

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра неорганічної хімії

Кваліфікаційна робота
Лутфуліна Дмитра Максимовича

**НОВІ ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНІ ПІРАЗОЛЬНІ ЛІГАНДИ
ДЛЯ СИНТЕЗУ КООРДИНАЦІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ**

на здобуття освітнього ступеня «бакалавр»
спеціальність 102 «Хімія»
спеціалізація «Неорганічна хімія»
галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:
Домасевич К.В., доктор хімічних наук

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, доктор хімічних наук, професор

Слободяник М.С.

“ ____ ” _____ 2021 р.

Київ – 2021

Зміст**Вступ.....3****Розділ 1. Літературний огляд**

1.1. Протолітичні та координаційно-хімічні властивості піразолу.....4

1.2. Координаційні полімери на основі поліфункціональних піразолів.....13

1.3. Загальні методи синтезу піразолів.....18

1.4. формілювання активованих метильних груп.....23

Розділ 2. Експериментальна частина

2.1. Вихідні речовини.....26

2.2. Синтез органічних лігандів.....26

2.3. Рентгеноструктурний аналіз.....29

2.4. Кристалічна структура перхлорату біс-триметинієвого похідного 4-нітропіразолу.....31

2.5. Кристалічна структура 3,5-ди(піразол-4-іл)-4-нітропіразолу.....34

Висновки.....40**Список використаних джерел.....41**

Вступ

Останнім часом зростає інтерес до отримання металоорганічних полімерних матеріалів, так як функціональні властивості даних сполук є цікавими як з економічної так і з академічної точки зору. Завдяки постійній пористості вони можуть бути перспективною альтернативою класичним пористим матеріалам, а завдяки цікавим оптичним та електричним властивостям данні сполуки можуть отримати застосування в енергетиці, промисловості, зберіганні та розділенні газів та летких сполук, каталізі, оптоелектроніці та медицині. До інших цікавих особливостей можна віднести анізотропію та високу термічну і хімічну стабільність координаційних полімерів.

Вибір катіону металу, з огляду на його координаційне число та стереохімію та органічних лігандів, враховуючи їх розмір та форму дозволяють проектувати каркасні сполуки з різною топологією, розмірами та положенням пор, дає змогу змінювати їх оточення. Було досліджено що N-донорні ліганди, де N входить до складу ароматичного кільця утворюють більш стійкі координаційні сполуки в порівнянні з O-донорними аналогами. Таким чином полімерні координаційні сполуки на основі поліпіразолів мають прогнозовано високу хімічну та термічну стійкість, перевищуючи данний показник для імідазотатів, триазолатів та тетразолатів.

Розділ 1.

Літературний огляд

1.1. Протолітичні та координаційно-хімічні властивості піразолу

Піразол є представником 5-членних гетероциклів та складається з трьох атомів карбону та двох атомів азоту, розміщених поруч. 1-Н піразол є ароматичною сполукою, ізомери 3-Н та 4-Н не ароматичні. Так як піразол та його похідні можуть бути легко синтезовані з різноманітними замісниками на атомах C3 та/або C5, можна вплинути на стеричне оточення навколо донорного атому азоту та координовані з ним йони металів. 1Н-піразоли мають кислотний пірольний N-H фрагмент, та сусідній основний атом азоту. 1Н-піразоли можуть бути депротоновані основами, такими як гідрид натрію чи LDA, з утворенням нуклеофільного аніону, реакційна здатність якого досить передбачувана і залежить від стеричного впливу замісників на C3 та C5. рКа кислотного N-H піразолу (1) складає 14,2, а основна рКа (2) близько 2,5.



1Н-піразоли часто демонструють таутомерну рівновагу в розчині (схема 1.1).

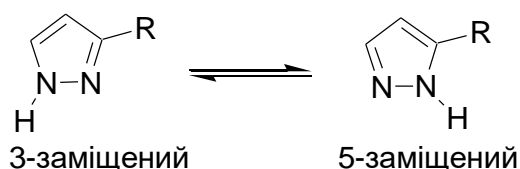


Схема 1.1 – Таутомерна рівновага піразолів

Це може привести до уширення піків ЯМР ^{13}C до такої міри що на спектрі вони спостерігатись не будуть. Як правило хімічний зсув четвертинного атома C3 знаходиться при 146-152 м.ч., а четвертинного C5 при 137-141 м.ч.

Далі будуть використовуватись скорочення для піразолів та їх аніонів (рис. 1.1), що ґрунтуються на номенклатурі, заснованій С. Трофименко [1].

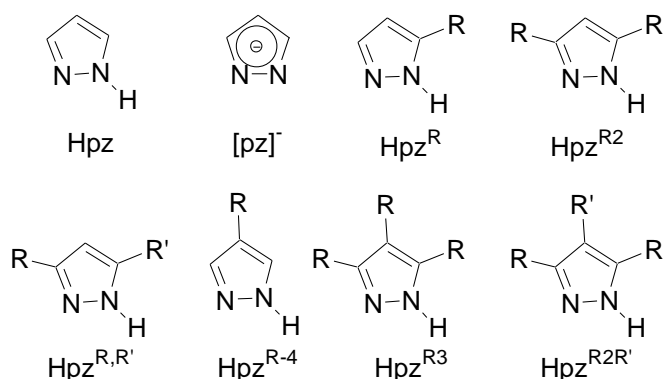


Рисунок 1.1 – Скорочення для назв піразолів.

Близькі значення кислотності характерні для протонів спиртових –ОН груп, а піридин і алкіламіни є більш сильними основами ніж піразол. Введенням алкільних та арильних замісників значення показників кислотності можна змінити менш ніж на дві одиниці [2]. При введенні в положення 3,4 або 5 алкільні замісники підвищують рКа на 0,4-0,9. Фенільний замісник дещо підвищує кислотність: рКа зменшується на 0,4-1,1 (вплив залежить від наявності додаткових замісників, їх природи та розташування). Галогени в положеннях 3,4 та 5 зменшують рКа приблизно на 2-3 одиниці.

Сильні електроноакцепторні замісники (-CF₃, -NO₂ групи) мають значно більший вплив. Нариклад 3,5-біс(трифторметил) піразол має кислотну рКа близько 8, що на 6 одиниць нижче ніж для незаміщеного піразолу [3]. Для 3,5-динітропіразолу кислотна рКа трохи вище трьох, що досить близько до відповідного значення для HF.

Положення 4 в піразолі має більшу електронну густину ніж 3, що підтверджується більш високою реакційною здатністю четвертого положення в реакціях з електрофілами (наприклад в реакціях нітрування і сульфування). Але значення рКа для 3(5)-нітропіразолу та 4-нітропіразолу аналогічні (9,81 та 9,67 відповідно) [4]. Для пари 3(5)-метил-4-нітропіразол та 4-метил-3(5) нітропіразол

також виявлено ідентичні рКа (10,1). Ситуація спостерігається і для 4-нітро-3(5)-фенілпіразолу та 3(5)-нітро-4-фенілпіразолу (рКа=9,11). Ідентичні значення рКа пояснюються більшою стабільністю для 3(5)-нітропіразолу форми 3-, а в такому випадку, як показано на [схемі 1.2](#), положення нітрогруп ідентичне відносно місця реакції, як стерично так і електронно.

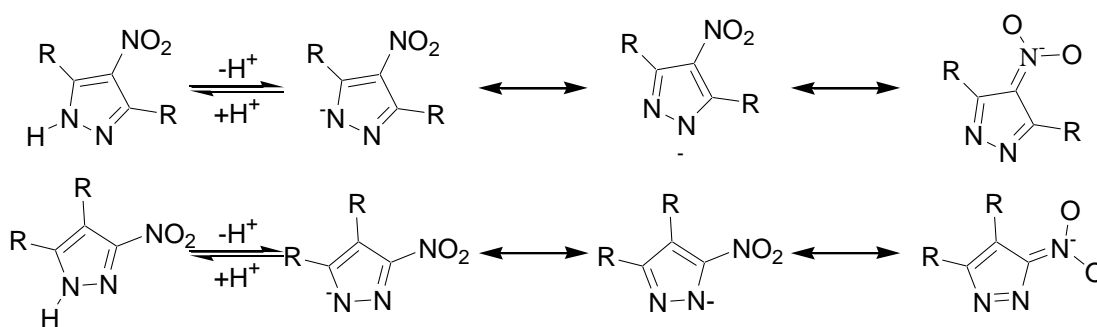


Схема 1.2 – Мезомерні форми нітропіразолат аніону.

Введення нітрогрупи в положення 3, 4 або 5 підвищує кислотну рКа зазвичай приблизно на 4 одиниці, але якщо в положенні 3 вже присутня нітрогрупа, то введення ще однієї в положення 5 підвищить кислотність ще дужче (більш ніж на 6 одиниць). У випадку з $-\text{CF}_3$ групами ситуація подібна. Перша група в положення 3 підвищує рКа трохи більше ніж на 2, а додавання ще однієї в положення 5 викликає зростання рКа ще на 4,5 одиниці. Більша кислотність 3,5-динітропіразолу (рКа=3,14) в порівнянні з 3(5),4-динітропохідною (рКа=5,48) пояснюється виходом нітрогруп з площини кільця та порушенням спряження внаслідок стеричних ускладнень.

Піразолу притаманні властивості ліганду, координація металів може відбуватися як 1Н-піразолами так і їх аніонами. Нейтральні ліганди на основі 1Н-піразолу зв'язуються з металами шляхом звичайної k^1 координації через піридиновий атом азоту N2 ([рис. 1.2](#)). Група N-H в цьому випадку не зв'язується з металом, але може взаємодіяти з аніонами, чи іншими акцепторами водневого зв'язку. Несиметрично заміщені піразоли приймають форму 5-заміщеного таутомеру при координації ([схема 1.1](#)). Електрохімічні дослідження комплексів піразолу показують, що його донорна здатність вища ніж у піридину, проте піразол є кращим π -акцептором [5].

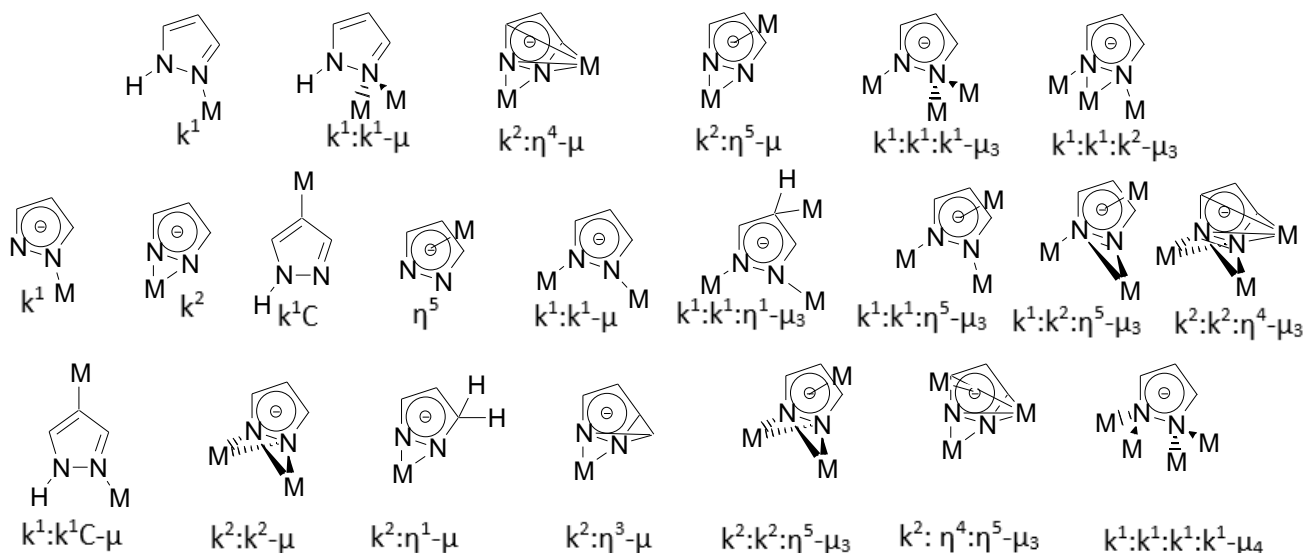


Рисунок 1.2 – Відомі способи координації піразолу та іону піразоліду.

Порівнюючи піридинові і піразольні комплекси можна дійти до висновку що піразол є лігандом більш слабого поля, ніж піридин, хоча різниця невелика [6]. Піразол на відміну від піридину може утворювати октаедричні комплекси складу $[M(Hpz^R)_6]^{2+}$ ($R=H, Me$) з деякими двовалентними катіонами першого ряду та кадмієм(II) [7]. Для 3,5-диметилпіразолу в якості ліганду є тільки кілька прикладів утворення комплексів вище ніж 1:4. Наприклад $[Ca(pz^{Me_2})_2(Hpz^{Me_2})_4]$ та аналогічний для стронцію [8]. Але у випадку з більш об'ємними лігандом Hpz^{tBu} утворюються комплекси складу $[M(Hpz^{tBu})_4]^{2+}$, замість октаедричних [9].

Також відомо кілька лінійних комплексів складу $[M(Hpz^R)_2]^+$ ($M^+=Ag^+, Au^+$). Однак більш поширеними є комплекси типу $[M(Hpz^R)_4L_2]^{n+}$, де L-одновалентний аніон або молекула розчинника. Прикладами описаних сполук данного типу є $[Cr(Hpz^{Me})_4F_2]BF_4$, $Cu(Hpz)_4Cl_2$. Для данного типу комплексів хрому, міді, нікелю(II), кобальту(II) характерна транс-октаедрична форма. Деякі метали, наприклад нікель та кобальт з піразолом можуть утворювати комплекси складу як $[M(Hpz^R)_6]^{2+}$ так і $[M(Hpz^R)_4L_2]^{n+}$. Тип отриманого комплексу визначається донорними властивостями аніону присутнього в реакційній суміші, наприклад у випадку с тетрафторборат, перхлорат, нітрат аніоном утворюють комплекси 1:6, а у випадку з хлоридом-1:4. Для міді

комплекси 1:6 не спостерігається навіть при використанні ненуклеофільних аніонів.

Іноді можна отримати сполуки типу ML_2X_2 . Для випадку коли $L=Hprz^{Et_2Me'}$, $X=NaI$ для комплексів кобальту та нікелю, цинку характерна тетраедрична форма, $NiL_2(NO_3)_2$ має октаедричну будову, з бідентантно координованими через атоми кисню аніонами нітрату. $CuCl_2(Hprz^{Ph_2Me'})_2$ має плоску планарну структуру з піразольними та фенільними кільцями, що виходять з площини [10]. Досить широкий список піразольних комплексів наведено в таблиці 1.1.

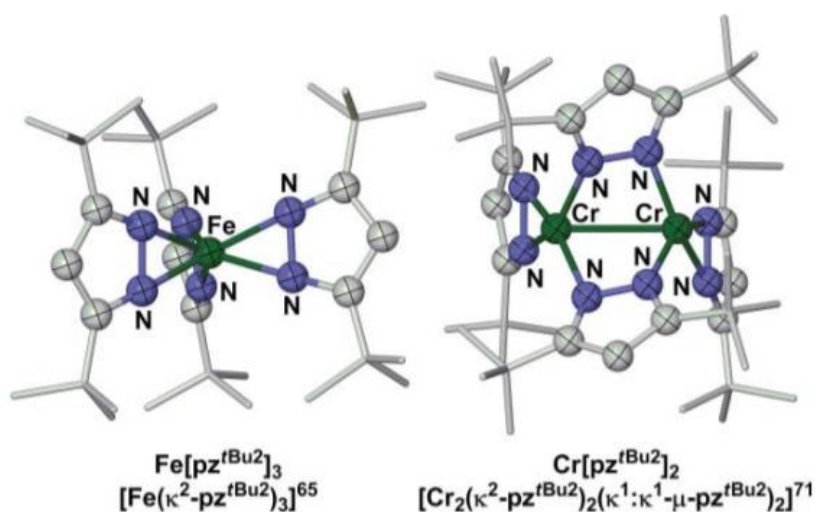


Рисунок 1.3 – Структури комплексів ранніх та середніх перехідних елементів з піразолід аніоном [13].

