

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра неорганічної хімії

Кваліфікаційна робота
Довжика Артура Анатолійовича

**КОМПЛЕКСИ КУПРУМУ(II) З СИМЕТРИЧНИМ ТА АСИМЕТРИЧНИМ
3,5-ДИЗАМІЩЕНИМИ ПІРАЗОЛАМИ**

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

Науковий керівник:

Павленко В. О., кандидат хімічних наук, доцент

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, доктор хімічних наук, професор

Слободяник М. С.

“ ___ ” _____ 2021 р.

Київ – 2021

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	6
<i>Комплекси купруму на основі піразолів.....</i>	6
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	12
<i>Вихідні реагенти</i>	12
<i>Методи дослідження.....</i>	12
<i>Синтез ліганду.....</i>	14
<i>Синтез $Cu(SCN)_2$.....</i>	15
<i>Синтез координаційних сполук.....</i>	16
<i>Дослідження лігандів $Hdmpz$ та $CH_3-Pz-CO_2CH_2CH_3$.....</i>	17
РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ	18
<i>Дослідження продуктів взаємодії вихідних реагентів.</i>	
<i>Результати елементного аналізу та ІЧ спектроскопії</i>	18
<i>Дослідження комплексу $[Cu(Hdmpz)_4SO_4]_n$ (K1)</i>	29
<i>Дослідження комплексу</i>	
<i>$[Cu_2(\mu_2-Cl)_2(CH_3-Pz-CO_2CH_2CH_3)_2Cl_2 \cdot 2CH_3CN]$ (K2).....</i>	41
ВИСНОВКИ.....	47
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	48
ДОДАТКИ.....	56
<i>Додаток А</i>	56
<i>Додаток Б</i>	58

СПИСОК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

K1	$[\text{Cu}(\text{Hdmpz})_4\text{SO}_4]_n$
K2	$[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\text{CH}_3\text{-Pz-COOCH}_2\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$
Hdmpz	3,5-диметил-1 <i>H</i> -піразол ($\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$)
$\text{CH}_3\text{-Pz-COOCH}_2\text{CH}_3$	Етил 5-метил-1 <i>H</i> -піразол-3-карбоксилат ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$)
pz	Піразол
Насас	Ацетилацетон
ДМФА	Диметилформахід ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$)
d_{norm}	Нормалізована відстань контакту
КБСД	Кембриджський банк структурних даних
ІЧ спектроскопія	Інфрачервона спектроскопія
СНН аналіз	Елементний аналіз на вміст карбону, гідрогену та нітрогену

ВСТУП

Актуальність роботи. Сполуки металів із піразолами мають велике значення завдяки їх корисним властивостям. Багатоядерні піразолвмісні комплекси металів, зокрема купруму, є перспективними при одержанні каталізаторів, магнітних матеріалів, можуть бути використані як вихідні реагенти для отримання медичних препаратів. На сьогоднішній день активно розвивається синтез багатоядерних координаційних сполук купруму на основі піразолів, але впродовж багатьох років популярним залишався синтез та дослідження сполук меншої ядерності, які могли виступати будівельними блоками для одержання відповідних поліядерних комплексів. Враховуючи інформацію, взяту з Кембриджського банку структурних даних, про синтез першого моноядерного комплексу купруму(II) на основі піразолу було повідомлено ще у 1970 році [1], проте одержання та дослідження таких сполук не втратили актуальності й сьогодні. Моноядерні комплекси часто формують координаційні полімери. Ці сполуки викликають значний інтерес як з точки зору структурної хімії, так і завдяки їх потенційному застосуванню в різних галузях, таких як одержання люмінесцентних матеріалів, адсорбція, каталіз, отримання датчиків(сенсорів), для зберігання газуватих речовин, а також перспективних магнітних матеріалів [2–7]. Подібні комплекси часто синтезують за допомогою традиційного методу синтезу. Він полягає у безпосередній взаємодії солі металу з лігандом. Але останнім часом набирає популярності прямий синтез, який базується на використанні порошку металічної міді (окисне розчинення) або оксиду купруму(II) та ліганду. Для реалізації такої взаємодії у розчині до реакційної системи додають солі амонію, що сприяє розчиненню порошку міді та дозволяє прискорити цей процес (амонійний прямий синтез). Існують також методики, де замість солей амонію використовують солі купруму(II), наприклад, галогеніди [8, 9]. У результаті такої взаємодії часто утворюється кілька координаційних сполук різної ядерності. У тому числі можуть формуватися не лише багатоядерні сполуки, а й моно- та біядерні комплекси.

Мета роботи: встановити склад продуктів взаємодії порошку металічної міді, солей купруму(II) та піразольних лігандів у воді та органічних розчинниках; синтезувати нові піразольмісні координаційні сполуки; визначити оптимальні умови проведення їх синтезу, встановити закономірності впливу середовища проведення синтезу та мольного співвідношення вихідних реагентів на склад синтезованих сполук; встановити вплив аніону вихідної солі купруму на процес формування, склад, а також будову синтезованих комплексів; отримати координаційні сполуки у кристалічному стані, дослідити їх молекулярну будову і кристалічну структуру методом рентгеноструктурного аналізу.

Предмет та об'єкт дослідження: синтез, встановлення складу, дослідження молекулярної будови та кристалічної структури координаційних сполук купруму(II) з 3,5-диметил-1*H*-піразолом та етил 5-метил-1*H*-піразол-3-карбоксилатом.

Методи дослідження: рентгеноструктурний аналіз, ІЧ спектроскопія, елементний (CHN) аналіз, аналіз поверхні Хіршфельда.

Структура кваліфікаційної роботи. Дипломна робота складається зі списку умовних скорочень, вступу, трьох розділів (огляд літератури, експериментальна частина, обговорення експериментальних даних), висновків, списку літератури та двох додатків (А та Б). Загальний обсяг дипломної роботи становить 62 сторінки друкованого тексту. У тексті міститься 25 рисунків, 8 таблиць та 1 схема, список літератури включає 67 посилань.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Комплекси купруму на основі піразолів

Дослідження синтезу, молекулярної будови та кристалічної структури, а також властивостей координаційних сполук, включаючи координаційні полімери, є важливим напрямом хімічних досліджень. Одним із кількох факторів, які мають великий вплив на остаточну структурну топологію координаційних сполук, є природа аніона, що входить до складу цих структур [10–13]. Піразоли давно визнані корисними лігандами для вивчення координаційної хімії перехідних металів [14–23]. Завдяки розвитку супрамолекулярної хімії та дослідженню самозбірки координаційних сполук із лігандами піразольного типу було синтезовано та вивчено велику кількість комплексів полімерної архітектури. Ліганди на основі піразолу є перспективними для побудови металосупрамолекулярних архітектур через наявність пірольної NH групи у піразольному кільці, яка не обов'язково координується атомом металу, а може виступати донором водневих зв'язків. Таким чином, піразоли можуть бути хорошим вибором для проектування нових архітектур [24]. Комплекси купруму на основі піразолів є перспективними сполуками, оскільки їх використовують у різних галузях, зокрема у медицині, каталізі [25], при створенні магнітних матеріалів. Такі речовини можуть володіти біоактивністю, а також часто використовуються як вихідні речовини для синтезу інших сполук. Комплекси купруму з піразолами проявляють протиракові властивості [26], а також можуть бути антиоксидантами [27].

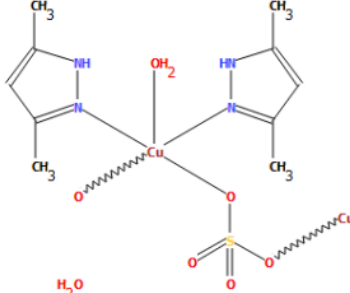
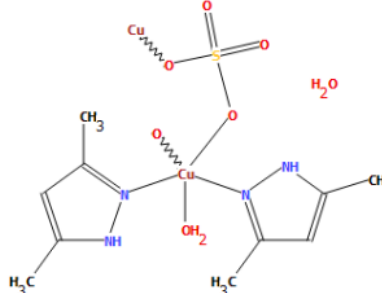
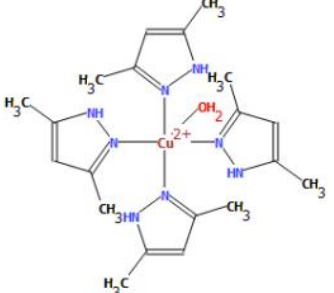
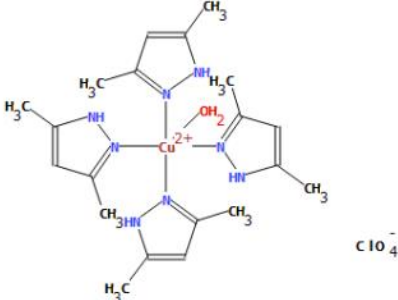
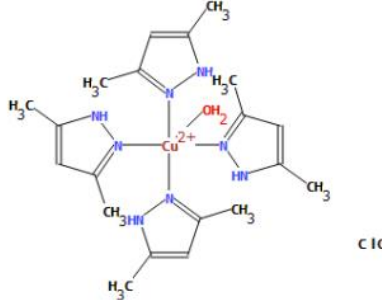
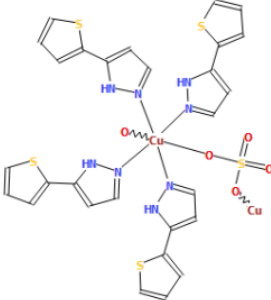
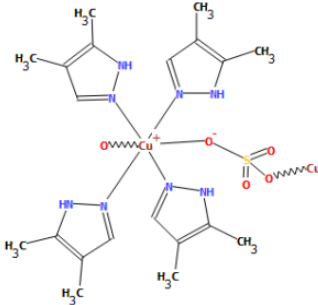
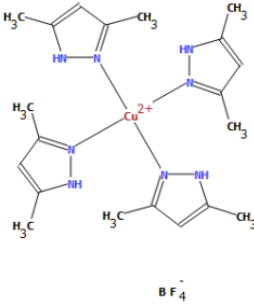
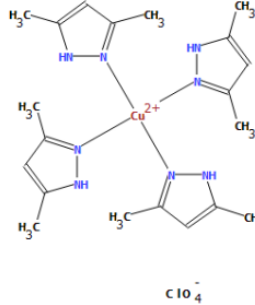
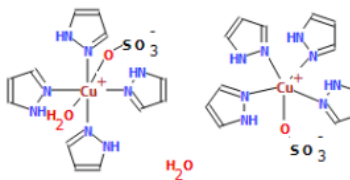
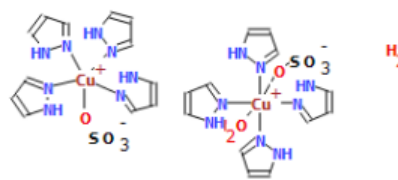
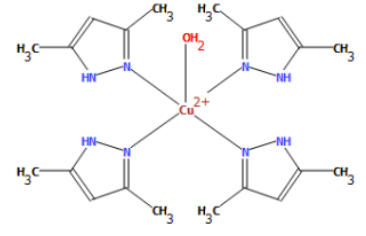
Синтез координаційних сполук металів із піразолом розпочали ще в 1889 році. Тоді було синтезовано комплекс складу $[Ag(pz)]_n$ [28]. З того часу було отримано та охарактеризовано величезну кількість піразолвмісних сполук різних металів. На сьогоднішній день лише комплексів купруму з піразолом відомо близько 8000.

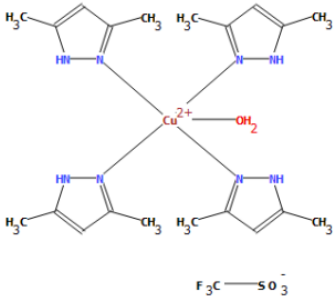
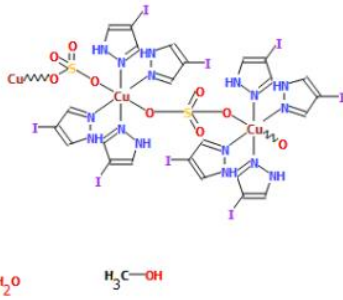
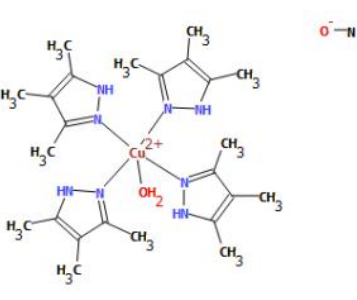
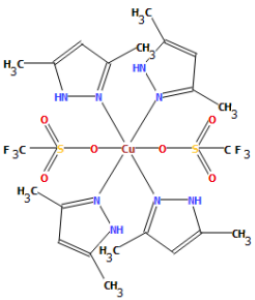
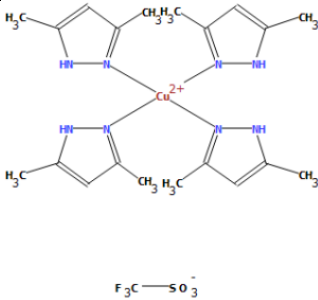
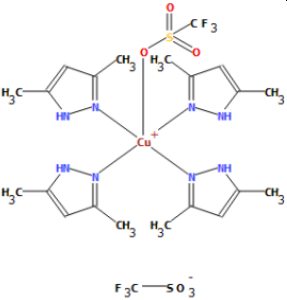
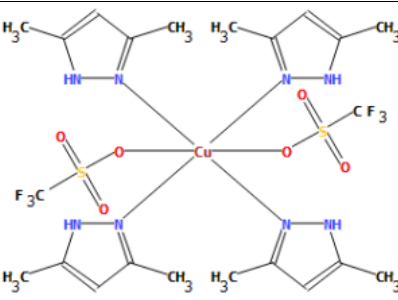
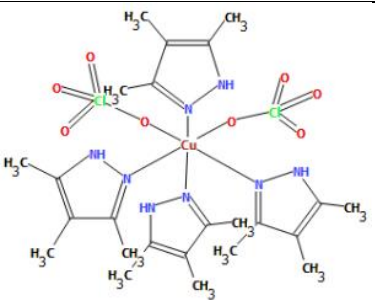
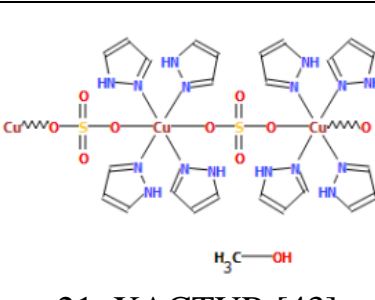
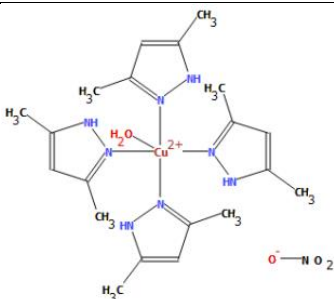
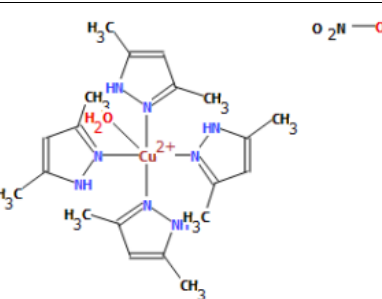
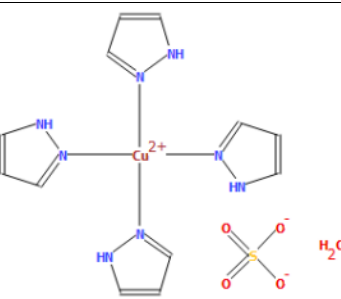
Проведено аналіз Кембриджського банку структурних даних, а отримані результати пошуку координаційних полімерів, моноядерних та біядерних

комплексів купруму(II) оформлено у вигляді таблиць 1 та 2. Загалом було знайдено близько 40 відповідних координаційних сполук купруму(II).

Таблиця 1

Відомі моноядерні комплекси та координаційні полімери купруму

 <p>1. EHOMEU [24]</p>	 <p>2. EHOMEU01 [29]</p>	 <p>3. FAYTOO [30]</p>
 <p>4. FAYTOO01 [31]</p>	 <p>5. FAYTOO02 [32]</p>	 <p>6. FITCUI [33]</p>
 <p>7. HUYJUI [34]</p>	 <p>8. JOGBAJ [35]</p>	 <p>9. JOGBEN [35]</p>
 <p>10. LUNDAB [36]</p>	 <p>11. LUNDAB01 [37]</p>	 <p>12. MIFYUW [38]</p>

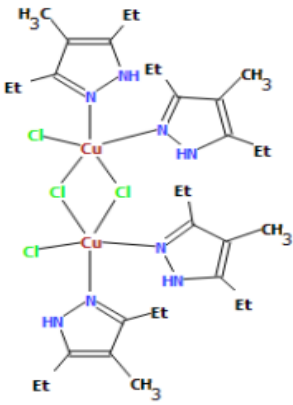
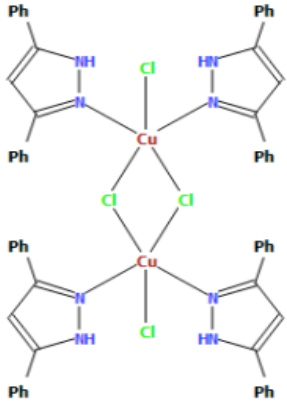
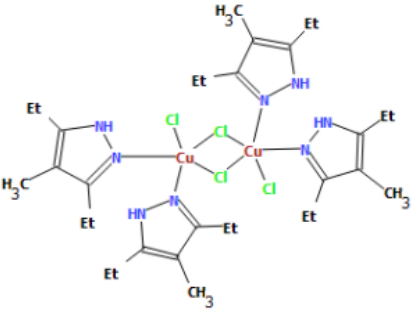
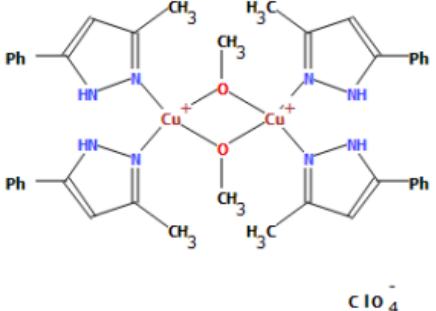
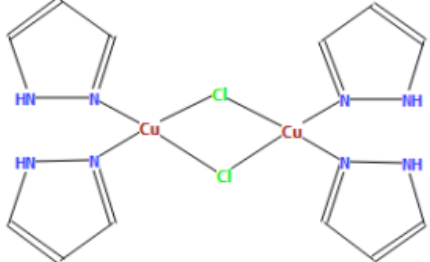
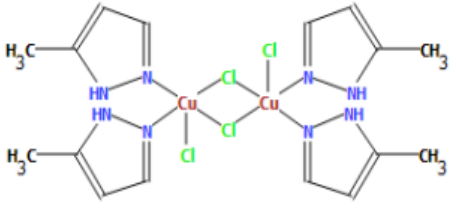
 <p>13. MIFYUW01 [35]</p>	 <p>14. QITCAZ [39]</p>	 <p>15. RETBOK [40]</p>
 <p>16. REVS0B [41]</p>	 <p>17. REVS0B01 [38]</p>	 <p>18. REVS0B02 [38]</p>
 <p>19. REVS0B03 [35]</p>	 <p>20. RIDHAP [42]</p>	 <p>21. XACTUR [43]</p>
 <p>22. YUXSEP [44]</p>	 <p>23. YUXSEP01 [45]</p>	 <p>24. ZZZALD [46]</p>

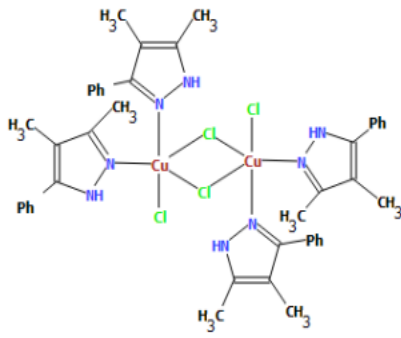
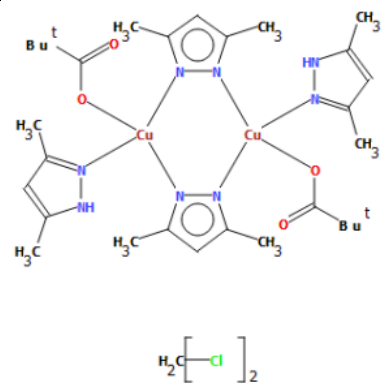
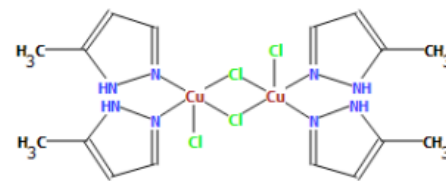
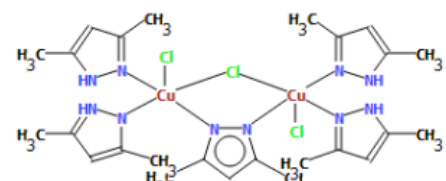
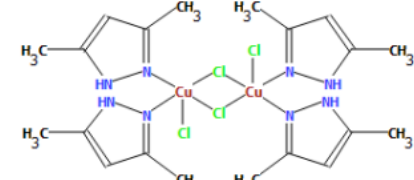
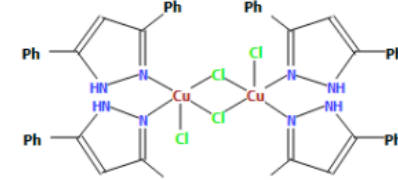
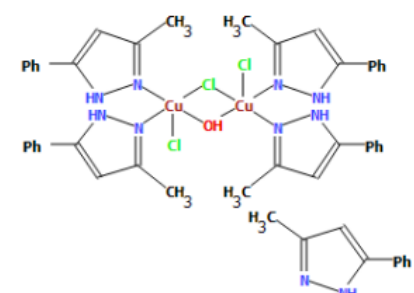
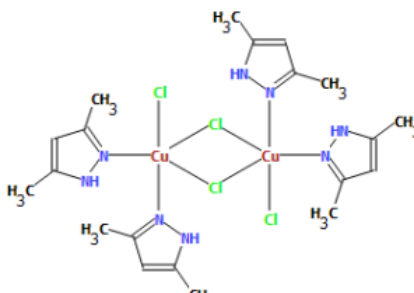
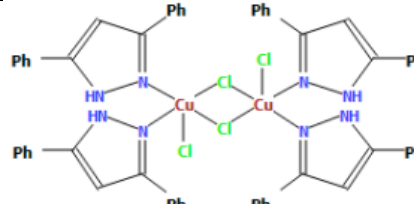
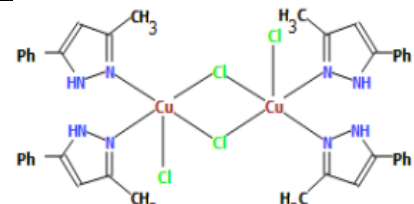
Практично всі наведені в таблиці комплекси було синтезовано традиційним або сольовим методом синтезу у результаті взаємодії солей купруму з піразольним лігандом у воді, спирті, або іншому органічному розчиннику. Наприклад, для синтезу комплексів 1, 2, 7, 10, 11 та 21 джерелом сульфат аніонів та катіонів купруму було вибрано мідний купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ або підсушений моногідрат

$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (комплекс 6). Відповідні солі вступали в реакцію з водним або неводним розчином піразольного ліганду при різному мольному співвідношенні. Такі комплекси було синтезовано як у водному середовищі, так і у хлороформі, тетрагідрофурані, етанолі та метанолі. При цьому використовували такі співвідношення вихідних реагентів, як 1:1, 1:2 або 2:1 (сіль купруму:ліганд відповідно). Також для синтезу відповідних комплексів, вибирали наступні сполуки купруму – $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Більшість синтезів проводили при вільному доступі кисню повітря та при перемішуванні вихідних реагентів за нормальних умов.

