,6.10; N,37.70. Знайдено: C,32.59; H,6.12; N,37.52.

1-(5-трет-бутил-1,2,4-триазол-3-іл)метиламін (H_2L^{10}) 5в: (Вихід 85%)
1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ м.ч.: 5.54 (br., 2H), 3.70 (t, 2H), 1.25 (s, 9H). Теоретично розраховано для $C_7H_{15}ClN_4$: C,44.09; H,7.93; N,29.38. Знайдено: C,44.59; H,7.92; N,29.32.

1-(5-феніл-1,2,4-триазол-3-іл)метиламін (H_2L^{11}) 5г: (Вихід 87%)
1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ м.ч.: 14.97 (s, 1H), 9.46 (m, 1H), 8.05 (dt, 2H), 7.54 (dd, 2H), 4.26 (br., 2H), 2.65 (t, 2H). Теоретично розраховано для $C_9H_{11}ClN_4$: C,51.31; H,5.26; N,36.60. Знайдено: C,51.39; H,5.22; N,36.42.

1-(5-бензил-1,2,4-триазол-3-іл)метиламін (H_2L^{12}) 5г: (Вихід 77%)
1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ м.ч.: 8.56 (br., 2H), 7.29 (m, 5H), 4.09 (m, 2H; 2H). Теоретично розраховано для $C_{10}H_{13}ClN_4$: C,53.45; H,5.83; N,24.94. Знайдено: C,53.59; H,5.82; N,24.82.

1-(5-піридин-2-іл-1,2,4-триазол-3-іл)метиламін (H_2L^{13}) 5д: (Вихід 80%)
1H NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ м.ч.: 8.74 (d, 1H), 8.67 (br., 2H), 8.08 (m, 2H), 7.58 (d, 1H), 4.16 (t, 2H). Теоретично розраховано для $C_8H_{10}ClN_5$: C,45.40; H,4.76; N,33.09. Знайдено: C,45.59; H,4.72; N,33.22.

Ліганди із донорними хелатуючими замісниками: [1H-1,2,4-триазол-3-іл]-карбонові кислоти ($H_2L^{14,15}$) та [1H-(1,2,4-триазол-3-іл)]-метаноли (H_2L^{16-20}) - були синтезовані за вже відомими методиками.^{159,160}

1-(5-метил-1,2,4-триазол-3-іл)карбонова кислота (H_2L^{14}): (Вихід 60%)
1H NMR (D_2O , 400 MHz): δ м.ч. 2.61 (s, 3H). Теоретично розраховано для $C_4H_5N_3O_2$: C,37.80; H,3.97; N,33.06. Знайдено: C,37.41; H,3.65; N,32.71.

2.2.3 Синтез координаційних сполук Купруму(II)

Загальна методика синтезу біядерних комплексів Cu (1, 3, 5, 8, 9, 12, 17) із 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолами:

Розчин HLⁿ (0.5 ммоль) в 10 мл розчинника (H₂O/ДМФА) з NEt₃ (0.509 г, 0.5 ммоль) приливали до розчину відповідної солі Cu(II) (0.5 ммоль; 10 мл). Одержані через 2-3 дні кристали відфільтровують, промивають і сушать на повітрі.

[Cu₂(L¹)₂(SO₄)(H₂O)₃·3H₂O (1) Вихід 87%, сині кристали. Розраховано для C₁₄H₂₂Cu₂N₈O₁₀S (%): С 29.63, Н 2.84, N 19.75; Знайдено: С 29.35, Н 2.87, N 19.82, S 5.33.

[Cu₂(L²)₂(OAc)₂(H₂O)₂] (3) Вихід 80 %, синьо-зелені кристали. Розраховано для C₂₀H₂₄Cu₂N₈O₆ (%): С 40.07, Н 4.03, N 18.69. Знайдено: С 40.56, Н 4.06, N 18.60.

[Cu₂(L²)₂(NO₃)₂(ДМФА)₂](ДМФА) (5) Вихід 77 %, зелені кристали. Розраховано для C₂₅H₃₅Cu₂N₁₃O₉ (%): С 38.07, Н 4.47, N 23.09. Знайдено: С 38.12, Н 4.49, N 23.15.

[Cu₂(L³)₂(NO₃)₂(ДМФА)₂] (8) Вихід 75 %, зелені кристали. Розраховано для C₂₄H₃₂Cu₂N₁₂O₈ (%): С 38.76, Н 4.34, N 22.60. Знайдено: С 38.77, Н 4.37, N 22.70.

[Cu₂(L³)₂(OAc)₂(ДМФА)₂] (9) Вихід 55%, сині кристали. Розраховано для C₂₈H₃₈Cu₂N₁₀O₆ (%): С 45.58, Н 5.19, N 18.99. Знайдено: С 45.57, Н 5.17, N 18.96.

[Cu₂(L⁴)₂(NO₃)₂(ДМФА)₂] (12) Вихід 72 %, зелені кристали. Розраховано для C₂₆H₃₆Cu₂N₁₂O₈ (%): С 40.47, Н 4.70, N 21.78. Знайдено: С 40.55, Н 4.72, N 21.89.

[Cu₂(L⁷)₂(NO₃)₂(ДМФА)₂] (17) Вихід 80 %, зелені кристали. Розраховано для C₃₄H₃₆Cu₂N₁₂O₈ (%): С 47.06%; Н 4.18%; N 19.37%; Знайдено: С 47.15%; Н 4.20%; N 19.42%.

Загальна методика синтезу моноядерних комплексів Cu(II) (4, 6, 10, 13, 15, 16, 18) із 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолами:

Розчин HLⁿ (1 ммоль) в 15 мл ДМФА приливали до розчину відповідної солі Cu(II) (0.5 ммоль; 10 мл). Одержані через 2-3 дні кристали відфільтровують, промивають і сушать на повітрі. Комплекс (6) був отриманий з H₂O.

[Cu(L²)₂] (4) Вихід 95%, чорні кристали. Розраховано для C₁₆H₁₄CuN₈ (%): С 50.32, Н 3.70, N 29.34. Знайдено: С 50.15, Н 3.81, N 29.22.

[Cu(HL²)₂(NO₃)](NO₃) (6) Вихід 65%, зелені кристали. Розраховано для C₁₆H₁₆CuN₁₀O₆ (%): С 37.84, Н 3.18, N 27.58. Знайдено: С 37.92, Н 3.20, N 27.63.

[Cu(L³)₂(H₂O)] (10) Вихід 85 %, блакитні кристали. Розраховано для C₁₈H₂₀CuN₈O (%): С 50.52, Н 4.71, N 29.18; Знайдено: С 50.61, Н 4.90, N 29.25.

[Cu(L⁴)₂] (13) Вихід 87 %, фіолетові кристали. Розраховано для C₁₆H₁₄N₈Cu (%): С 50.32, Н 3.70, N 29.34; Знайдено: С 50.40, Н 3.71, N 29.55.

[Cu(L⁵)₂(H₂O)] (15) Вихід 68 %, блакитні кристали. Розраховано для C₂₂H₂₈CuN₈O (%): С 54.59, Н 5.83, N 23.15; Знайдено: С 54.77, Н 5.91, N 23.16.

[Cu(L⁶)₂] (16) Вихід 60 %, золотисті-коричневі кристали. Розраховано для C₂₆H₁₈CuN₈ (%): С 61.71, Н 3.59, N 22.14; Знайдено: С 61.85, Н 3.60, N 21.32.

[Cu(L⁷)₂] (18) Вихід 77 %, темно-сірі кристали. Розраховано для C₂₈H₂₂CuN₈ (%): С 62.97, Н 4.15, N 20.98; Знайдено: С 62.95, Н 4.20, N 21.02.

Тетраядерні кристали утворились при використанні вищеописаної методики у середовищі ДМФА.

$[\text{Cu}_4(\text{HL}^1)_2(\text{L}^1)_4(\text{DMFA})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot \text{DMFA}$ (**2**) Вихід 94%, блакитні кристали. Розраховано для $\text{C}_{51}\text{H}_{53}\text{Cu}_4\text{N}_{27}\text{O}_{11}\text{S}_2$ (%): С 39.82, Н 3.47, N 24.58; Знайдено: С 39.65, Н 3.31, N 24.52.

$[\text{Cu}_4(\text{L}^4)_6(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_{2.2}$ (**14**) Вихід 57 %, зелені кристали. Розраховано для $\text{C}_{60}\text{H}_{72.4}\text{Cu}_4\text{N}_{26}\text{O}_{9.2}$ (%): С 46.17, Н 4.64, N 23.34. Знайдено: С 46.25, Н 4.65, N 23.52.

При перекристалізації отриманих комплексів **10**, **13**, **18** з етанолу утворюються біядерні сполуки $([\text{Cu}_2(\text{L}^3)_4])(\text{H}_2\text{O})_4$ (**19**), $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)_4](\text{H}_2\text{O})_{2.6}$ (**20**), $[\text{Cu}_2(\text{L}^7)_4](\text{H}_2\text{O})_4$ (**21**), відповідно. Методом рентгеноструктурного аналізу вдалось охарактеризувати сполуки **20** та **21** (Див. Розділ 3).

Загальна методика синтезу координаційних сполук Cu(II) із 1-(1,2,4-триазол-3-іл)-метиламінами та (1,2,4-триазол-3-іл)-карбоною кислотою:

Розчин ліганду H_2L^n (1 ммоль; 1.5 мл) в ДМФА приливали до розчину відповідної солі Cu(II) (0.5 ммоль; 1 мл). Одержані через 2-3 дні кристали відфільтровують, промивають і сушать на повітрі. Комплекси (**25**) та (**26**) були отримані з H_2O .

$\{\text{Cu}(\text{HL}^8)\text{NO}_3\}_n$ (**22**) Вихід склав 80 %, блакитні кристали. Розраховано для $\text{C}_3\text{H}_5\text{CuN}_5\text{O}_3$ (%): С 16.18; Н 2.26; N 31.45; Знайдено: С 16.19; Н 2.28; N 31.57.

$[\text{Cu}_4(\text{HL}^8)_6(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4)$ (**23**) Вихід склав 77%, сині кристали. Розраховано для $\text{C}_{18}\text{H}_{45.5}\text{Cu}_4\text{N}_{24}\text{O}_{11.75}\text{S}$ (%): С 20.13; Н 4.24; N 31.32; Знайдено: С 20.15; Н 4.27; N 31.36.

$[\text{Cu}(\text{HL}^{10})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})$ (**24**) Вихід склав 77%, сині кристали. Розраховано для $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{CuN}_8\text{O}_4$ (%): С 38.04; Н 7.75; N 25.35; Знайдено: С 38.17; Н 7.77; N 25.45.

$[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^{11})(\text{HL}^{11})_3(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (25) Вихід склав 85%, коричневі кристали. Розраховано для $\text{C}_{36}\text{H}_{49}\text{Cu}_3\text{N}_{19}\text{O}_{15}$ (%): С 36.69; Н 4.19; N 22.58; Знайдено: С 36.77; Н 4.17; N 22.65.

$[\text{Cu}(\text{HL}^{14})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (26) Вихід склав 80%, сині кристали. Розраховано для $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{CuN}_6\text{O}_6$ (%): С 27.32; Н 3.44; N 23.89; Знайдено: С 27.30; Н 3.45; N 23.82.

2.2.4 Методика синтезу координаційних сполук Fe(II) із 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолами

Кристали були отримані методом повільної дифузії.

$[\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{HL}^2)_4](\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2\cdot 2.75\text{H}_2\text{O}$ (7) До пробірки на дно приливали розчин Fe $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.050 г, 0.1 ммоль) в 2 мл H_2O , верх заповнювали розчином HL^2 (0.032 г, 0.2 ммоль) в 2 мл метанолу, із буферним розчином MeOH/ H_2O (1:1), 2мл посередині. Пробірку закривали плівкою Parafilm і отриману систему залишали на 3 доби, викристалізуються жовті кристали.

$[\text{Fe}(\text{HL}^3)_3](\text{ClO}_4)_2$ (11) Розчин $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.015 г, 0.06 ммоль) в 2 мл етанолу приливали до розчину HL^3 (0.032 г, 0.18 ммоль) в 2 мл етанолу. Низ пробірки заповнили сумішшю ліганду та Fe^{2+} в етанолі, верх заповнили диетиловим етером. Пробірку закривали плівкою Parafilm та отриману систему залишали на 3 доби, викристалізуються жовті кристали. Вихід склав 0.040 г (85 %). Розраховано для $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{FeN}_{12}\text{O}_8$ (%): С 41.72, Н 3.88, N 21.62; Знайдено: С 41.27, Н 3.83, N 21.33.

2.3. Фізичні методи дослідження отриманих сполук

Дифрактометричні вимірювання проводили на порошковому рентгенівському дифрактометрі SHIMADZU XRD-6000 з лінійним детектором і Cu K α -випромінюванням ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

ІЧ-спектроскопічне дослідження синтезованих сполук проводилося на приладі Spektrum BX Perkin Elmer в діапазоні 400–4000 cm^{-1} з використанням таблеток KBr.

ЯМР-спектри отриманих сполук були виміряні на приладі «Mercury 400» фірми Varian Unity Plus 400 при кімнатній температурі. Як розчинник було використано ДМСО- d_6 . У якості еталону для відліку хімічних зсувів (х.з.) сигналів було використано залишкові сигнали протонів ($\delta = 2.503$) ДМСО- d_6 .

Елементний аналіз синтезованих сполук був виконаний на аналізаторі фірми “Perkin-Elmer 2400 CHN”.

Потенціометричне титрування лігандів та комплексів Cu(II) проводили за допомогою автоматичної титр-системи «Titrand 905 (Metrohm)» з комбінованим скляним електродом (Mettler Toledo InLab Semi-Micro).^{161,162} Електрод заповнювали розчином 0.1M NaCl у MeOH/H₂O (80:20) і витримували протягом двох тижнів перед проведенням перших вимірювань, щодня калібруючи концентрацію іонів Гідрогену. Між вимірами електрод зберігали в тому ж розчині електроліту. Значення рКв у суміші розчинників, використаних для вимірювань, становило - 14,42.¹⁶³ Експерименти проводили в атмосфері аргону при $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Усі титрування проводили на зразках з концентрацією ліганду $2 \cdot 10^{-3}$ M і молярним співвідношенням Cu(II) до ліганду 1:1.1 та 1:3 (для Cu(II):HL¹ = 1:1 та 2:3) в 3 мл розчину 0.1M NaNO₃ у MeOH/H₂O (80:20). Точну концентрацію ліганду визначали за допомогою програми «method of Gran».¹⁶⁴ Потенціометричні дані були розв’язані за допомогою програми «Superquad»¹⁶⁵, яка використовує нелінійні методи найменших квадратів.¹⁶⁶ Діаграми розподілу утворених комплексних форм були згенеровані за допомогою програми HYSS¹⁶⁷.

Спектри поглинання записували за допомогою спектрофотометра Varian CARY 300 Bio spectrophotometer (UV-Vis).

pH-залежне UV-Vis титрування проводили в діапазоні pH 2-10 при $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Для системи Cu(II):HL¹ з молярним співвідношенням 1:1 вище pH 6 та для системи з молярним співвідношенням 2:3 вище pH 4 спостерігали утворення осадів. Концентрація ліганду становила $1 \cdot 10^{-3}$ М. Спочатку рівень pH доводили приблизно до 2, потім титрування проводили в кюветі з довжиною оптичного шляху 1 см із загальним об'ємом розчину 3 мл, що містив 1:1 і 2:3 молярні співвідношення Cu(II):ліганд. Комбінований скляний електрод (Mettler Toledo InLab Semi-Micro) був відкалібрований перед кожним вимірюванням з буферними розчинами, приготовленими в суміші MeOH/H₂O (80:20).

Спектри поглинання для системи Cu(II):HL²⁻⁷ були записані в діапазоні 200-900 нм, із використанням концентрації ліганду $2 \cdot 10^{-3}$ М, об'єм розчину 3.2 мл. Були використані наступні співвідношення молярних концентрацій металу до ліганду – 1:1.1 та 1:3.

Спектри ЕПР записували на спектрометрі Bruker ELEXSYS E500 CW-EPR, оснащеному частотометром (E 41 FC) на частоті X-діапазону та ЯМР-тесламетром (ER 036TM). Розчини для ЕПР були приготовлені з використанням суміші MeOH/H₂O (80:20). Розчини комплексів були приготовлені відповідним чином, як і для потенціометричного титрування. Параметри експериментальних спектрів були визначені шляхом моделювання спектрів у програмі Doubletnew (EPR of S=1/2), створеною доктором А. Озаровським в Національній лабораторії магнітного поля Університету Флориди.

Дані іонізаційної мас-спектрометрії з електророзпиленням (ESI-MS) отримали за допомогою мас-спектрометра «Bruker apex ultra FT-ICR» (Bruker Daltonik, Німеччина), оснащеного джерелом іонізації з електророзпиленням «Apollo II». Умови запису мас-спектрів: сухий газ-азот, температура 200°C , напруга джерела іонів 4500 В, енергія зіткнення 10 еВ. Калібрування приладу проводили за допомогою суміші «Tunemix» (Bruker Daltonik, Німеччина) в режимі квадратної

регресії. Спектри записували в режимі позитивних іонів у діапазоні 100–1500 m/z. Базові розчини готували, використовуючи суміш MeOH/H₂O (80:20). Молярне співвідношення Cu(II):HL¹ = 1:1 і 2:3, а Cu(II):L²⁻⁷ становило 1:1 і 1:2, концентрація ліганду в зразку становила 10⁻⁵ - 10⁻⁴ М. Для аналізу мас-спектрів використовували програмне забезпечення «Bruker Compass DataAnalysis 4.0».

Рентгеноструктурне дослідження синтезованих сполук проведено на дифрактометрі Oxford Diffraction XCALIBUR Eos CCD, із графітним монохромним MoK_α випромінюванням. Визначення параметрів ґратки та інтегрування даних проводили за допомогою пакету програм «CryAlis».¹⁶⁸ Кристалічні структури уточнені з використанням програмного забезпечення Olex2,¹⁶⁹ та методом найменших квадратів повної матриці на F² з програми SHELXL-2015.¹⁷⁰ Атомні зсуви для негідрогенових атомів були розраховані за допомогою анізотропної моделі. Атоми Гідрогену, пов'язані з Карбонами, були розміщені у фіксованих, ідеалізованих положеннях, враховуючи гібридизацію інших атомів. Позиційні параметри Гідрогену, зв'язаного з атомами N або O, були знайдені з карти Фур'є та зафіксовані в їх ідеальних положеннях відповідно до геометрії Н-зв'язків.

Магнітні дослідження координаційних сполук Купруму(II) проводили в інтервалі температур 1,8-300 К на магнетометрі Quantum Design SQUID (MPMS-XL). Розрахунки були виконані адаптованою версією «Visualiseur-Optimiseur» для Matlab®.¹⁷¹ Магнітну сприйнятливність при змінній температурі (2-300 К) вимірювали під прикладеним магнітним полем 0,1 Т. Усі дані були скориговані відносно тримача зразка та природи діамагнетизму зразків, оцінені за константами Паскаля.^{172,173} Аналіз магнітних даних проводився шляхом підбору теплових коливань $\chi_M T(T)$ і $\chi_M(T)$, включаючи незалежний від температури парамагнетизм (TIP- temperature

independent paramagnetism), внесок домішок (ρ) і міжмолекулярну взаємодію $(zJ)^{174}$ враховували згідно з виразом нелінійного алгоритму найменших квадратів Лавенберга-Маркварда (формула 2.1):

$$\chi_M(T) = \frac{\chi_d(T)}{\left[1 - \frac{2zJ'\chi_d(T)}{Ng^2\beta^2}\right]} (1 - \rho) + \rho \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} S(S+1) + TIP \quad (2.1)$$

Магнітні та фотоманітні дослідження координаційних сполук Феруму(II) проводили в температурному діапазоні 1,8-300 К на магнетометрі Quantum Design MPMS2 SQUID, оснащеного магнітом 5 Тл. Зразок вивчали під прикладеним магнітним полем 1 Т зі швидкостями нагрівання та охолодження $1 \text{ К}\cdot\text{хв}^{-1}$. Усі дані були скориговані відносно тримача зразка та природи діаманетизму зразків, оцінені за константами Паскаля. Експерименти LIESST проводили при 10 К в комерційному тримачі зразку Quantum Design Fiber Optic Sample Holder, де 0.75мг зразка в кварцовому тримачі були приєднані до кварцового волокна та опроміненні лазером (633 нм). Дані були скориговані з поправкою на фон, отриманий сигнал був відкалібрований шляхом масштабування.

Каталітичні дослідження проводили під мікрохвильовим опроміненням (15 та 10 Вт відповідно) у фокусному мікрохвильовому реакторі «Anton Paar Monowave 300», обладнаному ротаційною системою та ІЧ-детектором температури. Для приладу використовували циліндричну трубку Pyrex об'ємом 10 мл із внутрішнім діаметром 13 мм.

Загальна методика окиснення стиролу: комплекс (5.0-10.0 мкмоль), стирол (1,0 ммоль), пероксид водню (30% мас. вод. розчину, 2.0 ммоль) та 100 мкл хлорбензолу (внутр. стандарт) перемішували (600-800 об/хв) при температурі до 90 °С протягом бажаного часу реакції. У деяких циклах за оптимізованих умов 2,2,6,6-

тетраметилпіперидин-1-оксид (TEMPO, 1.0 ммоль) додавали до вихідної реакційної суміші як поглинач радикалів.

Загальна методика окиснення циклогексану: циклогексан (5.0 ммоль), пероксид водню (30%-водний розчин, 10.0 ммоль), 3 мл ацетонітрилу, комплекс (0.2 мол.%/циклогексан) і 50 мкл нітрометану (внутрішній стандарт) перемішували (600 об/хв) при 60 °С протягом бажаного часу реакції. У деяких експериментах в оптимізованих умовах до початкової реакційної суміші додавали акцептор радикалів дифеніламін (10.0 ммоль).

У ході реакцій окиснення відбирали невеликі аліквоти, охолоджували, центрифугували (щоб відокремити каталізатор від зразка) і аналізували за допомогою газової хроматографії, використовуючи метод внутрішнього стандарту для кількісного визначення продуктів реакції. Ідентифікацію продуктів окиснення забезпечували шляхом порівняння часу утримання продуктів з часами утримання відомих еталонних сполук.

Газову хроматографію проводили в хроматографі серії Fisons Instruments GC 8000 з капілярною колонкою DB-WAX (30м × 0.32мм) і детектором FID. Крім того, аналізи ГХ-МС проводили на апараті Perkin-Elmer Clarus 600 C, використовуючи Гелій як газ-носіє, з напругою іонізації 70 еВ і колонкою SGE BPX5 (30м × 0.25мм × 0.25мм). Ідентифікацію продуктів окиснення забезпечували шляхом порівняння часу утримання продуктів з часом утримання відомих еталонних сполук.

Схеми фрагментації мас-спектрів продуктів окиснення порівнювали з тими, що отримані зі спектральної бібліотеки NIST комп'ютерного програмного забезпечення спектрометра. Повторне використання комплексів перевіряли шляхом їх виділення - центрифугуванням після охолодження реакційної суміші, промивання ацетонітрилом і сушіння в печі при 60 °С протягом ночі. Кожен новий

каталітичний цикл ініціювався після попереднього з відновленим каталізатором шляхом додавання нових порцій усіх інших реагентів. Після завершення реакції продукти аналізували, як описано вище.

Реакції C-C сполучення за допомогою ультразвуку проводили в ультразвуковій ванні Elma Transsonic 600/H.

Загальна методика C-C сполучення за реакцією Генрі: у тригорлу круглодонну колбу помістили бензальдегід (1.0 ммоль), нітроетан (4.0 ммоль), воду (2.0 мл) та обраний комплекс Cu(II) (0.5–1.0 мол.% відносно бензальдегіду). Закрити реакційну систему занурювали в ультразвукову ванну і випромінювали 35 кГц до 45 хв. Температура всередині реакційної ємності підтримувалася на рівні 22 °C, а реакційну колбу поміщали в середину ванни ультразвукового пристрою для досягнення ефективно кавітації. Перебіг реакції контролювали за допомогою ТШХ (алюмінієвий силікагель 60 F254; елюент: диетиловий ефір/хлороформ у співвідношенні 1:1). Суміш центрифугували, тверді компоненти видаляли шляхом фільтрації. Відокремлений розчин екстрагували CH₂Cl₂. Екстракт сушили над безводним Na₂SO₄, упарювали розчинник та отримали продукт, який аналізували за допомогою 1H ЯМР. Використовували спектрометр Bruker Avance II + 300 (UltraShieldTMMagnet) разом із тетраметилсиланом як внутрішнім стандартом і розчинником DMSO-*d*₆. Вихід ізомерів β-нітроетанолу (відносно бензальдегіду) і відповідну *син-/анти* селективність оцінювали з використанням ЯМР-спектроскопії та сигналів 1,2-диметоксиетану для порівняння.¹⁷⁵

Реакції C–C сполучення провели для порівняння за відсутності комплексів Cu(II), і не спостерігали значного виходу реакції (до 8% ізомерів β-нітроетанолу). Крім того, провели каталіз відповідними солями Cu(NO₃)₂·5H₂O та Cu(OAc)₂·H₂O, які також показали значно нижчі виходи, ніж знайдені для координаційних сполук.

Для повторних циклів експерименту використані каталізатори відокремлювали, промивали декількома порціями води та сушили в сушильній шафі при 60 °С. Кожен цикл починався після попереднього із додаванням нових порцій усіх інших реагентів. Після завершення кожного циклу продукти аналізували за допомогою ЯМР.

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ В РОЗЧИНІ 3-(2-ПІРИДИЛ)-5R-1,2,4-ТРИАЗОЛІВ ІЗ ІОНАМИ КУПРУМУ(II)

Для незаміщеного ліганду HL^1 константи протонування були визначені шляхом потенціометричного титрування в діапазоні рН 2-11 і отримані значення представлені в таблиці 3.1 (тут і надалі в тексті HL^n – відповідний заміщений 3-(2-піридил)-1,2,4-триазол). Депротонувана форма ліганду L^- може приєднувати три протони в виміряному діапазоні рН, із відповідними константами протонування $\log K_1 = 9.73$ (комплексна форма HL), $\log K_2 = 2.83$ (комплексна форма H_2L^+) і $\log K_3 = 2.49$ (комплексна форма H_3L^{2+}).

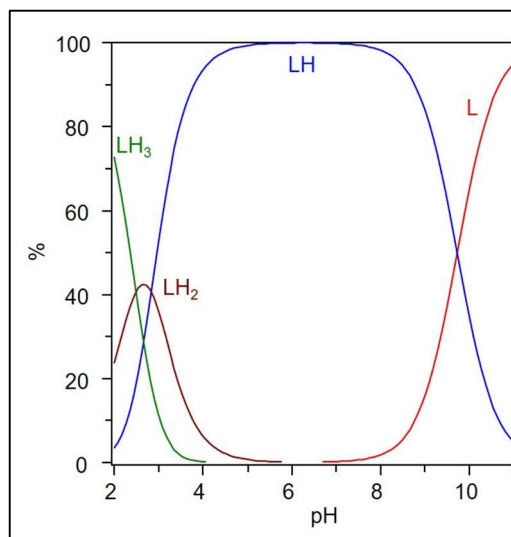


Рисунок 3.1. Потенціометричні криві титрування незаміщеного 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу: в кислому середовищі відбувається протонування піридинового замісника – комплексна форма H_2L^+ та протонування триазолу в 4-му положенні – комплексна форма H_3L^{2+} . HL – нейтрально заряджений триазол, L^- – депротонований триазол.

Усі виміряні $\log K$ є макроскопічними константами і не можуть бути віднесені до протонування жодної з донорних груп без детального ЯМР-дослідження при титруванні ліганду. Однак, порівнюючи отримані дані з даними серії раніше досліджених похідних 1,2,4-триазолу і піридину, константи протонування досліджуваного ліганду зростають в ряду: триазол $N^- >$ піридин \approx триазол N .^{176–178}

Процес комплексоутворення в розчині при змішуванні ліганду HL¹ з іонами Cu(II) відстежували за допомогою мас-спектроскопії ESI-MS. Метод можна успішно застосувати для визначення стехіометрії метал-ліганд безпосередньо за значеннями m/z. Аналіз спектрів ESI-MS реакційної суміші Cu(II):HL¹ з молярним співвідношенням металу до ліганду як 1:1, так і 2:3 показав утворення форм, які можна інтерпретувати як олігомери типу {[Cu₂L₃]⁺}⁺ m/z = 561.02, {[Cu₂L₃]⁺ + HClO₄}⁺ m/z = 662.97 і {[Cu₄L₆]²⁺ + ClO₄}⁺ m/z = 1222.98 (Додаток 3: рисунок 1). Співвіднесення піків були теоретично розраховані для експериментально отриманих сигналів.

Таблиця 3.1. Потенціометричні та спектроскопічні дані для HL¹ та комплексів Cu(II) з HL¹.^a

форми	logβ	logK	UV-Vis		ЕПР	
			λ (нм)	ε (M ⁻¹ cm ⁻¹)	A _{II}	g _{II}
Протонування L¹						
HL	9.73(1)					
H ₂ L ⁺	12.56(2)	2.83				
H ₃ L ²⁺	15.05(2)	2.49				
Cu(II):L¹ = 1:1						
CuHL	13.45(11)		675	40	147.96	2.33
Cu ₂ L ₂	25.11(6)		660	110	ЕПР відсутній	
Cu ₂ L ₂ (OH)	17.01(9)	8.10			ЕПР відсутній	
Cu(II):L¹ = 2:3						
CuHL	13.45(11)		675	40	147.96	2.33
Cu ₂ L ₃	34.58(6)		635	91	ЕПР відсутній	
Cu ₂ L ₃ (OH)	24.08(13)	10.50			ЕПР відсутній	

^a Розчинник: MeOH/H₂O 80:20, I = 0.1 M (NaClO₄), T = (25.0 ± 0.2) °C.

Розрахунки на основі потенціометричних даних, отриманих для еквімолярних розчинів Cu(II) і HL¹, вказують на утворення мономерних [CuHL]²⁺, а при підвищенні рН - димерних форм [Cu₂L₂]²⁺ і [Cu₂L₂(OH)]⁺ (табл. 3.1, рис. 3.2), із депротонуванням координованої молекули води. Використовуючи спектроскопію UV-Vis, були

зафіксовані d-d переходи з піком при 675 нм ($\epsilon = 40 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) для рН 2.6, що зміщується до 660 нм ($\epsilon = 110 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) при рН 6.2 (табл. 3.1).

Такі характеристики можуть свідчити про те, що і в $[\text{CuHL}]^{2+}$, і в $[\text{Cu}_2\text{L}_2]^{2+}$ координація іона Купруму(II) реалізується через два донорних атоми N. Під час UV-Vis титрування вище рН 6 відбувається формування осаду. При цьому слід зазначити, що зі збільшенням рН спостерігався гіпсохромний зсув згаданої смуги поглинання приблизно до 630 нм (Додаток 3: рис. 7). Отримані параметри ЕПР, $A_{\text{II}} = 147.96 \text{ G}$ і $g_{\text{II}} = 2.33$ за рН 2.5, також підтверджують модель утворення мономерного іону $[\text{CuHL}]^{2+}$ з двома атомами N в координаційній сфері Cu(II). Подальше зникнення сигналу ЕПР вказує на утворення поліядерного комплексу (табл. 3.1, Додаток 3: рис. 8).

Дослідження, проведені для молярного співвідношення Cu(II):HL = 2:3, свідчать про утворення моноядерних форм $[\text{CuHL}]^{2+}$, а потім поліядерних $[\text{Cu}_2\text{L}_3]^+$ і $[\text{Cu}_2\text{L}_3(\text{OH})]$ (табл. 3.1, рис. 3.2). Максимум спектрів поглинання зміщується від 675 нм до 635 нм при рН ≈ 4 , і вище цього значення утворюються осади (Додаток 3: рис. 7).

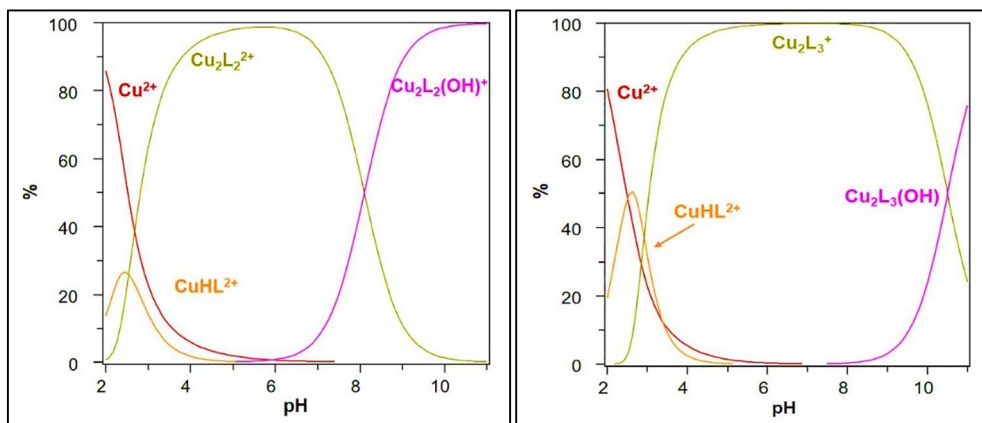


Рисунок 3.2. Криві розподілу відсоткового вмісту комплексних форм Cu(II) із лігандом HL¹. Ліворуч: Cu(II):HL¹ у молярному співвідношенні 1:1. Праворуч: Cu(II):HL¹ у молярному співвідношенні 2:3, $[\text{HL}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Параметри ЕПР дуже подібні до тих, що отримані для системи з молярним співвідношенням Cu(II):HL = 1:1 сигнал ЕПР зникає близько

pH 3 (табл. 3.1, Додаток 3: рис. 8), що свідчить про утворення поліядерних форм. Утворення осадів та зміщення смуг d-d переходу приблизно до 630 нм в процесі титрування, як у молярних співвідношеннях 1:1, так і 2:3, можна пояснити досягненням стехіометрії Cu_2L_3 . Швидше осадження в системі з молярним співвідношенням 2:3 Cu(II):HL^1 вище pH 4 є результатом легшого досягнення рівноваги через стехіометрію системи. Наявність поліядерних сполук типу Cu_2L_3 підтверджується в обох системах спектрами ESI-MS. Тенденцію до утворення двоядерних координаційних сполук можна пояснити мінімальними стеричними факторами у випадку 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу.

Для дослідження комплексоутворення іонів Cu(II) з лігандом HL^2 необхідно було визначити кислотно-основні властивості заміщеного ліганду. Депротонувана форма ліганду L^- може приєднувати три протони в діапазоні pH 2-11. Найбільший $\log K_1 = 10.67$ описує протонування Нітрогену триазолу N^- в 4-му положенні, а $\log K_2 = 2.83$ та $\log K_3 = 2.12$ відповідають протонуванню атомів Нітрогену піридину та триазолу в 1-му та 2-му положеннях. Це узгоджується з літературними даними для лігандів 1,2,4-триазолу та похідних піридину та відповідає описаній тенденції: триазол $\text{N}^- > \text{піридин} \approx \text{триазол N}$ (табл. 3.2).^{179,180} Значне підвищення кислотності піридинового азоту є результатом електроноакцепторного ефекту триазольного кільця. Варто зазначити, що отримані константи вищі, ніж для аналогічного ліганду HL^1 , що є результатом електронодонорної дії метильного замісника на триазольне кільце.

Утворення комплексу в розчині при змішуванні ліганду HL^2 з іонами Купруму(II) спочатку було відстежено за допомогою мас-спектроскопії. Аналіз спектрів ESI-MS реакційної суміші Cu(II):HL^2 з молярним співвідношенням 1:1, та 1:3 вказує на утворення мономерних частинок, які можна інтерпретувати як сигнали іонів $\{[\text{CuL}]^+\}^+ m/z =$

223.00, $\{[\text{CuL}]^+ + \text{HClO}_4\}^+ m/z = 321.95$, $\{[\text{CuL}_2] + \text{H}^+\}^+ m/z = 382.07$ і $\{[\text{CuL}_2] + \text{H}^+ + \text{HClO}_4\}^+ m/z = 482.03$ (Додаток 3: рис. 2).

Розрахунки, зроблені відповідно до потенціометричних даних, що отримані для еквімолярних розчинів Cu(II) і HL^2 , вказують на утворення як мономерних, так і димерних форм (починаючи з моноядерних $[\text{CuHL}]^{2+}$ і $[\text{CuL}]^+$, присутніх у розчині до pH 9, та біядерних $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{OH})]^+$ і $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{OH})_2]$ $\text{pH} > 6$) (табл. 3.2, рис. 3.3.A).

Із зростанням величини pH спектри UV-Vis демонструють гіпсохромний зсув смуги поглинання із максимумом при 730 нм ($\epsilon = 40 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) до 680 нм ($\epsilon = 175 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), що пов'язано зі збільшенням кількості координованих атомів азоту від двох до трьох в координаційній сфері іонів Cu(II) (табл. 3.2, Додаток 3: рис. 9).

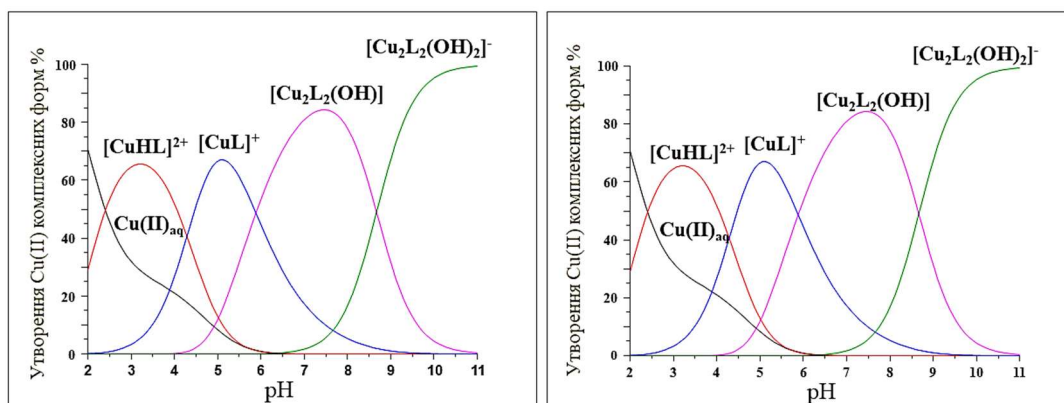


Рисунок 3.3. Криві розподілу відсоткового вмісту комплексних форм Cu(II) із лігандом HL^2 . Ліворуч: $\text{Cu(II)}:\text{HL}^2$ у молярному співвідношенні 1:1. Праворуч: $\text{Cu(II)}:\text{HL}^2$ у молярному співвідношенні 1:3.

Параметри ЕПР при $\text{pH} = 2.64$, також підтверджують утворення мономерних форм $[\text{CuHL}]^{2+}$ і $[\text{CuL}]^+$ з двома атомами Нітрогену в координаційній сфері Cu(II) . Техніка ЕПР дозволила остаточно спостерігати появу димерних видів (через втрату сигналу ЕПР) вище pH 7 (Додаток 3: рис. 10), що підтверджується потенціометричними розрахунками.¹⁸¹

Дослідження, проведені для системи з молярним співвідношенням $\text{Cu(II)}:\text{HL}^2 = 1:3$, свідчать про утворення моноядерних комплексів

$[\text{CuHL}_2]^+$, $[\text{CuL}_2]$ і $[\text{CuL}_2(\text{OH})]^-$, яким передуює присутність $[\text{CuHL}]^{2+}$ форми (табл. 3.2, рис. 3.3В). Максимум смуги поглинання в області 730 нм в кислому середовищі зміщується до 670 нм при підвищенні рН до величин більших 7 (табл. 3.2, Додаток 3: рис. 9), що є наслідком зростання кількості координованих атомів Нітрогену в координаційній сфері $\text{Cu}(\text{II})$.

Таблиця 3.2. Потенціометричні та спектроскопічні дані для HL^2 та комплексів $\text{Cu}(\text{II})$ з HL^2 .^a

			UV-Vis		ЕПР	
Форми	$\log\beta$	$\log K$	λ (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	A_{II} (G)	g_{II}
Протонування L^2						
HL	10.67(1)					
H_2L^+	13.50(1)	2.83				
H_3L^{2+}	15.62(1)	2.12				
$\text{Cu}(\text{II})\text{:L}^2 = 1\text{:}1$						
$[\text{CuHL}]^{2+}$	14.64(3)		730	40	142.5	2.34
$[\text{CuL}]^+$	10.35(3)	4.24	715	60	142.5	2.34
$[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{OH})]^+$	17.87(9)		695	150	Відсутні	
$[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{OH})_2]$	9.2(1)	8.67	680	175	Відсутні	
$\text{Cu}(\text{II})\text{:L}^2 = 1\text{:}3$						
$[\text{CuHL}]^{2+}$	14.64		730	40	142.5	2.34
$[\text{CuHL}_2]^+$	23.46(3)		710	-	153.7	2.30
$[\text{CuL}_2]$	17.82(2)	5.64	690	125	154.8	2.29
$[\text{CuL}_2(\text{OH})]^-$	7.69(4)	10.13	670	115	154.8	2.27

^a Розчинник: $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 80:20, $I = 0.1 \text{ M}$ (NaNO_3), $T = (25.0 \pm 0.2) \text{ }^\circ\text{C}$.

У спектрах ЕПР не відбувається зникнення сигналу, що відповідає утворенню моноядерних комплексів вище $\text{pH} = 8$ (табл. 3.2, Додаток 3: рис. 10). Параметри A_{II} зростають, а параметри g_{II} знижуються у розчинах, що містять надлишок ліганду порівняно зі значеннями для еквімолярних систем. Це свідчить про більшу кількість атомів азоту в координаційній сфері іонів $\text{Cu}(\text{II})$ (табл. 3.2), оскільки два ліганди, що координуються з одним із центральних іонів, потребують участі

чотирьох атомів Нітрогену, а не, як у димерних комплексах, лише трьох.

Комплекси Cu(II) з HL³⁻⁷

Для інших 5-заміщених 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолів (HL³⁻⁷) також були проведені дослідження комплексоутворення з іонами Купруму(II) в розчинах. Для всіх лігандів найвища константа $\log K_1$ описує протонування атома N4 триазольного кільця, тоді як 'кислотні' константи $\log K_2$ і $\log K_3$ відповідають протонуванню атомів N піридину та триазолу, що узгоджується з літературними даними. Значне збільшення кислотності азоту піридину є результатом електронноакцепторного ефекту триазольного кільця.¹⁵³

Зміна замісника в триазольному кільці відповідним чином відображається у зміні величин $\log K$ (табл. 3.3). Це явище узгоджується з рівнем індуктивного ефекту алкільних замісників – більші алкільні замісники характеризуються сильнішими електронодонорними властивостями, «виштовхуючи» електрони до триазольного кільця, що впливає на спорідненість донорних атомів Нітрогену до протонів.

Таблиця 3.3. Потенціометричні дані для комплексів Cu(II) з HL³⁻⁷.^a

Форми	L ³		L ⁴		L ⁵		L ⁶		L ⁷	
	logβ	logK	logβ	logK	logβ	logK	logβ	logK	logβ	logK
HL	11.10(1)		11.26(1)		11.32(1)		9.77(1)		10.32(1)	
H ₂ L ⁺	13.96(1)	2.86	14.09(1)	2.83	14.22(2)	2.93	12.41(3)	2.64	12.85(2)	2.74
H ₃ L ²⁺	16.56(2)	2.60	16.59(1)	2.50	16.85(1)	2.63	14.65(2)	2.24	15.11(2)	2.26
Cu(II):L = 1:1										
[CuHL] ²⁺	15.03(7)		15.42(4)		15.44(2)				14.04(3)	
[CuL] ⁺	10.71(6)	4.32	11.11(3)	4.31	11.43(2)	4.01			10.15(2)	3.89
[Cu ₂ L ₂ (OH)] ⁺	18.7(1)		20.06(7)		19.43(5)				18.61(5)	
[Cu ₂ L ₂ (OH) ₂]	10.6(2)	8.1	11.92(8)	8.14	12.60(4)	6.83			10.85(7)	7.76
Cu(II):L = 1:3										
[CuHL] ²⁺	15.03		15.42		15.44				14.04	
[CuHL ₂] ⁺	24.18(4)		24.87(2)		25.47(3)				22.49(4)	
[CuL ₂]	18.41(4)	5.77	19.45(2)	5.42	19.96(4)	5.41			17.50(4)	4.99
[CuL ₂ (OH)] ⁻	8.25(8)	10.16	8.2(1)	11.25	9.58(6)	10.38			7.81(3)	9.69

^a Розчинник: MeOH/H₂O 80:20, I = 0.1 M NaNO₃, T = (25.0 ± 0.2) °C.

Порівнюючи вплив фенільного і бензильного замісників, слід зазначити, що їх ефект слабший, ніж той, який спостерігається для алкільних залишків, хоча ароматичні кільця також характеризуються електронодонорними властивостями і підвищують електронну густину на триазольному кільці. Таким чином, значення отриманих констант протонування для HL^6 є очікувано найнижчими, порівняно з іншими лігандами $\text{HL}^{1-5,7}$ (табл. 3.3).

Характеристика комплексоутворення в системі Cu(II)-HL^6 була неможливою через те, що осадження відбувалося навіть при низьких рН, незалежно від молярного співвідношення реагентів.

Для всіх систем із заміщеними 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолами координація та отримані значення констант стабільності дуже схожі між собою (табл. 3.3, Додаток 3: рис. 11), хоча можна помітити певну залежність між значенням $\log\beta$ та структурою ліганду.

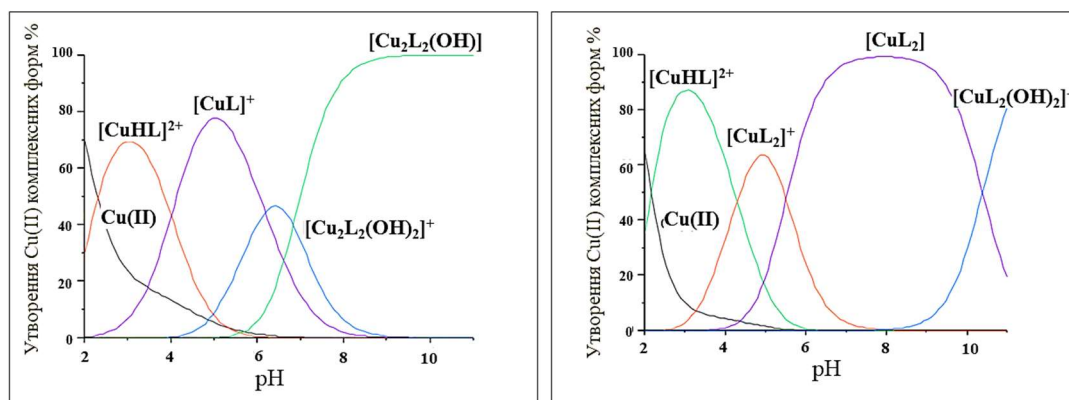
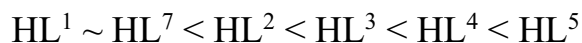


Рисунок 3.4. Криві розподілу відсоткового вмісту комплексних форм Cu(II) із лігандом HL^5 у молярному співвідношенні: ліворуч - $\text{Cu(II):HL} = 1:1$; праворуч - $\text{Cu(II):HL} = 1:3$.

Зі збільшенням електронодонорних властивостей замісника підвищується термодинамічна стабільність комплексу, що є результатом спорідненості Нітрогену триазольного циклу до позитивно заряджених іонів Купруму. Враховуючи також описані вище дослідження із незаміщеним лігандом та лігандом із замісником метил

-CH₃, збільшення спорідненості лігандів до купруму(II) можна представити наступним чином:



Утворення комплексів даних лігандів з іонами Cu(II) фіксувалося за допомогою мас-спектрометрії. Мас-спектри комплексів Cu(II) досліджуваних піридил-триазольних лігандів у мольному співвідношенні 1:1 та 1:2 містили сигнали, які після аналізу ізотопного розподілу та значень m/z були віднесені до мономерних форм типу CuL та CuL₂. Відповідні сигнали присутні в спектрі незалежно від використаного молярного співвідношення (Додаток 3: рис. 3-6).

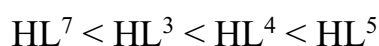
Для чотирьох досліджених лігандів (HL^{3-5,7}) у випадку еквімолярних систем Cu(II):L спостерігалось утворення як моно- так і димерних комплексних форм (Додаток 3: рис. 12, табл. 1). Найкращий збіг теоретичних та експериментальних кривих під час аналізу даних потенціометричного титрування спостерігали для систем, у яких процес координації Cu(II) починається з утворення мономерних форм [CuHL]²⁺ та [CuL]⁺, з подальшим утворенням димерних комплексів типу [Cu₂L₂(OH)]⁺ і [Cu₂L₂(OH)₂] (табл. 3.3, рис. 3.4).

Із зростанням величини рН спектри поглинання демонструють гіпсохромний зсув смуги поглинання від понад 700 нм до 650-680 нм для лігандів HL³⁻⁷, що пов'язано зі збільшенням кількості координованих атомів Нітрогену в координаційній сфері іонів Cu(II) з 2 до 3 (Додаток 3: рис. 12, табл. 1). Найбільший зсув у максимумі поглинання спостерігається для ліганду HL⁵, швидше за все, через найсильнішу електронодонорну взаємодію *трет*-бутилу як замісника триазольного кільця. Зникнення сигналу в спектрах ЕПР приблизно від рН~6 для лігандів HL³, HL⁴ та HL⁷ вказує на зникнення моноядерних форм у розчині і узгоджується з отриманими розподілами складних форм, визначеними на основі на потенціометричних даних (Додаток 3: рис. 13). Параметри ЕПР, визначені на основі порівняння

експериментального спектру із змодельованим, також підтверджують утворення біядерних комплексів (Додаток 3: табл. 2). У випадку ліганду HL⁵ спектри ЕПР не зникають навіть при лужному рН, імовірно, через стабільність моноядерних форм [CuL⁵], спричинену двома ефектами: найсильніша електронодонорна взаємодія *трет*-бутильного замісника та стеричний фактор, що заважає утворенню біядерного комплексу.

У випадку систем Cu(II):HL з молярним співвідношенням 1:3 утворенню моделі типу [CuL₂] передує присутність форми [CuHL]⁺, що видно із розподілу потенціометричних кривих (табл. 3.3, Додаток 3: рис. 11). Для усіх досліджених лігандів присутність форми [CuHL]⁺ спостерігається до рН ~ 6, а її максимальна концентрація при рН ~ 3. Вище цього рН можна спостерігати утворення форми [CuHL₂]⁺, в якому іон Cu(II) координує дві молекули ліганду. Із підвищенням рН ліганд і координувана молекула води депротонуються, що призводить до формування [CuL₂] і [CuL₂(OH)]⁻ (табл. 3.3, рис. 3.4, Додаток 3: рис. 11).

Як і у випадку еквімолярних розчинів, значення отриманих констант подібні. Стійкість комплексів зростає в розглянутій раніше послідовності:



Це є наслідком індуктивного ефекту, що обумовлений замісником триазольного кільця. Спектри поглинання також демонструють значну подібність до спектрів для еквімолярної системи (Додаток 3: рис. 12). У записаних спектрах ЕПР не відбувається зникнення сигналу, що відповідає формуванню моноядерних комплексів (Додаток 3: рис. 13).

РОЗДІЛ 4. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ІЗ 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

Для отримання монокристалів, придатних для рентгеноструктурного аналізу нами були проведені окремі дослідження, що стосуються впливу неорганічних аніонів на процеси кристалоутворення. З цією метою ми вивчили процеси кристалізації комплексних сполук Cu(II) з похідними 1,2,4-триазолів, беручи в якості вихідних солей купруму(II) сульфат, нітрат та ацетат. На жаль, спроби використання купрум(II) хлориду для отримання монокристалів виявилися невдалими.

Координаційні сполуки **1** та **2** були отримані, виходячи із сульфату купруму(II). Цей неорганічний аніон має порівняно хороші донорні властивості та легко утворює додаткові апікальні містки між металоцентрами (рис. 4.1). Біядерний комплекс **1** був виділений із водного середовища, а тетраядерний – із ДМФА. Існування комплексних форм $[Cu_2L_2]^{2+}$ або $[Cu_2L_3]^+$ узгоджується із проведеними дослідженнями в розчині.

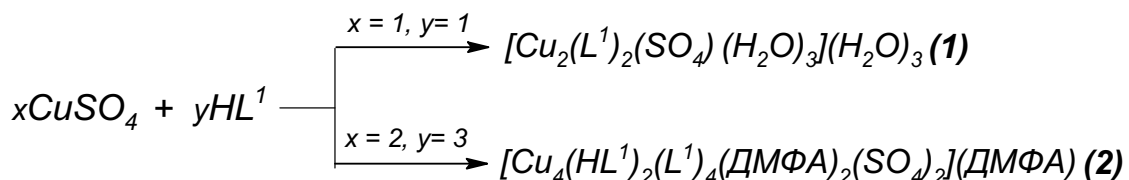


Рисунок 4.1. Схема синтезу комплексів **1** та **2**.

Із купрум(II) ацетатом за різного молярного співвідношення Cu(II):HLⁿ у вигляді монокристалів вдалось отримати два комплекси різної ядерності (**3** та **4**), які підтвердили існування двоядерних форм $[Cu_2L_2(H_2O)_2]^{2+}$ та моноядерних $[CuL_2]$ форм згідно вищеописаних досліджень у розчині (рис. 4.2).

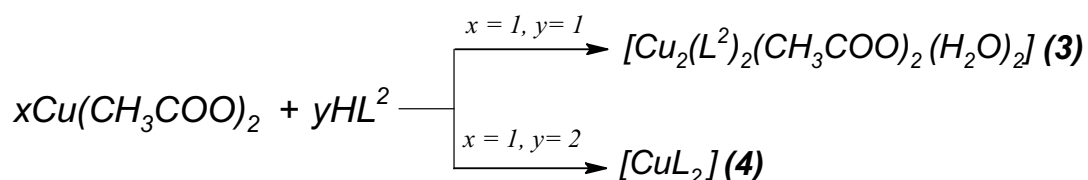


Рисунок 4.2. Схема синтезу комплексів 3 та 4.

Було встановлено, що реакції між купрум(II) нітратом, а також з купрум(II) ацетатом і триазолами HL^{3-7} дають ряд моноядерних і поліядерних комплексів. Отримано та охарактеризовано 14 сполук. Отримані комплекси відрізняються за кольорами та ядерністю, хоча відповідають отриманим розподілам комплексних форм, визначеним на основі потенціометричних даних та мас-спектроскопії.

Внаслідок реакції піридин-триазольних лігандів (HL^{3-7}) з $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (чи $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в мольному співвідношенні 1:1 отримано біядерні комплекси загальної формули $[\text{Cu}_2\text{L}^n_2(\text{NO}_3)_2(\text{ДМФА})_2]$ ($[\text{Cu}_2\text{L}^n_2(\text{OAc})_2(\text{ДМФА})_2]$) (рис. 4.3). Їх утворення узгоджується із присутністю форм $[\text{CuL}^n]^+$ або $[\text{Cu}_2\text{L}^n_2(\text{OH})_2]$ у комплексах вище $\text{pH} = 7$. При мольному співвідношенні $\text{Cu}:\text{HL}=1:3$ були отримані переважно одноядерні сполуки, що підтверджують існування в розчинах форм $[\text{CuL}^n_2]$ і $[\text{CuL}^n_2(\text{OH})]$ згідно вищеописаних досліджень. Ще два отримані комплекси (одноядерний $[\text{CuL}^2_2](\text{H}_2\text{O})_2$ та біядерний $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\text{NO}_3)_2(\text{ДМФА})_2]$) вже були структурно охарактеризовані іншими авторами [CCDC-1054521, 631677].^{182,183}

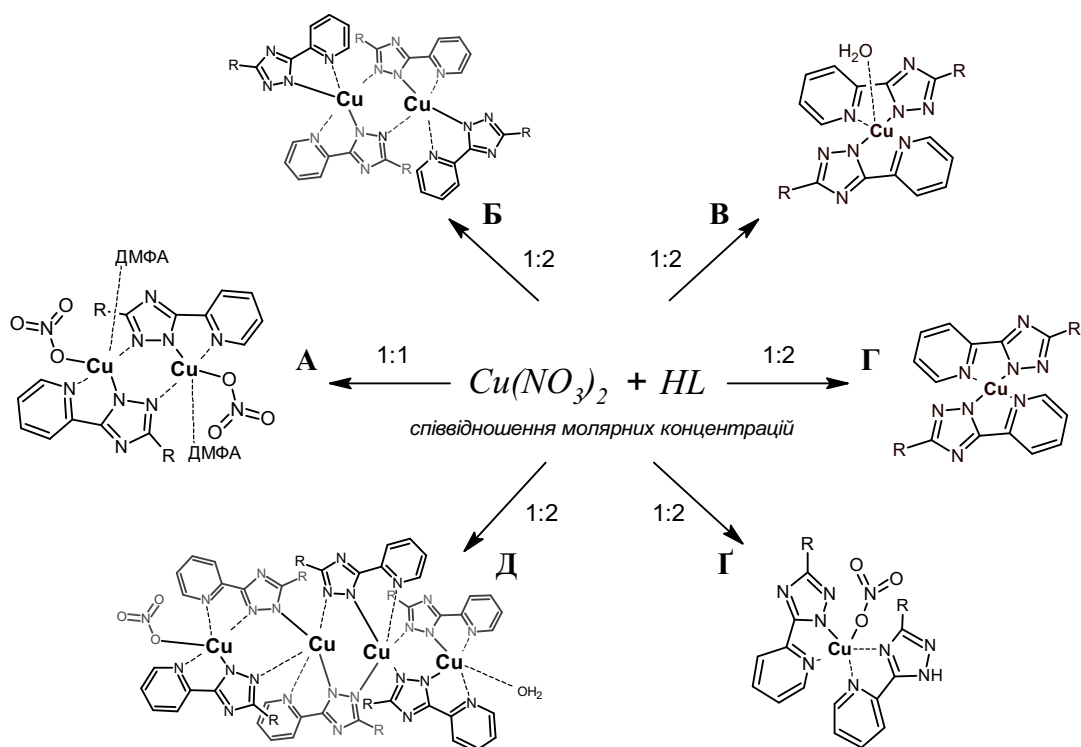


Рисунок 4.3. Схема синтезу комплексів при різному співвідношенні $\text{Cu}:\text{HL} = 1:1$ і $1:3$ та можливі типи координаційних сполук: А) біядерні (5, 8, 12, 17), Б) біядерні (19, 20, 21), В) моноядерні (10, 15), Г) моноядерні (13, 16, 18), Г) моноядерний (6), Д) тетраядерний (14).

Нами було отримано та структурно охарактеризовано чотири координаційні сполуки Купруму(II) із заміщеними 1-(1*H*-1,2,4-триазол-3-іл)метиламінами (22-25) та різними неорганічними аніонами (рис. 4.4).

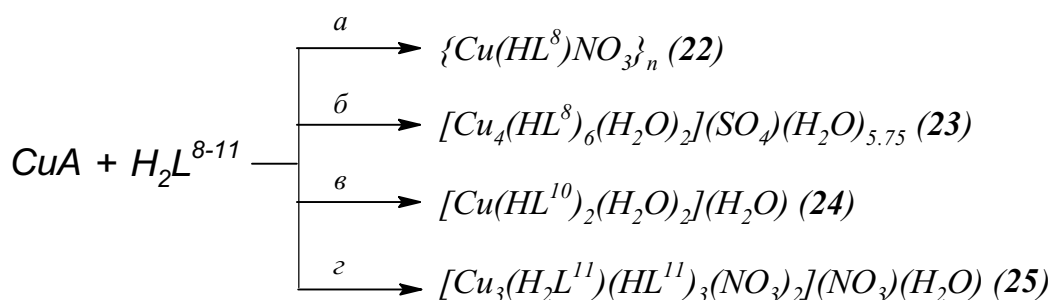


Рисунок 4.4. Схема синтезу комплексів 22 - 25.