Будову комплексів піразолід-аніонних комплексів розглянемо на прикладі 3,5-ди(третбутил) піразоліду. $Sc[pz^{tBu_2}]_3$ та $Al[pz^{tBu_2}]_3$ є мономерними та ізоструктурними комплексу заліза(III) на малюнку (рис. 1.3). Піразоліди ранніх та середніх перехідних елементів утворюють як правило κ^2 -зв'язані піразолідні комплекси, наприклад $[M(\kappa^2-pz^{tBu_2})_3]$ ($M^{3+}=Ti^{3+}$, Cr^{3+} або Fe^{3+}), $[Ti(\kappa^2-pz^{R^2})_4]$ ($R=Me$ та Ph), $[Zr(\kappa^2-pz^{R^2})_4]$ ($R=Me$, Ph , tBu), $[Hf(\kappa^2-pz^{R^2})_4]$ ($R=Me$, Ph або tBu), $[Mo(\kappa^2-pz^{tBu})_4]$. Структури цих сполук подібні до моноядерних піразолідів рідкісноземельних елементів, що були розглянуті вище. Комплекс хрому(II) $[Cr_2(\kappa^1:\kappa^1-\mu-pz^{tBu_2})_2(\kappa^2-pz^{tBu_2})_2]$ є досить унікальним в цій серії, так як піразолід в

данному випадку координований містково, а зв'язок Cr-Cr є найдовшим з відомих для сполук двовалентного хрому (рис. 1.3).

Для комплексів піразолу характерне утворення не тільки дискредних структур а і координаційних полімерів. Наприклад сполуки кобальта, міді, кадмію, мангану складу ML_2Cl_2 , $L=Hprz$; а також $M=Ni$, $L=Hprz^{Et_2Me'}$ мають полімерну октаедричну будову (рис. 1.4). Ланцюгова структура в данному випадку утворюється за рахунок місткових атомів хлору. Подібна структура з містковими атомами фтору описана для ML_2F_2 , $M=Mn, Co, Cd$; $L=Hprz^{Me, Me'}$. Також був отриманий кластер кубанового типу $M_4F_4L_{12}(BF_4)_2$, де $M=Co, Ni, Mn, Cd$; $L=Hprz^{Me}$ [11]. Але в усіх наведених прикладах місткова координація піразолу не спостерігається. Єдина відома структура з містково координованим піразолом $[Cu_2(NCS)_2(Hprz^{tBu})_2(k1:k1-\mu-pz^{tBu})_2(k1:k1-\mu-Hprz^{tBu})]$. При цьому $k1:k1-\mu$ зв'язаний піразол знаходиться в щілині утвореній фрагментом $[Cu_2(NCS)_2(Hprz^{tBu})_2]^{2+}$ [12].

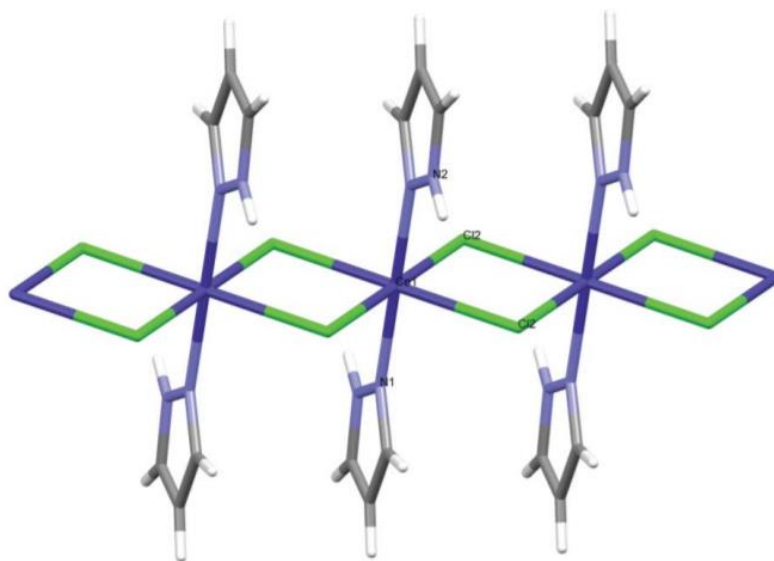


Рисунок 1.4 – Ланцюгоподібна структура $[Co(\mu-Cl)_2(Hprz)_2]_n$ [10].

Піразолід аніон може реалізовувати значно більше способів координації, загалом близько 20, включаючи місткову. Разом з здатністю зв'язувати до чотирьох йонів металів (2 через вільні електронні пари атомів азоту та ще 2 через π -систему кільця) це робить його однією з найбільш гнучких лігандних груп в координаційній хімії.

Таблица 1.1. Комплексы Rpz* [14]

Rpz*	M	X	Complex
Hpz	V	Cl	L ₄ *MX ₂
Hpz	V	Cl, Br, I	L ₄ *MX ₂ , L ₆ *MX ₂
Hpz	Mn, Co, Ni, Cu, Zn	Cl	L ₂ *MX ₂
Hpz	Cu	2-Furoato	L ₂ *MX ₂
Hpz	Cu	Aryloxyasetate	L ₄ *MX ₂
Hpz	Rh	Cl	[L ₄ *MX ₂]X
Hpz	Pd, Pt	Cl	L ₂ *MX ₂ , L ₄ *MX ₂ [ML ₄ *][MX ₄]
Hpz	Ti	Cl	L ₂ *MX ₄
H3(5)Mepz			
H3,5Me ₂ pz			
Hpz	Cr	Cl, Br, I	L ₂ *MX ₂
H _{3,5} Me ₂ pz			L ₃ *MX ₂ , L ₄ *MX ₂
Hpz	Mn, Co, Cd, Zn	SO ₄	L _n *MSO ₄
H3(5)Mepz			
H3,5Me ₂ pz			
Hpz	Cu, Ag	Cl, Br, NO ₃ , BF ₄	L ₂ *MX
H3(5)Mepz			
H4NO ₂ pz			
Hpz	In	Cl, Br, I	L ₂ *MX ₃
H3,5Me ₂ pz			
Hpz	Tl	Cl, Br	L ₂ *MX ₃
H3,5Me ₂ pz			L ₃ *MX ₃
Hpz	Sn		L ₂ *MX ₄
H3(5)Mepz			
H3,5Me ₂ pz			
Hpz	U	Cl	L _{1,5} *MX ₅
H3,5Me ₂ pz			L _{1,5} *MX ₅
Phpz			L ₂ *MX ₅
H3,5Me ₂ pz	Co, Ni, Cu, Zn, Cd	NO ₃ , ClO ₄	L ₄ *MX ₂
H3,5Me ₂ pz	Zn, Cd, Hg	X	L*MX ₂
H3,5Me ₂ pz	Zn, Cd	Cl, Br, I	L ₂ *MX ₂
H3,5Me ₂ pz	Cd	Br	L ₃ *MX ₂

H3,5Me ₂ pz	Mn, Co, Ni, Zn, Cd	SCN, I	L ₄ *MX ₂
H3,5Me ₂ pz	Mn, Co, Ni, Zn	Cl, Br, I, NO ₃ ClO ₄ , BF ₄	L _n *MX ₂ (n=2-6)
H3,5Me ₂ pz	Hg	CN	L ₂ *MX ₂
H3,5Me ₂ pz	Au	Cl	L*MX ₃ , L*MX ₄
H3,5Me ₂ pz	Nb	Cl	L*MX ₅
H3,5Me ₂ pz	Pd, Pt	Cl, Br	L ₂ *MX ₂ , L ₄ *MX ₂
H3,5Me ₂ pz	Al, Ga, In	Me	L*MX ₃
Mepz	Cr	F, Cl, Br, I	L ₄ *MX ₂
H3,5Me ₂ pz			
H3,5Et ₂ 4Mepz	Ni	Cl, Br, I	L ₄ *MX ₂
Mepz	Sb	Cl	L*MX ₅
H5Mepz			
H3,5Me ₂ pz			
Mepz	Sn	Cl, Br	L ₂ *MX ₄
Phpz			
H4Ipz			
5-Nitroindazole	Hg	SCN	L*MX ₂
H5Mepz	Cu	Cl	L ₄ *MX ₂
<i>i</i> -Bu ₃ Merz			
<i>i</i> -Amyl ₃ Merz			
1,3Me ₂ pz	Cu	Cl	L*MX ₂
1,5Me ₂ pz			
R3Mepz			
R3,5Pr ₂ 4Etpz	Pd	Cl	L ₂ *MCl ₂

Порожні клітинки вказують на такий же вміст як у попередній заповненій. R=H, Me, Ph, allyl, benzyl.

Змінюючи центральний атом можна отримати велику кількість структур з одним лігандом. На [рис. 1.5](#) наведено ряд сполук на основі 3,5-ди(третбутил)піразоліду та металів першої та другої групи. Також існує декілька прикладів, окрім наведених вище. Ba[pz^{tBu2}]₂-лінійний гексаядерний комплекс, [Ba₆(k²-pz^{tBu2})₂(k²:k²-μ-pz^{tBu2})₂(k²:η⁴-μ-pz^{tBu2})₄(k²:η⁵-μ-pz^{tBu2})₄], La[pz^{tBu2}]₃ та Lu[pz^{tBu2}]₃ є димерними, а Eu[pz^{tBu2}]₂ є лінійною тетраядерною сполукою.

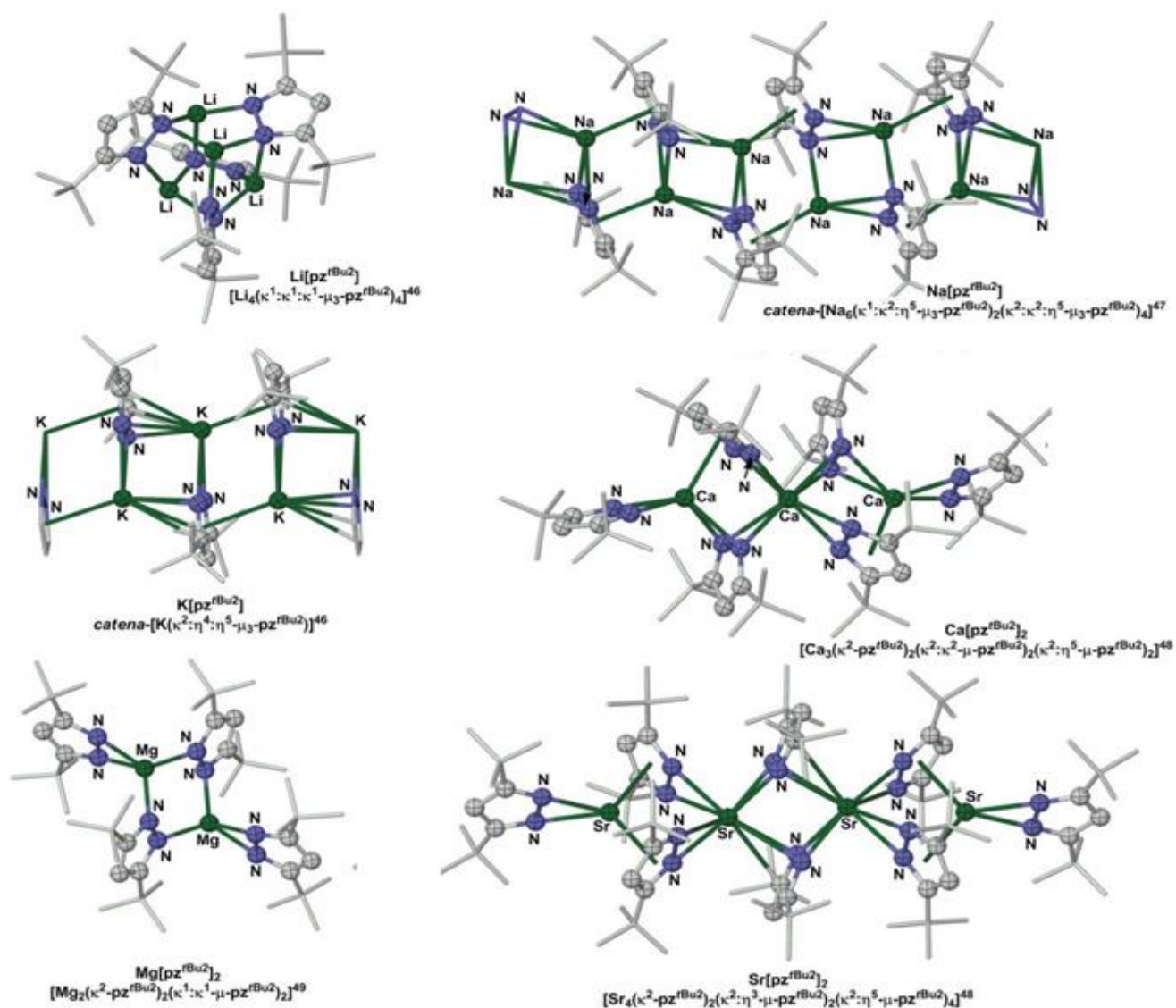


Рисунок 1.5 Структури вибраних солей металів 1 та 2 груп і 3,5 ди(третбутил) піразоліду. Для $\text{Na}[\text{pz}^{\text{tBu}_2}]$ вказана тільки одна з двох унікальних структур [13].

Піразоліди пізніх перехідних металів суттєво відрізняються від наведених вище, та як правило містять $\kappa^1:\kappa^1\text{-}\mu$ містково зв'язаний піразолід. Сполуки двох та тривалентних металів з піразолами без громіздких замісників утворюють одновимірну структуру, як у випадку $[\text{M}(\kappa^1:\kappa^1\text{-}\mu\text{-pz})_2]$ ($\text{M}^{2+}=\text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} або Hg^{2+}), а також $[\text{M}(\kappa^1:\kappa^1\text{-}\mu\text{-pz})_3]$ ($\text{M}^{3+}=\text{Fe}^{3+}$ або Co^{3+}). Комплекси платини(II) та паладію(II) є виключеннями з правила, так як утворюють циклічні триядерні молекули, а не полімери. Піразоліди пізніх перехідних металів з об'ємними замісниками зустрічаються значно рідше, і як

правило мають дискредну структуру. Прикладами таких сполук є $[\text{Cu}_4(\text{k}^1:\text{k}^1-\mu\text{-pz}^{\text{Ph}})_8]$ та $[\text{Fe}(\text{k}^2\text{-pz}^{\text{tBu}2})_3]$ (рис. 1.3).

Структура чотириядерного $[\text{Cu}_4(\text{k}^1:\text{k}^1-\mu\text{-pz}^{\text{Ph}})_8]$ є досить неочікуваною, враховуючи що паладій(II) утворює циклічний триметр з тим же піразолідом. Для пізніх перехідних металів можливо також утворення комплексів сендвічевого типу, що містять η^5 -піразолід ліганд, як аналог циклопентадієнілу. Наприклад $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{M}(\eta^5\text{-pz}^{\text{R}2})]$ ($\text{M}=\text{Ru}$, $\text{R}=\text{Me}$ або $\text{M}=\text{Os}$, $\text{R}=\text{tBu}$). Проте невідомі сполуки де для нейтрального піразольного фрагменту реалізується такий спосіб координації.

1.2. Координаційні полімери на основі поліфункціональних піразолів.