Таблиця 2

Відомі біядерні піразольмісні комплекси купруму(II)

 <p>25. DEMPCU [47]</p>	 <p>26. SAVRIQ [48]</p>
 <p>27. DEMPCU10 [49]</p>	 <p>28. XIKWIY [50]</p> <p>C_{10}^{-4}</p>
 <p>29. JAJHAD [51]</p>	 <p>30. NUQZOQ [52]</p>

 <p>31. JIWIJU [53]</p>	 <p>32. MIFYOQ [38]</p>
 <p>33. NUQZOQ01 [54]</p>	 <p>34. OBOQUS [55]</p>
 <p>35. NURPEX [52]</p>	 <p>36. SAVRIQ01 [55]</p>
 <p>37. OBORAZ [55]</p>	 <p>38. WIHQAF [56]</p>
 <p>39. SAVRIQ02 [57]</p>	 <p>40. DICLOS [58]</p>

Вищенаведені біядерні координаційні сполуки одержували сольовим методом внаслідок взаємодії солей купруму з розчином ліганду. Для синтезу таких комплексів можуть бути використані наступні розчинники: етанол, метанол, дихлорметан, вода, тетрагідрофуран, або суміш розчинників. Так, наприклад, для

синтезу координаційної сполуки 40, до розчину піразольного ліганду 3-метил-5-фенілпіразолу (розчин готували розчиняючи 0,2 г або 2 ммоль сполуки у 30 мл суміші 1:1 $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{OH}$) додавали 0,054 г або 1 ммоль CuCl_2 . Реакційну систему перемішували протягом 12 годин. Отриманий розчин фільтрували та одержували зелені кристали внаслідок повільного випаровування розчинника впродовж одного дня. Джерелом аніону в усіх випадках був безводний купрум(II) хлорид або ж відповідний дигідрат $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. У деяких випадках до реакційної системи додавали й інші реагенти. Наприклад, синтез комплексу 34, проводили з використанням NaOH . Проводили взаємодію $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у кількості 374 мг або 2,19 ммоль, піразольного ліганду 3,5-дифеніл-1*H*-піразолу (483 мг або 2,19 ммоль) та натрій гідроксиду (117 мг або 2,93 ммоль) у тетрагідрофурані. Варто зазначити, що окрім ядра $\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})_2$, відомі біядерні комплекси, де два металічні центри пов'язані між собою іншими атомами, групами атомів або молекулами (комплекси 28, 32, 34, 37). На даний момент не описано жодної координаційної сполуки з асиметричним етил 5-метил-1*H*-піразол-3-карбоксилатом. У Кембриджському банку структурних даних зареєстровано лише два комплекси з подібним піразольним лігандом, у якому до складу складноефірного замісника COOR радикалом є метил [59, 60]. Також дослідженою є молекулярна будова та кристалічна структура самого етил 5-метил-1*H*-піразол-3-карбоксилату [61]. Етил 5-метил-1*H*-піразол-3-карбоксилат кристалізується у просторовій групі $P 2_1/n$ та має наступні геометричні параметри елементарної комірки: a 9.7186(7) Å, b 6.0828(4) Å, c 13.4976(11) Å, α 90°, β 102.810(7)°, γ 90°. Біядерний комплекс купруму біс(μ -хлоро)-біс(ацетонітрил)-дихлоро-біс(метил 5-метил-1*H*-піразол-3-карбоксилат)-дикупрум зареєстровано 02/03/2021 та ще не описано. Моноядерний комплекс кобальту, який зареєстровано у КБСД під назвою диаква(біс(метил 5-метил-1*H*-піразол-3-карбоксилат))кобальт(ii) ди(нітрат), синтезували, використовуючи $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 ммоль, 0.029 г). Сіль розчиняли у 0,1М розчині HNO_3 (2 мл) при нагріванні. Гарячий спиртовий розчин відповідного піразольного ліганду (0.2 ммоль, 0.028 г у 10 мл етанолу) додавали до розчину солі кобальту.

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Вихідні реагенти

Для синтезу комплексів купруму(II) було вибрано наступні речовини:

- 1) порошок металічної міді;
- 2) сполуки купруму(II): мідний купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, купрум(II) сульфат (безводний) CuSO_4 , купрум(II) тіоціанат $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, купрум(II) хлорид (дигідрат) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- 3) органічні ліганди: 3,5-диметил-1*H*-піразол (Hdmpz) $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$, етил 5-метил-1*H*-піразол-3-карбоксилат $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Реагентами для синтезу 3,5-диметил-1*H*-піразолу були вибрані ацетилацетон (Hacac) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$, гідразин гідрат $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (80 об.%) та етиловий спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (розчинник). Для синтезу комплексу **K2** використали асиметричний етил 5-метил-1*H*-піразол-3-карбоксилат ($\text{CH}_3\text{-Pz-COOCH}_2\text{CH}_3$) фірми Trimen Chemicals.
- 4) Розчинники: ацетонітрил CH_3CN , метиловий спирт CH_3OH , диметилформамід (ДМФА) $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ та дистильована вода H_2O .

Всі вибрані реактиви відповідали кваліфікації не нижче “чда”.

Методи дослідження

Зразки синтезованих порошкоподібних продуктів досліджували за допомогою ІЧ спектроскопії та елементного (CHN) аналізу. Монокристали сполук **K1** та **K2** додатково дослідили за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Також було проведено аналіз поверхні Хіршфельда структур **K1** та **K2**.

ІЧ спектроскопія. Інфрачервоні спектри отримано за допомогою спектрометра Perkin Elmer SPECTRUM BX II FT-IR у діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ у таблетках калій броміду KBr. Віднесення коливальних частот смуг поглинання проводили з використанням довідників [62, 63]. Також проводили порівняльний аналіз спектрів зразків синтезованих координаційних сполук зі спектрами піразольних лігандів та подібних піразольмісних комплексів, описаних у літературі.

Елементний (CHN) аналіз. Дані аналізу порошкоподібних та кристалічних зразків сполук на вміст карбону (C%), нітрогену (N%) і гідрогену (H%) отримано за допомогою пристрою 2400 CHNS Organic Elemental Analyzer. Наважки зразків спалювали у струмені чистого O₂ при 1080 °C з наступним хроматографуванням отриманих газоподібних CO₂, H₂O і N₂ у струмені гелію. Отримані результати практично не відрізнялися від теоретично розрахованих величин (різниця становила не більше 0,5%). Теоретичний розрахунок %-го вмісту CHN проводили у програмному забезпеченні “Molecular Weight Calculator, Version 6.50 (Build 246)”.

Рентгеноструктурний аналіз. Монокристали сполук **K1** та **K2** досліджували в Інституті макромолекулярної хімії “Петру Поні” Румунської Академії наук (місто Яси, Румунія). Експериментальні дані аналізу отримували при кімнатній температурі (293 K) за допомогою монокристального рентгенівського дифрактометра Xcalibur EOS Agilent Technologies з детектором CCD (графітовий монохроматор, MoK_α-випромінювання). Обробка даних та обрахунок параметрів елементарної комірки проводили з використанням програмного пакету CrysAlisPro 1.171.41.104a від Oxford Diffraction (Rigaku Oxford Diffraction, 2021). Метод Multi-scan використовували для врахування поправок на абсорбцію (empirical absorption correction using spherical harmonics, implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm). Структури розшифровували за допомогою методу Intrinsic Phasing у програмному забезпеченні ShelXT. При цьому використовували графічний інтерфейс Olex2 [64–66]. Структури були уточнені в анізотропному повноматричному варіанті для всіх атомів, окрім гідрогену, за допомогою програми ShelXL. Позиції атомів гідрогену розраховували геометрично та уточнювали ізотропно у моделі “жорсткого тіла”. Основні характеристики проведення експерименту, кристалографічні дані, а також геометричні параметри координаційних сполук **K1** та **K2** (величини довжин зв'язків та валентних кутів) наведено в додатках А та Б.

Аналіз поверхні Хіршфельда. Кристалічну структуру комплексів **K1** та **K2** було досліджено за допомогою аналізу поверхні Хіршфельда з використанням програмного забезпечення Crystal Explorer 17.5 [67]. Було проаналізовано

міжмолекулярні контакти у кристалічній структурі та упаковку молекул у ній. На молекулярну поверхню Хіршфельда наносили кольорову карту функції d_{norm} . Програма Crystal Explorer 17.5 дозволяє не лише візуалізувати короткі контакти між молекулами, а й розрахувати відстань від атома молекули комплексу, який перебуває найближче до поверхні (d_{internal} – молекула перебуває всередині поверхні), а також ззовні (d_{external} – молекула перебуває поза поверхнею). Функція d_{norm} це безрозмірна величина, яка є нормалізованою контактною відстанню та враховує відносні розміри атомів. На кольоровій карті, нанесеній на молекулярну поверхню Хіршфельда, червоними плямами позначають ділянки коротких контактів (як правило, це водневі зв'язки), блідо-червоними – ділянки довших контактів, через білий до синього позначають ділянки, де не виявлено коротких контактів. Також було побудовано 2D-проекції, так звані “графіки відбитків пальців”, що дало змогу побачити “відбиток пальця” окремої взаємодії. Графіки містять інформацію щодо присутності певних коротких контактів на поверхні досліджуваної молекули. Властивості поверхні Хіршфельда – Resolution High (Standard), Isovalue = 0,5. Для **K1**: Volume 650.87 Å³, Area 512.17 Å², Globularity 0.709, Asphericity 0.034; для **K2**: Volume 657.89 Å³, Area 571.56 Å², Globularity 0.640, Asphericity 0.147.

Синтез ліганду

3,5-диметил-1*H*-піразол синтезували у результаті взаємодії гідразин гідрату та ацетилацетону в етанолі (схема).

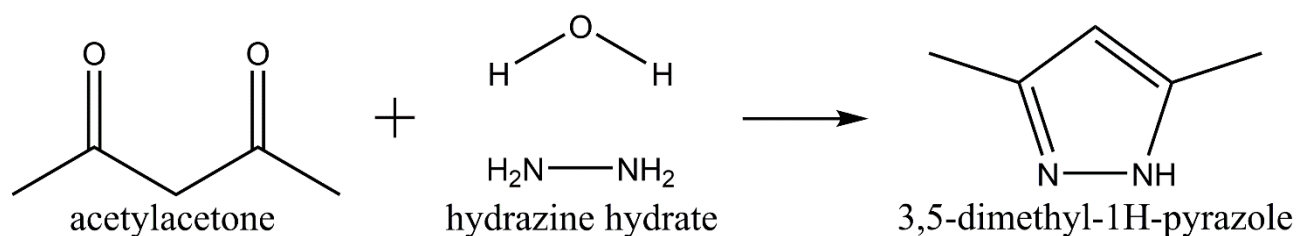


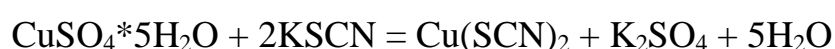
Схема. Синтез ліганду Hdmpz

У двогорлий реактор на 1 л, оснащений крапельною воронкою, поміщали етанольний розчин ацетилацетону (60 мл Насас у 300 мл С₂Н₅ОН). До цього

розчину при охолодженні та перемішуванні протягом 20 хвилин додавали 30 мл розчину гідразин гідрату. Реакційну суміш охолоджували на льодяній бані та перемішували на магнітній мішалці протягом двох годин. Внаслідок реакції утворився жовтуватий розчин. Розчинник випаровували та отримували жовтуваті кристали продукту, які перерозчиняли у етанолі та кристалізували на повітрі. Вихід продукту склав 70%.

Синтез $\text{Cu}(\text{SCN})_2$

Синтез купрум(II) тїоціанату проводили за наступною реакцією:



До водного розчину мідного купоросу (15 г або 0,06 моль солі розчинили у 300 мл дистильованої води) при перемішуванні на магнітній мішалці додали водний розчин калій тїоціанату (11,64 г або 0,12 моль розчинили у 100 мл дистильованої води). Реакційну систему перемішували дві години при нормальних умовах та вільному доступі кисню повітря. Чорний осад, який утворився внаслідок хімічної реакції, відфільтрували, промили кілька разів невеликою кількістю дистильованої води та дослідили за допомогою ІЧ спектроскопії (рис. 1). Вихід – 10,45 г (97%).

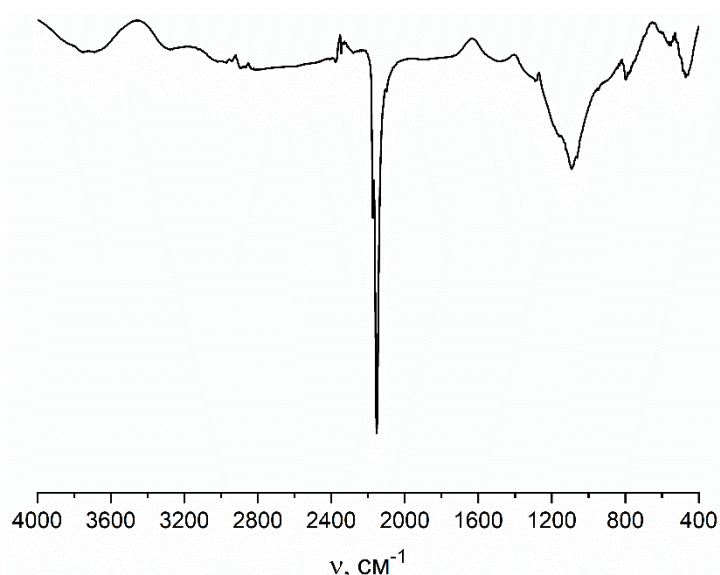


Рис. 1. Фотографія отриманого осаду та ІЧ спектр зразку $\text{Cu}(\text{SCN})_2$

Синтез координаційних сполук

Порошок металічної міді додавали до реакційної системи під час змішування солі купруму та піразольного ліганду у вибраних розчинниках. Всі синтези проводили без нагрівання при кімнатній температурі та вільному доступі кисню повітря. Вихідні реагенти перемішували на магнітній мішалці у стандартних пеніцилінових флаконах об'ємом 10 мл впродовж кількох годин. У більшості випадків внаслідок реакції утворювались осади синього або зеленого кольорів. Традиційний метод синтезу використали для дослідження взаємодії $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ та Hdmpz у воді. Реакційну суміш, яка містила наважку солі купруму та 3,5-диметил-1*H*-піразолу перемішували на магнітній мішалці при тих же умовах. Отримані порошкоподібні осади продуктів досліджували за допомогою ІЧ спектроскопії та елементного аналізу.

Синтез комплексу $[\text{Cu}(\text{Hdmpz})_4\text{SO}_4]_n$ (**K1**). Синтез проводили за схемою: $1\text{Cu} + 2\text{CuSO}_4 + 3\text{Hdmpz} + \text{CH}_3\text{CN}$. До суміші купрум(II) сульфату (0,5 г; 0,00312 моль) та ацетонітрильного розчину (9 мл CH_3CN) 3,5-диметил-1*H*-піразолу (0,45 г; 0,00468) додавали наважку порошку металічної міді (0,1 г; 0,00156 моль). Реагенти перемішували на магнітній мішалці впродовж двох годин. Внаслідок перемішування в осад випав сіро-голубий продукт, який відфільтрували. Одержаний синьо-зелений (бірюзовий) розчин залишили для повільного випаровування розчинника. У результаті випаровування утворились сині кристали комплексу **K1**.

Синтез комплексу $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\text{CH}_3\text{-Pz-COOCCH}_2\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$ (**K2**). Синтез проводили за схемою: $1\text{Cu} + 2\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{CH}_3\text{-Pz-COOCCH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CN}$. До суміші $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,53 г; 0,00309 моль) та ацетонітрильного розчину (9 мл CH_3CN) етил 5-метил-1*H*-піразол-3-карбоксилату (0,72 г; 0,00468 моль) додавали наважку порошку металічної міді (0,1 г; 0,00156 моль). Реагенти перемішували на магнітній мішалці впродовж двох годин. Внаслідок перемішування утворився порошкоподібний зелений осад, який відфільтрували. Одержаний зелений розчин залишили для повільного випаровування розчинника. У результаті випаровування утворились зелені кристали комплексу **K2**.

Дослідження лігандів *Hdmpz* та $\text{CH}_3\text{-Pz-COOCH}_2\text{CH}_3$

Ліганди 3,5-диметил-1*H*-піразол та етил 5-метил-1*H*-піразол-3-карбоксилат, які було вибрано для роботи, дослідили за допомогою елементного аналізу та ІЧ спектроскопії. У результаті проведення елементного (СН) аналізу було отримано наступні дані: для 3,5-диметил-1*H*-піразолу експериментальні дані – С 62,25%, Н 8,61%, N 28,93%, теоретично розраховані – С 62,47%, Н 8,38%, N 29,14%; для етил 5-метил-1*H*-піразол-3-карбоксилату експериментальні дані – С 54,34%, Н 6,71%, N 17,9%, теоретично розраховані – С 54,53%, Н 6,53%, N 18,17%. ІЧ спектри вибраних лігандів наведено на рис. 2.

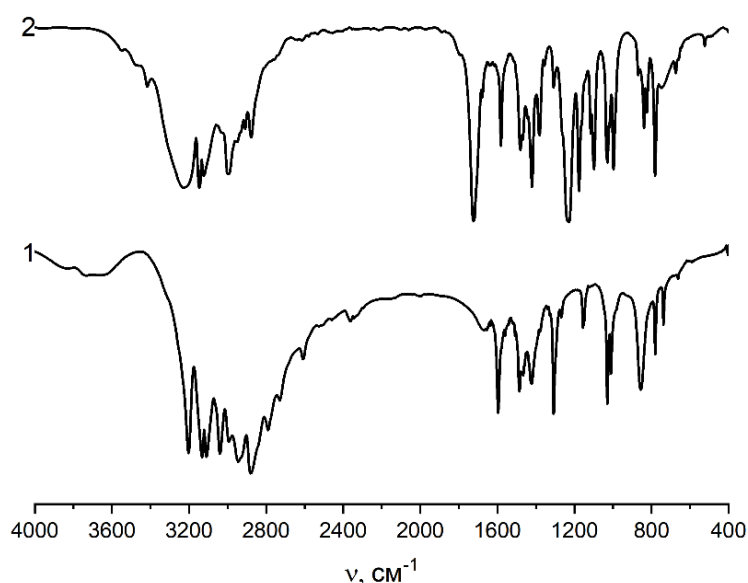


Рис. 2. ІЧ спектри лігандів *Hdmpz* (1) та $\text{CH}_3\text{-Pz-COOCH}_2\text{CH}_3$ (2)

Смуги поглинання валентних коливань NH зв'язку наявні у спектрах обох лігандів при 3200 cm^{-1} (у випадку 3,5-диметил-1*H*-піразолу) та 3225 cm^{-1} (у випадку етил 5-метил-1*H*-піразол-3-карбоксилату). В області валентних коливань СН зв'язків у спектрі симетричного диметилзаміщеного піразолу спостерігаються додаткові смуги поглинання, які відсутні в ІЧ спектрі асиметричного піразолу. Основною відмінністю наведених спектрів є наявність в спектрі 2 інтенсивної смуги поглинання C=O зв'язку при 1725 cm^{-1} , яка відсутня в спектрі 1. Положення смуг поглинання валентних коливань C=N зв'язку піразольного кільця дещо відрізняється. У спектрі 1 $\nu(\text{C}=\text{N})$ складає 1595 cm^{-1} , а у спектрі 2 положення відповідної смуги поглинання зсувається на 15 cm^{-1} до 1580 cm^{-1} .

РОЗДІЛ 3.

ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

*Дослідження продуктів взаємодії вихідних реагентів.
Результати елементного аналізу та ІЧ спектроскопії*

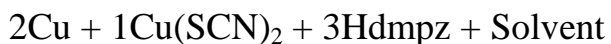
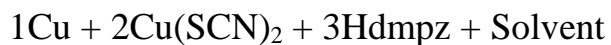
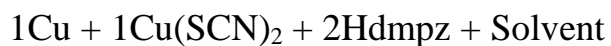
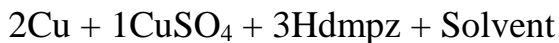
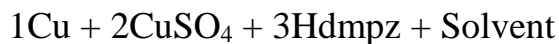
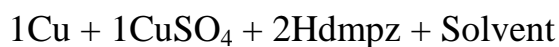
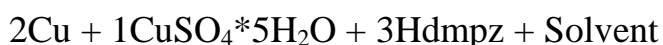
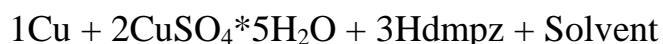
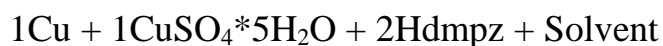
Координаційні сполуки синтезували двома методами:

1) Прямий синтез – $\text{Cu}^0 + \text{CuX} + \text{HL} + \text{Solvent}$

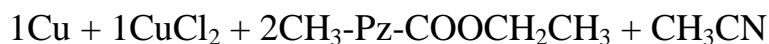
2) Традиційний синтез: $\text{CuX} + \text{HL} + \text{Solvent}$.

Переважну більшість координаційних сполук було синтезовано внаслідок окисного розчинення порошку металічної міді. При цьому вихідні реагенти змішували у трьох різних співвідношеннях: 1:1:2, 1:2:3 та 2:1:3 (Cu:CuX:L, де CuX – сіль купрум(II)). У результаті хімічної реакції, як правило, в осад випадали порошкоподібні продукти. Якщо осад не утворювався, прозорий розчин залишали на повітрі для повільного випаровування розчинника. Отриманий осад досліджували.

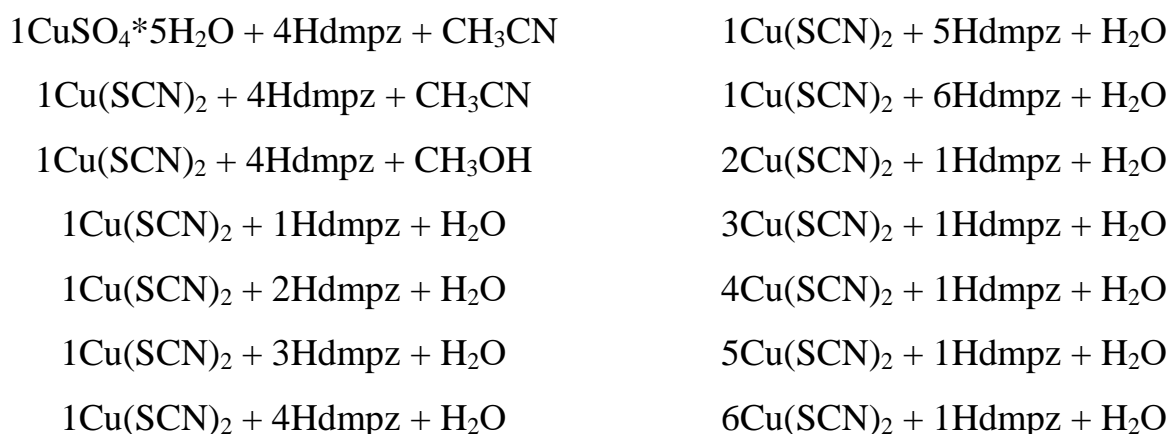
Було досліджено реакційні системи:



де Solvent – CH_3CN , CH_3OH , ДМФА;



Проведено серію синтезів традиційним методом:



Результати елементного (CHN) аналізу порошкоподібних зразків, одержаних із реакційних систем у ацетонітрилі методом прямого синтезу, наведено в таблиці 3.

Таблиця 3

Результати елементного аналізу порошкоподібних зразків,
отриманих із реакційних систем у ацетонітрилі

Реакційна система	C, %	H, %	N, %	Запропонований склад
$1\text{Cu} + 1\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{Hdmpz}$	26,4	5,0	12,2	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{SO}_4(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2) \cdot \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_2$
$1\text{Cu} + 2\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{Hdmpz}$	30,9	5,4	14,4	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_2$
$2\text{Cu} + 1\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{Hdmpz}$	28,3	5,2	13,2	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2) \cdot \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_2$
$1\text{Cu} + 1\text{CuSO}_4 + 2\text{Hdmpz}$	25,9	4,7	11,9	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{SO}_4(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2) \cdot \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_2$
$1\text{Cu} + 2\text{CuSO}_4 + 3\text{Hdmpz}$	36,8	5,5	17,2	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_3$
$2\text{Cu} + 1\text{CuSO}_4 + 3\text{Hdmpz}$	30,2	3,9	14,5	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_2$
$1\text{Cu} + 1\text{Cu}(\text{SCN})_2 + 2\text{Hdmpz}$	23,4	2,5	14,7	
$1\text{Cu} + 2\text{Cu}(\text{SCN})_2 + 3\text{Hdmpz}$	20,8	2,6	11,8	
$2\text{Cu} + 1\text{Cu}(\text{SCN})_2 + 3\text{Hdmpz}$	5,8	0,9	2,7	

Як видно з таблиці, при використанні як мідного купоросу, так і безводного купрум(II) сульфату при співвідношенні вихідних реагентів 1:1:2 в обох випадках склад досліджуваного порошкоподібного зразку однаковий. ІЧ спектри відповідних зразків (рис. 3) також виявилися однаковими, що підтвердило формування сполук однакового складу.