Серед метиламін-триазолів із лігандом (H_2L^8) вдалось отримати кристали полімеру та чотириядерного комплексу із солями Купруму(II) нітрат та сульфат, відповідно (рис. 4.4 а, б). У випадку трет-

бутильного замісника в 5-му положенні триазолу був отриманий моноядерний комплекс (рис. 4.4в), незалежно від обраної вихідної солі Купруму(II). Із 1-(5-феніл-1,2,4-триазол-3-іл)- метиламіном та нітратом купруму нам вдалось отримати триядерний комплекс (рис. 4.4г). Методом рентгеноструктурного аналізу було встановлено будову всіх комплексів **22-25**.

Обрана серія лігандів – [1*H*-(5*R*-1,2,4-триазол-3-іл)]-метанолу – не принесла результатів, оскільки не вдалось отримати кристалічного матеріалу для РСА. Гідроксиметильна група виступає полімеризуючим агентом, сприяючи прямо чи опосередковано формуванню гелеподібних розчинів чи золів.¹⁸⁴⁻¹⁸⁶ Маловивчені гідроксометил-1,2,4-триазоли є багатообіцяючими лігандами у дизайні гомохіральных метал-органічних каркасів, які володіють цікавими магнітними властивостями, що робить їх особливо привабливими для подальшого дослідження.¹⁸⁷⁻¹⁸⁹

Серія лігандів із [1*H*-1,2,4-триазол-3-іл]-карбоновими кислотами також не принесла бажаних результатів. Під час проведення реакції ліганди декарбоксілювалися частково чи повністю. В літературі приведено небагато прикладів¹⁹⁰⁻¹⁹² досліджень із лігандами, що містять триазолвмісний фрагмент та карбоксильний замісник, проте наявні дані свідчать, що декарбоксілювання є системним¹⁹³ та очікуваним, що ускладнює отримання речовин із прогнозованою бажаною будовою.^{194,195} Таким чином, отримати у кристалічному стані, придатному для рентгеноструктурного аналізу вдалось лише одну нову сполуку [Cu(C₄H₄N₃O₂)₂(H₂O)₂] (**26**), із лігандом H₂L¹⁴ =5-метил-[1*H*-(1,2,4-триазол-3-іл)]-карбонова кислота (готується до друку, Акта, 2023). Кристали вищенаведеного складу викристалізувались незалежно від складу обраної солі міді (рис. 4.5).

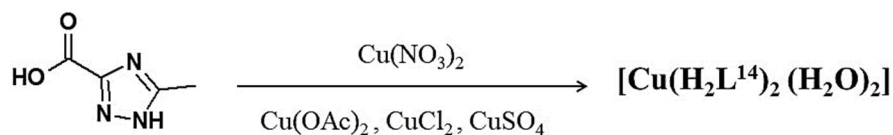


Рисунок 4.5. Схематичне зображення синтезу комплексу **26**.

4.1. Рентгеноструктурне дослідження комплексів Купруму(II) з 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолом (HL¹)

Із найпростішим лігандом, купрум(II) нітратом та купрум(II) сульфатом були отримані наступні сполуки [CCDC-1846901, 1846902] (рис. 4.6):

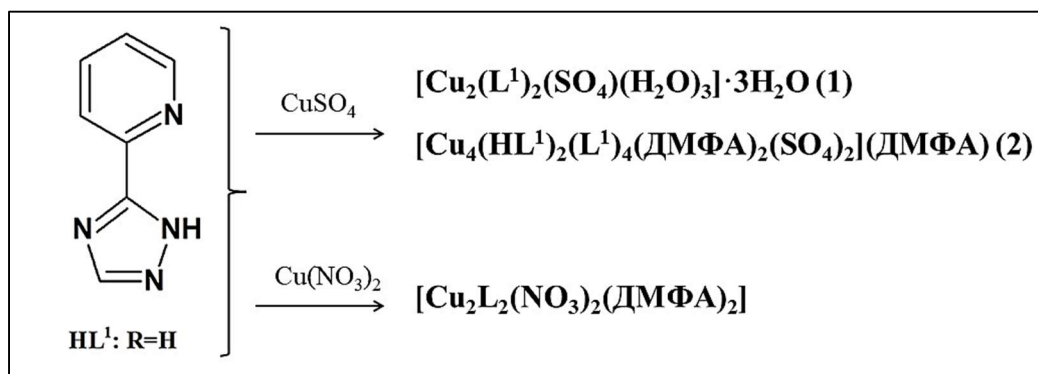


Рисунок 4.6. Склад отриманих комплексів **1** та **2** з лігандом HL¹.

Комплекс $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\text{NO}_3)_2(\text{ДМФА})_2]$ був раніше синтезований і структурно охарактеризований іншими авторами,¹⁸² тому окремий опис його структури не наводиться в даній роботі.

Будова комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**)

Координаційна сполука **1** була отримана при співвідношенні Cu:L = 1:1. Кожний ліганд входить до складу комплексу в депротонованому вигляді і утворює п'ятичленний металоцикл. Триазол кожного з лігандів виконує роль містка між двома металоцентрами, утворюючи шестичленний біядерний фрагмент (рис. 4.7А). У зовнішній сфері знаходяться три молекули води.

В кристалі сполуки **1** дві центросиметрично пов'язані асиметричні одиниці взаємодіють через два водневих зв'язки, утворених

координованою молекулою води O1_w та атомом Оксигену сусідньої групи SO₄²⁻, утворюючи чотирядерний супрамолекулярний асоціат {Cu₂(L¹)₂(SO₄)(H₂O)₃}₂, як показано на рисунку 4.7Б. Аксиальні зв'язки Cu – O3_w та Cu – O3_wⁱ суттєво подовжені порівняно з екваторіальними. Відстані між Cu1⋯Cu1ⁱ, Cu1⋯Cu2ⁱ і Cu2⋯Cu2ⁱ відповідають значенням 6.3474(8), 3.9878(5) та 4.8814(8) Å, відповідно (рис. 4.7 Б).

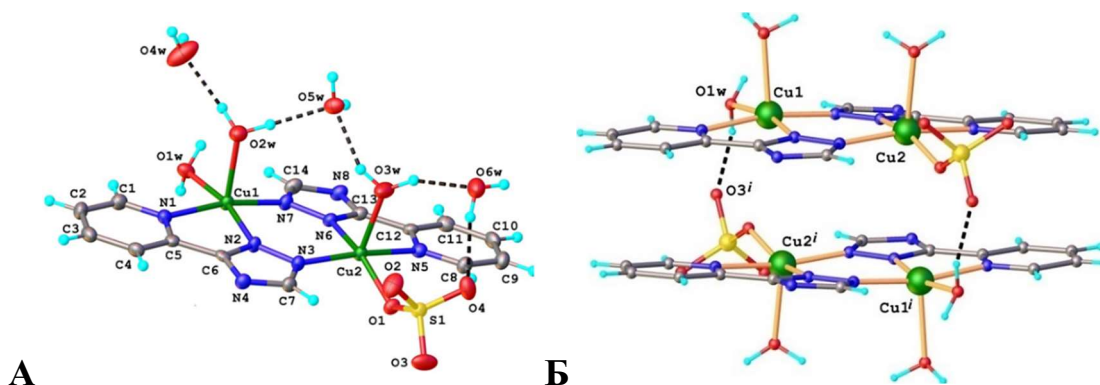


Рисунок 4.7. А) Асиметрична частина структури із схемою маркування атомів; Б) тетрадерна супрамолекулярна одиниця в кристалічній структурі **1** (зовнішньосферні молекули H₂O не показані).

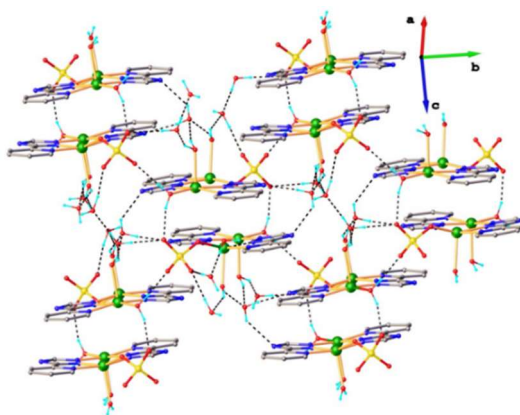


Рисунок 4.8. 3D-супрамолекулярна архітектура комплексу **1**.

Пакування кристалічної структури зумовлене розширеною системою водневих зв'язків, що включає координовані та гостьові молекули води, які формують тривимірну супрамолекулярну архітектуру (рис. 4.8).

Будова комплексу [Cu₄(HL¹)₂(L¹)₄(DMFA)₂(SO₄)₂](DMFA) (**2**)

При зміні стехіометрії співвідношення Cu:L з 1:1 до 2:3 вдалось одержати центросиметричний тетрадерний кластер, з відстанями

$\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}^i$, $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}^i$, $\text{Cu2}\cdots\text{Cu2}^i$, відповідно, 6.492(2), 4.105(1) та 4.835(2) Å (рис. 4.9). Довжини наведених зв'язків близькі до відповідних значень у комплексі **1**, за винятком відстані $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}^i$, що більша на 0.145 Å. Два триазоли виконують роль містка між двома металоцентрами, а сульфат-аніон зв'язує два таких біметалічних фрагменти. Слід зазначити, що в аксіальній площині ліганд координується в протонованій формі 4 положення азоту, а в екваторіальних – в депротонованому вигляді. Таким чином атом Cu1 збільшує координаційне число до 6, створюючи сильно викривлений октаедричний N_5O поліедр.

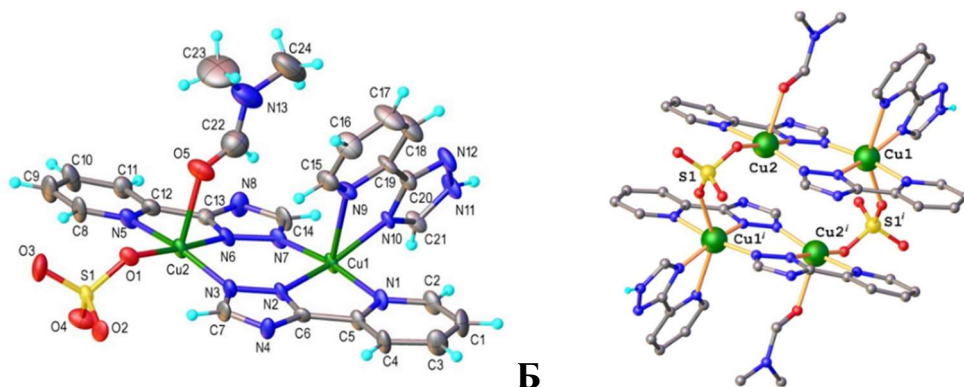


Рисунок 4.9. А) Асиметрична частина структури **2** із схемою маркування атомів, зовнішньосферна молекула ДМФА не показана, Б) чотириядерний кластер в кристалічній структури $[\text{Cu}_4(\text{HL}^1)_2(\text{L}^1)_4(\text{DMFA})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot \text{DMFA}$ (**2**), показано лише NH атоми Гідрогену.

Основний мотив кристалічної структури може бути описаний як упаковка супрамолекулярних полімерних ланцюгів, паралельно трансльованих вздовж кристалографічної вісі c (рис. 4.10). Формування листів здійснюється за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків $\text{N}\cdots\text{O}$ (NH група триазолу та кисень SO_4^{2-} аніону як акцептор протонів).

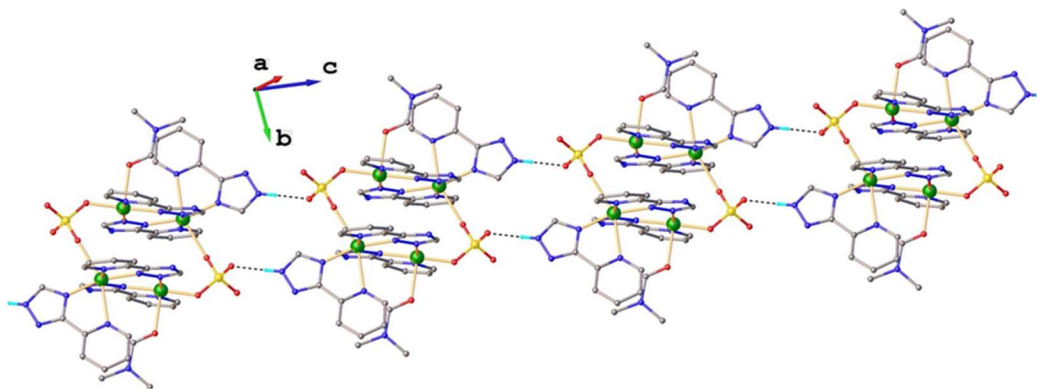


Рисунок 4.10. Зображення супрамолекулярної архітектури в кристалі **2** вздовж вісі *c*.

4.2. Рентгеноструктурне дослідження комплексів Купруму(II) та Феруму(II) із 3-(2-піридил)-5-метил-1,2,4-триазолом (HL²)

Найбільш різноманітні за своїм складом комплекси отримані з HL² наведені на рисунку 4.11. Із лігандом HL² був також отриманий комплекс Феруму(II), детальна характеристика в Розділі 6.

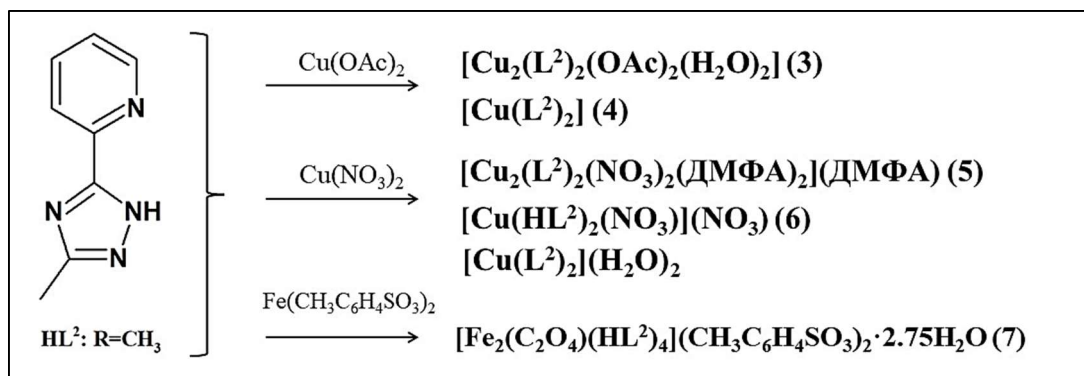


Рисунок 4.11. Склад отриманих комплексів **3-7** з лігандом HL².

Залежно від умов синтезу було виділено як плоскочватратні, так і октаедричні моноядерні комплекси, а також ряд біядерних сполук. За різного молярного співвідношення Cu(II):HL² були синтезовані п'ять комплексів різного складу. Із сіллю Cu(АсО)₂·H₂O отримано біядерний (Cu(II):HL² = 1:1) та моноядерний (Cu(II):HL² = 1:2) комплекси [CCDC-2008470, 2008469]; із Cu(NO₃)₂·5H₂O – були отримані три комплекси, біядерний та два моноядерних. Один з моноядерних комплексів [CuL²₂](H₂O)₂ був структурно охарактеризований [CCDC-31677], тому його розгляд не наведений.¹⁸³ Другий моноядерний комплекс

$[\text{Cu}(\text{HL}^2)_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ (**6**) [CCDC-2173916] був одержаний у водному середовищі при низькому рН і характеризується викривленим тригонально-біпірамідальним координаційним оточенням центрального атому. Через те, що така поширена будова комплексу **6** не становить значної наукової новизни, ми не намагались отримати схожі комплекси із іншими замісниками в триазольному кільці. Кристалічні структури для всіх комплексів нами були встановлені та підтвердили існування біядерних форм $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (**3**, **5**) та моноядерних форм $[\text{CuL}_2]$ (**4**) та $[\text{CuHL}]^{2+}$ (**6**) згідно вищеописаних досліджень у розчинах (див. Розділ 3) [CCDC-2173908].

Із сіллю $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ вдалось отримати біядерний комплекс (**7**) із лігандами у кислотній (недепротонованій) формі (див. Розділ 6).

*Будова комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2(\text{AcO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**3**)*

У кристалічному стані комплекс є нецентросиметричним димером ($\text{Cu1} \cdots \text{Cu1} = 3.976 \text{ \AA}$). Ліганд входить до складу в депротонованому стані. Триазол виконує роль містка між двома металоцентрами. Кожен атом має сильно викривлену квадратно-пірамідальну геометрію N_3O_2 , КЧ = 5. Координація відбувається через три атоми азоту з лігандів в екваторіальній площині, та доповнюється двома атомами О, від молекули H_2O та аніону ацетату AcO^- (рис. 4.12А). Кожен ліганд утворює п'ятичленний і шестичленний металоцикл з різними атомами Купруму. Хоча всі донорні атоми кожного ліганду знаходяться в одній площині, сама молекула комплексу не є пласкою. Атом Оксигену ацетат аніону утворює водневі зв'язки з атомами Гідрогену молекул води від сусідніх молекулам комплексу, що сильно деформує структуру комплексу **3** у порівнянні із звичним площинним каркасом триазолопіридинового фрагменту. Торсійний кут між площинами триазоло-піридинових фрагментів становить $33,1^\circ$ (рис. 4.12Б). Параметр викривлення, розрахований як сума відхилень від 90° для

всіх значень цис-кутів дорівнює 52.0° для кожного з атомів Cu^{2+} ($\angle\text{N4Cu1O1}$, $\angle\text{N4Cu1N1}$, $\angle\text{N1Cu1N2}'$, $\angle\text{N2}'\text{Cu1O1}$, $\angle\text{N4Cu1O3}$, $\angle\text{O3Cu1O1}$, $\angle\text{N2}'\text{Cu1O3}$, $\angle\text{N1Cu1O3}$). Атом Купруму зміщений від основної площини Cu_2N_4 на $0.153(1)$ Å у сторону аксіальної молекули ВОДИ.

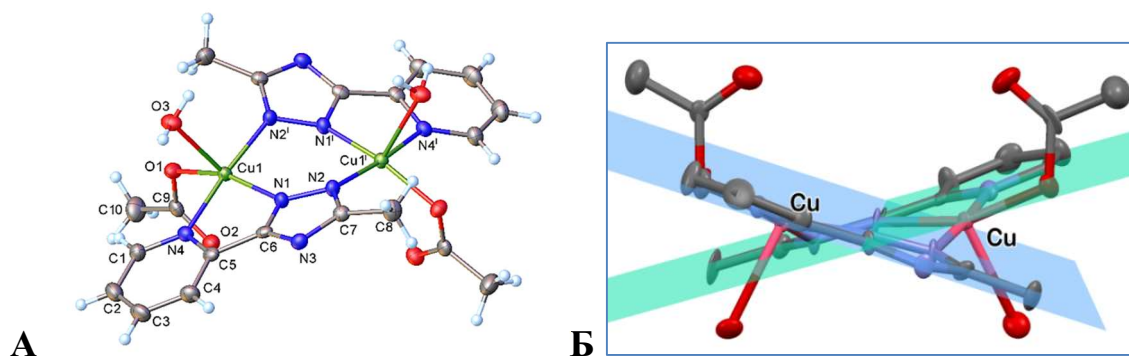


Рисунок 4.12. А) Молекулярна будова комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)(\text{AcO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**3**); Б) схематичне зображення триазоло-піридинових площин в комплексі **3**.

Міжмолекулярна взаємодія, що реалізується $\text{C-H}\cdots\text{O}$, $\text{O-H}\cdots\text{O}$ та $\text{O-H}\cdots\text{N}$ зв'язками, веде до утворення двовимірних супрамолекулярних шарів. Кристалічна структура сформована паралельним упакуванням даних ізольованих 2D шарів (рис. 4.13).

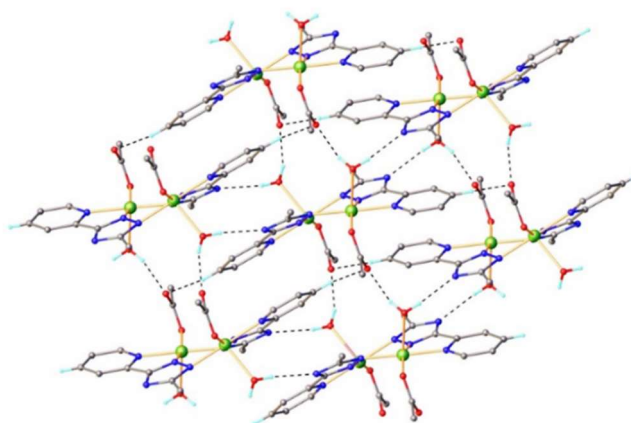


Рисунок 4.13. 3D-супрамолекулярна архітектура комплексу **3**.

Будова комплексу $[Cu(L^2)_2]$ (4)

При взаємодії $Cu(OAc)_2$ з двома еквівалентами HL^2 утворюється моноядерний комплекс складу $Cu(L^2)_2$ з КЧ = 4 (рис. 4.14А). Координаційна сполука має власну симетрію, що визначається особливим положенням атома $Cu(II)$, розташованого в центрі інверсії. Ліганди входять до складу комплексу в депротонованому стані та зв'язуються бідентатно-хелатним способом. Атом Купруму(II) має квадратно-площинне оточення з відстанями $Cu1-N1$ 2.036(3) Å і $Cu1-N2$ 1.946(3) Å. Зв'язок $Cu-N$ піридину (2.022 Å) дещо подовжений у порівнянні з $Cu-N$ триазолу (1.956 Å). Слід також відзначити наявність двох внутрішньомолекулярних водневих зв'язків $C-H \cdots N$, що стабілізує планарну будову комплексної частки.

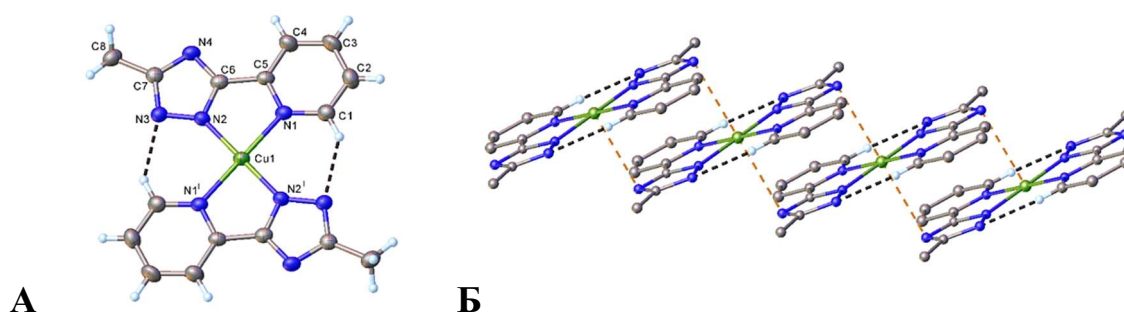


Рисунок 4.14. А) Молекулярна структура комплексу $Cu(HL^2)_2$ із схемою маркування атомів, Б) зображення супрамолекулярної архітектури.

Крім того, атом Купруму(II) додатково координується двома донорними атомами з сусідніх одиниць $[CuL_2]$ ($Cu1-N(1+x, y, z) = 3.106(3)$ Å), що збільшує координаційне оточення до 4+2 з міжметалічної відстанню $Cu \cdots Cu'$ 5.3383(4) Å (рис. 4.14Б). Основний мотив кристалічної структури може бути описаний як паралельна упаковка площинних структур і утворення одновимірної архітектури вздовж кристалографічної вісі a (рис. 4.15)

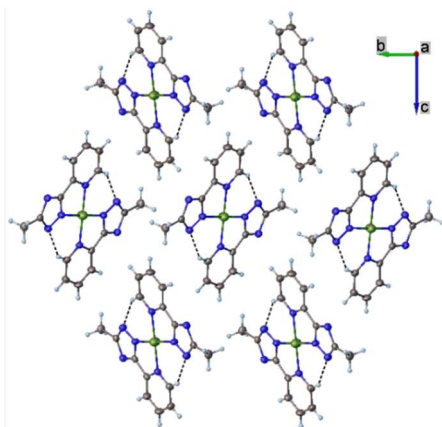


Рисунок 4.15. Зображення упаковки в кристалі комплексу **2** вздовж вісі *a*.

Будова комплексу $[Cu_2(L^2)_2(NO_3)_2(DMF)_2](DMF)$ (**5**)

При взаємодії $Cu(NO_3)_2$ з одним еквівалентом HL^2 утворюється сполука $[Cu_2(L^2)_2(NO_3)_2(DMF)_2](DMF)$ (рис. 4.16). Структура комплексу є центросиметричним димером. Координаційні поліедри атомів Cu мають частково викривлену тригонально-біпірамідальну геометрію, утворену двома іонами L^- в екваторіальних положеннях, та молекулами диметилформаміду і нітрат-аніонами - в аксіальних положеннях.

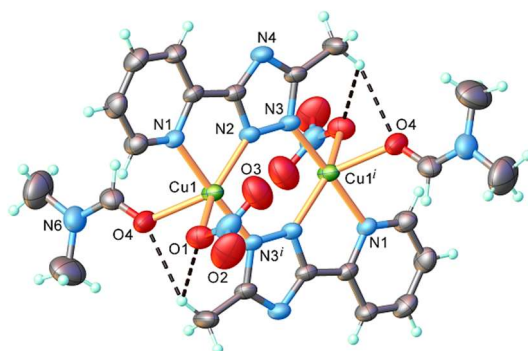


Рисунок 4.16. Молекулярна структура комплексу $Cu_2(L^2)_2(NO_3)_2(DMF)_2$ **2** із схемою маркування атомів, зовнішньосферна молекула ДМФА не показана. Параметри водневих зв'язків:

$C8-H \cdots O1$ [$C8-H$ 0.99 Å, $H \cdots O1$ 2.40(6) Å, $C8 \cdots O1$ 3.071(7) Å, $\angle C8HO1$ 126(4)°]

C8-H---O4 [C8-H 0.98 Å, H···O4 2.56(6) Å, C8···O4 3.184(7) Å, ∠C8HO4 122(4)°]

Ліганд входить до складу комплексу у депротонованій формі, та виконує місткову роль між двома металоцентрами. Кожний з лігандів приймає участь в утворенні п'яти та шестичленних металоциклів з різними атомами Купруму, відстань Cu...Cu = 4.0133(9) Å. Комплекс кристалізується із однією молекулою ДМФА на одну структурну одиницю. Основний мотив кристалічної структури може бути описаний як упаковка супрамолекулярних полімерних ланцюгів, паралельно трансльованих вздовж кристалографічної вісі *b* (рис. 4.17). Формування листів зумовлене розширеною системою водневих зв'язків, що включає координовані молекули нітрат аніону та диметилформаміду.

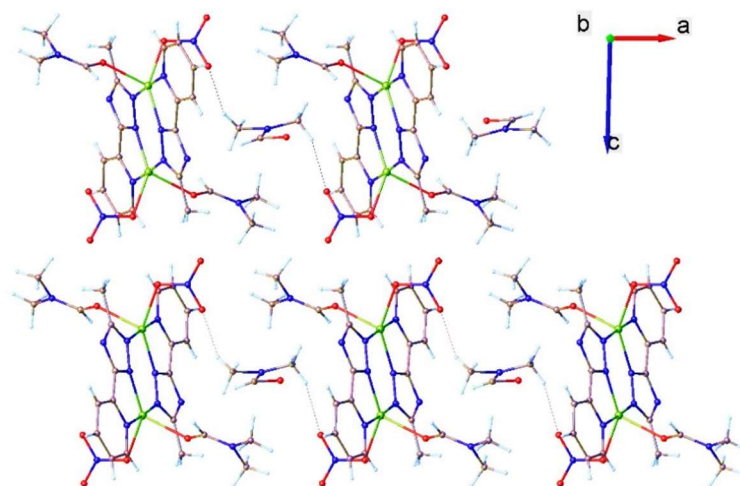


Рисунок 4.17. Зображення упаковки в кристалі комплексу **5** вздовж вісі *b*.

Будова комплексу $[Cu(HL^2)_2(NO_3)](NO_3)$ (**6**)

При взаємодії $Cu(NO_3)_2$ з двома еквівалентами HL^2 за низького рН відбувається утворення комплексу складу $[Cu(HL^2)_2(NO_3)]NO_3$ (**6**). Рентгеноструктурний аналіз показав, що комплекс **6** має іонну кристалічну структуру, побудовану з моноядерних катіонних комплексів $[Cu(L^2)_2NO_3]^+$ і аніонів NO_3^- у співвідношенні 1:1. Вигляд асиметричної одиниці в кристалі зображено на рисунку 4.18А. Атом

Купруму(II) має викривлене тригонально-біпірамідальне оточення N_4O , що створене двома недепротонованими HL^2 та аніоном NO_3^- . Вважається, що аніон нітрату координується монодентатним способом, оскільки відстань $Cu1-O3$ 2.672(3) Å значно довша порівняно з $Cu1-O1$ 2.034(3) Å (рис. 4.18А). Два піридинових атоми Нітрогену та атом Оксигену з нітрат-аніону утворюють екваторіальний набір донорних атомів, тоді як два триазольних атоми азоту координовані в аксіальних положеннях. Встановлено, що комплексні катіони $[Cu(L^2)_2NO_3]^+$ і позасферні аніони NO_3^- пов'язані за допомогою водневих зв'язків між триазольними групами NH та атомів Оксигену NO_3^- аніону. Також спостерігається внутрішньомолекулярний зв'язок $C-H\cdots O$ між групою CH_3 ліганду HL_2 і атомом Оксигену нітрат-іону. У кристалі комплексні катіони та позасферні аніони взаємодіють через систему водневих зв'язків $N-H\cdots O$ і $C-H\cdots O$, утворюючи частково взаємопроникні двовимірні ланцюги (рис. 4.18Б). Кристалічна структура утворена паралельним упакуванням даних ланцюгів у двовимірний супрамолекулярний ансамбль.

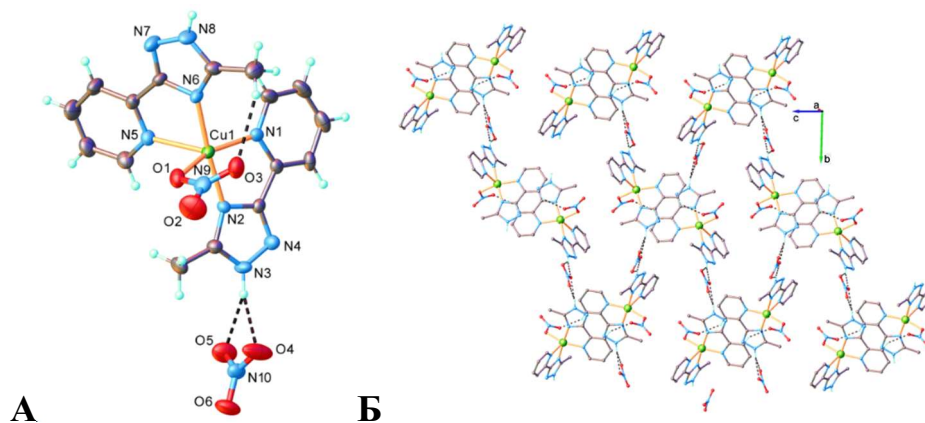


Рисунок 4.18. А) Вигляд асиметричної одиниці в кристалічній структурі $[Cu(HL^2)_2NO_3]NO_3^-$ (6); Б) зображення двовимірної супрамолекулярної структури в кристалі вздовж вісі a . Параметри водневих зв'язків:

$N3-H\cdots O4$ [$N3-H$ 0.88 Å, $H\cdots O4$ 2.31 Å, $N3\cdots O4$ 3.035(5) Å, $\angle N3HO4$ 140.3°];

N3-H---O5 [N3-H 0.88 Å, H···O5 2.09 Å, N3···O5 2.922(4) Å, ∠N3HO5 158.3°]

C4-H---O3 [C4-H 0.95 Å, H···O3 2.32 Å, C4···O3 3.091(5) Å, ∠C4HO3 137.5°].

4.3. Рентгеноструктурне дослідження комплексів Купруму(II) та Феруму (II) із 3-(2-піридил)-5-етил-1,2,4-триазолом (HL³), 3-(2-піридил)-5-ізопропіл-1,2,4-триазолом (HL⁴) та 3-(2-піридил)-5-бензил-1,2,4-триазолом (HL⁷)

Було виявлено, що реакції солей Купруму(II) із триазилами HL³, HL⁴ та HL⁷ ведуть до утворення сполук загальної формули [Cu₂Lⁿ₂(X)₂(ДМФА)₂] (X-координований аніон) для біядерних, та [CuLⁿ₂] – для моноядерних комплексів (рис. 4.19). До того ж, були синтезовані комплекси **19-21** з відповідних сполук **10, 13, 18** шляхом повільної перекристалізації відповідного комплексу в EtOH. Тетраядерний комплекс **14** був отриманий в силу різноманітності природи взаємодії Cu(NO₃)₂ з лігандом HL⁴ [CCDC 2173917]. Із лігандом HL³ був отриманий комплекс Феруму(II) у кристалічному стані, детальна характеристика в Розділі 6.

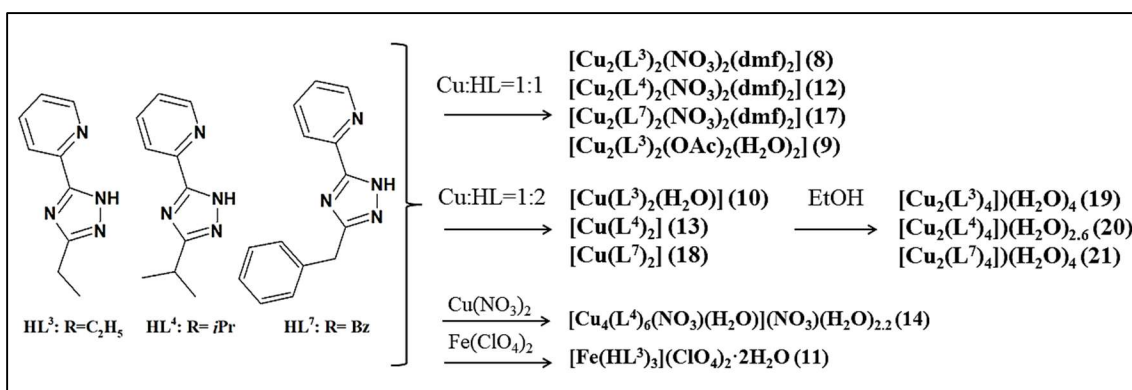


Рисунок 4.19. Склад отриманих комплексів **8-21** з лігандами HL³, HL⁴ та HL⁷.

Будова біядерних комплексів $[Cu_2(L^n)_2(X)(DMFA)_2]$ $n = 3$ (**8**), (**9**); 4
(**12**); 7 (**17**)

Рентгеноструктурний аналіз показав, що нейтральні біядерні сполуки $[Cu_2(L^3)_2(NO_3)_2(DMFA)_2]$, $[Cu_2(L^4)_2(NO_3)_2(DMFA)_2]$, $[Cu_2(L^7)_2(NO_3)_2(DMFA)_2]$, $[Cu_2(L^3)_2(OAc)_2(DMFA)_2]$ утворюють молекулярні структури (рис. 4.20, А-Г) [CCDC 2173909, 217911, 217914]. Молекули мають власний кристалографічний центр інверсії, розташований на середині відстані між атомами металів $Cu1 \cdots Cu1'$. Кристалічна структура сполуки **17** містить дві кристалографічно незалежні, але хімічно ідентичні одиниці (позначені як А, В) в асиметричній частині елементарної комірки. Депротоновані ліганди HL^n ($n = 3, 4, 7$) у структурах **8, 9, 12, 17** зв'язують хелатно-містковим тридентатним способом два атоми Купруму(II) через N_3 -набір донорних атомів. Координаційні поліедри атомів Cu мають частково викривлену тригонально-біпірамідальну геометрію N_3O_2 , що містить три атоми N від двох триазолів, і два атоми Оксигену від молекули ДМФА та аніону OAc^- (для комплексу **9**) чи NO_3^- (для комплексів **8, 12, 17**).

Відстань $Cu1 \cdots Cu1'$ для координаційних сполук **8, 9, 12, 17** дорівнює відповідно 3.9640(7), 4.0159(8), 3.944(1), 3.9875(9) (для молекули А) та 3.9921(9) Å (для молекули В). Комплекси не містять жодних кристалізованих молекул розчинника у зовнішній сфері. Молекули мають внутрішньомолекулярний водневий зв'язок $C-H \cdots O$, який додатково стабілізує структуру (рис. 4.20).

Сполуки **8, 12** та **17** утворюють розширену систему водневих зв'язків між координованими молекулами нітрат-іону та молекулами диметилформаміду (рис. 4.21А-В).

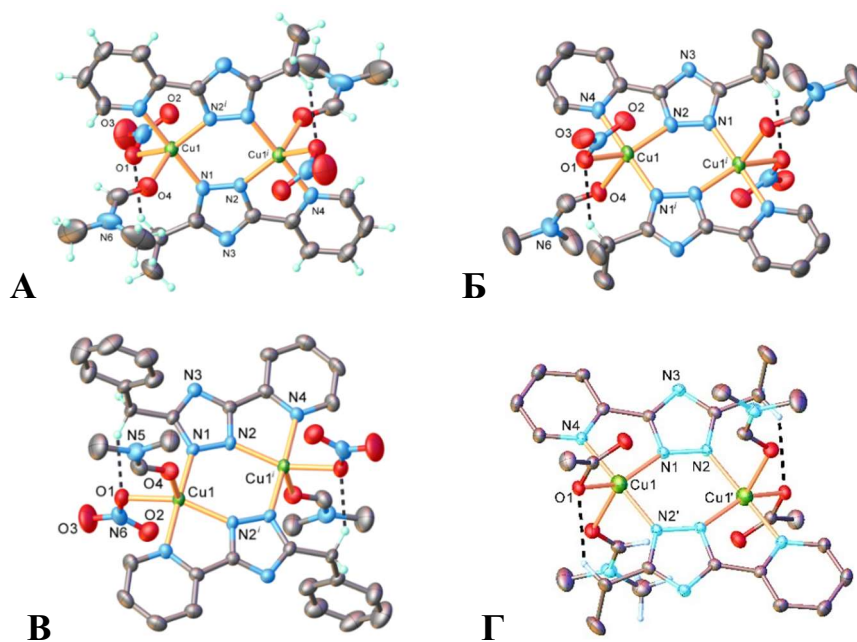


Рисунок 4.20. Молекулярна будова комплексу з позначенням обраних атомів та внутрішньомолекулярних зв'язків: А) $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_2(\text{DMFA})_2]$ (**8**); Б) $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)_2(\text{NO}_3)_2(\text{DMFA})_2]$ (**12**); В) $[\text{Cu}_2(\text{L}^7)_2(\text{NO}_3)_2(\text{DMFA})_2]$ (**17**), молекула А; Г) $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2(\text{OAc})_2(\text{DMFA})_2]$ (**9**). Параметри водневих зв'язків: Для **8**: C8-H---O1 [C8-H 0.97 Å, H···O1 2.33 Å, C8···O1 3.127(4) Å, $\angle\text{C8HO1}$ 139(1)°]; Для **9**: C3-H---O2 [C3-H 0.93 Å, H···O2 2.59 Å, C3···O2 3.513(4) Å, $\angle\text{C3HO2}$ 169.6°]; Для **12**: C8-H---O1 [C8-H 0.98 Å, H···O1 2.35 Å, C8···O1 3.098(5) Å, $\angle\text{C8HO1}$ 132(1)°]; Для **17**: C8A-H---O1A [C8A-H 0.97 Å, H···O1A 2.17 Å, C8A···O1A 3.033(5) Å, $\angle\text{C8AHO1A}$ 148.1°]; C8B-H---O1B [C8B-H 0.97 Å, H···O1B 2.19 Å, C8B···O1B 3.040(5) Å, $\angle\text{C8BHO1B}$ 146.2°].

Молекули комплексу **9** утворюють водневі зв'язки з сусідньою молекулою комплексу між піридиновим кільцем та ацетат іоном (рис. 4.21Г). Основний мотив кристалічної структури для всіх сполук може бути описаний як упаковка супрамолекулярних полімерних

ланцюгів, паралельно трансльованих вздовж кристалографічної вісі a (для комплексів **8**, **17**), або вісі b (для комплексів **9**, **12**).

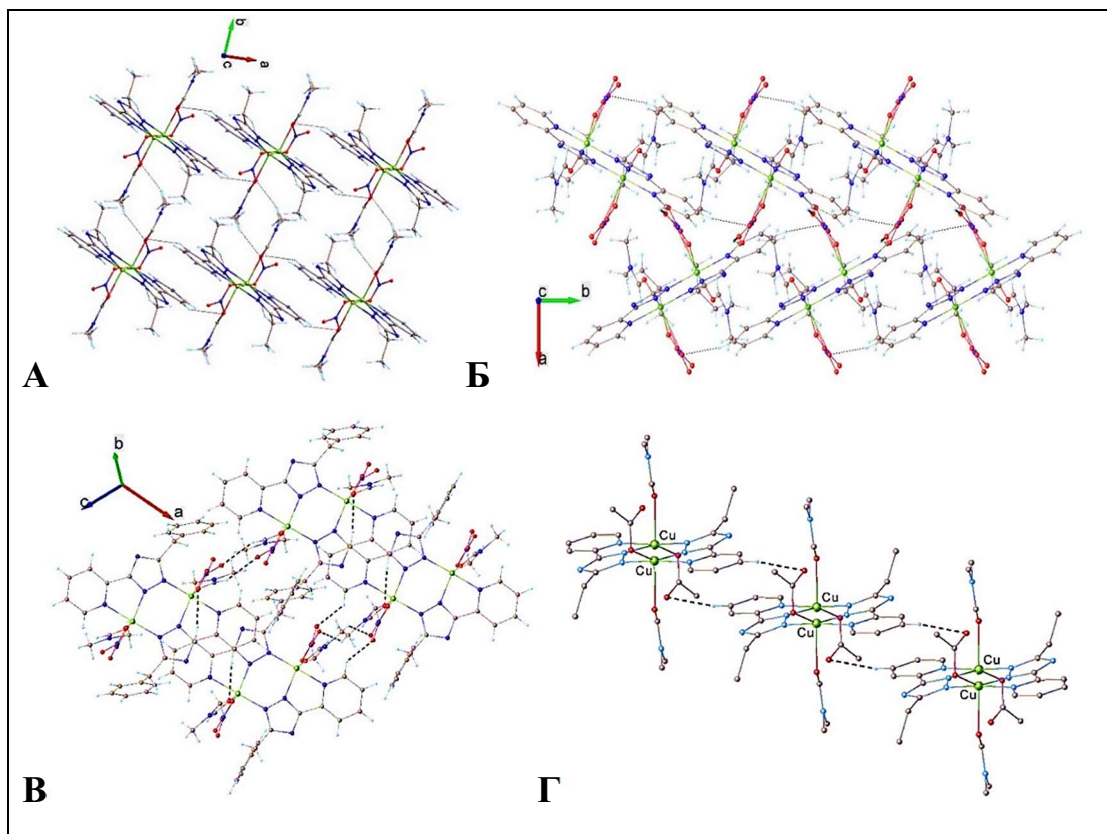


Рисунок 4.21. Зображення двовимірної супрамолекулярної структури в кристалі:

А) $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2(\text{NO}_3)_2(\text{DMFA})_2]$ (**8**); Б) $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)_2(\text{NO}_3)_2(\text{DMFA})_2]$ (**12**), В) $[\text{Cu}_2(\text{L}^7)_2(\text{NO}_3)_2(\text{DMFA})_2]$ (**17**), Г) $[\text{Cu}_2(\text{L}^3)_2(\text{OAc})_2(\text{DMFA})_2]$ (**9**),
 Параметри водневого зв'язку: $\text{C3-H}\cdots\text{O2}$ [C3-H 0.93 Å, $\text{H}\cdots\text{O2}(1-x, 1-y, 1-z)$ 2.59 Å, $\text{C3}\cdots\text{O2}$ 3.513(4) Å, $\angle\text{C3NO2}$ 169.6°.

Будова моноядерних комплексів $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2]$ (**10**), $[\text{Cu}(\text{L}^7)_2]$ (**18**)

Нами були одержані сполуки в кристалічному вигляді, що відповідають моноядерним структурам $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**10**), $[\text{Cu}(\text{L}^4)_2]$ (**13**) і $[\text{Cu}(\text{L}^7)_2]$ (**18**). Розрахована структура **13** мала великий R-фактор, проте згідно отриманих даних, структура **13** схожа із структурами **3** та **18**, і може бути змодельована відповідно до загальної формули $\text{Cu}(\text{L}^4)_2$. Проведений порошковий дифракційний аналіз (pxrd) для комплексу **13** (Додаток 2) підтвердив відповідність дифрактограмі порошкового

зразку **13** до раніше опублікованого ізоструктурного комплексу $[\text{PdL}^4_2]$.¹⁹⁶

Моноядерні комплекси $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**10**) і $[\text{Cu}(\text{L}^7)_2]$ (**18**) складаються із однієї молекулярної асиметричної одиниці без співкристалізованих молекул розчинника в зовнішній сфері (рис. 4.22) [CCDC 2173910, 2173915]. Комплексна частка **10** має точкову симетрію C_i , де атом Купруму знаходиться в центрі інверсії. Атом $\text{Cu}(\text{II})$ має квадратно-площинне оточення CuN_4 в комплексі **18** та квадратно-пірамідальну геометрію N_4O в комплексі **10** з довжиною зв'язку $\text{Cu}-\text{O}_{1w}$ 2.322(2) Å. Слід також відзначити наявність двох внутрішньомолекулярних водневих зв'язків $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$, що стабілізує планарну конформацію координаційного вузла.

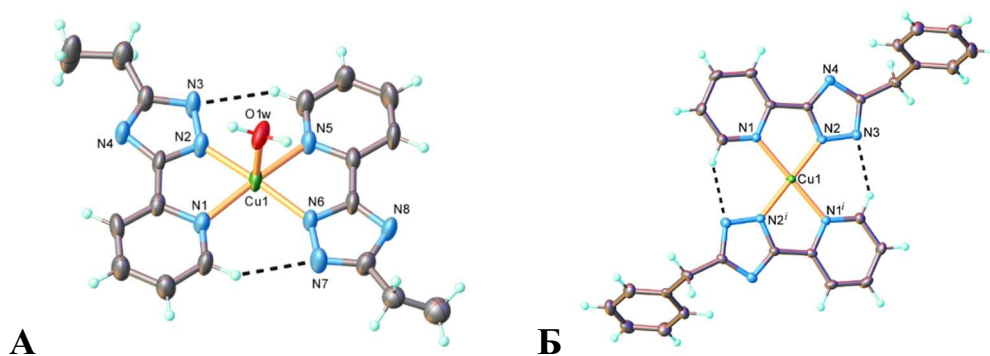


Рисунок. 4.22. Молекулярна будова комплексу з позначенням обраних атомів та внутрішньомолекулярним зв'язком: А) $[\text{Cu}(\text{L}^3)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**10**), Б) $[\text{Cu}(\text{L}^7)_2]$ (**18**). Параметри водневих зв'язків:

Для **10**: $\text{C}1-\text{H}\cdots\text{N}7$ [$\text{C}1-\text{H}$ 0.93 Å, $\text{H}\cdots\text{N}7$ 2.39 Å, $\text{C}1\cdots\text{N}7$ 3.177(6) Å, $\angle\text{C}1\text{HN}7$ 142.8°];

$\text{C}10-\text{H}\cdots\text{N}3$ [$\text{C}10-\text{H}$ 0.93 Å, $\text{H}\cdots\text{N}3$ 2.36 Å, $\text{C}10\cdots\text{N}3$ 3.146(7) Å, $\angle\text{C}10\text{HN}3$ 142.3°];

Для **18**: $\text{C}1-\text{H}\cdots\text{N}3$ [$\text{C}1-\text{H}$ 0.95 Å, $\text{H}\cdots\text{N}3$ 2.31 Å, $\text{C}1\cdots\text{N}3$ 3.123(3) Å, $\angle\text{C}1\text{HN}3$ 143.3°].

У кристалі (**10**) упаковка здійснюється за рахунок $\pi-\pi$ зв'язку між піридиновими кільцями триазолу та міжмолекулярних водневих зв'язків $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ між координованою молекулою води та атомом

Нітрогену триазолу (рис. 4.23А). Зв'язок π - π між сусідніми піридиновими кільцями зумовлений близькою відстанню між центрами молекул.

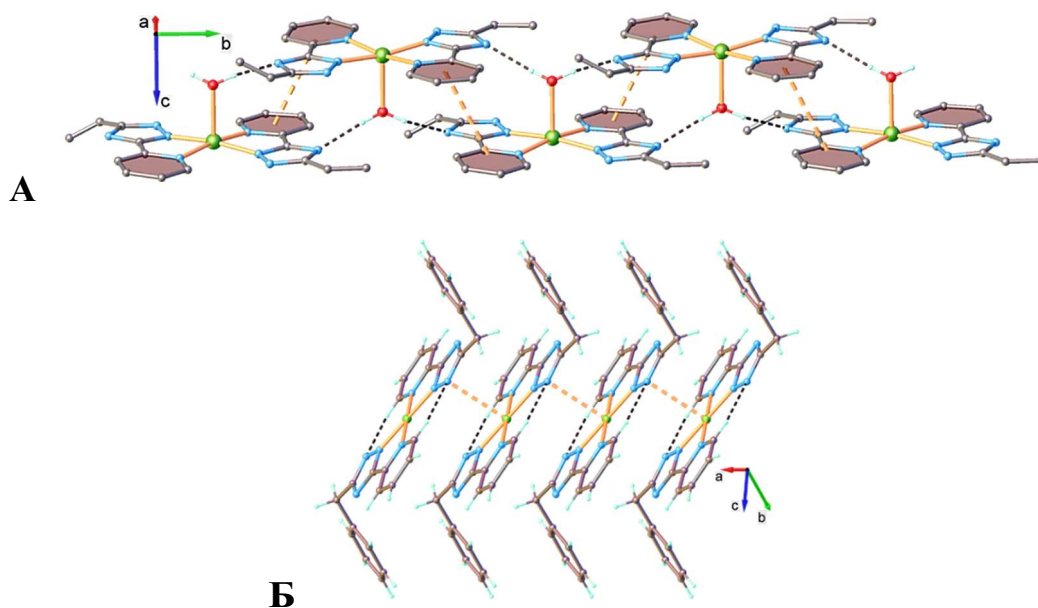


Рисунок. 4.23. Зображення 1D супрамолекулярної структури: А) в кристалі **10**, Б) в кристалі **18**. Cu---N' контакти та π - π стекінг позначені оранжевою штрих-лінією.

У кристалі **18** кожен атом Купруму(II) додатково зв'язується з атомом Нітрогену сусідньої молекули $[\text{Cu}(\text{L}^7)_2]$, $\text{Cu1-N}^i = 3.152(2) \text{ \AA}$. Основний мотив кристалічної структури може бути описаний як паралельна упаковка площинних структур з утворенням одновимірної супрамолекулярної архітектури (рис. 4.23Б).

*Будова біядерних комплексів $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)_4]$ (**20**), $[\text{Cu}_2(\text{L}^7)_4]$ (**21**)*

Нами були отримані три комплекси біядерної будови $\{\text{Cu}_2(\text{L}^3)_4\}$ (**19**), $\{\text{Cu}_2(\text{L}^4)_4\}$ (**20**), та $\{\text{Cu}_2(\text{L}^7)_4\}$ (**21**). Методом рентгеноструктурного аналізу вдалось охарактеризувати сполуки **20**, **21** [CCDC 2173918, 2173919] (сполука **19** має великий R-фактор, тому окремо охарактеризована не буде в роботі). Кристали сполук **20** та **21** побудовані з біядерного фрагменту та сольватованих молекул води із співвідношенням 1:2.63, 1:4, відповідно.

Кристалічна структура сполуки **20** демонструє наявність двох кристалографічно незалежних, але хімічно ідентичних одиниць (позначених як молекули А і В) в асиметричній частині елементарної комірки. Сполуки **20** і **21** мають подібну біядерну структуру (рис. 4.24), де кожен атом Купруму(II) координований двома піридин-триазольними лігандами бідентатно-хелатним способом та утворюють містковий зв'язок за рахунок монодентатно координованого третього ліганду, утворюючи координаційне оточення N₅ -викривлену тригонально-біпіраміду.

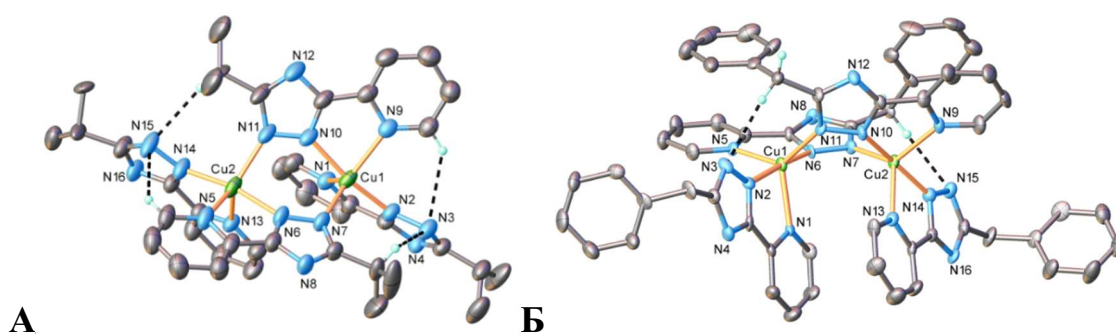


Рисунок 4.24. Молекулярна будова комплексу з позначенням обраних атомів та внутрішньомолекулярним зв'язком А) $[\text{Cu}_2(\text{L}^4)_4](\text{H}_2\text{O})_{2.6}$, молекула **A (20)**, Б) $[\text{Cu}_2(\text{L}^7)_4](\text{H}_2\text{O})_4$ (**21**). Параметри водневих зв'язків: Для **20**: C28A-H---N15A [C28A-H 0.98 Å, H···N15A 2.27 Å, C28A···N15A 3.22(3) Å, $\angle\text{C28AHN15A}$ 161.7°]; C28B-H---N15B [C28B-H 0.98 Å, H···N15B 2.49 Å, C28B···N15B 3.36(1) Å, $\angle\text{C28BHN15B}$ 148.5°]; C21A-H---N3A [C21A-H 0.93 Å, H···N3A 2.67 Å, C21A···N3A 3.429(7) Å, $\angle\text{C21AHN3A}$ 139.5°; C21B-H---N3B [C21B-H 0.93 Å, H···N3B 2.57 Å, C21B···N3B 3.347(6) Å, $\angle\text{C21BHN3B}$ 140.8°]; Для **21**: C22-H---N15 [C23A-H 0.99 Å, H···N15 2.55 Å, C22···N15 3.41(1) Å, $\angle\text{C22AHN15}$ 145.2°; C36-H---N3 [C36A-H 0.99 Å, H···N3 2.47 Å, C36···N3 3.35(1) Å, $\angle\text{C36AHN3}$ 148.1°].

Відстань між атомами Cu1...Cu1' становить 3.8496(8) (для молекули **A**) і 3.8131(6) Å (для молекули **B**) і 3.744(1) Å для сполук **20**

і **21** відповідно. Наявність внутрішньомолекулярних водневих зв'язків C-H \cdots N стабілізує викривлену конформацію молекули.

Будова тетраядерного комплексу



Методом РСА встановлено, що асиметрична частина елементарної комірки **14** містить один чотириядерний катіонний кластер $[Cu_4(L^4)_6(NO_3)(H_2O)]^+$, один зовнішньосферний нітрат-аніон і 2,2 сольватованих молекули води. Структура чотириядерного кластеру показана на рисунку 4.25. Катіонний комплекс включає чотири іони Cu^{2+} , де кожна пара атомів металу зв'язана двома піридин-триазольними депротонованими лігандами. Кожен ліганд координується тридентатно-містковим способом через піридиновий і триазольні атоми N. Два периферійних атоми Cu1 і Cu4 мають викривлене тетрагонально-пірамідальне оточення.

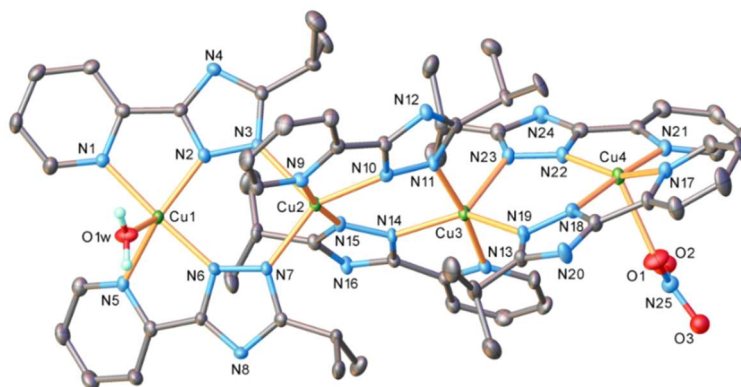


Рисунок. 4.25. Молекулярна будова кластеру $[Cu_4(L^4)_6(NO_3)(H_2O)]^+$.

Атоми Гідрогену не наведені. Параметри водневих зв'язків:

O1_w-H---O2 [O1_w-H 0.85 Å, H \cdots O2 1.92 Å, O1_w \cdots O2 2.758(5) Å, \angle O1_wHO2 167.3°];

O1_w-H---O3 [O1_w-H 0.85 Å, H \cdots O3 2.37 Å, O1_w \cdots O3 3.020(5) Å, \angle O1_wHO3 133.6°];

O1_w-H---N8 [O1_w-H 0.85 Å, H \cdots N8 2.10 Å, O1_w \cdots N8 2.947(5) Å, \angle O1_wHN8 173.1°].

В основній площині знаходяться чотири атоми Нітрогену, а аксіальні координаційні центри займають аніон NO_3^- (для Cu4) і молекула води (для Cu1). Поліедрами атомів Cu2 і Cu3 є тригональний пірамідальний багатогранник N_5 , утворений п'ятьма атомами Нітрогену з лігандів. Основний мотив упаковки характеризується як одновимірна архітектура, що проходить уздовж вісі *a* (рис. 4.26). Утворення цих супрамолекулярних агрегатів зумовлене наявністю численних водневих зв'язків, утворених молекулами води, координованими і зовнішньосферними аніонами NO_3^- , а також N4 атомами триазолів.

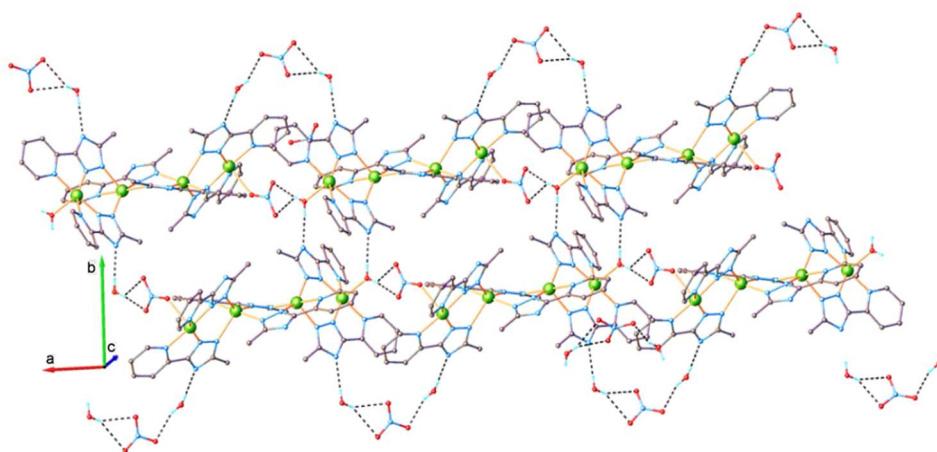


Рисунок. 4.26. Зображення 1D супрамолекулярної структури в кристалі 14.