Останнім часом координаційні полімери (далі CP) та металорганічні каркаси(MOF) привертають особливу увагу дослідників як в академічній, так і у виробничій сферах, що пов'язано з особливими функціональними властивостями цих сполук. Ці речовини можуть проводити електричний струм, проявляти магнітні [15], каталітичні [16], люмінісцентні, біомедичні [17] властивості. Деякі сполуки використовуються для зберігання або розділення газів, направленою транспорту ліків, для хімічного зондування та в оптоелектроніці.

Координаційні полімери–координаційні сполуки, що складаються з атомів металу або металовмісних кластерів, що виконують роль вузлів, та органічних лігандів в ролі містків. Утворена структура повторюється в одному, двох або трьох напрямках. Такі сполуки з постійною пористістю називають метал-органічними каркасними структурами [18].

Розташування двох донорних атомів в аніоні піразолату дозволяє утримувати 2 металічних центри на відносно короткій відстані(близько 0,35-0,47нм), що дає можливість реалізовувати різноманітні способи місткової координації. Проте структурне різноманіття утворюваних комплексів досить обмежене. Піразолати утворюють координаційні полімери низької розмірності [19, 20], мономерні та кластери [21, 22]. Деякі приклади подібних сполук були

наведені раніше. При використанні поліфункціональних піразолів в складі CP та MOF збільшується розмірність та з'являється можливість регулювання функціональних властивостей матеріалу за рахунок зміни типу вузів, довжини та характеру заміщення піразольного ліганду. Можна синтезувати біфункціональні піразоли, з розміщенням в положенні 4 додатковим піразольним кільцем (наприклад H_2BPZ та H_2Me_4BPZ).

Для отримання жорсткого ліганду між піразольними кільцями ароматичний фрагмент, як у випадках з 1,4- H_2BDP , 1,3- H_2BDP , 1,4- H_2BDPB , H_2PBP , H_2TET , H_2BPEB . Якщо необхідно збільшити гнучкість можна використати ліганди з фрагментами на зразок пара-ксиленового, як у H_2BDMPX або диметилен-біфенільного, як у H_2DMPMB . Гнучкість останніх двох лігандів дозволяє приймати *син* (симетрія C_{2v}) та *анти* (C_{2h}) конформації за рахунок можливості обертання навколо карбону метиленової групи. Трифункціональні ліганди можна отримати розмістивши три піразоли в положеннях 1, 3, 5 бензольного ядра, або з додатковим розміщенням іншого фенільного кільця між піразолом та центральним ядром- H_3VTP та H_3VTPP (рис. 1.6).

Поліпіразолати міді мають значне структурне різноманіття навіть при використанні найпростішого біс(піразол)-вмісного ліганду H_2BPZ . Ряд сполук, таких як $[Cu(H_2BPZ)(H_2O)_3(SO_4)] \cdot H_2O$, $[Cu(H_2BPZ)_2(H_2O)_2](ClO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $[Cu(H_2BPZ)_2(H_2O)_2](CF_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O \cdot C_6H_5OH$, $[Cu(H_2BPZ)_{1.5}(H_2O)_2(NO_3)](NO_3)$ та $[Cu(H_2BPZ)_2(NO_3)_2]$ було отримано у вигляді монокристалів шляхом проведення реакції різних солей міді(II) та H_2BPZ і подальшим осадженням продукту із водного розчину [23].

В усіх цих CP атоми міді мають викривлене октаедричне оточення, а H_2BPZ має *N,N'*-екзо-бідентантний спосіб координації. Проте різні співвідношення кількості вузлів та спенсерів разом з різноманіттям способів зв'язування дають змогу отримати сполуки з чотирьма різними структурними мотивами. Наприклад в $[Cu(H_2BPZ)(H_2O)_3(SO_4)] \cdot H_2O$ кожен CuN_2O_4 вузол з'єднаний

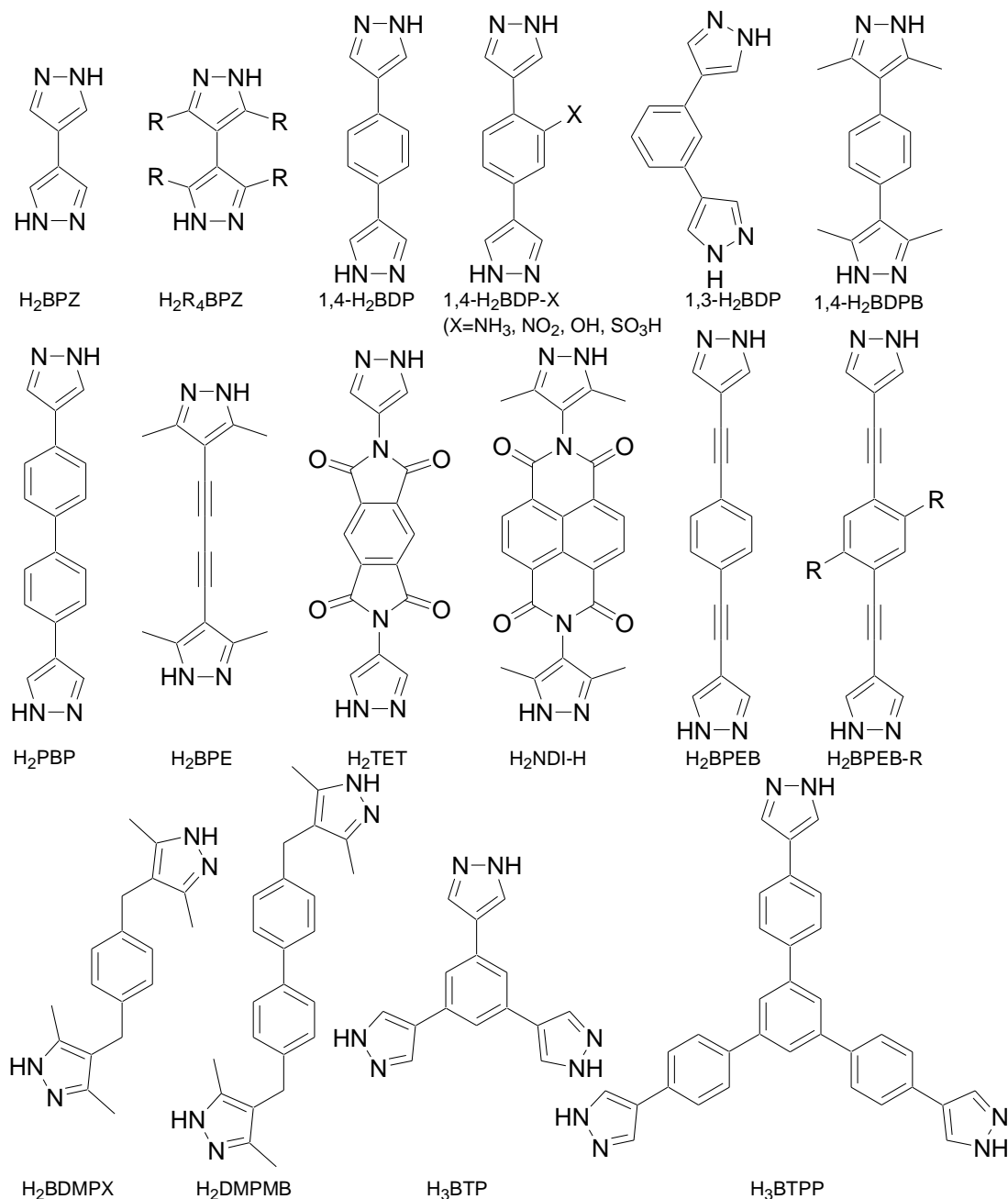


Рисунок 1.6 – Представлення структури поліпіразолів, на яких останнім часом зосереджена увага дослідників.

містками *транс-N,N'*-екзо-бідентантно координованого H_2BPZ утворюючи одновимірні ланцюжки (рис. 1.7-а), котрі взаємодіють через сітку водневих звязків та утворюють двовимірні гібридні координаційно/воднево звязані шари. Структура додатково посилюється взаємодією між сусідніми шарами (рис. 1.7-б). В $[Cu(H_2BPZ)_2(H_2O)_2](ClO_3)_2 \cdot 4H_2O$ *транс*- CuN_2O_4 вузли містками з'єднані з чотирьма сусідніми вузлами *цис-N,N'*-екзо-бідентантно координованими лігандами, в результаті утворюється тривимірна алмазоїдна структура, внутрішні

порожнини якої зайняті молекулами води та хлорат аніонами (рис. 1.8). Незважаючи на таке ж співвідношення метал/ліганд, як і у хлоратного комплексу $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPZ})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ складається з двовимірних гофрованих шарів (рис. 4) квадратної сітки, вершинами в якій є вузли *транс*- CuN_2O_4 , а ребра утворені *транс*-координованими *N,N'*-екзо-бідентантними лігандами (рис. 1.9). Двовимірні шари з квадратними комірками характеризують структуру моноклінного $P2_1/n$ $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPZ})_2(\text{NO}_3)_2]$ [24]. І, нарешті, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPZ})_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$ [23] має одновимірну або дволанцюгову структуру. Подальше об'єднання в двовимірні шари не відбувається.

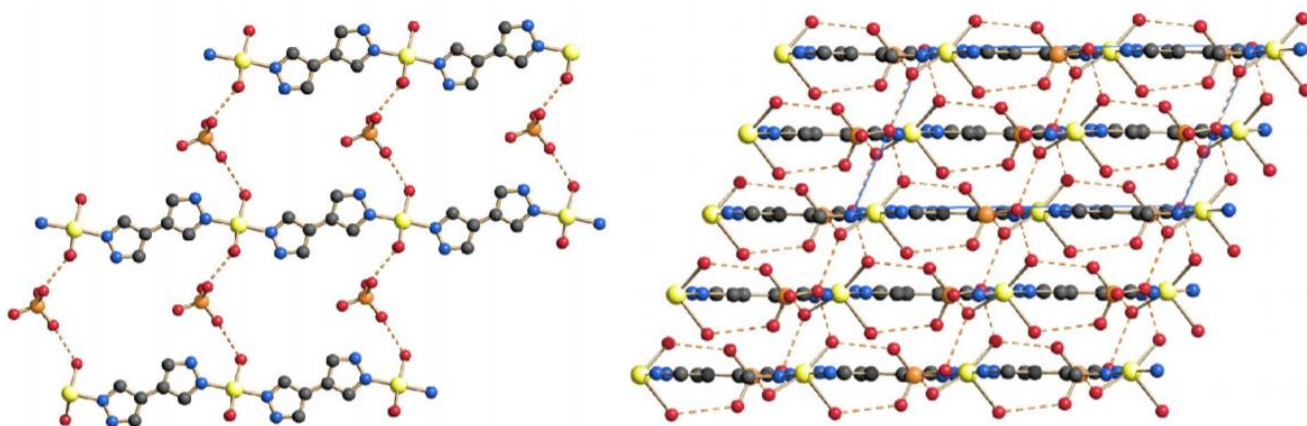


Рисунок 1.7 – Частина кристалічної структури $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPZ})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$: а) один з двовимірних шарів, якщо дивитись вниз по кристалографічній осі *c*. б) упаковка двовимірних шарів, якщо дивитись вниз по кристалографічній осі *b*. Водневі зв'язки зображено пунктиром, атоми водню та некоординовані молекули води опущені для ясності [23].

Шляхом підбору йону металу та ліганду від CP та MOF на основі поліпіразолатів можна отримати матеріали з цікавими функціональними властивостями, наприклад термохромність ($[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{I}}_{15}\text{I}_{17}(\text{H}_2\text{Me}_4\text{BPZ})_6]$ [26]), каталітична активність ($[\text{Co}(1,4\text{-BDP})]$ [27], $[\text{Co}_4\text{O}(\text{BDPB})_3]$ [28]), та, як правило, проявляють гарні адсорбційні властивості. Разом з тим такі сполуки можуть бути як термічно (іноді до більш ніж 400°C) так і хімічно стійкими, внаслідок чого, ймовірно, сполуки такого роду матимуть широке практичне використання в майбутньому.

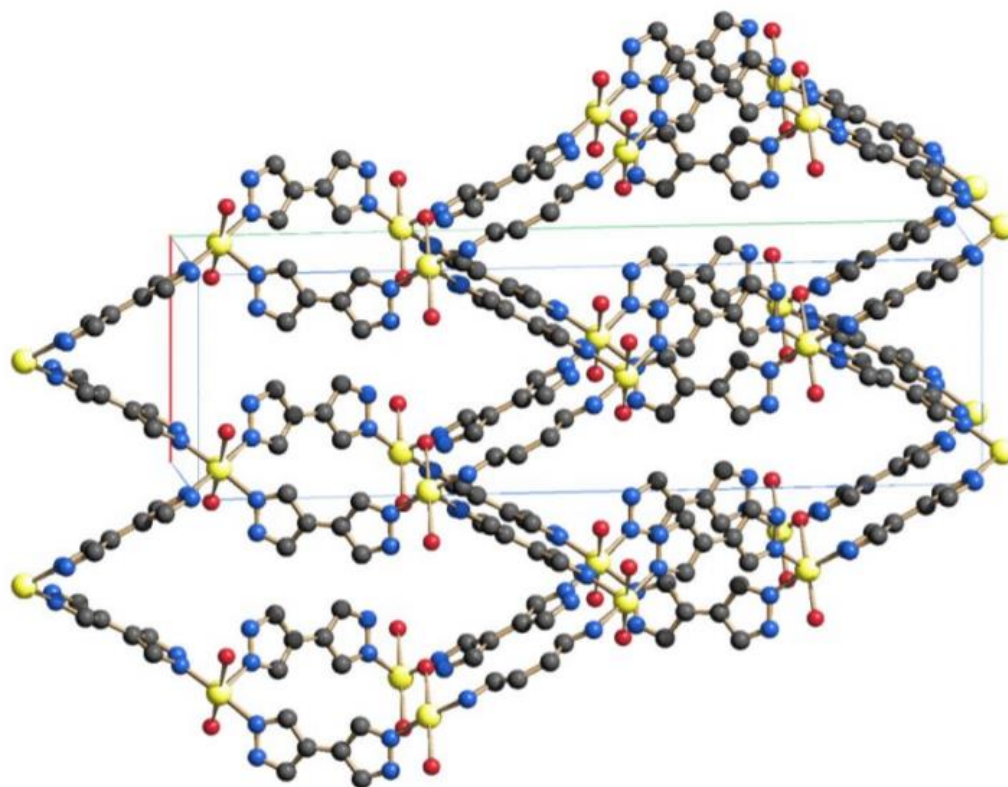


Рисунок 1.8 – Частина кристалічної структури $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPZ})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, вид приблизно вниз по кристалографічній осі **a**. Атоми водню, хлорат-аніони, некоординовані молекули води опущені для ясності [23].

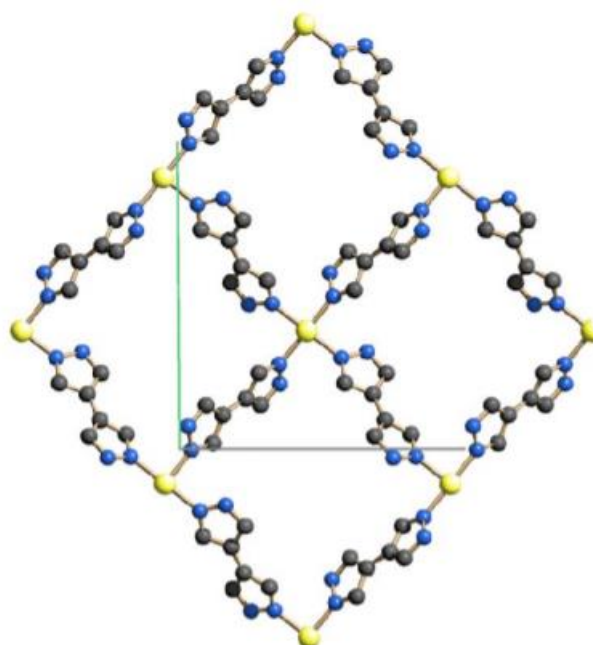


Рисунок 1.9 – Частина кристалічної структури $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BPZ})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CF}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, один з двовимірних шарів, якщо дивитись вниз по кристалографічній осі **b**. Атоми водню, трифторацетат аніони, молекули води і фенол опущені для ясності [23].