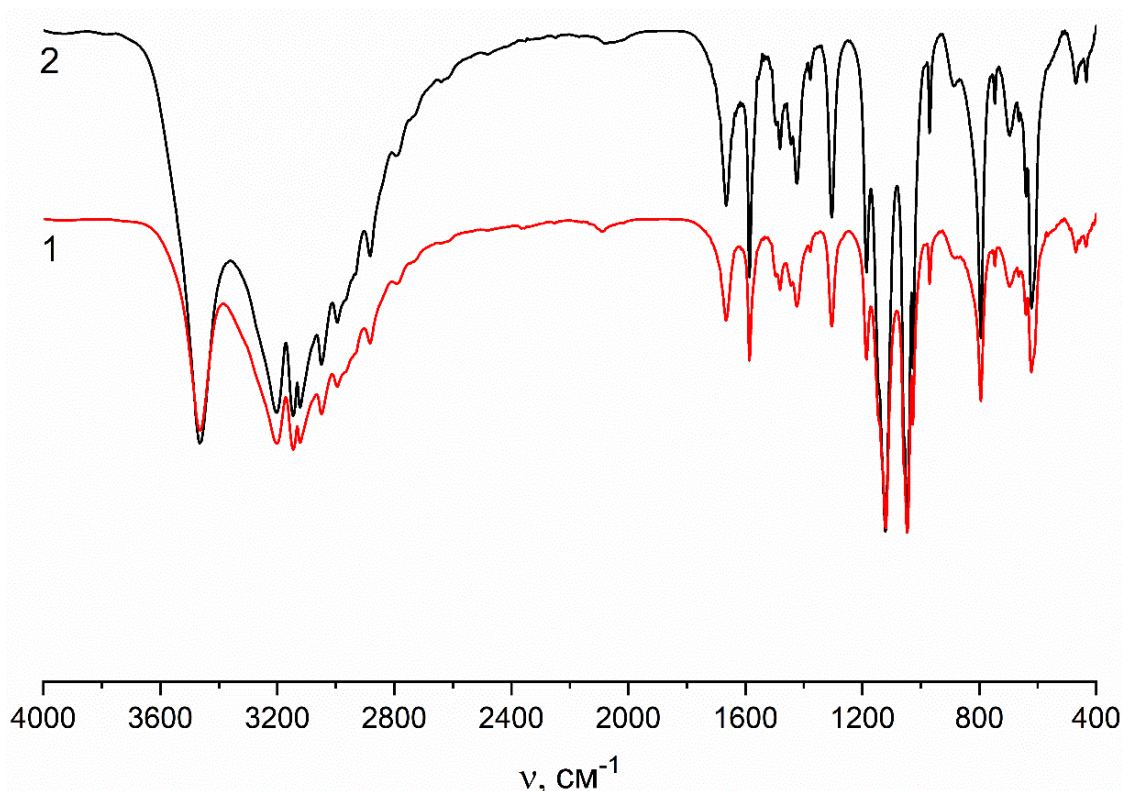


Рис. 3. ІЧ спектри порошкоподібних зразків, отриманих із систем
 $1\text{Cu} + 1\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{Hdmpz} + \text{CH}_3\text{CN}$ (1) та
 $1\text{Cu} + 1\text{CuSO}_4 + 2\text{Hdmpz} + \text{CH}_3\text{CN}$ (2)

В ІЧ спектрах обох зразків в області валентних коливань ОН зв'язків перебуває інтенсивна смуга поглинання при 3462 cm^{-1} . Вхідження монодентатно-координованого ліганду 3,5-диметил-1*H*-піразолу підтверджується наявністю відповідних смуг поглинання, що відповідають валентним коливанням $\nu(\text{NH})$ та $\nu(\text{C}=\text{N})$ при 3203 та 1585 cm^{-1} . Цікавим фактом є наявність відносно інтенсивної смуги поглинання при 1667 cm^{-1} (можна віднести до валентних коливань $\nu(\text{C}=\text{O})$). Хоча результати елементного аналізу зразків, отриманих при використанні безводного купрум(II) сульфату та відповідного п'ятиводного кристалогідрату у більшості випадках відрізняються, ІЧ спектри є досить подібними (рис. 4). В усіх наведених ІЧ спектрах в області валентних коливань ОН зв'язків при 3462 cm^{-1} наявна відповідна смуга поглинання. Наявність монодентатно координованого 3,5-диметил-1*H*-піразолу підтверджується смугами поглинання в області валентних коливань NH зв'язку в усіх шести спектрах при 3203 cm^{-1} .

Смуги поглинання валентних коливань СН зв'язків перебувають при 2788, 2882, 2936 cm^{-1} . $\nu(\text{C}=\text{N})$ складає 1585 cm^{-1} .

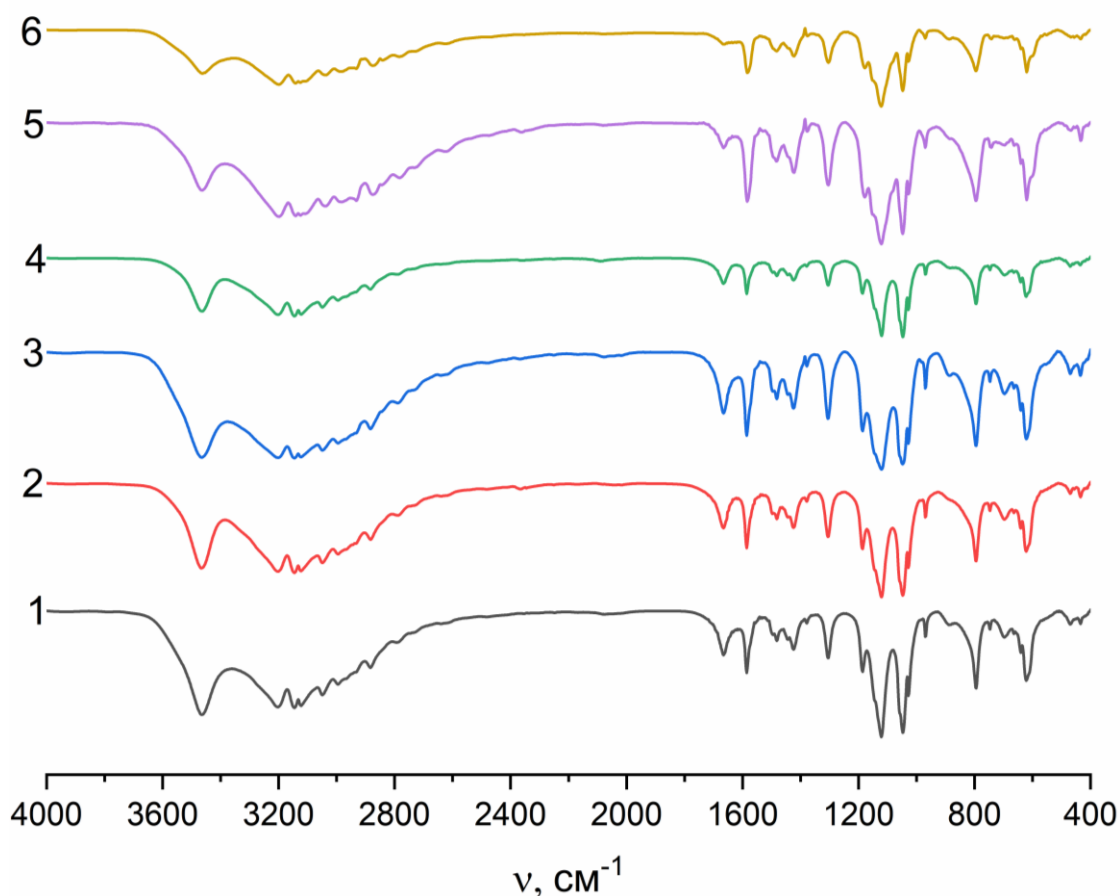


Рис. 4. ІЧ спектри порошкоподібних зразків, отриманих із реакційних систем $a\text{Cu} + b\text{CuX} + c\text{Hdmpz} + \text{CH}_3\text{CN}$, де a, b, c – співвідношення вихідних реагентів: 1:1:2 (спектр 1 та 4), 1:2:3 (спектр 2 та 5), 2:1:3 (спектр 3 та 6); $\text{CuX} - \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (спектри 1–3) та CuSO_4 (спектри 4–6)

При аналізі даних щодо складу органічної частини порошкоподібних зразків, отриманих при використанні купрум(II) тіоціанату як вихідного реагенту, варто відмітити третій варіант (співвідношення реагентів 2:1:3). В ІЧ спектрах всіх досліджуваних зразків в області валентних коливань потрійних $\text{C}\equiv\text{N}$ зв'язків перебуває відповідна смуга поглинання – два максимуми при 2135 та 2105 cm^{-1} у спектрі 1, 2135 cm^{-1} у спектрі 2 та 2090 cm^{-1} у спектрі 3, рис. 5. Це підтверджує наявність тіоціанату у складі досліджуваних зразків.

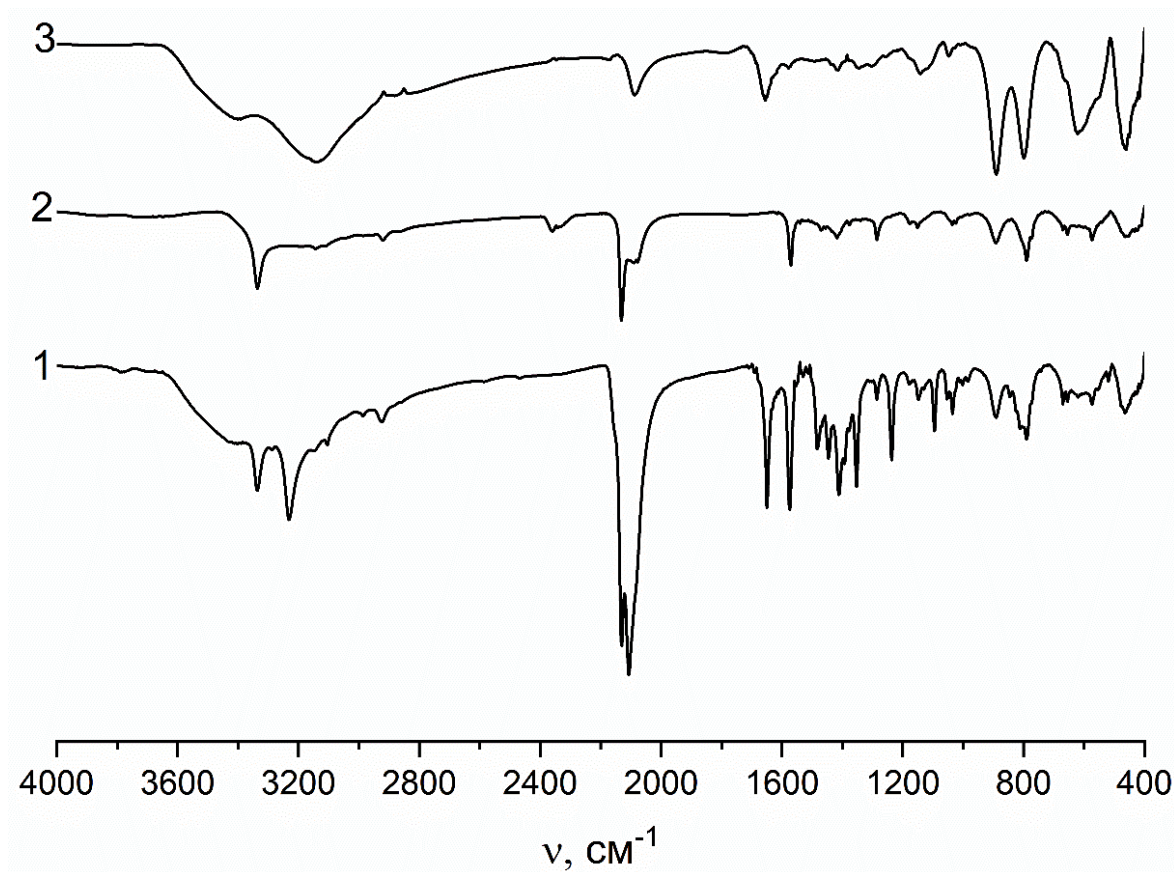


Рис. 5. ІЧ спектри порошкоподібних зразків, отриманих із систем $a\text{Cu} + b\text{Cu}(\text{SCN})_2 + c\text{Hdmpz} + \text{CH}_3\text{CN}$, де a, b, c – співвідношення вихідних реагентів: 1:1:2 (спектр 1), 1:2:3 (спектр 2), 2:1:3 (спектр 3)

Результати елементного аналізу порошкоподібних зразків, одержаних із реакційних систем у метанолі внаслідок окисного розчинення металічної міді, наведено в таблиці 4. Як видно з таблиці, вміст органічної частини у складі досліджуваних зразків із купрум(II) сульфатом є відносно невисоким. Це дає підстави вважати, що комплексоутворення не відбулося, а у складі отриманого порошкоподібного зразку міститься невелика кількість ліганду, який не вступив у хімічну взаємодію. При випаровуванні розчинника на повітрі з досліджуваних розчинів, які отримати внаслідок фільтрування порошкоподібних осадів, іноді утворювалися білі кристали, очевидно, ліганду. Інфрачервоні спектри досліджуваних зразків із купрум(II) сульфатом, отриманих із метанольного розчину, наведено на рис. 6.

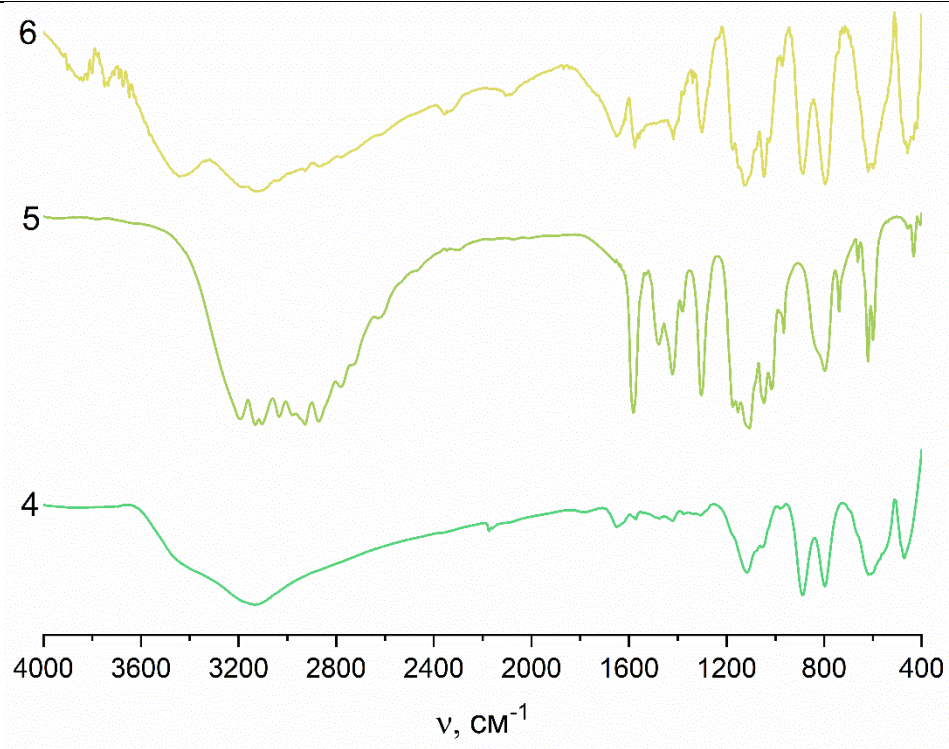
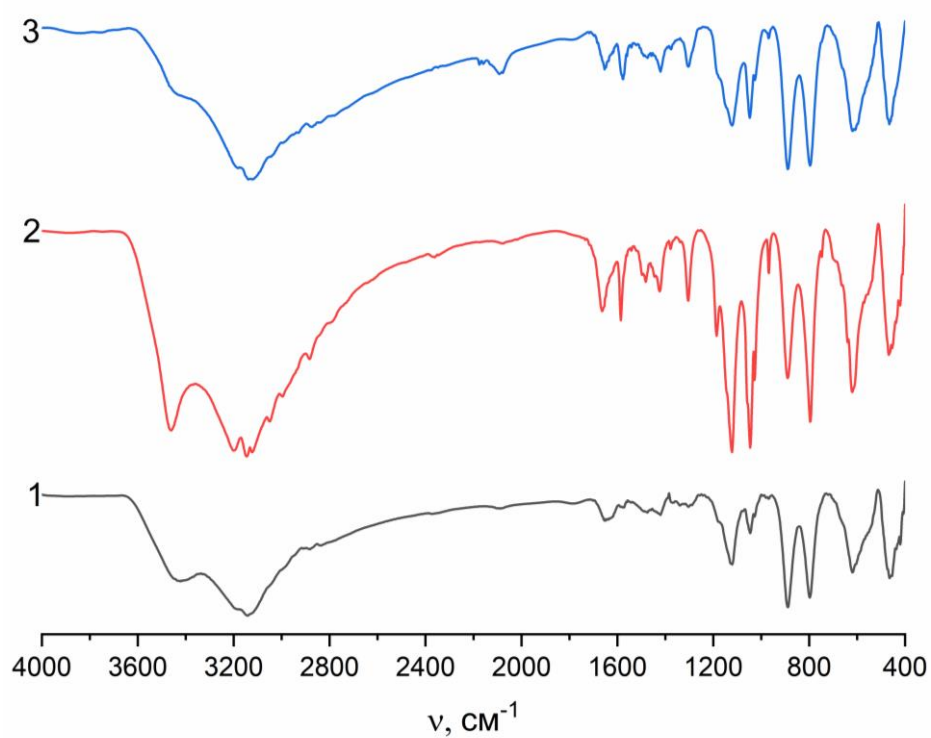


Рис. 6. ІЧ спектри порошкоподібних зразків, отриманих із реакційних систем $a\text{Cu} + b\text{CuX} + c\text{Hdmpz} + \text{CH}_3\text{OH}$, де a , b , c – співвідношення вихідних реагентів: 1:1:2 (спектри 1 та 4), 1:2:3 (спектри 2 та 5), 2:1:3 (спектри 3 та 6); $\text{CuX} - \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (спектри 1–3) та CuSO_4 (спектри 4–6)

Результати елементного аналізу порошкоподібних зразків,
отриманих із реакційних систем у метанолі

Реакційна система	C, %	H, %	N, %	Запропонований склад
1Cu + 1CuSO ₄ *5H ₂ O + 2Hdmpz	3,0	0,9	1,0	(CuSO ₄) ₂ (CH ₃ OH)
1Cu + 2CuSO ₄ *5H ₂ O + 3Hdmpz	9,6	1,8	4,2	Cu ₃ (C ₅ H ₈ N ₂)(CH ₃ OH)(SO ₄) ₃ (H ₂ O)
2Cu + 1CuSO ₄ *5H ₂ O + 3Hdmpz	7,3	1,2	3,0	Cu ₃ (C ₅ H ₈ N ₂)(CH ₃ OH)(SO ₄) ₃ (H ₂ O)
1Cu + 1CuSO ₄ + 2Hdmpz	2,5	0,7	0,8	(CuSO ₄) ₂ (CH ₃ OH)
2Cu + 1CuSO ₄ + 3Hdmpz	11,5	1,7	5,1	Cu ₃ (C ₅ H ₈ N ₂)(CH ₃ OH)(SO ₄) ₃ (H ₂ O)
1Cu + 1Cu(SCN) ₂ +2Hdmpz	8,6	0	8,9	Cu(SCN) ₂
1Cu + 2Cu(SCN) ₂ + 3Hdmpz	21,3	1,6	14,5	
2Cu + 1Cu(SCN) ₂ + 3Hdmpz	13,2	0,5	10,6	

ІЧ спектри зразків, отриманих із систем 1Cu + 1Cu(SCN)₂+2Hdmpz + CH₃OH, 1Cu + 2Cu(SCN)₂ + 3Hdmpz + CH₃OH та 2Cu + 1Cu(SCN)₂ + 3Hdmpz + CH₃OH наведено на рис. 7.

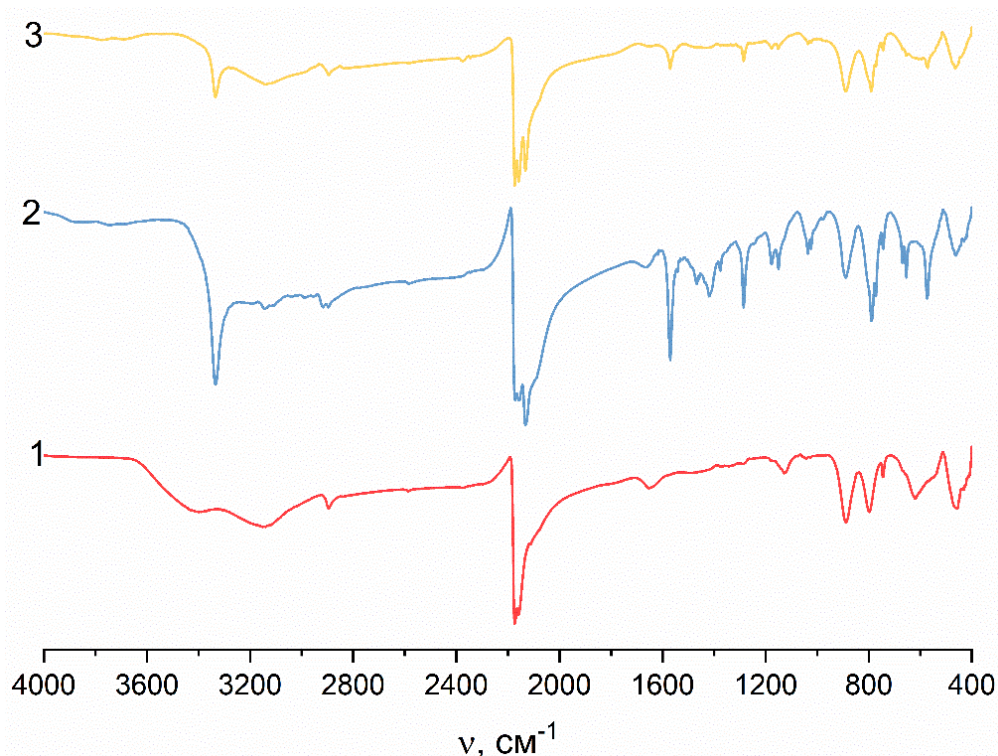


Рис. 7. ІЧ спектри порошкоподібних зразків, отриманих із систем $a\text{Cu} + b\text{Cu}(\text{SCN})_2 + c\text{Hdmpz} + \text{CH}_3\text{OH}$, де a, b, c – співвідношення вихідних реагентів: 1:1:2 (спектр 1), 1:2:3 (спектр 2), 2:1:3 (спектр 3)

Варто відзначити подібність ІЧ спектрів та схожі дані елементного аналізу зразків, отриманих при використанні мольних співвідношень реагентів 1:2:3 та 2:1:3. У спектрах 2 та 3 в області валентних коливань NH зв'язку при 3336 см^{-1} перебуває інтенсивна смуга поглинання. Наявність ліганду додатково підтверджено відповідними смугами поглинання $\nu(\text{C}=\text{N})$ при 1572 см^{-1} . Також у складі досліджуваних зразків є тіоціанат, що підтверджується інтенсивними смугами поглинання в області потрійних зв'язків при 2175 та 2130 см^{-1} .

Результати елементного аналізу порошкоподібних зразків, одержаних із реакційних систем у ДМФА методом прямого синтезу, наведено в таблиці 5.

Таблиця 5

Результати елементного аналізу порошкоподібних зразків,
отриманих із реакційних систем у ДМФА

Реакційна система	C, %	H, %	N, %	Запропонований склад
$1\text{Cu} + 1\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{Hdmpz}$	54,9	9,5	25,0	
$1\text{Cu} + 2\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{Hdmpz}$	35,1	4,	16,7	$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{SO}_4(\text{C}_3\text{H}_7\text{NO})(\text{H}_2\text{O})$
$2\text{Cu} + 1\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{Hdmpz}$	31,2	4,3	14,8	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\text{SO}_4(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_2$
$1\text{Cu} + 1\text{CuSO}_4 + 2\text{Hdmpz}$	15,8	3,3	7,0	
$1\text{Cu} + 2\text{CuSO}_4 + 3\text{Hdmpz}$	30,0	5,0	14,2	$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$
$2\text{Cu} + 1\text{CuSO}_4 + 3\text{Hdmpz}$	21,8	3,5	10,1	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{SO}_4(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)$
$1\text{Cu} + 2\text{Cu}(\text{SCN})_2 + 3\text{Hdmpz}$	32,0	4,2	17,0	

Результати елементного аналізу різні для всіх досліджуваних зразків, що свідчить про формування сполук різного хімічного складу.

ІЧ спектри відповідних зразків порошкоподібних осадів, отриманих із ДМФА наведено на рис. 8. При аналізі наведених ІЧ спектрів варто відмітити відсутність смуг поглинання, характерних для 3,5-диметил-1*H*-піразолу у спектрі 4. При цьому присутня інтенсивна смуга поглинання при 1642 см^{-1} , що підтверджує наявність молекул ДМФА у складі досліджуваного зразку, отриманого з системи $1\text{Cu} + 1\text{CuSO}_4 + 2\text{Hdmpz} + \text{ДМФА}$.