4.4. Рентгеноструктурне дослідження комплексів Купруму(II) із 3-(2-піридил)-5-*трет*-бутил-1,2,4-триазолом (HL⁵) та 3-(2-піридил)-5-феніл-1,2,4-триазолом (HL⁶)

З лігандами, де замісник у 5 положенні – *трет*-бутил та феніл, вдалось отримати лише моноядерну кристалічну структуру, що пояснюється стеричними та електронними факторами, що створює велика алкільна група чи додаткове ароматичне кільце [CCDC 2173912, 2173913] (рис. 4.27). Акцепторні властивості ароматичних похідних

триазолу полегшують депротонування ліганду, що сприяє утворенню лише одного типу комплексу за різних умов.

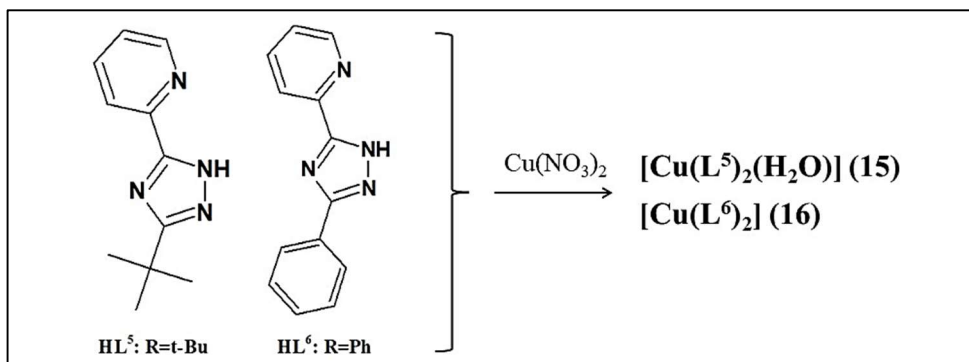


Рисунок 4.27. Склад отриманих комплексів **15**, **16** з лігандами HL⁵, HL⁶, відповідно.

Слід зазначити, що зміна співвідношення реагентів чи використання різних солей Купруму(II) не змінює стехіометричний склад із зазначеними лігандами, утворюючи лише моноядерні комплекси [Cu(L⁵)₂(H₂O)] (**15**) і [Cu(L⁶)₂] (**16**).

Обидва моноядерні комплекси (**15** і **16**) являють собою молекулярні асиметричні частки, схожі за будовою з комплексами **10** та **18**, відповідно (рис. 4.28). Ліганди виконують однакову координаційну функцію, зв'язуючи бідентатним способом атом Купруму через атоми N₁ піридину та N₂ триазолу, утворюючи п'ятичленний металоцикл. Атом Купруму(II) має квадратно-площинну координацію CuN₄ для комплексу **16** та квадратно-пірамідальну геометрію N₄O для **15** з довжиною зв'язку Cu1-O1w 2.289(4) Å. Наявність двох внутрішньомолекулярних водневих зв'язків C-H...N стабілізує планарну конформацію.

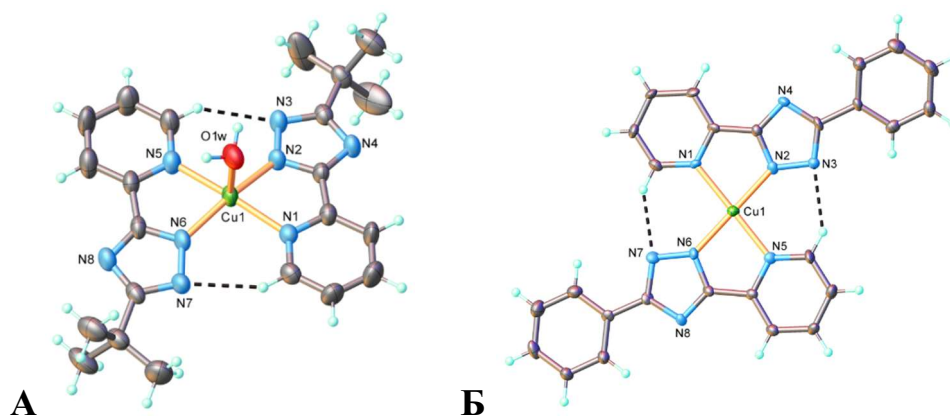


Рисунок. 4.28. Молекулярна будова комплексу з позначенням обраних атомів та внутрішньомолекулярним зв'язком: А) $[\text{Cu}(\text{L}^5)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (**15**), Б) $[\text{Cu}(\text{L}^6)_2]$ (**16**). Параметри водневих зв'язків:

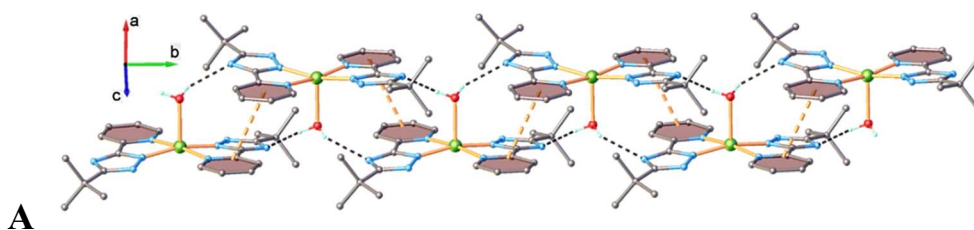
Для **15**: C1-H---N7 [C1-H 0.93 Å, H···N7 2.38 Å, C1···N7 3.162(7) Å, $\angle\text{C1HN7}$ 141.0°];

C12-H---N3 [C12-H 0.93 Å, H···N3 2.36 Å, C12···N3 3.146(7) Å, $\angle\text{C12HN3}$ 142.3°];

Для **16**: C1-H---N7 [C1-H 0.93 Å, H···N7 2.34 Å, C1···N7 3.11(1) Å, $\angle\text{C1HN7}$ 140.3°];

C14-H---N3 [C14-H 0.93 Å, H···N3 2.37 Å, C14···N3 3.15(1) Å, $\angle\text{C14HN3}$ 142.0°].

У кристалі сполуки **15** упаковка молекул відбувається за рахунок π - π зв'язку між піридиновими кільцями та міжмолекулярних водневих зв'язків O-H···O між координованою молекулою води та атомом Нітрогену триазолу (рис. 4.29А). Зв'язок між сусідніми піридиновими кільцями зумовлений близькою відстанню між центрами молекул. Основний мотив кристалічної структури - це одновимірні супрамолекулярні ланцюги вздовж кристалографічної вісі *b*.



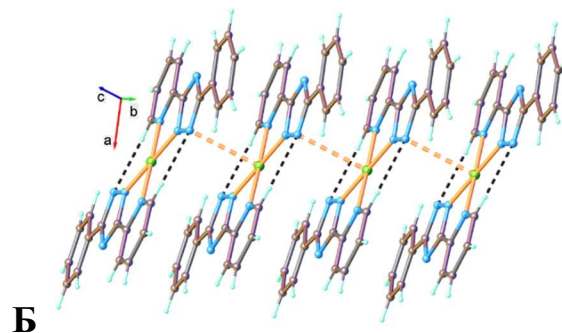


Рисунок. 4.29. Зображення 1D супрамолекулярної структури А) в кристалі **15**; Б) в кристалі **16**. Cu---N' контакти та π - π стекінг позначені оранжевою штрих-лінією.

У кристалі **16** кожен іон Cu(II) додатково координується з донорним атомом Нітрогену сусідньої молекули $[\text{Cu}(\text{L}^6)_2]$, $\text{Cu1-N}^i = 3.011(7) \text{ \AA}$. Кристалічна структура може бути описана як паралельна упаковка площинних структур з утворенням одновимірної супрамолекулярної архітектури (рис. 4.29Б).

Геометричні параметри органічних фрагментів комплексів **3**, **16** та **18**, що знаходяться в екваторіальній площині у вищезазначених комплексах, практично не відрізняються.

4.5. Рентгеноструктурне дослідження комплексів Купруму(II) з 1-(5R-1,2,4-триазол-3-іл)- метиламінами ($\text{H}_2\text{L}^{8-11}$)

*Будова комплексу $\{\text{Cu}(\text{HL}^8)(\text{NO}_3)\}_{\text{пл}}$ (**22**)*

Полімерний каркас сполуки **22** складається з асиметричної частини, що включає катіон Купруму(II), депротонований ліганд та нітрат аніон (рис. 4.30А) [CCDC 2238153]. Координаційний поліедр для атомів Купруму - N_4O - викривлена квадратна-піраміда, що утворена чотирма атомами N від трьох різних лігандів та атомом O від нітрат-іона. При цьому кожен ліганд виконує тетрадентатну функцію для зв'язування трьох атомів $\{\text{Cu}^{2+}\}_3$ з міжметальними відстаннями $4.041(7) \text{ \AA}$, $6.2309(6) \text{ \AA}$ та $5.9894(5) \text{ \AA}$.

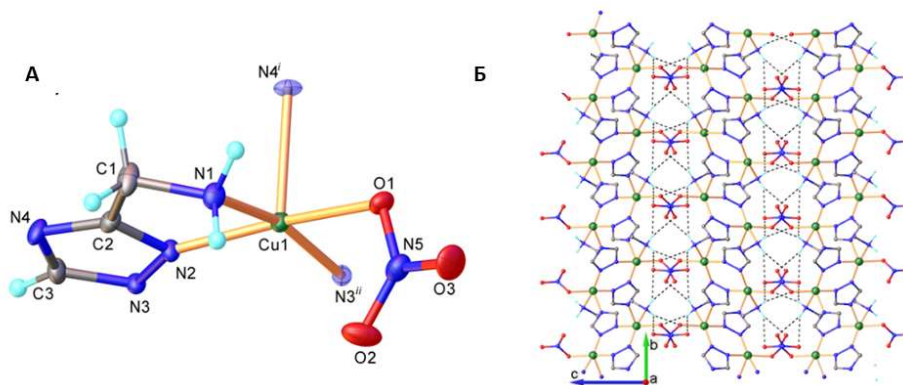


Рисунок 4.30. А) Асиметрична частина комплексу **22** з позначенням атомів; Б) двовимірне зображення супрамолекулярної архітектури із виділеним міжмолекулярним водневим зв'язком.

Основний мотив кристалічної структури може бути описаний як супрамолекулярна тривимірна структура, яка реалізується за рахунок численних міжмолекулярних водневих зв'язків N-H \cdots O4 (Рис. 4.30 Б).

Будова комплексу $[Cu_4(HL^8)_6(H_2O)_2](SO_4)(H_2O)_{5.75}$ (**23**)

Сполук **23** являє собою тетраядерний комплекс типу «метелик», з відстанями між центральними атомами Cu1 \cdots Cu2, Cu2 \cdots Cu3, Cu3 \cdots Cu4 відповідно 3.974, 4.004 та 3.998 Å. (рис. 4.31) [CCDC 2238157]. Структура складається з асиметричної частини, одного зовнішньосферного сульфат-аніону та 5.75 сольватованих молекули води.

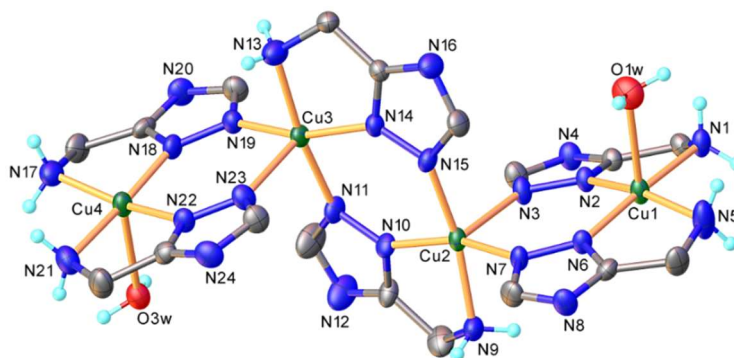


Рисунок 4.31. Молекулярна будова комплексу **23** з позначенням обраних атомів.

Шість депротонованих триазолів виконують роль містка між металоцентрами, зв'язуючи чотири атоми Купруму. Координаційні

поліедри представляють собою тетрагональну піраміду, де центральні атоми Cu²⁺, Cu³⁺ мають {CuN₅}-геометрію, що забезпечується п'ятьма атомами азоту від чотирьох лігандів (рис. 4.31). Термінальні атоми металу мають {CuN₄O}-геометрію, яка утворюється бідентатно хелатним способом двома лігандами в екваторіальній площині, та доповнюється атомом Оксигену молекули води.

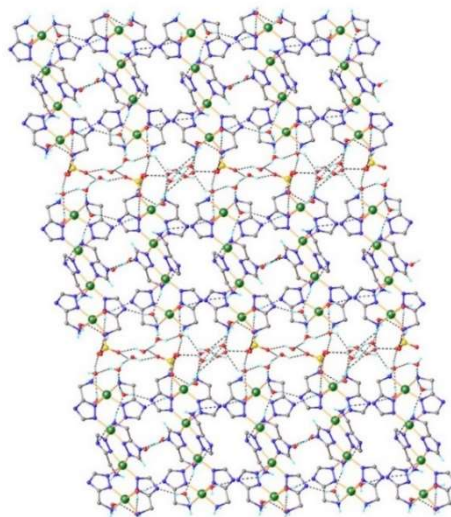


Рисунок. 4.32. Зображення 3D супрамолекулярної структури в кристалі **23**.

У зовнішній сфері знаходиться сольватована молекула сульфат-аніону. Супрамолекулярний ансамбль утворює тривимірну архітектурну структуру, яка реалізується за рахунок численних міжмолекулярних водневих зв'язків (рис. 4.32).

*Будова комплексу $[Cu(HL^{10})_2(H_2O)_2](H_2O)$ (**24**)*

Кристалічна структура координаційної сполуки **24** утворена однією нейтральною асиметричною одиницею $[Cu(HL^{10})_2(H_2O)_2]$ та співкристалізованою молекулою води в зовнішній сфері [CCDC 2238158]. Комплексна молекула **24** має точкову симетрію *C_i*, де атом міді знаходиться в центрі інверсії (рис. 4.33). Дві молекули лігандів в депротонованій формі створюють координаційне оточення CuN₄ в екваторіальній площині, та дві координовані молекули води

доповнюють координаційне число міді до 6, забезпечуючи октаедричне оточення центрального атома з відстанями для Cu1-O1_w = 2.677(3) Å.

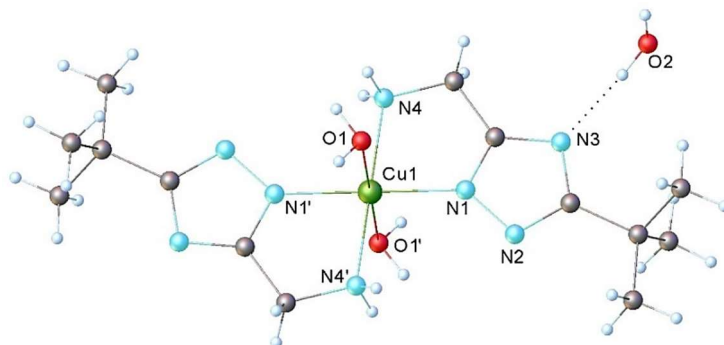


Рисунок 4.33. Молекулярна будова комплексу **24** з позначенням обраних атомів.

Довжини зв'язків Cu-N1 та Cu-N4 складають 1.937(2) і 2.047(3) Å, відповідно. Слід також відзначити наявність водневих зв'язків O-H \cdots N між сольватованими молекулами води та атому N триазолів (рис. 4.34 А).

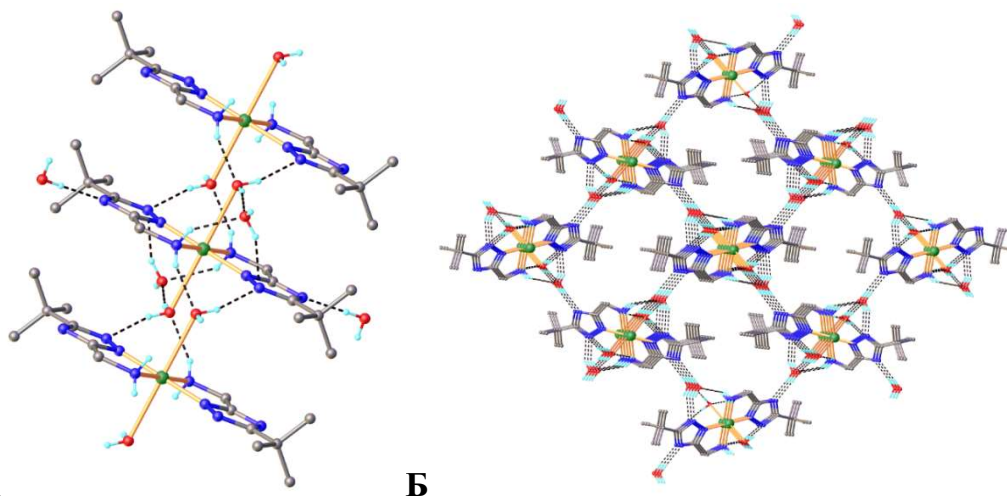


Рисунок 4.33. А) Зображення водневих зв'язків сполуки **24**, Б) супрамолекулярна архітектура комплексу. Параметри водневих зв'язків:

N1-H_A---O1_w [N1-H 0.79(4) Å, H \cdots O1 2.27(4) Å, N1 \cdots O1 3.016(4) Å, \angle N1HO1 157(3) $^\circ$];

N1-H_B---O2_w [N1-H 0.89(4) Å, H \cdots O2 2.21(4) Å, N1 \cdots O2 2.998(4) Å, \angle C12HN3 148(4) $^\circ$].

Кристалічна структура реалізується паралельним упакуванням площинних структур з утворенням супрамолекулярної архітектури, що виникає за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків (рис. 4.34Б).

Будова комплексу $[Cu_3(H_2L^{II})(HL^{II})_3(NO_3)_2](NO_3)(H_2O)$ (25)

Координаційна сполука складається з асиметричного триядерного катіону, нітрат-аніону та співкристалізованої молекули води у зовнішній сфері (довжини зв'язків Cu1...Cu2, Cu2...Cu3 складають 3.855 і 3.865 Å, відповідно) (рис. 4.35 А) [CCDC 2238156]. Асиметрична частина складається із трьох атомів Купруму, двох координованих нітрат аніонів, та місткових лігандів – трьох депротонованих і одного недепротонованого триазолу, де триазоли координуються тридентатним способом.

В молекулі шість позитивних зарядів від трьох атомів Cu^{2+} зрівнянні шістьма негативними зарядами від трьох депротонованих лігандів та трьох нітрат аніонів. Електронна густина атому протону розподілена рівноцінно між N8, N16. Координаційний поліедр центрального атома Cu2 має тетрагональну $\{CuN_4\}$ -геометрію, що забезпечується чотирма атомами азоту триазолів.

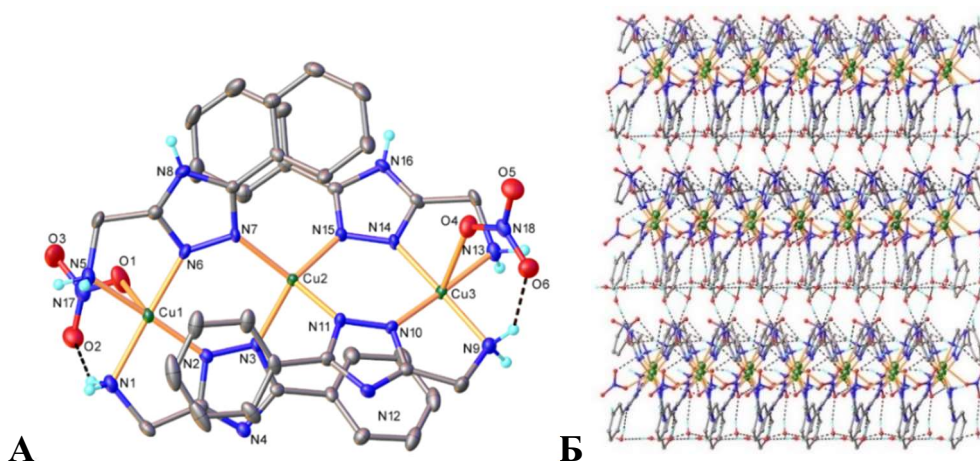


Рисунок 4.35. А) Молекулярна будова асиметричної частини $[Cu_3(HL^2)(L^2)_3(NO_3)_2]^+$ комплексу. Б) Зображення 3D супрамолекулярної структури в кристалі **25**.

Натомість координація периферійних атомів Купруму доповнена атомом Оксигену від нітрату, збільшуючи координаційне число до 5 (рис. 4.35 А) (Cu1-O1 2.423(4) Å та Cu3-O4 2.448(4) Å). Супрамолекулярний ансамбль утворює тривимірну структуру, що виникає за рахунок міжмолекулярних нековалентних та водневих зв'язків (рис. 4.35Б).

4.6. Рентгеноструктурне дослідження комплексів Купруму(II) з (5-метил-1,2,4-триазол-3-іл)-карбоною кислотою $[\text{Cu}(\text{HL}^{14})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (26)

Кристалічна будова комплексу **26** формується за рахунок однієї молекулярної асиметричної одиниці (без співкристалізованих часток/молекул в зовнішній сфері). Комплексна молекула **26** має точкову симетрію C_i , де атом міді знаходиться в центрі інверсії (рис. 4.36 А). Два молекули ліганду бідентатно координують іон Cu^{2+} , створюючи координаційне тетрагональне оточення N_2O_2 в екваторіальній площині, $\text{Cu1-O1} = 1.9991(16)$ Å, $\text{Cu1-N1} = 1.9603(15)$ Å. Дві координовані молекули води доповнюють координаційне число купруму до 6, створюючи викривлене октаедричне оточення з відстанями для $\text{Cu1-O1}_w = 2.5407(11)$ Å.

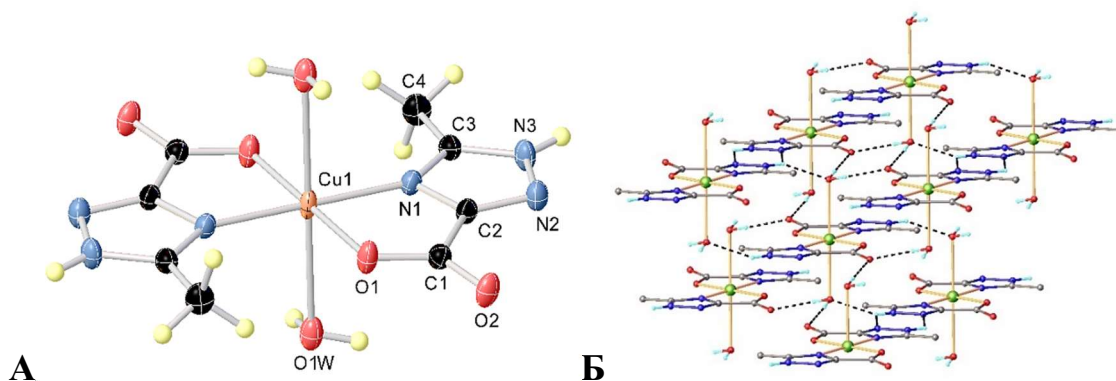


Рисунок 4.36. А) молекулярна структура комплексу **26**, Б) 3D-супрамолекулярна структура.

У кристалі **26** упаковка відбувається за рахунок численних міжмолекулярних водневих зв'язків $O-H\cdots O$ та $N-H\cdots O$ між координованими молекулами води як донору протонів та атомом Нітрогену триазолу (рис. 4.36 Б). Основний мотив може бути описаний як тривимірний супрамолекулярний ансамбль.

РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТНИХ ТА КАТАЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК КУПРУМУ(II)

5.1. Магнетохімічні дослідження координаційних сполук

Багатоядерні координаційні сполуки Купруму із 1,2,4-триазолами були досліджені з точки зору їх магнітних властивостей. Серед комплексів, до складу яких входять ліганди із хелатуючим замісником піридином – 3-(2-піридил)-1,2,4-триазол (HL^1) та 3-(2-піридил)-5-метил-1,2,4-триазол (HL^2) – цікаві характеристики мають три сполуки: $Cu_2(L^1)_2(SO_4)(H_2O)_3$ (1), $Cu_4(HL^1)_2(L^1)_4(DMF)_2(SO_4)_2$ (2), $[Cu_2(L^2)_2(OAc)_2(H_2O)_2]$ (3). Із лігандами ряду метиламінів – 1-(1,2,4-триазол-3-іл)-метиламін (H_2L^8) та 1-(5-феніл-1,2,4-триазол-3-іл)-метиламін (H_2L^{11}) – були досліджені наступні три комплекси: $\{Cu(L^8)NO_3\}_n$ (22), $[Cu_4(HL^8)_6(H_2O)_2](SO_4)$ (23) та $[Cu_3(H_2L^{11})(HL^{11})_3(NO_3)_2](NO_3)(H_2O)$ (25). Перш ніж приступити до магнітної та каталітичної характеристики, сполуки були охарактеризовані методом дифракційного аналізу за кімнатної температури (Додаток 2). Отримані дифрактограми добре узгоджуються з результатами, змодельованими для монокристалів, що вказує на чистоту синтезованих зразків та їх відповідність даним РСА. Відмінності в інтенсивності можуть бути пов'язані з різною орієнтацією зразків кристалічного порошку. Аналіз магнітних даних проводився шляхом підбору теплових коливань $\chi_M T(T)$ і $\chi_M(T)$.

Магнітні властивості комплексу $Cu_2(L^1)_2(SO_4)(H_2O)_3$ (1)

На графіку, що зображений на рис. 5.1А для комплексу 1 спостерігається поступовий зріст кривої $\chi_M T$ із підвищенням температури. Відносно невеликий ріст кривої близько нуля порівняно з прикладеним полем спостерігається на рисунку 5.1Б. Це пов'язано з тим, що парамагнітні матеріали мають постійну малу позитивну

магнітну сприйнятливість, що незначно зростає при прикладанні магнітного поля, спричинене вирівнюванням магнітних диполів.¹⁹⁷

При кімнатній температурі сполука має значення $\chi_{\text{M}}T$ 0.89 $\text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mole}^{-1}$, що вище очікуваного значення $\chi_{\text{M}}T$ ($0.75 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mole}^{-1}$) для двох іонів, які не взаємодіють один з одним ($S = 1/2$, $g = 2.0$). Це обумовлено характерно високим значенням g фактору для іонів Cu(II) $= 2.05\text{-}2.25$.^{198,199}

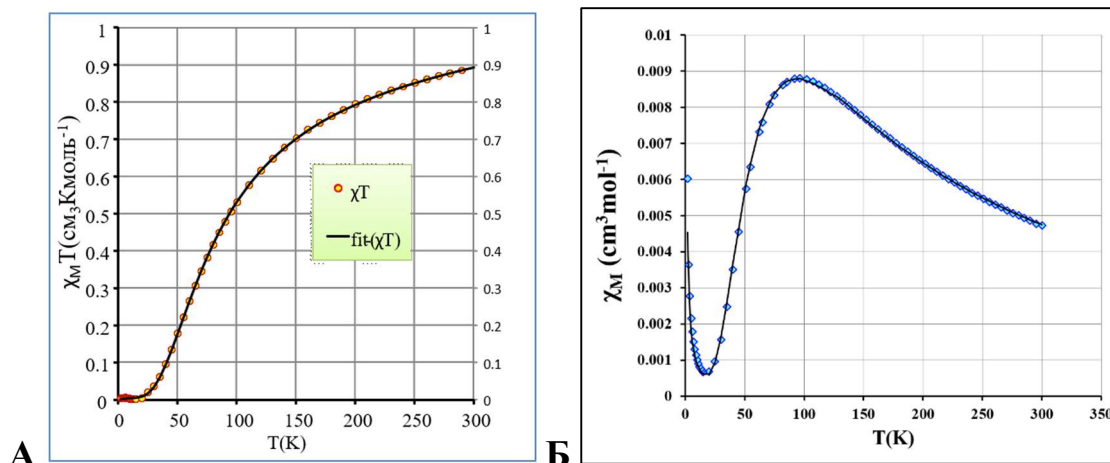


Рисунок 5.1. Графік температурної залежності для комплексу **1**: А) від відносної магнітної сприйнятливості, Б) від молярної магнітної сприйнятливості.

Із зниженням температури, крива продовжує спадати і $\chi_{\text{M}}T$ в кінці досягає нульового значення при $T = 20$ К. Така поведінка вказує на наявність антиферромагнітної взаємодії в **1**.²⁰⁰ Згідно даних рентгенівського дослідження, комплекс має біядерну структуру (див. Розділ 4), в якій магнітна взаємодія здійснюється через два місткових триазольних ліганди. Тому магнітну поведінку комплексу **1** було проінтерпретовано за допомогою рівняння ізотропного спінового гамільтоніана (5.1):

$$\hat{H} = -2J_1 \vec{S}_1 \vec{S}_2 + \mu_B (g_1 \vec{S}_1 + g_2 \vec{S}_2) B \quad (5.1)$$

де J_1 – параметр обмінної взаємодії, $S_1 = S_2 = 1/2$ - спіни, та $g_1 = g_2 = g$ - g фактори для Cu1 та Cu2 , відповідно. Процедура моделювання призводить до гарної узгодженості між експериментальними даними та

обчисленою кривою. В результаті були отримані наступні параметри $J_1 = -52.41 \text{ см}^{-1}$, $\rho = 0.0014(6)$, $g_1 = g_2 = 2.25$.

Магнітні властивості комплексу $\text{Cu}_4(\text{HL}^1)_2(\text{L}^1)_4(\text{ДМФА})_2(\text{SO}_4)_2$ (2)

Подібна до **1** антиферромагнітна взаємодія була визначена в тетраядерному комплексі **2**. За кімнатної температури, значення $\chi_{\text{M}}T$ становить $1.31 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, що узгоджується з присутністю чотирьох іонів Cu^{II} (d^9 , $S = 1/2$) в комплексі. Із зниженням температури значення сприйнятливості зменшується і при 2К має значення близьке до нуля $0.0020 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ (рис. 5.2). Виходячи із чотирьохядерної будови комплексу, магнітну взаємодію можна описати двома параметрами магнітного обміну: J_1 та J_2 . Подібно до комплексу **1**, J_1 -параметр відповідає взаємодії Cu -іонів через місткові триазольні ліганди. Другий J_2 -параметр характеризує магнітну взаємодію через місткові сульфат іони. Рівняння спінового гамільтоніану (5.2), яке описує магнітну взаємодію в тетраядерному кластері **2** може бути представлено як:

$$\hat{H} = -2J_1(\vec{S}_1\vec{S}_2 + \vec{S}_3\vec{S}_4) - 2J_2(\vec{S}_1\vec{S}_3 + \vec{S}_2\vec{S}_4) + \sum_{i=1}^4 \mu_B g_i \vec{S}_i B \quad (5.2)$$

Інтерпретація магнетохімічної поведінки із використанням рівняння (5.2) привела до наступних параметрів: $J_1 = -53.10 \text{ см}^{-1}$, $J_2 = -0.14 \text{ см}^{-1}$, $g_1 = g_2 = g_3 = g_4 = 2.12$, $\rho (S=1/2) = 0.024$.

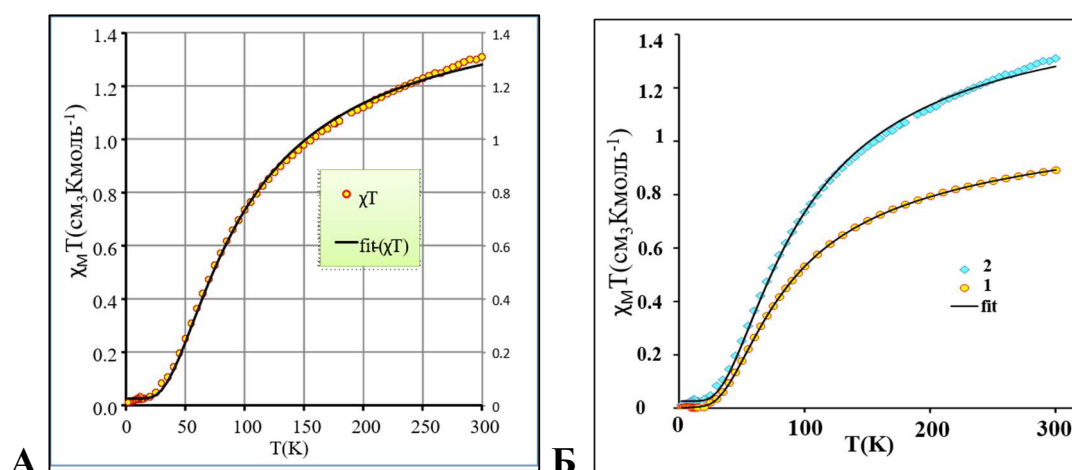


Рисунок 5.2. Графік температурної залежності відносної молярної магнітної сприйнятливості А) для комплексу **2**; Б) для комплексів **1** і

2.

Магнітні властивості комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**3**)

На графіку температурної залежності магнітної сприйнятливості для комплексу **3** спостерігається поступовий ріст кривої χ_{MT} із підвищенням температури (рис. 5.3). За кімнатної температури сполука має значення $\chi_{\text{MT}} = 0.74 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, що близько до очікуваного значення χ_{MT} ($0.75 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$) для двох іонів, що не взаємодіють один з одним ($S = 1/2$, $g = 2.0$). Із зниженням температури, крива χ_{MT} продовжує спадати і в кінці досягає нуля при $T = 20 \text{ К}$. Такий характер температурної залежності вказує на наявність антиферомагнітної взаємодії в **3**. Згідно даних РСА, комплекс $\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ має біядерну структуру, в якій магнітна взаємодія здійснюється через два місткових триазольних ліганди.

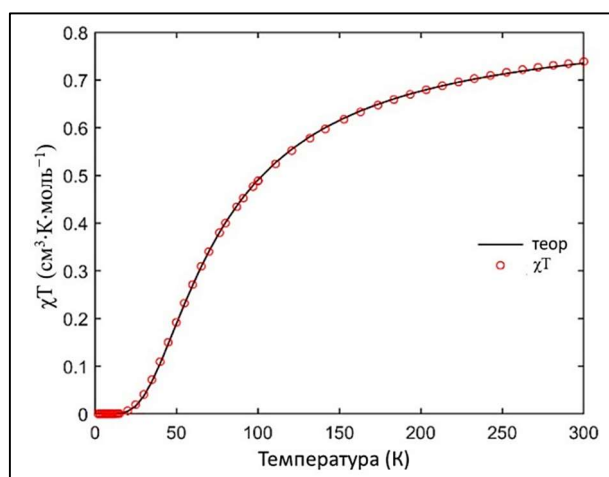


Рисунок 5.3. Графік температурної залежності відносної магнітної сприйнятливості для комплексу **3**.

Магнітні властивості сполуки **3** можна проаналізувати за допомогою класичного рівняння Бліні-Бауерса ($H = -2JS_1S_2$, $S_1 = S_2 = 1/2$):

$$\chi_d(T) = \frac{2Ng^2\beta^2}{k_B T} * \frac{1}{3 + e^{-2J/k_B T}} \quad (5.3)$$

де N – число Авогадро, β – магнітний момент, k_B – константа Больцмана, та g – фактор Ланде для біядерного Cu_2 комплексу, J_1 – параметр обмінної взаємодії між парамагнітними іонами. Процедура моделювання призводить до гарної узгодженості між

експериментальними даними та обчисленою кривою (рис. 5.3). Обробка експериментальних значень за рівнянням 5.3 дозволила розрахувати параметри $J_1 = -46.88(6) \text{ см}^{-1}$, $\rho = 0.003(1)$, $g = 2.12(1)$.

Слабкий антиферромагнітний зв'язок ($J \sim -50 \text{ см}^{-1}$) для всіх комплексів зумовлений тим, що р-орбіталі двох донорних атомів Нітрогену депротонованого несиметричного ліганду 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолу ефективно зв'язуються з $d(x^2-y^2)$ магнітними орбіталями Cu(II) центрів у планарному шестичленному $(\text{Cu}-\text{N}_{\text{trz}}-\text{N}_{\text{trz}})_2$ кільці. Інші сполуки з подвійним зв'язком 1,2,4-тризолу мають схожі значення J , тоді як сильніший зв'язок спостерігається в системах, що містять симетричні біс(бідентатні) ліганди.²⁰¹

Магнітні властивості комплексів $\{\text{Cu}(L^8)\text{NO}_3\}_n$ (22)

$[\text{Cu}_4(\text{HL}^8)_6(\text{H}_2\text{O})_2](\text{SO}_4)$ (23), $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{L}^{11})(\text{HL}^{11})_3(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$ (25)

Для комплексів з 1-(1,2,4-триазол-3-іл)-метиламінами була визначена антиферромагнітна взаємодія, подібна до триазолів із піридином як замісником у 5 положенні. На рисунку 5.4 зображені криві температурної залежності для комплексів (22, 23 і 25), де спостерігається поступовий ріст кривих χ_{MT} із підвищенням температури, що свідчить про їх антиферромагнітну поведінку.

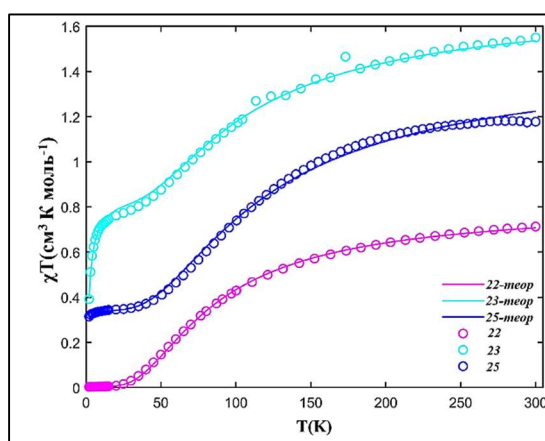


Рисунок 5.4. Графік температурної залежності відносної магнітної сприйнятливості для комплексів 22, 23 та 25. Суцільна лінія відповідає найкращому теоретичному значенню до розрахованої моделі магнітної поведінки.

Магнітні властивості для комплексної сполуки **22** можна інтерпретувати за допомогою біядерної моделі, припускаючи, що структура полімеру складається з біядерних фрагментів (див. рис. 5.5).

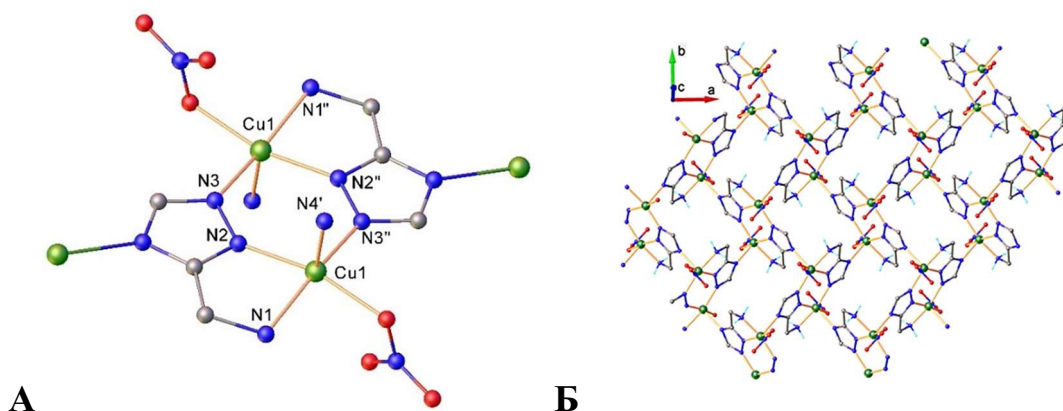


Рисунок 5.5. Біядерний фрагмент в координаційному полімері **22**. А) Репрезентація димерної одиниці в полімерній сполуці; Б) загальний вид супрамолекулярної структури вздовж вісі *c*.

Кожен такий фрагмент являє собою два іони купруму, зв'язані двома містковими триазолами, де координаційне оточення Cu(II) доповнюється атомом N4 сусідніх молекул ($\text{Cu1-N4}^{ii}=2.226(3) \text{ \AA}$). Враховуючи, що відстань Cu-N у фрагменті набагато менша, ніж відстань між димерними частками, у першому наближенні можна прийняти, що магнітний обмін у координаційній сполуці у відбувається між двома атомами Купруму з чотирма коротшими зв'язками ($\text{Cu1-N2} = 1.985(3) \text{ \AA}$, $\text{Cu1-N3}' = 1.968(3) \text{ \AA}$). Таким чином, характер магнітної взаємодії можна описати двома параметрами магнітного обміну: J_1 та J_2 , де J_1 –параметр, що відповідає взаємодії Cu-іонів через місткові триазольні ліганди. Другий J_2 –параметр характеризує магнітну взаємодію між біядерними фрагментами.

За кімнатної температури сполука має значення $\chi_{\text{M}}T = 0.713 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, що близько до очікуваного значення $\chi_{\text{M}}T$ ($0.75 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$) для двох іонів, що не взаємодіють один з одним ($S = \frac{1}{2}$, $g = 2.0$). Із зниженням температури, крива $\chi_{\text{M}}T$ продовжує спадати і в кінці досягає нуля при $T = 20 \text{ К}$, що вказує на наявність

антиферромагнітної взаємодії ($S = 0$). Магнітні властивості сполуки **22** можна проаналізувати за допомогою класичного рівняння Бліні-Бауерса ($H = -2JS_1S_2$, $S_1 = S_2 = 1/2$) (5.4):

$$\chi(T) = \frac{Ng^2\beta^2}{k_B T} * \frac{1}{3 + e^{-2J/k_B T}} \quad (5.4)$$

Процедура моделювання призводить до гарної узгодженості між експериментальними даними та обчисленою кривою. В результаті були отримані наступні параметри: $J_1 = -53.5(2) \text{ см}^{-1}$, $g = 2.11(2)$, $J_2 = 0.016(2) \text{ см}^{-1}$.

Характер кривої залежності $\chi_{\text{МТ}}$ зі зміною температури для тетраядерного комплексу **23** зображено на рисунку 5.4. За кімнатної температури, значення $\chi_{\text{МТ}}$ становить $1.551 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, що є трохи вищим ніж очікуване ($1.5 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$) для чотирьох іонів Cu^{2+} (d^9 , $S = 1/2$), що не взаємодіють між собою. Це пов'язано із високим g фактором, характерним для іонів Cu^{2+} ($g=2.05-2.25$). Із зниженням температури до 40К, значення сприйнятливості поступово зменшується, із раптовою зміною нахилу кривої при зменшенні до 10К, та досягаючи значення магнітної сприйнятливості $0.392 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 2К (рис. 5.4). Така поведінка кривої свідчить про переважаючу присутність антиферромагнітної взаємодії в основному стані для комплексу **23**. Оскільки чотириядерна структура є лінійною, магнітну взаємодію можна описати двома параметрами магнітного обміну: J_1 та J_2 , де J_1 -параметр відповідає характеру взаємодії $\text{Cu}1\text{-Cu}2$ та $\text{Cu}3\text{-Cu}4$, а параметр J_2 – магнітній взаємодії атомів $\text{Cu}2\text{-Cu}3$. Рівняння спінового гамільтоніану (5.5), який описує магнітну взаємодію в тетраядерному кластері **23** може бути представлено як:

$$\hat{H} = -2J_1(\vec{S}_1\vec{S}_2 + \vec{S}_3\vec{S}_4) - 2J_2\vec{S}_2\vec{S}_3 + \mu_B \sum_{i=1}^4 g_i \vec{S}_i H \quad (5.5)$$

Інтерпретація магнетохімічної поведінки із використанням рівняння (5.5) привела до наступних параметрів: $J_1 = -8.9(2) \text{ см}^{-1}$, $J_2 = -61.4(8) \text{ см}^{-1}$, $g_1 = g_2 = g_3 = g_4 = 2.144(4)$, $\rho = 0.06(5)\%$.

Температурна залежність для магнітної сприйнятливості для комплексу **25** зображена на рисунку 5.4. За кімнатної температури сполука має значення $\chi_{\text{MT}} = 1.178 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, що близько до очікуваного значення χ_{MT} ($1.126 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$) для трьох іонів ($S = 1/2$, $g = 2.0$). Із зниженням температури, значення магнітної сприйнятливості поступово зменшується та досягає $0.325 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ при $T = 30 \text{ К}$. Зміна нахилу кривої в температурному діапазоні 30-2 К є несуттєвою, оскільки при 2 К значення χ_{MT} відповідає $0.314 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ (вказуючи на основний стан $S=1/2$). Така поведінка кривої відповідає наявності антиферомагнітної взаємодії в основному стані ($S=1/2$) для комплексу **25**. Тому магнітну поведінку комплексу було проінтерпретовано за допомогою рівняння ізотропного спінового гамільтоніана (5.6):

$$\hat{H} = -2J_3(\vec{S}_1\vec{S}_2 + \vec{S}_2\vec{S}_3) + \mu_B \sum_{i=1}^3 g_i \vec{S}_i H \quad (5.6)$$

Процедура моделювання призводить до гарної узгодженості між експериментальними даними та обчисленою кривою (рис. 5.4). Були отримані наступні параметри $J = -48.7(4) \text{ см}^{-1}$, $g_1 = g_3 = 2.075(6)$, $g_2 = 2.168(1)$.

Таким чином, розглянуті комплекси **22**, **23** та **25** з 1-(1,2,4-триазол-3-іл)-метиламінами демонструють схожі константи спінового обміну ($J \sim -50 \text{ см}^{-1}$). Це свідчить про наявність слабких антиферомагнітних властивостей цих сполук, незалежно від їх ядерності.

5.2. Каталітичні дослідження координаційних сполук

Каталітична активність 11 комплексів Купруму(II) була досліджена на селективне окиснення стиrolу до бензальдегіду в екологічно сприятливих умовах проходження процесу (надвисокочастотне випромінення, окисник H_2O_2). Виробництво бензальдегіду є важливим процесом, оскільки це цінна хімічна речовина для косметичної, барвної, фармацевтичної та агрохімічної промисловості. З цією метою були вивчені $[Cu_2(L^2)_2(OAc)_2(H_2O)_2]$ (3), $[Cu(L^2)_2]$ (4), $[Cu_2(L^2)_2(NO_3)_2(ДМФА)_2](ДМФА)$ (5), $[Cu_2(L^3)_2(NO_3)_2(ДМФА)_2]$ (8), $[Cu(L^3)_2(H_2O)]$ (10), $[Cu_2(L^4)_2(NO_3)_2(ДМФА)_2]$ (12), $Cu_4(L^4)_6(NO_3)(H_2O)](NO_3)(H_2O)_3$ (14), $[Cu(L^5)_2(H_2O)]$ (15), $[Cu(L^6)_2]$ (16), $[Cu_2(L^7)_2(NO_3)_2(ДМФА)_2]$ (17), $[Cu(L^7)_2]$ (18). Окрім того, комплекси 3 і 4 були досліджені для більш складного окиснення циклогексану до суміші циклогексанолу та циклогексанону (КА оливи), а дев'ять координаційних сполук (5, 8, 10, 12, 14-18) були досліджені в реакції Генрі – С-С сполучення бензальдегіду з нітроетаном. Ці реакції були обрані через значну промислову важливість кінцевих продуктів. Більшість реакцій вимагають високих температур чи тиску, інертного середовища для їх перебігу, що впливає на собівартість при практичному застосуванні в індустрії. Тому завданням було не тільки дослідити каталітичні властивості комплексів, а й підібрати умови для збільшення виходу реакції, та селективності утворених продуктів.

Координаційні сполуки 3 і 4 були досліджені як гетерогенні каталізатори для окиснення стиrolу та циклогексану за умов надвисокочастотного (мікрохвильового) випромінювання (рис. 5.6).¹⁵³ Вихід бензальдегіду становить 60% із селективністю >99% (рис. 5.7А) за підібраних м'яких умов реакції (МВ, 90 °С, 30 хв., 600 об./хв., 15 Вт, $n_{пероксид}/n_{стирол} = 2$) та частотою каталітичного циклу (TOF) 120 год⁻¹ (табл. 5.1).

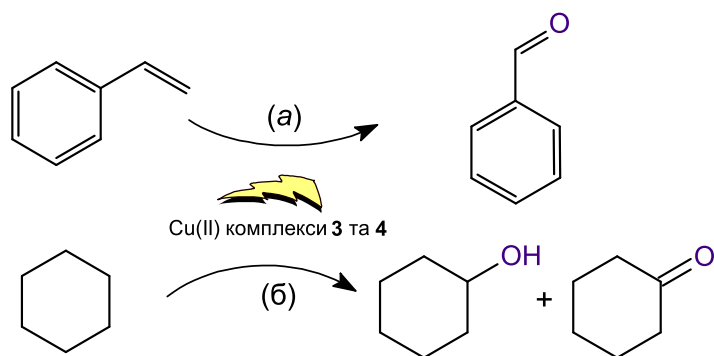


Рисунок 5.6. Окиснення, що каталізується комплексами 3 і 4 (а) стиролу до бензальдегіду; (б) циклогексану до КА оливи.

У якості порівняння було проведено вичерпне дослідження з використанням комплексу 3 як каталізатора із використанням звичайного теплового нагрівання замість опромінення НВЧ (рис. 5.7). Селективне перетворення в бажаний продукт досягається набагато швидше під впливом МВ порівняно з тепловим нагріванням.

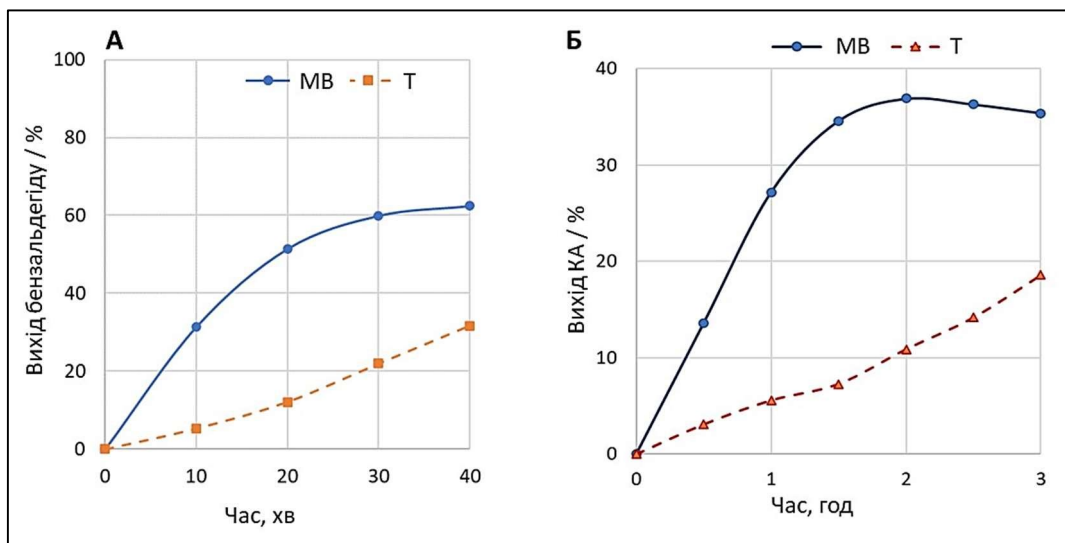


Рисунок 5.7. А) Вихід бензальдегіду в результаті окиснення стиролу за допомогою МВ (●) або термічного (□) нагрівання, каталізоване сполукою 3. Б) вихід КА оливи в результаті окиснення циклогексану за допомогою МВ (●) або термічного нагрівання (□), каталізоване сполукою 3.

Враховуючи звичайні проблеми селективності, пов'язані з цією реакцією окиснення, ця реакція створює передумови пошуку більш екологічного методу виробництва бензальдегіду. Підібраними умовами каталітичного дослідження забезпечили вихід бензальдегіду як єдиного продукту, що є чудовим результатом (таблиця 5.1).

Таблиця 5.1. Підбір умов для окиснення стиролу до бензальдегіду, що каталізується комплексом **3** протягом 30 хв за допомогою H_2O_2 та МВ.

$n_{\text{ок}}/n_{\text{стирол}}$ МОЛЬ%	$n/n_{\text{стирол}}$ МОЛЬ%	Сила МВ Вт	МВ об/хв	$T/^\circ\text{C}$	Вихід (%)	Селект. %	ТОФ (год ⁻¹)
2	1	10	600	60	31.7	80	63.4
2	1	15	600	60	43.2	82	86.4
2	1	20	600	60	46.0	87	92.0
2	1	10	600	75	37.2	88	74.4
2	1	15	600	75	46.2	93	92.4
2	1	20	600	75	50.1	93	100.2
2	1	10	600	90	52.7	100	105.4
2	1	20	600	90	59.7	100	119.4
2	1	15	600	90	59.9	100	119.8
2	1	15	800	90	60.1	100	120.2
2	1	15	800	75	50.2	86	100.4
2	1	15	800	60	44.1	76	88.2
3	1	15	600	75	39.8	61	79.6
3	1	15	600	90	31.3	54	62.6
3	1	15	800	90	27.4	52	54.8
2	0.5	15	600	90	38.5	94	77.0
2	1.5	15	600	90	61.2	92	122.4
2	1.5	15	600	75	49.2	81	98.4
2	2	15	600	90	36.4	67	72.8

Селективність окиснення стиролу щодо виходу бензальдегіду зазнає значного зниження при більшій кількості каталізатора або окисника. Температура також показала важливу роль у селективності. Так, за нижчих температур процес окиснення є більш селективним

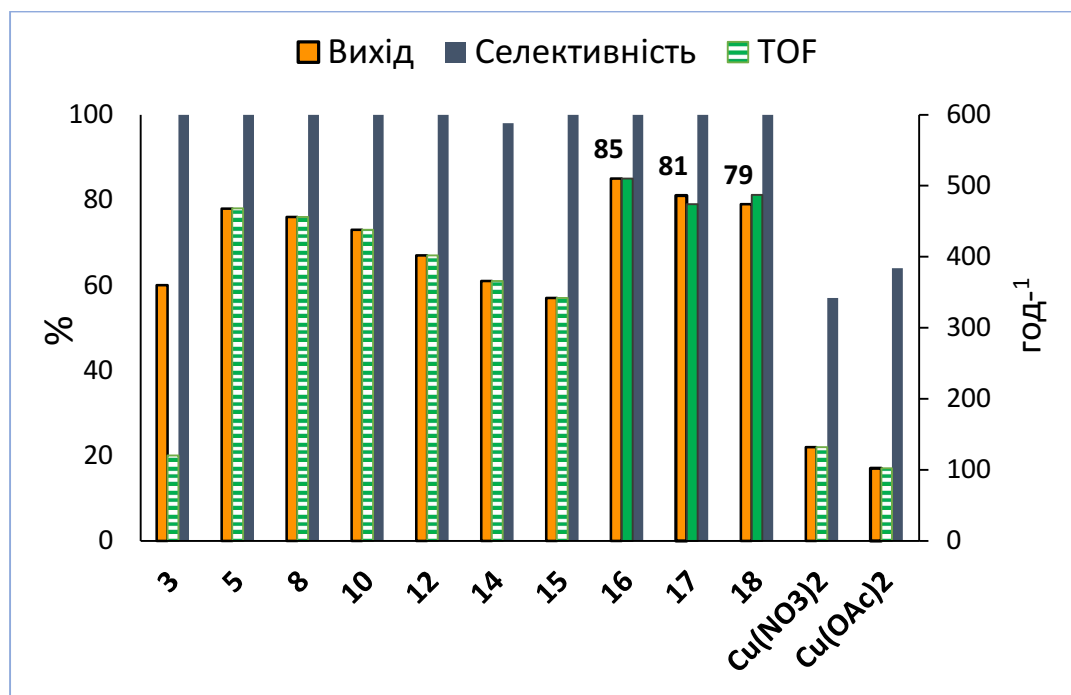
щодо утворення 1-фенілетан-1,2-діолу (до 13% було виявлено при 60 °С, зберігаючи інші підібрані умови). Температури вище 90 °С не випробовувалися з міркувань безпеки.

Вважається, що механізм окиснення стиrolу ініціюється Cu, з утворенням кисневих радикалів (наприклад, гідроксилу OH•), які окиснюють стиrol. Про це також свідчить гальмування реакції після додавання до реакційної суміші поглинача радикалів TEMPO (2,2,6,6,-тетраметил-1-піперидинілоксилу) до реакційної суміші.

Крім того, не було виявлено ні можливого епоксидного продукту, ні ацетофенону, ні додаткових продуктів епоксидування, таких як фенілацетальдегід (в результаті ізомеризації епоксиду). Збільшення часу мікрохвильового випромінювання понад 30 хвилин призвело до утворення бензойної кислоти шляхом окиснення бензальдегіду.

Враховуючи отримані результати досліджень із комплексами **3** та **4**, та зважаючи на проведені експерименти по підборі умов, інші комплекси Купруму (**5**, **8**, **10**, **12**, **14-18**) були також досліджені на селективне окиснення стиrolу до бензальдегіду за допомогою МВ. Всі координаційні сполуки успішно проявили себе як гетерогенні каталізатори. Вони дають бензальдегід із виходом до 85% за підібраних умов реакції (15 Вт опромінення, 90 °С, 20 хв., 600 об./хв., 30%-й розчин H₂O₂, $n_{\text{пероксид}}/n_{\text{стирол}} = 2$), TOF = 510 год⁻¹. Більш того, комплекси також набагато активніші за їх прекурсори - солі Cu(NO₃)₂·5H₂O чи Cu(OAc)₂·H₂O - які за подібних умов проведення каталізу дають вихід бензальдегіду 22 і 17% відповідно (рис. 5.8). Тож роль обраного ліганду – триазолу - є беззаперечно важливою для даної каталітичної реакції окиснення. Новий охарактеризований комплекс [Cu₂(L²)₂(NO₃)₂(ДМФА)₂](ДМФА) (**5**) продемонстрував кращу каталітичну ефективність (78%-вихід бензальдегіду із 100%

селективністю, $\text{TOF} = 470 \text{ год}^{-1}$) ніж попередньо досліджуваний аналогічний²⁰² комплекс $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**3**) (60%-вихід бензальдегіду із ~100% селективністю, $\text{TOF} = 120 \text{ год}^{-1}$). Таким чином, можна зауважити високий вплив ко-лігандів – нітрату та молекули ДМФА на каталітичну поведінку мідних комплексів.



Вихід	60	78	76	73	67	61	57	85	81	79	22	17
Селективність	100	100	100	100	100	98	100	100	100	100	57	64
TOF	120	468	456	438	402	366	342	510	474	487	132	102

Рисунок 5.8. Діаграма конверсії бензальдегіду та селективність реакції, отримані в результаті каталізу комплексами $\text{Cu}(\text{II})$ (**3**, **5**, **8**, **10**, **12**, **14-18**). Також представлено значення TOF для всіх каталізаторів.

Згідно з отриманими результатами, дані комплексні сполуки $\text{Cu}(\text{II})$ є одними з найкращих гетерогенних каталітичних систем для селективного перетворення стиролу в бензальдегід. Серед усіх сполук координаційні комплекси **16**, **17** та **18** є найбільш ефективними, забезпечуючи найбільші виходи продукту - 85, 81 та 79%, відповідно.

Варто також відзначити екологічні умови реакції, що використовуються: НВЧ-опромінення, короткий час реакції, помірنا температура та відсутність додаткових розчинників в системі. Дійсно, раніше описані гомо- та гетерогенні каталітичні системи Cu(II) для окиснення стиролу не демонстрували таку чудову селективність із гарним виходом продукту реакції (див. Розділ 1).

Експерименти, проведені для комплексів Купруму (**5, 8, 10, 12, 14-18**) за наведених вище оптимізованих умов реакції та в присутності радикала TEMPO, також підтверджують наявність вільнорадикального механізму перекисного розщеплення зв'язку C=C стиролу за допомогою MB. Крім того, оксид стиролу ніколи не було виявлено під час реакції окиснення, що підтверджує участь радикального шляху.

Комплекси після реакції були центрифуговані, щоб відновити каталізатори для повторного використання в каталітичному циклі, шляхом додавання нових порцій усіх інших реагентів (див. Розділ 2). На жаль, каталітична активність сполук для другого циклу була значно нижчою (до 17% конверсії), що не є придатним для застосування на виробництві.

Комплекси **3** та **4** також здатні каталізувати селективне окиснення циклогексану до КА оливи (схема 5.5б, табл. 5.2) з виходом 37 і 23% (для комплексу **3** і **4** відповідно) за підібраних умов реакції (мікрохвильове опромінення, 60 °C, 2 години, 600 об/хв, 10 Вт, $n_{\text{пероксид}}/n_{\text{цикл.}} = 2$).