1.3. Загальні методи синтезу піразолів

Формування піразольного кільця з фрагментів C-C-C та N-N. Мабуть, одним з найбільш поширених способів отримання піразолу є реакція 1,3-дикарбонільних сполук з гідразином або заміщеними гідразинами (схема 1.3). Умови реакції зазвичай такі як при отриманні гідразонів. Якщо циклізація не відбувається то отриманий гідразон можна перетворити на піразол дією кислот, при нагріванні або у присутності POCl_3 .

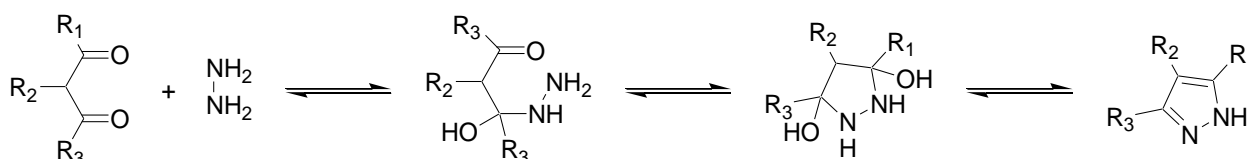


Схема 1.3 – Загальна спрощена схема реакції синтезу піразолу з β -дикетону.

У реакції між моноалкілгідразинами та несиметричними кетонами як правило отримуються два продукти, проте, якщо одна з карбонільних груп знаходиться у формі ацеталю, то без додавання кислоти можна отримати один продукт [29]:

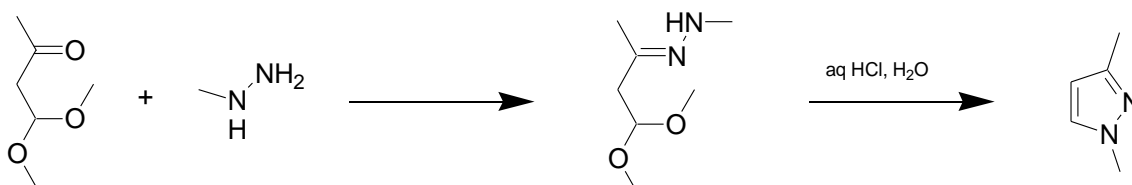


Схема 1.4 – Реакція ацеталю з гідразином проводиться без додавання кислоти, для уникнення утворення іншого ізомеру.

Змінюючи умови експерименту можна впливати на співвідношення ізомерних піразолів, але схоже в багатьох випадках стеричні взаємодії відіграють основну роль. Висока реакційна здатність 1,3-дикарбонільних сполук приводить до використання досить захищених прекурсорів (наприклад *O,O*-ацеталі) або ж проведення синтезу дикарбонілу *in situ*. Замісник на гідразині може істотно змінюватися: описані успішні синтези з алкіл-, ацил- та арилгідразинами. Зазвичай експериментальна процедура досить проста а виходи високі, особливо при умові утворення одного ізомеру або у випадку коли їх розділення не

приводить до втрат. Розчинниками в даній реакції найчастіше є спирти, вода, водно-спиртові суміші, оцтова кислота. Для полегшення гідролізу ацеталів іноді додають мінеральну кислоту або використовують гідразин у вигляді дигідрохлориду.

Один з варіантів отримання 4-заміщених піразолів-реакція гідразину з отриманими *in situ* заміщеними малоновими альдегідами. Наприклад етил-1-Н піразол-4-карбоксилат отримують *one-pot* формілюванням (схема 1.5), тобто дві стадії проводять в одній посудині [30].

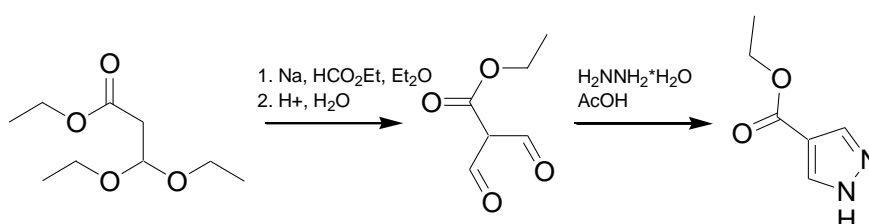


Схема 1.5 – Отримання 1-Н піразол-4-карбоксилату з етил 3,3 диетоксипропаноату та етилформіату з подальшою реакцією з гідрaziном

Для отримання піразолів у якості 1,3 нуклеофілу придатні також 3-оксикарбонові кислоти, 3-оксо функція може бути замінена тіонами, гідразонами, імінами (схема 1.6). Карбон естерної групи в даному випадку є менш реакційноздатним у порівнянні з нуклеофільним центром в β положенні. Також була підтверджена можливість утворення 1-арил-3-метилпіразол-5-олу з β -оскотіонових кислот та їх етерів, амідів при чому реакційна здатність змінюється в наступному порядку: $\text{COSH} > \text{COSR} > \text{CO}_2\text{R} > \text{CSNHR} > \text{CSNH}_2 > \text{CO}_2\text{H}$ [31].

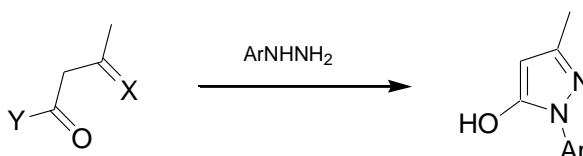


Схема 1.6 – 1-арил-3-метилпіразол-5-олі з 3-оксикарбонової кислоти та арилгідразину. $X = \text{NH}, \text{O}, \text{S}, \text{NNHPh}$; $Y = \text{OEt}, \text{NH}_2\text{NHPH}$, $\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, вихід більш ніж 60% в усіх випадках.

Можливе утворення піразолів в реакції α -ціанокетонів та гідразинів. Реакцію проводять в етанолі, сумішах етанол/вода, оцтовій кислоті (схема 1.7) [32].

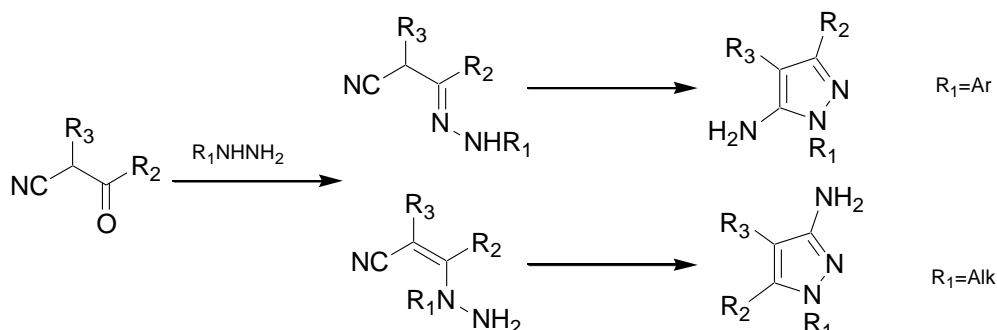


Схема 1.7 – Піразол-3-аміни та піразол-5-аміни з α -ціанокетонів. Вихід піразолу як правило вище 80%.

Утворення різних ізомерів у випадку R_1 =арил та R_1 =алкіл пояснюється зниженням реакційної здатності азоту зв'язаного з ароматичним кільцем в арилгідразині.

Алк-2-ен-1-они взаємодіючи з гідразином дають 4,5 дигідропіразоли, які часто можуть бути перетворені на піразоли в присутності повітря з виходом 60-70%. Одним із непоганих варіантів вихідних сполук для реакції такого типу є алк-2-ен-1-они в 2 положенні яких розміщені рухливі групи: алкокси, аміно, галогени [33]. Таким чином 1,3-дифеніл-2-заміщені проп-2-ен-1-они реагуючи з гідразином дають відповідні 3,5-дифенілпіразоли (схема 1.8). Селективність утворення піразолу сильно залежить від замісника в положенні 2, реакція проходить при кип'ятінні в етанолі, іноді додається основа, наприклад карбонат калію.

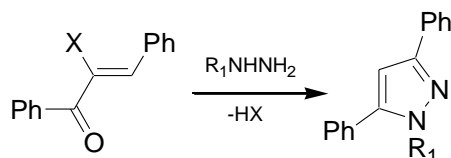


Схема 1.8 – 3,5 дифенілпіразоли із 1,3 дифенілпроп-2-ен-1-онів. $X=SPh, OPh, Br, Vz.$ $R_1=H, Ph.$ Вихід як правило більш ніж 70%.

Взаємодією 3,3-діаміно-2-нітропроп-2-ентіоамідів з йодметаном тіонову групу перетворюють на тіоефірну, подальша обробка гідразингідратом дає відповідний піразол (схема 1.9). Процес може бути проведений без виділення проміжного продукту [34]. До недоліків данної схеми можна віднести необхідність роботи з метилюючими реагентами, досить високу токсичність та вартість нітрометану.

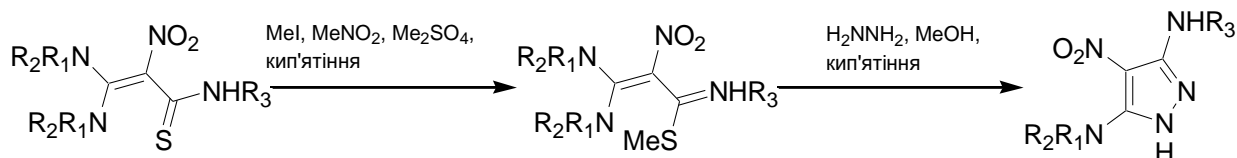


Схема 1.9 – 4-нітропіразол-3,5-діаміни з метил-3,3-діаміно-2-нітропроп-2-ентіоїмідату. Вихід 60-90%.

Алк-2-ін-1-они конденсуються з гідразинами з утворенням відповідних гідразонів, або відбувається приєднання гідразину до потрійного зв'язку, що в результаті приводить до отримання суміші ізомерних гідразинів [35] (схема 1.10). Замість ацетилен-заміщених карбонільних сполук можна використати відповідні ацеталі та напівацеталі [30]. Якщо використовується симетричний гідразин в данній реакції отримуються досить чисті піразоли з виходами 70-90%.

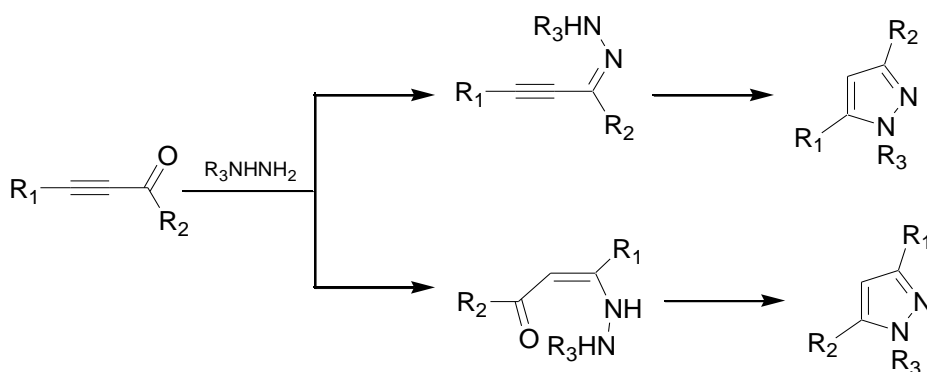


Схема 1.10 – Піразоли з алк-2-ін-1-онів та гідразинів.

Піразол можна отримати з 1,1-динітроалканів або 1-нітроалкенів та гідразину (схема 1.11). Нітроалкан з гідрaziном витримується в розчині ацетату натрію при рН 3,5-4,5.

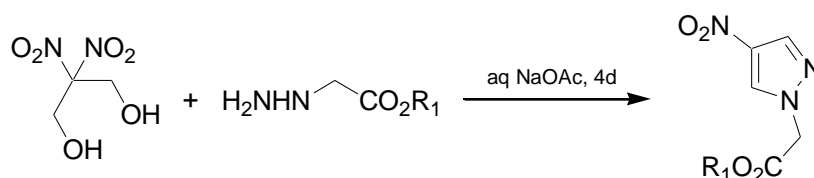


Схема 1.11 – Алкіл-4-нітропіразол-1-ацетат з 2,2-динітропропан-1,3-діолу та гідразину. Якщо $R_1 = Et$ вихід 82% [36].

Формування піразольного кільця з фрагментів N-N-C, C та C. Синтез піразолу в умовах міжфазного каталізу (схема 1.12). У цьому випадку сполука **1** реагує з двома еквівалентами дихлоркарбену в системі дихлорметан/водний NaOH з виходом близько 40-60%, продукт потребує хроматографічної очистки [37].

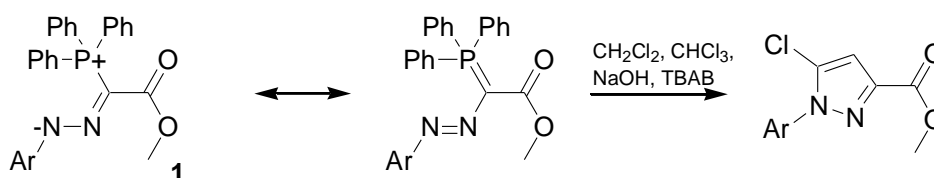


Схема 1.12 – Метил-1-арил-5-хлорпіразол-3-карбоксилат із заміщеного (метокси карбоніл) метилен трифенілфосфорану та дихлоркарбену.

Утворення піразольного кільця з фрагментів N-N-C, C-C. Діазоалкани реагують з алкінами шляхом 1,3 циклоприєднання з утворенням 3-Н піразолів **2** та **4**, які можна виділити якщо в реакцію вводили дизаміщені діазометани. При використанні монозаміщених діазометанів або власне діазометану нестабільні 3-Н піразоли претворюються на піразоли **3** та **5** (схема 1.13) шляхом 1,5 сигматропної міграції. Несиметрично дизаміщені алкіни часто приводять до суміші двох ізомерних продуктів. Для проходження циклоприєднання алкін має бути заміщений електронноакцепторними групами. Реакція з діазометаном проводиться в діетиловому ефірі при температурі 0-20°C. Час завершення перетворення від однієї години до декількох днів, реакційне середовище має бути захищене від світла для уникнення побічних фотохімічних реакцій. Молярне співвідношення діазолкан/алкін 1:1, для уникнення N-алкілювання надлишком діазоалкану. Як правило можна отримати високі виходи (70-98%), хоча для деяких алкінів описані виходи близько 40%.

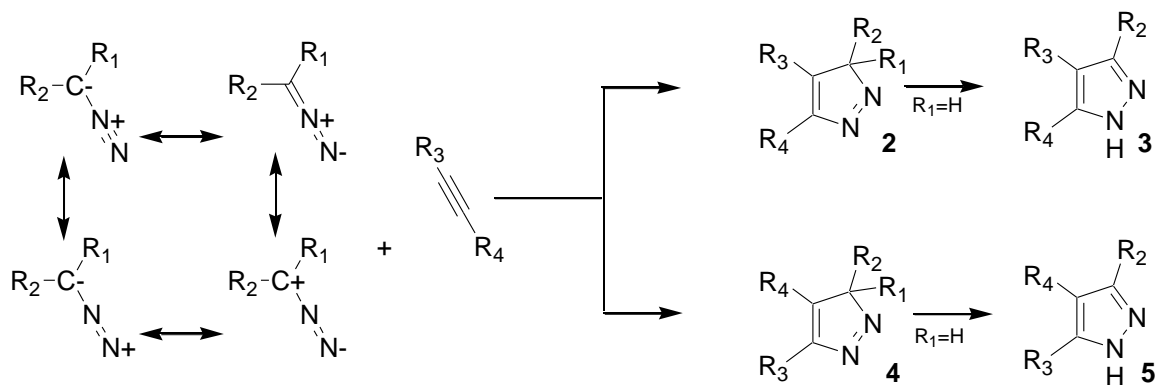


Схема 1.13 – Піразоли з діазоалканів та алкінів.