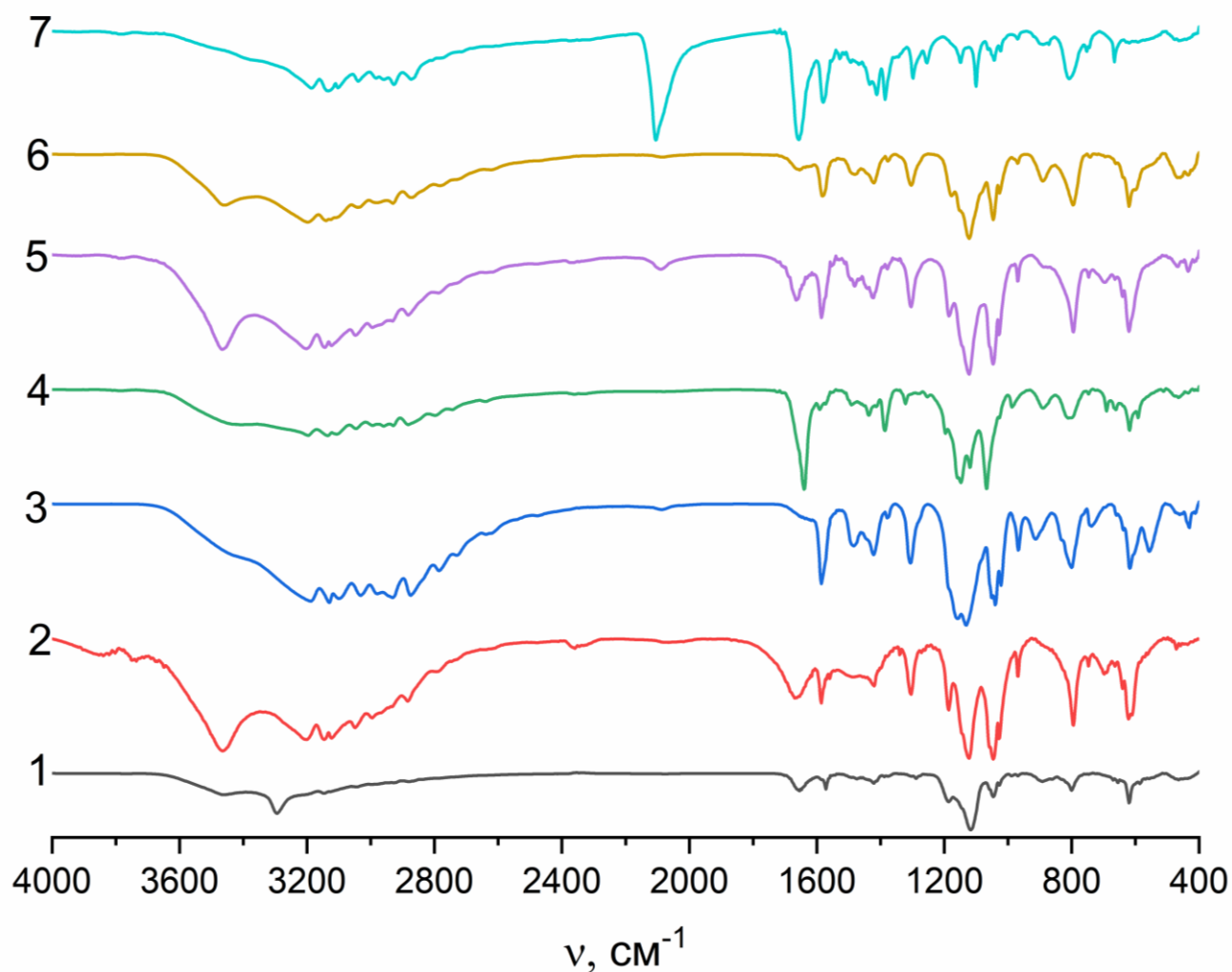


Рис. 8. ІЧ спектри порошкоподібних зразків, отриманих із реакційних систем $a\text{Cu} + b\text{CuX} + c\text{Hdmpz} + \text{ДМФА}$, де a, b, c – співвідношення вихідних реагентів: 1:1:2 (спектр 1 та 4), 1:2:3 (спектр 2, 5 та 7), 2:1:3 (спектр 3 та 6); $\text{CuX} - \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (спектри 1–3), CuSO_4 (спектри 4–6), $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ (спектр 7)

Враховуючи дані елементного аналізу, можна зробити висновок щодо формування сполуки наступного складу $\text{CuSO}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ (теоретично розраховані значення $\text{CHN} \%$ складають С 15,48, Н 3,03 та N 6,01).

Зразки порошкоподібних продуктів, отриманих при взаємодії солей купруму(II) та ліганду у воді та вибраних неводних розчинниках досліджували за допомогою ІЧ спектроскопії та елементного аналізу. Дані CHN аналізу наведено у таблиці 6.

Результати елементного аналізу порошкоподібних зразків,
одержаних внаслідок проведення традиційного синтезу

№	Реакційна система	С, %	Н, %	Н, %	Запропонований склад
1	$1\text{Cu}(\text{SCN})_2 + 4\text{Hdmpz} + \text{CH}_3\text{OH}$	11,1	0	12,2	$\text{Cu}(\text{SCN})_2$
2	$1\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{Hdmpz} + \text{CH}_3\text{CN}$	32,6	4,4	15,8	$\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
3	$1\text{Cu}(\text{SCN})_2 + 4\text{Hdmpz} + \text{CH}_3\text{CN}$	33,3	3,4	19,8	$\text{Cu}_2(\text{SCN})_4(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_2^*$ $\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)$
4	$1\text{Cu}(\text{SCN})_2 + 1\text{Hdmpz} + \text{H}_2\text{O}$	27,1	1,8	18,5	$\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2$
5	$1\text{Cu}(\text{SCN})_2 + 2\text{Hdmpz} + \text{H}_2\text{O}$	27,5	2,5	17,3	$\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})_2$
6	$1\text{Cu}(\text{SCN})_2 + 3\text{Hdmpz} + \text{H}_2\text{O}$	35,2	3,3	20,8	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_2$
7	$1\text{Cu}(\text{SCN})_2 + 4\text{Hdmpz} + \text{H}_2\text{O}$	39,8	4,1	22,6	$\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_2^*$ $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_4$
8	$1\text{Cu}(\text{SCN})_2 + 5\text{Hdmpz} + \text{H}_2\text{O}$	40,9	4,4	23,0	$\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_2^*$ $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_4$
9	$1\text{Cu}(\text{SCN})_2 + 6\text{Hdmpz} + \text{H}_2\text{O}$	41,3	4,5	23,1	$\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_2^*$ $\text{Cu}_2(\text{SCN})_2(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_4$
10	$2\text{Cu}(\text{SCN})_2 + 1\text{Hdmpz} + \text{H}_2\text{O}$	19,7	1,1	15,7	$\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_6(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)$
11	$3\text{Cu}(\text{SCN})_2 + 1\text{Hdmpz} + \text{H}_2\text{O}$	16,1	0,3	14,2	
12	$4\text{Cu}(\text{SCN})_2 + 1\text{Hdmpz} + \text{H}_2\text{O}$	12,5	0	13,0	$\text{Cu}(\text{SCN})_2$
13	$5\text{Cu}(\text{SCN})_2 + 1\text{Hdmpz} + \text{H}_2\text{O}$	13,2	0	13,4	$\text{Cu}(\text{SCN})_2$
14	$6\text{Cu}(\text{SCN})_2 + 1\text{Hdmpz} + \text{H}_2\text{O}$	10,7	0	12,4	$\text{Cu}(\text{SCN})_2$

Із таблиці видно, що у результаті взаємодії в системах 1, 12, 13 та 14 утворюються продукти подібного складу. Подібні продукти утворюються в системах 4 та 5; 7, 8 та 9. ІЧ спектри сполук, виділених із систем 7, 8 та 9 практично однакові, лише у спектрі 8 в області валентних коливань ОН зв'язків наявна характерна широка смуга поглинання в діапазоні $3640\text{--}3350\text{ см}^{-1}$ (рис. 9). Наявність ліганду у складі досліджуваних зразків 7, 8, та 9 підтверджується смугами поглинання при 3265 см^{-1} (νNH) і 1580 см^{-1} ($\nu\text{C}=\text{N}$). Наявність тиоціанату підтверджено відповідними інтенсивними смугами поглинання при 2110 і 2070 см^{-1} . Варто зауважити, що у досліджуваних системах із збільшенням кількості ліганду у реакційній системі одночасно зростає % склад органічної частини – хоч і не набагато, але простежується поступове зростання вмісту у % вуглецю, гідрогену та нітрогену.

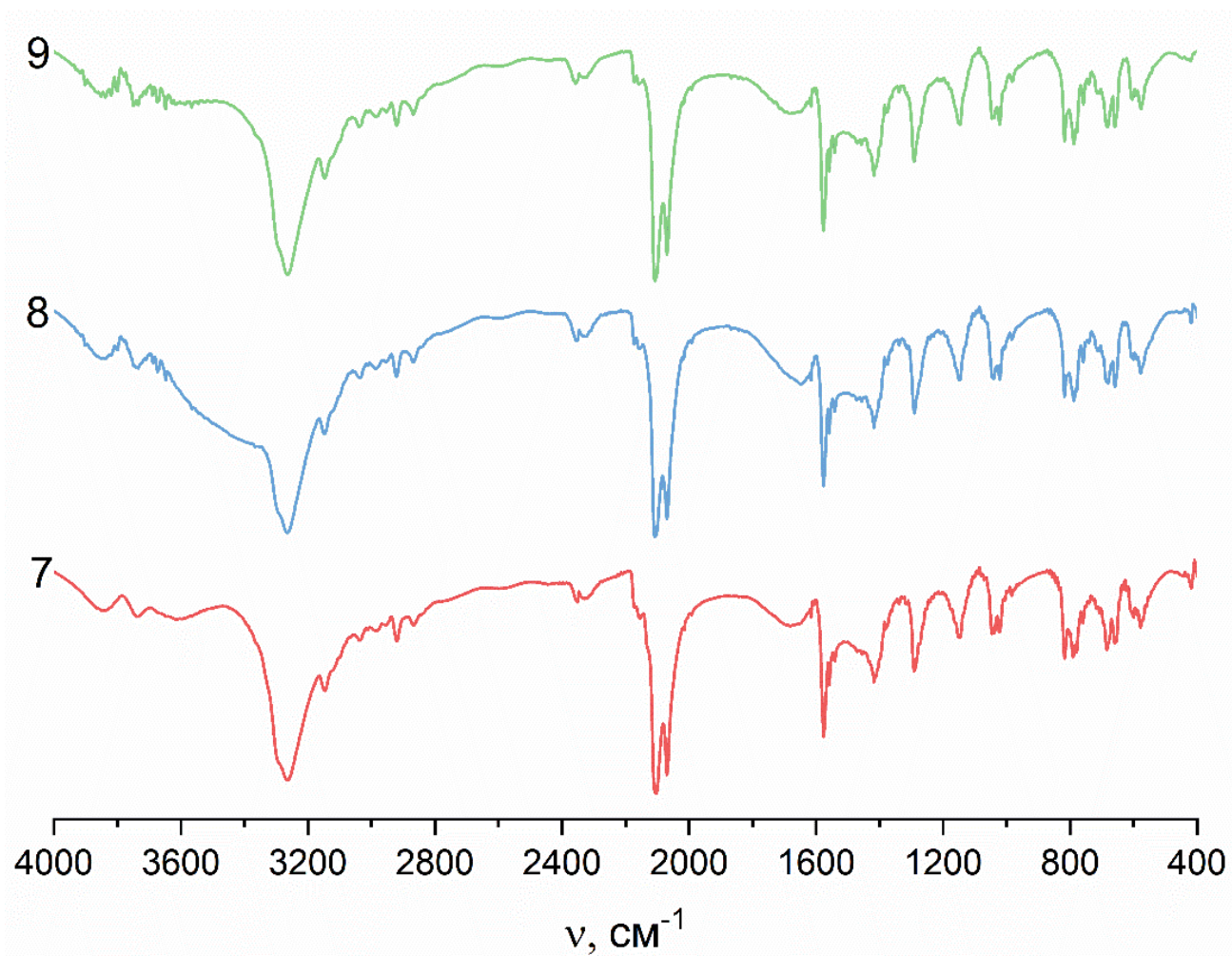


Рис. 9. ІЧ спектри зразків порошкоподібних осадів, отриманих із реакційних систем $1\text{Cu}(\text{SCN})_2 + 4\text{Hdmpz} + \text{H}_2\text{O}$ (7), $1\text{Cu}(\text{SCN})_2 + 5\text{Hdmpz} + \text{H}_2\text{O}$ (8), $1\text{Cu}(\text{SCN})_2 + 6\text{Hdmpz} + \text{H}_2\text{O}$ (9)

Дослідження комплексу $[Cu(Hdmpz)_4SO_4]_n$ (К1)

При перемішуванні вихідних реагентів реакційна суміш змінювала забарвлення тричі впродовж 20 хвилин. Спочатку перед додаванням порошку металічної міді, реакційна система, у якій перемішувалися вихідна сіль та піразольний ліганд, мала голубий колір. Після додавання порошку міді колір реакційної системи змінився на сірий. Через 10 хвилин перемішування колір змінився на синій, а ще через 15 – на сіро-блакитний (рис. 10.).

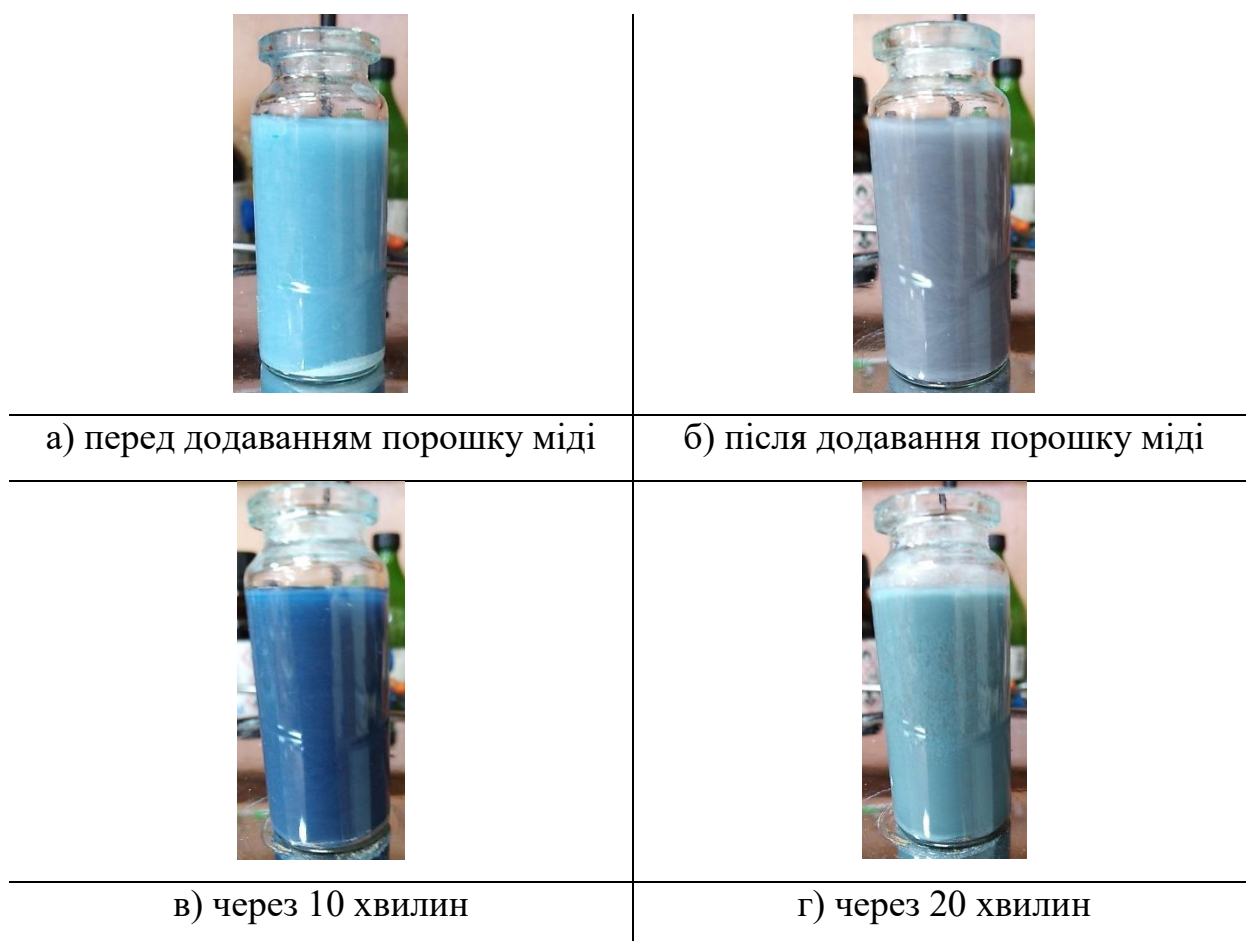


Рис. 10. Фотографії реакційної системи
впродовж перемішування вихідних реагентів

Попередній аналіз кристалічного зразку **К1** проводили за допомогою ІЧ спектроскопії та елементного аналізу. Також було проаналізовано вихідний порошкоподібний продукт, який утворився в результаті перемішування вихідних реагентів. Відповідні ІЧ спектри наведено на рис. 11. У спектрі 1 варто відмітити

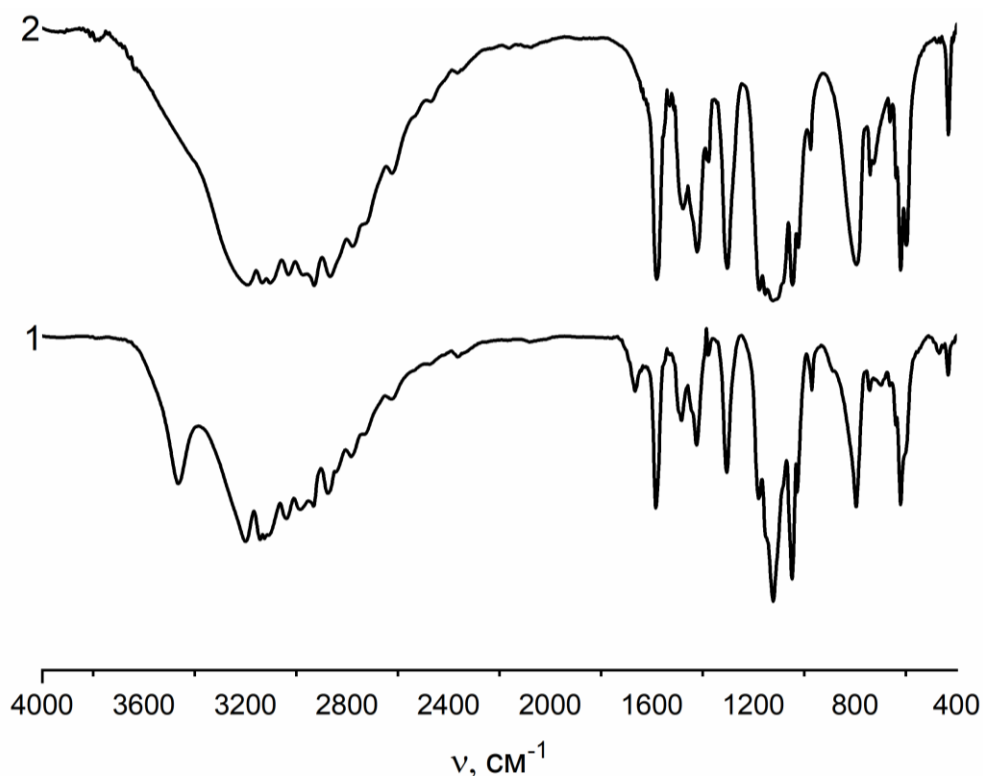


Рис. 11. ІЧ спектри вихідного порошкоподібного продукту (1)
та монокристалів комплексу **K1** (2)

наявність інтенсивної смуги поглинання в області валентних коливань ОН зв'язків при 3465 cm^{-1} та смуги поглинання невеликої інтенсивності при 1665 cm^{-1} , що свідчить про наявність ОН груп у складі досліджуваного порошкоподібного зразку. Смуги поглинання валентних коливань NH груп при 3190 та 3200 cm^{-1} у спектрах обох зразків дозволили стверджувати про наявність монодентатно координованого піразольного ліганду. Наявність піразолу також підтверджується відповідними смугами поглинання C=N зв'язку піразольного кільця, які перебувають у вищенаведених спектрах при 1585 cm^{-1} (спектр 1) та 1580 cm^{-1} (спектр 2). Велика кількість смуг поглинання, що перекриваються між собою в діапазоні $3045\text{--}2785\text{ cm}^{-1}$ можна віднести до валентних коливань СН піразольного ліганду.

Результати елементного аналізу кристалічного зразку **K1** (C 45,06, H 6,511, N 21,03%) дозволили одразу встановити його хімічний склад – $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_4\text{SO}_4$. Розраховані дані елементного аналізу комплексу складу $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_4\text{SO}_4$ – C 44,14, H 5,92 та N 20,59 %.

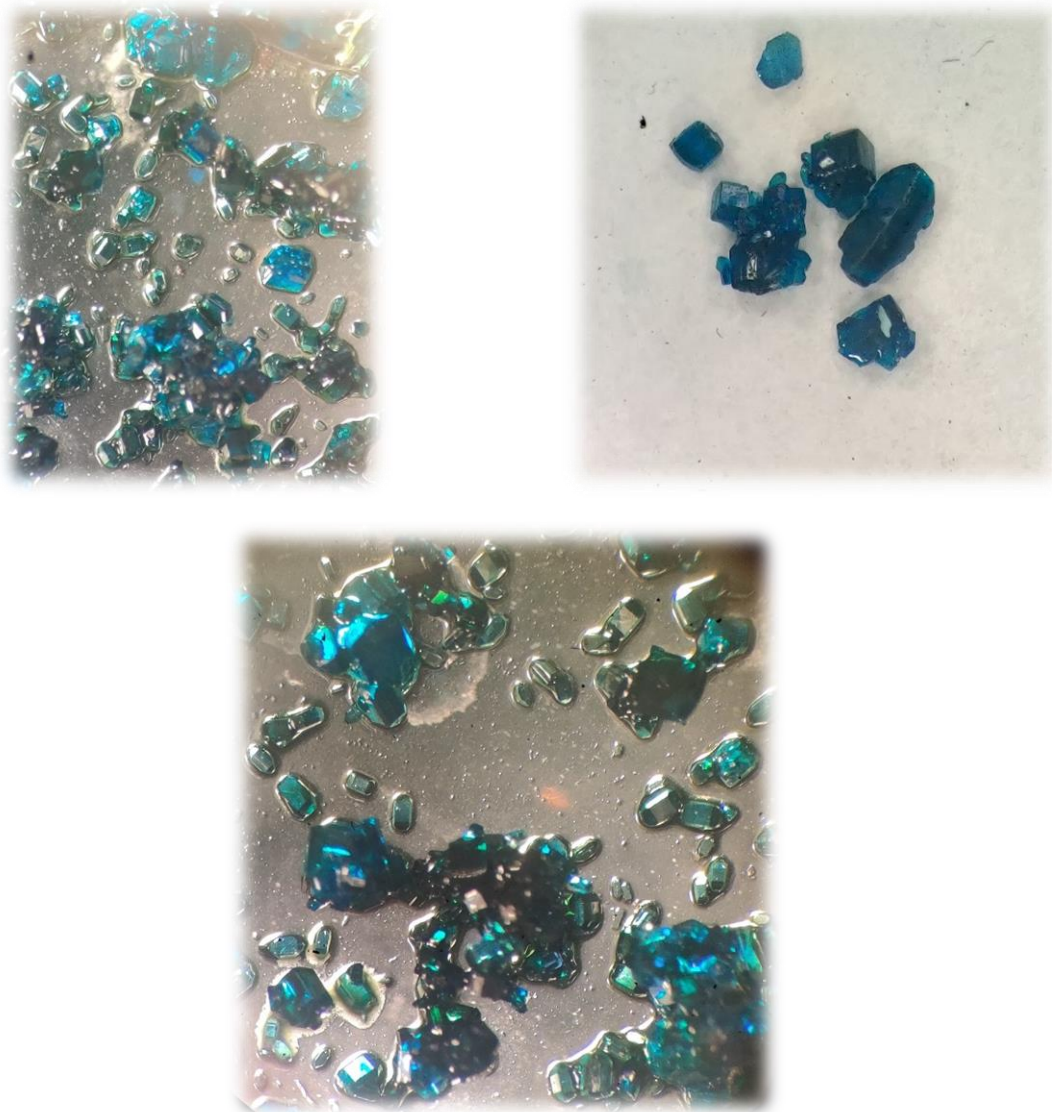


Рис. 12. Фотографії кристалічних продуктів, отриманих із системи $1\text{Cu} - 2\text{CuSO}_4 - 3\text{Hdmpz} - \text{CH}_3\text{CN}$ внаслідок повільного випаровування розчинника

Результатом повільного випаровування розчинника є утворення одразу трьох сполук у кристалічному стані, які відрізнялися формою та кольором кристалів. На рис. 12. наведено фотографію отриманих кристалічних продуктів. Результати аналізу порошкоподібного зразку (С 36,81, Н 5,522 та N 17,2 %) важко піддавалися будь-якій інтерпретації, але, враховуючи факт формування кількох кристалічних сполук, можна стверджувати, що продукт містить кілька комплексів. Можливо, одним з комплексів є триядерна сполука складу $\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_3(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{SO}_4$. Якщо припустити, що другою сполукою закристалізувалась сіль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а

третьою речовиною є ідентифікований комплекс, склад порошкоподібного зразку може бути наступний $\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2)_3(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{SO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_4\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$. Теоретично розраховані значення CHN (%) – С 35,93, Н 5,3 та N 16,76.