На першій стадії окисного каталізу стиролу утворюється циклогексил гідропероксид, який потім перетворюється на суміш кінцевих продуктів, циклогексанол та циклогексанон. Надвисокочастотне випромінювання використовувалося як альтернативне джерело енергії порівняно зі звичайним методом

нагрівання, таким як масляна баня. Таке джерело енергії значно підвищує активність каталітичних систем і підвищує вихід продукції. Це також досліджувалось в цій роботі.

Таблиця 5.2. Підбір умов для окиснення циклогексану до КА оливи, що каталізується комплексом **3** протягом 2 год за допомогою H_2O_2 та МВ.

$n_{ок}/n_{цикл.}$ Моль%	$n/n_{СуН}$ Моль%	Сила МВ/Вт	МВ об/хв	T °С	Вихід (%)	Селект. %	TON
2	0.5	10	600	50	27.8	92	55.6
2	0.5	10	600	60	35.3	87	70.6
2	0.5	10	800	60	35.7	81	71.4
2	0.5	15	800	60	29.8	77	59.6
2	0.2	15	600	60	37.1	>99	185.5
2	0.2	15	600	70	27.2	84	136.0
2	0.1	10	600	60	21.9	>99	219.0
2	0.1	10	600	70	28.2	91	282.0
2	0.15	15	600	60	30.0	>99	200.0
2	0.1	10	600	50	18.6	>99	186.0
2	0.2	10	600	60	36.9	>99	184.5
3	0.2	10	600	60	13.9	66	69.5
3	0.2	10	800	60	13.0	67	65.0
3	0.2	10	600	50	18.6	75	93.0
3	0.1	10	600	60	28.4	79	284.0
2	0.2	15	600	60	37.1	>99	185.5
2	0.2	20	600	50	34.7	>99	173.5
2	0.2	10	600	50	31.8	>99	159.0
2	0.2	20	600	70	28.8	82	144.0
2	0.2	15	800	60	34.5	98	172.5
2	0.2	10	800	60	36.3	>99	181.5
2	0.2	15	800	75	31.2	88	156.0
2	0.2	15	800	60	37.3	97	186.5

У таблиці 5.2 зображені різні умови для каталітичного окиснення циклогексану до суміші циклогексанолу та циклогексанону (значення TON - "turnover numbers" - відповідає числу обертів каталізатора). Отримані виходи КА оливи становлять приблизно у чотири рази вище, ніж вивчені раніше системи для промислового процесу (8%). До того ж, окиснення досягається набагато швидше під впливом МВ порівняно з тепловим нагріванням. Крім того, використання комплексів Купруму(II) призвело до високої селективності, оскільки циклогексанол і циклогексанон були єдиними продуктами, виявлені аналізом ГХ-МС. Комплекс **3** виявляє дещо вищу активність порівняно з комплексом **4** через ядерність обох комплексів (19% вихід на кожен атом Cu для сполуки **3** порівняно з 23% для **4**).

Комплекси Купруму (**5**, **8**, **10**, **12**, **14-18**) були досліджені як каталізатори в реакції С-С сполучення бензальдегіду з нітроетаном за кімнатної температури за допомогою ультразвукового опромінення (рис. 5.9б). При цьому утворювалась суміш ізомерів *син*- і *анти*- β -нітроетанолу (виходи до 99%, рис. 5.10) із загальними значеннями TOF до 400 год⁻¹. Додатково було проведено дослідження щодо одержання найкращої *син*:*анти* діастереоселективності β -нітроетанолу.

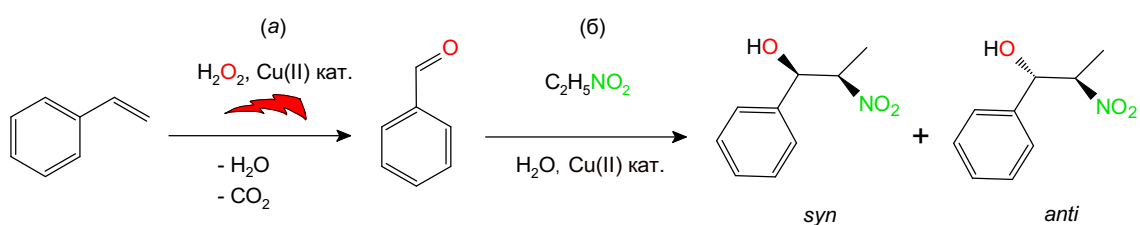
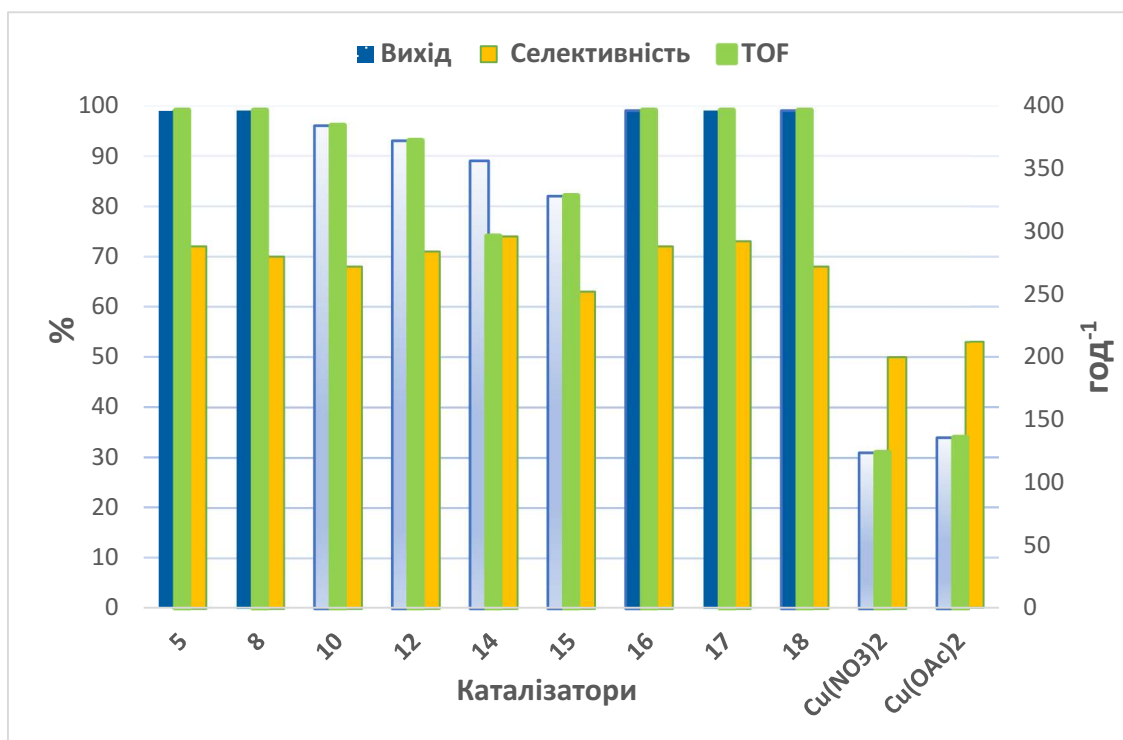


Рисунок 5.9. Схема окиснення (а) стиролу до бензальдегіду за допомогою мікрохвиль та (б) подальша взаємодія бензальдегіду з нітроетаном за допомогою ультразвуку, що каталізується комплексами **5**, **8**, **10**, **12** і **14-18**.

Обробка ультразвуком (35 кГц) 1 ммоль бензальдегіду, 4 ммоль нітроетану, 5 мкмоль вибраного каталізатора Cu(II) у 2 мл води протягом 30 хвилин при кімнатній температурі призвела до найкращих каталітичних результатів, що зображені на рисунку 5.10. Переважання *анти*-ізомеру (мольні співвідношення *анти:син* ~2,85) було досягнуто. Для цієї реакції нами також була перевірена каталітична активність солей-прекурсорів - Cu(NO₃)₂·5H₂O чи Cu(OAc)₂·H₂O – результатом чого був 34%-вихід ізомерів β-нітроетанолу без помітної діастеріоселективності. За відсутності каталізатора суттєвої нітроальдольної реакції між бензальдегідом і нітроетаном не спостерігається (утворення до 8% суміші ізомерів β-нітроетанолу).

За наведених вище підібраних умов Cu(II) каталізатори демонструють середню продуктивність і гарну діастереоселективність у C–C сполученні бензальдегіду з нітроетаном, порівняно з раніше опублікованими Cu(II) комплексами. Особливо ефективними у якості каталізаторів можна виділити координаційні сполуки **5**, **8**, **12** та **16-18**, що забезпечують вихід продукту із селективністю майже 100%.

Каталізатори були досліджені для повторного використання в реакції. Комплекси були відновлені та під час другого циклу каталізу утворення ізомерів β-нітроетанолу було значно нижчим, ніж отримане спочатку для всіх каталізаторів, що погіршувало подальше використання.



■ Вихід	99	99	96	93	89	82	99	99	99	31	34
■ Селективність	72	70	68	71	74	63	72	73	68	50	53
■ TOF	396	396	384	372	296	328	396	396	396	124	136

Рисунок 5.10. Діаграма виходу *анти*-ізомерів β -нітроетанольної суміші, внаслідок проведених реакції із Cu(II) каталізаторами (5, 8, 10, 12, 14-18). Також представлено значення TOF для всіх каталізаторів.

Із отриманих результатів можна зробити висновок, що ядерність Cu(II) каталізаторів не впливає суттєво на їх активність або селективність у перетворенні стирулу або бензальдегіду в бажані продукти.

Однак можна спостерігати деякі закономірності, якщо приймати до уваги склад лігандів. Комплексні сполуки, що містять фенільну або бензильну групу (HL⁶ і HL⁷, відповідно), є найбільш активними, показуючи вищі значення TOF і призводячи до кращого виходу реакції. Це особливо помітно для реакції окиснення стирулу в бензальдегід, де наявність ароматичного

кільця може сприяти контакту стирольного субстрату з мідним центром як важливого етапу радикального ($\bullet\text{OON}$) механізму.

Варто зауважити, що каталітична активність комплексів, які містять алкілвмісні ліганди, зменшується зі збільшенням об'єму замісника як для моно-, так і для двоядерних комплексів Cu(II) . Обидва механізми реакції окиснення стиролу та нітроальдольної реакції враховують координацію субстрату до мідного центру. Тож якщо його координаційна сфера містить об'ємні ліганди, що робить мідний центр недоступним, то це може пояснювати зменшення ефективності таких лігандів у каталізі.

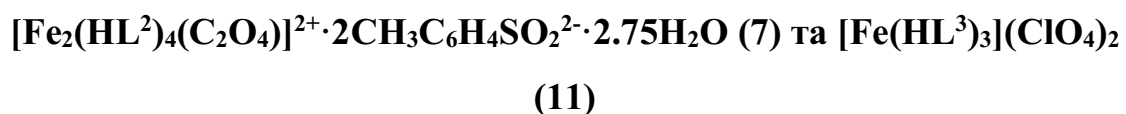
РОЗДІЛ 6. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК ФЕРУМУ(II) ІЗ 1,2,4-ТРИАЗОЛАМИ

Зважаючи на той факт, що на сьогодні значний інтерес науковців представляє отримання нових сполук, які проявляють явище спін-кросоверу, що супроводжується зміною інших властивостей (люмінесцентних, рідкокристалічних)^{203–205}, була також поставлена задача синтезувати нові комплекси Феруму(II). Для синтезу нейтральних комплексів було відібрано серію 5R-заміщених 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолів. Магнітна та структурна характеристика триазольних координаційних сполук Феруму(II) зможе поглибити знання в таких напрямках як 2D-матеріали, спінтроніка чи нанотехнології.

Були проведені дослідження комплексоутворення солей Феруму(II) з 5R-заміщеними 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолами для вивчення впливу алкільного замісника на характеристики спін-кросоверу (температура переходу та гістерезис). Для запобігання окиснення феруму(II) під час комплексоутворення до реакційної суміші додавали аскорбінову кислоту. Залежно від кількості доданої аскорбінової кислоти утворювались сполуки різного складу: біядерні ($\text{Fe}:\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = 1:1$ мас.ч.) та моноядерні ($\text{Fe}:\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 = 1:0.1$ мас.ч.). При надмірній кількості відновника, іон заліза взаємодіє із аскорбіновою кислотою із утворенням біядерного катіону $[\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2+}$, де два катіони Феруму(II) з'єднані чотиридентатно-хелатним способом аніоном щавелевої кислоти. Комплекс із катіоном такого типу був отриманий із лігандом HL² [CCDC 2191587].²⁰² Не зважаючи на цікаву структуру, сполука не проявляє спін-кросоверу. Тому наша увага була зосереджена увага на отриманні комплексів моноядерного складу $[\text{Fe}(\text{HL})_3]$, що проявляють спіновий перехід. Комплекс такого типу

$[\text{Fe}(\text{HL}^3)_3](\text{ClO}_4)_2$ (**11**) був отриманий із лігандом HL^3 та детально охарактеризований. Із лігандами HL^1 ($\text{R} = \text{CH}_3$) та $\text{HL}^{4,7}$, що містять більш об'ємні замісники ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{Bz}$) були отримані також високоспінові комплекси моноядерного складу $[\text{Fe}(\text{HL})_3]$, що не здатні до спін-кросоверу. Натомість із HL^5 ($\text{R} = t\text{Bu}$) моноядерні комплекси не вдалось отримати через стеричні перепони, що обумовлені об'ємом замісника.

6.1. Рентгеноструктурне дослідження комплексів



Координаційна сполука **7** складається із біядерного комплексного катіону $[\text{Fe}_2(\text{HL}^2)_4(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2+}$, пара-толуолсульфонат-аніонів і молекул води у співвідношенні 1:2:2.75 (рис. 6.1А). Дві молекули 3-(2-піридил)-5-метил-1,2,4-триазолів в цис-положеннях та біс-бідентатний оксалатний містковий аніон створюють сильно викривлене октаедричне оточення N_4O_2 навколо атомів Феруму(II) ($\text{Fe1} \cdots \text{Fe2} = 5.576(6)$ Å). Основними чинниками цього викривлення є низькі значення кутів (O1Fe1O2 та O3Fe2O4) біля атома металу. Довжини зв'язків Fe-N і Fe-O змінюються в діапазонах 2.150(3)-2.209(3) Å та 2.123(2)-2.171(2) Å відповідно.

Екваторіальні площини атомів заліза визначаються набором атомів: O1O2N2N6 для Fe1 та O3O4N10N14 для Fe2, які ко-планарні в межах 0.22 та 0.20 Å, а відхилення атомів металу від них – 0.015(1) та 0.037(1) Å відповідно. Значення двогранного кута між кожною з цих площин та площиною оксалат-аніону відповідно складає 9.74(6) ° для Fe1 і 10.04(7) ° для Fe2.

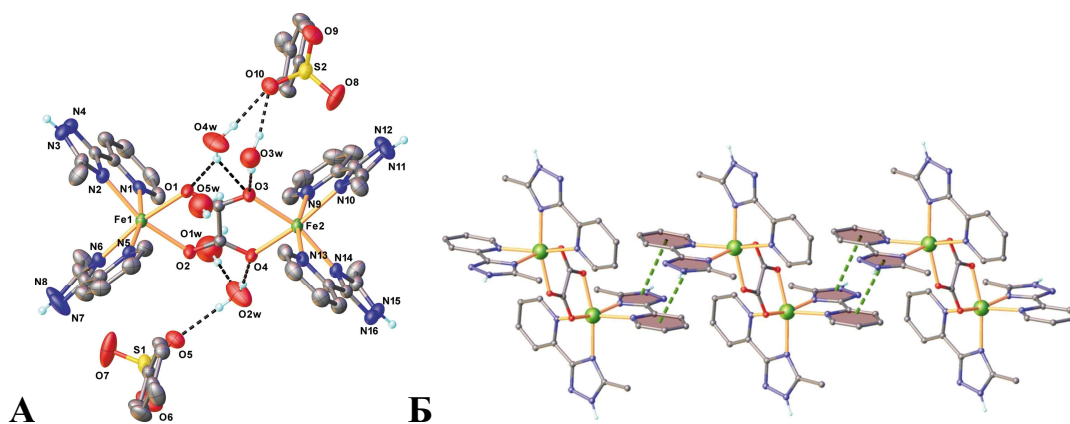


Рисунок 6.1. а) Молекулярна будова комплексу (7) з позначенням обраних атомів; б) зображення π - π взаємодії між лігандами сусідніх молекул.

Молекули в кристалі взаємозв'язані системою водневих зв'язків $O-H \cdots O$ і $N-H \cdots O$, що призводить до утворення двовимірної структури (рис. 6.2). Основний мотив утворений паралельним упакуванням 2D-шарів, зв'язаних π - π взаємодією між триазольними та піридиновими кільцями прилеглих комплексних катіонів з центроїдною відстанню 3.746(1) Å (рис. 6.1Б).

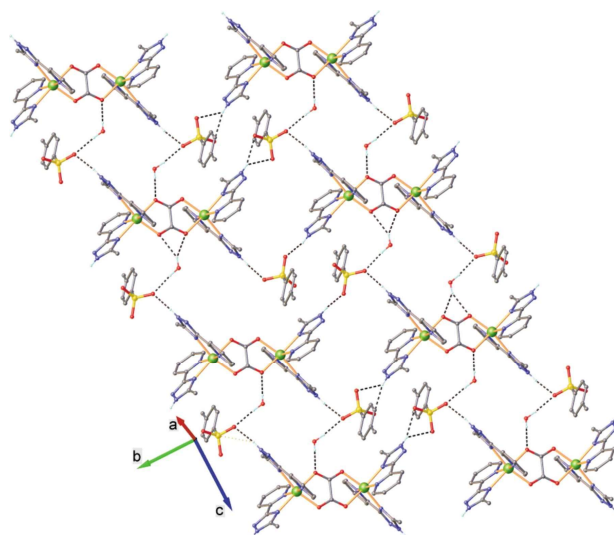


Рисунок 6.2. Зображення 2D супрамолекулярної структури вздовж вісі *a*.

Будова комплексу $[Fe(HL^3)]_3(ClO_4)_2$ (**11**)

Координаційна сполука **11** складається із моноядерного комплексного катіону $[Fe(HL^3)]_3^{2+}$, та двох перхлорат-аніонів (рис. 6.3А).

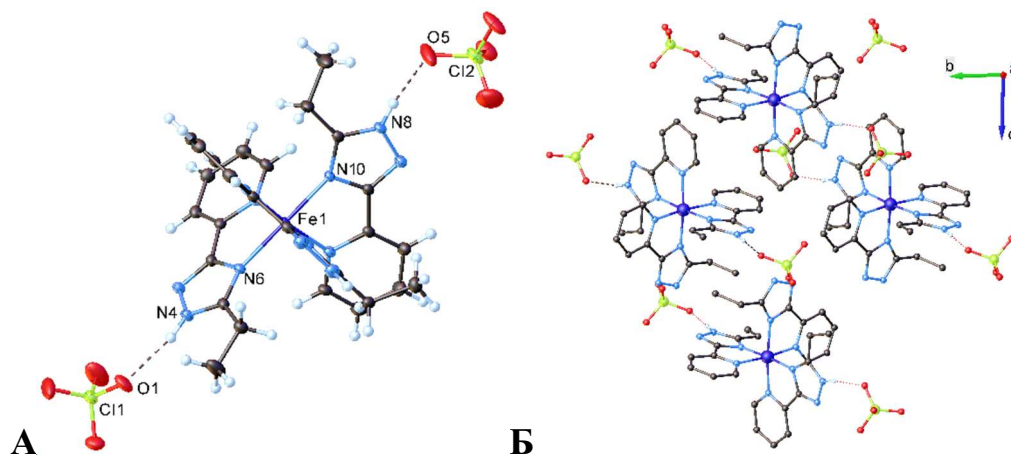


Рисунок. 6.3. А) Молекулярна будова комплексу (**11**), з позначенням обраних атомів. Б) Зображення 2D-супрамолекулярної структури вздовж вісі *a*.

Три молекули 3-(2-піридил)-5-етил-1,2,4-триазолів в недепротонованій формі створюють октаедричне оточення N_6 навколо атомів Феруму(II). Кожний катіонний комплекс утворює міцний контакт з двома аніонами ClO_4^- . Молекули в кристалі взаємозв'язані системою водневих зв'язків $N-H \cdots O$ і, що призводить до утворення двовимірної структури (рис. 6.3Б). Основний мотив утворений паралельним упакуванням 2D-шарів вздовж вісі *a*.

6.2. Магнетохімічні дослідження координаційної сполуки

$[Fe(HL^3)]_3(ClO_4)_2$ (11**). Спін кросовер**

Для координаційної сполуки $[Fe(HL^3)]_3(ClO_4)_2$ (**11**) із 3-(2-піридил)-5-етил-1,2,4-триазолом були проведені магнітні дослідження. Перш ніж приступити до магнітної характеристики, сполука була охарактеризована за допомогою дифракційного аналізу (PXRD) за

різних температур, отримані рентгенограми добре узгоджуються із змодельованими результатами (Додаток 2). При виконанні магнітних досліджень зразок був охолоджений до 10К, після чого нагрівався зі швидкістю 1К/хв до кімнатної температури (рис. 6.4).

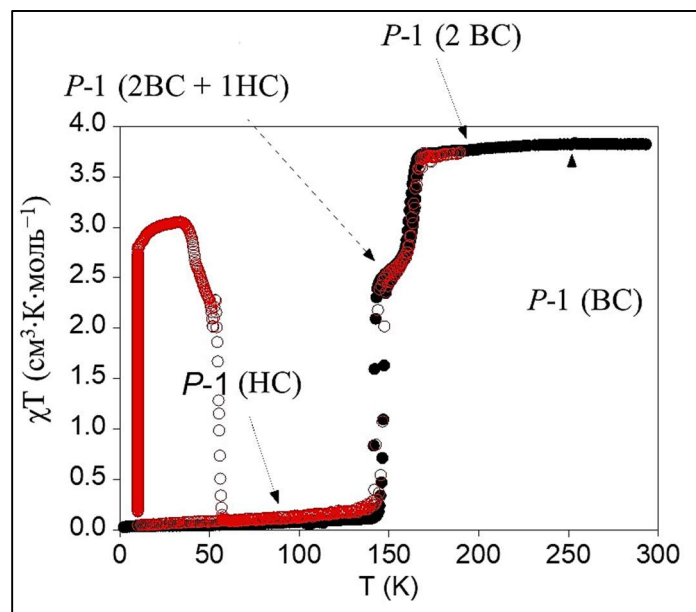


Рисунок 6.4. Графік відносної молярної магнітної сприйнятливості для комплексу **11**. Чорними точками позначено магнітний експеримент, червоними – фотомагнітні дослідження.

За кімнатної температури сполука χ_{MT} має значення $3.9 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$, що узгоджується із високоспіновим станом іону Fe(II) ($S=2$).²⁰⁶ На графіку температурної залежності крива магнітної сприйнятливості проявляє різкий гістерезис, що характеризується високою кооперативністю переходу атомів заліза із BC до HC. Крива має злам при 150К, що може свідчити про структурний фазовий перехід, який супроводжує зміну спінового стану. Найбільш очевидною причиною двостадійного переходу може бути наявність двох хімічно різних металічних центрів в комплексі.

Перемикання спінового стану супроводжується зміною довжин зв'язків Fe–N. Для підтвердження даного ефекту був проведений РСА комплексу за різних температур: 90, 150, 200, 250, та 300 К (рис. 6.5).

Для різних температур спостерігаються різні елементарні комірки. При 90 К існує один кристалографічно незалежний низькоспіновий комплекс, довжини зв'язків Fe-N 1.985-1.995Å. При 150 К є три кристалографічно незалежні комплекси (два високоспінових і один низькоспіновий).

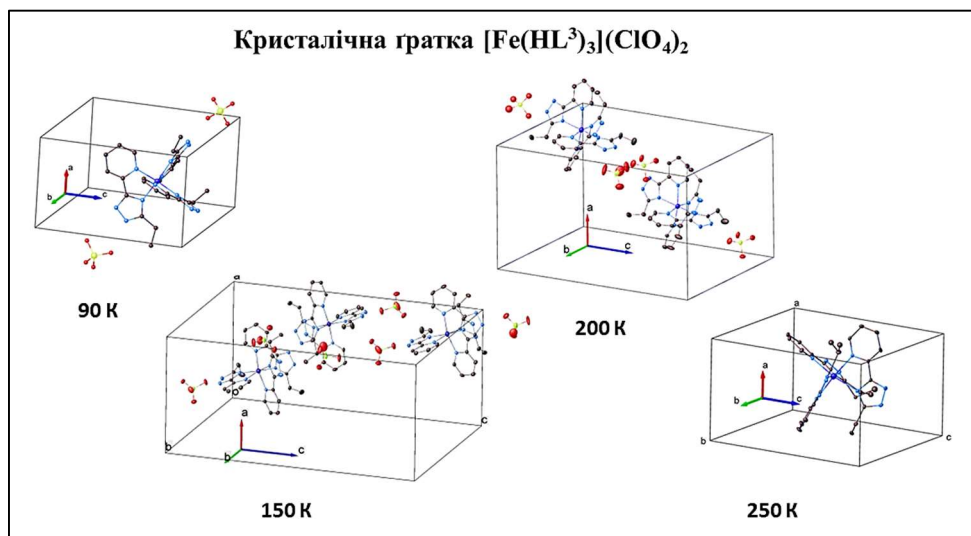


Рисунок 6.5. Кристалічні комірки структури **11**, зафіксовані за різних температур.

При 200 К існують два кристалографічно незалежних високоспінових комплекси Fe(II). При 250 К існує один кристалографічно незалежний високоспіновий комплекс, довжини зв'язків Fe-N 2.148-2.203 Å. Отже, при зниженні температури відбувається фазовий перехід структури, що зумовлює явище спін-кросоверу.²⁰⁷

Фотомагнітні вимірювання

Магнітні вимірювання підтверджують порушення симетрії структури, що супроводжується спіновим переходом та відповідає різним фазам сполуки. При цьому визначають критичну температуру (T_{LIESST}) релаксації фотозбудженого стану, за якої $\gamma_{\text{BC}^*} = \gamma_{\text{HC}} = 0,5$.

Для дослідження комплексу щодо прояву LIESST ефекту зразок був опромінений червоним світлом ($\lambda = 633$ нм) при 10 К (рис. 6.4). При цьому процесі фотоопромінення відбувається перехід з НС у метастабільний BC^* стан, що має достатній час життя за дуже низьких температур. При подальшому нагріві у темряві 0.3K/хв відбувається релаксація з метастабільного BC^* стану у НС стан з характеристичним зломом кривої $T_{\text{LIESST}} = 50\text{K}$, що відповідає структурним змінам фотоіндукованого стану.

ВИСНОВКИ

1. Проведено систематичне дослідження координаційно-хімічних властивостей ряду лігандів на основі 1,2,4-триазолів. Синтезовано та всебічно охарактеризовано двадцять органічних лігандів (5 нових) різної донорної природи та двадцять вісім (26 нових) комплексних сполук Купруму(II) та Феруму(II) моно- та поліядерного типу на їх основі.

2. Дослідження комплексоутворення в розчині для лігандів HLⁿ із солями Купруму(II) продемонстрували їх здатність утворювати стабільні комплекси (переважно при pH > 6) зі стехіометрією, що залежить від молярного співвідношення металу та ліганду. Вперше було експериментально підтверджено утворення димерів із заміщеними 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолами в розчині. Показано, що:

- у випадку еквімолярних розчинів Cu:HL = 1:1 спостерігається утворення олігомерних форм [Cu₂L₂]²⁺ для всіх лігандів;
- при надлишку ліганду поліядерний комплекс [Cu₂L₃]⁺ переважає у розчині в широкому діапазоні pH для незаміщеного HL¹ та [CuL₂] для інших лігандів HL²⁻⁷;
- в усіх випадках поліядерні форми з'являлися у розчині після утворення мономерної форми [CuHL]²⁺.

3. За допомогою методу рентгеноструктурного аналізу встановлено та проаналізовано молекулярну та кристалічну структуру 24 комплексів. Було показано, що замісник у 5-му положенні азолу суттєво впливає на структуру отриманих координаційних сполук, а саме:

- у випадку мінімальних стеричних утруднень (R = H) проявляється схильність до формування поліядерних сполук;
- формування на основі HL² (R = Me) найбільш різноманітних за своєю структурою комплексів: плоскочватратних, октаедричних моноядерних комплексів, а також ряд біядерних сполук;

- збільшення розміру замісника у 5-му положенні триазолу сприяє формуванню моноядерних комплексів через стеричні та електронні фактори.

4. Досліджено магнітні властивості для шести комплексів Купруму(II) та охарактеризовано антиферромагнітний характер взаємодії для поліядерних комплексів. Показано, що 1,2,4-триазольні містки сприяють прояву антиферромагнітних взаємодій між двома металевими центрами.

5. Із 3-(2-піридин)-5-метил-1,2,4-триазолом синтезовано два нових комплекси Купруму(II), $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ та $[\text{Cu}(\text{L}^2)_2]$, які являють собою перші приклади каталізатора з високою селективністю до утворення суміші циклогексанол і циклогексанон. Комплекс **3** виявляє дещо вищу активність порівняно з комплексом **4** через ядерність комплексів (виходи 37 та 23%, відповідно).

6. Показано, що 11 координаційних сполук Купруму(II) на основі 3-(2-піридин)-1,2,4-триазолів (**3-5**, **8**, **10**, **12**, **14-18**) проявляють каталітичну активність в реакціях окиснення стиrolу до бензальдегіду в екологічних умовах. Найвищу каталітичну активність проявляють сполуки **16-18**, що містять ароматичні замісники у 5-му положенні і забезпечують каталіз реакції окиснення стиrolу із найбільшим виходом (89, 85 та 81% відповідно) та практично 100% селективністю.

7. Дев'ять отриманих комплексів Купруму(II) (**5**, **8**, **10**, **12**, **14-18**) демонструють середню продуктивність та гарну селективність як каталізатори у реакції Генрі при C–C сполученні бензальдегіду з нітроетаном, порівняно з раніше опублікованими Cu(II) комплексами.

8. Із 3-(2-піридин)-5-метил-1,2,4-триазолом та 3-(2-піридин)-5-етил-1,2,4-триазолом синтезовано два нових комплекси Феруму(II) (**7**, **11**) різної ядерності. Моноядерний комплекс **11** проявляє явище спін-кросоверу та LIESST ефект. Встановлено,

що алкільний замісник відіграє суттєву роль у формуванні моноядерних комплексів та їх здатності до спінового переходу.

Список літератури

- (1) Gilchrist, T. L. *Heterocyclic Chemistry*; Hall, P., Ed.; Longman Group, 1997.
- (2) Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P. *Organic Chemistry*; Oxford University Press, 2000. <https://doi.org/10.1086/278635>.
- (3) Küçükgülzel, G.; Çikla-Süzgün, P. Recent Advances Bioactive 1,2,4-Triazole-3-Thiones. *European Journal of Medicinal Chemistry*. Elsevier Masson SAS 2015, pp 830–870. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.11.033>.
- (4) Zhang, J. W.; Zhao, W.; Lu, Q. L.; Luan, J.; Qu, Y.; Wang, X. L. Dimensional Modulation and Magnetic Properties of Triazole- and Bis(Triazole)-Based Copper(II) Coordination Polymers Tuned by Aromatic Polycarboxylates. *J. Solid State Chem.* **2014**, *212*, 151–158. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2014.01.026>.
- (5) Singh, S.; Brooker, S. Extension of Azine-Triazole Synthesis to Azole-Triazoles Reduces Ligand Field, Leading to Spin Crossover in Tris-L Fe(II). *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (2), 1265–1273. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02993>.
- (6) Zhang, X.; Wu, X. X.; Guo, J.-H.; Huo, J.-Z.; Ding, B. Two Novel Two-Dimensional Copper(II) Coordination Polymers with 1-(4-Aminobenzyl)-1,2,4-Triazole: Synthesis, Crystal Structure, Magnetic Characterization and Absorption of Anion Pollutants. *J. Mol. Struct.* **2017**, *1127*, 183–190. <https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2016.07.099>.
- (7) Kato, M.; Ken'ichi Kimijima, A.; Shibata, M.; Notsu, H.; Ogino, K.; Inokuma, K.; Ohta, N.; Uehara, H.; Uemura, Y.; Oyaizu, N.; Ohba, T.; Takakusagi, S.; Asakura, K.; Yagi, I. 8638 Open Access Article. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 49. <https://doi.org/10.1039/c4cp05595k>.
- (8) Li, W.; Zhang, J.; Li, C.; Yang, Y. Crystal Structure of Aqua-[k3N1:N2:N4-3-(Pyridin-2-yl)-1,2,4-Triazole]-

- Acetatocopper(II)Hydrate, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4)(\text{CH}_3\text{CO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Zeitschrift für Krist. - New Cryst. Struct.* **2010**, 225 (1), 181–182. <https://doi.org/10.1524/ncrs.2010.0078>.
- (9) Li, Y.; Chen, Y.; Liu, Y.; Jia, L.; Chen, Y. Three Copper(II) Complexes Constructed from 4-(2-Pyridyl)-1H-1,2,3-Triazole Ligands: Syntheses, Structures, Optical, and Electrochemical Properties. *Transit. Met. Chem.* **2018**, 43 (8), 731–737. <https://doi.org/10.1007/s11243-018-0261-1>.
- (10) Jiang, W. H.; Liu, J. L.; Niu, L. Z.; Liu, B.; Yu, Y. H.; Hou, G. F.; Ma, D. S. Constructions and Properties of Zinc Coordination Polymers Based on 3,5-di(4H-1,2,4-Triazol-4-yl) Benzoic Acid with Different Polycarboxylic Acids as a Secondary Ligand. *Polyhedron* **2017**, 124, 191–199. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.12.043>.
- (11) Gusev, A. N.; Nemeč, I.; Herchel, R.; Bayjyyev, E.; Nyshchimenko, G. A.; Alexandrov, G. G.; Eremenko, I. L.; Trávníček, Z.; Hasegawa, M.; Linert, W. Versatile Coordination Modes of bis[5-(2-Pyridine-2-yl)-1,2,4-Triazole-3-yl]Alkanes in Cu(II) Complexes. *Dalt. Trans.* **2014**, 43 (19), 7153–7165. <https://doi.org/10.1039/c4dt00462k>.
- (12) Zhang, Y. Y.; Liu, Q.; Yang, E. C.; Zhao, X. J. Three New Coordination Polymers with Tetranuclear Cluster-Based 3D Framework and Bent 1D Ribbons Generated from Ternary Copper(II)-Triazole-Citrate System: Synthesis, Structure, and Magnetism. *Inorganica Chim. Acta* **2014**, 415, 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.02.029>.
- (13) Haasnoot, J. G. Mononuclear, Oligonuclear and Polynuclear Metal Coordination Compounds with 1,2,4-Triazole Derivatives as Ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200–202, 131–185. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00266-6](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00266-6).
- (14) Klingele, M. H.; Brooker, S. The Coordination Chemistry of 4-Substituted 3,5-di(2-Pyridyl)-4H-1,2,4-Triazoles and Related Ligands.

- Coord. Chem. Rev.* **2003**, *241* (1–2), 119–132.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(03\)00049-3](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(03)00049-3).
- (15) Aromí, G.; Barrios, L. A.; Roubeau, O.; Gamez, P. Triazoles and Tetrazoles: Prime Ligands to Generate Remarkable Coordination Materials. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (5–6), 485–546.
<https://doi.org/10.1016/J.CCR.2010.10.038>.
- (16) Beckmann, U.; Brooker, S. Cobalt(II) Complexes of Pyridazine or Triazole Containing Ligands: Spin-State Control. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245* (1–2), 17–29.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(03\)00030-4](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(03)00030-4).
- (17) Ripan Raluca; Ceteanu Ion. *Неорганическая Химия. Тома 1 и 2. Химия Металлов*; М.: Мир, 1972.
- (18) Набойченко С.С.; Смирнов В.И. *Гидрометаллургия Меди*; М.: Металлургия, 1974.
- (19) Snyder, J. P. Distinguishing Copper D8 and D10 Configurations in a Highly Ionic Complex; A Nonformal Metal Oxidation State. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1995**, *34* (9), 986–987.
<https://doi.org/10.1002/ANIE.199509862>.
- (20) Ghavami, Z. S.; Anneser, M. R.; Kaiser, F.; Altmann, P. J.; Hofmann, B. J.; Schlagintweit, J. F.; Grivani, G.; Kühn, F. E. A Bench Stable Formal Cu(III) N-Heterocyclic Carbene Accessible from Simple Copper(II) Acetate. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (43), 8307–8314.
<https://doi.org/10.1039/C8SC01834K>.
- (21) Neto, B. A. D.; Lapis, A. A. M. Recent Developments in the Chemistry of Deoxyribonucleic Acid (DNA) Intercalators: Principles, Design, Synthesis, Applications and Trends. *Mol.* **2009**, *Vol. 14*, Pages 1725–1746 **2009**, *14* (5), 1725–1746.
<https://doi.org/10.3390/MOLECULES14051725>.
- (22) Gowda, S.; Mathew, B. B.; Sudhamani, C. N.; Bhojya Naik, H. S.; Naik, H. S. B. Mechanism of DNA Binding and Cleavage. *Biomed.*

- Biotechnol.* **2014**, 2 (1), 1–9. <https://doi.org/10.12691/BB-2-1-1>.
- (23) Neidle, S.; New, O.; Tokyo, Y. *DNJ.1 STRUCTURE AND RECOGNITION OIRLPRESS*; IRL Press at Oxford University Press: Oxford, New York : IRL Press , 1994.
- (24) Erkkila, K. E.; Odom, D. T.; Barton, J. K. Recognition and Reaction of Metallointercalators with DNA. *Chem. Rev.* **1999**, 99 (9), 2777–2795. <https://doi.org/10.1021/CR9804341>.
- (25) Barone, G.; Terenzi, A.; Lauria, A.; Almerico, A. M.; Leal, J. M.; Busto, N.; García, B. DNA-Binding of Nickel(II), Copper(II) and Zinc(II) Complexes: Structure–Affinity Relationships. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257 (19–20), 2848–2862. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2013.02.023>.
- (26) Richards, A. D.; Rodger, A. Synthetic Metallomolecules as Agents for the Control of DNA Structure. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36 (3), 471–483. <https://doi.org/10.1039/B609495C>.
- (27) Doan, P.; Pitter, D. R. G.; Kocher, A.; Wilson, J. N.; Goodson, T. A New Design Strategy and Diagnostic to Tailor the DNA-Binding Mechanism of Small Organic Molecules and Drugs. *ACS Chem. Biol.* **2016**, 11 (11), 3202–3213. https://doi.org/10.1021/ACSCHEMBIO.6B00448/SUPPL_FILE/CB6B00448_SI_001.PDF.
- (28) Sigman, D. S.; Landgraf, R.; Perrin, D. M.; Pearson, L. Nucleic Acid Chemistry of the Cuprous Complexes of 1,10-Phenanthroline and Derivatives. *Met. Ions Biol. Syst.* **1996**, 33, 485–513.
- (29) Williams, N. H.; Takasaki, B.; Wall, M.; Chin, J. Structure and Nuclease Activity of Simple Dinuclear Metal Complexes: Quantitative Dissection of the Role of Metal Ions. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32 (6), 485–493. https://doi.org/10.1021/AR9500877/ASSET/AR9500877.FP.PNG_V03.

- (30) Pogozelski, W. K.; Tullius, T. D. Oxidative Strand Scission of Nucleic Acids: Routes Initiated by Hydrogen Abstraction from the Sugar Moiety. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (3), 1089–1107.
<https://doi.org/10.1021/CR960437I>.
- (31) Li, D.-D.; Tian, J.-L.; Gu, W.; Liu, X.; Yan, S.-P. A Novel 1,2,4-Triazole-Based Copper(II) Complex: Synthesis, Characterization, Magnetic Property and Nuclease Activity. *J. Inorg. Biochem.* **2010**, *104* (2), 171–179.
<https://doi.org/10.1016/J.JINORGBIO.2009.10.020>.
- (32) Li, D. D.; Tian, J. L.; Gu, W.; Liu, X.; Yan, S. P. Synthesis, X-Ray Crystal Structures, DNA Binding and Nuclease Activities of Two Novel 1,2,4-Triazole-Based CuII Complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009* (33), 5036–5045.
<https://doi.org/10.1002/EJIC.200900763>.
- (33) Kellett, A.; O'Connor, M.; McCann, M.; McNamara, M.; Lynch, P.; Rosair, G.; McKee, V.; Creaven, B.; Walsh, M.; McClean, S.; Foltyn, A.; O'Shea, D.; Howe, O.; Devereux, M. Bis-Phenanthroline Copper(II) Phthalate Complexes Are Potent in Vitro Antitumour Agents with 'Self-Activating' Metallo-Nuclease and DNA Binding Properties. *Dalt. Trans.* **2011**, *40* (5), 1024–1027.
<https://doi.org/10.1039/C0DT01607A>.
- (34) Basak, S.; Nagaraja, V. A Versatile in Vivo Footprinting Technique Using 1,10-Phenanthroline–Copper Complex to Study Important Cellular Processes. *Nucleic Acids Res.* **2001**, *29* (21), e105–e105.
<https://doi.org/10.1093/NAR/29.21.E105>.
- (35) Pan, C. Q.; Landgraf, R.; Sigman, D. S. DNA-Binding Proteins as Site-Specific Nucleases. *Mol. Microbiol.* **1994**, *12* (3), 335–342.
<https://doi.org/10.1111/J.1365-2958.1994.TB01022.X>.
- (36) Sigman, D. S.; Mazumder, A.; Perrin, D. M. Chemical Nucleases. *Chem. Rev* **1993**, *93*, 2295–2316.

- (37) Li, M. J.; Lan, T. Y.; Cao, X. H.; Yang, H. H.; Shi, Y.; Yi, C.; Chen, G. N. Synthesis, Characterization, DNA Binding, Cleavage Activity and Cytotoxicity of Copper(II) Complexes. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (7), 2789–2798. <https://doi.org/10.1039/C3DT52978A>.
- (38) Lu, Z. L.; Liu, C. T.; Neverov, A. A.; Brown, R. S. Rapid Three-Step Cleavage of RNA and DNA Model Systems Promoted by a Dinuclear Cu(II) Complex in Methanol. Energetic Origins of the Catalytic Efficacy. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (37), 11642–11652. https://doi.org/10.1021/JA073780L/SUPPL_FILE/JA073780LSI20070704_020246.PDF.
- (39) Thyagarajan, S.; Murthy, N. N.; Sarjeant, A. A. N.; Karlin, K. D.; Rokita, S. E. Selective DNA Strand Scission with Binuclear Copper Complexes: Implications for an Active Cu₂-O₂ Species. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (21), 7003–7008. https://doi.org/10.1021/JA061014T/SUPPL_FILE/JA061014TSI20060221_030131.CIF.
- (40) Zhu, Q.; Lian, Y.; Thyagarajan, S.; Rokita, S. E.; Karlin, K. D.; Blough, N. V. Hydrogen Peroxide and Dioxygen Activation by Dinuclear Copper Complexes in Aqueous Solution: Hydroxyl Radical Production Initiated by Internal Electron Transfer. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (20), 6304–6305. https://doi.org/10.1021/JA800080Z/SUPPL_FILE/JA800080Z-FILE001.PDF.
- (41) Hegg, E. L.; Burstyn, J. N. Toward the Development of Metal-Based Synthetic Nucleases and Peptidases: A Rationale and Progress Report in Applying the Principles of Coordination Chemistry. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *173* (1), 133–165. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00157-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00157-X).
- (42) Humphreys, K. J.; Karlin, K. D.; Rokita, S. E. Efficient and Specific Strand Scission of DNA by a Dinuclear Copper Complex: Comparative

- Reactivity of Complexes with Linked Tris(2-Pyridylmethyl)Amine Moieties. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (21), 6009–6019.
https://doi.org/10.1021/JA020039Z/SUPPL_FILE/JA020039Z_S.PDF
- (43) González-Álvarez, M.; Alzuet, G.; Borrás, J.; Pitié, M.; Meunier, B. DNA Cleavage Studies of Mononuclear and Dinuclear Copper(II) Complexes with Benzothiazolesulfonamide Ligands. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2003**, *8* (6), 644–652. <https://doi.org/10.1007/S00775-003-0463-6/FIGURES/7>.
- (44) González-Álvarez, M.; Alzuet, G.; Borrás, J.; Del Castillo-Agudo, L.; Montejo-Bernardo, J. M.; Gutiérrez-Rodríguez, A.; García-Granda, S. Evaluation of Antiproliferative Activities and Apoptosis Induction Caused by Copper(II)-Benzothiazolesulfonamide Complexes in Jurkat T Lymphocytes and Caco-2 Cells. *J. Biol. Inorg. Chem.* **2008**, *13* (8), 1249–1265.
<https://doi.org/10.1007/S00775-008-0409-0/FIGURES/11>.
- (45) Demirbaş, N.; Ugurluoglu, R.; Demirbaş, A. Synthesis of 3-Alkyl(Aryl)-4-Alkylidenamino-4,5-Dihydro-1H-1,2,4-Triazol-5-Ones and 3-Alkyl-4-Alkylamino-4,5-Dihydro-1H-1,2,4-Triazol-5-Ones as Antitumor Agents. *Bioorg. Med. Chem.* **2002**, *10* (12), 3717–3723.
[https://doi.org/10.1016/S0968-0896\(02\)00420-0](https://doi.org/10.1016/S0968-0896(02)00420-0).
- (46) Ferrer, S.; Ballesteros, R.; Sambartolomé, A.; González, M.; Alzuet, G.; Borrás, J.; Liu, M. Syntheses, Crystal Structures, and Oxidative DNA Cleavage of Some Cu(II) Complexes of 5-Amino-3-Pyridin-2-Yl-1,2,4-Triazole. *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98* (8), 1436–1446.
<https://doi.org/10.1016/J.JINORGBIO.2004.05.004>.
- (47) Li, L.; Karlin, K. D.; Rokita, S. E. Changing Selectivity of DNA Oxidation from Deoxyribose to Guanine by Ligand Design and a New Binuclear Copper Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (2), 520–521.
https://doi.org/10.1021/JA044209E/SUPPL_FILE/JA044209ESI20041122_033525.PDF.

- (48) Hernández-Gil, J.; Ferrer, S.; Castiñeiras, A.; Lloret, F. A Unique Discrete Tetranuclear Cu'-Cu(N-N)₂Cu-Cu' Copper(II) Complex, Built from a M³-1,2,4-Triazolato-μ- Carboxylato Ligand, as an Effective DNA Cleavage Agent. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (18), 9809–9819. https://doi.org/10.1021/IC301168K/SUPPL_FILE/IC301168K_SI_002.PDF.
- (49) Valko, M.; Rhodes, C. J.; Moncol, J.; Izakovic, M.; Mazur, M. Free Radicals, Metals and Antioxidants in Oxidative Stress-Induced Cancer. *Chem. Biol. Interact.* **2006**, *160* (1), 1–40. <https://doi.org/10.1016/J.CBI.2005.12.009>.
- (50) Estrela, J. M.; Ortega, A.; Obrador, E. Glutathione in Cancer Biology and Therapy. <https://doi.org/10.1080/10408360500523878> **2008**, *43* (2), 143–181. <https://doi.org/10.1080/10408360500523878>.
- (51) Ortega, A. L.; Mena, S.; Estrela, J. M. Glutathione in Cancer Cell Death. *Cancers 2011, Vol. 3, Pages 1285-1310* **2011**, *3* (1), 1285–1310. <https://doi.org/10.3390/CANCERS3011285>.
- (52) Jin, Y.; Cowan, J. A. DNA Cleavage by Copper-ATCUN Complexes. Factors Influencing Cleavage Mechanism and Linearization of DsDNA. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (23), 8408–8415. https://doi.org/10.1021/JA0503985/SUPPL_FILE/JA0503985SI20050323_103418.PDF.
- (53) Dallavalle, F.; Gaccioli, F.; Franchi-Gazzola, R.; Lanfranchi, M.; Marchiò, L.; Pellinghelli, M. A.; Tegoni, M. Synthesis, Molecular Structure, Solution Equilibrium, and Antiproliferative Activity of Thioxotriazoline and Thioxotriazole Complexes of Copper(II) and Palladium(II). *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *92* (2), 95–104. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(02\)00545-7](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(02)00545-7).
- (54) Tardito, S.; Bussolati, O.; Maffini, M.; Tegoni, M.; Giannetto, M.; Dall'Asta, V.; Franchi-Gazzola, R.; Lanfranchi, M.; Pellinghelli, M. A.; Mucchino, C.; Mori, G.; Marchiò, L. Thioamido Coordination in a

- Thioxo-1,2,4-Triazole Copper(II) Complex Enhances Nonapoptotic Programmed Cell Death Associated with Copper Accumulation and Oxidative Stress in Human Cancer Cells. *J. Med. Chem.* **2007**, *50* (8), 1916–1924. <https://doi.org/10.1021/jm061174f>.
- (55) Hong, Z. G.; Zheng, C.; Luo, B.; You, X.; Bian, H. D.; Liang, H.; Chen, Z. F.; Huang, F. P. Two Groups of Copper(II) Pyridine–Triazole Complexes with “Open or Close” Pepper Rings and Their in Vitro Antitumor Activities. *RSC Adv.* **2020**, *10* (11), 6297–6305. <https://doi.org/10.1039/C9RA10677D>.
- (56) Pucci, D.; Donnio, B. Metal-Containing Liquid Crystals. In *Handbook of Liquid Crystals*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2014; pp 1–67. <https://doi.org/10.1002/9783527671403.hlc077>.
- (57) Pisula, W.; Feng, X.; Mllen, K. Tuning the Columnar Organization of Discotic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (33), 3634–3649. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201000585>.
- (58) Szydłowska, J.; Krówczyński, A.; Bilewicz, R.; Pociecha, D.; Głaz, Ł. Mesogenic Binuclear Oxamide Derivatives with Discotic and Calamitic Properties. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (10), 1108–1115. <https://doi.org/10.1039/B712174A>.
- (59) Wöhrle, T.; Wurzbach, I.; Kirres, J.; Kostidou, A.; Kapernaum, N.; Litterscheidt, J.; Haenle, J. C.; Staffeld, P.; Baro, A.; Giesselmann, F.; Laschat, S. Discotic Liquid Crystals. *Chemical Reviews*. American Chemical Society 2016, pp 1139–1241. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00190>.
- (60) Cuerva, C.; Campo, J. A.; Ovejero, P.; Torres, M. R.; Cano, M. Polycatenar Pyrazole and Pyrazolate Ligands as Building Blocks of New Columnar Pd(II) Metallomesogens. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (23), 8849–8860. <https://doi.org/10.1039/C4DT00369A>.
- (61) Cuerva, C.; Campo, J. A.; Cano, M.; Schmidt, R. Nanostructured

- Discotic Pd(II) Metallomesogens as One-Dimensional Proton Conductors. *Dalt. Trans.* **2016**, *46* (1), 96–105. <https://doi.org/10.1039/C6DT03521C>.
- (62) Bhalla, V.; Singh, H.; Kumar, M.; Prasad, S. K. Triazole-Modified Triphenylene Derivative: Self-Assembly and Sensing Applications. *Langmuir* **2011**, *27* (24), 15275–15281. https://doi.org/10.1021/LA203774P/SUPPL_FILE/LA203774P_SI_001.PDF.
- (63) Głbowska, A.; Kamińska-Trela, K.; Krówczyński, A.; Pocięcha, D.; Szydłowska, J.; Szczytko, J.; Twardowski, A.; Wójcik, J.; Górecka, E. Mesogenic Ni(II) and Cu(II) Complexes of Barbituric Acid Derivatives—toward One-Dimensional Magnets. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (29), 3419–3421. <https://doi.org/10.1039/B807656A>.
- (64) Fujigaya, T.; Jiang, D. L.; Aida, T. Switching of Spin States Triggered by a Phase Transition: Spin-Crossover Properties of Self-Assembled Iron(II) Complexes with Alkyl-Tethered Triazole Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (48), 14690–14691. https://doi.org/10.1021/JA038088E/SUPPL_FILE/JA038088ESI20031015_113157.PDF.
- (65) Mun Jung, B.; Dong Huang, Y.; Young Chang, J. Preparation of Discotic Metallomesogens Based on Phenacylpyridines Showing Room Temperature Columnar Phases. *Liq. Cryst.* **2010**, *37* (1), 85–92. <https://doi.org/10.1080/02678290903390940>.
- (66) Caruso, U.; Diana, R.; Panunzi, B.; Roviello, A.; Tingoli, M.; Tuzi, A. Facile Synthesis of New Pd(II) and Cu(II) Based Metallomesogens from Ligands Containing Thiophene Rings. *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, *12* (11), 1135–1138. <https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2009.09.006>.
- (67) Androš Dubraja, L.; Jerić, I.; Puškarić, A.; Bronić, J.; Moreno-Pineda, E. Coordination Ability of Amino Acid Hydrazide Ligands and Their

- Influence on Magnetic Properties in Copper(II) Coordination Polymers. *CrystEngComm* **2018**, *20* (17), 2396–2403. <https://doi.org/10.1039/c8ce00210j>.
- (68) Maldonado, C. R.; Quirós, M.; Salas, J. M.; Rodríguez-Diéguez, A. Versatile Binding Behaviour of 4,6-Dimethyl-1,2,3-Triazolo[4,5-d]-Pyrimidin-5,7-Dionato in the Presence of Bipyrimidine. Supramolecular H-Bond Architectures. *Dalt. Trans.* **2009**, No. 46, 10311–10317. <https://doi.org/10.1039/b913541c>.
- (69) Bondar, O. A.; Lukashuk, L. V.; Lysenko, A. B.; Krautscheid, H.; Rusanov, E. B.; Chernega, A. N.; Domasevitch, K. V. New Microporous Copper(II) Coordination Polymers Based upon Bifunctional 1,2,4-Triazole/Tetrazolate Bridges. *CrystEngComm* **2008**, *10* (9), 1216–1226. <https://doi.org/10.1039/B806671J>.
- (70) Dey, S. K.; Abedin, T. S. M.; Dawe, L. N.; Tandon, S. S.; Collins, J. L.; Thompson, L. K.; Postnikov, A. V.; Alam, M. S.; Muller, P. Supramolecular Self-Assembled Polynuclear Complexes from Tritopic, Tetratopic, and Pentatopic Ligands: Structural, Magnetic and Surface Studies. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (19), 7767–7781. <https://doi.org/10.1021/ic070336a>.
- (71) Dawe, L. N.; Thompson, L. K. Complete and ‘Incomplete’ [2 × 2] Grids by Self-Assembly with a Sterically Hindered Ditopic Imidazole Hydrazone Ligand—Structural and Magnetic Studies. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **2008**, No. 27, 3610–3618. <https://doi.org/10.1039/b800529j>.
- (72) Dawe, L. N.; Abedin, T. S. M.; Kelly, T. L.; Thompson, L. K.; Miller, D. O.; Zhao, L.; Wilson, C.; Leech, M. A.; Howard, J. A. K. Self-Assembled Polymetallic Square Grids ([2 × 2] M4, [3 × 3] M9) and Trigonal Bipyramidal Clusters (M5) - Structural and Magnetic Properties. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (26), 2645–2659. <https://doi.org/10.1039/b602595a>.

- (73) Dawe, L. N.; Shuvaev, K. V.; Thompson, L. K. Polytopic Ligand Directed Self-Assembly—Polymetallic [n×n] Grids versus Non-Grid Oligomers. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (8), 2334–2359.
<https://doi.org/10.1039/b807219c>.
- (74) Milway, V. A.; Abedin, S. M. T.; Niel, V.; Kelly, T. L.; Dawe, L. N.; Dey, S. K.; Thompson, D. W.; Miller, D. O.; Alam, M. S.; Müller, P.; Thompson, L. K. Supramolecular ‘Flat’ Mn₉ grid Complexes—towards Functional Molecular Platforms. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2006**, *0* (23), 2835–2851. <https://doi.org/10.1039/b515801j>.
- (75) Müller, I. M.; Spillmann, S.; Franck, H.; Pietschnig, R. Rational Design of the First Closed Coordination Capsule with Octahedral Outer Shape. *Chem. – A Eur. J.* **2004**, *10* (9), 2207–2213.
<https://doi.org/10.1002/CHEM.200305564>.
- (76) Ouellette, W.; Hui Yu, M.; OConnor, C. J.; Hagrman, D.; Zubieta, J.; Ouellette, W.; Hagrman, D.; Zubieta, J.; Yu, M. H. Hydrothermal Chemistry of the Copper–Triazolate System: A Microporous Metal–Organic Framework Constructed from Magnetic {Cu₃(μ₃-OH)(Triazolate)₃}²⁺ Building Blocks, and Related Materials. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45* (21), 3497–3500.
<https://doi.org/10.1002/ANIE.200504128>.
- (77) Ding, B.; Yi, L.; Cheng, P.; Liao, D. Z.; Yan, S. P. Synthesis and Characterization of a 3D Coordination Polymer Based on Trinuclear Triangular Cu^{II} as Secondary Building Units. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (15), 5799–5803.
https://doi.org/10.1021/IC060030O/SUPPL_FILE/IC060030OSI20060309_092018.PDF.
- (78) Wang, Y.; Cheng, P.; Song, Y.; Liao, D. Z.; Yan, S. P. Self-Assembly and Anion-Exchange Properties of a Discrete Cage and 3D Coordination Networks Based on Cage Structures. *Chem. – A Eur. J.* **2007**, *13* (29), 8131–8138. <https://doi.org/10.1002/CHEM.200700431>.

