

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

Давиденко Юлія Михайлівна

УДК 546.302 - 386 + 547.77

**КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ 3d-МЕТАЛІВ
З НЕХЕЛАТУЮЧИМИ ПІРАЗОЛЬНИМИ ЛІГАНДАМИ**

02.00.01 – неорганічна хімія

Дисертація

на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Науковий керівник:

доктор хімічних наук,

професор Фрицький Ігор Олегович

Київ-2011

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень та скорочень.....	5
Вступ.....	8
Розділ 1.	
Літературний огляд.....	13
1.1. Електронна будова та фізико-хімічні властивості піразолів.....	13
1.2. Координаційні сполуки d-металів з піразолами.....	16
1.2.1. Комплекси з монодентатними 1 <i>H</i> -піразолами.....	17
1.2.2. Комплекси з N1,N2-бідентатно-містковими піразолами.....	22
1.3. Аспекти практичного використання комплексів на основі піразолів.....	33
1.4. Висновки та вибір об'єктів дослідження.....	35
Розділ 2.	
Експериментальна частина.....	38
2.1. Вихідні речовини	38
2.2. Методи дослідження.....	39
2.2.1. Елементний аналіз.....	39
2.2.2. Мас-спектрометрія.....	39
2.2.3. Електронна спектроскопія.....	40
2.2.4. Спектроскопія ЕПР.....	40
2.2.5. ІЧ-спектроскопія.....	41
2.2.6. ЯМР-спектроскопія.....	41
2.2.7. Магнітні вимірювання.....	41
2.2.8. Рентгеноструктурний аналіз.....	42
2.2.9. Порошкова рентгенографія.....	43
2.2.10. Термічний аналіз.....	43
2.2.11. Електрохімічні методи для визначення електрокаталітичної активності в реакції електрохімічного відновлення кисню.....	44
2.3. Синтез лігандів.....	45

2.4. Синтез координаційних сполук.....	51
Розділ 3.	
Координаційні сполуки з піразольними лігандами (PZ, DMPZ, TMPZ)...	63
3.1. Синтез, властивості та будова моно- і біядерної координаційних сполук.....	69
3.1.1. $[\text{Cu}(\text{DMPZ})_3\text{Cl}(\text{HCOO})][\text{Cu}(\text{DMPZ})_2\text{Cl}_2]$ (K11).....	69
3.1.2. $[\text{Cu}(\text{PZ})_2\text{Cl}_2]_n$ (K10).....	71
3.1.3. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMPZ})_2\text{C}_2\text{O}_4]$ (K14)	73
3.1.4. $\text{Cu}(\text{DMPZ})_2(\text{OAc})_2$ (K16) та $\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2$ (K23).....	74
3.1.5. $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{DMPZ})_2$ (K17)	79
3.1.6. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}]_n$ (K13)	82
3.1.7. $\text{Cu}(\text{DMPZCA})_2$ (K22)	84
3.2. Синтез, властивості та будова триядерних комплексів.....	86
3.2.1. $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3]$ (K26).....	87
3.2.2. $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OH})(\text{PZ})_2\text{Cl}_2(\text{ДМФА})]$ $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OH})(\text{PZ})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{ДМФА}$ (K9).....	88
3.2.3. $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$ (K24).....	91
3.2.4. $\text{Cu}_7(\text{DMPZ-H})_6(\text{OAc})_6(\text{OH})_2$ (K7).....	96
3.2.5. $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{ДМФА})_4(\text{OAc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^+$ $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{ДМФА})(\text{NCS})_3(\text{OH})]^-$ (K20).....	98
3.3. Синтез, властивості та будова високоядерних комплексів	103
3.3.1. $\text{Cu}_6(\text{OH})_3(4\text{Br-DMPZ})_6\text{Br}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{ДМФА})_2$ (K12).....	103
3.3.2. $\text{Cu}_8(\text{DMPZ-H})_7(\text{OH})_2(\text{O})_2\text{Br}_3(\text{ДМФА})_4$ (K25).....	106
3.3.3. $\text{Cu}_8(\mu_3\text{-O})(\text{DMPZ-H})_8(\text{NCO})_2(\text{OAc})_2$ (K21).....	108
3.3.4. $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (K15) та $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{ДМСО})_6$ (K18).....	112
3.3.5. $[\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_4(\text{OH})_4(\text{SCN})_4(\text{ДМФА})_2]_n$ (K19).....	125
Короткі висновки.....	131

Розділ 4.

Будова координаційних сполук з лігандами такого типу, що містять N- або O-донорні замісники у 4-му положенні піразольного циклу (ADMPZ, ODMPZ, PDMPZ).....	132
4.1. Синтез, властивості та будова координаційних сполук з лігандом ADMPZ.....	132
4.2. Синтез, властивості та будова координаційних сполук з лігандом ODMPZ.....	136
4.3. Синтез, властивості та будова координаційних сполук з лігандом PDMPZ.....	142
Короткі висновки.....	148

Розділ 5.