K1 є представником координаційних полімерів. Полімерний ланцюг складається зі структурних фрагментів $\text{Cu}(\text{Hdmpz})_4\text{SO}_4$, з'єднаних між собою μ_2 -містковими сульфатними лігандами вздовж кристалографічної осі *b*. Будова структурної одиниці зображена на рис. 13. До складу елементарної комірки входить одразу чотири незалежні тетрамери, внаслідок чого об'єм комірки склав $10641,0(5) \text{ \AA}^3$ з наступними геометричними параметрами: $a = 19,3656 (6) \text{ \AA}$, $b = 28,4032 (6) \text{ \AA}$, $c = 19,3456 (5) \text{ \AA}$. Сполука кристалізується в орторомбічній сингонії, просторовій групі $Pna2_1$.

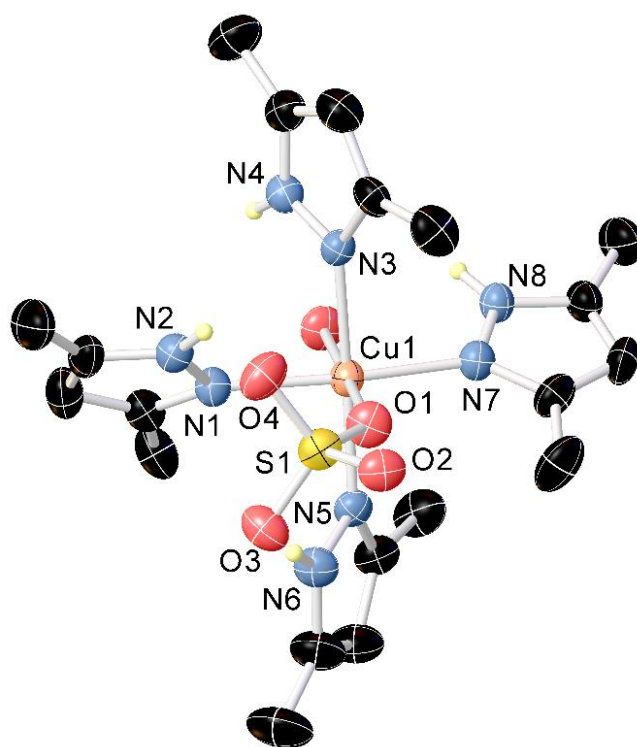


Рис. 13. Будова структурної одиниці супрамолекулярного ансамблю **K1**

До складу моноядерного асиметричного блоку входить чотири молекули монодентатно координованого ліганду 3,5-диметил-1*H*-піразолу та один сульфатний ліганд. Координаційна сфера центрального атома Cu1 складається з

чотирьох атомів нітрогену чотирьох піразольних лігандів та двох атомів кисню двох місткових сульфатних лігандів. Сульфат аніон координований через атом кисню та пов'язує два металічні центри у полімерному ланцюзі. Координаційне число центрального атома дорівнює 6 (N_4O_2) та є октаедричним ($4+2$). В аксіальних позиціях перебувають атоми кисню двох різних сульфатних лігандів. Різниця у довжинах аксіальних Cu–O та екваторіальних Cu–N зв'язків складає щонайменше 0,232 Å. Довжини зв'язків між центральним атомом та атомами нітрогену, які перебувають у екваторіальних позиціях, приблизно однакові у межах 2,026(6)– 2,052(6) Å. Атоми нітрогену N1, N3, N5 та N7 майже не виходять з екваторіальної площини (найбільший вихід атома з площини спостерігається для N1 та N3 атомів нітрогену та складає 0,078 Å). Вихід атома Cu1 з екваторіальної площини, утвореної чотирма атомами нітрогену складає 0,047 Å. Кути Cu–N–Cu є практично прямими в межах 88– 91,3°. Фрагмент полімерного ланцюга комплексу **K1** зображено на рис. 14.

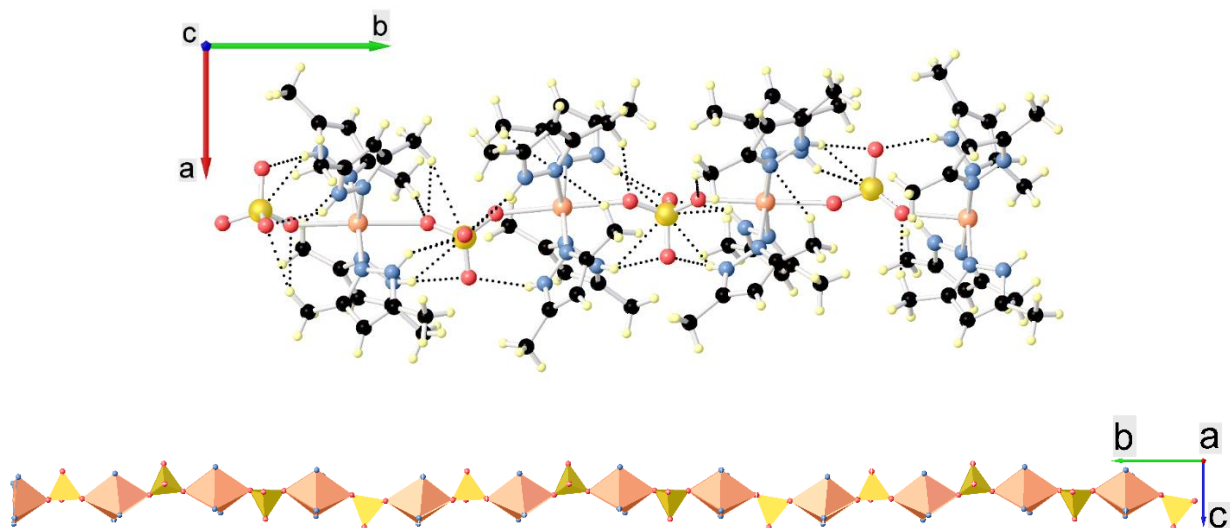


Рис. 14. Фрагмент ланцюга координаційного полімеру **K1** паралельно осі *b*.

Чорними пунктирними лініями зображені водневі зв'язки

Як видно з рисунку, сульфатний ліганд фактично обертається навколо осі *b*, при цьому спостерігається парне чергування напряму атомів кисню, які не виконують μ_2 -функцій. Елементарна комірка зображена на рис. 15.

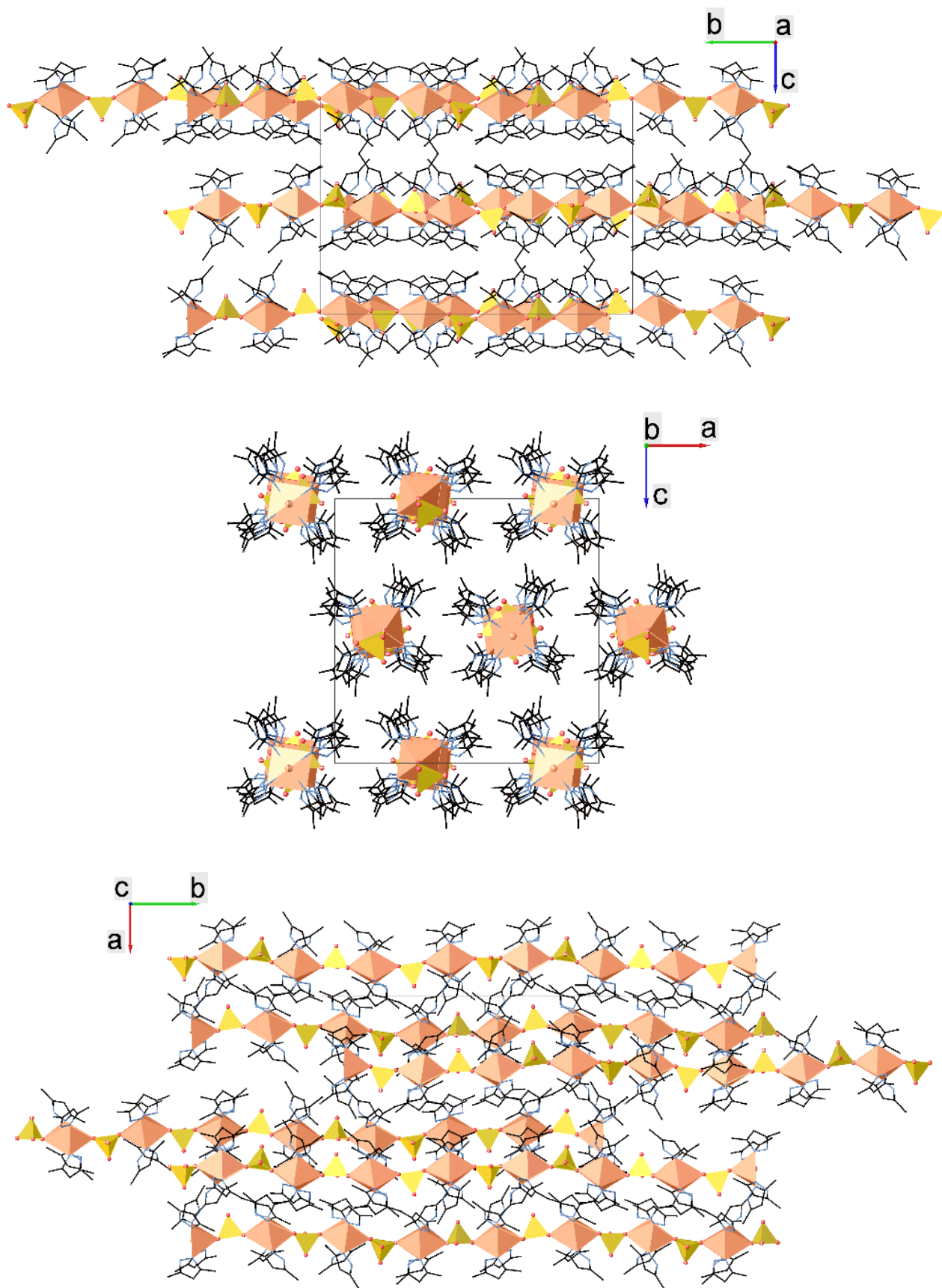


Рис. 15. Будова елементарної комірки **K1**
вздовж кристалографічних осей *abc*

Полімерний ланцюг стабілізується широкою системою водневих зв'язків, які формуються переважно за участі місткових сульфатних лігандів. У структурі **K1** наявні також слабкі внутрішньомолекулярні водневі контакти, у яких донором протону є $-CH_3$ група, наявна у 3 та 5 положеннях піразольного кільця, а акцептором протону є атом нітрогену сусідньої молекули піразольного ліганду, що безпосередньо пов'язаний із металічним центром. Геометричні параметри водневих зв'язків наведено у таблиці 7. Взаємодія між полімерними ланцюгами носить ван-дер-ваальсовий характер.

Таблиця 7

Геометричні параметри водневих зв'язків (Å, °) у комплексі **K1**

$D-H \cdots A$	$D-H$	$H \cdots A$	$D \cdots A$	$D-H \cdots A$
N2—H2 \cdots S1	0,86	2,81	3,293(5)	116,9
N2—H2 \cdots O4	0,86	2,08	2,792(7)	139,2
N4—H4 \cdots S4 ⁱ	0,86	2,63	3,278(6)	133,1
N4—H4 \cdots O14 ⁱ	0,86	2,51	3,005(8)	117,1
N4—H4 \cdots O16 ⁱ	0,86	2,03	2,837(7)	154,9
N6—H6 \cdots S1	0,86	2,78	3,514(7)	144,1
N6—H6 \cdots O1	0,86	2,48	2,926(9)	113,4
N6—H6 \cdots O3	0,86	2,04	2,889(8)	168,6
N8—H8 \cdots S4 ⁱ	0,86	2,78	3,551(6)	149,4
N8—H8 \cdots O14 ⁱ	0,86	2,26	2,780(8)	119,3
N8—H8 \cdots O15 ⁱ	0,86	2,28	3,120(8)	167,0
N10—H10 \cdots S1	0,86	2,71	3,255(6)	122,6
N10—H10 \cdots O2	0,86	2,61	3,017(8)	110,2
N10—H10 \cdots O3	0,86	2,12	2,868(7)	146,0
N12—H12 \cdots S1	0,86	2,72	3,484(6)	148,7
N12—H12 \cdots O2	0,86	2,30	2,807(8)	118,2
N12—H12 \cdots O4	0,86	2,12	2,950(8)	163,2
N14—H14 \cdots S2	0,86	2,77	3,295(6)	120,8
N14—H14 \cdots O8	0,86	2,10	2,833(7)	142,5
N16—H16 \cdots S2	0,86	2,75	3,484(6)	144,9
N16—H16 \cdots O5	0,86	2,43	2,889(8)	113,7
N16—H16 \cdots O7	0,86	2,04	2,895(8)	173,4
N18—H18 \cdots S2	0,86	2,78	3,528(6)	146,3
N18—H18 \cdots O6	0,86	2,39	2,866(9)	115,8
N18—H18 \cdots O8	0,86	2,14	2,989(7)	169,1

Продовження таблиці 7

N20—H20···S3	0,86	2,76	3,505(6)	146,3
N20—H20···O9	0,86	2,41	2,884(9)	115,2
N20—H20···O11	0,86	2,08	2,931(8)	170,4
N22—H22···S2	0,86	2,72	3,289(6)	124,8
N22—H22···O7	0,86	2,05	2,824 (7)	150,0
N24—H24···S3	0,86	2,84	3,281(6)	113,6
N24—H24···O12	0,86	2,16	2,840(8)	135,4
N26—H26···S4	0,86	2,78	3,503(6)	143,4
N26—H26···O13	0,86	2,47	2,907(7)	112,0
N26—H26···O16	0,86	2,02	2,877(8)	170,9
N28—H28···S4	0,86	2,76	3,261(6)	118,6
N28—H28···O15	0,86	2,07	2,804(7)	143,0
N30—H30···S3	0,86	2,80	3,557(7)	147,5
N30—H30···O10	0,86	2,31	2,818(8)	117,9
N30—H30···O12	0,86	2,24	3,083(8)	165,7
N32—H32···S3	0,86	2,76	3,279 (6)	120,1
N32—H32···O11	0,86	2,12	2,856(8)	143,9
C5—H5B···S4 ⁱ	0,96	3,01	3,863(9)	149,4
C5—H5B···O14 ⁱ	0,96	2,28	3,148(11)	149,4
C10—H10B···O1	0,96	2,64	3,105(11)	110,4
C15—H15B···O14 ⁱ	0,96	2,51	3,185(10)	127,2
C20—H20B···O1	0,96	2,23	3,145(10)	159,2
C30—H30B···O5	0,96	2,40	3,212(11)	142,1
C40—H40B···N11	0,96	2,70	3,386(11)	128,9
C40—H40C···O2	0,96	2,55	3,132(11)	119,2
C45—H45B···N19	0,96	2,69	3,436(11)	135,4
C50—H50A···O6	0,96	2,23	3,126(10)	154,3
C60—H60B···N19	0,96	2,52	3,302(11)	138,1
C65—H65B···O10	0,96	2,28	3,199(11)	160,4
C70—H70B···S3	0,96	2,93	3,847(9)	160,5
C70—H70B···O10	0,96	2,35	3,118(10)	136,5
C72—H72C···O13	0,96	2,62	3,185(12)	117,8
C72—H72C···N25	0,96	2,65	3,436(11)	139,7
C80—H80C···S4	0,96	3,02	3,926(8)	157,8
C80—H80C···O13	0,96	2,40	3,119(9)	131,7
Код симетрії: (i) x, y+1, z				

Полімерний ланцюг складається з n-ої кількості тетрамерних ланок $[\text{Cu}(\text{Hdmpz})_4\text{SO}_4]_n$, послідовність яких повторюється. У межах ланки відстані між атомами Cu є наступними: $\text{Cu}_1 \cdots \text{Cu}_2 = 7,0839(12) \text{ \AA}$, $\text{Cu}_2 \cdots \text{Cu}_3 = 7,0923(12) \text{ \AA}$,

$\text{Cu3}\cdots\text{Cu4} = 7,1557(12) \text{ \AA}$, $\text{Cu4}\cdots\text{Cu1}^2 = 7,1625(12) \text{ \AA}$. Торсійний кут Cu1-Cu2-Cu3-Cu4 складає $80,2(2)^\circ$, торсійний кут S1-S2-S3-S4 становить $97,8(2)^\circ$. Міжатомна відстань $\text{S}\cdots\text{S}$ перебуває у межах $7,166(2)\text{--}7,227(2) \text{ \AA}$. Торсійний кут $\text{O1-O2-O5-O6} = -33(5)^\circ$, $\text{O5-O6-O9-O10} = -28(7)^\circ$, $\text{O9-O10-O13-O14} = -53(3)^\circ$. У тетрамері всі піразольні кільця орієнтовані несиметрично. Так, площини піразольних кілець N1/N2/C1/C3/C4 (піразольний ліганд біля атома Cu1) та $\text{N9/N10/C21/C23/C24}$ (піразольний ліганд біля атома Cu2) розмішуються майже паралельно, але з невеликим відхиленням (під кутом $12,6(3)^\circ$). При цьому кут повороту складає $4,2(4)^\circ$, а кут згинання площини до площини – $13,2(4)^\circ$. У межах фрагменту $\text{Cu(Hdmpz)}_4\text{SO}_4$ пари площин піразольних кілець N1/N2/C1/C3/C4 , N7/N8/C16/C18/C19 та N3/N4/C6/C8/C9 , N5/N6/C11/C13/C14 розміщені не паралельно. Торсійні кути N2-N1-N7-N8 та N4-N3-N5-N6 складають $-109,1(6)^\circ$ та $-111,3(6)^\circ$ відповідно (рис. 16.).

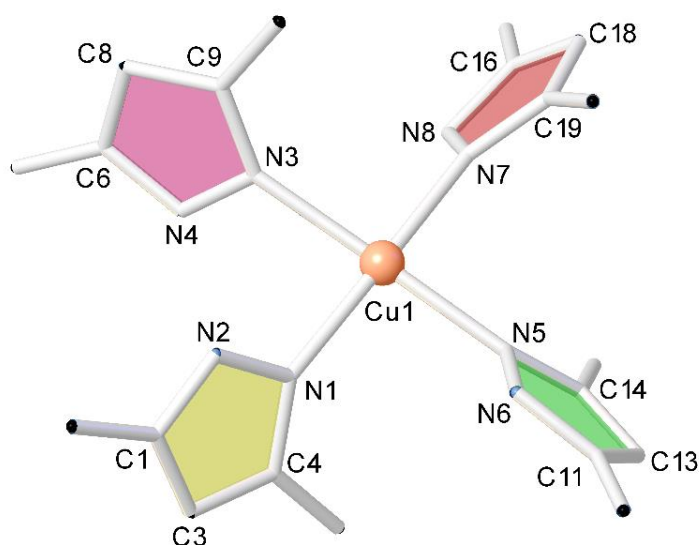


Рис. 16. Непаралельне розміщення площин піразольних кілець навколо Cu1 у фрагменті $\text{Cu(Hdmpz)}_4\text{SO}_4$

Аналіз поверхні Хіршфельда структурного фрагменту $\text{Cu(Hdmpz)}_4\text{SO}_4$ (рис. 17.) показав, що найбільшим внеском у загальну площу поверхні є контакти $\text{H}\cdots\text{H}$ ($74,7\%$), які зосереджені в центральній частині графіка відбитків пальців та формують фігуру у вигляді гострого вістря стріли.

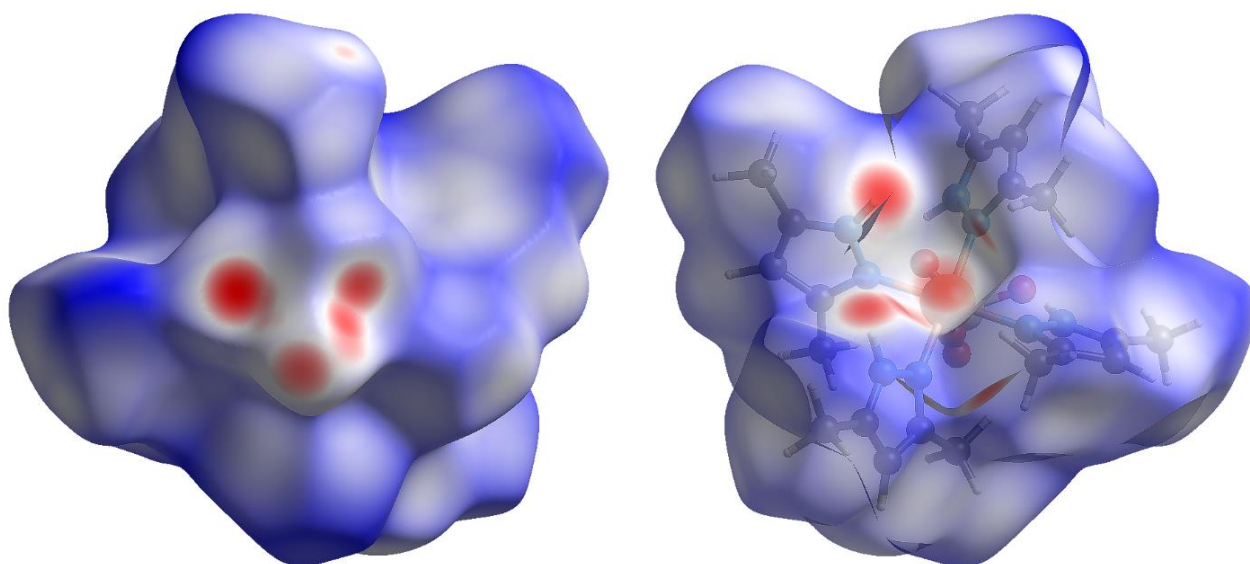


Рис. 17. Карта функції d_{norm} , нанесена на поверхню Хіршфельда структурного фрагменту $\text{Cu}(\text{Hdmpz})_4\text{SO}_4$

Внесок контактів $\text{H}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{H}$ складає 14,9%, $\text{H}\cdots\text{C}/\text{C}\cdots\text{H}$ 8,1%, $\text{Cu}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{Cu}$ 1,1%, $\text{H}\cdots\text{N}/\text{N}\cdots\text{H}$ 0,9% та $\text{N}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{N}$ 0,2%. Загальний внесок контактів за участі атома гідрогену ($\text{H}\cdots\text{всі}$) складає 86%, внесок контактів за участі атома О дорівнює 8,4%, $\text{C}\cdots\text{всі}$ – 4,5%, $\text{N}\cdots\text{всі}$ – 0,7%, $\text{Cu}\cdots\text{всі}$ – 0,5%. На рис. 18. зображено повний двовимірний графік та двовимірні графіки відбитків пальців для окремих взаємодій, а також карти з функцією d_{norm} , нанесеною на поверхню Хіршфельда для п'яти найбільш значних окремих взаємодій. Двовимірні графіки відбитків пальців сформовані з роздільною здатністю тривимірних поверхонь, які наносили на фіксовану кольорову шкалу (-0,5489 для червоного кольору та 1,8369 – для синього).