- (79) Wang, Y.; Zhao, X.-Q.; Shi, W.; Cheng, P.; Liao, D.-Z.; Yan, S.-P. Self-Assembly of a Series of Metal–Organic Frameworks Based on 4-Pyridyl-1,2,4-Triazole and Copper(II) Ion. *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9* (5), 2137–2145. <https://doi.org/10.1021/cg800719u>.
- (80) Sun, J.; Dai, F.; Yuan, W.; Bi, W.; Zhao, X.; Sun, W.; Sun, D. Dimerization of a Metal Complex through Thermally Induced Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation or Mechanochemical Reaction. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50* (31), 7061–7064. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201101277>.
- (81) Huang, Q.; Zhang, R.; He, L. H.; Chen, J. L.; Zhao, F.; Liu, S. J.; Wen, H. R. Thermo-, Mechano-, and Vapochromic Dinuclear Cuprous-Emissive Complexes with a Switchable CH₃CN-Cu Bond. *Inorg. Chem.* **2022**, *61* (39), 15629–15637. <https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.2C02506>/ASSET/IMAGES/LARGE/IC2C02506_0009.JPEG.
- (82) Ma, J. P.; Liu, S. C.; Zhao, C. W.; Zhang, X. M.; Sun, C. Z.; Dong, Y. Bin. Reversible Visual Thermochromic Coordination Polymers via Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation. *CrystEngComm* **2013**, *16* (3), 304–307. <https://doi.org/10.1039/C3CE41886C>.
- (83) Bala, S.; Goswami, A.; Sengupta, S.; Ganguly, S.; Bhattacharya, S.; Khanra, S.; Mondal, R. Metal-Directed Formation of Molecular Helix, Cage, and Grid Using an Asymmetric Pyridine-Pyrazole Based Bis-Chelating Ligand and Properties. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13* (11), 5068–5075. <https://doi.org/10.1021/cg401236b>.
- (84) Anwar, M. U.; Elliott, A. S.; Thompson, L. K.; Dawe, L. N. Complexes of Functionally Modified Hydrazone Ligands - Square, Rectangular (M4), Trigonal Bipyramidal (M5) and Pin-Wheel (M6) Motifs. *Dalt. Trans.* **2011**, *40* (17), 4623–4635. <https://doi.org/10.1039/c1dt10047e>.
- (85) Koningsbruggen, P. J.; Haasnoot, J. G.; Kooijman, H.; Reedijk, J.; Spek, A. L. A Mixed-Valence Tetranuclear Copper Cluster with

- Localized Valencies. *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (11), 2487–2489. <https://doi.org/10.1021/ic9611002>.
- (86) Krämer, R.; Fritsky, I. O.; Pritzkow, H.; Kovbasyuk, L. A. Control of Molecular Topology by Stereochemical Preferences of Metal Ions: Double Helical versus Side-by-Side Structures in Tetranuclear Copper(II) and Nickel(II) Complexes. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, No. 7, 1307–1314. <https://doi.org/10.1039/b107593b>.
- (87) Lysenko, A. B.; Senchyk, G. A.; Domasevitch, K. V.; Kobalz, M.; Krautscheid, H.; Cichos, J.; Karbowski, M.; Neves, P.; Valente, A. A.; Gonçalves, I. S. Triazolyl, Imidazolyl, and Carboxylic Acid Moieties in the Design of Molybdenum Trioxide Hybrids: Photophysical and Catalytic Behavior. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (8), 4380–4394. https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.6B02986/SUPPL_FILE/IC6B02986_SI_002.CIF.
- (88) Vasylevskyy, S. I.; Senchyk, G. A.; Lysenko, A. B.; Rusanov, E. B.; Chernega, A. N.; Jezierska, J.; Krautscheid, H.; Domasevitch, K. V.; Ozarowski, A. 1,2,4-Triazolyl-Carboxylate-Based MOFs Incorporating Triangular Cu(II)-Hydroxo Clusters: Topological Metamorphosis and Magnetism. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (7), 3642–3654. https://doi.org/10.1021/IC403148F/SUPPL_FILE/IC403148F_SI_002.CIF.
- (89) Androš Dubraja, L.; Jurić, M.; Torić, F.; Pajić, D. The Influence of Metal Centres on the Exchange Interaction in Heterometallic Complexes with Oxalate-Bridged Cations. *Dalt. Trans.* **2017**, *46* (35), 11748–11756. <https://doi.org/10.1039/c7dt02522j>.
- (90) Pinkowicz, D.; Southerland, H. I.; Avendaño, C.; Prosvirin, A.; Sanders, C.; Wernsdorfer, W.; Pedersen, K. S.; Dreiser, J.; Clérac, R.; Nehr Korn, J.; Simeoni, G. G.; Schnegg, A.; Holldack, K.; Dunbar, K. R. Cyanide Single-Molecule Magnets Exhibiting Solvent Dependent Reversible “on” and “off” Exchange Bias Behavior. *J. Am. Chem. Soc.*

- 2015**, *137* (45), 14406–14422. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b09378>.
- (91) Bikas, R.; Aleshkevych, P.; Hosseini-Monfared, H.; Sanchiz, J.; Szymczak, R.; Lis, T. Synthesis, Structure, Magnetic Properties and EPR Spectroscopy of a Copper(II) Coordination Polymer with a Ditopic Hydrazone Ligand and Acetate Bridges. *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (4), 1782–1789. <https://doi.org/10.1039/c4dt03060e>.
- (92) Duan, J.; Jin, W.; Kitagawa, S. Water-Resistant Porous Coordination Polymers for Gas Separation. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. February 1, 2017, pp 48–74. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.11.004>.
- (93) Tommasino, J. B.; Chastanet, G.; Guennic, B. Le; Robert, V.; Pilet, G. A 1D Coordination Polymer Built on Asymmetric $\mu_{1,1,3}$ -Azide Bridge: From Unusual Topology to Magnetic Properties and Cu(II)/Cu(I) Redox Reversibility. *New J. Chem.* **2012**, *36* (11), 2228–2235. <https://doi.org/10.1039/c2nj40302a>.
- (94) Wu, S. T.; Tang, H. L.; Lu, S. M.; Ye, Q. Y.; Huang, X. H.; Huang, C. C.; Hu, X. L.; Zheng, S. T. Delicate Modulated Assembly of a New Kind of Trinuclear Copper(II) Motif Governed by N-Containing Agents. *CrystEngComm* **2014**, *16* (42), 9792–9799. <https://doi.org/10.1039/c4ce00898g>.
- (95) Senchyk, G. A.; Lysenko, A. B.; Boldog, I.; Rusanov, E. B.; Chernega, A. N.; Krautscheid, H.; Domasevitch, K. V. 1,2,4-Triazole Functionalized Adamantanes : A New Library of Polydentate Tectons for Designing Structures of Coordination Polymers. *Dalt. Trans.* **2012**, *41* (28), 8675–8689. <https://doi.org/10.1039/C2DT30362K>.
- (96) Lysenko, A. B.; Bondar, O. A.; Senchyk, G. A.; Rusanov, E. B.; Srebro-Hooper, M.; Hooper, J.; Prsa, K.; Krämer, K. W.; Decurtins, S.; Waldmann, O.; Liu, S. X. On the Border between Low-Nuclearity and One-Dimensional Solids: A Unique Interplay of 1,2,4-Triazolyl-Based $\{\text{Cu}^{\text{II}}_5(\text{OH})_2\}$ Clusters and Mo^{VI} -Oxide Matrix. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*

- (10), 6076–6083.
https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.8B00616/SUPPL_FILE/IC8B00616_SI_001.PDF.
- (97) Zhang, R.-B.; Zhang, J.; Li, Z.-J.; Cheng, J.-K.; Qin, Y.-Y.; Yao, Y.-G. Novel Copper(I)– and Copper(II)–guanazolate Complexes: Structure, Network Topologies, Photoluminescence, and Magnetic Properties. *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8* (10), 3735–3744. <https://doi.org/10.1021/cg800378c>.
- (98) Greedan, J. E. Geometrically Frustrated Magnetic Materials Basis of a Presentation given at Materials Discussion No. 3, 26–29 September, 2000, University of Cambridge, UK. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11* (1), 37–53. <https://doi.org/10.1039/B003682J>.
- (99) Slangen, P. M.; van Koningsbruggen, P. J.; Haasnoot, J. G.; Jansen, J.; Gorter, S.; Reedijk, J.; Kooijman, H.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L. Synthesis, Characterization, Crystal Structures and Magnetic Properties of Di- and Polynuclear bis(μ -3-pyridin-2-yl-1,2,4-triazolato)Copper(II) Compounds Containing N-Methylimidazole, Pyrazole or 4,4'-Bipyridine as Co-Ligands. *Inorganica Chim. Acta* **1993**, *212* (1–2), 289–301.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)92336-3](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)92336-3).
- (100) Ferrer, S.; Van Koningsbruggen, P. J.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Lezama, L.; Arif, A. M.; Miller, J. S. Dimetallic Complexes Derived from a Novel Dinucleating Chelating Symmetric Triazole Ligand; Crystal Structure, Magnetic Properties and ESR Study of Bis[μ -3,5-Diacetylamino-1,2,4-Triazolato-O',N1,N2,O'']Bis[(Nitrate)(Aqua)Copper(II)]. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, *0* (23), 4269–4276. <https://doi.org/10.1039/A907740E>.
- (101) Govor, E. V.; Lysenko, A. B.; Rusanov, E. B.; Chernega, A. N.; Krautscheid, H.; Domasevitch, K. V. Anion Tuning of Cu(II)/4,4'-Bi-1,2,4-Triazole Coordination Polymers. *Zeitschrift für Anorg. und Allg.*

Chemie **2010**, 636 (1), 209–217.

<https://doi.org/10.1002/ZAAC.200900121>.

- (102) Jian-Hao Zhou; Ru-Mei Cheng; You Song; Yi-Zhi Li; Zhi Yu; Xue-Tai Chen; Zi-Ling Xue, and; You, X.-Z. Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of Unusual Nonlinear Polynuclear Copper(II) Complexes Containing Derivatives of 1,2,4-Triazole and Pivalate Ligands. *Inorg. Chem.* **2005**, 44 (22), 8011–8022. <https://doi.org/10.1021/IC050475X>.
- (103) Aznar, E.; Ferrer, S.; Borrás, J.; Lloret, F.; Liu-González, M.; Rodríguez-Prieto, H.; García-Granda, S. Coordinative Versatility of Guanazole [3,5-Diamino-1,2,4-Triazole]: Synthesis, Crystal Structure, EPR, and Magnetic Properties of a Dinuclear and a Linear Trinuclear Copper(II) Complex Containing Small Bridges and Triazole Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2006 (24), 5115–5125. <https://doi.org/10.1002/ejic.200600711>.
- (104) Turnbull, M. M.; Sugimoto, T.; Thompson, L. K. *Molecule-Based Magnetic Materials*, ACS symposium series.; American Chemical Society, Ed.; UTC, 1996.
- (105) Toulouse, G. *Theory of the frustration effect in spin glasses: I*. <https://books.google.es/books?hl=uk&lr=&id=DwY8DQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA99&dq=Toulouse,+C.+Commun.+Phys.+1977,+2,+115&ots=EdTI12lf4G&sig=xUfITq58ZC6KjTDB1kuzbjgwvGE#v=onepage&q=Toulouse%2C+C. Commun. Phys. 1977, 2, 115>.
- (106) Vannimenus, J.; Toulouse, G. Theory of the Frustration Effect. II. Ising Spins on a Square Lattice. *J. Phys. C Solid State Phys.* **1977**, 10 (18), L537. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/10/18/008>.
- (107) Ferrer, S.; Lloret, F.; Bertomeu, I.; Alzuet, G.; Borrás, J.; García-Granda, S.; Liu-González, M.; Haasnoot, J. G. Cyclic Trinuclear and Chain of Cyclic Trinuclear Copper(II) Complexes Containing a Pyramidal Cu₃O(H) Core. Crystal Structures and Magnetic Properties

- of $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{Aaat})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ [Aaat = 3-Acetylamino-5-Amino-1,2,4-Triazolate] and $\{[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{A. Inorg. Chem. 2002, 41$ (22), 5821–5830. <https://doi.org/10.1021/ic020179+>.
- (108) Klingele, M. H.; Brooker, S. From N-Substituted Thioamides to Symmetrical and Unsymmetrical 3,4,5-Trisubstituted 4H-1,2,4-Triazoles: Synthesis and Characterisation of New Chelating Ligands. *European J. Org. Chem.* **2004**, 2004 (16), 3422–3434.
- (109) Haasnoot, J. G. 1,2,4-Triazoles as Ligands for Iron(II) High Spin \leftrightarrow Low Spin Crossovers. *Magn. A Supramol. Funct.* **1996**, 299–321. https://doi.org/10.1007/978-94-015-8707-5_16.
- (110) Sugiyarto, K.; Craig, D. C.; Rae, A. D.; Goodwin, H. A. Structural and Electronic Properties of Iron(II) Complexes of 2-(1,2,4-Triazol-3-yl)pyridine and Substituted Derivatives. *Aust. J. Chem.* **1995**, 48 (1), 35–54. <https://doi.org/10.1071/CH9950035>.
- (111) Haasnoot, J. G. Mononuclear, Oligonuclear and Polynuclear Metal Coordination Compounds with 1,2,4-Triazole Derivatives as Ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200–202, 131–185. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00266-6](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00266-6).
- (112) Qi, Y.; Müller, E. W.; Spiering, H.; Gütlich, P. The Effect of a Magnetic Field on the High-Spin α Low-Spin Transition in $[\text{Fe}(\text{Phen})_2(\text{NCS})_2]$. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 101 (4–5), 503–505. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(83\)87521-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(83)87521-6).
- (113) Gütlich, P.; Goodwin, H. A. Spin Crossover—An Overall Perspective. *Springer Berlin Heidelb.* **2004**, 233, 1–47. <https://doi.org/10.1007/B13527>.
- (114) Gaspar, A. B.; Ksenofontov, V.; Seredyuk, M.; Gütlich, P. Multifunctionality in Spin Crossover Materials. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249 (23), 2661–2676. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2005.04.028>.
- (115) Gütlich, P.; Hauser, A.; Spiering, H. Thermal and Optical Switching

- of Iron(II) Complexes. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1994**, *33* (20), 2024–2054. <https://doi.org/10.1002/ANIE.199420241>.
- (116) Ni, Z. P.; Liu, J. L.; Hoque, M. N.; Liu, W.; Li, J. Y.; Chen, Y. C.; Tong, M. L. Recent Advances in Guest Effects on Spin-Crossover Behavior in Hofmann-Type Metal-Organic Frameworks. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *335*, 28–43. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2016.12.002>.
- (117) Lin, J. Bin; Xue, W.; Wang, B. Y.; Tao, J.; Zhang, W. X.; Zhang, J. P.; Chen, X. M. Chemical/Physical Pressure Tunable Spin-Transition Temperature and Hysteresis in a Two-Step Spin Crossover Porous Coordination Framework. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (17), 9423–9430. https://doi.org/10.1021/IC301237P/SUPPL_FILE/IC301237P_SI_002.CIF.
- (118) Lavrenova, L. G.; Shakirova, O. G. Spin Crossover and Thermochromism of Iron(II) Coordination Compounds with 1,2,4-Triazoles and tris(Pyrazol-1-yl)methanes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013* (5–6), 670–682. <https://doi.org/10.1002/EJIC.201200980>.
- (119) Ohba, M.; Yoneda, K.; Agustí, G.; Carmen Muaeoz, M.; Gaspar, A. B.; Real, J. A.; Yamasaki, M.; Ando, H.; Nakao, Y.; Sakaki, S.; Kitagawa, S.; Ohba, M.; Yoneda, K.; Kitagawa, S.; Agustí, G.; Gaspar, A. B.; Real, J. A.; Muaeoz, M. C.; Yamasaki, M.; Ando, H.; Nakao, Y.; Sakaki, S. Bidirectional Chemo-Switching of Spin State in a Microporous Framework. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48* (26), 4767–4771. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200806039>.
- (120) Salmon, L.; Molnár, G.; Zitouni, D.; Quintero, C.; Bergaud, C.; Micheau, J. C.; Bousseksou, A. A Novel Approach for Fluorescent Thermometry and Thermal Imaging Purposes Using Spin Crossover Nanoparticles. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (26), 5499–5503. <https://doi.org/10.1039/C0JM00631A>.
- (121) Bao, X.; Guo, P. H.; Liu, J. L.; Leng, J. D.; Tong, M. L. Crystalline-

- State Cis-to-Trans Transformation of a Two-Dimensional Spin-Crossover System. *Chem. – A Eur. J.* **2011**, *17* (8), 2335–2339. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201003359>.
- (122) Martínez, V.; Gaspar, A. B.; Carmen Muñoz, M.; Bukin, G. V.; Levchenko, G.; Real, J. A. Synthesis and Characterisation of a New Series of Bistable Iron(II) Spin-Crossover 2D Metal–Organic Frameworks. *Chem. – A Eur. J.* **2009**, *15* (41), 10960–10971. <https://doi.org/10.1002/CHEM.200901391>.
- (123) Muñoz, M. C.; Real, J. A. Thermo-, Piezo-, Photo- and Chemo-Switchable Spin Crossover Iron(II)-Metalloctyanate Based Coordination Polymers. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255* (17–18), 2068–2093. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2011.02.004>.
- (124) Yan, Z.; Zhu, L. F.; Zhu, L. W.; Meng, Y.; Hoque, M. N.; Liu, J. L.; Chen, Y. C.; Ni, Z. P.; Tong, M. L. A Ladder-Type Iron(II) Coordination Polymer with Enhanced Spin-Crossover Behavior. *Inorg. Chem. Front.* **2017**, *4* (6), 921–926. <https://doi.org/10.1039/C7QI00180K>.
- (125) Varret, F.; Boukheddaden, K.; Chastanet, G.; Paradis, N.; Létard, J. F. When T(LIESST) Meets Thermal Hysteresis – a Theoretical Approach. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013* (5–6), 763–769. <https://doi.org/10.1002/EJIC.201200863>.
- (126) Yan, Z.; Li, J. Y.; Liu, T.; Ni, Z. P.; Chen, Y. C.; Guo, F. S.; Tong, M. L. Enhanced Spin-Crossover Behavior Mediated by Supramolecular Cooperative Interactions. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (15), 8129–8135. https://doi.org/10.1021/IC5011902/SUPPL_FILE/IC5011902_SI_002.CIF.
- (127) Van Koningsbruggen, P. J.; Garcia, Y.; Codjovi, E.; Lapouyade, R.; Kahn, O.; Fournès, L.; Rabardel, L. Non-Classical Fe^{II} Spin-Crossover Behaviour in Polymeric Iron(II) Compounds of Formula [Fe(NH₂Trz)₃]X₂·H₂O (NH₂Trz=4-Amino-1,2,4-Triazole;

- X=derivatives of Naphthalene Sulfonate). *J. Mater. Chem.* **1997**, *7* (10), 2069–2075. <https://doi.org/10.1039/A702690K>.
- (128) Cantin, C.; Daubric, H.; Kliava, J.; Servant, Y.; Sommer, L.; Kahn, O. Spin Transition Polymer with a Large Hysteresis around Room Temperature: Optical Response and Electron Paramagnetic Resonance. *J. Phys. Condens. Matter* **1998**, *10* (31), 7057. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/31/021>.
- (129) Stassen, A. F.; Matthijs De Vos,]; Van Koningsbruggen, P. J.; Renz, F.; Enslin, J.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Haasnoot, J. G.; Gütlich, P.; Reedijk, J. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of a tris[3-(2-Pyridyl)-1,2,4-Triazole]Iron(II) Spin-Crossover Complex. <https://doi.org/10.1002/1099-0682>.
- (130) Kunkeler, P. J.; Van Koningsbruggen, P. J.; Cornelissen, J. P.; Van Der Horst, A. N.; Van Der Kraan, A. M.; Spek, A. L.; Haasnoot, J. G.; Reedijk, J. Novel Hybrid Spin Systems Of 7,7',8,8'-Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) Radical Anions and 4-Amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole(Abpt). Crystal Structure of [Fe(Abpt)₂(TCNQ)₂] at 298 and 100 K, Mössbauer Spectroscopy, Magnetic Properties, and Infrared Spectroscopy of the Series [M^{II}(Abpt)₂(TCNQ)₂] (M=Mn, Fe, Co, Ni,Cu,Zn). *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (9), 2190–2197. https://doi.org/10.1021/JA943960S/SUPPL_FILE/JA2190.PDF.
- (131) Yan, Z.; Ni, Z. P.; Guo, F. S.; Li, J. Y.; Chen, Y. C.; Liu, J. L.; Lin, W. Q.; Aravena, D.; Ruiz, E.; Tong, M. L. Spin-Crossover Behavior in Two New Supramolecular Isomers. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (1), 201–208. https://doi.org/10.1021/IC402096S/SUPPL_FILE/IC402096S_SI_002.PDF.
- (132) Xu, Z.; Meng, W.; Li, H.; Hou, H.; Fan, Y. Guest Molecule Release Triggers Changes in the Catalytic and Magnetic Properties of a Fe^{II}-Based 3D Metal-Organic Framework. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (7),

- 3260–3262. <https://doi.org/10.1021/IC500004S>.
- (133) Koenig, S. G.; Leahy, D. K.; Wells, A. S. Evaluating the Impact of a Decade of Funding from the Green Chemistry Institute Pharmaceutical Roundtable. *Org. Process Res. Dev.* **2018**, *22* (10), 1344–1359. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.8b00237>.
- (134) Sterckx, H.; De Houwer, J.; Mensch, C.; Caretti, I.; Tehrani, K. A.; Herrebout, W. A.; Van Doorslaer, S.; Maes, B. U. W. Mechanism of the Cu^{II}-Catalyzed Benzylic Oxygenation of (Aryl)(Heteroaryl)Methanes with Oxygen. *Chem. Sci.* **2016**, *7* (1), 346–357. <https://doi.org/10.1039/c5sc03530a>.
- (135) Sterckx, H.; Sambiagio, C.; Médran-Navarrete, V.; Maes, B. U. W. Copper-Catalyzed Aerobic Oxygenation of Benzylpyridine *N*-oxides and Subsequent Post-Functionalization. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359* (18), 3226–3236. <https://doi.org/10.1002/adsc.201700588>.
- (136) Tsang, A. S. K.; Kapat, A.; Schoenebeck, F. Factors That Control C-C Cleavage versus C-H Bond Hydroxylation in Copper-Catalyzed Oxidations of Ketones with O₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (2), 518–526. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b08347>.
- (137) Conde, A.; Vilella, L.; Balcells, D.; Díaz-Requejo, M. M.; Lledós, A.; Pérez, P. J. Introducing Copper as Catalyst for Oxidative Alkane Dehydrogenation. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (10), 3887–3896. <https://doi.org/10.1021/ja310866k>.
- (138) Walroth, R. C.; Miles, K. C.; Lukens, J. T.; MacMillan, S. N.; Stahl, S. S.; Lancaster, K. M. Electronic Structural Analysis of Copper(II)-TEMPO/ABNO Complexes Provides Evidence for Copper(I)-Oxoammonium Character. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (38), 13507–13517. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b07186>.
- (139) Martins, L. M. D. R. S. C-Scorpionate Complexes: Ever Young Catalytic Tools. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. October 1, 2019, pp 89–102.

- <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.06.009>.
- (140) Martins, L. M. *Alkanes : Properties, Production and Applications*; Nova Science Publishers: Inc., N.Y., 2019.
- (141) Andrade, M. A.; Martins, L. M. D. R. S. Selective Styrene Oxidation to Benzaldehyde over Recently Developed Heterogeneous Catalysts. *Mol.* **2021**, *Vol. 26, Page 1680* **2021**, *26* (6), 1680.
<https://doi.org/10.3390/MOLECULES26061680>.
- (142) Silva, T. F. S.; Martins, L. M. D. R. S. Recent Advances in Copper Catalyzed Alcohol Oxidation in Homogeneous Medium. *Molecules* **2020**, *25* (3), 748. <https://doi.org/10.3390/molecules25030748>.
- (143) Lagerspets, E.; Abba, D.; Sharratt, J.; Eronen, A.; Repo, T. Water Tolerant Base Free Copper(I) Catalyst for the Selective Aerobic Oxidation of Primary Alcohols. *Mol. Catal.* **2022**, *520*, 112167.
<https://doi.org/10.1016/J.MCAT.2022.112167>.
- (144) Punniyamurthy, T.; Rout, L. Recent Advances in Copper-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier January 1, 2008, pp 134–154.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.04.003>.
- (145) Brühne, F.; Wright, E. Benzaldehyde. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2012; Vol. 5, pp 223–235.
https://doi.org/10.1002/14356007.a03_463.pub2.
- (146) Cancino, P.; Paredes-García, V.; Aguirre, P.; Spodine, E. A Reusable CuII Based Metal–Organic Framework as a Catalyst for the Oxidation of Olefins. *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4* (8), 2599–2607.
<https://doi.org/10.1039/C4CY00152D>.
- (147) Desai, N. C.; Chudasama, J. A.; Karkar, T. J.; Patel, B. Y.; Jadeja, K. A.; Godhani, D. R.; Mehta, J. P. Studies of Styrene Oxidation by Catalyst Based on Zeolite-Y Nanohybrid Materials. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2016**, *424*, 203–219.

<https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2016.08.031>.

- (148) Martins, L. C-Homoscorpionate Oxidation Catalysts—Electrochemical and Catalytic Activity. *Catalysts* **2017**, 7 (12), 12. <https://doi.org/10.3390/catal7010012>.
- (149) Martins, L. M. D. R. S.; Pombeiro, A. J. L. tris(pyrazol-1-yl)methane Metal Complexes for Catalytic Mild Oxidative Functionalizations of Alkanes, Alkenes and Ketones. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 265 (1), 74–88. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2014.01.013>.
- (150) Abbo, H. S.; Titinchi, S. J. J. Metallo Salicylidenetriazol Complexes Encapsulated in Zeolite-Y: Synthesis, Physicochemical Properties and Catalytic Studies. In *Topics in Catalysis*; Springer, 2010; Vol. 53, pp 1401–1410. <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9600-y>.
- (151) *Global Adipic Acid Market Research and Forecast 2018-2023*. Birmingham, UK. <https://www.researchandmarkets.com/reports/3821034/global-adipic-acid-market-research-and-forecast>.
- (152) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2002.
- (153) Petrenko, Y. P.; Piasta, K.; Khomenko, D. M.; Doroshchuk, R. O.; Shova, S.; Novitchi, G.; Toporivska, Y.; Gumienna-Kontecka, E.; Martins, L. M. D. R. S.; Lampeka, R. D. An Investigation of Two Copper(II) Complexes with a Triazole Derivative as a Ligand: Magnetic and Catalytic Properties. *RSC Adv.* **2021**, 11 (38), 23442–23449. <https://doi.org/10.1039/D1RA03107D>.
- (154) Ribeiro, A. P. C.; Matias, I. A. S.; Alegria, E. C. B. A.; Ferraria, A. M.; Botelho do Rego, A. M.; Pombeiro, A. J. L.; Martins, L. M. D. R. S. New Trendy Magnetic C-Scorpionate Iron Catalyst and Its Performance towards Cyclohexane Oxidation. *Catal.* **2018**, Vol. 8, Page 69 **2018**, 8 (2), 69. <https://doi.org/10.3390/CATAL8020069>.
- (155) Paul Knochel; Gary A Molander. *Comprehensive Organic Synthesis*,

- II*, 2nd ed.; Elsevier Ltd.: Amsterdam, 2014.
- (156) Andrade, M. A.; Martins, L. M. D. R. S. New Trends in C–C Cross-Coupling Reactions: The Use of Unconventional Conditions. *Mol. 2020*, Vol. 25, Page 5506 **2020**, 25 (23), 5506.
<https://doi.org/10.3390/MOLECULES25235506>.
- (157) Zhang, S.; Li, Y.; Xu, Y.; Wang, Z. Recent Progress in Copper Catalyzed Asymmetric Henry Reaction. *Chinese Chem. Lett.* **2018**, 29 (6), 873–883. <https://doi.org/10.1016/J.CCLET.2017.10.001>.
- (158) Cravotto, G.; Cintas, P. Forcing and Controlling Chemical Reactions with Ultrasound. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2007**, 46 (29), 5476–5478.
<https://doi.org/10.1002/ANIE.200701567>.
- (159) Khomenko, D. M.; Doroshchuk, R. O.; Vashchenko, O. V.; Lampeka, R. D. Synthesis and Study of Novel 1,2,4-Triazolylacetic Acid Derivatives. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2016**, 52 (6), 402–408.
<https://doi.org/10.1007/S10593-016-1901-Z/SCHEMES/4>.
- (160) Khomenko, D. M.; Doroshchuk, R. O.; Ohorodnik, Y. M.; Ivanova, H. V.; Zakharchenko, B. V.; Raspertova, I. V.; Vaschenko, O. V.; Dobrydnev, A. V.; Grygorenko, O. O.; Lampeka, R. D. Expanding the Chemical Space of 3(5)-Functionalized 1,2,4-Triazoles. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2022**, 58 (2–3), 116–128.
<https://doi.org/10.1007/S10593-022-03064-Z/SCHEMES/2>.
- (161) Ligny, C. L.; Luykx, P. F. M.; Rehbach, M.; Wieneke, A. A. The pH of Some Standard Solutions in Methanol and Methanol-Water Mixtures at 25° I. Theoretical Part. *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas* **2010**, 79 (7), 699–712. <https://doi.org/10.1002/recl.19600790706>.
- (162) Ligny, C. L.; Luykx, P. F. M.; Rehbach, M.; Wieneke, A. A. The pH of Some Standard Solutions in Methanol and Methanol-Water Mixtures at 25° II. Experimental Part. *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas* **2010**, 79 (7), 713–726. <https://doi.org/10.1002/recl.19600790707>.
- (163) Rorabacher, D. B.; Mackellar, W. J.; Shu, F. R.; Bonavita, S. M.

- Solvent Effects on Protonation Constants Ammonia, Acetate, Polyamine, and Polyaminocarboxylate Ligands in Methanol-Water Mixtures. *Anal. Chem.* **1971**, *43* (4), 561–573.
<https://doi.org/10.1021/ac60299a014>.
- (164) Gran, G.; Dahlenborg, H.; Laurell, S.; Rottenberg, M. Determination of the Equivalent Point in Potentiometric Titrations. *Acta Chem. Scand.* **1950**, *4*, 559–577. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.04-0559>.
- (165) Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A. SUPERQUAD: An Improved General Program for Computation of Formation Constants from Potentiometric Data. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, No. 6, 1195–1200. <https://doi.org/10.1039/DT9850001195>.
- (166) Peter, G. *Data Fitting in the Chemical Sciences : By the Method of Least Squares*; John Wiley & Sons, Ltd, 1992.
- (167) Alderighi, L.; Gans, P.; Ienco, A.; Peters, D.; Sabatini, A.; Vacca, A. Hyperquad Simulation and Speciation (HySS): A Utility Program for the Investigation of Equilibria Involving Soluble and Partially Soluble Species. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier April 1, 1999, pp 311–318. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00260-4](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00260-4).
- (168) Ltd, O. D. CrysAlis RED. Oxford Diffraction 2003.
- (169) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: A Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42* (2), 339–341.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>.
- (170) Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C* **2015**, *71* (1), 3–8.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- (171) Yerly, F. VISUALISEUR-OPTIMISEUR. Lausanne: Switzerland 2003.
- (172) Pascal P. *Magnochemical Studies. Annales De Chimie Et De*

Physique; 1910.

- (173) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH Publishers, Inc.(USA), 1993.
- (174) O'Connor. Magnetochemistry-Advances in Theory and Experimentation. *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 203–283.
<https://doi.org/10.1002/9780470166307.ch4>.
- (175) Karmakar, A.; Guedes Da Silva, M. F. C.; Pombeiro, A. J. L. Zinc Metal–Organic Frameworks: Efficient Catalysts for the Diastereoselective Henry Reaction and Transesterification. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (21), 7795–7810.
<https://doi.org/10.1039/C4DT00219A>.
- (176) Petrenko, Y. P.; Khomenko, D. M.; Doroshchuk, R. O.; Shova, S.; Novitchi, G.; Piasta, K.; Gumienna-Kontecka, E.; Lampeka, R. D. Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties of New Copper(II) Complexes Based on 3-(2-Pyridyl)-1,2,4-Triazole. *Inorganica Chim. Acta* **2020**, *500*, 119216.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.119216>.
- (177) Lumme, P.; Pitkänen, I.; Nigri, N.; Kjekshus, A.; Klewe, B.; Powell, D. L. Thermodynamics of the Protonation and Ultra-Violet Absorption of 1,2,4-Triazole in Aqueous Solutions and a Method for Testing the Reliability of a Weak $n-\pi^*$ Transition Band from a Protonable Compound. *Acta Chem. Scand.* **1974**, *28a*, 1106–1118.
<https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.28a-1106>.
- (178) Zdyb, K.; Plutenko, M. O.; Lampeka, R. D.; Haukka, M.; Ostrowska, M.; Fritsky, I. O.; Gumienna-Kontecka, E. Cu(II), Ni(II) and Zn(II) Mononuclear Building Blocks Based on New Polynucleating Azomethine Ligand: Synthesis and Characterization. *Polyhedron* **2017**, *137*, 60–71. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.07.009>.
- (179) Konášová, R.; Dytrtová, J. J.; Kašička, V. Determination of Acid Dissociation Constants of Triazole Fungicides by Pressure Assisted Capillary Electrophoresis. *J. Chromatogr. A* **2015**, *1408*, 243–249.

<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.07.005>.

- (180) Lachowicz, J. I.; Nurchi, V. M.; Crisponi, G.; Jaraquemada-Pelaez, M. D. G.; Ostrowska, M.; Jezierska, J.; Gumienna-Kontecka, E.; Peana, M.; Zoroddu, M. A.; Choquesillo-Lazarte, D.; Niclós-Gutiérrez, J.; González-Pérez, J. M. Zinc(II) and Copper(II) Complexes with Hydroxypyrrone Iron Chelators. *J. Inorg. Biochem.* **2015**, *151*, 94–106. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2015.08.011>.
- (181) Moroz, Y. S.; Kulon, K.; Haukka, M.; Gumienna-Kontecka, E.; Kozłowski, H.; Meyer, F.; Fritsky, I. O. Synthesis and Structure of [2×2] Molecular Grid Copper(II) and Nickel(II) Complexes with a New Polydentate Oxime-Containing Schiff Base Ligand. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (13), 5656–5665. <https://doi.org/10.1021/ic702375h>.
- (182) Ceng-Ceng-Du; Fan, J.-Z.; Jin-Ping Li; Wang, D. Z. Co(II), Cu(II) and Cd(II) Based on 3-(2-Pyridyl)-1,2,4-Triazole: Syntheses, Structures, and Fluorescent Properties. *Wuji Huaxue Xuebao (Chin. J. Inorg. Chem.)* **2017**, *33*, 1685. <https://doi.org/10.11862/CJIC.2017.194>.
- (183) Kooijman, H.; Spek, A. L.; Kolnaar, J. J. A.; Reedijk, J. Search Results - Access Structures. *CSD Commun. Commun.* **2007**. <https://doi.org/10.5517/ccp69pv>.
- (184) Odian, G. *Principles of Polymerization*, Fourth Edition.; John Wiley & Sons, Inc., 2004. <https://doi.org/10.1002/047147875X>.
- (185) Dennis, J. M.; Long, T. R.; Krishnamurthy, A.; Tran, N. T.; Patterson, B. A.; Busch, C. E.; Masser, K. A.; Lenhart, J. L.; Knorr, D. B. Influence of Hydroxyl Group Concentration on Mechanical Properties and Impact Resistance of ROMP Copolymers. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2* (6), 2414–2425. https://doi.org/10.1021/ACSAPM.0C00352/SUPPL_FILE/AP0C00352_SI_001.PDF.
- (186) Coessens, V.; Matyjaszewski, K. Synthesis of Polymers with

- Hydroxyl End Groups by Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromol. Rapid Commun* **1999**, *20*, 127–134.
- (187) Shang, K. X.; Qiu, J. P.; Zhang, Q.; Hu, D. C.; Yao, X. Q.; Yang, Y. X.; Liu, J. C. A Novel Cu(II) Coordination Polymer with Chiral Tetragonal Space Group Based on a Flexible 3,5-Disubstituted 1,2,4-Triazole Ligand: Synthesis, Crystal Structure and Magnetic Properties. *Inorg. Chem. Commun.* **2017**, *84*, 89–92.
<https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2017.07.012>.
- (188) Song, B. Q.; Chen, D. Q.; Ji, Z.; Tang, J.; Wang, X. L.; Zang, H. Y.; Su, Z. M. Control of Bulk Homochirality and Proton Conductivity in Isostructural Chiral Metal–Organic Frameworks. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (11), 1892–1895. <https://doi.org/10.1039/C6CC07729C>.
- (189) Cao, J.; Shang, K. X.; Deng, W. T.; Liu, J. C. A Novel 3D Co(II) Coordination Polymer with a Considerable 2D Channel: Synthesis, Topological Structure, Magnetic and Electrochemical Properties. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *29*, 183–186.
<https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2012.12.034>.
- (190) Yue, Y. F.; Wang, B. W.; Gao, E. Q.; Fang, C. J.; He, C.; Yan, C. H. A Novel Three-Dimensional Heterometallic Compound: Templated Assembly of the Unprecedented Planar “Na₄[Cu₄]” Metalloporphyrin-like Subunits. *Chem. Commun.* **2007**, (20), 2034–2036. <https://doi.org/10.1039/B618296H>.
- (191) Liu, F. Y.; Zhou, D. M.; Zhao, X. L.; Kou, J. F. Complexes of Nickel(II) and Copper(II) with 1,2,4-Triazole-3-Carboxylic Acid and of Cobalt(III) with 3-Amino-1,2,4-Triazole-5-Carboxylic Acid. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2017**, *73* (11), 1010–1016.
<https://doi.org/10.1107/S2053229617012943/FP3038IIISUP6.HKL>.
- (192) Tseng, T. W.; Luo, T. T.; Lu, K. H. Impeller-like Dodecameric Water Clusters in Metal–Organic Nanotubes. *CrystEngComm* **2014**, *16* (25), 5516–5519. <https://doi.org/10.1039/C3CE42087F>.

- (193) Li, D. P.; Zhou, X. H.; Liang, X. Q.; Li, C. H.; Chen, C.; Liu, J.; You, X. Z. Novel Structural Diversity of Triazolate-based Coordination Polymers Generated Solvothermally with Anions. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10* (5), 2136–2145.
https://doi.org/10.1021/CG9012894/SUPPL_FILE/CG9012894_SI_006.PDF.
- (194) Hou, J. J.; Xu, X.; Jiang, N.; Wu, Y. Q.; Zhang, X. M. Selective Adsorption in Two Porous Triazolate–Oxalate-Bridged Antiferromagnetic Metal-Azolate Frameworks Obtained *via* in situ Decarboxylation of 3-Amino-1,2,4-Triazole-5-Carboxylic Acid. *J. Solid State Chem.* **2015**, *223*, 73–78.
<https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2014.06.016>.
- (195) Wiley, D. W.; Webster, O. W.; Blanchard, E. P. Hydrogen Cyanide Chemistry. 6. Cyanogen Condensation with Cyanide, C₇N₇-. *J. Org. Chem.* **1976**, *41* (11), 1889–1895.
https://doi.org/10.1021/JO00873A001/ASSET/JO00873A001.FP.PNG_V03.
- (196) Zakharchenko, B. V.; Khomenko, D. M.; Doroshchuk, R. O.; Raspertova, I. V.; Starova, V. S.; Trachevsky, V. V.; Shova, S.; Severynovska, O. V.; Martins, L. M. D. R. S.; Pombeiro, A. J. L.; Arion, V. B.; Lampeka, R. D. New Palladium(II) Complexes with 3-(2-Pyridyl)-5-Alkyl-1,2,4-Triazole Ligands as Recyclable C–C Coupling Catalysts. *New J. Chem.* **2019**, *43* (27), 10973–10984.
<https://doi.org/10.1039/C9NJ02278C>.
- (197) Magnetic Susceptibility ; The Editors of Encyclopaedia Britannica, Ed.
- (198) Cheng, P. Y.; Liao, S.-P.; Bai, D.-Z.; Jiang, L.-J.; Wang, Z.-H.; Geng-Lin. Synthesis and Magnetic Properties of μ -Phenolato Copper(II) Binuclear Complexes with Different Exogenous Bridges. *Chinese J. Chem.* **1994**, *12* (4), 314–320.

<https://doi.org/10.1002/cjoc.19940120404>.

- (199) Hou, X.-K.; Wu, L.-F.; Xiao, H.-P.; Li, M.-X.; Zhu, S.-R.; Wang, Z.-X. Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of Two Tetranuclear Copper Complexes with end-on Azido and Phenoxo Bridges Containing Chiral Schiff Base Ligands. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2013**, *639* (3–4), 633–636.

<https://doi.org/10.1002/zaac.201200442>.

- (200) Kaase, D.; Gotzmann, C.; Rein, S.; Lan, Y.; Kacprzak, S.; Klingele, J. [1,2,4]Triazolo[4,3-a]Pyridines as Bridging Ligands—Magnetism of Azole-Bridged Dinuclear Copper(II) Complexes Influenced by the Trigonal Distortion Parameter τ . *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (11), 5546–5555. <https://doi.org/10.1021/ic500226z>.

- (201) Klingele, M. H.; Boyd, P. D. W.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Brooker, S. First Complexes of a 4-Alkyl-3,5-di(2-Pyridyl)-4H-1,2,4-Triazole: Synthesis, X-Ray Crystal Structures and Magnetic Properties of Dinuclear Cobalt(II), Nickel(II) and Copper(II) Complexes of 4-Isobutyl-3,5-di(2-Pyridyl)-4H-1,2,4-Triazole. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005* (5), 910–918. <https://doi.org/10.1002/ejic.200400780>.

- (202) Petrenko, Y. P.; Bibik, Y. S.; Khomenko, D. M.; Doroshchuk, R. O.; Gural'skiy, I. A.; Shova, S.; Lampeka, R. D.; Raspertova, I. V. Synthesis and Crystal Structure of Hydrated μ -Oxalato-Bis-{bis-[3-Methyl-5-(Pyridin-2-yl)-1H-1,2,4-Triazole]Iron(II)}bis-(Toluene-sulfonate) 2.75-Hydrate. *Acta Crystallogr.* **2022**, *E78* (8), 829–832.

<https://doi.org/10.1107/S2056989022007460>.

- (203) García-López, V.; Palacios-Corella, M.; Cardona-Serra, S.; Clemente-León, M.; Coronado, E. Spin-Crossover Iron(II) Complex Showing Thermal Hysteresis around Room Temperature with Symmetry Breaking and an Unusually High T (LIESST) of 120 K. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (81), 12227–12230.

<https://doi.org/10.1039/C9CC05988A>.

- (204) Clemente-León, M.; Coronado, E.; López-Jordà, M.; Espallargas, G. M.; Soriano-Portillo, A.; Waerenborgh, J. C. Multifunctional Magnetic Materials Obtained by Insertion of a Spin-Crossover FeIII Complex into Bimetallic Oxalate-Based Ferromagnets. *Chem. – A Eur. J.* **2010**, *16* (7), 2207–2219. <https://doi.org/10.1002/CHEM.200902668>.
- (205) García-López, V.; Palacios-Corella, M.; Gironés-Pérez, V.; Bartual-Murgui, C.; Real, J. A.; Pellegrin, E.; Herrero-Martín, J.; Aromí, G.; Clemente-León, M.; Coronado, E. Heteroleptic Iron(II) Spin-Crossover Complexes Based on a 2,6-Bis(Pyrazol-1-Yl)Pyridine-Type Ligand Functionalized with a Carboxylic Acid. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (18), 12199–12208.
https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.9B01526/ASSET/IMAGES/LARGE/IC9B01526_0004.JPEG.
- (206) Delgado, T.; Meneses-Sánchez, M.; Piñeiro-López, L.; Bartual-Murgui, C.; Muñoz, M. C.; Real, J. A. Thermo- and Photo-Modulation of Exciplex Fluorescence in a 3D Spin Crossover Hofmann-Type Coordination Polymer. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (44), 8446–8452. <https://doi.org/10.1039/C8SC02677G>.
- (207) Valverde-Muñoz, F. J.; Seredyuk, M.; Meneses-Sánchez, M.; Muñoz, M. C.; Bartual-Murgui, C.; Real, J. A. Discrimination between Two Memory Channels by Molecular Alloying in a Doubly Bistable Spin Crossover Material. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (13), 3807–3816. <https://doi.org/10.1039/C8SC05256E>.

ДОДАТОК 1. СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ
ЛІГАНДІВ ТА КОМПЛЕКСІВ
ЯМР-спектроскопія

3-(2-піридил)-1,2,4-триазол (HL¹)

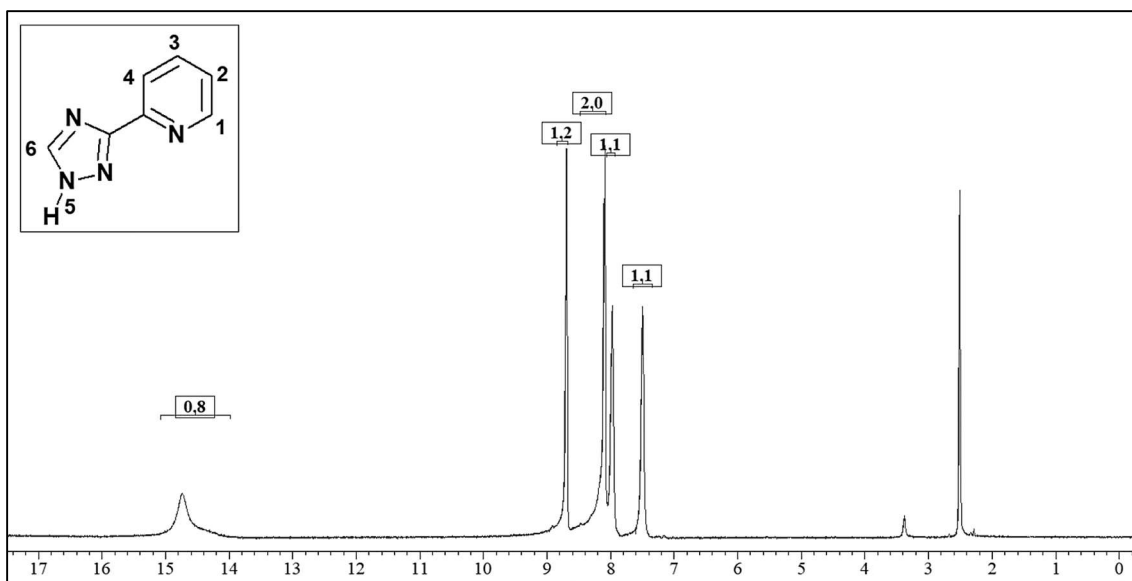


Рисунок 1. ¹H-ЯМР спектр ліганду **HL¹** (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [м.ч] = 14.38 (s, 1H, NH⁵), 8.83 (d, ³J_{H,H} = 5.5 Hz, 1H, Py-H¹), 8.30 (d, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H, Py-H⁴), 8.24 (s, 1H, H⁶), 7.90 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H, Py-H³), 7.37 (t, ³J_{H,H} = 6 Hz, 1H, Py-H²).

3-(2-піридил)-5-метил-1,2,4-триазол (HL²)

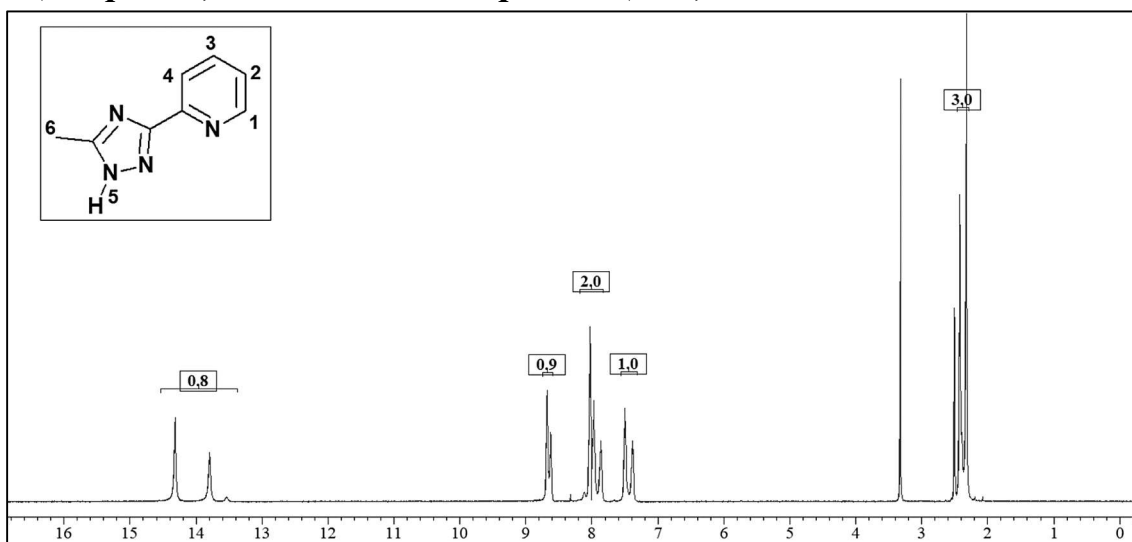


Рисунок 2. ¹H-ЯМР спектр ліганду **HL²** (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [м.ч] = 14.31 (s, 1H, NH⁵), 8.67 (d, 1H, Py-H¹), 8.02 (d, 1H, Py-H⁴), 7.97 (td, 1H, Py-H³), 7.49 (dd, 1H, Py-H²), 2.49 (s, 3H⁶).

3-(2-піридил)-5-етил-1,2,4-триазол (HL^3)

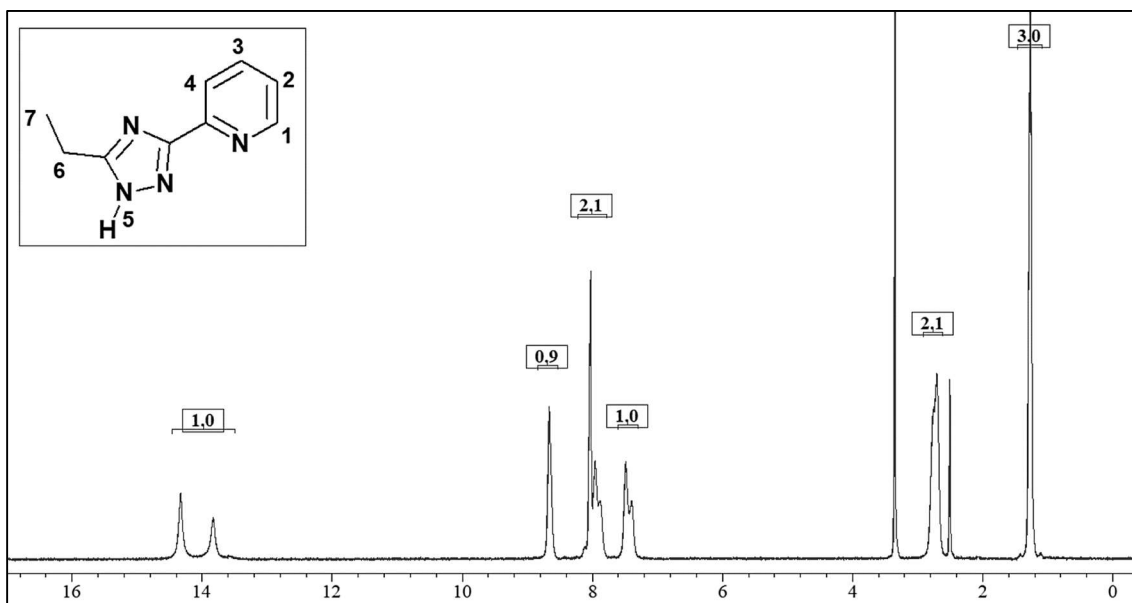


Рисунок 3. ^1H -ЯМР спектр ліганду HL^3 (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [м.ч] = 14.33 (s, 1H, NH^5), 8.66 (d, 1H, Py-H^1), 8.02 (d, 1H, Py-H^4), 7.95 (td, 1H, Py-H^3), 7.47 (dd, 1H, Py-H^2), 2.70 (quart., 2H^6), 1.28 (t, 3H^7).

3-(2-піридил)-5-ізопропіл-1,2,4-триазол (HL^4)

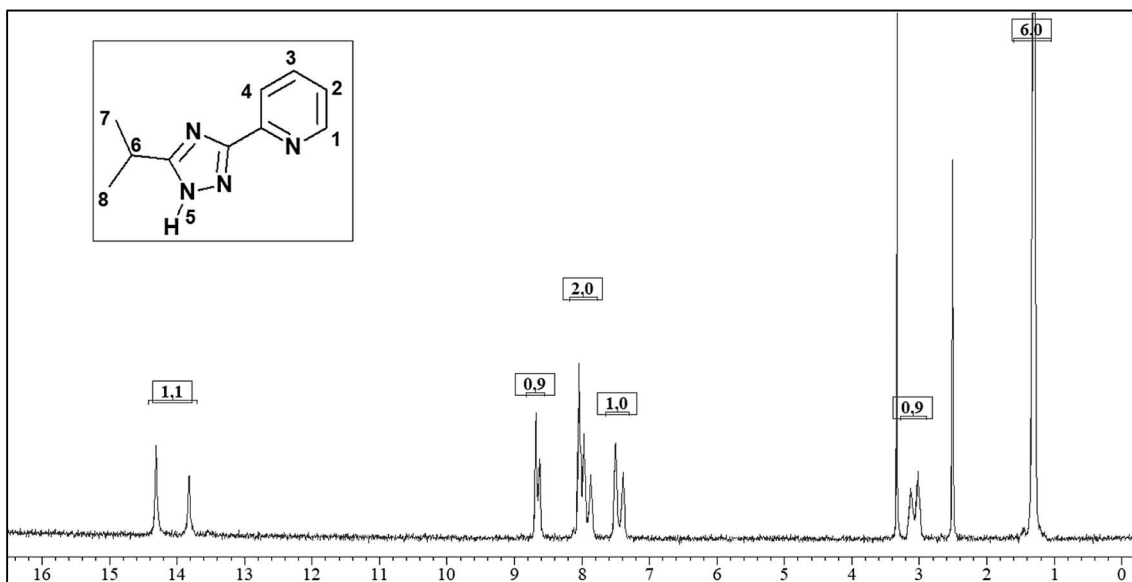


Рисунок 4. ^1H -ЯМР спектр ліганду HL^4 (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [м.ч] = 14.30 (s, 1H, NH^5), 8.67 (d, 1H, Py-H^1), 8.04 (d, 1H, Py-H^4), 7.86 (td, 1H, Py-H^3), 7.49 (dd, 1H, Py-H^2), 3.11 (m, 1H^6), 1.30 (d, $6\text{H}^{7,8}$).

3-(2-піридил)-5-трет-бутил-1,2,4-триазол (HL⁵)

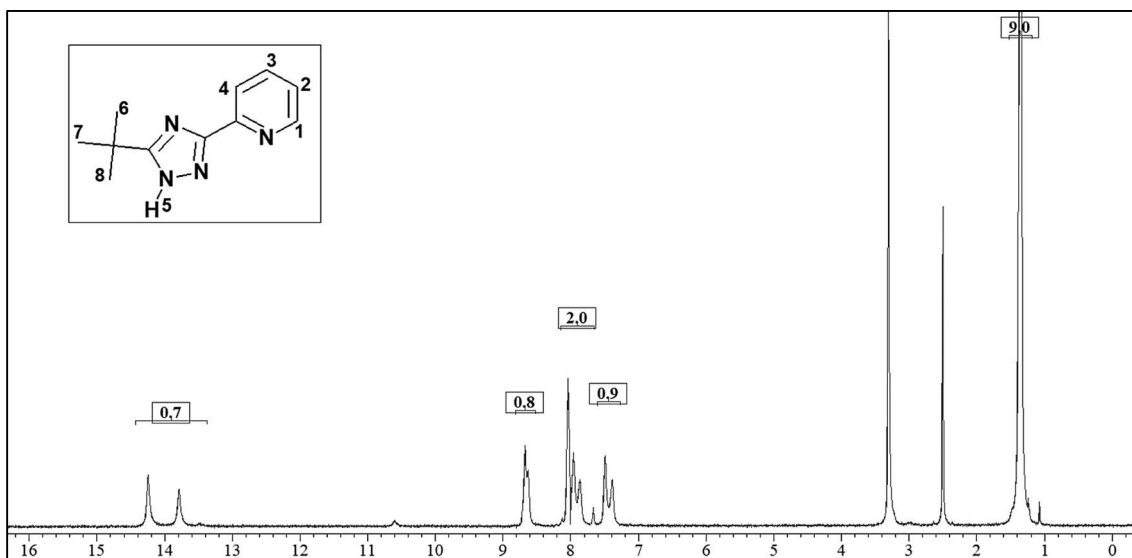


Рисунок 5. ¹H-ЯМР спектр ліганду **HL⁵** (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [м.ч] = 14.24 (s, 1H, NH⁵), 8.67 (d, 1H, Py-H¹), 8.03 (d, 1H, Py-H⁴), 7.86 (td, 1H, Py-H³), 7.48 (dd, 1H, Py-H²), 1.34 (s, 9H⁶⁻⁸).

3-(2-піридил)-5-феніл-1,2,4-триазол(HL⁶)

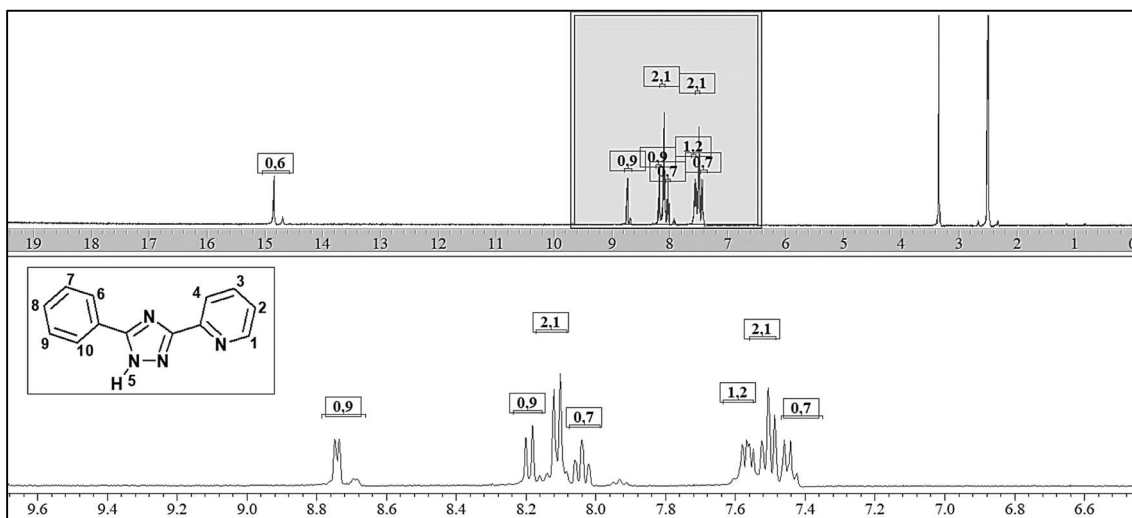


Рисунок 6. ¹H-ЯМР спектр ліганду **HL⁶** (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [м.ч] = 14.85 (s, 1H, NH⁵), 8.74 (m, 1H, Ph-H⁸), 8.20 (d, 1H, Py-H¹), 8.13 (m, 2H, Py-H⁴, Py-H³), 8.04 (dd, 1H, Py-H²), 7.56 (m, 4H, Ph-H^{6,7,9,10}).

3-(2-піридил)-5-бензил-1,2,4-триазол (HL^7)

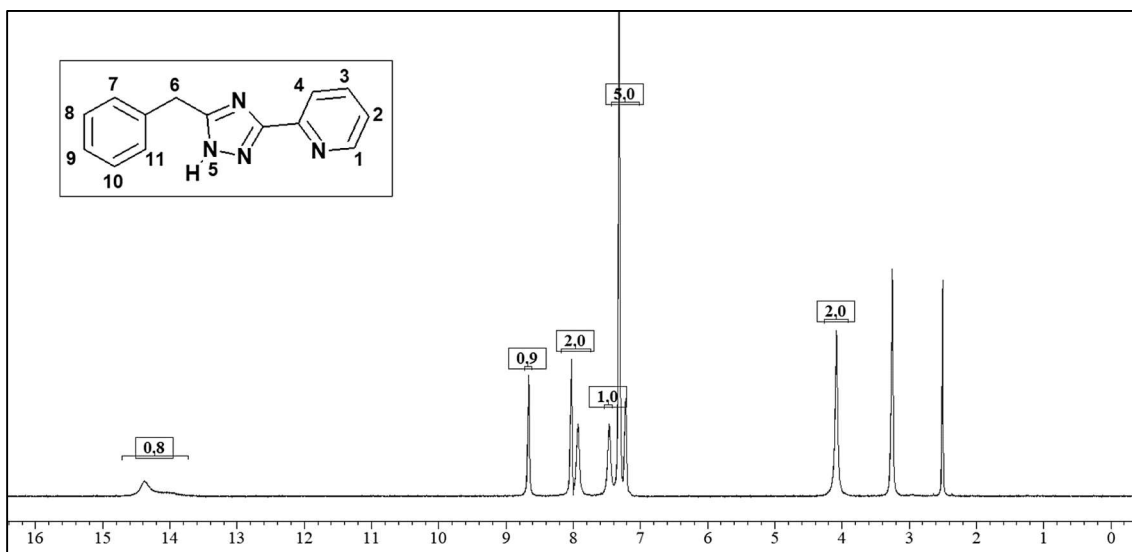


Рисунок 7. $^1\text{H-NMR}$ спектр ліганду HL^7 (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [м.ч] = 14.45 (s, 1H, NH^5), 8.67 (d, 1H, Py-H^1), 8.02 (d, 2H, Py-H^4 , H^3), 8.11 (d, 1H, Py-H^2), 7.31 (m, 5H, Ph), 4.04 (s, 2H 6).