Реакції розширення кільця. Описаний синтез піразолу з 2-ацетокси-1,1-дихлорциклопропану з гарними виходами (схема 1.14). Слід зазначити що методика в данному випадку переюдачає використання вільного гідразину, котрий є не дуже зручним реактивом через високу токсичність та горючість.

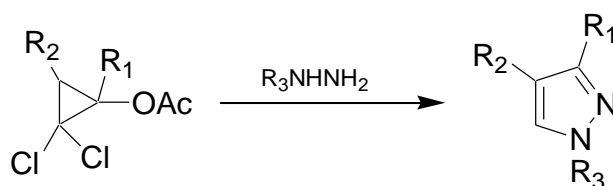


Схема 1.14 – Піразоли з 2-ацетокси-1,1-дихлопропану та гідразину. Якщо $R_1=Me$, $R_2, R_3=H$ вихід 92%, у випадку $R_1=Me$, $R_2=H$, $R_3=Ph$ 43%. В інших випадках заявлені нижчі виходи(15-40%).

1.4. Формілювання активованих метильних груп

Одними з найпоширеніших вихідних речовин в синтезі піразолів є 1,3 дикарбонільні сполуки або їх аналоги. Зручним способом для одержання таких речовин є формілювання активованих метильних груп. Реакція Вільсмайєра-Хаака дозволяє провести м'яке формілювання широкого переліку субстратів, що робить її привабливим методом для здійснення необхідного нам перетворення. Спочатку з третинного амідів та хлорангідриду кислоти (іноді бромангідриду) отримують хлорімінієву сіль, котру також називають реагентом Вільсмайєра.

Найчастіше амідом в данній реакції є диметилформамід, а як хлорангідрид як правило використовують POCl_3 , хоча фосген та SOCl_2 також зустрічаються. Отримана сполука електрофільно атакує вихідну речовину з отриманням імінієвої солі, яка може гідролізувати з утворенням альдегіду. Як розчинник використовують диметилформамід, хлоралкан (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$) або ж POCl_3 . Діапазон температур складає $0-100^\circ\text{C}$.

Реагент Вільсмайєра приготований із фосгену та диметилформаміду не атакує атом карбону кільця 4-метилпіридину та замість цього вибірково реагує з метильною групою з утворенням сполуки **6** (схема 1.15) [38].

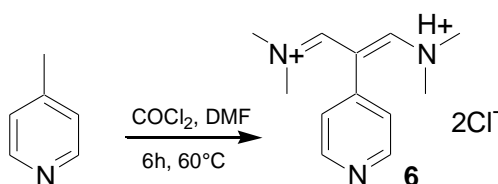


Схема 1.15 – Реакція реагенту Вільсмайєра та 4-метилпіридином. Вихід 89%.

В більшості випадків для проходження реакції необхідно щоб ароматичне кільце було електронодефіцитним. Легко диформілюються метильні групи в положеннях 2 та 4 по відношенню до атому азоту кільця в гетероароматичних системах. Гарними незаряженими активуючими кільцями є ізооксазол, 1,3,5-триазин, піримідин(2- або 4- заміщений), пірідазин, піразин, 4-заміщений піридин та бензол з акцепторними замісниками. Для достатньої активації бензольного кільця необхідна одночасна наявність декількох активуючих груп (схема 1.16).

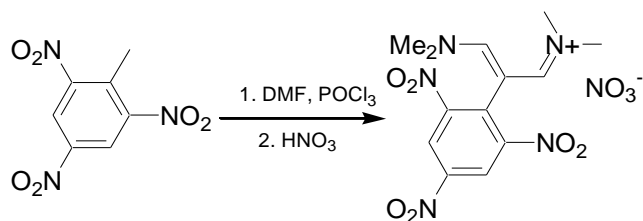


Схема 1.16 – Формілювання тринітротолуолу. Вихід 60%, ймовірно значна частина продукту втрачається через помітну розчинність [39].

Даний спосіб отримання β -дикарбонільних сполук непридатний у випадку наявності незахищеної $-\text{NH}_2$ та $-\text{NHR}$ групи в орто положенні відносно

метильної та наприклад для орто-толуїлових кислот. В такому випадку відбувається циклізація в конденсований пірол або ж відповідно утворюється ізохінолон (схема 1.17) [40].

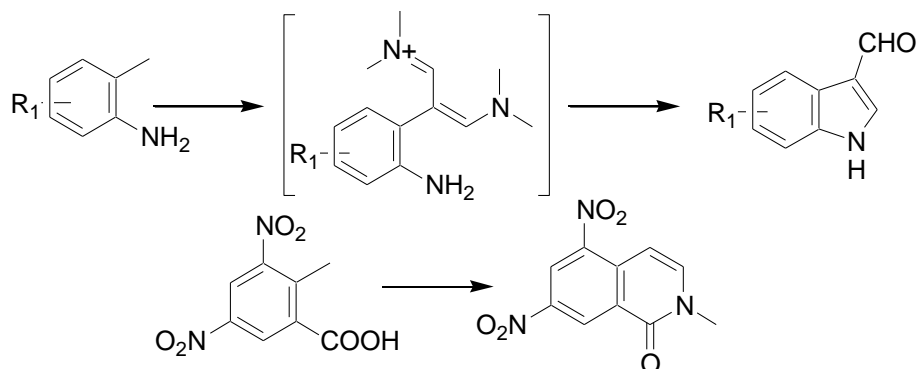


Схема 1.17 – Формілювання метильного замісника в умовах реакції Вільсмайєра в присутності орто-аміно та орто карбоксильної групи.

Якщо замісники кільця не забезпечують достатньої активації метильної групи можна активувати атом карбону метильної групи шляхом розміщення акцепторної групи в боковому ланцюзі. Для отримання двічі формільованого продукту зручними варіантами є карбоксильна, амідна, тіоамідна, нітрильна (схема 1.18).



Схема 1.18 – Формілювання 4-метилфенілоцтової кислоти в умовах реакції Вільсмайєра-Хаака. Реакція триває 5 годин, вихід 91%, продукт осаджують з суміші метанол/діетиловий етер при охолодженні до -40°C [41].

В процесі проходження реакції карбонова кислота або її аналог декарбоксилює та утворюється продукт подвійного формілювання — імінієва сіль, яку можна осадити з розчину в чистому вигляді.

Розділ 2.

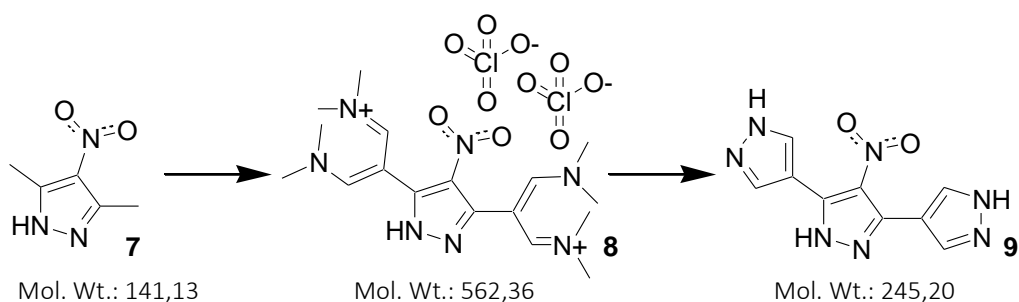
Експериментальна частина

2.1. Вихідні речовини

В ході роботи були використані типові органічні розчинники (перегнані та осушені), 57% розчин хлорної кислоти, POCl_3 , 3,5-диметил-4-нітропіразол, дигідрохлорид гідразину, гідроксид натрію.

2.2. Синтез органічних лігандів

Піразол **9** було синтезовано за схемою:



1. Приготування перхлорату триметилімінію (**8**)

В трьохгорлу оснащену термометром колбу об'ємом 50мл поміщують 12 мл диметилформаміду та при перемішуванні додають 2,7мл (28mmol) POCl_3 , утримуючи температуру нижче $+10^\circ$. Розчин перемішують протягом 10 хвилин, після чого додають 1г (7mmol) диметилнітропіразолу **7** однією порцією. Розчин нагрівають до 75° і при цій температурі перемішують 6 годин, реакційну суміш необхідно ізолювати від вологи повітря, наприклад за допомогою хлоркальцієвої трубки. Після цього реакційну суміш охолоджують і виливають при перемішуванні на 40мл етанолу, ставлять в льодяну баню і додають 5,7мл (48mmol) 57% HClO_4 . Суміш перемішують годину, охолоджуючи в льодяній бані, в результаті утворюється жовтий осад. Суміш фільтрують, осад

промивають 10мл етилового спирту. Після висушування вихід складає 73%(2,92г, 5,1mmol).

2. 4-нітро-3,5-(біспіразол-4-іл) піразол (9)

1г (1,8mmol) отриманого на попередній стадії продукту суспендують у 10ml води. При кімнатній температурі однією порцією додають 0,283г (7.2mmol) NaOH. Суміш перемішують 10хв, в процесі всі компоненти переходять в розчин. Після цього додають 0,372г (3.6mmol) $N_2H_4 \cdot 2HCl$. Якщо середовище кисле значення рН доводиться до 8-9 додаванням гідразин гідрату. Реакційну суміш залишають перемішуватись на 24 години. За цей час продукт випадає з розчину у вигляді жовтого порошку, осад відділяють фільтрацією та промивають водою. Вихід 92%(0,4г, 1,6mmol).

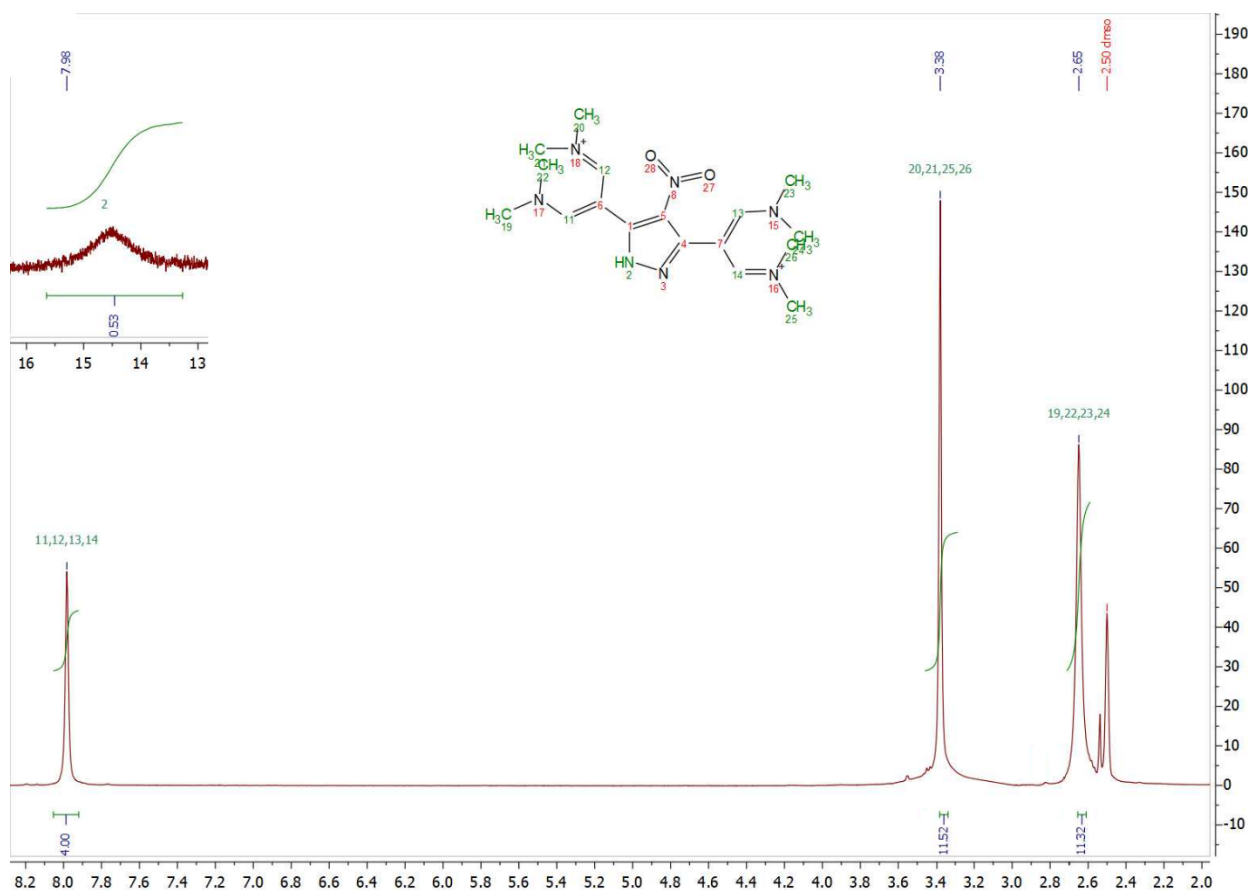


Рисунок 2.1 – 1H ЯМР спектр сполуки 8 в $DMSO-d_6$.

Для сполук **8** та **9** були записані ^1H ЯМР спектри на приладі 400 МГц (^1H 399.8 МГц) при кімнатній температурі, хімічний зсув вказано в мільйонних частках відносно ТМС (рис. 2.1, 2.2).

В спектрі сполуки **8** присутні 4 сигнали: $\delta = 14.64$ (широкий синглет, сигнал протону зв'язаного з атомом азоту піразольного циклу), $\delta = 7.96$ (синглет, чотири протони СН груп) та два синглети з $\delta = 3.38$ та $\delta = 2.65$ від 24 протонів метильних груп, які в данній триметиновій солі нееквівалентні.