У межах одного полімерного ланцюга ідентифіковано багато коротких контактів за участі сульфатного ліганду, відстань яких не перевищує 2,5 Å. Ідентифіковані контакти є водневими зв'язками. Але також було знайдено кілька коротких контактів безпосередньо між сусідніми полімерними ланцюгами. У межах тетрамеру є чотири короткі $\text{H}\cdots\text{H}$ контакти – два контакти із довжиною 2,055 Å та ще два довжиною 2,088 Å. В утворенні двох контактів з довжинами 2,055 Å та 2,088 Å бере участь один піразольний ліганд, який координований до атома Cu1 .

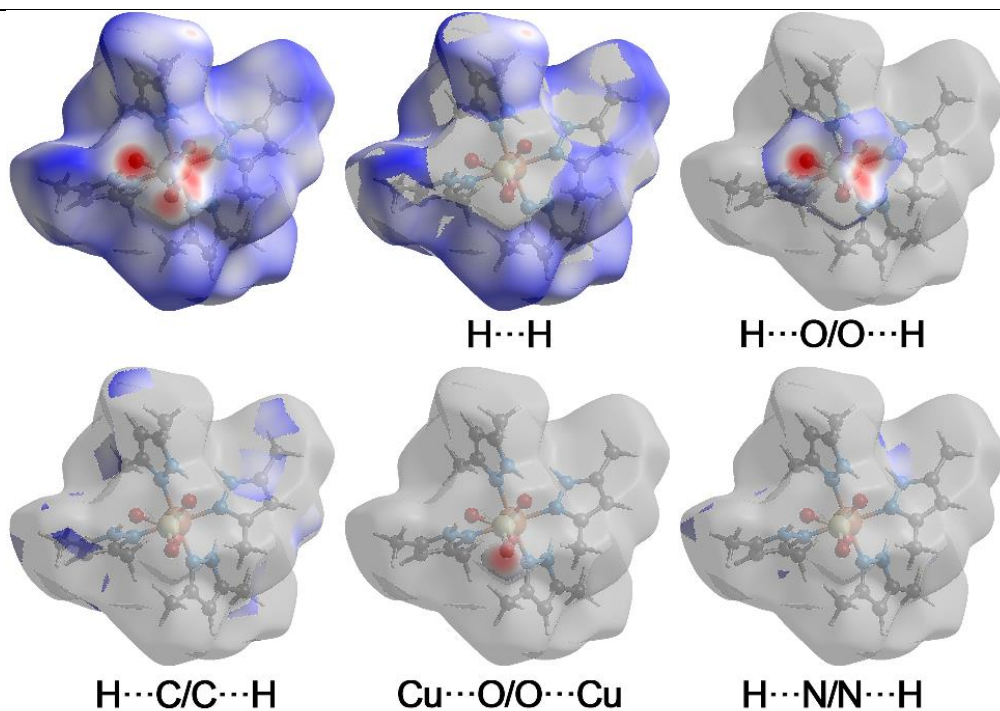
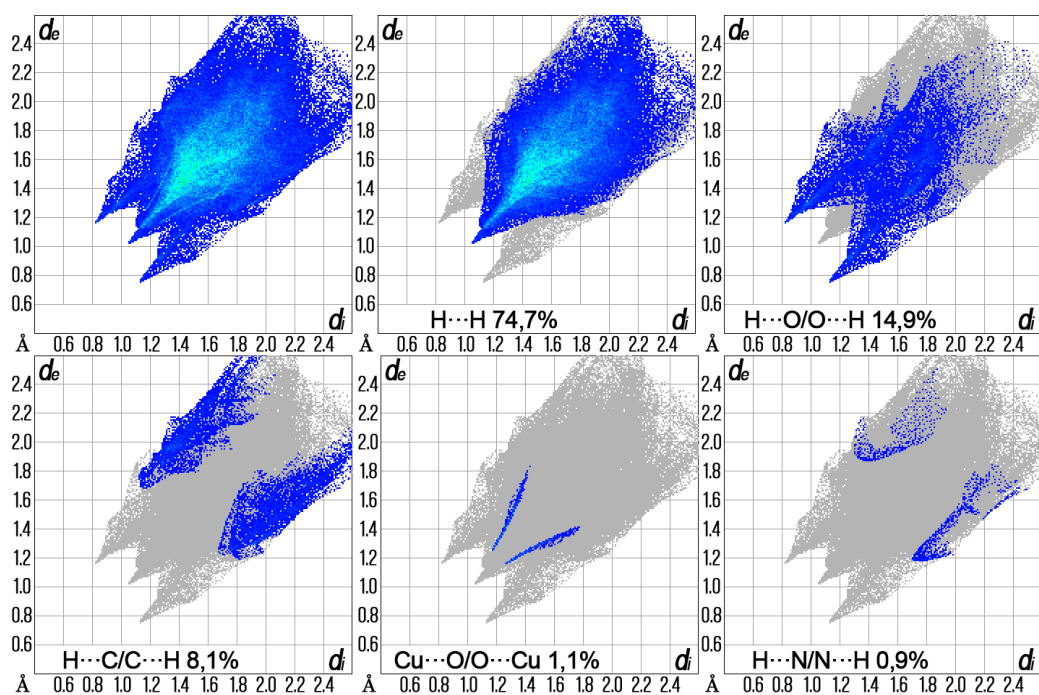


Рис. 18. 2D-графіки відбитків пальців та карти з функцією d_{norm} , нанесеною на поверхню Хіршфелда для вибраних взаємодій

Контакт $2,055 \text{ \AA}$ спостерігається між атомом гідрогену СН групи піразольного кільця (C3H3) та атомом гідрогену метильного замісника (C52H52C) молекули піразолу сусіднього полімерного ланцюга вздовж осі b . $\text{H}\cdots\text{H}$ контакт довжиною $2,088 \text{ \AA}$ між атомами гідрогену метильних груп ($\text{C2H2C}\cdots\text{H67BC67}$) простежується

між двома полімерними ланцюгами, розташованими паралельно один над одним по осі *c*. Другий короткий контакт $C52H52C \cdots H3C3$ (код симетрії не зазначено) довжиною 2,055 Å спостерігається між атомом гідрогену метильної групи всередині поверхні та атомом гідрогену СН групи піразольного кільця, що перебуває поза поверхнею Хіршфельда. Інший короткий контакт $H67V \cdots H2C$ довжиною 2,088 Å спостерігається між атомами гідрогену метильних замісників піразольного кільця двох сусідніх молекул піразольного ліганду по осі *c* в зворотному напрямі (рис. 19.).

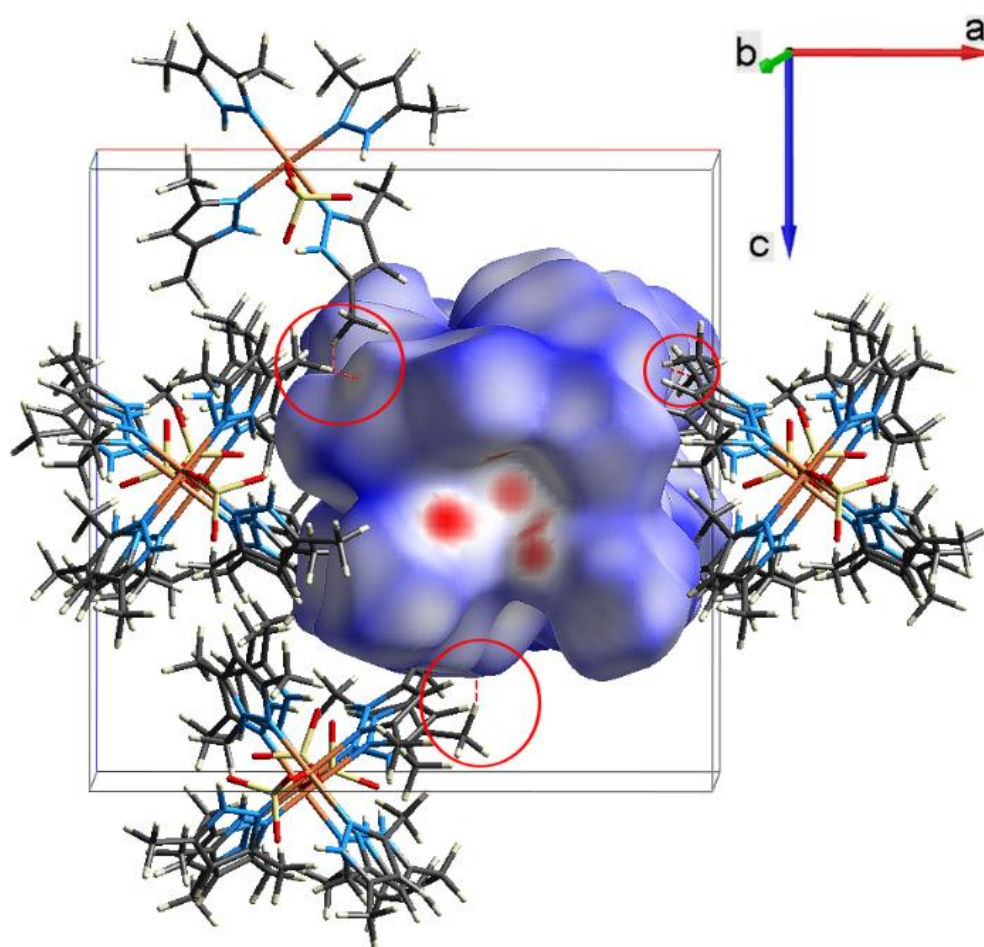


Рис. 19. Короткі контакти полімерного ланцюга у кристалічній структурі з ілюстрацією поверхні Хіршфельда (фіксована кольорова шкала від -0,5491 для синього кольору та 1,8745 для червоного). Короткі контакти показано червоними пунктирними лініями, а місця слабких коротких контактів на поверхні Хіршфельда – блідо-червоним кольором

Дослідження комплексу



Попередній аналіз сполуки проводили за допомогою ІЧ спектроскопії. ІЧ спектри комплексу **K2** та асиметричного піразольного ліганду наведено на рис. 20. Внаслідок координації відбувся зсув положення смуг поглинання, наприклад, N–H, C=O та C=N зв'язків. У спектрі зразку **K2** (спектр 1) смуги поглинання валентних коливань NH перебувають при 3200 см^{-1} , тоді як положення смуги поглинання $\nu(\text{C=O})$ складає 1710 см^{-1} (1725 см^{-1} у спектрі вільного ліганду). Смуга поглинання валентних коливань $\nu(\text{C=N})$ перебуває при 1570 см^{-1} у спектрі 1 (у спектрі вільного ліганду $\nu(\text{C=N})$ складає 1580 см^{-1}).

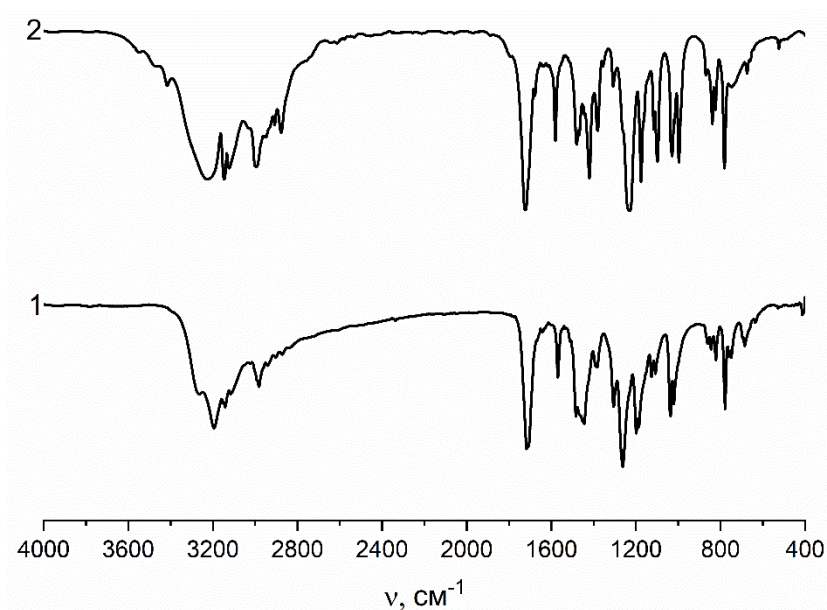


Рис. 20. ІЧ спектри зразку **K2** (1) та етил 5-метил-1H-піразол-3-карбоксилату (2)

Координаційна сполука $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\text{CH}_3\text{-Pz-COOC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$ являє собою біядерний циклічний комплекс. Біметалічний плоский чотиричленний цикл формується в результаті зв'язування двох металічних центрів (атоми Cu1 та Cu1^i , код симетрії: (i) 1–x, 1–y, 2–z) двома містковими атомами хлору Cl1 та Cl1^i . Загалом до складу комплексу входить дві молекули асиметричного піразольного ліганду – етил 5-метил-1H-піразол-3-карбоксилату, дві молекули розчинника – CH_3CN ,

а також чотири атоми хлору (два термінальні та два місткові). Молекулярну будову комплексу **K2** та фотографію кристалів зразку наведено на рис. 21.

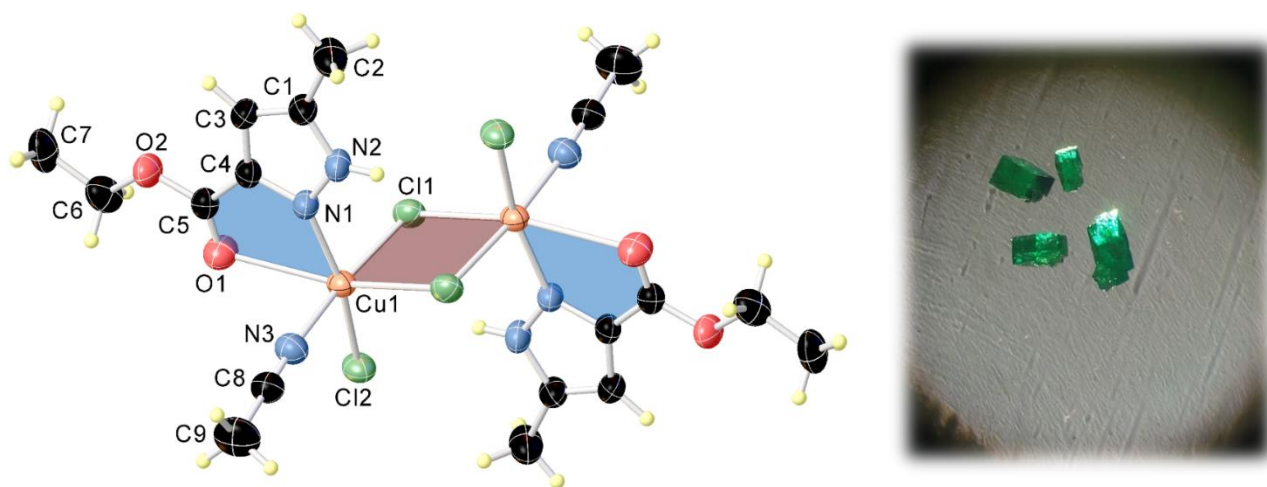


Рис. 21. Молекулярна будова $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-Cl})_2(\text{CH}_3\text{-Pz-COOCH}_2\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}]$ та фотографія кристалів комплексу

Координаційний поліедр обох атомів купруму є викривленим октаедром (4+2). Етил 5-метил-1*H*-піразол-3-карбоксилат координується бідентатно N1 атомом нітрогену ($\text{Cu1-N1} = 2,0181(19) \text{ \AA}$) та O1 атомом кисню бокового замісника ($\text{Cu1-O1} = 2,637(2) \text{ \AA}$). При цьому не відбувається депротонування NH групи піразольного кільця. Бідентатна координація піразольного ліганду призводить до формування практично плоского п'ятичленного хелатного циклу Cu1–N1–C4–C5–O1. Атоми циклу виходять з площини на невеликі значення (атом Cu1 виходить з площини Cu1/N1/C4/C5/O1 на $0,0221(8) \text{ \AA}$; атом N1 = на $-0,0406(14) \text{ \AA}$; C4 = $0,0326(15) \text{ \AA}$; C5 = $0,0030(18) \text{ \AA}$; O1 = $-0,0172(14) \text{ \AA}$). Площини Cu1/N1/C4/C5/O1 та Cu1/Cl1/Cu1'/Cl1' орієнтовані під кутом $88,81(5)^\circ$. В аксіальних позиціях перебувають атоми O1 та Cl1ⁱ, в екваторіальних – атоми Cl1, Cl2, N3 та N1. Варто підкреслити суттєвий вихід атомів з екваторіальних позицій. Вихід атома Cl1 з екваторіальної площини складає $0,1933(9) \text{ \AA}$, для Cl2 це значення складає $-0,1922(9) \text{ \AA}$, для N3 атома ця відстань = $0,2172(9) \text{ \AA}$, а для N1 = $-0,2183(10) \text{ \AA}$. При цьому кут N1–Cu1–Cl2 = $165,97(7) \text{ \AA}$, а кут N3–Cu1–Cl1 складає $171,82(7) \text{ \AA}$.

Молекулярна будова стабілізована водневими зв'язками N–H···Cl, геометричні параметри яких наведено в таблиці 8.

Таблиця 8

Геометричні параметри водневих зв'язків (Å, °) у комплексі **K2**

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
N2–H2···Cl1 ⁱ	0,86	2,6754(7)	3,280(2)	128,42(13)
N2–H2···Cl2 ⁱ	0,86	2,5362(6)	3,271(2)	143,95(14)
N2 ⁱ –H2 ⁱ ···Cl1	0,86	2,6754(7)	3,280(2)	128,42(13)
N2 ⁱ –H2 ⁱ ···Cl2	0,86	2,5362(6)	3,271(2)	143,95(14)
Код симетрії: (i) 1– <i>x</i> , 1– <i>y</i> , 2– <i>z</i>				

Атом нітрогену NH групи піразольного кільця виступає донором протону, а атом хлору – акцептором. Міжметалічна відстань в комплексі **K2** складає 3,8002(7) Å, при цьому відстань між μ_2 -Cl атомами = 3,5894(15) Å. В одній елементарній комірці перебуває дві молекули комплексу. Вздовж осі *a* молекули розміщуються симетрично одна за одною. Площини чотиричленних Cu1/Cl1/Cu1ⁱ/Cl1ⁱ циклів розташовуються перпендикулярно осі *b*, площини хелатних циклів – практично паралельно.

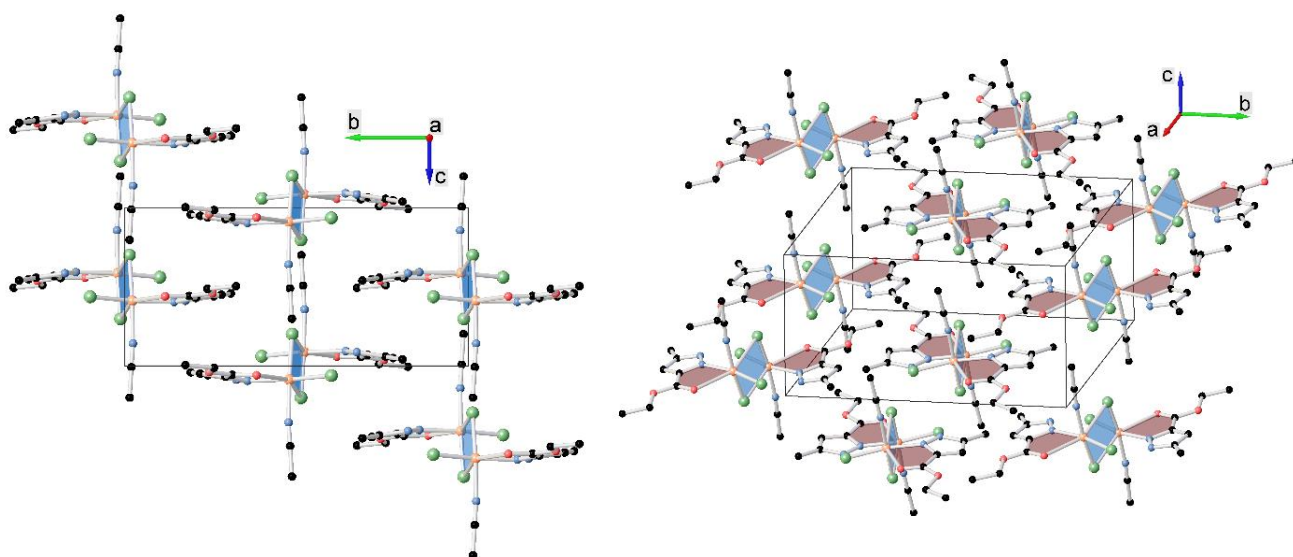


Рис. 22. Кристалічна структура
 $[Cu_2(\mu_2-Cl)_2(CH_3-Pz-COOCH_2CH_3)_2Cl_2 \cdot 2CH_3CN]$

Відстань між атомами міді двох сусідніх молекул вздовж осі *c* складає 7,6498(3) Å. Кристалічна структура зображена на рис. 22.

Було проведено порівняльний аналіз будови синтезованого комплексу **K2** з подібним біядерним комплексом, синтезованим на основі метил 5-метил-1*H*-піразол-3-карбоксилату [59]. Співставлення молекулярної будови вищезазначених сполук наведено на рис. 23.

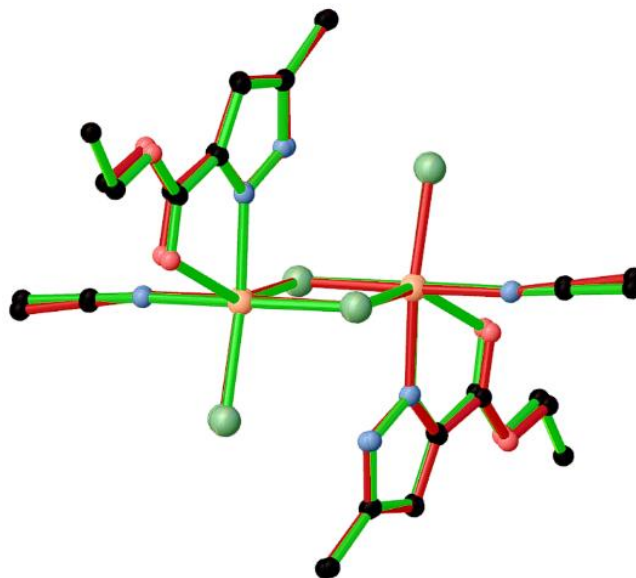


Рис. 23. Співставлення молекулярної будови **K2** (зелений колір) та подібного біядерного комплексу з метил 5-метил-1*H*-піразол-3-карбоксилатом (червоний колір)

Наявні несуттєві відмінності в геометричних параметрах. Так, наприклад, міжметалічна відстань відрізняється приблизно на 0,1 Å. Можна впевнено стверджувати, що незалежно від радикалу *R* у складноєфірній групі COOR, будь то метил або етил, молекулярна будова комплексу не змінюється. Площа молекулярної поверхні та молекулярний об'єм чотиричленного біметалічного циклу в обох комплексах практично однакові: 570,75 Å² і 436,46 Å³ у **K2** та 535,01 Å² і 410,06 Å³ у відомому з літератури біядерному комплексі. У кристалічній структурі молекули обох комплексів розміщені ідентично.

Аналіз поверхні Хіршфельда сполуки **K2** (рис. 24) показав, що найбільшим внеском у загальну площу молекулярної поверхні вносять контакти Н···Н (40%), які зосереджені в центральній ділянці графіка відбитків пальців.