1-(1H-1,2,4-триазол-3-іл)-метиламін (H_2L^8)

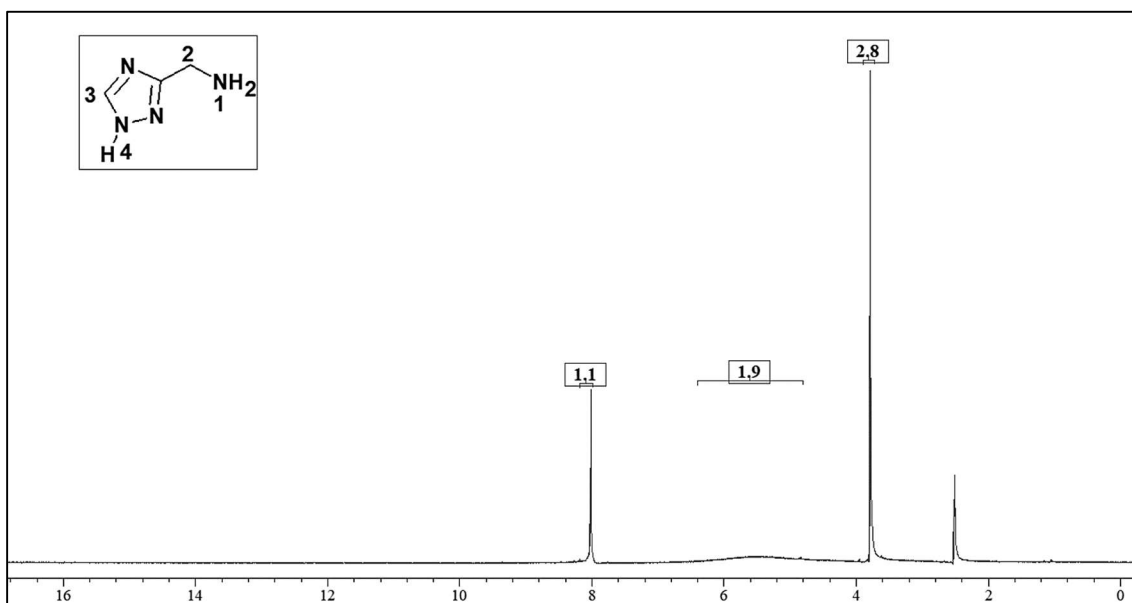


Рисунок 8. $^1\text{H-NMR}$ спектр ліганду H_2L^8 (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [м.ч] = 8.00 (s, 1H, trz-H^3), 5.54 (broad, 2H, NH-H^1), 3.77 (t, 2H, CH-H^2).

1-(5-метил-1H-1,2,4-триазол-3-іл)-метиламін (H_2L^9)

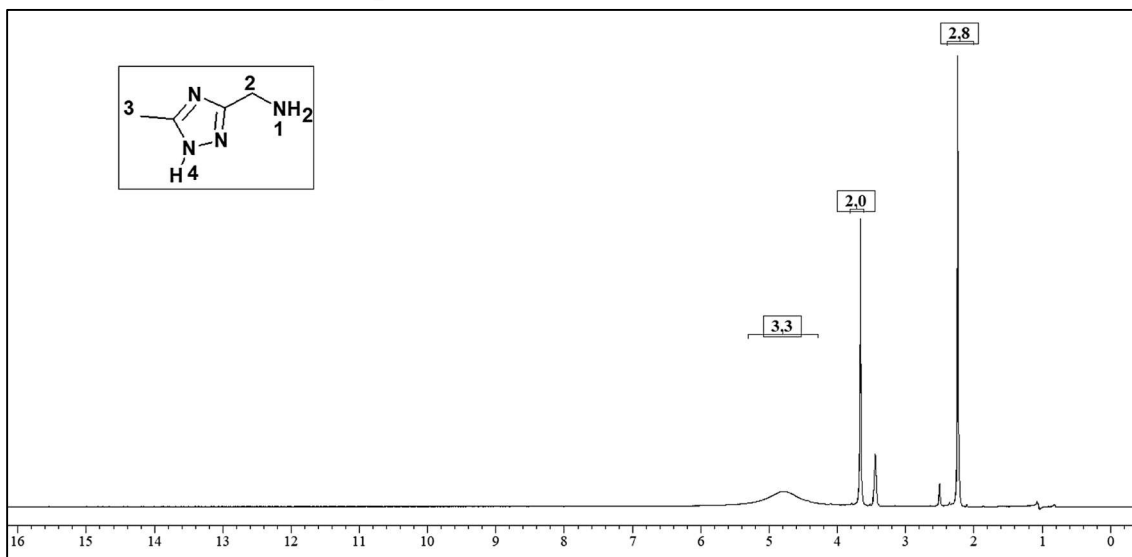


Рисунок 9. ^1H -ЯМР спектр ліганду H_2L^9 (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [м.ч] = 4.78 (broad, 2H, NH- H^1), 3.65 (t, 2H, CH- H^2), 2.23 (s, 3H, CH- H^3).

1-(5-трет-бутил-1H-1,2,4-триазол-3-іл)-метиламін (H_2L^{10})

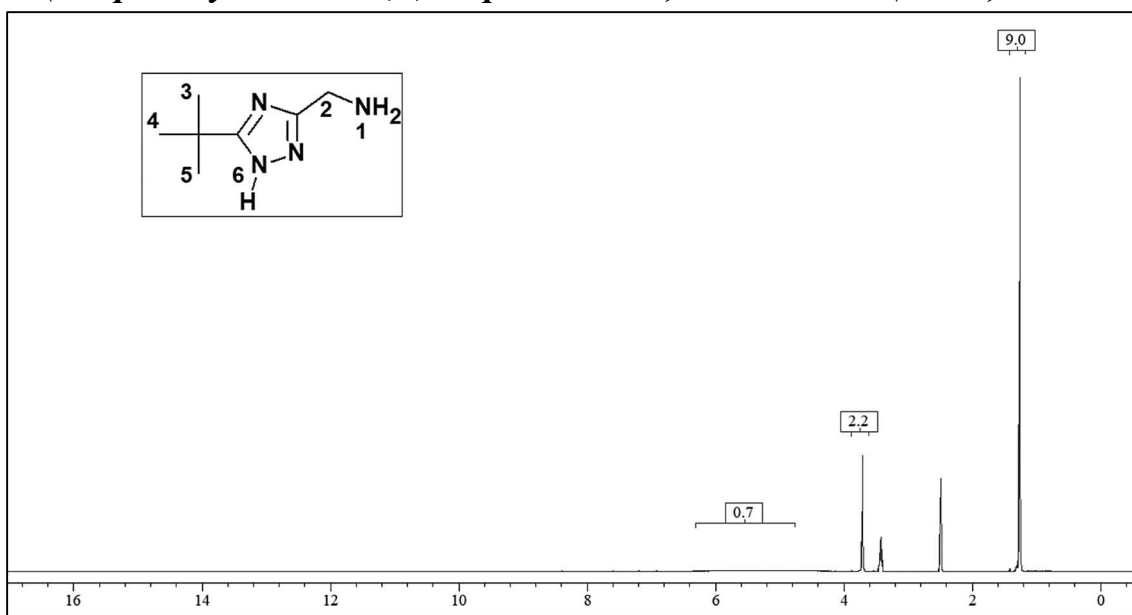


Рисунок 10. ^1H -ЯМР спектр ліганду H_2L^{10} (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [м.ч] = 5.54 (broad, 2H, NH- H^1), 3.70 (t, 2H, CH- H^2), 1.25 (s, 9H, CH- H^{3-5}).

1-(5-феніл-1H-1,2,4-триазол-3-іл)-метиламін (H_2L^{11})

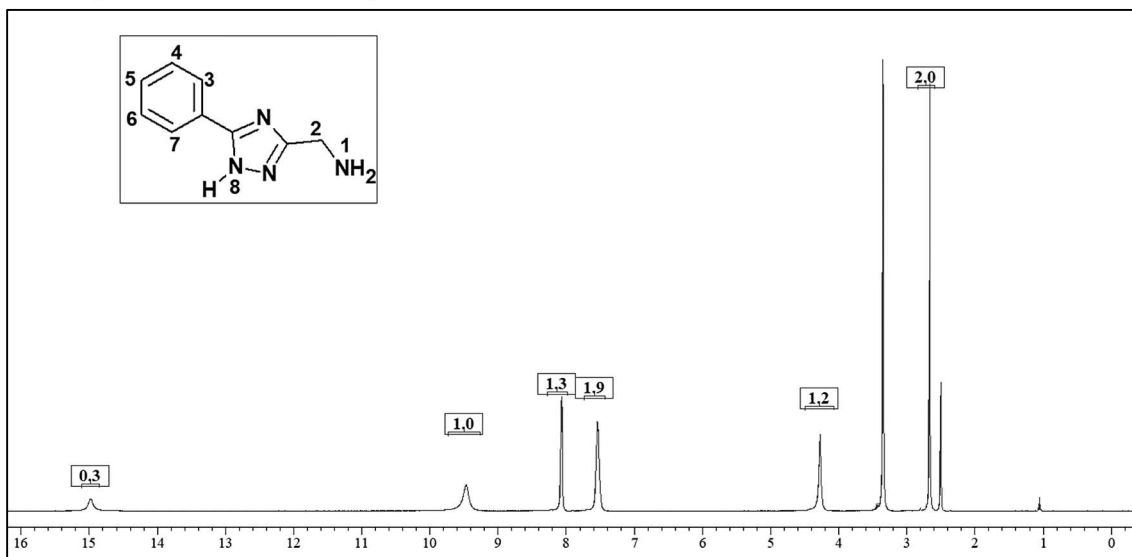


Рисунок 11. $^1\text{H-NMR}$ спектр ліганду H_2L^{11} (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [м.ч] = 14.97 (s, 1H, NH^8), 9.46 (m, 1H, Ph^5), 8.05 (dt, 2H, $\text{Ph-H}^{4,6}$), 7.54 (dd, 2H, $\text{Ph-H}^{3,7}$), 4.26 (broad, 2H, NH-H^1), 2.65 (t, 2H, CH-H^2).

1-(5-бензил-1H-1,2,4-триазол-3-іл)-метиламін (H_2L^{12})

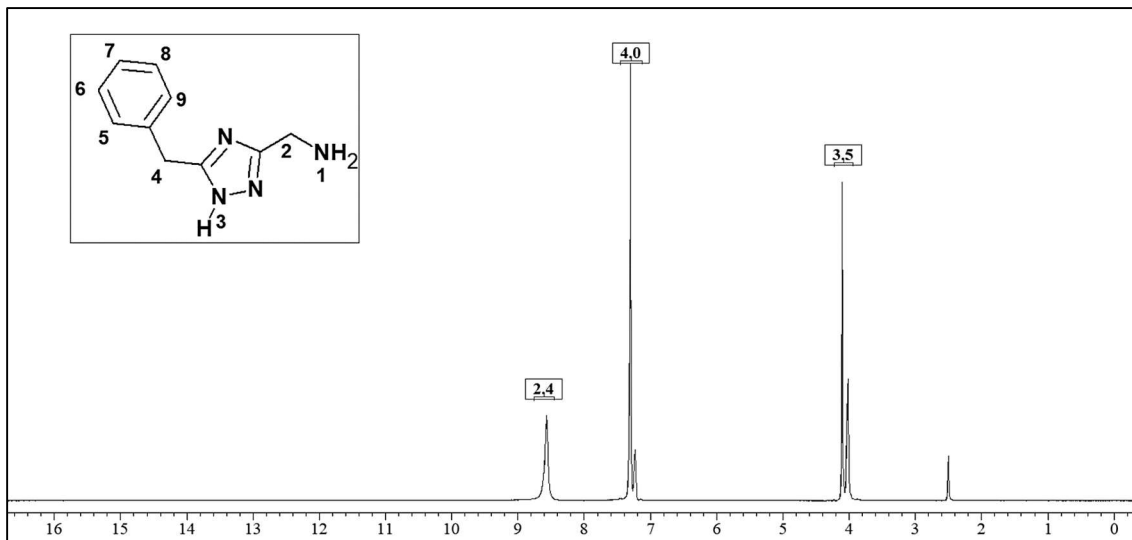


Рисунок 12. $^1\text{H-NMR}$ спектр ліганду H_2L^{12} (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [м.ч] = 8.56 (broad, 2H, NH-H^1), 7.29 (m, 5H, Ph), 4.09 (s, 2H, CH-H^2), 4.02 (t, 2H, CH-H^2).

1-(5-піридин-1Н-1,2,4-триазол-3-іл)-метиламін (H_2L^{13})

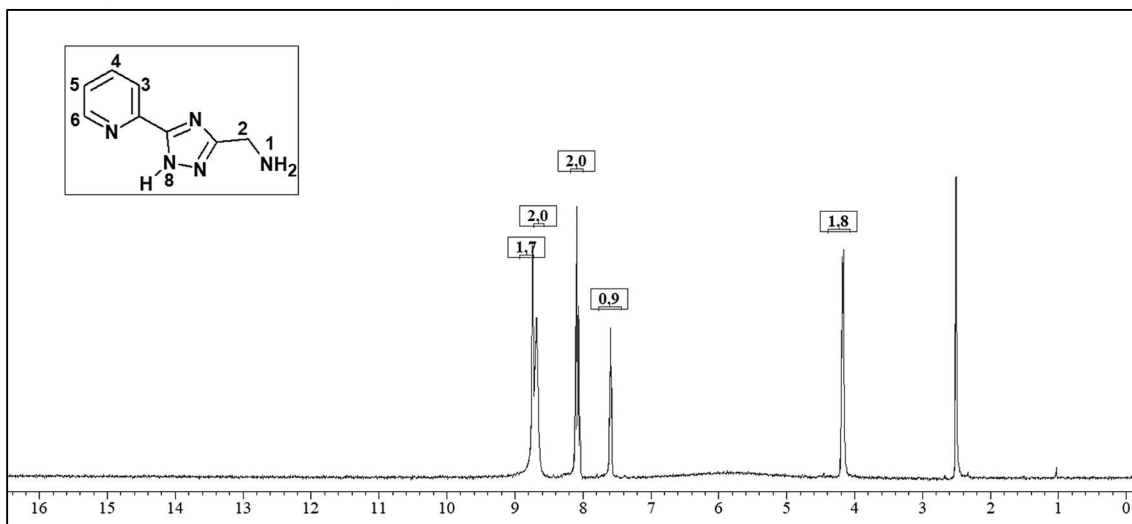


Рисунок 13. 1H -NMR спектр ліганду H_2L^{13} (400 MHz, $DMSO-d_6$): δ [м.ч] = 8.74 (d, 1H, Py- H^6), 8.67 (broad, 2H, NH- H^1), 8.08 (m, 2H, Py- H^3 , Py- H^4), 7.58 (d, 1H, Py- H^5), 4.16 (t, 2H, CH- H^2).

ІЧ спектроскопія лігандів

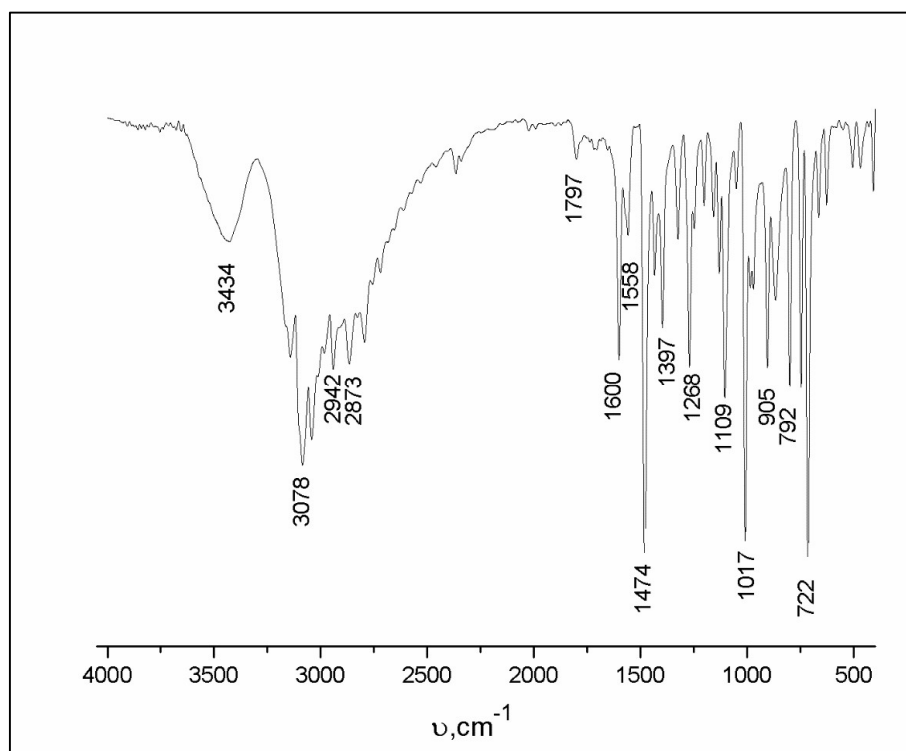


Рисунок 14. ІЧ спектр ліганду HL^1 : ν [cm^{-1}] = 3078 (w), 2942 (m), 2873 (m), 1797 (w), 1600 (s), 1558 (s), 1474 (s), 1268 (w), 1109 (m), 1017 (w), 722 (m).

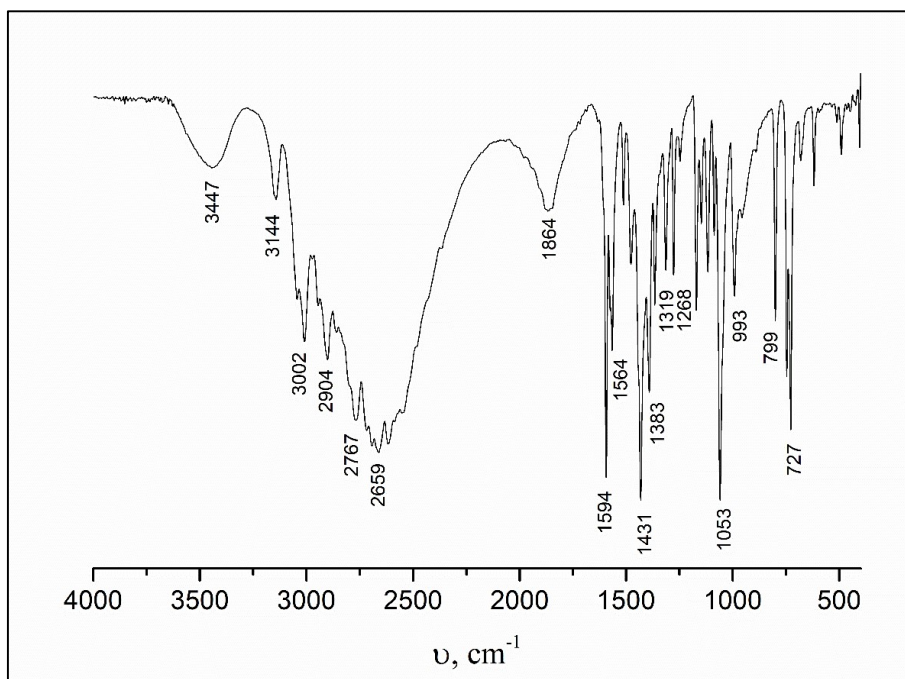


Рисунок 15. ІЧ спектр ліганду HL^2 : ν [cm^{-1}] = 3447 (w), 3144 (w), 3002 (m), 2904 (m), 2767 (m), 2659 (m), 1864 (w), 1594 (s), 1564 (m), 1431 (s), 1383 (m), 1319 (s), 1268 (s), 1053 (s), 993 (m), 799 (s), 727 (s).

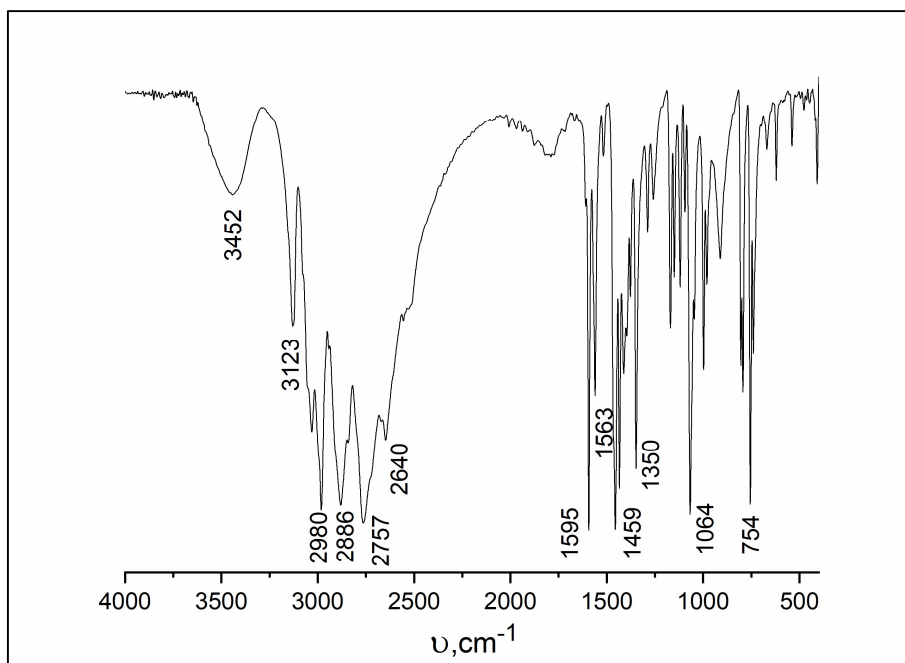


Рисунок 16. ІЧ спектр ліганду HL^3 : ν [cm^{-1}] = 3452 (w), 3123 (m), 2980 (s), 2886 (m), 2757 (m), 2640 (w), 1595 (s), 1563 (s), 1459 (s), 1350 (s), 1064 (s), 754 (s).

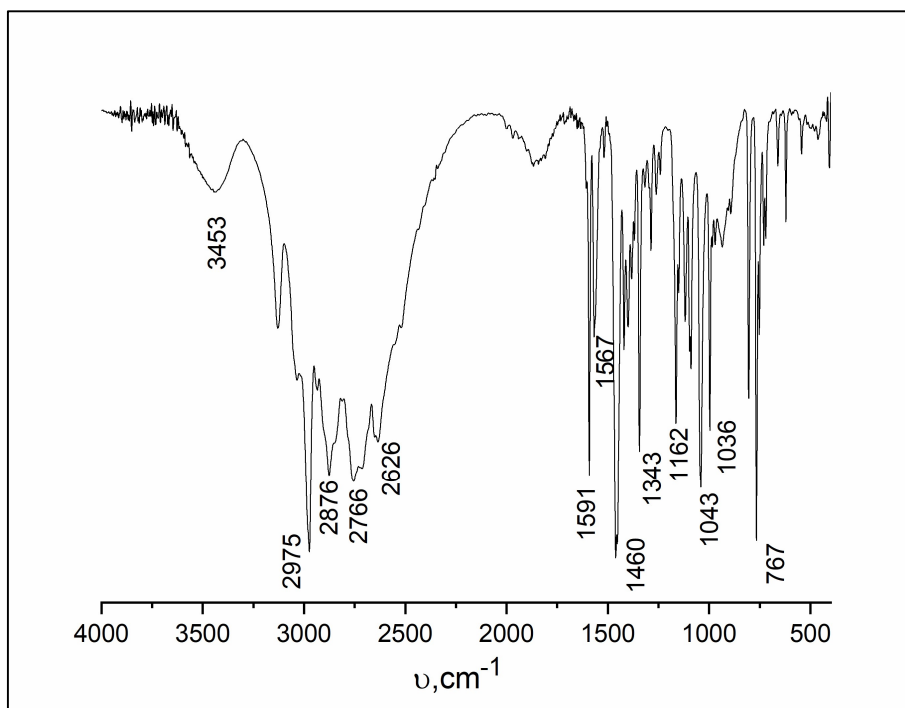


Рисунок 17. ІЧ спектр ліганду **HL⁴**: ν [cm⁻¹] = 3453 (w), 2975 (s), 2876 (m), 2766 (m), 2626 (m), 1591 (s), 1567 (s), 1460 (s), 1343 (s), 1162 (s), 1043 (s), 1036 (s), 767 (s).

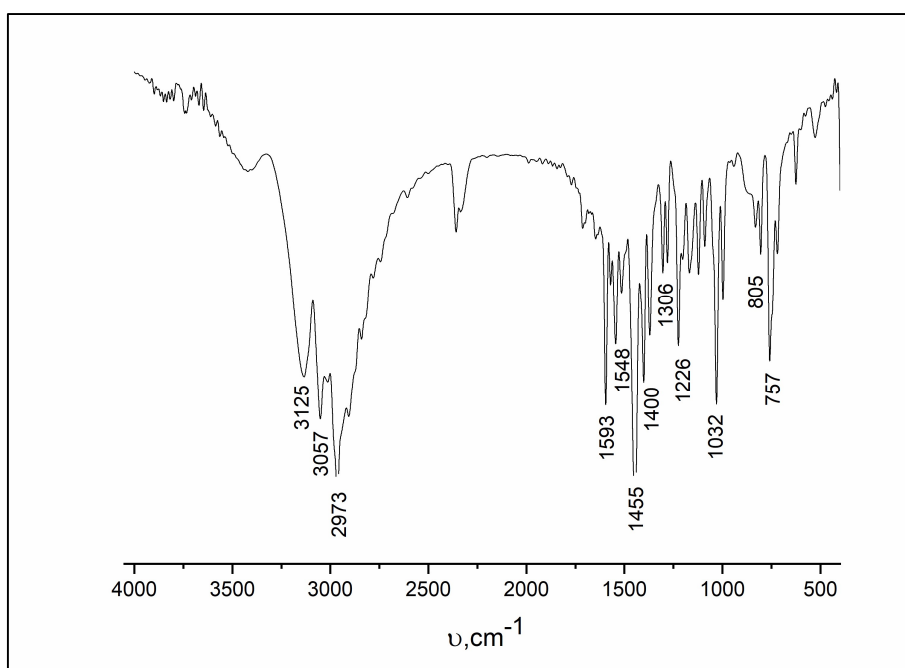


Рисунок 18. ІЧ спектр ліганду **HL⁵**: ν [cm⁻¹] = 3125 (m), 3057 (m), 2973 (m), 1593 (s), 1548 (s), 1455 (s), 1400 (s), 1306 (w), 1226 (s), 1032 (s), 805 (w), 757 (s).

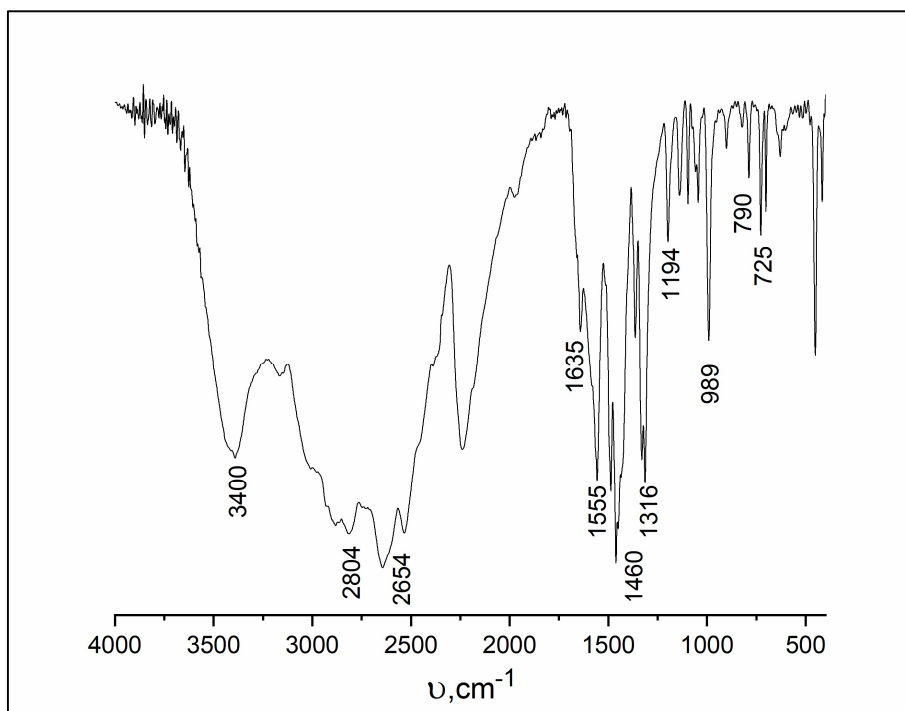


Рисунок 19. ІЧ спектр ліганду **HL⁶**: ν [cm⁻¹] = 3400 (w), 2804 (m), 2654 (m), 1635 (s), 1555 (s), 1460 (s), 1316 (s), 1194 (w), 989 (s), 790 (w), 725 (s).

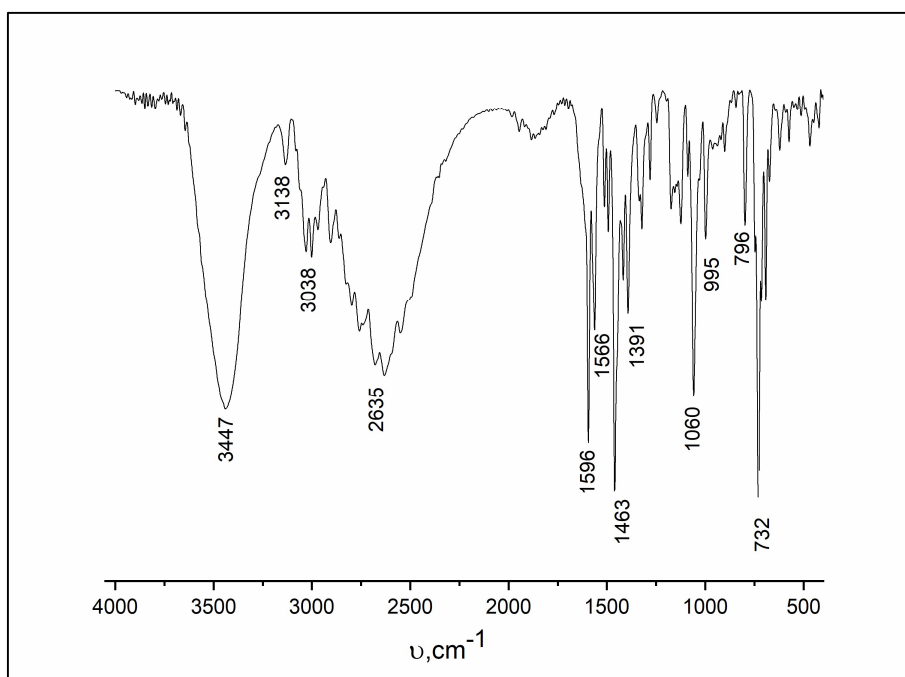


Рисунок 20. ІЧ спектр ліганду **HL⁷**: ν [cm⁻¹] = 3447 (m), 3138 (w), 3038 (w), 2635 (m), 1596 (s), 1566 (s), 1463 (s), 1391 (s), 1060 (s), 995 (m), 796 (m), 732 (s).

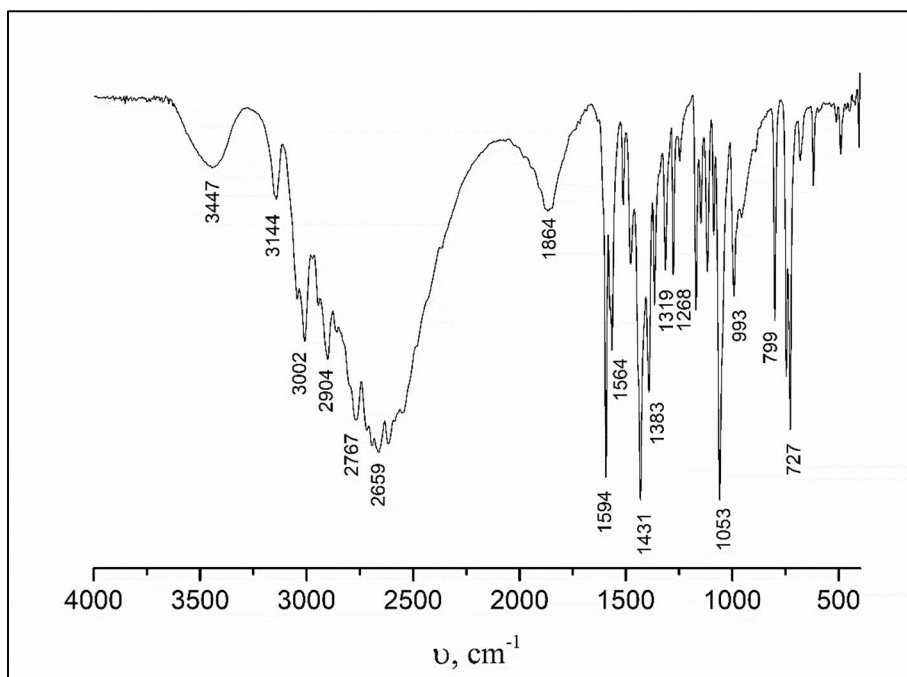


Рисунок 21. ІЧ спектр ліганду $\text{H}_2\text{L}^8 \cdot \text{HCl}$: ν [cm^{-1}] = 3447 (w), 3144 (w), 3002 (m), 2904 (m), 2767 (m), 2659 (m), 1864 (w), 1594 (s), 1564 (m), 1431 (s), 1383 (m), 1319 (s), 1268 (s), 1053 (s), 993 (m), 799 (s), 727 (s).

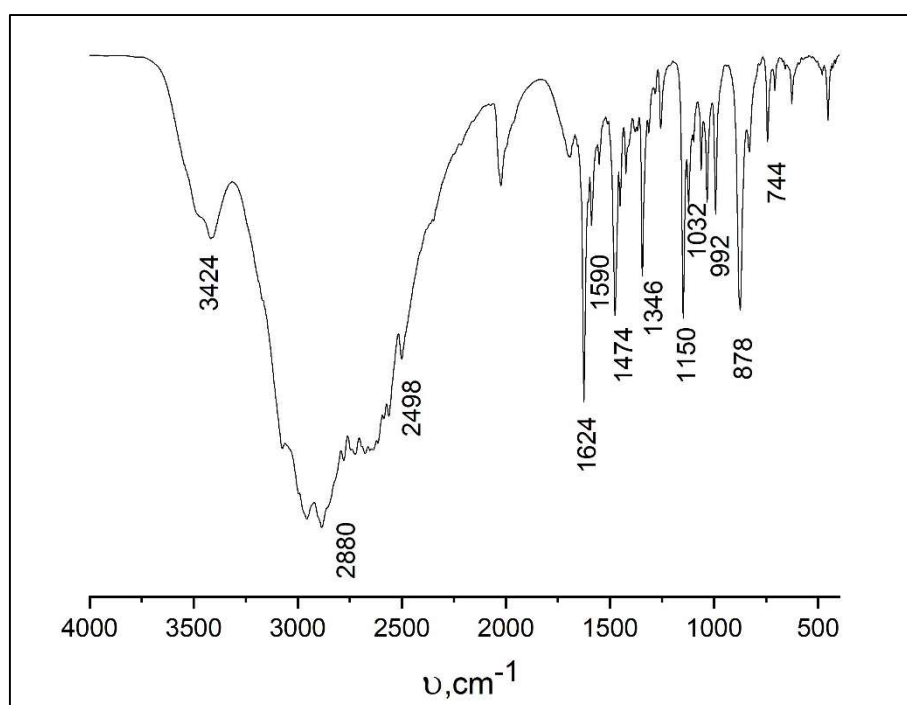


Рисунок 22. ІЧ спектр ліганду $\text{H}_2\text{L}^9 \cdot \text{HCl}$: ν [cm^{-1}] = 3424 (w), 2880 (w), 2498 (m), 1624 (s), 1590 (s), 1474 (s), 1346 (s), 1150 (s), 1032 (s), 992 (m), 744 (s).

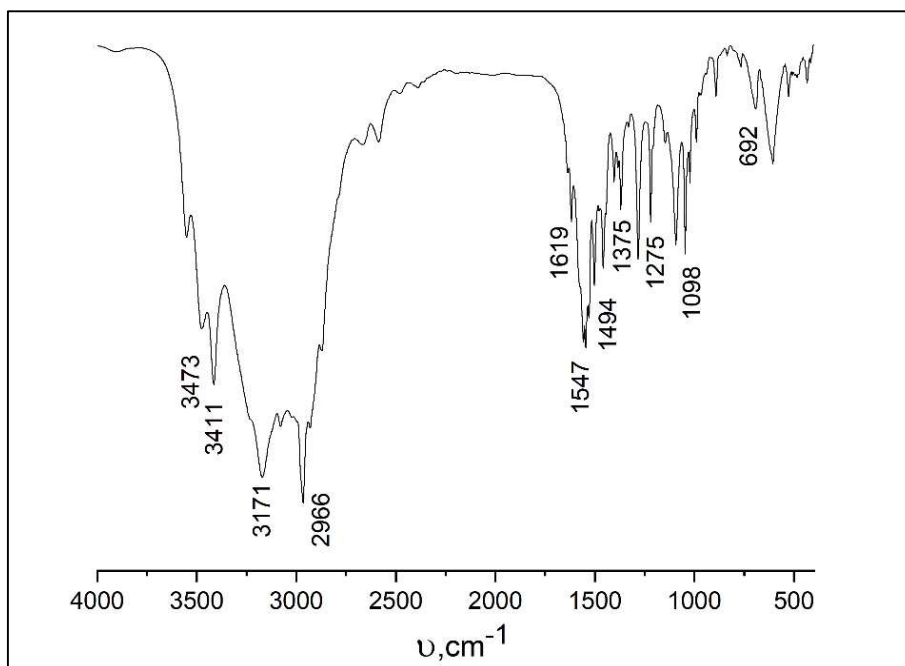


Рисунок 23. ІЧ спектр ліганду $\text{H}_2\text{L}^{10}\cdot\text{HCl}$: ν [cm^{-1}] = 3471 (w), 3411 (w), 3171 (w), 2966 (m), 1619 (s), 1547 (s), 1494 (s), 1375 (s), 1275 (s), 1098 (s), 692 (w).

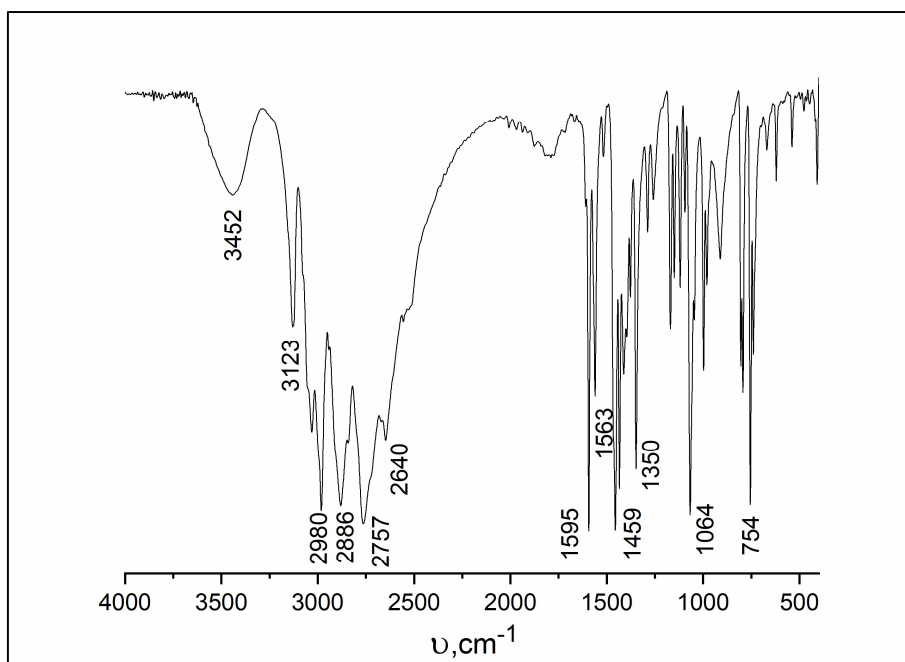


Рисунок 24. ІЧ спектр ліганду $\text{H}_2\text{L}^{11}\cdot\text{HCl}$: ν [cm^{-1}] = 3452 (w), 3123 (m), 2980 (s), 2886 (m), 2757 (m), 2640 (w), 1595 (s), 1563 (s), 1459 (s), 1350 (s), 1064 (s), 754 (s).

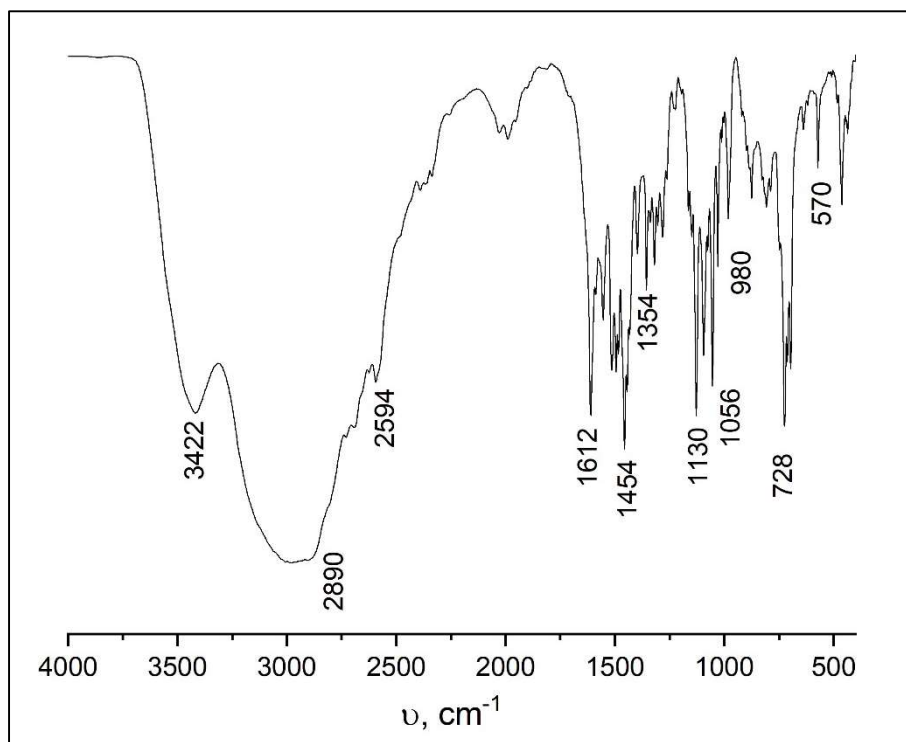


Рисунок 25. ІЧ спектр ліганду $\text{H}_2\text{L}^{12}\cdot\text{HCl}$: ν [cm^{-1}] = 3422 (w), 2890 (w), 2594 (w), 1612 (s), 1454 (s), 1354 (s), 1130 (s), 1056(s), 980 (s), 728 (s), 570 (s).

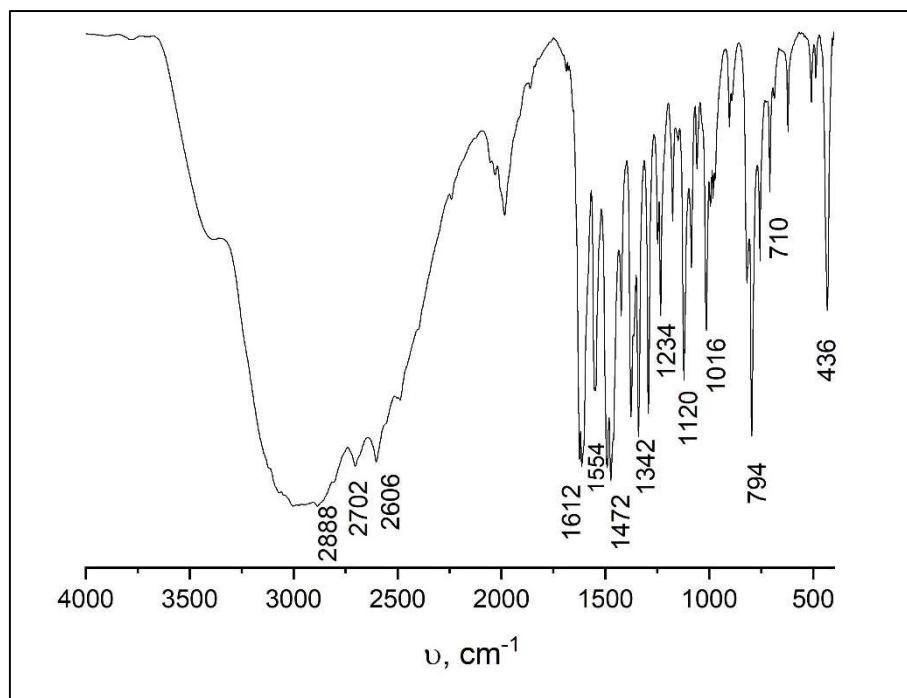


Рисунок 26. ІЧ спектр ліганду $\text{H}_2\text{L}^{13}\cdot\text{HCl}$: ν [cm^{-1}] = 2888 (w), 2702 (w), 2606 (w), 1612 (s), 1554 (s), 1472 (s), 1342 (s), 1234 (s), 1120 (s), 1016 (s), 796 (s), 710 (s), 436 (s).

ІЧ спектроскопія координаційних сполук

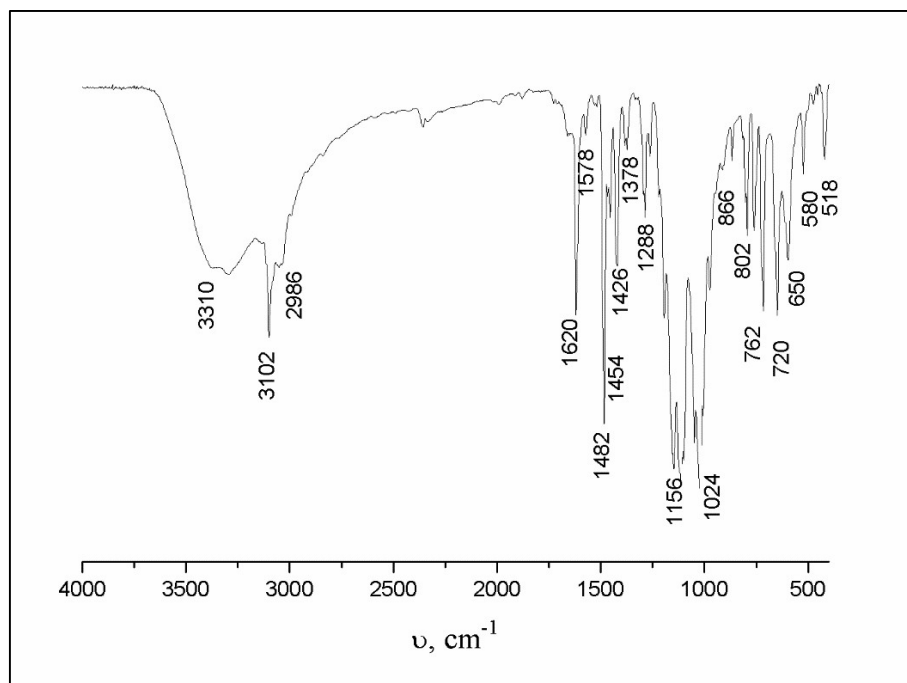


Рисунок 27. ІЧ спектр для комплексу **1**: ν [cm⁻¹] = 3406 (w), 2966 (m), 1981 (w), 1615 (s), 1531 (m), 1456 (s), 1306 (m), 1157 (m), 1044 (m), 781 (m), 762 (m), 706 (m), 444 (w).

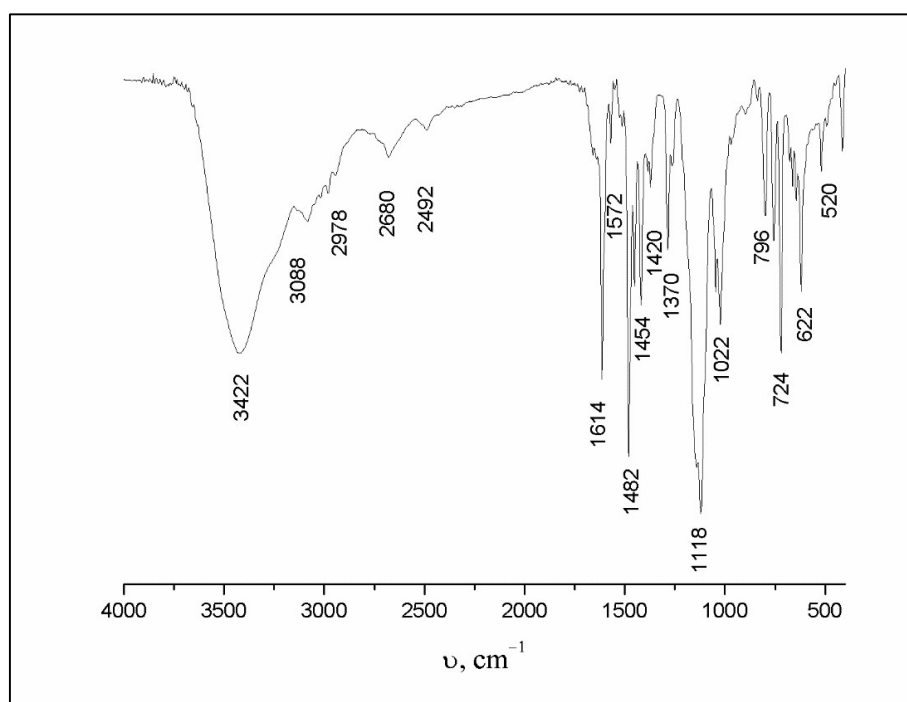


Рисунок 28. ІЧ спектр для комплексу **2**: ν [cm⁻¹] = 3022 (w), 2947 (m), 1981 (w), 1616 (s), 1531 (m), 1456 (s), 1091 (w), 790 (m), 753 (m), 434 (w).

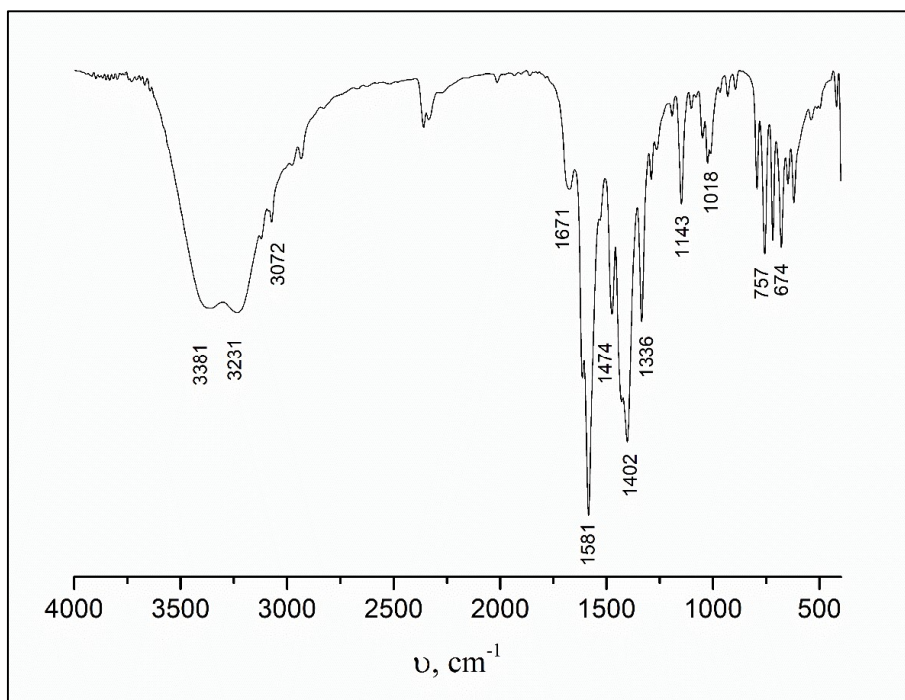


Рисунок 29. ІЧ спектр для комплексу **3**: ν [cm^{-1}] = 3381 (m), 3231 (m), 3072 (w), 1671 (w), 1581 (s), 1474 (m), 1402 (s), 1336 (m), 1143 (m), 1018 (w), 757 (s), 674 (s).

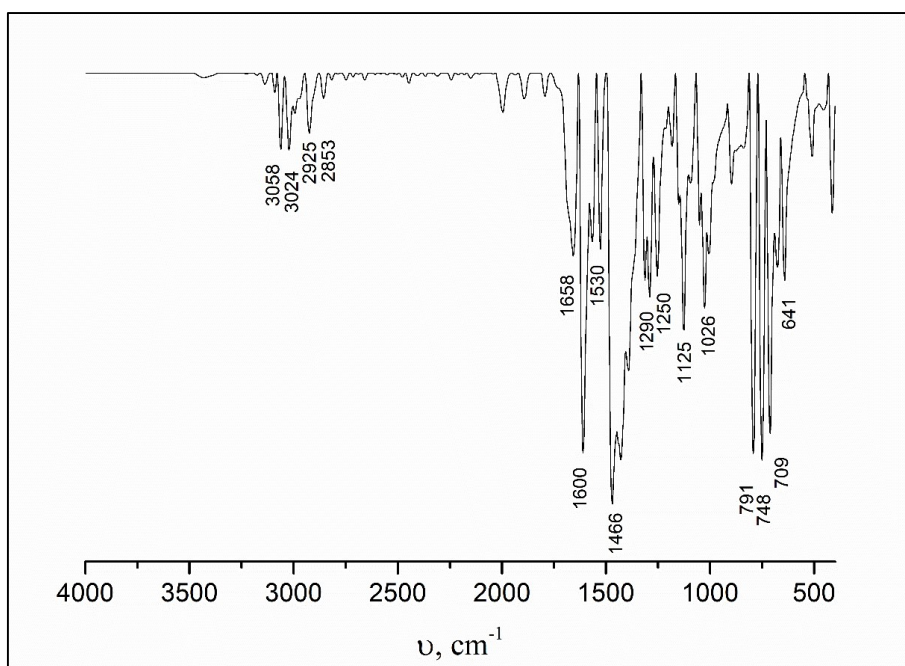


Рисунок 30. ІЧ спектр для комплексу **4**: ν [cm^{-1}] = 3058 (s), 3024 (w), 2925 (m), 2853 (w), 1658 (m), 1600 (s), 1530 (s), 1466 (m), 1290 (m), 1250 (m), 1125 (s), 1026 (m), 791 (s), 748 (s), 709 (s), 641 (s).

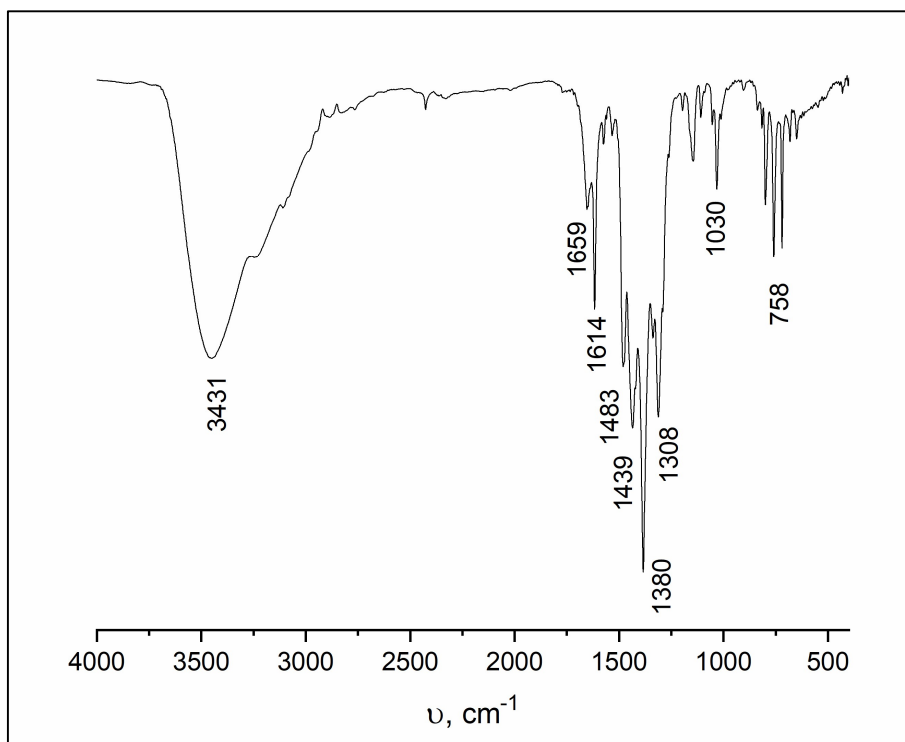


Рисунок 31. ІЧ спектр для комплексу **5**: ν [cm⁻¹] = 3431 (w), 1659 (m), 1614 (s), 1483 (m), 1439 (m), 1380 (s), 1308 (s), 1030 (s), 758 (s).

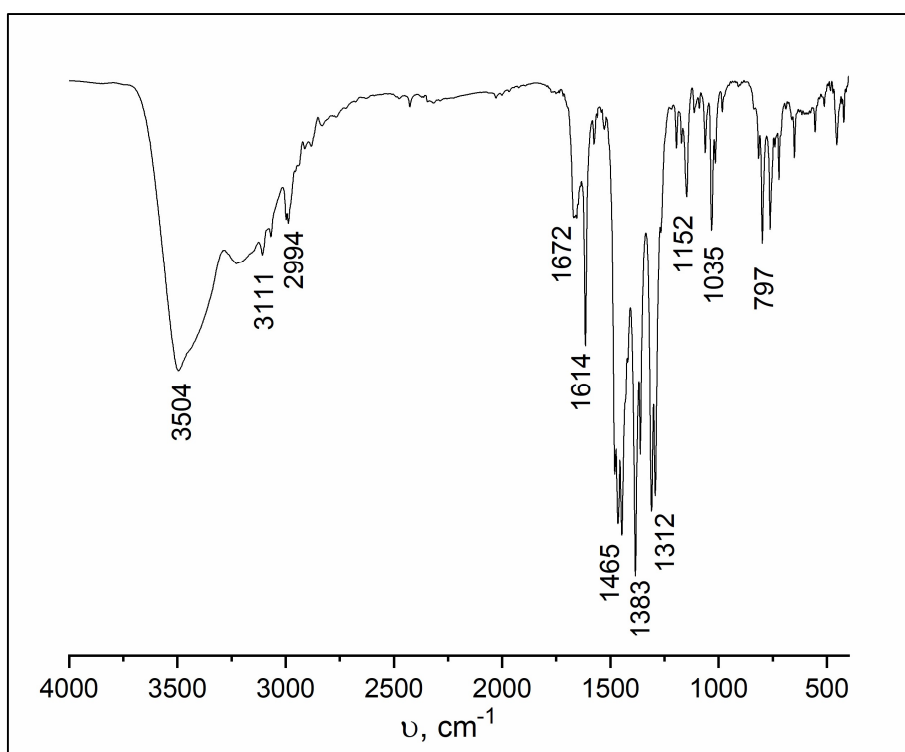


Рисунок 32. ІЧ спектр для комплексу **8**: ν [cm⁻¹] = 3504 (m), 3111 (m), 2994 (m), 1672 (w), 1614 (s), 1465 (s), 1383 (s), 1312 (s), 1152 (m), 1035 (s), 797 (s).

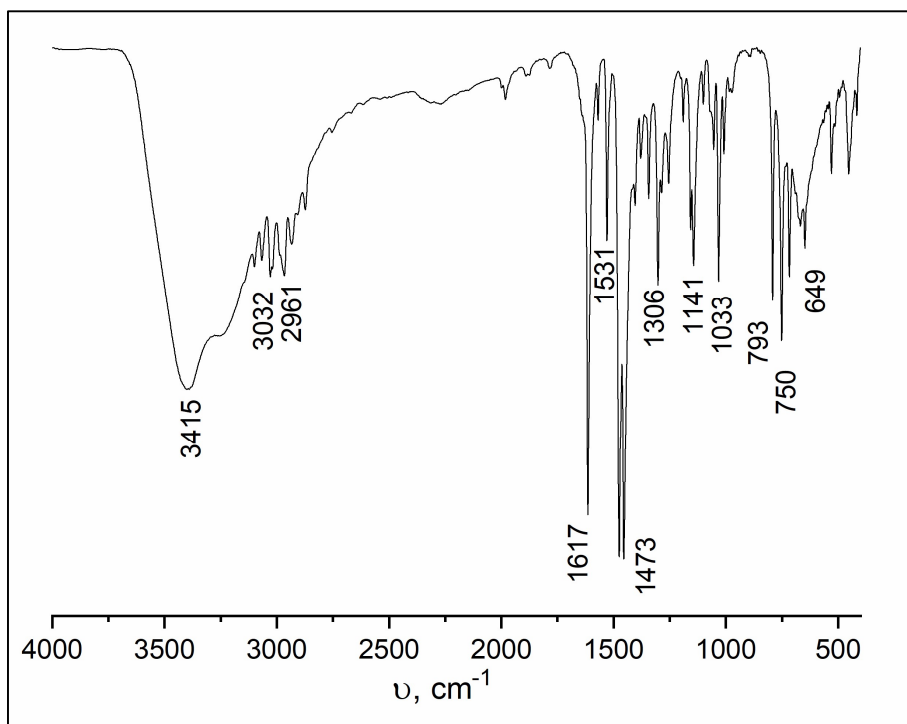


Рисунок 33. ІЧ спектр для комплексу **10**: ν [cm^{-1}] = 3415 (w), 3032 (m), 2961 (m), 1617 (s), 1531 (s), 1473 (s), 1306 (s), 1141 (m), 1033 (s), 793 (s), 750 (s), 649 (m).