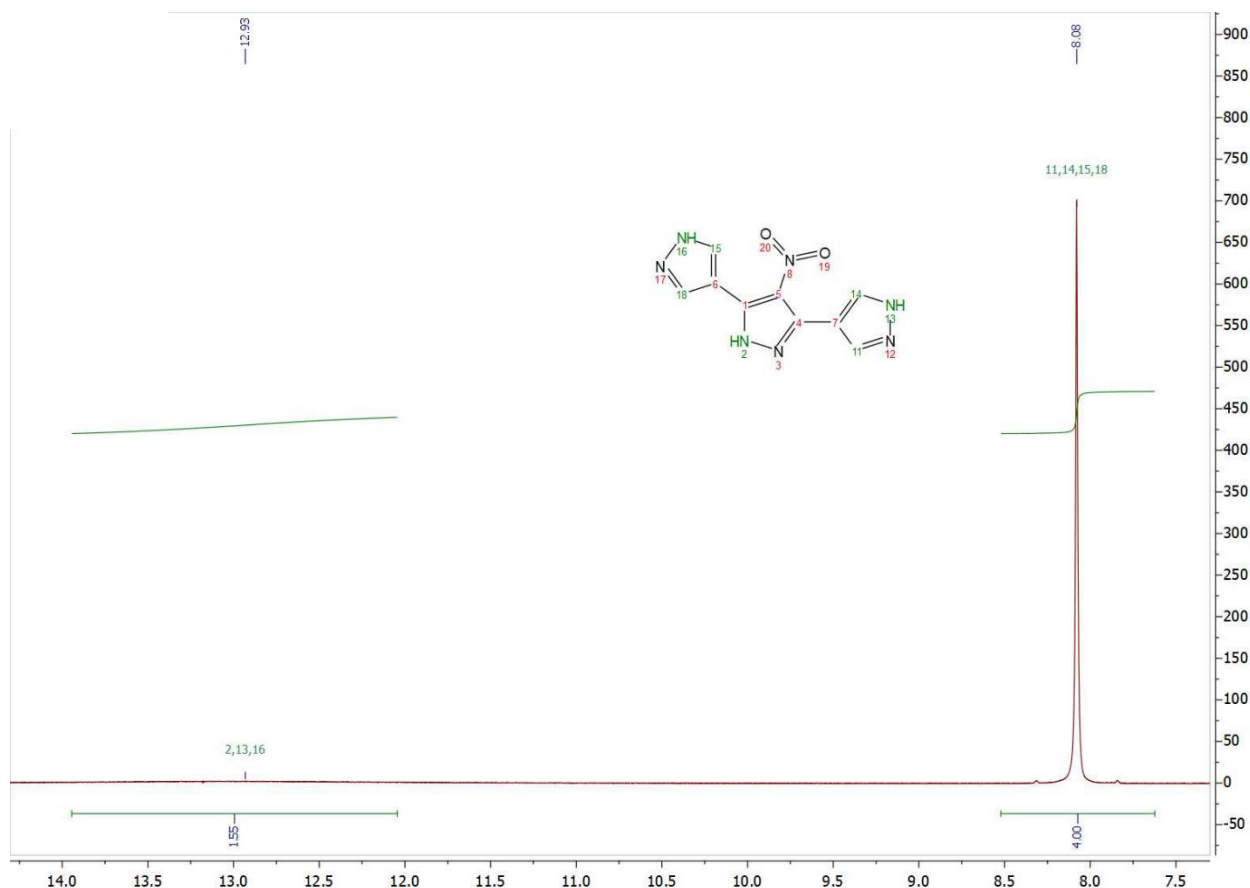


Рисунок 2.2 – ^1H ЯМР спектр сполуки **9** в DMSO-d_6 .

В ЯМР спектрі сполуки **9** наявні 2 сигнали: $\delta = 12.93$ (широкий синглет, сигнали трьох протонів N-H груп різних піразольних кілець зливаються в один) та $\delta = 8.08$ (синглет, чотири протони зв'язаних з атомами карбону бічних піразольних фрагментів).

2.3. Рентгеноструктурний аналіз

Кристалографічне дослідження перхлорату біс-триметинієвого похідного 4-нітропіразолу (1) проведено з використанням дифрактометру Stoe Image Plate Diffraction System (Mo-K α випромінювання, графітовий монохроматор, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), а 3,5-ди(піразол-4-іл)-4-нітропіразолу (2) – мікрофокусного дифрактометру Stoe Stadivari, оснащеного детектором Dectris Pilatus 3000 (Cu-K α випромінювання, $\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$) (Лейпцігський університет, ФРН). В першому випадку поправка на поглинання базувалася на індексуванні граней кристалу, тоді як в другому випадку емпіричну поправку запровадили за допомогою статистичного аналізу інтенсивностей рефлексів для обраного класу Лауе за програмою LANA.

Кристалічні структури розшифровані прямим методом і уточнені в анізотропному наближенні з використанням програм SHELXS-97 та SHELXL-97. В усіх випадках, NH та CH атоми водню були ідеалізовані і включені в розрахунок з параметрами U_{iso} на рівні 1.2 еквівалентних ізотропних теплових параметрів відповідних ароматичних атомів вуглецю, або $1.5U_{\text{eq}}$ атомів азоту NH груп або атомів вуглецю метильних груп.

В кристалічній структурі 1, атоми кисню перхлорат-аніонів виявляють підвищені теплові параметри і значну анізотропію теплових коливань, що вказує на можливе статистичне розупорядкування. У випадку однієї з двох кристалографічно незалежних ClO_4^- груп, було можливим уточнити реалістичну схему розупорядкування чотирьох атомів кисню по двом різнозаселеним орієнтаціям. При цьому стабільність уточнення досягалася за рахунок часткового фіксування молекулярної геометрії, що забезпечувало подібність довжин восьми зв'язків Cl-O (для двох внесків) у межах 0.01 \AA . Уточнені заселеності двох позицій склали 0.80 та 0.20. При цьому лише атоми кисню для переважного внеску уточнювалися в анізотропному наближенні, тоді як атоми мінорного внеску залишалися ізотропними ($U_{\text{iso}} = 0.045\text{-}0.085 \text{ \AA}^2$).

Таблиця 2.1.

Основні кристалографічні параметри структур диперхлорату біс-триметинієвого похідного 4-нітропіразолу (1) та 3,5-ди(піразол-4-іл)-4-нітропіразолу (2)

	1	2
Формула	$C_{17}H_{29}Cl_2N_7O_{10}$	$C_9H_7N_7O_2$
<i>M</i>	562.37	245.22
<i>T</i> / К	200	200
Сингонія	Триклинна	Моноклинна
Просторова група, <i>Z</i>	<i>P</i> -1, 2	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i> , 2
<i>a</i> / Å	7.2538(6)	3.79300(10)
<i>b</i> / Å	10.8263(10)	6.1018(3)
<i>c</i> / Å	16.6397(14)	21.3289(6)
α / °	82.290(7)	90
β / °	85.650(7)	92.037(3)
γ / °	82.875(7)	90
<i>V</i> / Å ³	1282.60(19)	493.33(3)
μ / мм ⁻¹	0.317 (Mo-K α)	1.067 (Cu-K α)
<i>D</i> _{розр} / Г см ⁻³	1.456	1.651
θ _{макс} / °	27.88	71.30
Число рефлексів:		
Вимірних	18630	6612
Незалежних	6115	953
рефлексів з $I > 2\sigma(I)$	4173	856
<i>R</i> _{int}	0.0408	0.0500
Число параметрів	369	119
<i>R</i> 1, w <i>R</i> 2 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0465, 0.1370	0.0432, 0.1121
<i>R</i> 1, w <i>R</i> 2 (за всіма дан.)	0.0677, 0.1445	0.0485, 0.1170
Goof on <i>F</i> ²	1.044	1.089
Залишкова ел. густ. / е Å ⁻³	0.572 / -0.429	0.247 / -0.158

В кристалічній структурі 2 наявне статистичне розупорядкування іншого типу. Молекули 3,5-ди(піразол-4-іл)-4-нітропіразолу розташовуються на центрі інверсії в кристалі (просторова група $P2_1/c$, $Z = 2$). При цьому дві піразол-4-ільні групи пов'язуються елементом симетрії, а розташований між ними центральний 4-нітропіразольний фрагмент виявляється розупорядкованим за симетрією навколо центру інверсії. Відповідно, атоми піразол-4-ільної групи уточнювалися з повними заселеностями, тоді як заселеність позиції центрального 4-нітропіразольного фрагменту складала 0.50. Не зважаючи на значне розупорядкування молекулярного остова, уточнення всіх неводневих атомів було можливим здійснити анізотропно. Уточненні кристалічної структури в просторових групах нижчої симетрії ($P1$, $P-1$, $P2_1$, Pc) не призводить до отримання упорядкованої моделі.

Основні кристалографічні параметри та результати уточнення кристалічних структур проведені в таблиці 2.1, а дані молекулярної геометрії сполук – в таблицях 2.2 та 2.3.

2.4. Кристалічна структура перхлорату біс-триметинієвого похідного 4-нітропіразолу (1)

Сполука кристалізується в центросиметричній триклинній просторовій групі $P-1$, $Z = 2$. Кристалічна структура іонна і складається з двозарядних біс-триметинієвих катіонів (зображених на [Рис. 2.3](#)) та перхлорат-аніонів у припорції 1:2. Окрім кулонівських сил, що найбільш принципові для іонних ґраток, примітними взаємодіями компонентів структури є доволі напрямлені водневі зв'язки за участі піразольних NH-донорів: $N3 \cdots O3 = 2.993(7) \text{ \AA}$; $H3 \cdots O3 = 2.15 \text{ \AA}$; $\angle N3-H3 \cdots O3 = 160^\circ$. Також утворюються числені слабкі водневі зв'язки з СН-донорами, в яких відстані $C \cdots O$ складають 3.10-3.42 \AA .

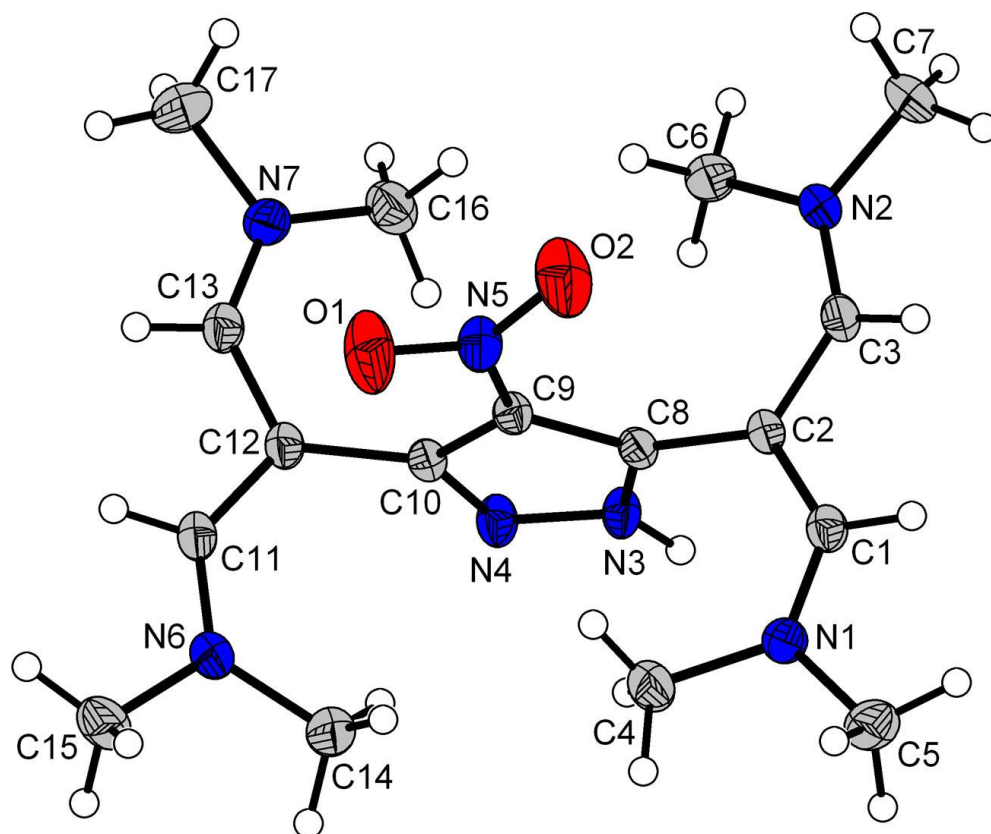


Рисунок 2.3 – Молекулярна структура двозарядного біс-триметинієвого катіону в кристалічній структурі перхлорату 1, з тепловими еліпсоїдами на рівні 40% вірогідності.

Органічний катіон має непланарну структуру, причому площини піразольного циклу та двох алільних ланцюгів триметинієвих фрагментів виявляються ортогональними. Це свідчить про те, що спряження між циклом і алільними ланцюгами лише дуже незначне. Відповідно, довжини зв'язків між ними, C2-C8 та C10-C12 (1.478(5) та 1.481(6) Å, відповідно, Таблиця 2.2) є типовими для зв'язку між sp^2 -атомами карбону за відсутності спряження.

Разом з тим, для триметинієвих фрагментів ефекти спряження яскраво виражені. Фрагмент має W-подібну конфігурацію ланцюга N-C-C-C-N (Рис. 2.3) і фактично π -електронна густина виявляється повністю делокалізованою, про що свідчить вирівнювання довжин зв'язків. Це справедливо як для C-C, так і для C-N зв'язків фрагменту. Наприклад, маємо практично однакові довжини для пар зв'язків C2-C1, C2-C3 (1.408(6) та 1.410(6) Å, відповідно), а також C3-N2, C1-N1 (1.312(4) та 1.310(3) Å). Такі особливості будови відзначалися раніше для анало-

Таблиця 2.2.

Основні довжини зв'язків та валентні кути (Å, °) в структурі перхлорату (1).

C1-N1	1.310(3)	C9-C8-C2	133.57(16)
C1-C2	1.408(3)	C8-C9-C10	108.05(15)
C2-C3	1.410(3)	C8-C9-N5	124.36(16)
C2-C8	1.478(2)	C10-C9-N5	127.57(16)
C3-N2	1.313(3)	N4-C10-C9	108.63(16)
C8-N3	1.344(2)	N4-C10-C12	123.83(16)
C8-C9	1.389(2)	C9-C10-C12	127.52(16)
C9-C10	1.412(2)	N6-C11-C12	132.29(19)
C9-N5	1.434(2)	C11-C12-C13	112.05(17)
C10-N4	1.338(2)	C11-C12-C10	123.87(17)
C10-C12	1.481(2)	C13-C12-C10	122.75(17)
C11-N6	1.310(3)	N7-C13-C12	131.80(19)
C11-C12	1.402(3)	C1-N1-C4	124.93(18)
C12-C13	1.410(3)	C1-N1-C5	119.53(18)
C13-N7	1.307(3)	C3-N2-C6	125.40(17)
N3-N4	1.357(2)	C3-N2-C7	119.50(19)
N5-O2	1.218(2)	C8-N3-N4	114.44(16)
N5-O1	1.220(2)	C10-N4-N3	105.29(15)
		O2-N5-O1	123.35(17)
N1-C1-C2	131.25(18)	O2-N5-C9	117.80(17)
C1-C2-C3	111.99(17)	O1-N5-C9	118.83(16)
C1-C2-C8	123.55(16)	C11-N6-C14	125.64(18)
C3-C2-C8	124.45(17)	C11-N6-C15	120.11(19)
N2-C3-C2	131.37(19)	C13-N7-C16	125.90(18)
N3-C8-C9	103.56(15)	C13-N7-C17	119.49(19)
N3-C8-C2	122.80(16)		

га дослідженої нами структури – 2-феніл-1,3-біс(диметиламіно)триметинію у солі з аніоном PF_6^- [42]. Зокрема, так само спостерігається ортогональна конфігурація ароматичного циклу та площини алільного ланцюга, а два центральних зв'язки С-С (1.40, 1.41 Å) мають однакові довжини. Ці довжини до того ж практично однакові до знайдений нами.

Вплив ароматичного циклу на розподіл π -електронної густини можна помітити з порівняння геометричних параметрів дослідженої структури і незаміщеного триметинієвого катіону в солі перхлорату [43]. При відсутності ароматичного замісника в положенні 2, центральні зв'язки С-С незначно скорочуються (1.39 та 1.37 Å).