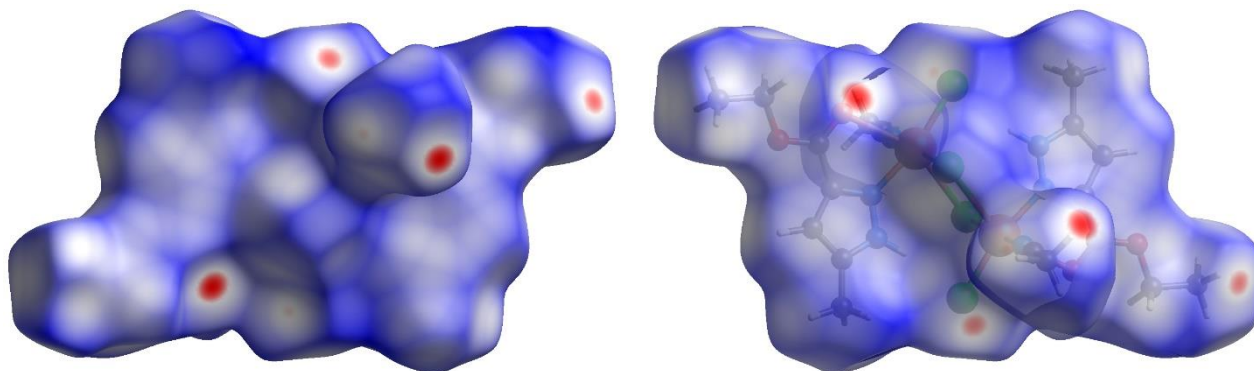


Рис. 24. Карта функції d_{norm} , нанесена на молекулярну поверхню Хіршфельда комплексу **K2**

Внесок контактів Н···Сl/Сl···Н складає 24,3%, Н···О/О···Н = 11,8%, Н···С/С···Н 9,2%, Н···N/N···Н 8,3%, С···С 2,9%, С···О/О···С 2,1%, С···N/N···С 0,8%, С···Сl/Сl···С 0,3%, О···N/N···О 0,3%, Сl···Сl 0,1%. Загальний внесок контактів за участі атома гідрогену (Н···всі) складає 63,2%, внесок контактів за участі атома Сl дорівнює 14,8%, С···всі – 9,6%, О···всі складає 7,4%, N···всі – 4,9%, Сu···всі складає дещо менше 0,1% (Сu···Н/Н···Сu). На рис. 25. зображено повний двовимірний графік та двовимірні графіки відбитків пальців для окремих взаємодій, а також карти з функцією d_{norm} , нанесеною на поверхню Хіршфельда для п'яти найбільш значних окремих взаємодій. Двовимірні графіки відбитків пальців сформовані з роздільною здатністю тривимірних поверхонь, які наносили на фіксовану кольорову шкалу (-0,1996 для червоного кольору та 1,1926 – для синього). Загалом ідентифіковано 12 коротких контактів, відстань яких перебуває в межах 2,340 – 2,799 Å. Найбільш короткими виявились дві пари міжмолекулярних С–Н···О контактів між атомами О1 складноєфірного замісника та атомом гідрогену метильної групи координованого ацетонітрилу. Короткими також є чотири міжмолекулярні контакти С–Н···Сl довжиною 2,685 Å, які наявні між

термінальними атомами хлору та атомами гідрогену етильної групи (атом гідрогену біля C7) складноєфірного замісника.

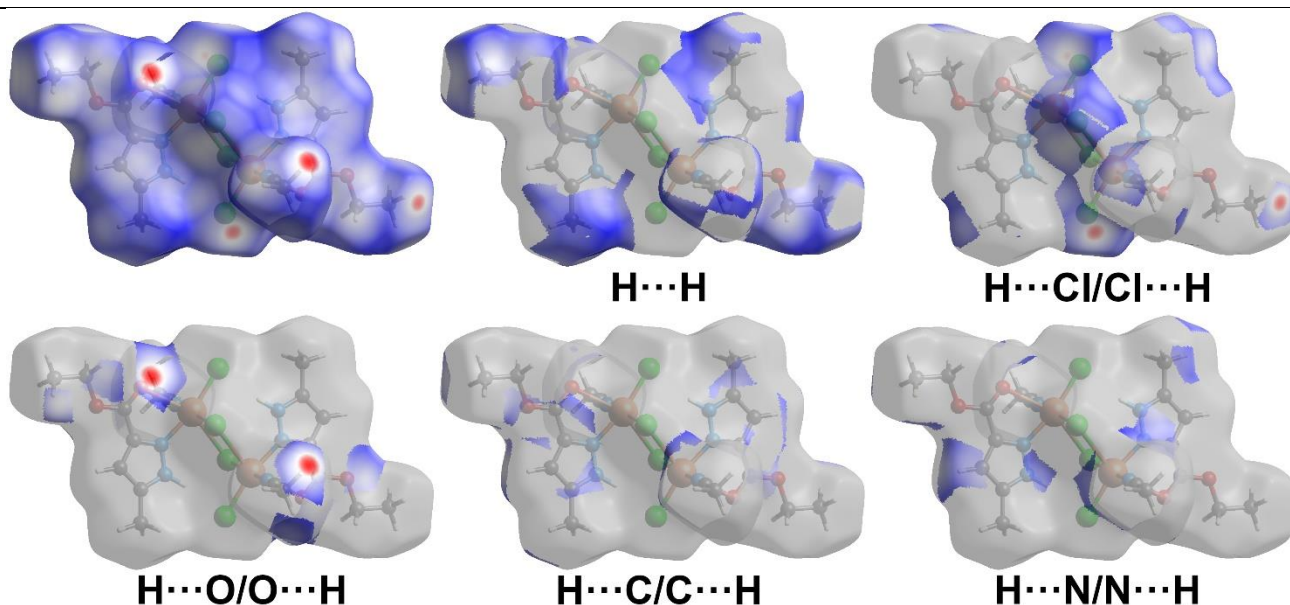
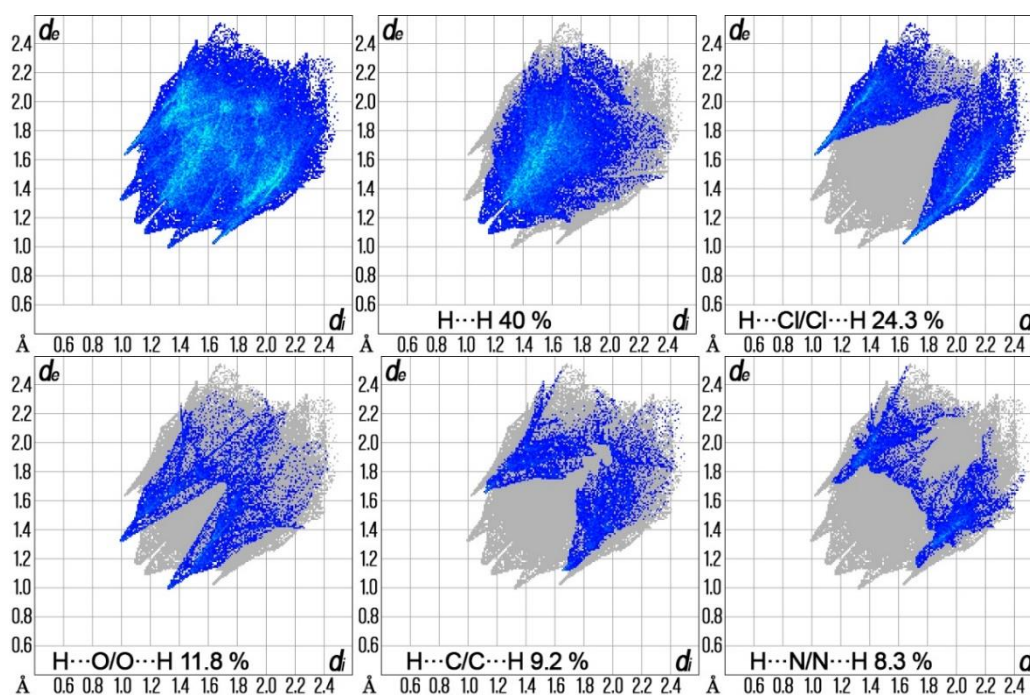


Рис. 25. 2D-графіки відбитків пальців та карти з функцією d_{norm} , нанесеною на поверхню Хіршфельда для вибраних взаємодій

Чотири міжмолекулярні C–H...Cl контакти з довжиною 2,799 Å спостерігаються між термінальними атомами хлору та атомами гідрогену -CH₃ групи ацетонітрилу.

ВИСНОВКИ

1. Доведено, що при одержанні сполук методом прямого синтезу, у результаті окисного розчинення порошку металічної міді у присутності купрум(II) сульфату в ацетонітрильному розчині ліганду 3,5-диметил-1*H*-піразолу, можливе утворення координаційних полімерів (**K1**). При цьому в одній реакційній системі утворюється декілька сполук, які відрізняються між собою формою та кольором кристалів.

2. Показано можливість донорних атомів у складі бокових замісників піразольного кільця координуватися атомом купруму, утворюючи при цьому хелатні цикли. Встановлено, що незалежно від органічного радикалу R у складноєфірній групі COOR замісника піразольного кільця етил 5-метил-1*H*-піразол-3-карбоксилату, будь то -CH₃ або -CH₂-CH₃, молекулярна будова комплексу не змінюється.

3. За результатами ІЧ спектроскопії встановлено спосіб координації піразольних лігандів у комплексних сполуках [Cu(Hdmpz)₄SO₄]_n (**K1**) та [Cu₂(μ₂-Cl)₂(CH₃-Pz-CO₂CH₂CH₃)₂Cl₂·2CH₃CN] (**K2**). За даними елементного (CHN) аналізу було встановлено їх хімічний склад, а молекулярну будову та кристалічну структуру досліджено за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

4. Доведено, що при зміні середовища проведення синтезу з водного на неводне (CH₃CN і CH₃OH) при однаковому мольному співвідношенні реагентів у системах 1Cu(SCN)₂ + 4Hdmpz + CH₃OH, 1CuSO₄·5H₂O + 4Hdmpz + CH₃CN, 1Cu(SCN)₂ + 4Hdmpz + CH₃CN утворюються продукти різного хімічного складу. У системах 4Cu(SCN)₂ + 1Hdmpz + Solvent при надлишку погано розчинного купрум(II) тіоціанату комплексоутворення не відбулося. Лише при використанні ацетонітрилу, за даними CHN аналізу та ІЧ спектроскопії, формуються піразольмісні продукти.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- 1) Swanson, H. E., McMurdie, H. F., Morris, M. C., Evans, E. H. National Bureau of Standards (US), *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns*, Monograph, **1970**, 8, 31.
- 2) Heine, J., Müller-Buschbaum, K. Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(24), 9232–9242. doi:10.1039/c3cs60232j
- 3) Zhao, J., Dong, W.-W., Wu, Y.-P., Wang, Y.-N., Wang, C., Li, D.-S., Zhang, Q.-C. Two (3,6)-connected porous metal–organic frameworks based on linear trinuclear $[\text{Co}_3(\text{COO})_6]$ and paddlewheel dinuclear $[\text{Cu}_2(\text{COO})_4]$ SBUs: gas adsorption, photocatalytic behaviour, and magnetic properties. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(13), 6962–6969. doi:10.1039/c4ta06537a
- 4) He, Y., Zhou, W., Qian, G., Chen, B. Methane storage in metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43(16), 5657–5678. doi:10.1039/c4cs00032c
- 5) Saha, D., Sen, R., Maity, T., Koner, S. Porous magnesium carboxylate framework: synthesis, X-ray crystal structure, gas adsorption property and heterogeneous catalytic aldol condensation reaction. *Dalton Trans.*, **2012**, 41(24), 7399–7408. doi:10.1039/c2dt00057a
- 6) Kreno, L. E., Leong, K., Farha, O. K., Allendorf, M., Van Duyne, R. P., Hupp, J. T. Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors. *Chem. Rev.*, **2012**, 112(2), 1105–1125. doi:10.1021/cr200324t
- 7). Dul, M. C., Pardo, E., Lescouëze, R., Journaux, Y., Ferrando-Soria, J., Ruiz-García, R., Cano, J., Julve, M., Lloret, F., Cangussu, D., Pereira, C.L.M., Stumpff, H.O. Pasán, J., RuizPérez, C., Supramolecular coordination chemistry of aromatic polyoxalamide ligands: A metallosupramolecular approach toward functional magnetic materials. *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254(19–20), 2281–2296.
- 8) Виноградов О. С. Синтез та будова μ_n -оксоцентрованих комплексів купруму з піразолами та аміноспиртами. Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – хімія (10 – природничі науки), Київський національний університет імені Тараса Шевченка: Україна, Київ, **2021**.

9) Давиденко Ю. М. Координаційні сполуки 3d-металів з нехелатуючими піразольними лігандами. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук, Київський національний університет імені Тараса Шевченка: Україна, Київ, **2011**.

10) Mondal, R., Basu, T., Sadhukhan, D., Chattopadhyay, T., Bhunia, M. kumar. Influence of Anion on the Coordination Mode of a Flexible Neutral Ligand in Zn(II) Complexes: From Discrete Zero-Dimensional to Infinite 1D Helical Chains, 2D Nanoporous Bilayer Networks, and 3D Interpenetrated Metal–Organic Frameworks. *Cryst. Growth Des.*, **2009**, 9(2), 1095–1105. doi:10.1021/cg800923g

11) Mahmoudi, G., Morsali, A. Counter-ion influence on the coordination mode of the 2,5-bis(4-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole (bpo) ligand in mercury(ii) coordination polymers, [Hg(bpo)_nX₂]: X = I⁻, Br⁻, SCN⁻, N₃⁻ and NO₂⁻; spectroscopic, thermal, fluorescence and structural studies. *CrystEngComm*, **2007** 9(11), 1062–1072. doi:10.1039/b707228g

12) Kwak, H., Lee, S. H., Kim, S. H., Lee, Y. M., Lee, E. Y., Park, B. K., Kim, E. Y., Kim, C., Kim, S.-J., Kim, Y. Construction of Zn^{II} Compounds with a Chelating 2,2'-Dipyridylamine (Hdpa) Ligand: Anion Effect and Catalytic Activities. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 3, 408–415. doi:10.1002/ejic.200700823

13) Balić, T., Popović, Z., Marković, B. Anion influence on polymerization of Cd(II) picolinamide complexes. *Inorg.Chim.Acta*, **2018**, 478, 32–43.

14) Inoue, M., Kishita, M., Kubo, M. Magnetic Moments of Dichloro(1,2,4-triazole)copper(II) and Related Copper(II) Compounds. *Inor. Chem.*, **1965**, 4(5), 626–628. doi:10.1021/ic50027a006

15) Mihailov, M. H., Mihailova, V. T., Khalkin, V. A. (1974). A correlation between the overall stability constants of metal complexes—VI. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1974**, 36(1), 141–144. doi:10.1016/0022-1902(74)80672-x

16) Nicholls, D., Warburton, B. A. Copper(II) complexes of pyrazoles. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1971**, 33(4), 1041–1045. doi:10.1016/0022-1902(71)80172-0

17) Reedijk, J. Pyrazoles and Imidazoles as ligands. Part III: Coordination compounds containing 3(5)-methylpyrazole and metal(II) salts. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **2010**, 89(6), 605–618. doi:10.1002/recl.19700890607

18) Reedijk, J. Pyrazoles and imidazoles as ligands. Part IV. Ligand-field spectra of tetragonal coordination compounds containing the ligand 3(5)-methylpyrazole. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **2010**, 89(9), 993–1016. doi:10.1002/recl.19700890917

19) Reedijk, J. Pyrazoles and imidazoles as ligands. Part V : Infrared and Raman spectra of 3(5)-methylpyrazole coordinated to metal(II) ions. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1971**, 90(2), 117–136. doi:10.1002/recl.19710900202

20) Reedijk, J., Smit, J. A. Pyrazoles and imidazoles as ligands. Part XIII. Transition-metal(II) nitrates and isothiocyanates coordinated by pyrazole and 3(5)-methylpyrazole: (Short Communication). *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **2010**, 90(10), 1135–1140.

21) Reedijk, J., Windhorst, J. C. A., van Ham, N. H. M., Groeneveld, W. L. Pyrazoles and imidazoles as ligands. Part IX: Some adducts formed between Cu(II) salts and substituted pyrazoles. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **2010**, 90(3), 234–251.

22) Singh, C. B., Satpathy, S., Sahoo, B. 3,5-Dimethyl pyrazolato metal complexes of cobalt(II), nickel(II) and copper(I). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1973**, 35(11), 3947–3950.

23) Ten Hoedt, R. W. M., Hulsbergen, F. B., Verschoor, G. C., Reedijk, J. Copper-assisted addition of 3(5)-methylpyrazole to acetaldehyde. Synthesis, structure, and magnetism of a unique tetranuclear copper(II) compound: bis[μ-[1-(1-ethanoyl)-5-methylpyrazolato-N₂,O]]-tetrakis[μ-[3(5)-methylpyrazolato-N₁,N₂]]-bis(nitrato)tetracopper(II). *Inorg. Chem.*, **1982**, 21(6), 2369–2373.

24) Wang, S.-Q., Jian, F.-F. Crystal structure of aquabis(3,5-dimethylpyrazolyl)copper(II) sulfate hydrate, [Cu(H₂O)(C₅H₈N₂)₂][SO₄] · 2H₂O. *Z. Kristallogr. NCS*, **2010**, 225, 683–684. 10.1524/ncrs.2010.0299

25) Maspero, A. Synthesis and characterisation of new polynuclear copper(I) pyrazolate complexes and their catalytic activity in the cyclopropanation of olefins. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 672, 123–129.

26) Santini, C., Pellei, M., Gandin, V., Porchia, M., Tisato, F., Marzano, C. Advances in Copper Complexes as Anticancer Agents. *Chem. Rev.*, **2013**, 114, 815–862.

27) Kupcewicz, B., Sobiesiak, K., Malinowska, K., Koprowska, K., Czyz, M., Keppler, B., Budzisz, E., Copper(II) complexes with derivatives of pyrazole as potential antioxidant enzyme mimics. *Med. Chem. Res.* **2012**, 22, 2395–2402.

28) Buchner, E. Einwirkung von Diazoessigäther auf die Aether ungesättigter Säuren. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1889**, 22, 842–847.

29) Gogoi, A., Nashre-ul-Islam, S. M., Frontera, A., Bhattacharyya, M. K. Supramolecular Association in Cu(II) and Co(II) Coordination Complexes of 3,5-Dimethylpyrazole: Experimental and Theoretical Studies. *Inorg. Chim. Acta.*, **2019**, 484, 133–141.

30) Pervukhina, N. V., Podberezskaya, N.V., Lavrenova, L.G., Larionov, S.V. Bakakin, V.V. Zhurnal Strukturnoi Khimii, **1986**, 27, 110-3. CCDC – FAYTOO.

31) Kapon, M., Reisner, G. M. Space-group changes – revised structures of seven compounds. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1990**, 46(3), 349–350. doi:10.1107/s0108270189007547

32) Chen, X.-Y., Shen, W.-Z., Cheng, P., Yan, S.-P., Liao, D.-Z., Jiang, Z.-H. Molecular and Low-dimensional Coordination Compounds of Copper(II) and 3, 5-Dimethylpyrazole— Synthesis, Crystal Structure, and Properties. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2003**, 629(4), 697–702. doi:10.1002/zaac.200390118

33) Pettinari, C., Marchetti, F., Orbisaglia, S., Palmucci, J., Pettinari, R., Di Nicola, C., Skelton, B. W. White, A. H. Synthesis, Characterization, and Crystal Structures of Scorpionate Complexes with the Hydrotris[3-(2'-thienyl)pyrazol-1-yl]borate Ligand. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 3, 546–558. doi:10.1002/ejic.201301153

34) Corrochano-Monsalve, M., González-Murua, C., Bozal-Leorri, A., Lezama, L., Artetxe, B. Mechanism of action of nitrification inhibitors based on dimethylpyrazole: A matter of chelation. *Sci. Total Environ.*, **2020**, 141885.

35) Van Albada, G. A., van der Horst, M. G., Mutikainen, I., Turpeinen, U., Reedijk, J. New 3,5-dimethylpyrazole copper(II) compounds with a variety of hydrogen bonds, synthesized by using a dehydrating agent: Synthesis, characterization, structures and intermolecular interactions. *Inorg. Chim. Acta.*, **2008**, 361(12-13), 3380–3387. doi:10.1016/j.ica.2008.02.007

- 36) Kumar, V., Kundu, A., Singh, M., Ramanujachary, K. V., Ramanan, A. Design of non-molecular coordination solids from aqueous solution: $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}_n\text{X}(\text{H}_2\text{O})]$, where $\text{X}=\text{SO}_4$, Cl or H_2O and $\text{L}=\text{pyrazole}$, imidazole or glutamic acid and $n=1$ or 4 . *J. Chem. Sci.*, **2014**, 126(5), 1433–1442. doi:10.1007/s12039-014-0678-9
- 37) Zerguini, A. L., Cherouana, A., Duparc, V. H., Schaper, F. Synthesis, crystal structure and Chan-Evans-Lam C-N cross coupling catalysis of monohydrated tetrapyrazole sulfato copper(II). *Inorg. Chem. Commun.*, **2018**, doi:10.1016/j.inoche.2018.10.016
- 38) Denisova T.O., Amel'chenkova E.V., Pruss I.V., Dobrokhotova Zh.V., Fialkovskii O.P., Nefedov S.E. Copper(II) trimethylacetate complexes with 3,5-dimethylpyrazole. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2006**. T. 51. № 7. C. 1020–1064.
- 39) Song, Ge, Sun, Qiao, Hou, Ya-Nan, Zhan, Rui, Wei, Dong-Ming, Shi, Zhan, Xing, Yong-Heng. Synthesis, structure and quantum chemistry study of the 4-Iodopyrazole copper complexes. *Chin. J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2013**, 29(10) 2150–2156. Ccdc – QITCAZ.
- 40) Vincent, C. J., Giles, I. D., Deschamps, J.R. Two Cu^{II} complexes of 3,4,5-tri-methyl-1H-pyrazole. *Acta Crystallogr., Sect. E: Crystallogr. Commun.*, **2018**, 74, 357. DOI: 10.1107/S2056989018002359
- 41) Stibrany, R. T., Potenza, J.A. CCDC 631853: Experimental Crystal Structure Determination, **2007**, DOI: 10.5517/ccp6hcq
- 42) Ardizzoia, G. A., Brenna, S., Durini, S., Therrien, B., Trentin, I. The Goldilocks principle in action: synthesis and structural characterization of a novel $\{\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_4\}$ cubane stabilized by monodentate ligands. *Dalton Trans.*, **2013**, 42(34), 12265. doi:10.1039/c3dt51017d
- 43) Shen, W.-Z., Yi, L., Cheng, P., Yan, S.-P., Liao, D.-Z., Jiang, Z.-H. Synthesis of a series of copper(II)-pyrazolyl complexes in different solvents and anions. *Inorg. Chem. Commun.*, **2014**, 7(7), 819–822. doi:10.1016/j.inoche.2004.04.008
- 44) Pervukhina, N.B., Podberezskaya, N.B., Lavreneva, L.G. *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, **1995**, 36, 157. CCDC – YUXSEP.

45) Giles, I. D., DePriest, J. C., Deschamps, J. R. Effect of substitution and the counterion on the structural and spectroscopic properties of CuII complexes of methylated pyrazoles. *J. Coord. Chem.*, **2015**, 68(20), 3611–3635.

46) Nguyen Dinh Phung, Tedenac, J.-C., Maurin, M. Stéréochimie du Ni(II) et du Cu(II) dans les sulfates et fluoroberyllates complexes d'imidazole et de pyrazole. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1976**, 38(12), 2316–2317. doi:10.1016/0022-1902(76)80222-9

47) V.M. Agre, I.A. Krol, V.K. Trunov, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **1977**, 235, 341.

48) Małecka, M., Grabowski, M. J., Olszak, T. A., Kostka, K., Strawiak, M. Investigations of Complexes of Copper(II) Chloride with Phenylpyrazoles. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1998**, 54(12), 1770–1773. doi:10.1107/s0108270198008786

49) Agre, V. M., Krol, I. A., Trunov, V. K., Dziomko, V. M. Ivanov, O. V. *Koordinatsionnaia khimiia*, **1979**, 5, 1413.

50) He, H., Sykes, A. G. Di- μ -methoxido- κ^4 O:O-bis[bis(3-methyl-5-phenyl-1H-pyrazole- κ N²)copper(II)] bis(perchlorate). *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, **2007**, 63(10), m2448–m2448. doi:10.1107/s1600536807042079

51) Angaroni, M. A., Ardizzoia, G. A., Beringhelli, T., D'Alfonso, G., La Monica, G., Masciocchi, N., Moret, M. Synthesis and characterization of copper(I)-pyrazole complexes. X-Ray crystal structure of [Cu(pzH)₂Cl]₂ and NMR investigation of the fluxional behaviour of [Cu(pzH)₂(CO)Cl]. *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 363(3), 409–418. doi:10.1016/0022-328x(89)87128-1

52) Giles, I. D., DePriest, J. C., Deschamps, J. R. Effect of substitution and the counterion on the structural and spectroscopic properties of CuII complexes of methylated pyrazoles. *J. Coord. Chem.*, **2015**, 68(20), 3611–3635.

53) Keij, F. S., Haasnoot, J. G., Oosterling, A. J., Reedijk, J., O'Connor, C. J., Zhang, J. H., Spek, A. L. A pyrazole ligand yielding both chloro-bridged dinuclear and tetranuclear copper(II) compounds. The crystal and molecular structure of bis[μ -chloro-chloro(3,4-dimethyl-5-phenylpyrazole) (4,5-dimethyl-3-phenylpyrazole)copper(II)] and

of $(\mu_4\text{-oxo})\text{hexakis}(\mu\text{-chloro})\text{tetrakis}(3,4\text{-dimethyl-5-phenylpyrazole})\text{tetracopper(II)}$. *Inorg. Chim. Acta*, **1991**, 181(2), 185–193. doi:10.1016/s0020-1693(00)86809-7

54) Feng, C., Zhang, D., Chu, Z.-J., Zhao, H. Dimeric complexes of transition metal based on azole nucleating ligands involving hydrogen bonding interactions. *Polyhedron*, **2016**, 115, 288–296. doi:10.1016/j.poly.2016.05.009

55) Mezei, G., Raptis, R. G. Effect of pyrazole-substitution on the structure and nuclearity of Cu(II)-pyrazolato complexes. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357(11), 3279–3288.