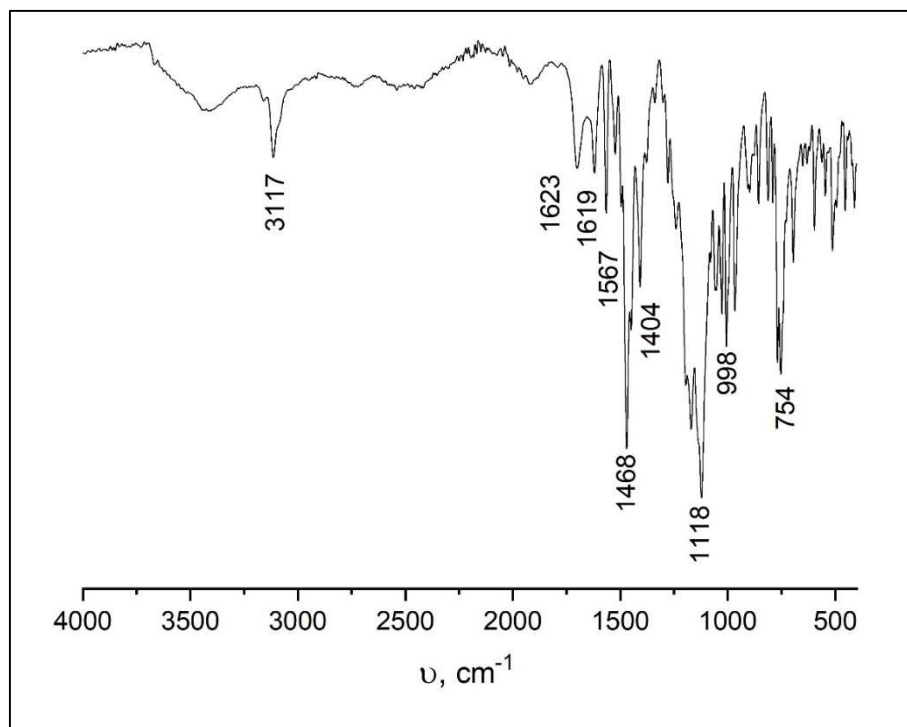


Рисунок 34. ІЧ спектр для комплексу **11**: ν [cm^{-1}] = 3117 (w), 1623 (w), 1619 (w), 1567 (s), 1468 (s), 1404 (s), 1141 (m), 998 (s), 754 (s).

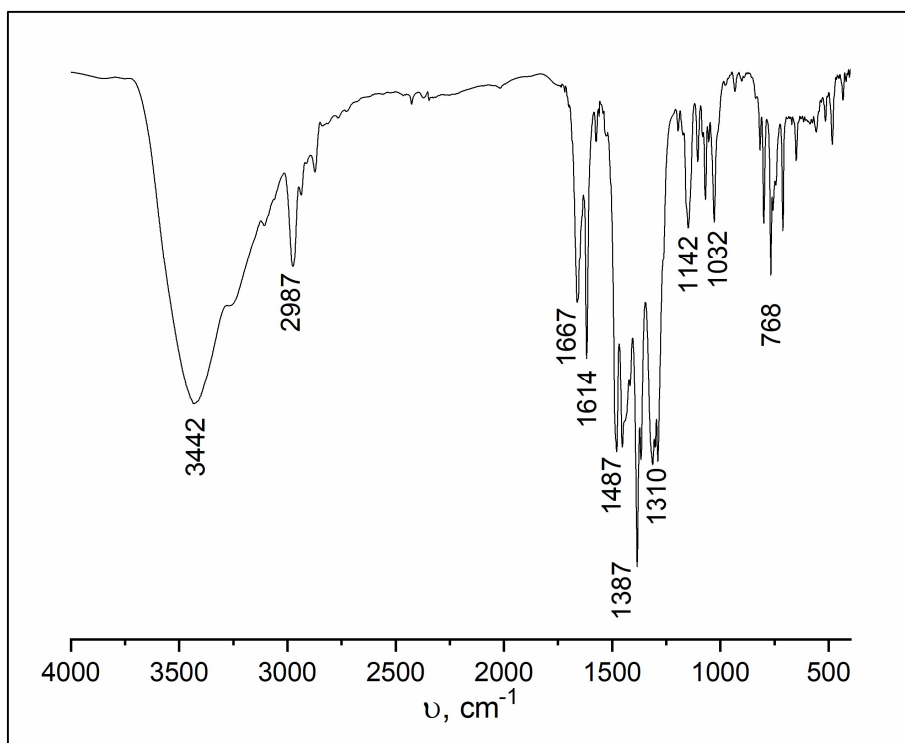


Рисунок 35. ІЧ спектр для комплексу **12**: ν [cm^{-1}] = 3442 (w), 2987 (m), 1667 (m), 1614 (s), 1487 (s), 1387 (s), 1310 (m), 1142 (w), 1032 (w), 768 (s).

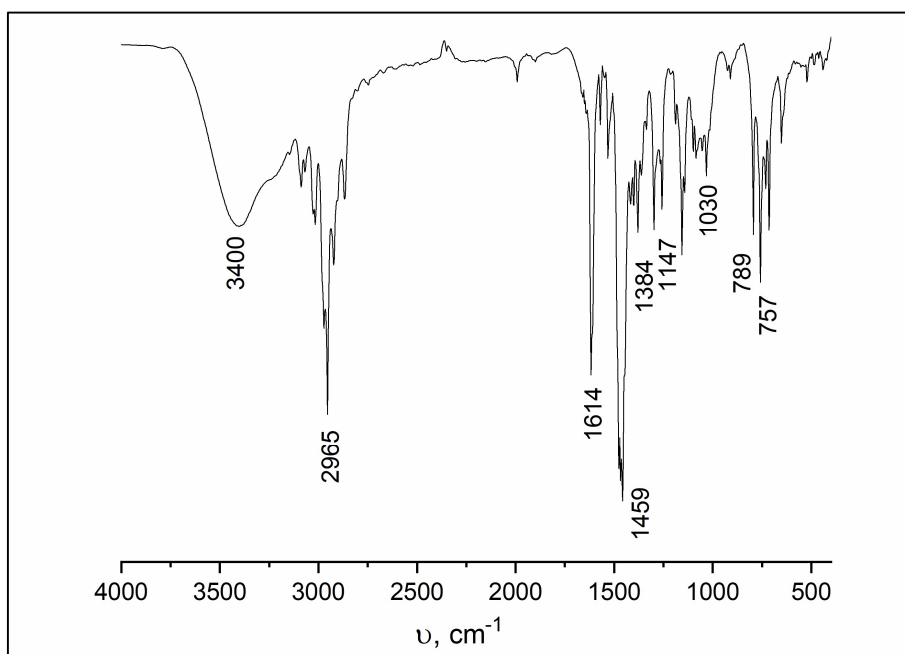


Рисунок 36. ІЧ спектр для комплексу **13**: ν [cm^{-1}] = 3400 (w), 2965 (s), 1614 (s), 1459 (m), 1384 (s), 1147 (s), 1030 (m), 789 (s), 757 (s).

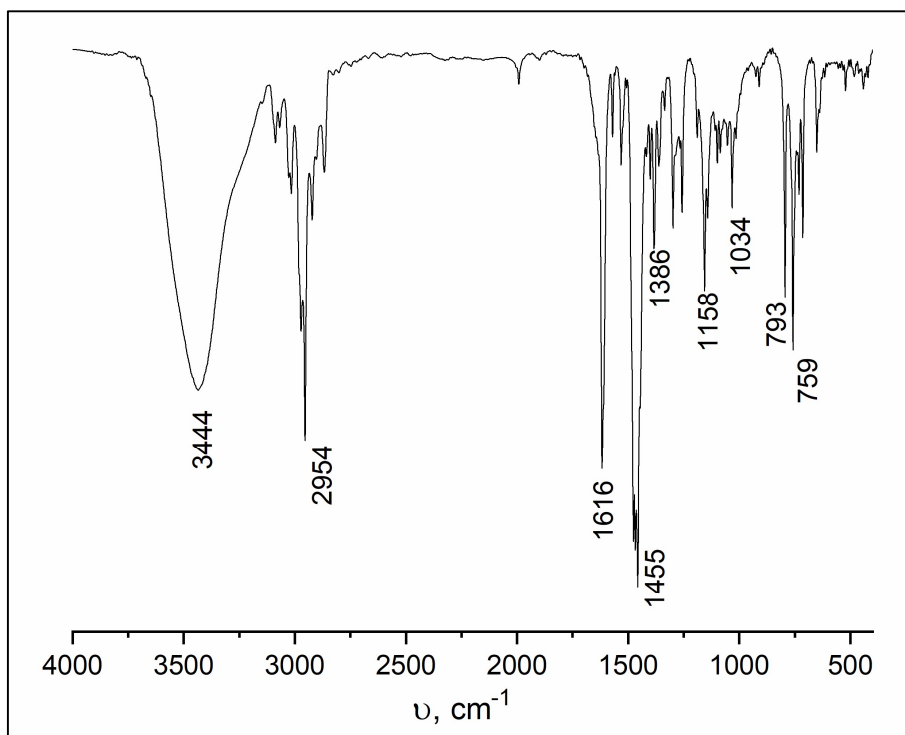


Рисунок 37. ІЧ спектр для комплексу **14**: ν [cm⁻¹] = 3444 (m), 2954 (s), 1616 (s), 1455 (s), 1386 (w), 1158 (m), 1034 (m), 793 (s), 759 (s).

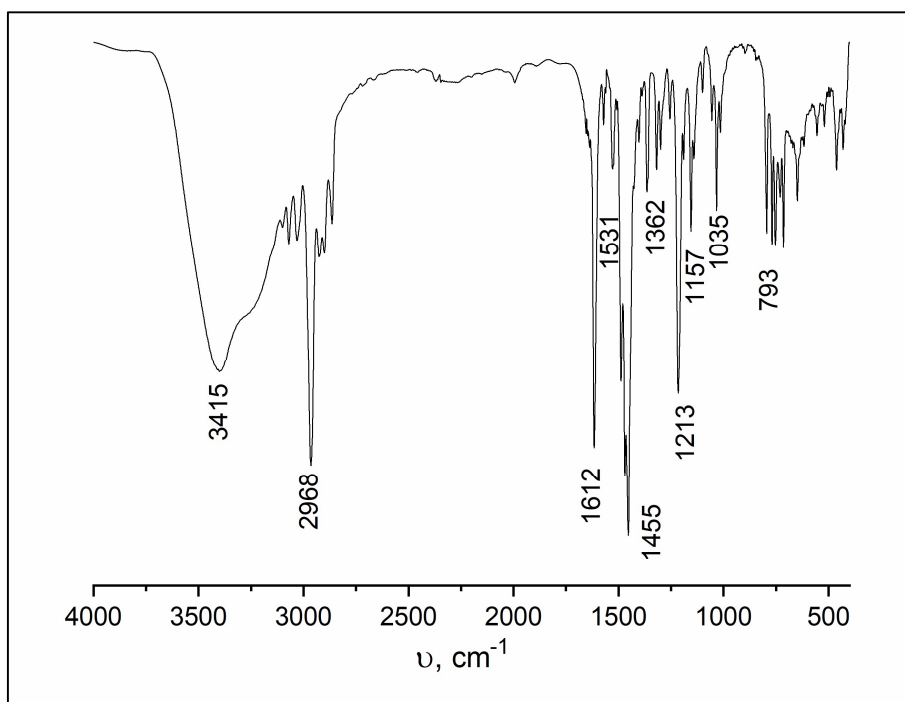


Рисунок 38. ІЧ спектр для комплексу **15**: ν [cm⁻¹] = 3415 (m), 2968 (s), 1612 (s), 1531 (w), 1455 (s), 1362 (w), 1213 (s), 1157 (w), 1035 (w), 793 (m).

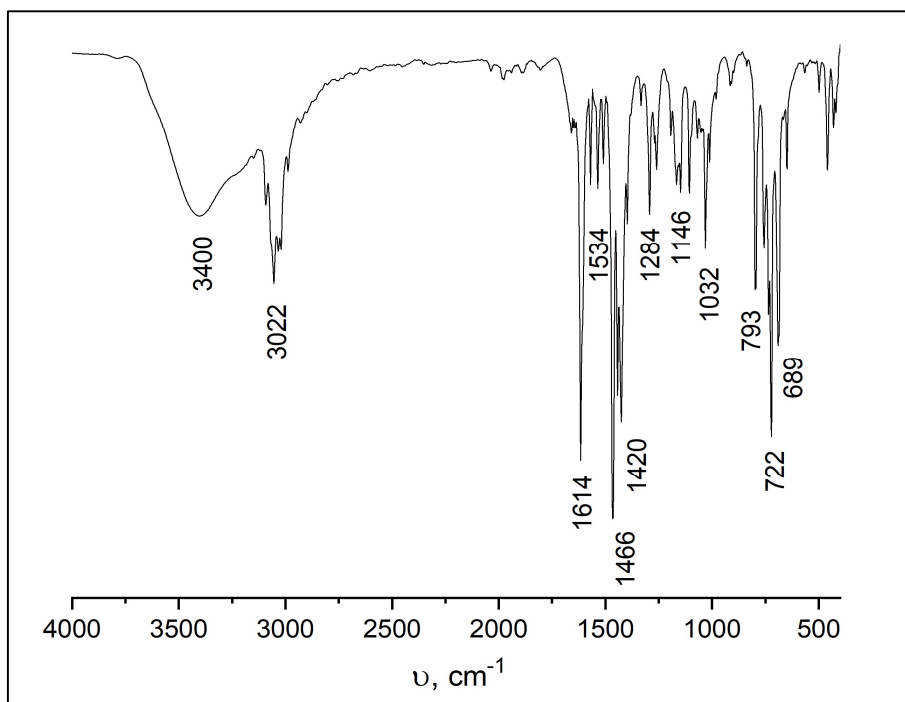


Рисунок 39. ІЧ спектр для комплексу **16**: ν [cm^{-1}] = 3400 (w), 3022 (m), 1614 (s), 1534 (s), 1466 (s), 1420 (s), 1284 (s), 1146 (s), 1032 (s), 793 (s), 722 (s), 689 (s).

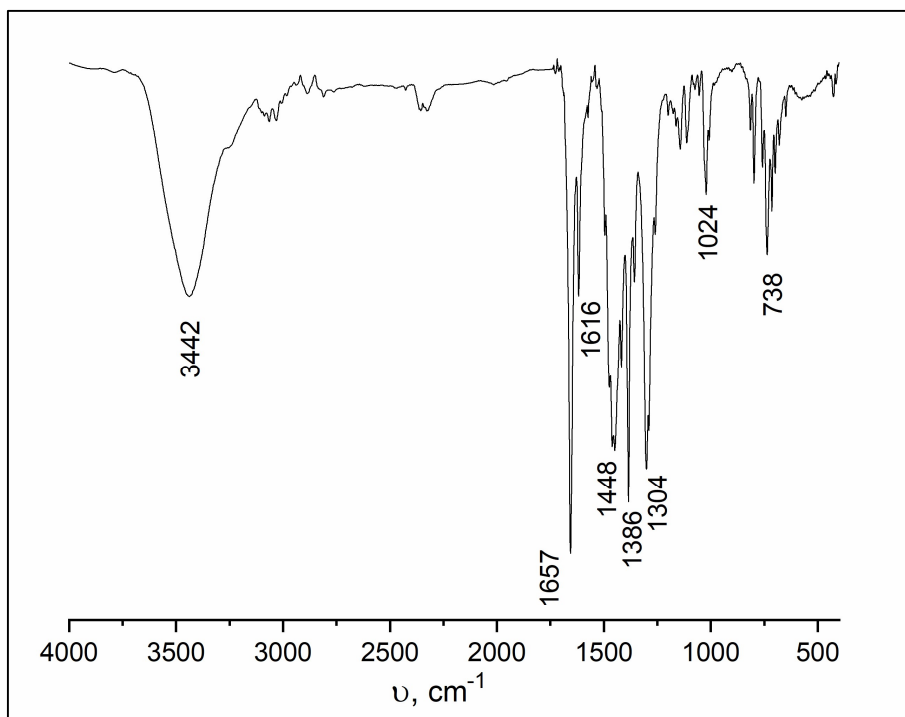


Рисунок 40. ІЧ спектр для комплексу **17**: ν [cm^{-1}] = 3442 (m), 1657 (s), 1616 (s), 1448 (s), 1386 (s), 1304 (s), 1024 (w), 738 (m).

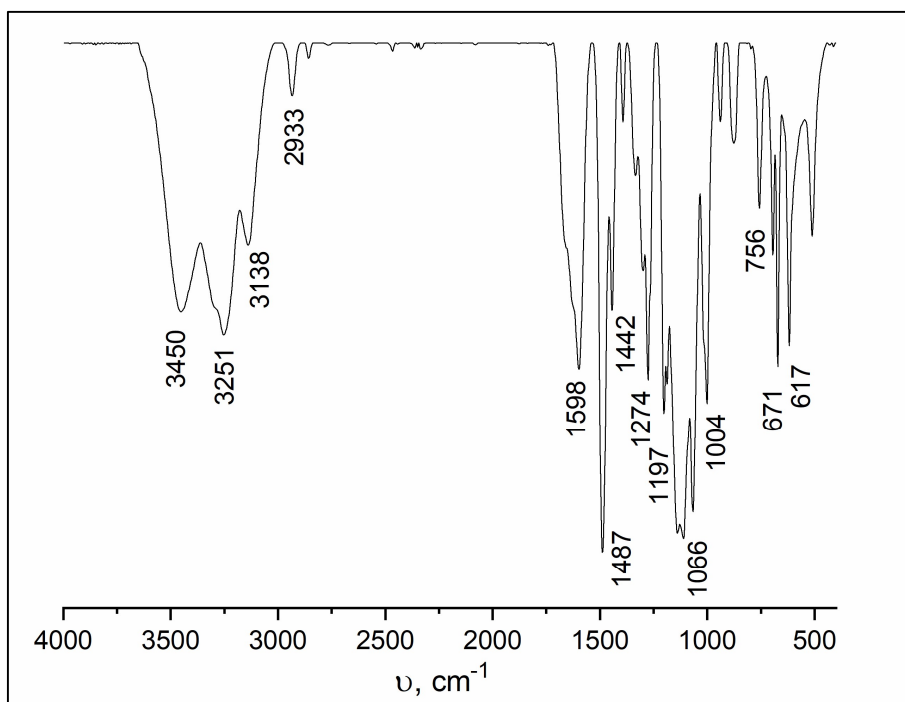


Рисунок 41. ІЧ спектр для комплексу **18**: ν [cm^{-1}] = 3450 (w), 3251 (w), 3138 (w), 2933 (w), 1598 (m), 1487 (s), 1442 (s), 1274 (s), 1197 (m), 1066 (m), 1004 (s), 756 (s), 671 (s), 617 (s).

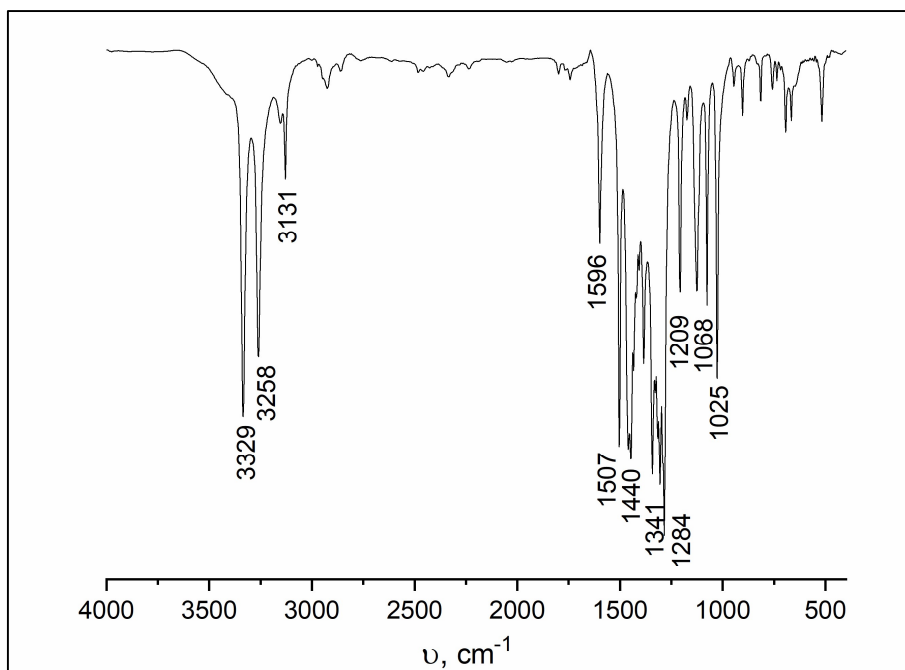


Рисунок 42. ІЧ спектр для комплексу **22**: ν [cm^{-1}] = 3329, 3258, 3131, 1596, 1507, 1440, 1341, 1284, 1209, 1068, 1025.

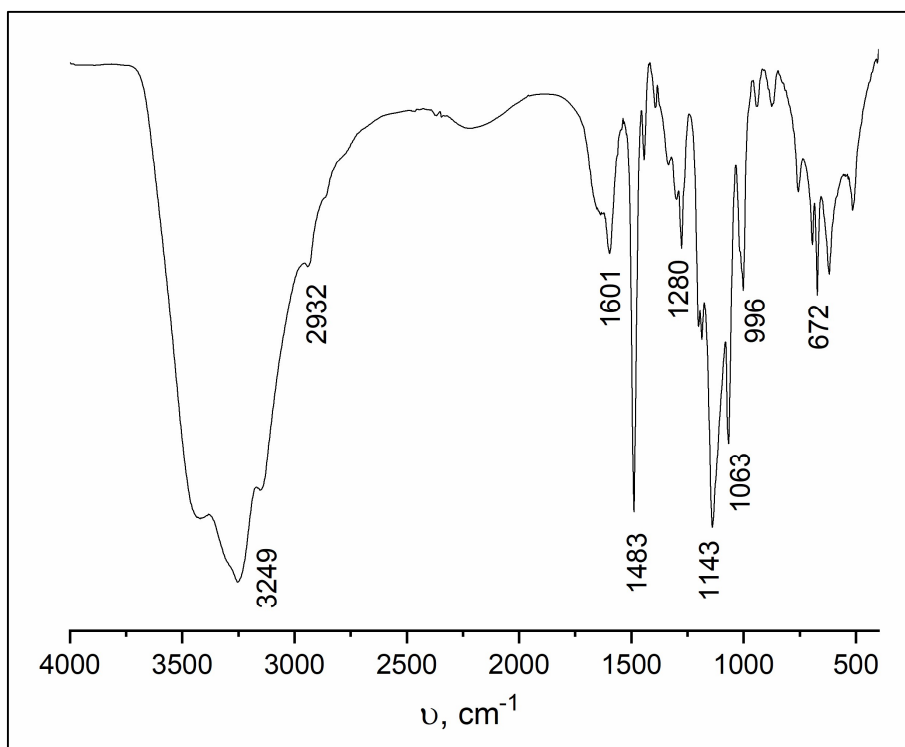


Рисунок 43. ІЧ спектр для комплексу **23**: ν [cm⁻¹] = 3249, 2932, 1601, 1483, 1280, 1143, 1063, 996, 672.

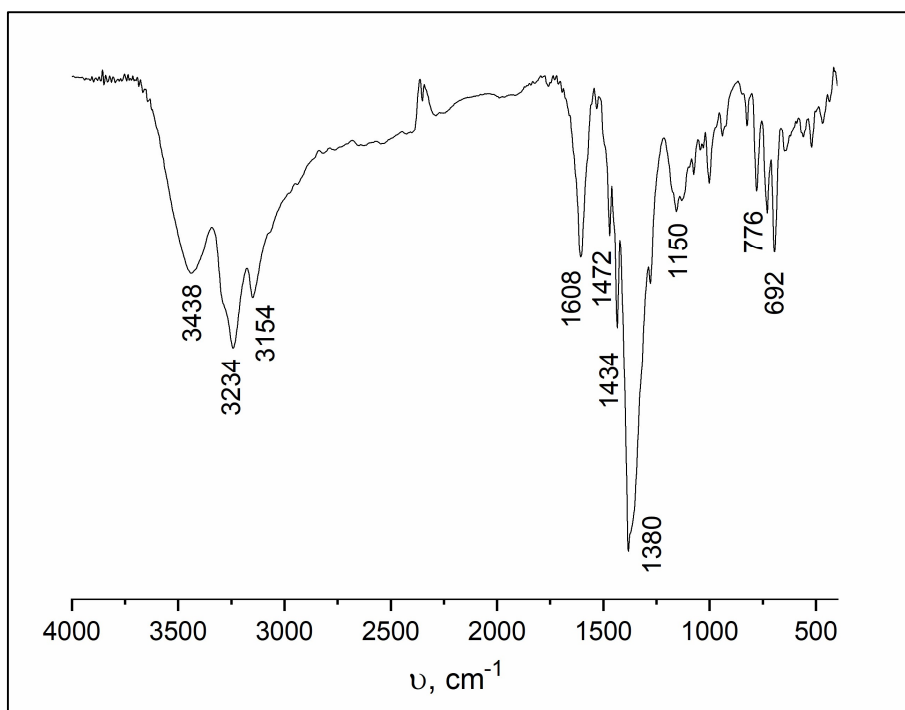


Рисунок 44. ІЧ спектр для комплексу **25**: ν [cm⁻¹] = 3438, 3234, 3154, 1608, 1472, 1434, 1380, 1150, 776, 692.

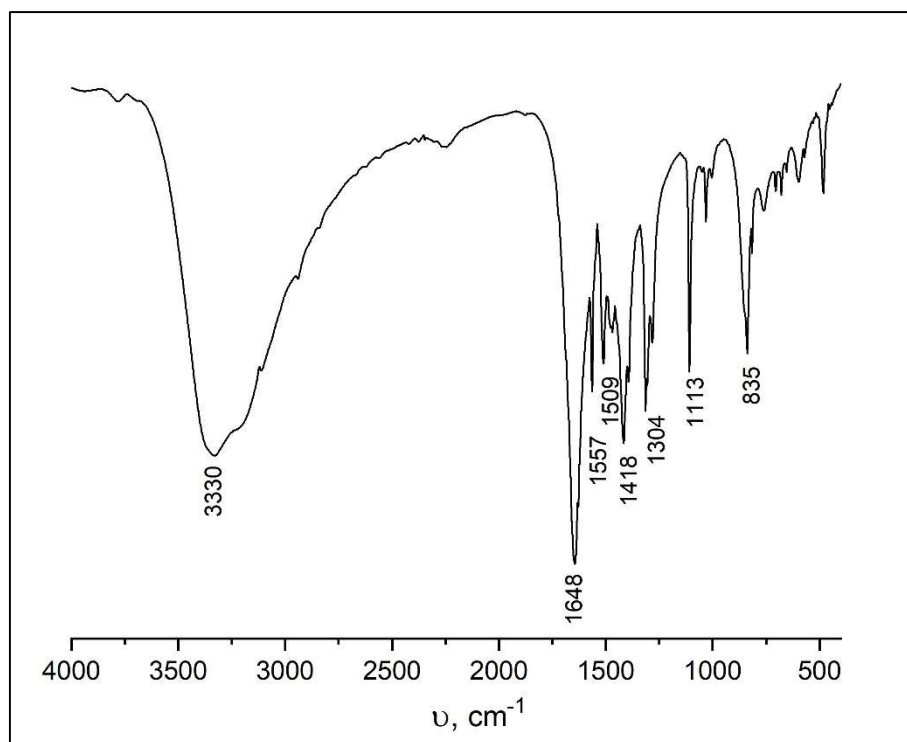


Рисунок 45. ІЧ спектр для комплексу **26**: ν [cm^{-1}] = 3330, 1648, 1557, 1509, 1418, 1304, 1113, 835.

ДОДАТОК 2

Аналіз сполук методом порошкової дифракції

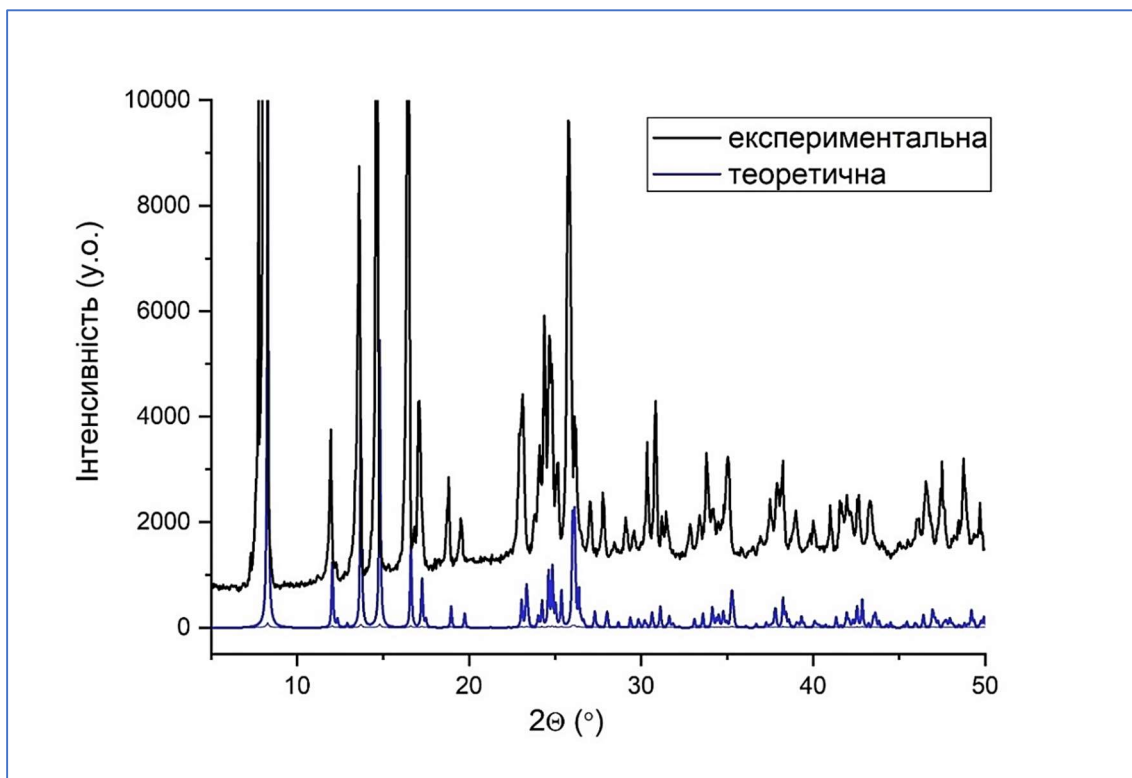


Рисунок 1. Дифрактограма для комплексу 3.

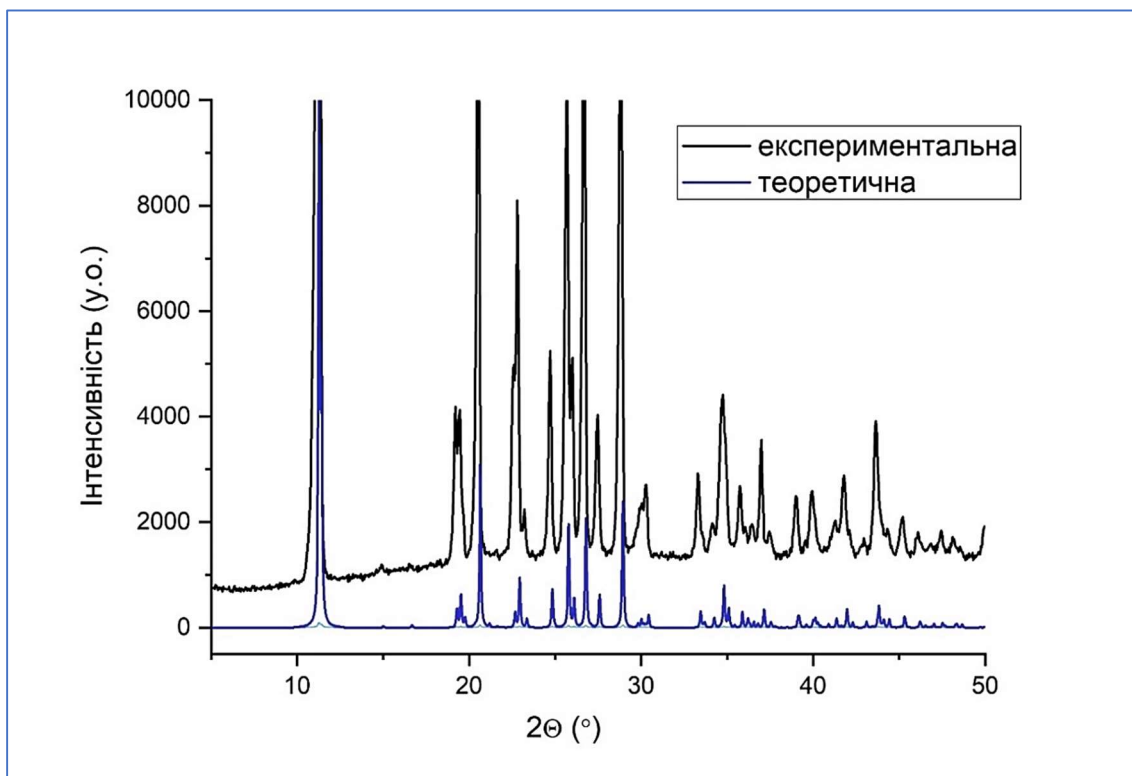


Рисунок 2. Дифрактограма для комплексу 4.

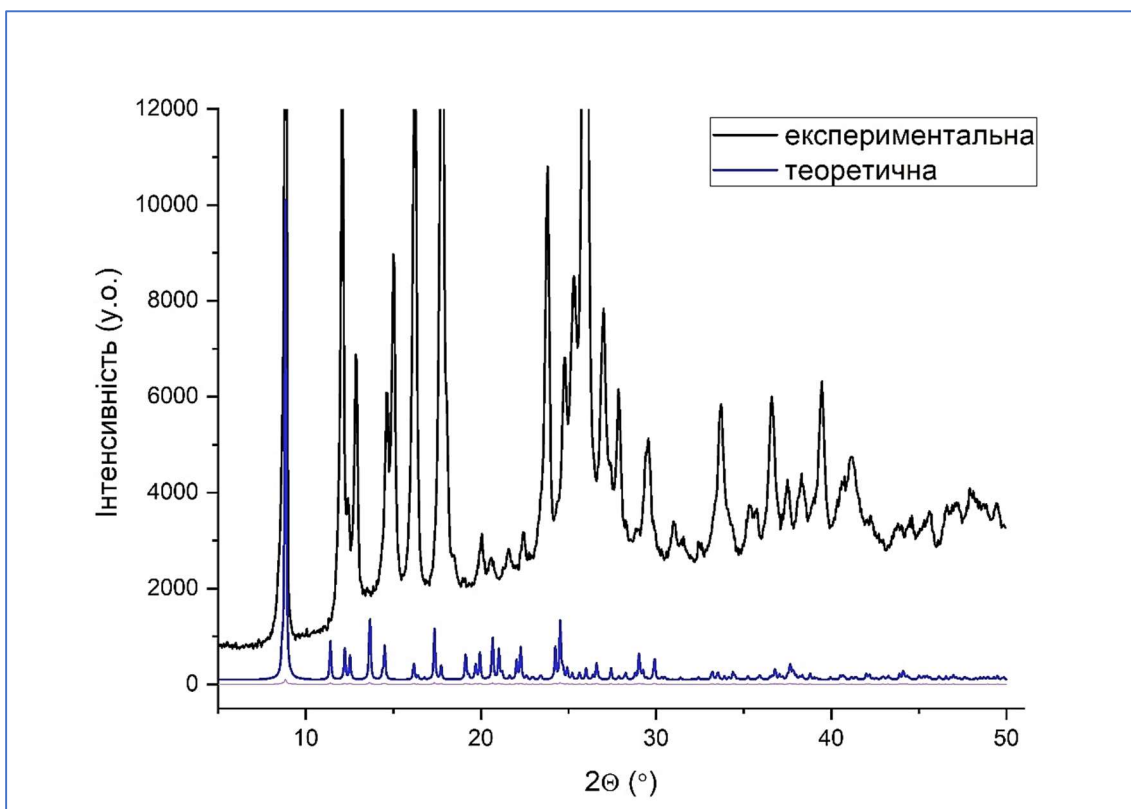


Рисунок 3. Дифрактограма для комплексу **5**.

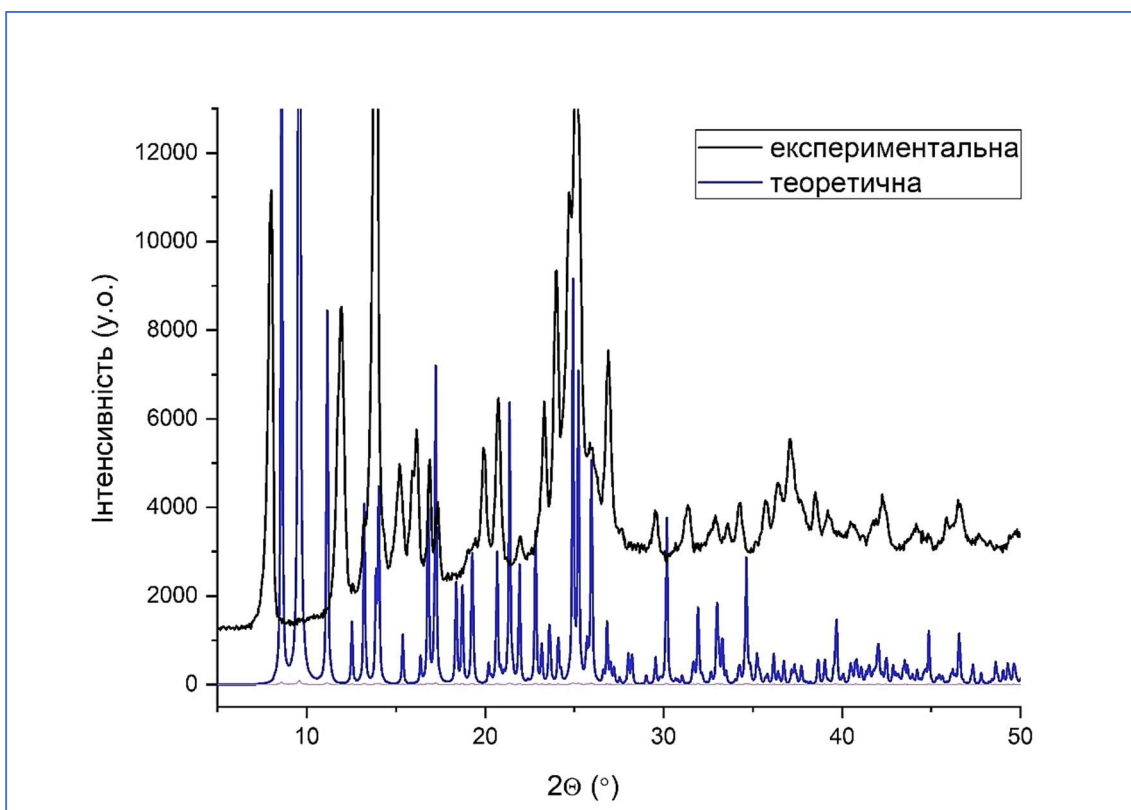


Рисунок 4. Дифрактограма для комплексу **8**.

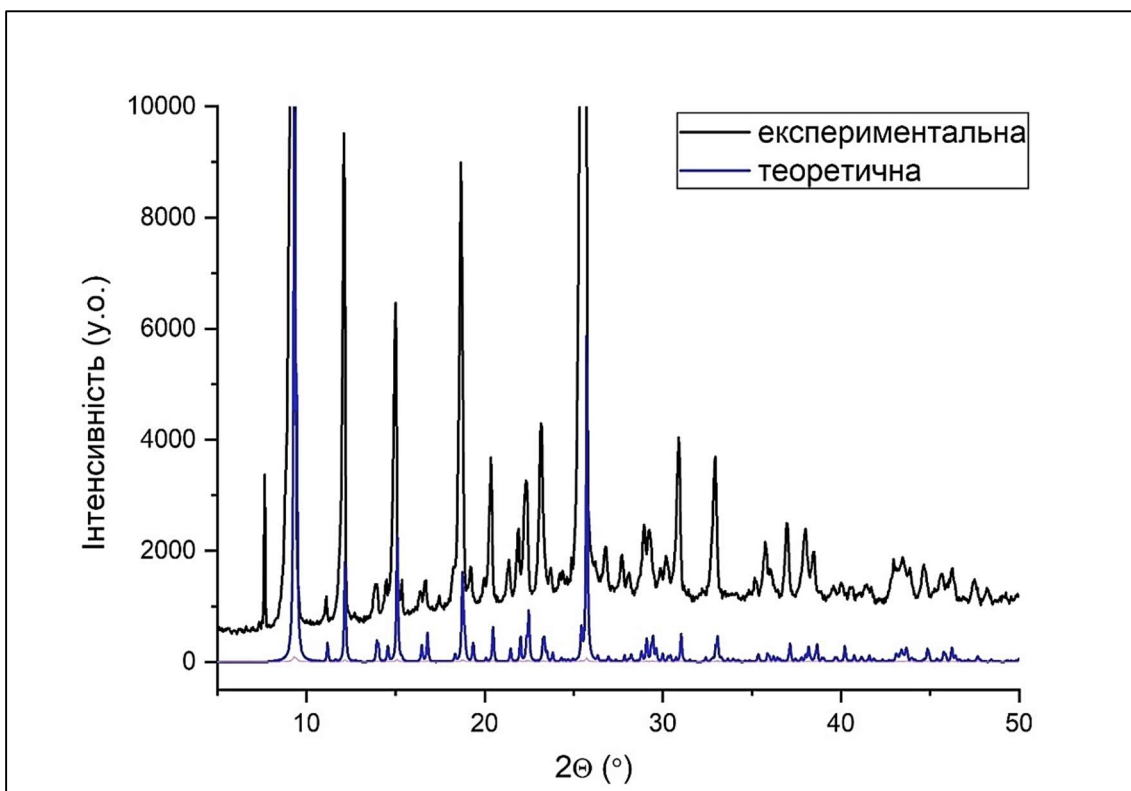
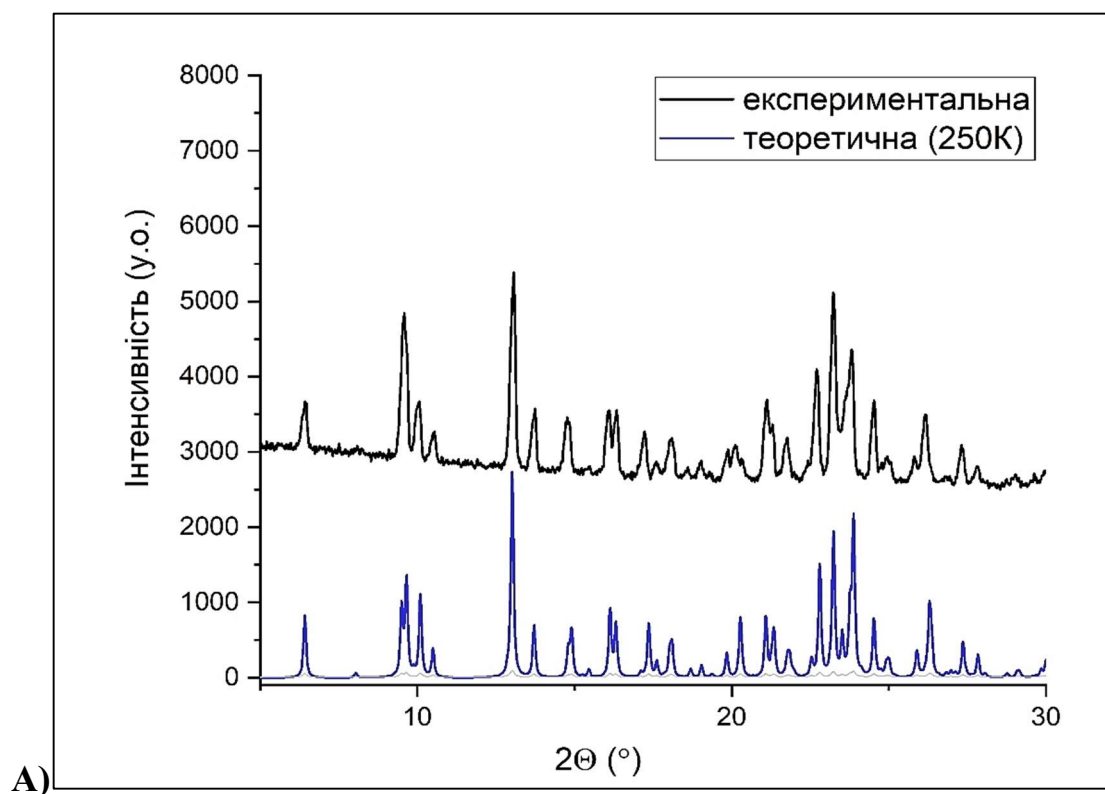
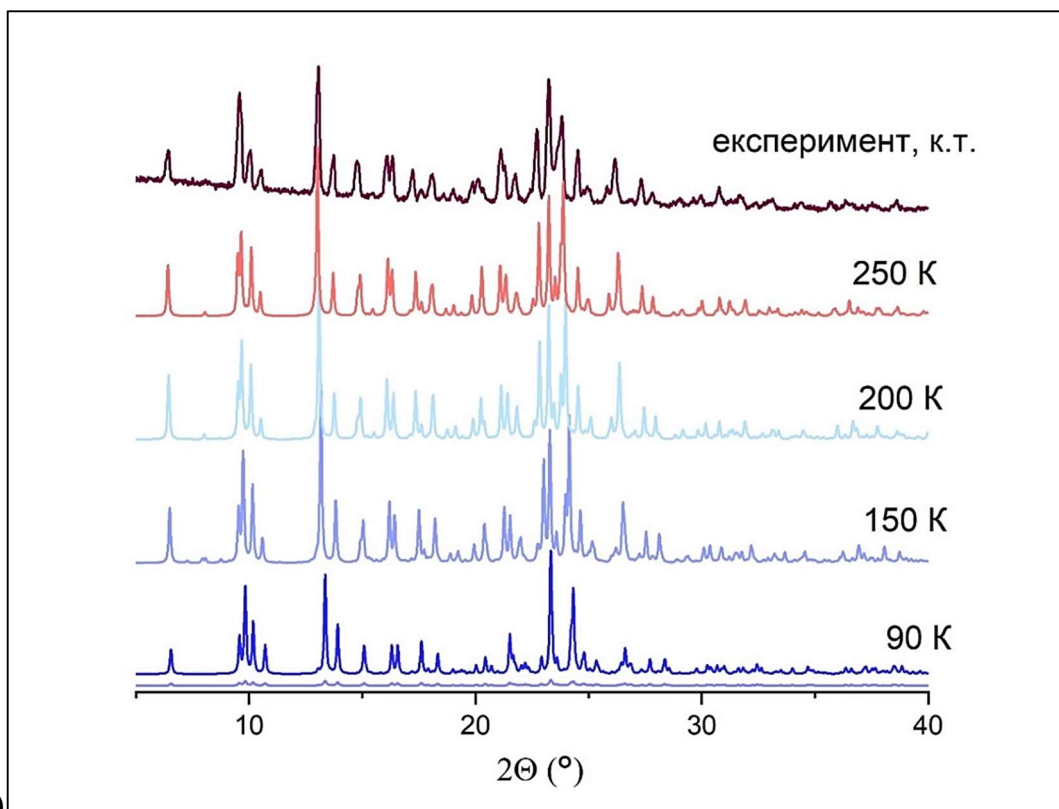


Рисунок 5. Дифрактограма для комплексу 10.





Б)

Рисунок 6. А) Дифрактограма для комплексу **11** за температури 250К,
 Б) Порівняльний аналіз експериментальної порошкограми до теоретичних кривих кристалу, знятих за різних температур.

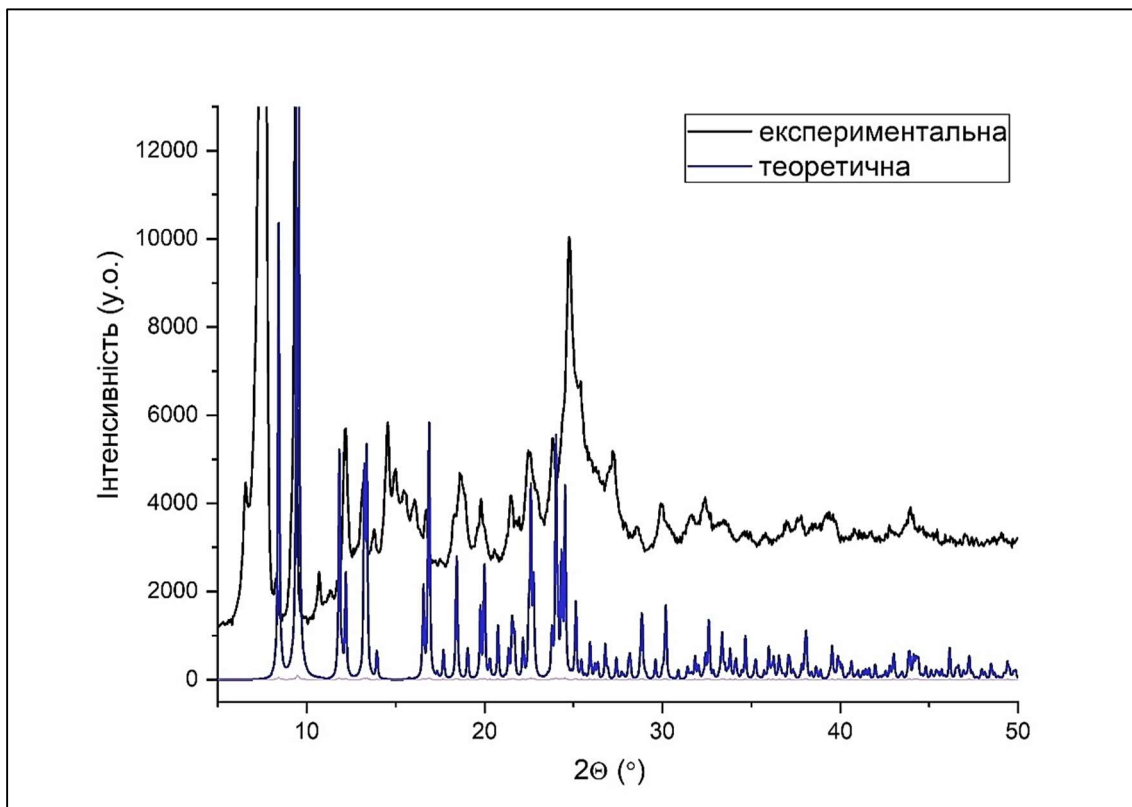


Рисунок 7. Дифрактограма для комплексу **12**.

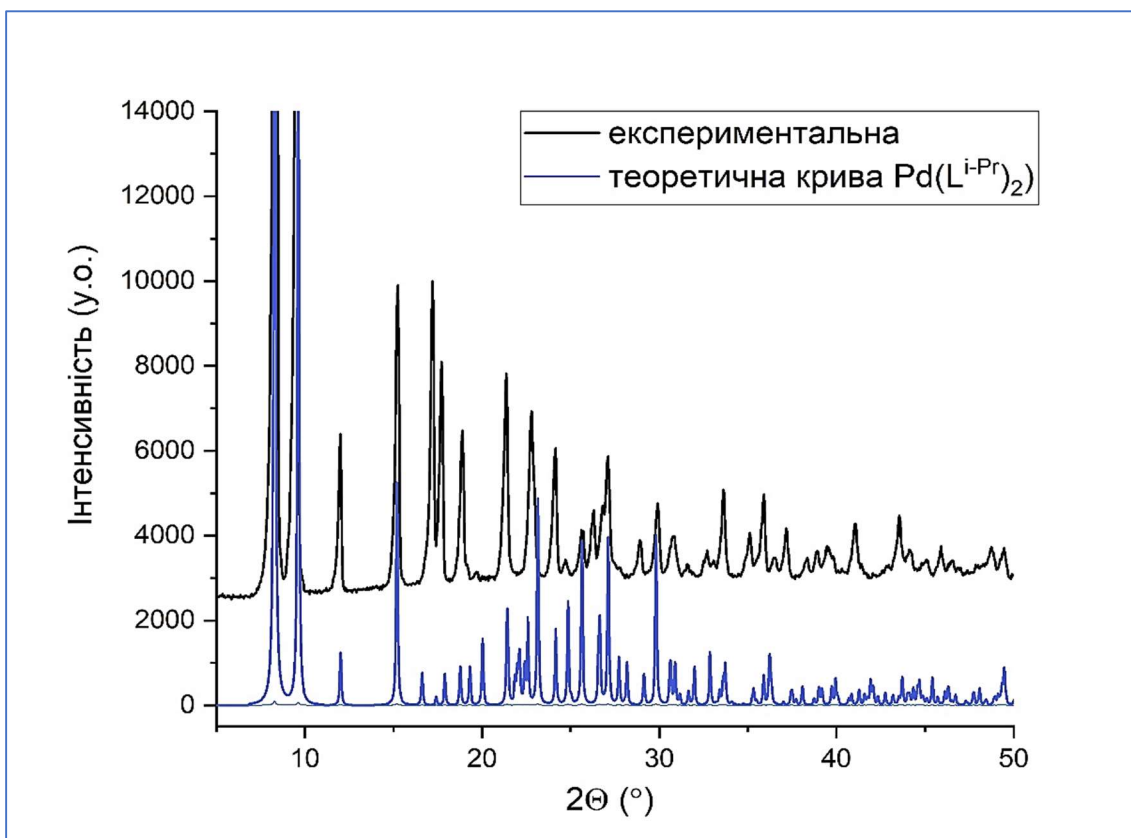


Рисунок 8. Дифрактограма для комплексу **13**: порівняння з $[\text{PdL}^3_2]$.

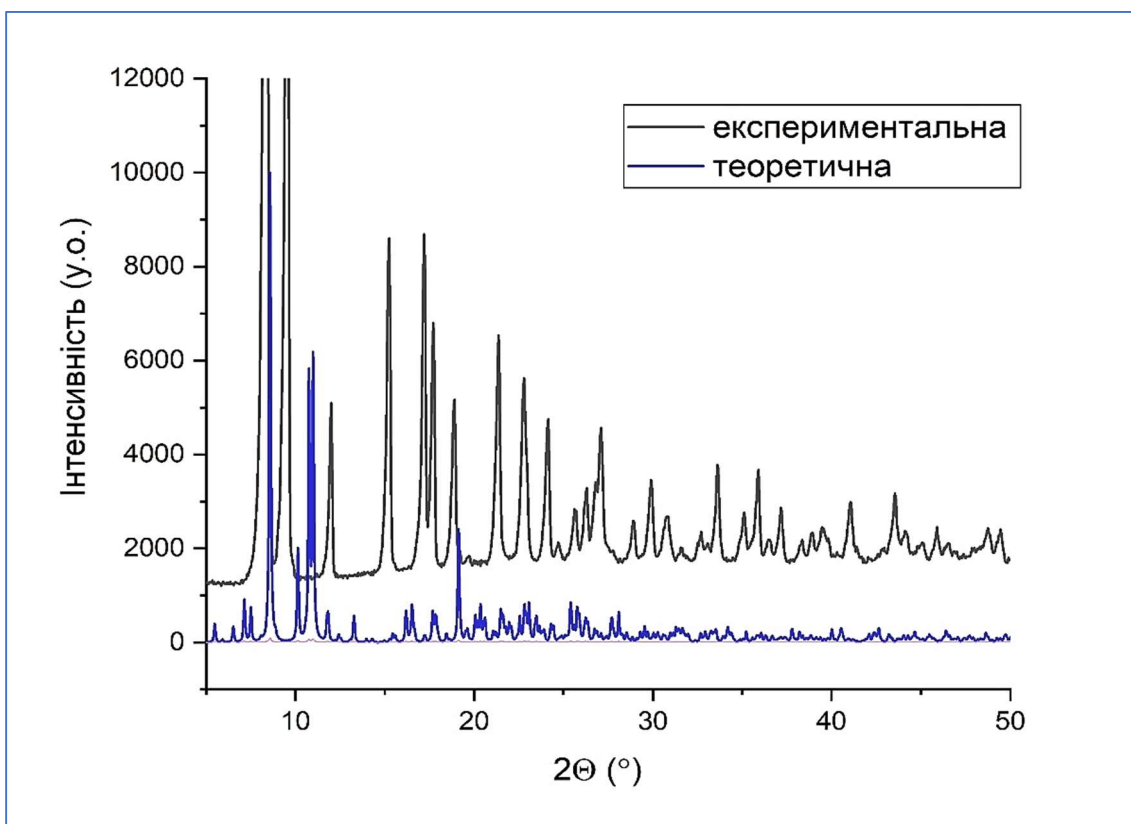


Рисунок 9. Дифрактограма для комплексу **14**.

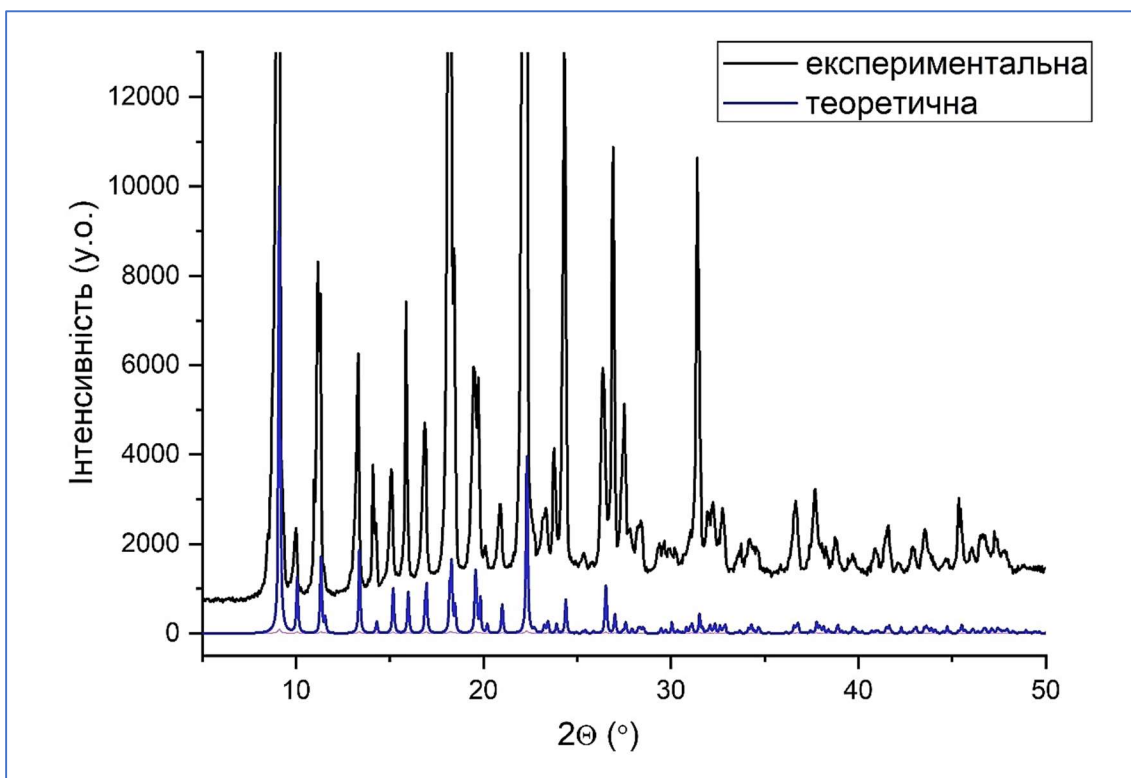


Рисунок 10. Дифрактограма для комплексу 15.