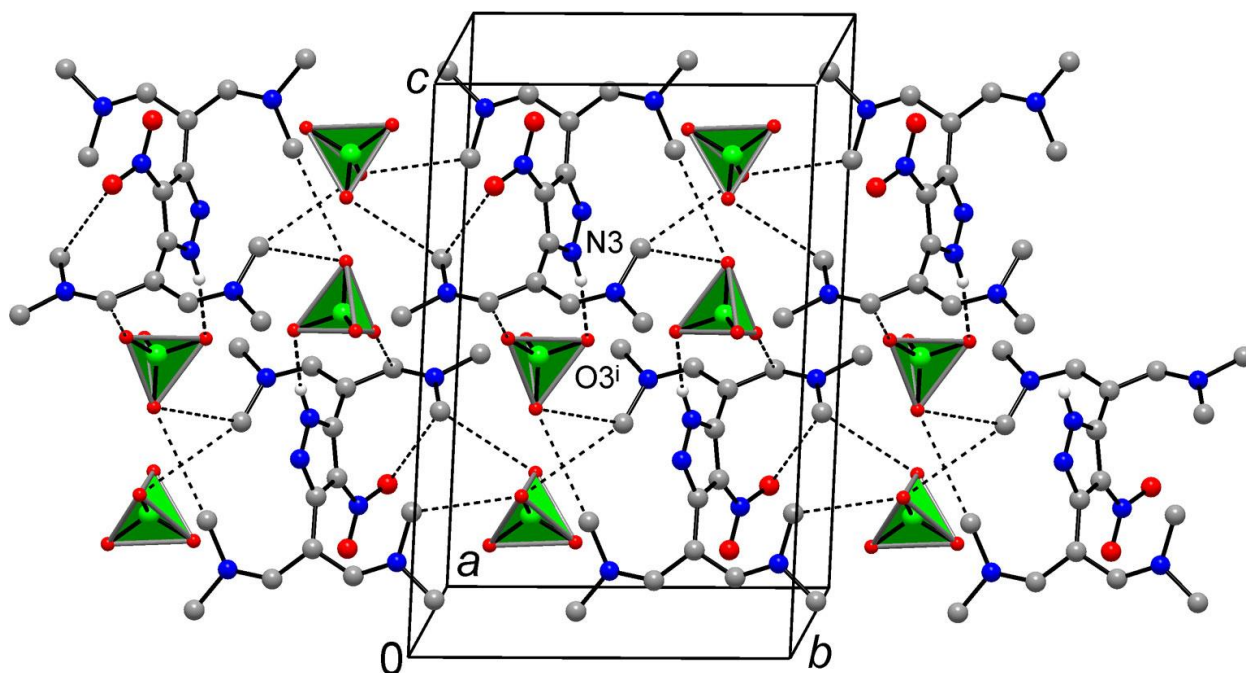


Рисунок 2.4 – Фрагмент кристалічної структури солі 1 (перхлорат аніони зображені у вигляді поліедрів), що показує принципові сильні водневі зв'язки $\text{NH}\cdots\text{O}$ та сітку слабких водневих зв'язків $\text{CH}\cdots\text{O}$.

2.5. Кристалічна структура 3,5-ди(піразол-4-іл)-4-нітропіразолу (2)

Сполука кристалізується в моноклінній просторовій групі $P2_1/c$, $Z = 2$, а незалежна частина складається з пів-молекули, що розташовується на центрі

інверсії. Така невідповідність власної молекулярної симетрії та симетрії кристалографічної позиції позначається в розупорядкуванні. При цьому периферійні піразольні групи пов'язані центром симетрії, а центральний 4-нітропіразольний фрагмент приймає дві можливі орієнтації, навколо центру симетрії. Молекулярна структура сполуки і зазначена схема розупорядкування показані на [Рис. 2.5](#).

Принциповим мотивом кристалічної структури є площинна воднево-зв'язана сітка, що виникає за рахунок взаємодії піразольних груп ([Рис. 2.6](#)). Особливістю останніх є наявність одночасно донорів (NH) та акцепторів (N) водневих зв'язків (в пропорції 1:1), а отже утворення складної супрамолекулярної структури є результатом асоціації молекул як самодоповнюючих будівельних блоків. Такий спосіб самозборки відомий для декількох біпіразолів простішої будови. Наприклад, топологічно ідентична сітка воднево зв'язаних молекул реалізується в структурі 4,4'-біпіразолу [44].

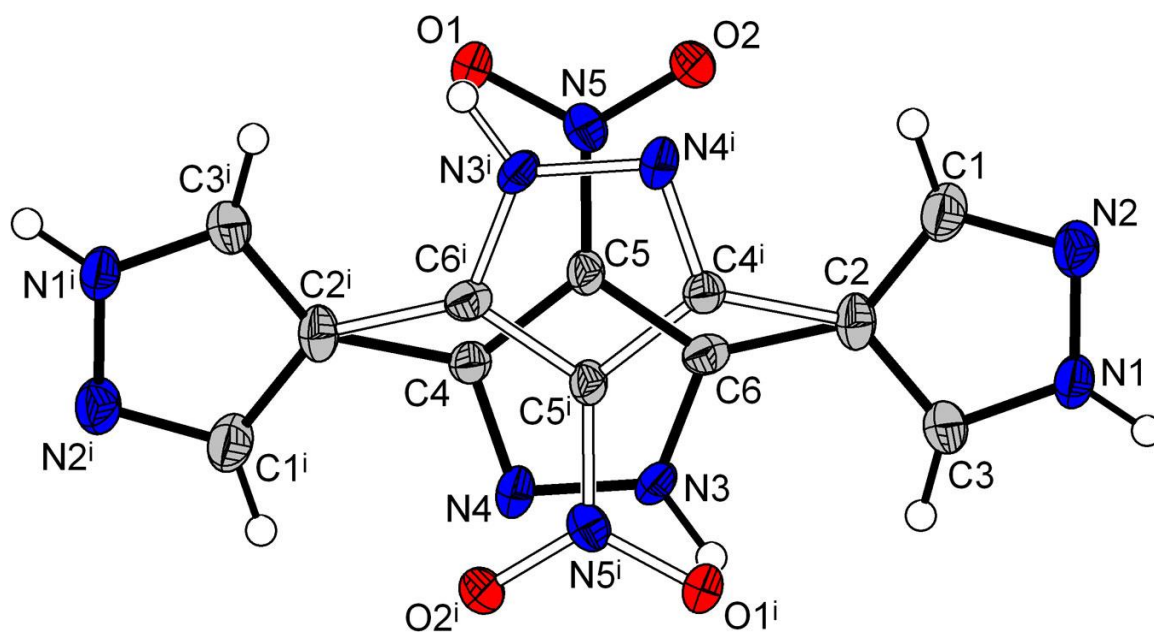


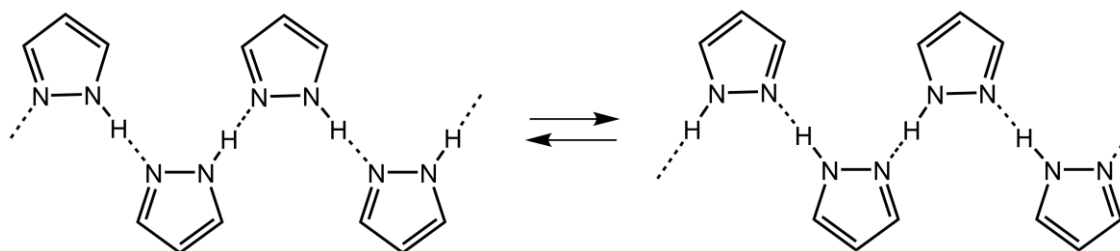
Рисунок 2.5 – Молекулярна структура 3,5-ди(піразол-4-іл)-4-нітропіразолу, з тепловими еліпсоїдами на рівні 40% вірогідності. Показана уточнена схема розупорядкування центрального 4-нітропіразольного фрагменту по двом рівнозаселеним позиціям, що пов'язані центром інверсії. Операція симетрії - (i): 1-x, 1-y, 1-z.

Таблиця 2.3.

Основні довжини зв'язків та валентні кути (Å, °) в структурі 3,5-ди(піразол-4-іл)-4-нітропіразолу (2).

N1-C3	1.333(2)	C3-N1-N2	112.10(15)
N1-N2	1.347(2)	C1-N2-N1	104.55(14)
N2-C1	1.324(2)	N2-C1-C2	111.88(17)
C1-C2	1.407(3)	C3-C2-C1	103.52(15)
C2-C3	1.371(3)	C1-C2-C4	116.7(2)
C2-C6	1.483(6)	N1-C3-C2	107.94(16)
C2-C4	1.488(5)	C6-N3-N4	115.0(3)
N3-C6	1.341(6)	C4-N4-N3	105.1(4)
N3-N4	1.366(4)	N4-C4-C5	109.3(4)
N4-C4	1.330(6)	N4-C4-C2	119.9(4)
C4-C5	1.425(5)	N5-C5-C6	124.6(4)
C5-N5	1.397(5)	N5-C5-C4	128.1(4)
C5-C6	1.407(6)	C6-C5-C4	107.3(3)
N5-O2	1.216(5)	N3-C6-C5	103.3(4)
N5-O1	1.251(6)	O2-N5-O1	121.5(4)
		O2-N5-C5	120.8(5)
		O1-N5-C5	117.6(4)

Дані водневі зв'язки достатньо сильні, з параметрами $N1 \cdots N2^{ii} = 2.897(3)$ Å, $H1N \cdots N2^{ii} = 2.05$ Å, $\angle N1-H1N \cdots N2^{ii} = 169^\circ$ (операція симетрії (ii) $-x, 0.5+y, 1.5-z$). Вони поєднують піразольні групи в зигзагоподібні ланцюги в напрямку кристалографічної осі b . Для структур такого типу можна було очікувати на можливість таутомерії і швидкого переносу протонів у кристалі:



Такі властивості позначаються у розупорядкуванні протонів між двома атомами нітрогену, через це «піридиновий» та «пірольний» N-атоми піразолу структурно не розрізняються [45]. В даному випадку протони водневих зв'язків упорядковані і мобільності не виявляють. Про це свідчать насамперед кути при атомах нітрогену циклів: $C3-N1-N2 = 112.10(15)^\circ$, $C1-N2-N1 = 104.55(14)^\circ$, що відчутно відрізняються. Розупорядкування протонів мало б призводити до уявного усереднення величин кутів.

Такі ж висновки справедливі також для водневих зв'язків, що утворені центральними 4-нітропіразольними фрагментами. Доволі сильні зв'язки $N3 \cdots O1^{iii} = 2.810(4) \text{ \AA}$; $H2N \cdots O1^{iii} = 2.00 \text{ \AA}$; $\angle N3-H2N \cdots O1^{iii} = 149^\circ$ (операція симетрії (iii) $1+x, -1+y, z$) сполучають молекули у ланцюг (Рис. 2.7). При цьому спостерігаються також і значно слабші взаємодії за участі СН-донорів: $C3 \cdots O2^v = 3.231(4) \text{ \AA}$; $H3 \cdots O2^v = 2.46 \text{ \AA}$; $\angle C3-H3 \cdots O2^v = 140^\circ$.

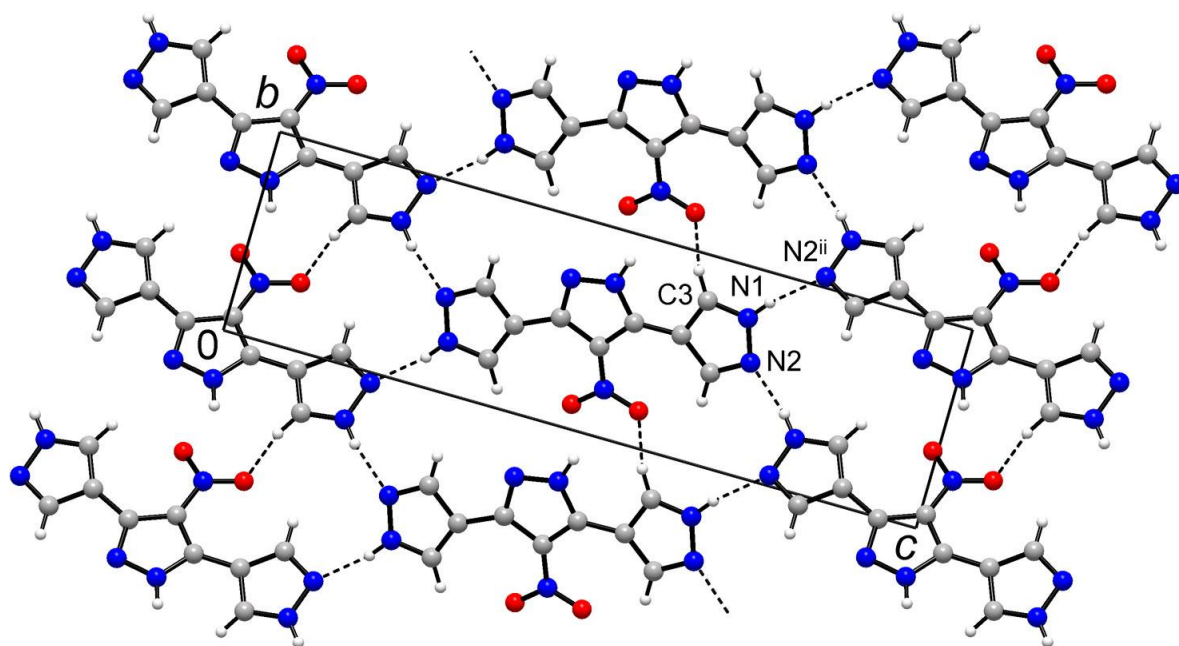


Рисунок 2.6 – Площинна водневозв'язана сітка в кристалічній структурі 3,5-ди(піразол-4-іл)-4-нітропіразолу (проєкція на площину bc). Зображена лише одна орієнтація розупорядкованого фрагменту. Операція симетрії – (ii): $-x, 0.5+y, 1.5-z$.

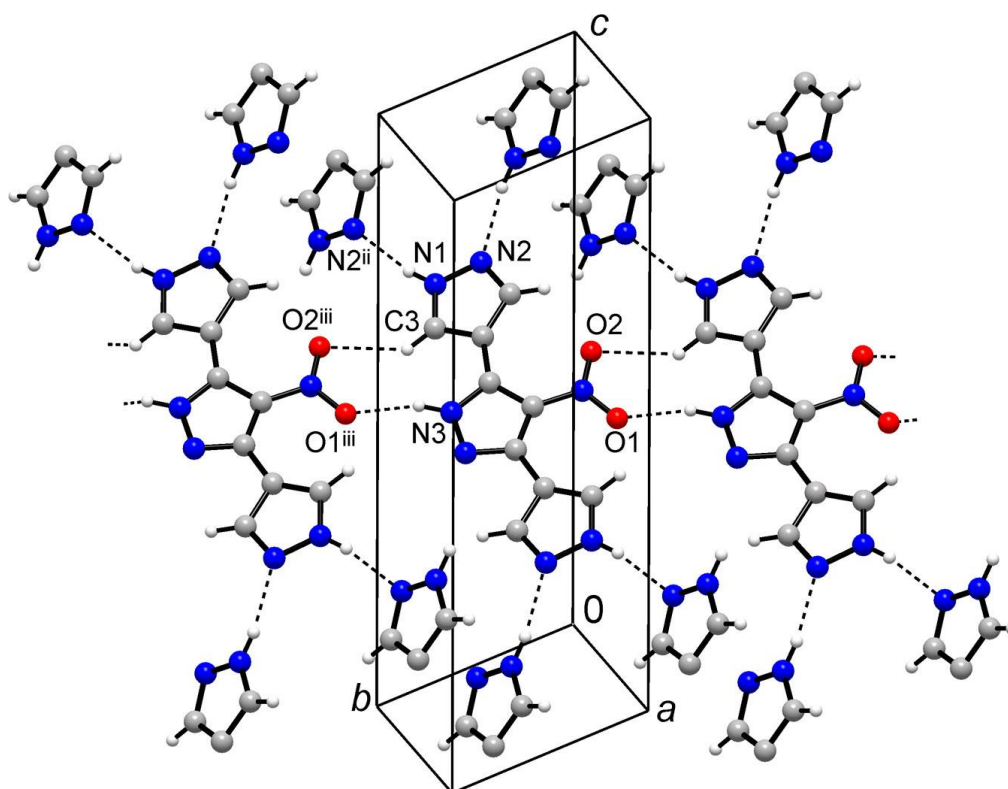


Рисунок 2.7 – Водневі зв'язки за участі 4-нітропіразольного фрагменту, що сполучають молекули 3,5-ди(піразол-4-іл)-4-нітропіразолу у полярні ланцюги. Операції симетрії – (ii): $-x, 0.5+y, 1.5-z$; (iii) $1+x, -1+y, z$.