56) Chandrasekhar, V., Kingsley, S., Vij, A., Lam, K. C., Rheingold, A. L. Formation of a Tetranuclear Copper (II) Cluster Assembled by Metal-Assisted Hydrolysis and Desulfurization of Bis(3,5-dimethylpyrazolyl)methylphosphine Sulfide, $\text{MeP(S)}(3,5\text{-Me}_2\text{Pz})_2^\#$. *Inorg. Chem.*, **2000**, 39(15), 3238–3242. doi:10.1021/ic991255k

57) Wan-Ren Zhu, Shu-Hing Ding, Jia-Gui Li, Yuan Chen, Guo-Cong Liu, Yu-Lin Zhu, Zhao-Yu Huang, *Jiegou Huaxue*, **2011**, 30, 1101.

58) Soltani, B., Sadr, M. H., Engle, J. T., Ziegler, C. J., Joo, S. W., Hanifehpour, Y. Synthesis and structural characterization of three dinuclear Copper(II) complexes incorporating pyrazolyl-derived ligands. *Transition Met. Chem.*, **2012**, 37(8), 687–694. doi:10.1007/s11243-012-9639-7

59) Arnold L. Rheingold CCDC 869805 (UMUXEI): Experimental Crystal Structure Determination, **2021**, DOI: 10.5517/ccdc.csd.ccy637g

60) Shakirova, O. G., Lavrenova, L. G., Kuratieva, N. V., Naumov, D. Y., Bogomyakov, A. S., Sheludyakova, L. A., Mikhailovskaya, T. F., Vasilevsky, S. F. Syntheses, structures, and properties of the Co(II), Ni(II), and Cu(II) complexes with 5-carboxy- and 5-methoxycarbonylpyrazoles. *Russ. J. Coord. Chem.*, **2012**, 38(8), 552–559. doi:10.1134/s107032841207010x

61) Kusakiewicz-Dawid, A., Porada, M., Dziuk, B., Siodłak, D. Annular Tautomerism of 3(5)-Disubstituted-1H-pyrazoles with Ester and Amide Groups. *Molecules*, **2019**, 24(14), 2632. doi:10.3390/molecules24142632

62) Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: *Монография*. Пер. с англ. к. х. н. Христенко Л. В., под ред. д. х. н. проф. Пентина Ю. А. — М.: Мир, **1991**. — 536 с.

63) Інфрачервона та електронна спектроскопія неорганічних і координаційних сполук / Зуб В. Я., Амірханов В. М. //ВПЦ «Київський університет», **2012**. 271 с.

64) 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, 339–341.

65) Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, 71, 3–8.

66) Sheldrick, G. M. SHELXT– Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* **2015**, 71, 3–8.

67) Turner, M. J., McKinnon, J. J., Wolff, S. K., Grimwood, D. J., Spackman, P. R., Jayatilaka, D., Spackman, M. A. *CrystalExplorer17*. University of Western Australia, **2017**. crystalexplorer.scb.uwa.edu.au/.

ДОДАТКИ

Додаток А

Кристалографічні параметри та умови проведення
рентгеноструктурного аналізу комплексу **K1**

<p><i>Crystal data</i> $C_{80}H_{129}Cu_4N_{32}O_{16}S_4$ $M_r = 2177.54$ Orthorhombic, $Pna2_1$ $a = 19.3656 (6) \text{ \AA}$ $b = 28.4032 (6) \text{ \AA}$ $c = 19.3456 (5) \text{ \AA}$ $V = 10641.0 (5) \text{ \AA}^3$ $Z = 4$ $F(000) = 4564$</p>	<p>$D_x = 1.359 \text{ Mg m}^{-3}$ Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ Cell parameters from 24752 reflections $\theta = 2.1\text{--}24.0^\circ$ $\mu = 0.94 \text{ mm}^{-1}$ $T = 293 \text{ K}$ Prism, clear intense blue $0.35 \times 0.25 \times 0.25 \text{ mm}$</p>
<p><i>Data collection</i> Xcalibur, Eos diffractometer Radiation source: fine-focus sealed X-ray tube, Enhance (Mo) X-ray Source Graphite monochromator Detector resolution: $16.1593 \text{ pixels mm}^{-1}$ ω scans</p>	<p>Absorption correction: multi-scan CrysAlis PRO 1.171.41.104a (Rigaku Oxford Diffraction, 2021) Empirical absorption correction using spherical harmonics, implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm. $T_{\min} = 0.907$, $T_{\max} = 1.000$ 111601 measured reflections 19233 independent reflections 13678 reflections with $I > 2\sigma(I)$ $R_{\text{int}} = 0.060$ $\theta_{\max} = 26.4^\circ$, $\theta_{\min} = 1.8^\circ$ $h = -24 \rightarrow 24$ $k = -35 \rightarrow 35$ $l = -20 \rightarrow 24$</p>
<p><i>Refinement</i> Refinement on F^2 Least-squares matrix: full $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.049$ $wR(F^2) = 0.121$ $S = 1.03$ 19233 reflections 1234 parameters 1 restraint Primary atom site location: dual</p>	<p>Hydrogen site location: mixed H-atom parameters constrained $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.052P)^2 + 5.449P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$ $\Delta\rho_{\max} = 1.16 \text{ e \AA}^{-3}$ $\Delta\rho_{\min} = -0.28 \text{ e \AA}^{-3}$ Absolute structure: Refined as an inversion twin. Absolute structure parameter: 0.521 (15)</p>

Кристалографічні параметри та умови проведення
рентгеноструктурного аналізу комплексу **K2**

<p><i>Crystal data</i> $C_{18}H_{26}Cl_4Cu_2N_6O_4$ $M_r = 659.33$ Monoclinic, $P2_1/c$ $a = 11.3934 (4) \text{ \AA}$ $b = 15.9822 (5) \text{ \AA}$ $c = 7.6498 (3) \text{ \AA}$ $\beta = 106.226 (4)^\circ$</p>	<p>$V = 1337.48 (9) \text{ \AA}^3$ $Z = 2$ $F(000) = 668$ $D_x = 1.637 \text{ Mg m}^{-3}$ Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $\mu = 2.03 \text{ mm}^{-1}$ $T = 293 \text{ K}$</p>
<p><i>Data collection</i> 9132 measured reflections 3062 independent reflections 2380 reflections with $I > 2\sigma(I)$ $R_{\text{int}} = 0.029$</p>	<p>$\theta_{\text{max}} = 28.3^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 1.9^\circ$ $h = -14 \rightarrow 14$ $k = -18 \rightarrow 21$ $l = -9 \rightarrow 9$</p>
<p><i>Refinement</i> Refinement on F^2 Least-squares matrix: full $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.036$ $wR(F^2) = 0.083$ $S = 1.04$ 3062 reflections 157 parameters 0 restraints</p>	<p>Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites H-atom parameters constrained $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0338P)^2 + 0.2567P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.30 \text{ e \AA}^{-3}$ $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.34 \text{ e \AA}^{-3}$</p>

Значення довжин зв'язків та величини валентних кутів у структурі **K1**

Cu1—O1	2.288 (4)	N9—N10	1.359 (7)	C16—C17	1.496 (11)
Cu1—O14 ⁱ	2.438 (4)	N9—C24	1.335 (9)	C16—C18	1.374 (10)
Cu1—N1	2.037 (6)	N10—C21	1.326 (9)	C18—C19	1.381 (11)
Cu1—N3	2.052 (6)	N11—N12	1.347 (8)	C19—C20	1.509 (10)
Cu1—N5	2.032 (6)	N11—C29	1.338 (9)	C21—C22	1.497 (10)
Cu1—N7	2.026 (6)	N12—C26	1.354 (10)	C21—C23	1.362 (10)
Cu2—O2	2.395 (4)	N13—N14	1.346 (8)	C23—C24	1.406 (10)
Cu2—O5	2.342 (4)	N13—C34	1.346 (9)	C24—C25	1.483 (9)
Cu2—N9	2.032 (6)	N14—C31	1.323 (9)	C26—C27	1.508 (12)
Cu2—N11	2.039 (6)	N15—N16	1.360 (8)	C26—C28	1.365 (11)
Cu2—N13	2.033 (6)	N15—C39	1.333 (9)	C28—C29	1.393 (11)
Cu2—N15	2.028 (6)	N16—C36	1.324 (10)	C29—C30	1.501 (11)
Cu3—O6	2.368 (4)	N17—N18	1.340 (7)	C31—C32	1.502 (11)
Cu3—O9	2.341 (4)	N17—C44	1.342 (9)	C31—C33	1.371 (11)
Cu3—N17	2.041 (6)	N18—C41	1.329 (9)	C33—C34	1.400 (11)
Cu3—N19	2.045 (6)	N19—N20	1.357 (8)	C34—C35	1.487 (10)
Cu3—N21	2.041 (6)	N19—C49	1.313 (9)	C36—C37	1.512 (11)
Cu3—N23	2.058 (6)	N20—C46	1.320 (9)	C36—C38	1.380 (12)
Cu4—O10	2.437 (4)	N21—N22	1.358 (7)	C38—C39	1.388 (11)
Cu4—O13	2.339 (4)	N21—C54	1.342 (9)	C39—C40	1.478 (11)
Cu4—N25	2.015 (6)	N22—C51	1.315 (10)	C41—C42	1.500 (11)
Cu4—N27	2.044 (6)	N23—N24	1.346 (8)	C41—C43	1.367 (10)
Cu4—N29	2.033 (6)	N23—C59	1.325 (10)	C43—C44	1.394 (10)
Cu4—N31	2.031 (6)	N24—C56	1.343 (10)	C44—C45	1.502 (10)
S1—O1	1.470 (5)	N25—N26	1.347 (8)	C46—C47	1.501 (10)
S1—O2	1.466 (5)	N25—C64	1.352 (9)	C46—C48	1.369 (11)
S1—O3	1.477 (6)	N26—C61	1.340 (9)	C48—C49	1.385 (11)
S1—O4	1.460 (5)	N27—N28	1.373 (8)	C49—C50	1.497 (10)
S2—O5	1.463 (5)	N27—C69	1.330 (9)	C51—C52	1.491 (10)
S2—O6	1.455 (5)	N28—C66	1.330 (9)	C51—C53	1.374 (10)
S2—O7	1.476 (5)	N29—N30	1.365 (8)	C53—C54	1.373 (10)
S2—O8	1.463 (6)	N29—C71	1.318 (9)	C54—C55	1.524 (10)
S3—O9	1.469 (5)	N30—C74	1.328 (10)	C56—C57	1.516 (12)
S3—O10	1.460 (5)	N31—N32	1.351 (8)	C56—C58	1.381 (13)
S3—O11	1.465 (7)	N31—C79	1.354 (8)	C58—C59	1.375 (12)
S3—O12	1.464 (5)	N32—C76	1.342 (9)	C59—C60	1.489 (12)
S4—O13	1.476 (5)	C1—C2	1.485 (11)	C61—C62	1.506 (11)
S4—O14	1.466 (5)	C1—C3	1.367 (12)	C61—C63	1.347 (11)
S4—O15	1.461 (6)	C3—C4	1.403 (11)	C63—C64	1.404 (11)

S4—O16	1.470 (5)	C4—C5	1.478 (11)	C64—C65	1.485 (11)
N1—N2	1.375 (7)	C6—C7	1.505 (11)	C66—C67	1.452 (11)
N1—C4	1.341 (9)	C6—C8	1.368 (10)	C66—C68	1.375 (11)
N2—C1	1.334 (9)	C8—C9	1.392 (11)	C68—C69	1.368 (12)
N3—N4	1.360 (7)	C9—C10	1.486 (10)	C69—C70	1.499 (11)
N3—C9	1.334 (9)	N7—C19	1.328 (9)	C71—C72	1.514 (11)
N4—C6	1.325 (10)	N8—C16	1.341 (9)	C71—C73	1.385 (11)
N5—N6	1.350 (8)	C11—C12	1.505 (11)	C73—C74	1.366 (11)
N5—C14	1.326 (9)	C11—C13	1.367 (11)	C74—C75	1.501 (11)
N6—C11	1.343 (10)	N9—N10	1.359 (7)	C76—C77	1.512 (11)
N7—N8	1.366 (8)	N9—C24	1.335 (9)	C76—C78	1.360 (11)
N7—C19	1.328 (9)	C13—C14	1.383 (11)	C78—C79	1.391 (10)
N8—C16	1.341 (9)	C14—C15	1.502 (10)	C79—C80	1.488 (10)
O1—Cu1—O14 ⁱ	179.63 (19)	C4—N1—Cu1	135.0 (5)		
N1—Cu1—O1	90.7 (2)	C4—N1—N2	105.2 (6)		
N1—Cu1—O14 ⁱ	89.0 (2)	N1—N2—H2	124.1		
N1—Cu1—N3	88.0 (2)	C1—N2—N1	111.9 (6)		
N3—Cu1—O1	91.7 (2)	C1—N2—H2	124.1		
N3—Cu1—O14 ⁱ	88.1 (2)	N4—N3—Cu1	117.1 (4)		
N5—Cu1—O1	86.5 (2)	C9—N3—Cu1	137.0 (5)		
N5—Cu1—O14 ⁱ	93.7 (2)	C9—N3—N4	105.9 (6)		
N5—Cu1—N1	90.6 (2)	N3—N4—H4	124.1		
N5—Cu1—N3	177.7 (2)	C6—N4—N3	111.8 (6)		
N7—Cu1—O1	96.4 (2)	C6—N4—H4	124.1		
N7—Cu1—O14 ⁱ	83.9 (2)	N6—N5—Cu1	116.9 (4)		
N7—Cu1—N1	172.8 (2)	C14—N5—Cu1	136.9 (5)		
N7—Cu1—N3	90.3 (2)	C14—N5—N6	105.7 (6)		
N7—Cu1—N5	91.3 (3)	N5—N6—H6	123.9		
O5—Cu2—O2	178.8 (2)	C11—N6—N5	112.3 (6)		
N9—Cu2—O2	89.13 (19)	C11—N6—H6	123.9		
N9—Cu2—O5	89.70 (19)	N8—N7—Cu1	117.6 (4)		
N9—Cu2—N11	87.7 (2)	C19—N7—Cu1	137.5 (5)		
N9—Cu2—N13	89.1 (2)	C19—N7—N8	104.7 (6)		
N11—Cu2—O2	83.9 (2)	N7—N8—H8	124.0		
N11—Cu2—O5	96.0 (2)	C16—N8—N7	112.0 (6)		
N13—Cu2—O2	89.2 (2)	C16—N8—H8	124.0		
N13—Cu2—O5	90.8 (2)	N10—N9—Cu2	118.5 (4)		
N13—Cu2—N11	172.4 (2)	C24—N9—Cu2	135.4 (5)		
N15—Cu2—O2	94.1 (2)	C24—N9—N10	104.5 (6)		
N15—Cu2—O5	87.1 (2)	N9—N10—H10	123.4		
N15—Cu2—N9	176.5 (2)	C21—N10—N9	113.1 (6)		

N15—Cu2—N11	91.2 (3)	C21—N10—H10	123.4
N15—Cu2—N13	92.4 (2)	N12—N11—Cu2	116.3 (5)
O9—Cu3—O6	177.1 (3)	C29—N11—Cu2	137.1 (5)
N17—Cu3—O6	85.2 (2)	C29—N11—N12	106.5 (6)
N17—Cu3—O9	97.1 (2)	N11—N12—H12	124.6
N17—Cu3—N19	89.8 (2)	N11—N12—C26	110.8 (6)
N17—Cu3—N21	89.4 (3)	C26—N12—H12	124.6
N17—Cu3—N23	173.2 (2)	N14—N13—Cu2	118.9 (4)
N19—Cu3—O6	92.4 (2)	C34—N13—Cu2	135.5 (5)
N19—Cu3—O9	86.0 (2)	C34—N13—N14	104.9 (6)
N19—Cu3—N23	90.0 (3)	N13—N14—H14	123.0
N21—Cu3—O6	91.7 (2)	C31—N14—N13	113.9 (6)
N21—Cu3—O9	89.9 (2)	C31—N14—H14	123.0
N21—Cu3—N19	175.7 (2)	N16—N15—Cu2	117.2 (5)
N21—Cu3—N23	91.2 (3)	C39—N15—Cu2	135.9 (5)
N23—Cu3—O6	88.0 (2)	C39—N15—N16	106.6 (6)
N23—Cu3—O9	89.6 (2)	N15—N16—H16	124.3
O13—Cu4—O10	178.34 (17)	C36—N16—N15	111.4 (7)
N25—Cu4—O10	96.2 (2)	C36—N16—H16	124.3
N25—Cu4—O13	84.9 (2)	N18—N17—Cu3	119.3 (4)
N25—Cu4—N27	89.7 (2)	N18—N17—C44	105.3 (6)
N25—Cu4—N29	91.8 (3)	C44—N17—Cu3	135.0 (5)
N25—Cu4—N31	175.7 (2)	N17—N18—H18	123.4
N27—Cu4—O10	88.1 (2)	C41—N18—N17	113.1 (6)
N27—Cu4—O13	93.1 (2)	C41—N18—H18	123.4
N29—Cu4—O10	83.5 (2)	N20—N19—Cu3	116.7 (4)
N29—Cu4—O13	95.3 (2)	C49—N19—Cu3	137.4 (5)
N29—Cu4—N27	171.5 (2)	C49—N19—N20	105.9 (6)
N31—Cu4—O10	88.1 (2)	N19—N20—H20	124.2
N31—Cu4—O13	90.8 (2)	C46—N20—N19	111.7 (6)
N31—Cu4—N27	89.9 (2)	C46—N20—H20	124.2
N31—Cu4—N29	89.1 (2)	N22—N21—Cu3	119.5 (5)
O1—S1—O3	108.1 (4)	C54—N21—Cu3	135.7 (5)
O2—S1—O1	110.4 (3)	C54—N21—N22	103.8 (6)
O2—S1—O3	109.9 (4)	N21—N22—H22	123.4
O4—S1—O1	110.4 (3)	C51—N22—N21	113.2 (6)
O4—S1—O2	108.0 (3)	C51—N22—H22	123.4
O4—S1—O3	110.1 (4)	N24—N23—Cu3	119.3 (5)
O5—S2—O7	108.6 (3)	C59—N23—Cu3	135.0 (5)
O6—S2—O5	110.2 (4)	C59—N23—N24	105.7 (6)
O6—S2—O7	109.1 (3)	N23—N24—H24	124.1

Продовження додатку Б

O6—S2—O8	108.5 (3)	C56—N24—N23	111.8 (7)
O8—S2—O5	110.0 (3)	C56—N24—H24	124.1
O8—S2—O7	110.4 (4)	N26—N25—Cu4	119.3 (4)
O10—S3—O9	109.5 (4)	N26—N25—C64	105.1 (6)
O10—S3—O11	109.2 (4)	C64—N25—Cu4	135.5 (5)
O10—S3—O12	108.2 (3)	N25—N26—H26	123.6
O11—S3—O9	108.6 (4)	C61—N26—N25	112.8 (6)
O12—S3—O9	110.6 (3)	C61—N26—H26	123.6
O12—S3—O11	110.6 (4)	N28—N27—Cu4	118.3 (4)
O14—S4—O13	110.2 (4)	C69—N27—Cu4	136.0 (5)
O14—S4—O16	109.2 (3)	C69—N27—N28	105.7 (6)
O15—S4—O13	111.0 (3)	N27—N28—H28	123.9
O15—S4—O14	108.6 (3)	C66—N28—N27	112.1 (6)
O15—S4—O16	110.2 (4)	C66—N28—H28	123.9
O16—S4—O13	107.7 (3)	N30—N29—Cu4	117.1 (5)
S1—O1—Cu1	141.5 (3)	C71—N29—Cu4	138.3 (5)
S1—O2—Cu2	150.1 (4)	C71—N29—N30	104.6 (6)
S2—O5—Cu2	140.9 (3)	N29—N30—H30	124.0
S2—O6—Cu3	146.0 (4)	C74—N30—N29	111.9 (6)
S3—O9—Cu3	142.9 (4)	C74—N30—H30	124.0
S3—O10—Cu4	148.6 (4)	N32—N31—Cu4	119.3 (4)
S4—O13—Cu4	138.1 (3)	N32—N31—C79	105.4 (6)
S4—O14—Cu1 ⁱⁱ	151.4 (4)	C79—N31—Cu4	134.3 (5)
N2—N1—Cu1	119.3 (4)	Symmetry codes: (i) $x, y+1, z$; (ii) $x, y-1, z$.	

Значення довжин зв'язків та величини валентних кутів у структурі **K2**

Cu1—N1	2.0181 (19)	N2—C1	1.348 (3)	C6—C7	1.492 (4)
Cu1—N3	2.036 (3)	N2—H2	0.8600	C6—H6A	0.9700
Cu1—Cl2	2.2521 (7)	N3—C8	1.124 (4)	C6—H6B	0.9700
Cu1—C11	2.2609 (7)	C1—C2	1.494 (4)	C7—H7A	0.9600
Cu1—O1	2.637 (2)	C1—C3	1.360 (4)	C7—H7B	0.9600
Cu1—C11 ⁱ	2.9242 (8)	C2—H2A	0.9600	C7—H7C	0.9600
O1—C5	1.205 (3)	C2—H2B	0.9600	C8—C9	1.441 (4)
O2—C5	1.330 (3)	C2—H2C	0.9600	C9—H9A	0.9600
O2—C6	1.450 (3)	C3—C4	1.390 (3)	C9—H9B	0.9600
N1—N2	1.331 (3)	C3—H3	0.9300	C9—H9C	0.9600
N1—C4	1.335 (3)	C4—C5	1.462 (4)		
N1—Cu1—N3	90.85 (8)	H2A—C2—H2C			109.5
N1—Cu1—Cl2	165.97 (7)	H2B—C2—H2C			109.5

Продовження додатку Б

N3—Cu1—Cl2	89.65 (6)	C1—C3—C4	106.1 (2)
N1—Cu1—Cl1	89.43 (6)	C1—C3—H3	127.0
N3—Cu1—Cl1	171.83 (7)	C4—C3—H3	127.0
Cl2—Cu1—Cl1	92.05 (3)	N1—C4—C3	110.2 (2)
N1—Cu1—O1	70.23 (7)	N1—C4—C5	116.5 (2)
N3—Cu1—O1	84.13 (8)	C3—C4—C5	133.2 (2)
Cl2—Cu1—O1	95.88 (5)	O1—C5—O2	124.1 (2)
Cl1—Cu1—O1	103.63 (5)	O1—C5—C4	123.3 (2)
N1—Cu1—Cl1 ⁱ	85.41 (6)	O2—C5—C4	112.6 (2)
N3—Cu1—Cl1 ⁱ	85.26 (7)	O2—C6—C7	107.4 (2)
Cl2—Cu1—Cl1 ⁱ	108.61 (3)	O2—C6—H6A	110.2
Cl1—Cu1—Cl1 ⁱ	86.62 (3)	C7—C6—H6A	110.2
O1—Cu1—Cl1 ⁱ	153.19 (4)	O2—C6—H6B	110.2
C5—O1—Cu1	104.77 (17)	C7—C6—H6B	110.2
C5—O2—C6	116.2 (2)	H6A—C6—H6B	108.5
N2—N1—C4	105.12 (19)	C6—C7—H7A	109.5
N2—N1—Cu1	128.67 (16)	C6—C7—H7B	109.5
C4—N1—Cu1	124.94 (17)	H7A—C7—H7B	109.5
N1—N2—C1	112.6 (2)	C6—C7—H7C	109.5
N1—N2—H2	123.7	H7A—C7—H7C	109.5
C1—N2—H2	123.7	H7B—C7—H7C	109.5
C8—N3—Cu1	175.2 (2)	N3—C8—C9	179.8 (4)
N2—C1—C3	106.0 (2)	C8—C9—H9A	109.5
N2—C1—C2	121.7 (2)	C8—C9—H9B	109.5
C3—C1—C2	132.3 (2)	H9A—C9—H9B	109.5
C1—C2—H2A	109.5	C8—C9—H9C	109.5
C1—C2—H2B	109.5	H9A—C9—H9C	109.5
H2A—C2—H2B	109.5	H9B—C9—H9C	109.5
C1—C2—H2C	109.5	Symmetry code: (i) $-x+1, -y+1, -z+2$.	