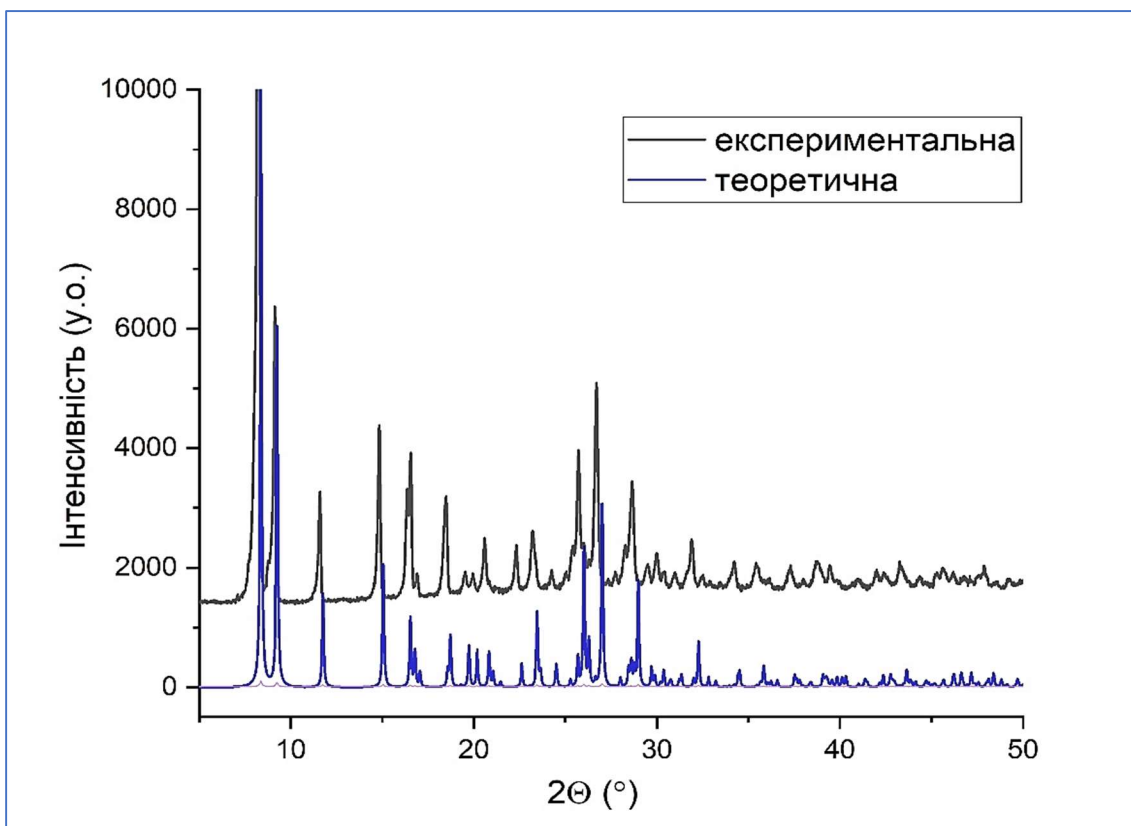


Рисунок 11. Дифрактограма для комплексу 16.

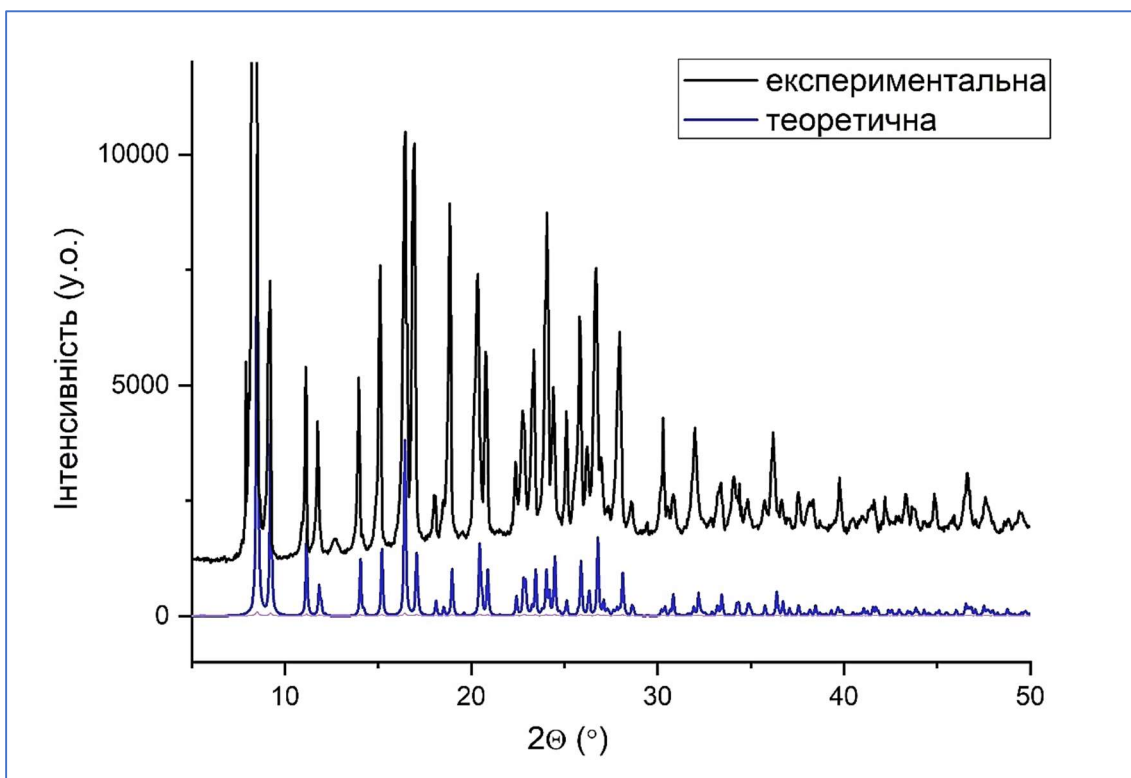


Рисунок 12. Дифрактограма для комплексу 17.

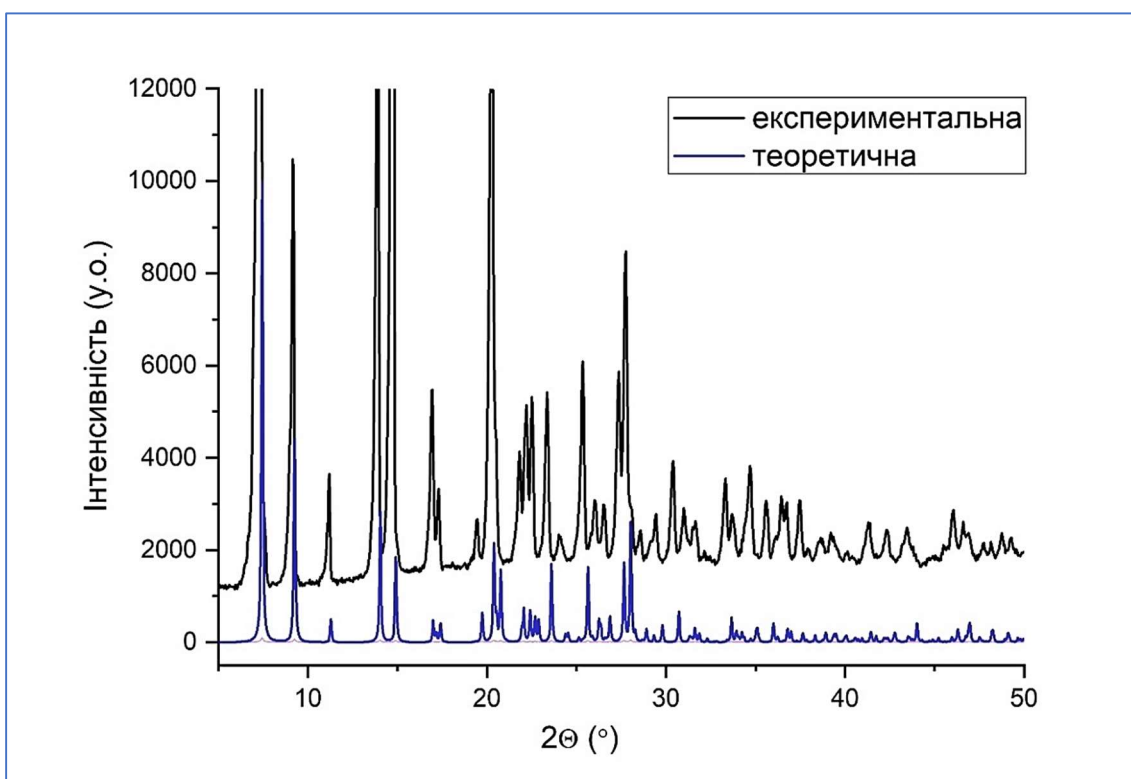


Рисунок 13. Дифрактограма для комплексу 18.

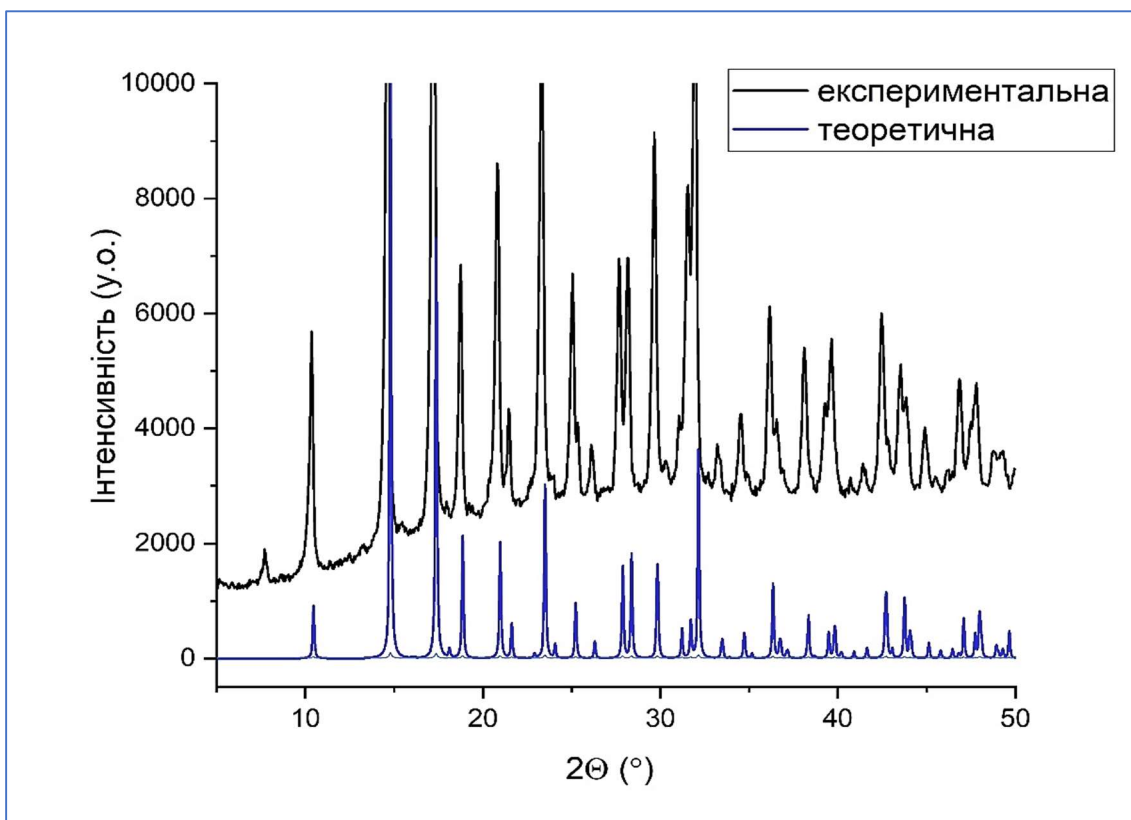


Рисунок 14. Дифрактограма для комплексу **22**.

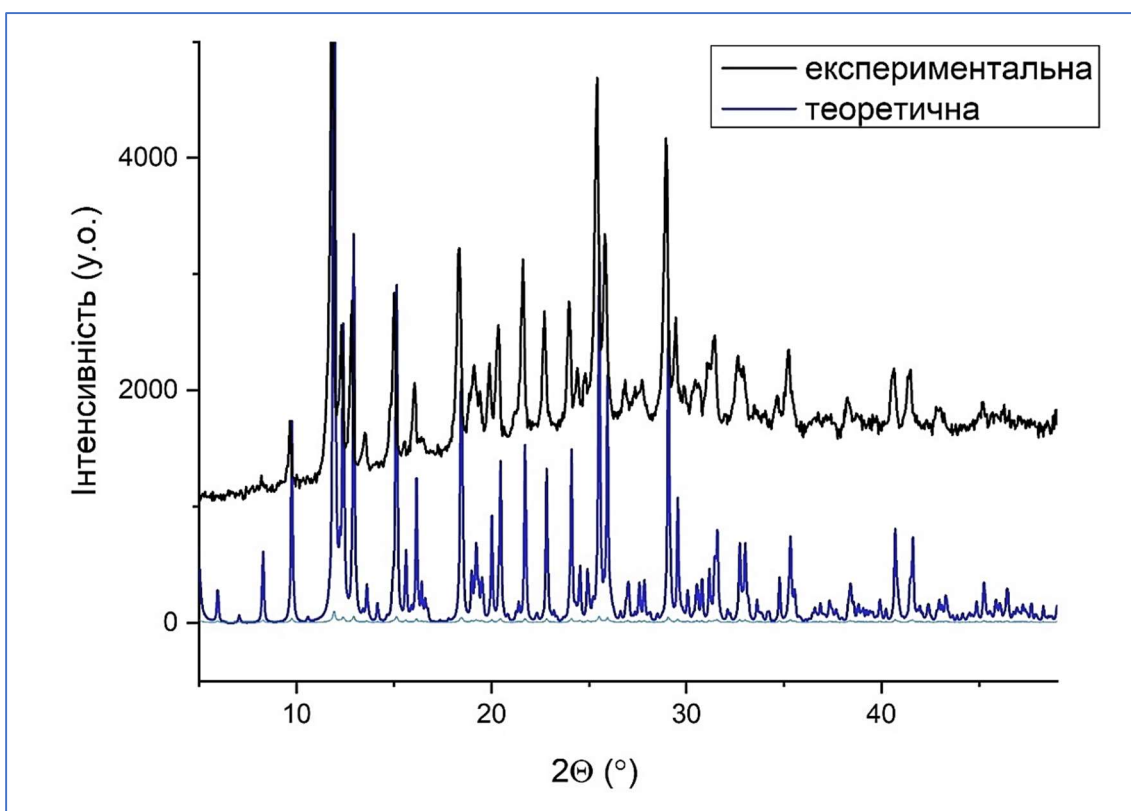


Рисунок 15. Дифрактограма для комплексу **23**.

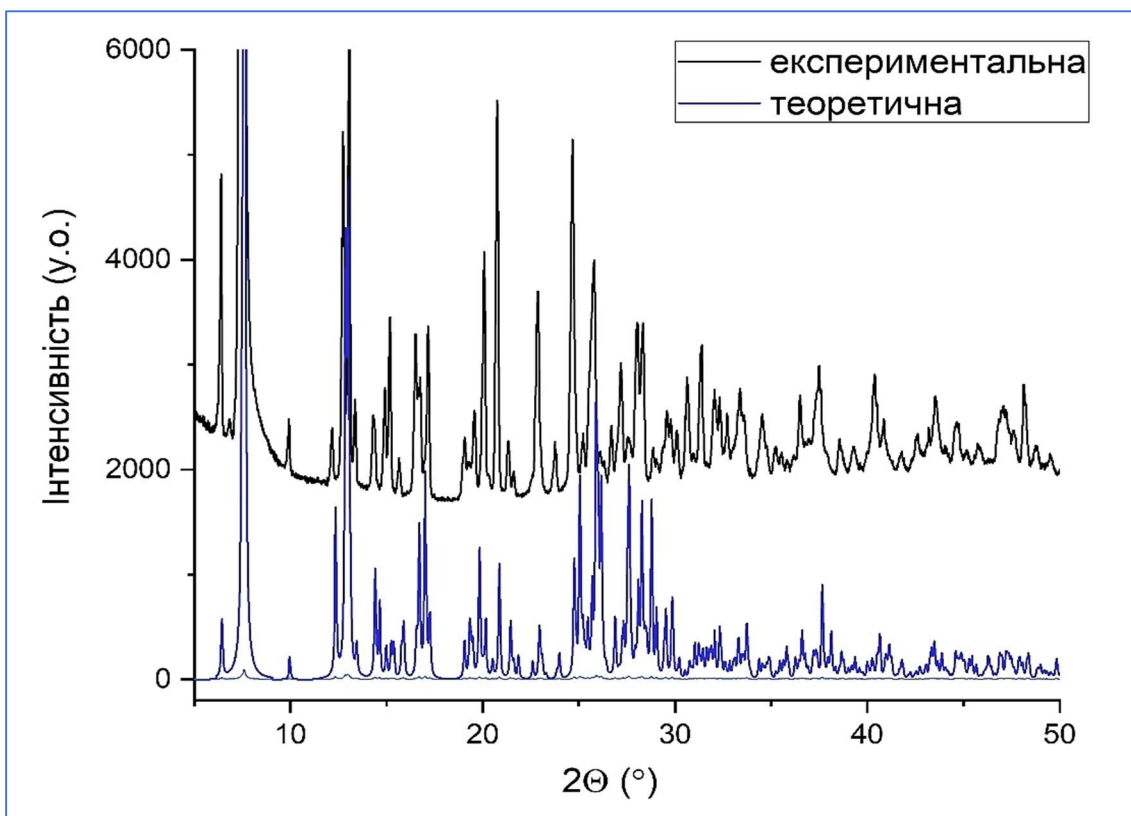


Рисунок 16. Дифрактограма для комплексу **25**.

ДОДАТОК 3

Фізико-хімічні дослідження лігандів та їх комплексів Купруму(II) в розчині

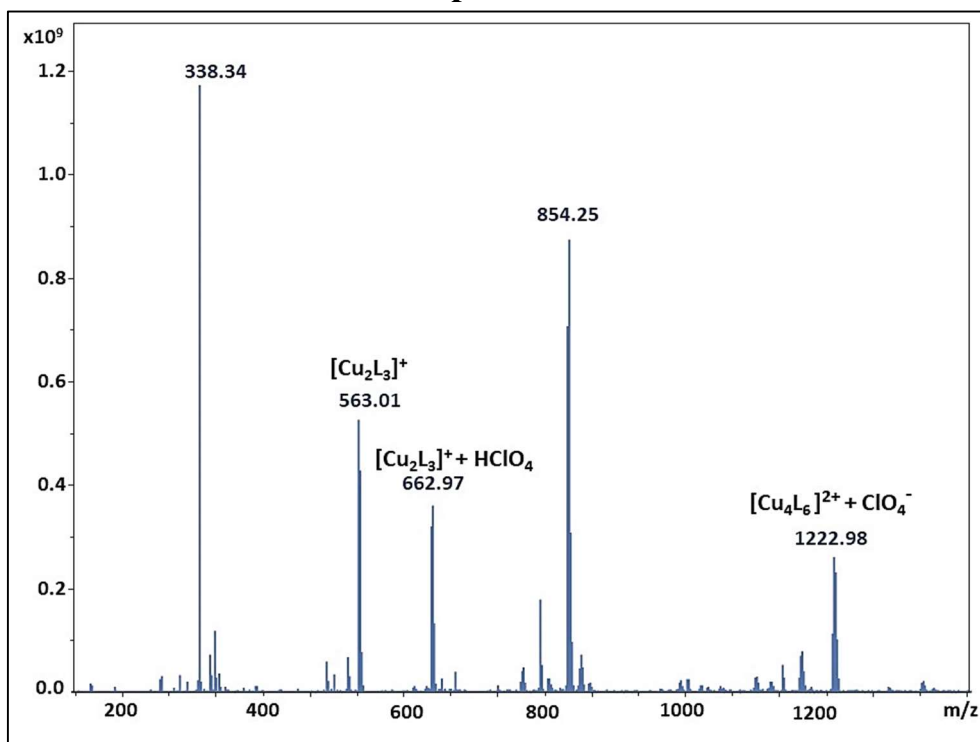


Рисунок 1. Спектри ESI-MS для системи Cu(II):HL¹ з молярним співвідношенням 1:1.

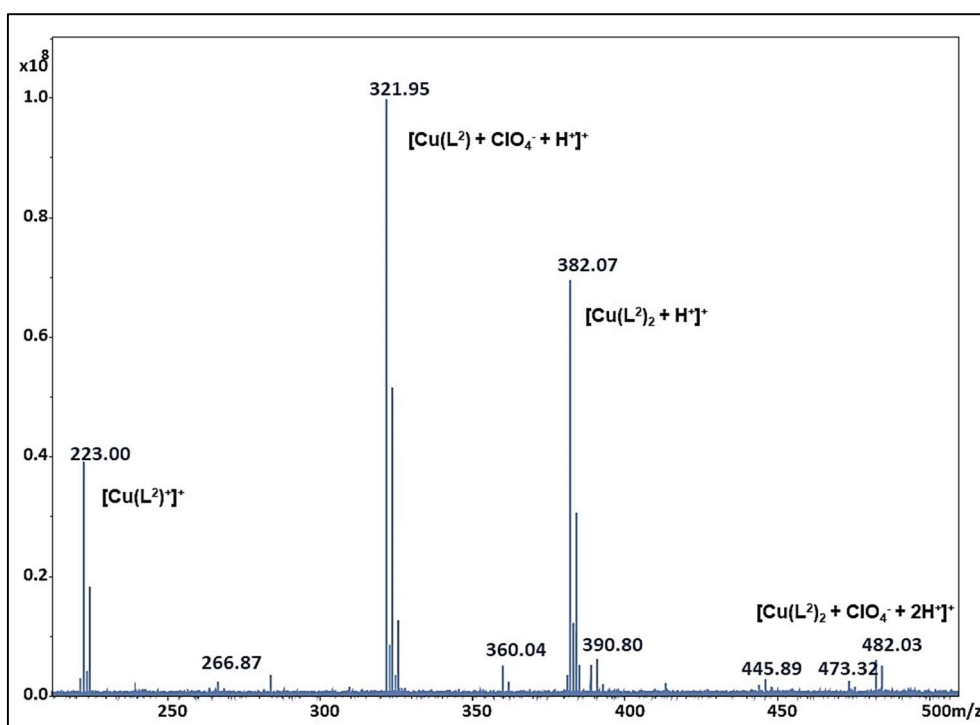


Рисунок 2. Спектри ESI-MS для системи Cu(II):HL² з молярним співвідношенням 1:1.

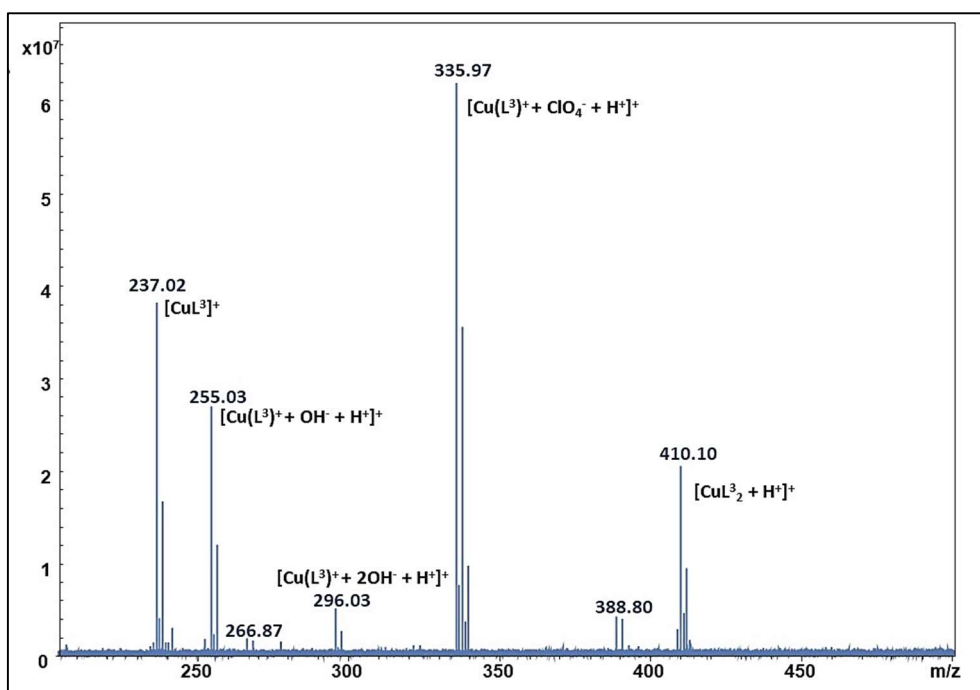


Рисунок 3. Спектри ESI-MS для системи Cu(II):HL³ з молярним співвідношенням 1:1.

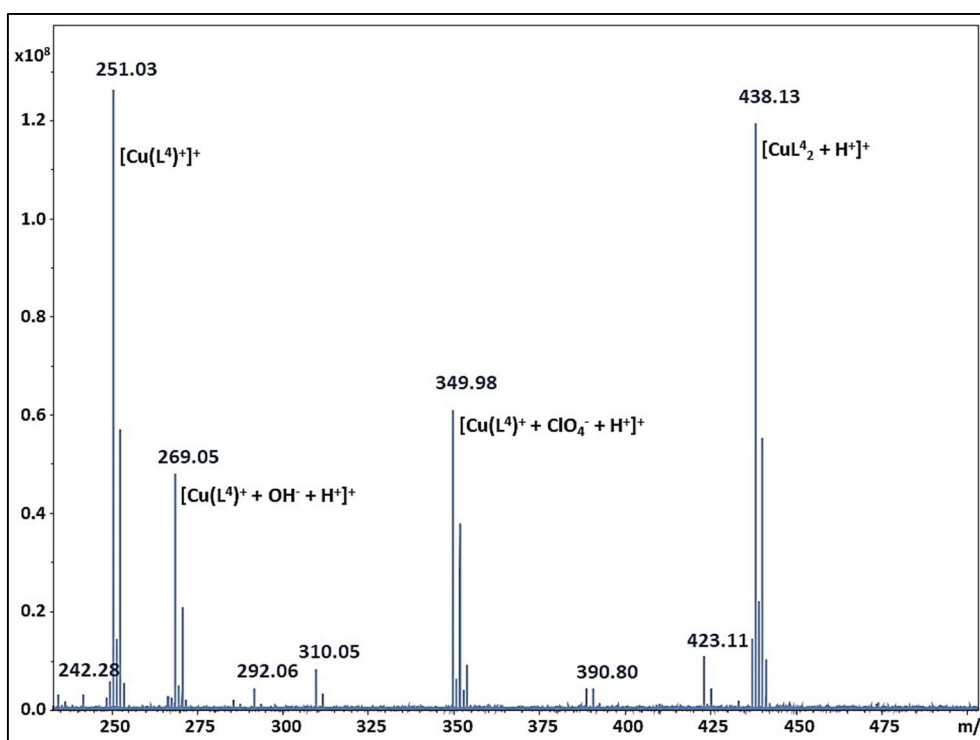


Рисунок 4. Спектри ESI-MS для системи Cu(II):HL⁴ з молярним співвідношенням 1:1.

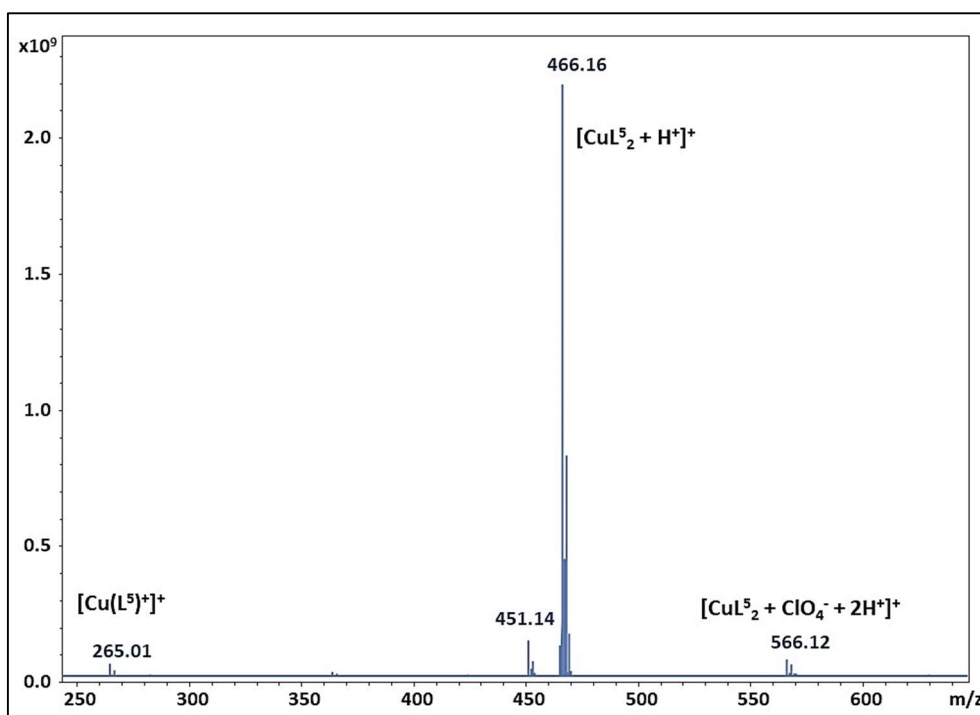


Рисунок 5. Спектри ESI-MS для системи Cu(II):HL⁵ з молярним співвідношенням 1:1.

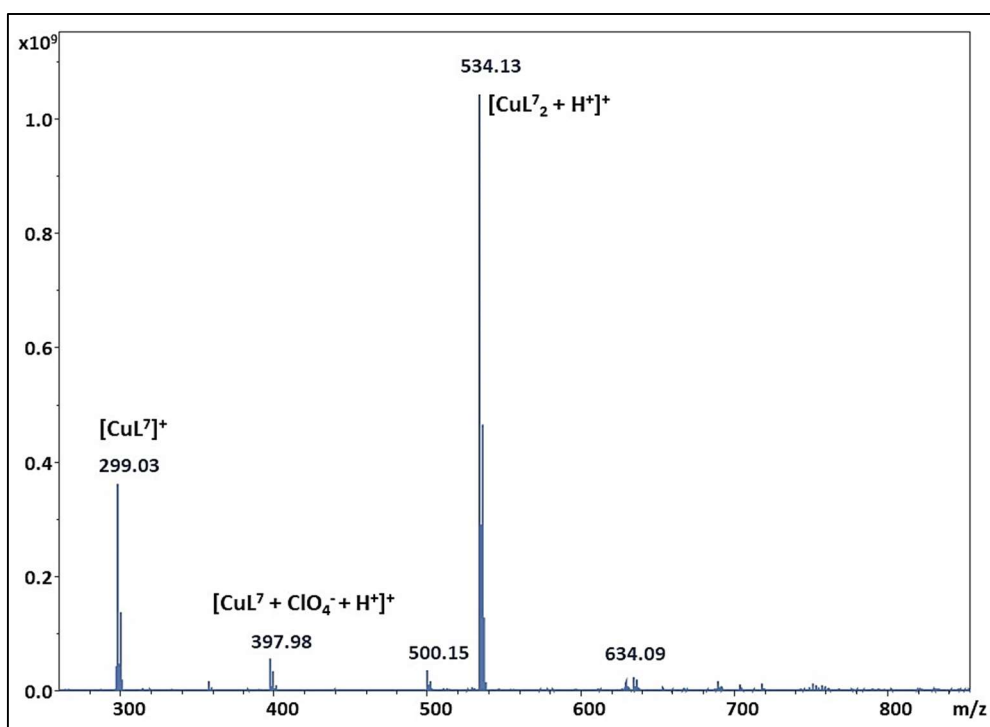


Рисунок 6. Спектри ESI-MS для системи Cu(II):HL⁷ з молярним співвідношенням 1:1.

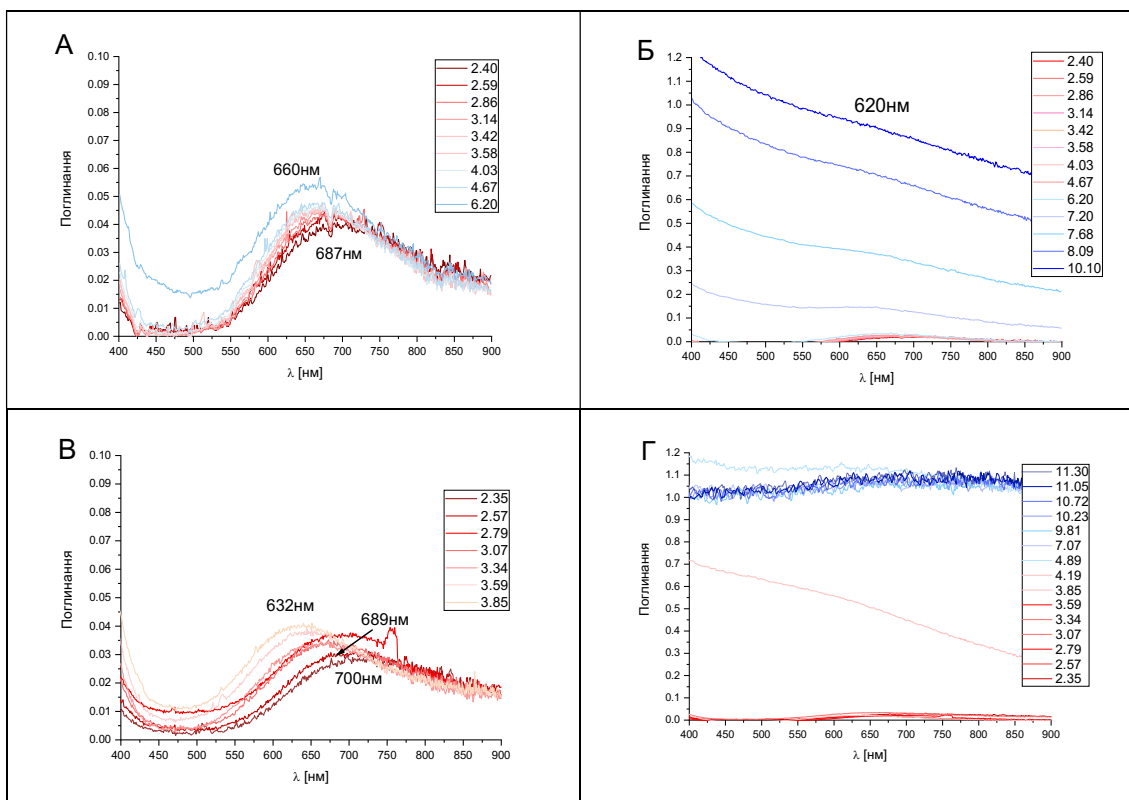


Рисунок 7. Спектри UV-Vis в залежності від рН для систем Cu(II):HL^1 . **А:** молярне співвідношення $\text{Cu(II):HL}^1 = 1:1$, діапазон рН = 2-6; **Б:** молярне співвідношення $\text{Cu(II):HL}^1 = 1:1$, діапазон рН = 2-10; **В:** Cu(II):HL молярне співвідношення дорівнює 2:3, діапазон рН = 2-4; **Г:** молярне співвідношення $\text{Cu(II):HL} = 2:3$, діапазон рН = 2-11.

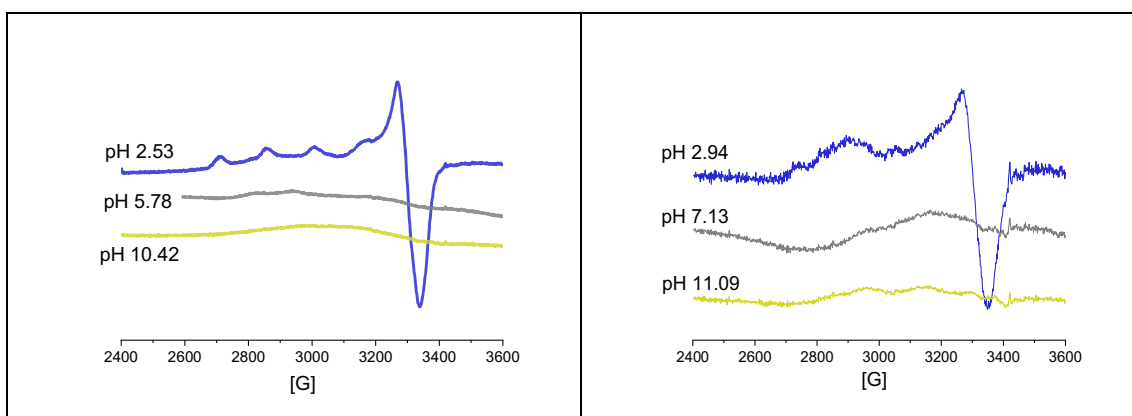


Рисунок 8. Спектри ЕПР залежно від рН для систем Cu(II):HL^1 . Ліворуч: молярне співвідношення $\text{Cu(II):HL} = 1:1$; праворуч: молярне співвідношення $\text{Cu(II):HL} = 2:3$.

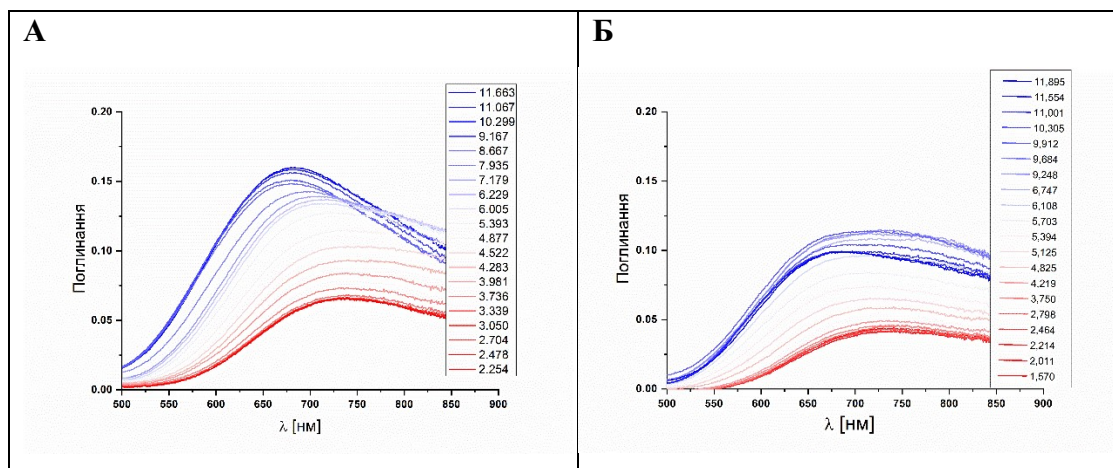


Рисунок 9. Спектри UV-Vis в залежності від рН для систем Cu(II):HL².
А: молярне співвідношення Cu(II):HL² = 1:1, [Cu(II)] = [HL] = 2·10⁻³ М;
Б: молярне співвідношення Cu(II):HL² = 1:3, [Cu(II)] = 6.65·10⁻⁴ М, [HL] = 2·10⁻³ М, I = 0.1 М (NaNO₃), MeOH/H₂O 80:20.

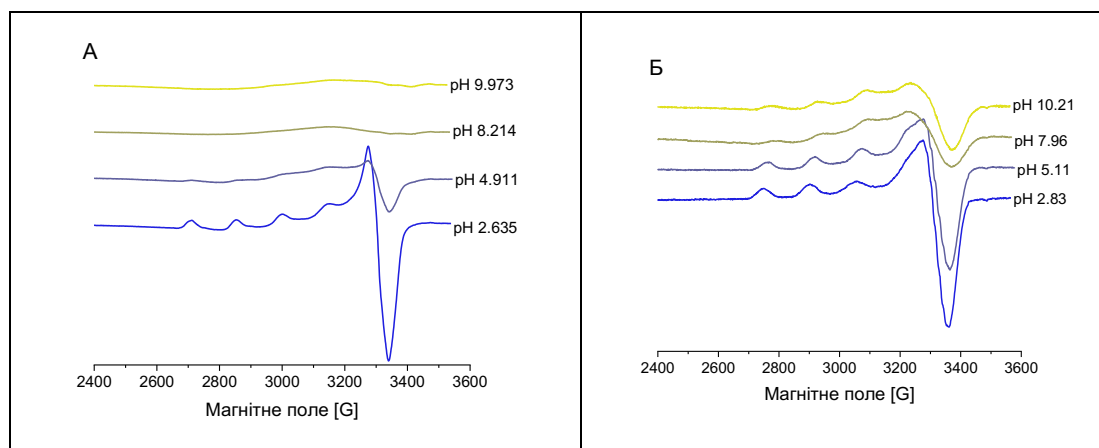


Рисунок 10. Спектри ЕПР залежно від рН для систем Cu(II):HL². **А:** молярне співвідношення Cu(II):HL = 1:1, [Cu(II)] = [HL] = 2·10⁻³ М; **Б:** молярне співвідношення Cu(II):HL = 1:3, [Cu(II)] = 6.65·10⁻⁴ М, [HL] = 2·10⁻³ М, I = 0.1 М (NaNO₃), MeOH/H₂O 80:20.

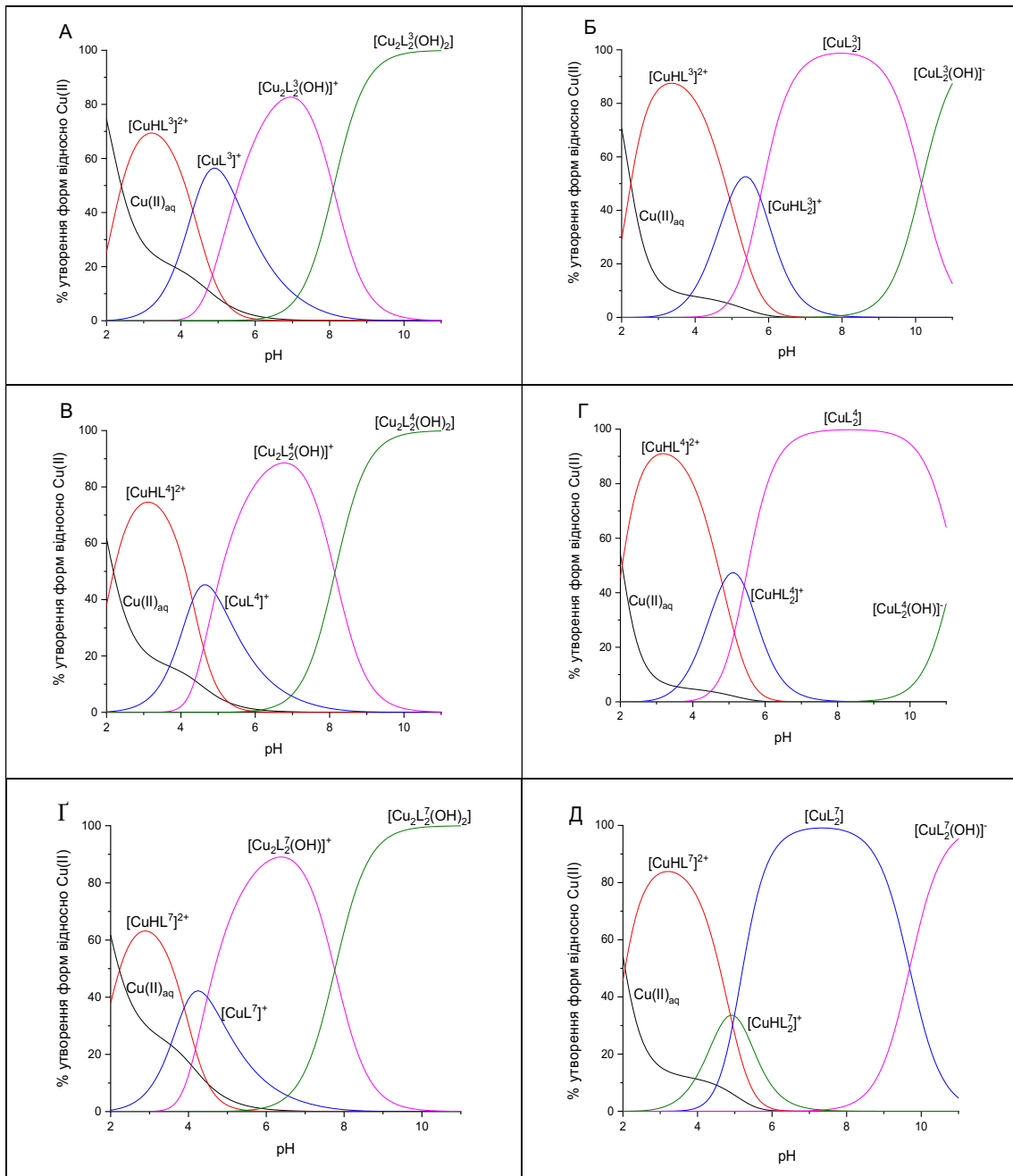


Рисунок 11. Криві розподілу комплексів Cu(II) із лігандами у молярному співвідношенні (А, В, Г) Cu(II):HL= 1:1 та (Б, Г, Д) Cu(II):HL= 2:3

Таблиця 1. Спектроскопічні дані для протона та комплексів Cu(II) з HL.^a

	HL ²		HL ³		HL ⁴		HL ⁵		HL ⁷	
	λ_{\max} [нм]	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{\max} [нм]	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{\max} [нм]	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{\max} [нм]	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{\max} [нм]	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]
Cu(II):HL = 1:1										
[CuHL] ²⁺	730	40	730	35	730	35	710	30	720	30
[CuL] ⁺	715	60	715	60	695	70	695	40	700	60
[Cu ₂ L ₂ (OH)] ⁺	695	150	695	140	690	180	675	100	685	160
[Cu ₂ L ₂ (OH) ₂]	680	175	670	145	665	170	640	140	675	-
Cu(II):HL = 1:3										
[CuHL] ²⁺	730	40	740	35	730	40	720	25	715	35
[CuHL ₂] ⁺	710	-	715	-	680	-	650	-	680	-
[CuL ₂]	690	125	680	125	670	130	650	110	680	140
[CuL ₂ (OH)] ⁻	670	115	670	133	670	-	635	120	-	-

^aI = 0.1 M NaNO₃ MeOH/H₂O (80:20 w/w), T = 25 ± 0.2 °C, λ_{\max} = ± 2nm, ϵ = ± 5%

Таблиця 2. ЕПР дані для Cu(II) комплексів з відповідними лігандами.

	Cu(II):HL 1:1			Cu(II):HL 1:3		
	pH	A [G]	g	pH	A [G]	g
HL ²	2.64	142.5	2.34	2.83	142.5	2.34
	4.91	142.5	2.34	5.11	153.7	2.30
	8.21	відсутні		7.96	154.8	2.29
	9.97	відсутні		10.21	154.8	2.27
HL ³	2.99	142.1	2.34	3.25	142.1	2.34
	4.00	142.1	2.34	4.93	157.0	2.28
	6.52	143.0	2.34	7.84	151.9	2.27
	8.11	відсутні		10.95	160.1	2.28
	10.12	відсутні				
HL ⁴	2.28	141.7	2.34	2.36	141.7	2.34
	4.70	142.4	2.30	5.45	159.9	2.27
	7.98	відсутні		8.52	150.2	2.27
	11.13	відсутні		10.77	154.4	2.28
HL ⁵	2.91	150.1	2.325	2.84	150.1	2.325
	4.40	155.0	2.317	4.36	174.0	2.26
	5.95	155.0	2.317	6.15	179.0	2.23
	8.32	155.0	2.31	8.11	151.0	2.22
	10.08	169.0	2.22	11.10	151.0	2.22
HL ⁷	2.94	144.69	2.34	3.02	144.7	2.34
	4.42	140.17	2.30	4.92	155.6	2.28
	5.93	відсутні		7.37	153.4	2.27
	9.92	відсутні		11.03	155.5	2.28

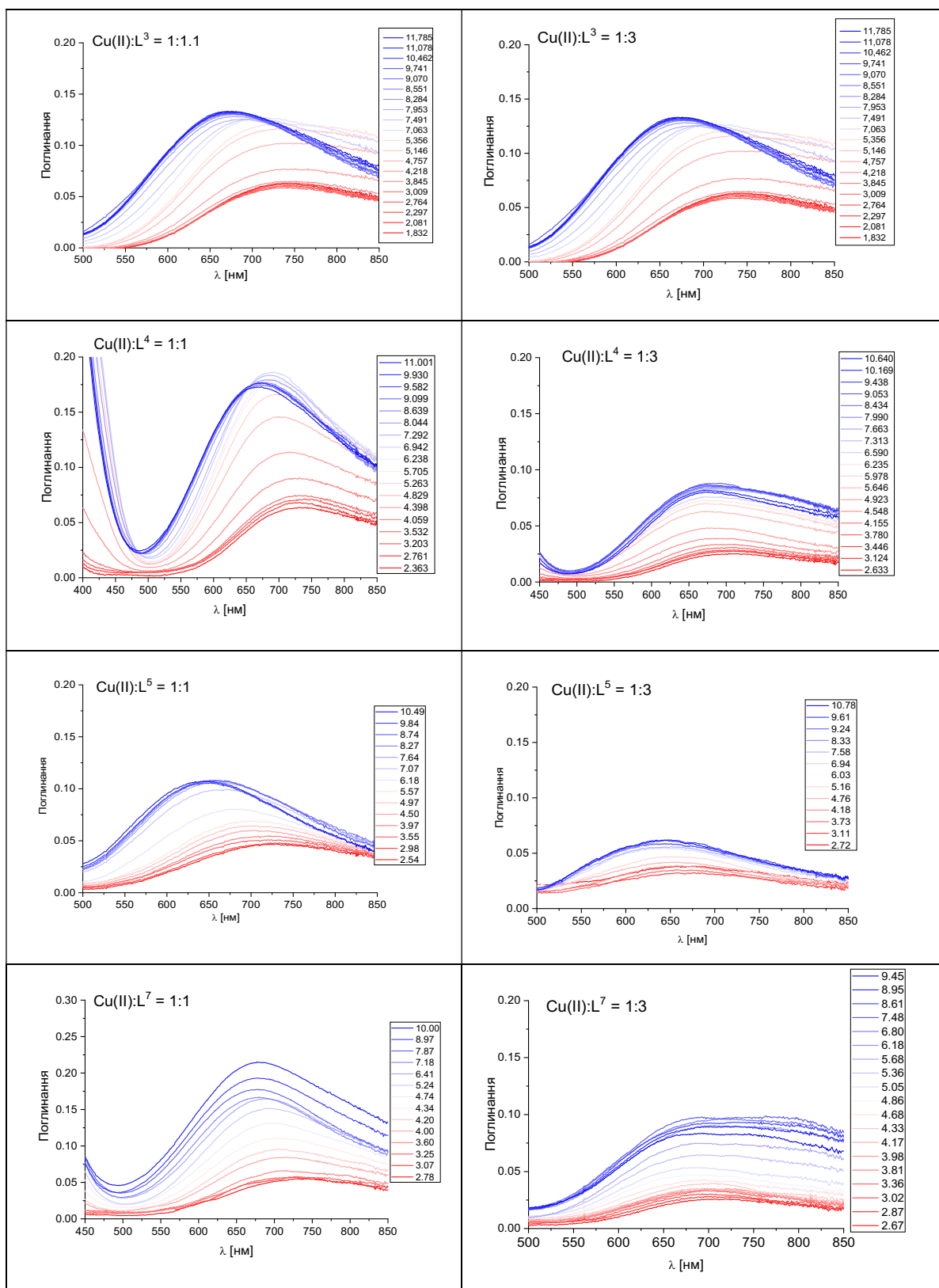


Рисунок 12. Спектри UV-Vis в залежності від рН для систем Cu(II):HL.

[HL] = $2 \cdot 10^{-3}$ M, I = 0.1 M (NaNO₃), MeOH/H₂O 80:20.

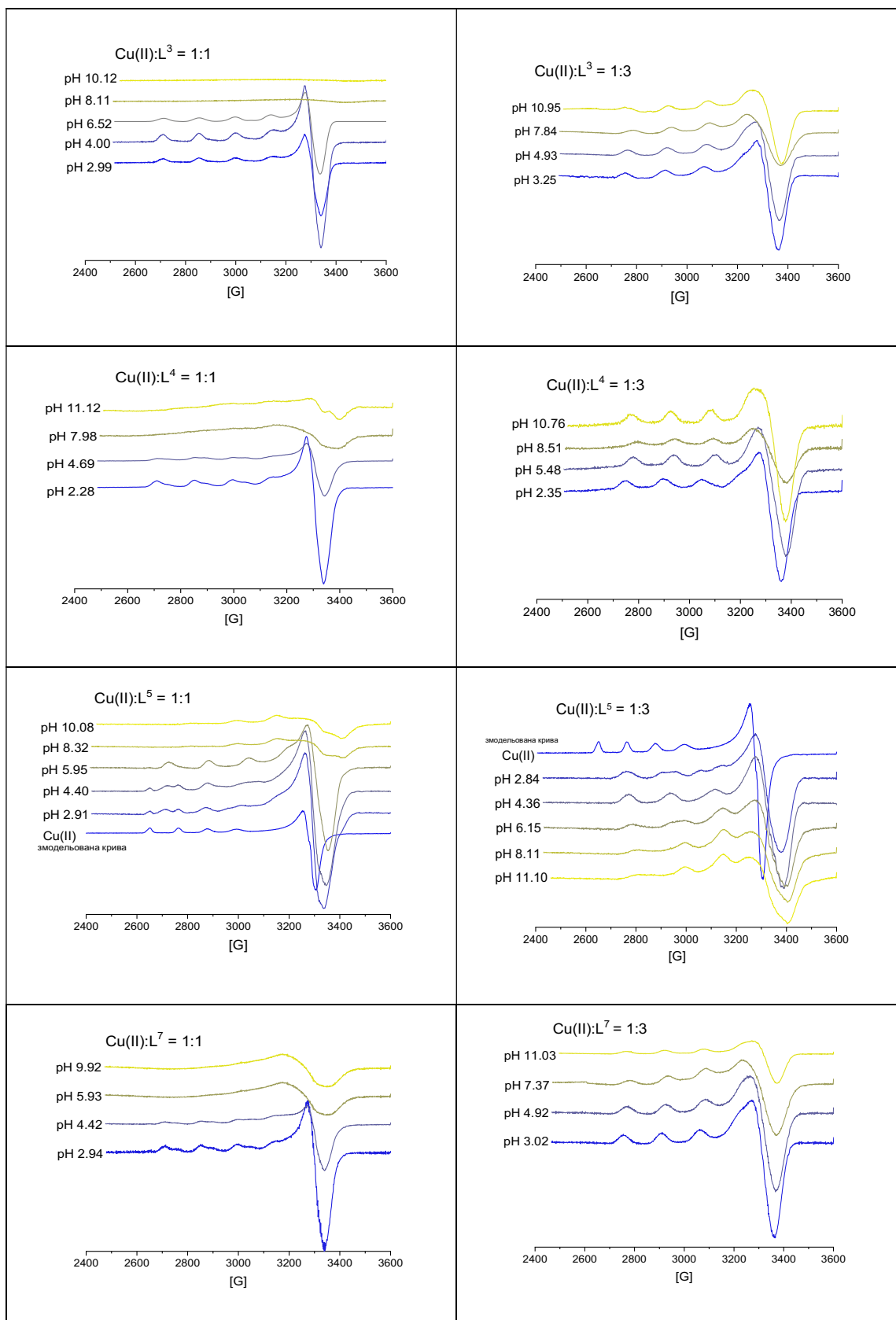


Рисунок 13. Спектри ЕПР залежно від рН для систем Cu(II):HL. [HL] = $2 \cdot 10^{-3}$ М, $I = 0.1$ М (NaNO₃), MeOH/H₂O 80:20.

ДОДАТОК 4
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ
ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у вітчизняних наукових фахових виданнях

1. **Ю. Петренко**, Д. Хоменко, Р. Дорошук, Р. Лампека / Синтез комплексів міді(II) із заміщеними 1,2,4-триазолами/ Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія, 2(54), 2017, С. 35–36. (*Особистий внесок здобувача: проведення експерименту, написання статті*)
2. **Ю.П. Петренко**, Д.М. Хоменко, Р.О. Дорошук, Р.Д. Лампека / Синтез та будова комплексів міді(II) на основі похідних 3-(2-піридил)-1Н-1,2,4-триазолу з додатковими донорними центрами/ Вісімнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів — Сучасні проблеми хімії, 17-19 травня 2017 року, збірка тез доповідей. — Київ, Україна. — С. 63. (*Усний виступ, написання тез*)
3. **Ю. Петренко**, Д. Хоменко, Р. Дорошук, Р. Лампека / Поліядерні сполуки купруму(II) на основі N,N-хелатуючих похідних 1,2,4-триазол-3-іл-метиламіну / XVII Наукова конференція — Львівські хімічні читання — присвячена 150 річчю від дня створення Періодичної системи хімічних елементів, 2-5 червня 2019 р. — Львів, Україна. — С. 29. (*Усний виступ, написання тез*)

Статті у закордонних наукових фахових виданнях

1. **I.P. Petrenko**, D.M. Khomenko, R.O. Doroshchuk, R.D. Lampeka / Synthesis and crystal structure of new copper(II) complexes based on 1,2,4-triazole derivatives, containing additional donating centres / IX Міжнародна хімічна конференція Київ-Тулуза присвячена 100-річчю від дня народження Федора Бабичева, 4-9 червня 2017. — Київ, Україна. — С. 120. (*Усний виступ, написання тез*)

2. **Yuliia P. Petrenko**, Dmytro M. Khomenko, Roman O. Doroshchuk, Sergiu Shova, Ghénadie Novitchi, Karolina Piasta, Elzbieta Gumienna-Kontecka, Rostyslav D. Lampeka / Synthesis, crystal structure and magnetic properties of new copper(II) complexes based on 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole / *Inorg. Chim. Acta*, vol 500, 2020, pp 119216. (*Особистий внесок здобувача: синтез сполук, обробка експериментальних даних, їх аналіз та написання частини статті*).
3. **Yuliia P. Petrenko**, Karolina Piasta, Dmytro M. Khomenko, Roman O. Doroshchuk, Sergiu Shova, Ghénadie Novitchi, Yuliya Toporivska, Elzbieta Gumienna-Kontecka, Luísa M. D. R. S. Martins and Rostyslav D. Lampeka / An investigation of two copper(II) complexes with a triazole derivative as a ligand: magnetic and catalytic properties / *RSC Adv.*, vol 11, 2021, pp 23442-23444. (*Особистий внесок здобувача: синтез сполук, обробка експериментальних даних, їх аналіз та написання частини статті*).
4. **Yuliia P. Petrenko**, Yurii S. Bibik, Dmytro M. Khomenko, Roman O. Doroshchuk, Il'ya A. Gural'skiy, Sergiu Shova, Rostyslav D. Lampeka and Ilona V. Raspertova / Synthesis and crystal structure of hydrated 1-oxalato-bis{bis[3-methyl-5-(pyridin-2-yl)-1H-1,2,4-triazole]iron(II)}bis(toluenesulfonate)2.75-hydrate/ *Acta*, Section E, E78, 2022, pp. 829-832. (*Особистий внесок здобувача: синтез сполук, обробка експериментальних даних, та написання частини статті*).
5. **Yuliia P. Petrenko**, Oleksandr S. Vynohradov, Dmytro M. Khomenko, Roman O. Doroshchuk, Ilona V. Raspertova, Sergiu Shova and Rostyslav D. Lampeka / Crystal structure and Hirshfeld surface analysis of Diaquabis(5-methyl-1H-1,2,4-triazole-3-carboxylato)copper(II)/ *Acta*, Section E, 2023. Готується до друку (*Особистий внесок здобувача: синтез сполук, обробка експериментальних даних, та написання синтетичної частини*).