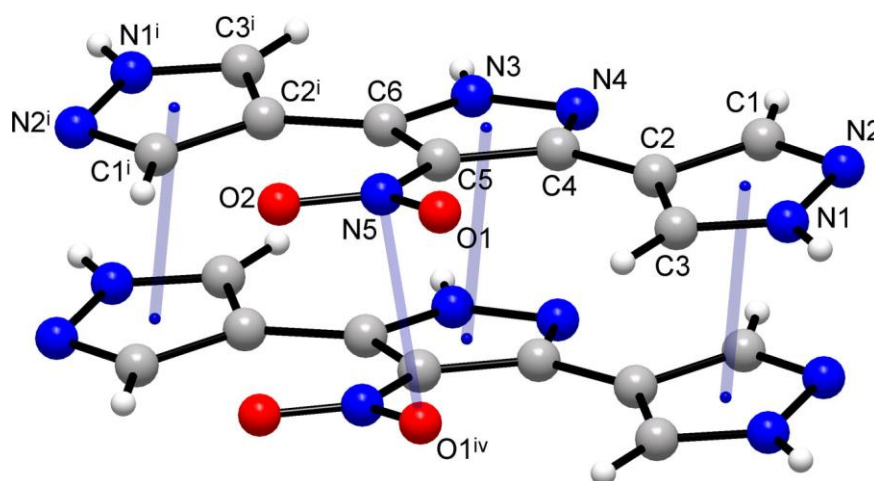


Рисунок 2.8 – Стекінгові взаємодії молекул 3,5-ди(піразол-4-іл)-4-нітропіразолу, що пов'язані трансляцією вздовж осі a (фрагмент нескінченної стопки молекул). Позначені контакти ароматичних систем та диполь-дипольна взаємодія нітро груп. Операція симетрії – (iv) $1+x, y, z$.

Примітною особливістю кристалічної упаковки є також виражені стекінгові взаємодії, які спостерігаються між молекулами, що пов'язані трансляцією вздовж осі a . Таким чином кожна молекула взаємодіє із двома сусідніми і результатом такого стекінгу є нескінчені стопки. При цьому π/π контакти утворюються за участі обох типів піразольних циклів. Відстані між центроїдами циклів складають 3.793 Å, а найкоротший міжатомний контакт досягає 3.390 Å (C4...N3^v, операція симетрії - (iv) 1+x, y, z). Варто відмітити також контакт за участі нітро груп (N5...O1^v = 3.294(5) Å), що додатково стабілізує утворення молекулярних стопок (Рис. 2.8).

ВИСНОВКИ

У даній роботі було проведено синтез 3,5-ди(піразол-4-іл)-4-нітропіразолу та біс-триметинієвого похідного 4-нітропіразолу, отримано монокристали даних сполук.

Виконано кристалографічне дослідження, в рамках якого визначено данні стосовно геометрії цих сполук та основні кристалографічні параметри. Уточнено кристалічні структури, визначено заселеності різних позицій у випадку наявності розупорядкування.

Список використаних джерел

1. Trofimenko, S. Scorpionates: the Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands. Imperial College Press: London, 1999. – p. 282.
2. Catalan, J.; Elguero, J. / Basicity and Acidity of Azoles. // Advances in heterocyclic chemistry. – 1987. – V. 41. – P. 187-274.
3. Elguero, J.; Yranzo, G. I.; Laynez, J.; Jimenez, P.; Menendez, M.; Catalan, J., De Paz, J.L.; Anvia, F.; Taft, R. W. / Effect of the Replacement of a Methyl by a Trifluoromethyl Group on the Acid-Base Properties of Pyrazoles. // The Journal of Organic Chemistry. – 1991. – V. 56. – № 12. – P. 3942-3947.
4. Janssen, J. W. A. M.; Kruse, C. C.; Koeners, H. J.; Habraken, C. L. / Pyrazoles. XIII. Ionisation (constants and UV spectra of mono- and dinitropyrazoles). // Journal of Heterocyclic Chemistry. – 1973. – V. 10. – №6. – P. 1055-1058.
5. Fielder, S. S.; Osborne, M. C.; Lever, A. B. P.; Pietro, W. J. / First-Principles Interpretation of Ligand Electrochemical (EL (L)) Parameters. Factorization of the sigma. and pi. Donor and pi. Acceptor Capabilities of Ligands. // Journal of the American Chemical Society. – 1995. – V. 117(26). – P. 6990-6993.
6. Kennedy, B. J.; Murray, K. S.; Hitchman, M. A.; Rowbottom, G. L. / Metal–ligand bonding parameters and magnetic properties of some previously reported tetragonal nickel (II) complexes. // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1987. – V.4. – P. 825-830.
7. Trofimenko, S. / Coordination chemistry of pyrazole-derived ligands. // Chemical reviews. – 1972. – V. 72(5). – P. 497-509.
8. Hitzbleck, J.; O'Brien, A. Y.; Forsyth, C. M.; Deacon, G. B.; Ruhlandt-Senge, K. / Heavy alkaline earth metal pyrazolates: synthetic pathways, structural trends, and comparison with divalent lanthanoids. // Chemistry–A European Journal. – 2004. – V. 10. – №13. – P. 3315-3323.
9. Renard, S. L.; Sylvestre, I.; Barrett, S. A.; Kilner, C. A.; Halcrow, M. A. / Homoleptic zinc (II) complexes with first and second coordination shells of 5-

- tert-butylpyrazole. // *Inorganic chemistry*. – 2006. – V. 45. – №21. – P. 8711-8718.
10. Adams, C. J.; Kurawa, M. A.; Orpen, A. G. / Coordination chemistry in the solid state: synthesis and interconversion of pyrazolium salts, pyrazole complexes, and pyrazolate MOFs. // *Dalton Transactions*. – 2010. – V. 39 – №30. – P. 6974-6984.
 11. Ten Hoedt, R. W., Reedijk, J. / Synthesis, characterization and magnetic behaviour of tetra- μ_3 -fluorododecakis (5-methylpyrazole-N2) tetrametal (II) tetrakis (tetrafluoroborates). // *Inorganica Chimica Acta*. – 1981. – V. 51. – P. 23-27.
 12. Liu, X.; McAllister, J.A.; de Miranda, M.P.; McInnes, E.J.L.; Kilner, C.A. Halcrow, M.A. / Reactions of Copper(II) Salts with 3{5}-tert-Butylpyrazole: Double-Cubane Complexes with Bound Exogenous Anions, and a Novel Pyrazole Coordination Mode. // *Chemistry – A European Journal*. – 2004. – V. 10. – P. 1827-1837.
 13. Halcrow, M. A. / Pyrazoles and pyrazolides—flexible synthons in self-assembly. // *Dalton Transactions*. – 2009. – № 12. – P. 2059.
 14. Trofimenko, S. / The Coordination Chemistry of Pyrazole-Derived Ligands. // *Prog. Inorg. Chem*. –1986. – V. 34. – P. 115-210.
 15. F.M. Woodward, P.J. Gibson, G.B. Jameson, C.P. Landee, M.M. Turnbull, R.D. Willett / Two-dimensional Heisenberg antiferromagnets: Syntheses, x-ray structures, and magnetic behavior of [Cu (pz) 2](ClO4) 2, [Cu (pz) 2] (BF4) 2, and [Cu (pz) 2 (NO3)](PF6). // *Inorganic chemistry*. – 2007. –V 46. – №10. – P. 4256-4266.
 16. Noël, G., Röder, J. C., Dechert, S., Pritzkow, H., Bolk, L., Mecking, S., Meyer, F. / Pyrazolate-Based Dinuclear α -Diimine-Type Palladium (II) and Nickel (II) Complexes – a Bimetallic Approach in Olefin Polymerisation. // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2006. – V. 348. – № 7-8. – P. 887-897.
 17. Keter, F. K., Darkwa, J. / Perspective: the potential of pyrazole-based compounds in medicine. // *Biometals*. – 2012. – V. 25. – № 1. – P. 9-21.

18. Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X. M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., O’Keeffe M., Suh, M.P., Reedijk, J. / Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). // *Pure and Applied Chemistry*. – 2013. – V. 85. – № 8. – P. 1715-1724.
19. H.E. Abdou, A.A. Mohamed, J.P. Fackler, A. Burini, R. Galassi, J.M. Lopez-de-Luzuriaga, M.E. Olmos / Structures and properties of gold (I) complexes of interest in biochemical applications. // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2009. – V. 253. – № 11-12. – P. 1661-1669.
20. H.N. Miras, I. Chakraborty, R.G. Raptis / Tri-, deca- and dodecanuclear Co (iii)–pyrazolate metallacycles. // *Chemical communications*. – 2010. – V. 46/ – № 15. – P. 2569-2571.
21. J.-Y. Xu, X. Qiao, H.-B. Song, S.P. Yan, D.-Z. Liao, S. Gao, Y. Journaux, J. Cano / The self-assembly and magnetic properties of a Ni (ii) $8 (\mu$ 4-hydroxo) 6 cube with μ 2-pyrazolate as an exogeneous ancillary ligand. // *Chemical Communications*. – 2008. – V. 47. – P. 6414-6416.
22. G. Mezei, P. Baran, R.G. Raptis / Anion Encapsulation by Neutral Supramolecular Assemblies of Cyclic Cu^{II} Complexes: A Series of Five Polymerization Isomers, [$\{ \text{cis-Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-pz}) \}_n$], $n=6, 8, 9, 12, \text{ and } 14$. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – V. 43. – P. 574-577.
23. I. Boldog, J. Sieler, A.N Chernega, K.V. Domasevitch / 4,4'-Bipyrazolyl: new bitopic connector for construction of coordination networks. // *Inorganica Chimica Acta*. – 2002. V. 338. – P. 69-77.
24. C. Pettinari, A. Tabacaru, I. Boldog, K.V. Domasevitch, S. Galli, N. Masciocchi / Novel coordination frameworks incorporating the 4, 4'-bipyrazolyl ditopic ligand. // *Inorganic chemistry*. – 2012. V. 51. №9. P. 5235-5245.
25. C. Pettinari, A. Tăbăcaru, S. Galli / Coordination Polymers and Metal-Organic Frameworks Based on Poly (pyrazole)-containing Ligands. // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2016 307, 1-31.

26. J. He, J.-X. Zhang, C.-K. Tsang, Z. Xu, Y.-G. Yin, D. Li, S.-W. Ng / Mixed-valence Cu^{II}Cu^I15I¹⁷ cluster builds up a 3D metal– organic framework with paramagnetic and thermochromic characteristics. // *Inorganic chemistry*. – 2008. – V. 47. – № 18. – P. 7948-7950.
27. Y. Lu, M. Tonigold, B. Bredenkötter, D. Volkmer, J. Hitzbleck, G. Langstein / A Cobalt (II)-containing Metal-Organic Framework Showing Catalytic Activity in Oxidation Reactions. // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. – 2008. – V. 634. № 12-13. – P. 2411-2417.
28. M. Tonigold, Y. Lu, B. Bredenkötter, B. Reiger, S. Bahnmüller, J. Hitzbleck, G. Langstein, D. Volkmer / Heterogeneous Catalytic Oxidation by MFU-1: A Cobalt(II)-Containing Metal–Organic Framework // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V.48. – №41. – P. 7546-7550.
29. Burness D.M. / β -keto acetals. I. Synthesis of pyrazoles and pyrimidines and the steric inhibition of resonance in 5-alkyl-1-p-nitrophenylpyrazoles // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1956. – V. 21. – №. 1. – P. 97-101.
30. Jones R.G., Mann M.J. / New methods of synthesis of β -aminoethylpyrazoles // *Journal of the American Chemical Society*. – 1953. – V. 75. – №. 16. – P. 4048-4052.
31. Knorr L. / Ueber Abkömmlinge der Phenolform des 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolons // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. – 1895. – V. 28. – №. 1. – P. 706-714.
32. Smith P. A. S., Ahmad Y. / Pyrazolotriazines from condensation of nitro with amino groups. // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1971. – V. 36. – №. 20. – P. 2972-2974.
33. Roedig A., Becker H.J. / Untersuchungen zur β -Chlor-Aktivität von hochchlorierten α , β -ungesättigten Carbonylverbindungen I. Mitteilung Kondensationen mit Anilin und Phenylhydrazin. // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. – 1955. – V. 597. – №. 3. – P. 214-226.

34. Schäfer H., Gewalt K. / Nitromethylpyrazole aus 2-Cyan-3-methylthio-4-nitrocrotonsäurederivaten // *Journal für Praktische Chemie.* – 1983. – V. 325. – №. 1. – P. 41-48.
35. Hüttel R., Büchele F., Jochum P. / Über Nitro-, Nitroso-und Azopyrazole // *Chemische Berichte.* – 1955. – V. 88. – №. 10. – P. 1577-1585.
36. Simonenko L.S., Korsakova I.S., Novikov S.S. / Condensation of 2, 2-dinitro-1, 3-peopenediol with hydrazineacetic acid esters // *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science.* – 1972. – V. 21. – №. 10. – P. 2268-2269.
37. Baldoli, C., Lattuada, L., Licandro, E., Maiorana, S., Papagni, A. / A novel synthesis of 5-chloro-3-methoxycarbonyl-1-arylpyrazoles from arylazo-methylenetriphenylphosphoranes. // *Journal of heterocyclic chemistry.* – 1989. – V. 26. – №. 1. – P. 241-244.
38. Niedrich, H., Heyne, H. U., Schrötter, E., Jänsch, H. J., Heidrich, H. J., Faust, G., Lohmann, D. / The Synthesis of 3-Amino-5-(4-pyridinyl)-1, 2-dihydropyrid-2-one (Cordemcura) from a Technical Mixture of Pyridines // *Die Pharmazie.* – 1986. – V. 41. – №. 3. – P. 173-175.
39. Zbarskii, V. L.; Shutov, G. M.; Zhilin, V. E; Orlova, E. Yu. *Zh. Org. Khim.* 1968, 4. 1970 (Engl. Transl. p. 1902); *Chem. Abstr.* 1970, 67, 73500f.
40. Meth-Cohn O., Tarnowski B. / Cyclizations under Vilsmeier conditions // *Advances in Heterocyclic chemistry.* – 1982. – V. 31. – P. 207-236.
41. Jones G., Stanforth S.P. / The Vilsmeier Reaction of Non-Aromatic Compounds. // *Organic Reactions.* – 2004. – V. 56. – P. 355-686.
42. I. W. Davies, J.-F. Marcoux, J. Wu, M. Palucki, E. G. Corley, M. A. Robbins, N. Tsou, R. G. Ball, P. Dormer, R. D. Larsen, P. J. Reider / An Efficient Preparation of Vinamidinium Hexafluorophosphate Salts. // *J. Org. Chem.* – 2000. – V. 65. - № 15. – P. 4571–4574.
43. B.W. Matthews, R. E. Stenkamp, P. M. Colman / The Crystal and Molecular Structure of the Polymethine Dye 1,3-Bis(dimethylamino)-trimethinium

Perehlorate: a Comparison of Optical and X-ray Crystal Structure Determination. // *Acta Crystallogr.* - 1973. – V. B29. – P. 449-454.

44. I. Boldog, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, J. Sieler, K. V. Domasevitch / Acentric Extended Solids by Self Assembly of 4, 4'-Bipyrazolyls. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – V. 40. - № 18. – P. 3435-3438.
45. K. V. Domasevitch / 3,3',5,5'-Tetramethyl-4,4'-bipyrazole-pentafluorophenol (2/3). // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* – 2008. – V. 64. - № 6. – P. o326-o329.