Комплекси на основі піразолів як прекурсори для електрокаталізаторів відновлення кисню.....	149
5.1. Термічна поведінка комплексів та їх композитів з вуглецевим носієм.....	150
5.2. Дослідження активності електрокаталізаторів в реакції відновлення кисню.....	159
Короткі висновки.....	163
Висновки.....	164
Список використаних літературних джерел.....	166
Додаток А.....	194
Додаток Б.....	206
Додаток В.....	207

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ЦА	центральний атом
КЧ	координаційне число
Ac	ацетат-аніон (CH_3COO^-)
асас	ацетилацетон
ДМФА	диметилформахід
ДМСО	диметилсульфоксид
<i>i</i> -PrOH	ізопропанол
Mes	триметилфеніл ($2,4,6\text{-(CH}_3\text{)}_3\text{-C}_6\text{H}_3$)
PP	2,6-диізопропілфенілфосфат
Phen	1,10-фенантролін
dipy	дипіридил
Pу	піридин ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$)
РСтА	рентгеноструктурний аналіз
ТГА	термогравіметричний аналіз
ESI-MS	електроспрей мас-спектрометрія
MALDI-MS	матрично-стимульована лазерна десорбція/іонізація
GALDI-MS	графіто-стимульована лазерна десорбція/іонізація
ЕСП	електронні спектри поглинання
ЕСДВ	електронні спектри дифузного відбиття
КСф	координаційна сфера
Solv	розчинник
9-azaMC-3	9-азаметалокраун-3

Скорочення використаних лігандів

Позначення	Назва
PZ	1 <i>H</i> -піразол
DMPZ	3,5-диметил-1 <i>H</i> -піразол
TMPZ	3,4,5-триметил-1 <i>H</i> -піразол
ODMPZ	(3,5-диметил-1 <i>H</i> -піразол-4-іл)-ацетатна кислота
PDMPZ	(3,5-диметил-1 <i>H</i> -піразол-4-іл)-пропіонатна кислота
ADMPZ	4-Аміно-3,5-диметил-1 <i>H</i> -піразол

Скорочення отриманих комплексів

Формула	Код
$[\text{Mn}(\text{ODMPZ})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$	K1
$[\text{Co}(\text{ODMPZ})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$	K2
$[\text{Ni}(\text{ODMPZ})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$	K3
$[\text{Cu}(\text{ODMPZ})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$	K4
$[\text{Zn}(\text{ODMPZ})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$	K5
$[\text{CoCl}_2(\text{ADMPZ})_2]_n$	K6
$\text{Cu}_7(\text{DMPZ-H})_6(\text{OAc})_6(\text{OH})_2$	K7
$\text{Cu}_2(\text{PDMPZ})_4\text{Cl}_4$	K8
$[\text{Co}(\text{PDMPZ})_2]_n$	K8A
$[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OH})(\text{PZ})_2\text{Cl}_2(\text{ДМФА})][\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OH})(\text{PZ})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{ДМФА}$	K9
$[\text{Cu}(\text{PZ})_2\text{Cl}_2]_n$	K10
$[\text{Cu}(\text{DMPZ})_3\text{Cl}(\text{HCOO})][\text{Cu}(\text{DMPZ})_2\text{Cl}_2]$	K11
$\text{Cu}_6(\text{OH})_3(4\text{Br-DMPZ})_6\text{Br}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{ДМФА})_2$	K12
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}]_n$	K13
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMPZ})_2\text{C}_2\text{O}_4$	K14
$\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$	K15
$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{DMPZ})_2$	K16
$\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{DMPZ})_2$	K17
$\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{ДМСО})_6$	K18
$[\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_4(\text{OH})_4(\text{SCN})_4(\text{ДМФА})_2]_n$	K19
$[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{ДМФА})_4(\text{OAc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$	K20
$\text{Cu}_8(\mu_3\text{-O})(\text{DMPZ-H})_8(\text{NCO})_2(\text{OAc})_2$	K21
$\text{Cu}(\text{DMPZCA})_2$	K22
$\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2$	K23
$[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$	K24
$\text{Cu}_8(\text{DMPZ-H})_7(\text{OH})_2(\text{O})_2\text{Br}_3(\text{ДМФА})_4$	K25
$\text{Cu}_3^{\text{I}+}(\text{DMPZ-H})_3$	K26

ВСТУП

Актуальність теми. Піразол та його похідні представляють великий клас лігандів, які використовуються у різних областях координаційної, біонеорганічної, супрамолекулярної хімії та в молекулярній електроніці. Координаційні сполуки на основі піразолів можуть слугувати прекурсорами для отримання ефективних електрокаталізаторів, створення паливних елементів, хімічних джерел струму та електрохімічних сенсорів. Депротонування молекул піразолу і його аналогів призводить до утворення піразольних містків, які здатні ефективно забезпечувати обмінну взаємодію між йонами металів і формувати бі- та поліядерні комплекси. Тому для піразоловмісних сполук слід очікувати прояву цікавих магнітних властивостей, що й обумовило їх застосування у молекулярному магнетизмі.

Більшість із відомих на сьогоднішній день поліядерних піразолатних комплексів було одержано на основі заміщених піразолів, які містять додаткові донорні групи у 3-му та 5-му положеннях гетероциклу. Такі ліганди здатні утворювати стійкі біядерні *bis*(хелатні) комплекси з іонами багатьох металів, які знайшли широке застосування в біонеорганічній хімії переважно для моделювання біметалічних активних центрів ферментів. Як правило, застосування зазначених лігандних систем призводить до утворення біядерних сполук, оскільки наявність двох хелатуючих вузлів у складі лігандів обмежує можливість утворення комплексів більшої ядерності. Крім того, 3,5-заміщені піразольні сполуки є дуже добре вивченою групою лігандів. З іншого боку, прості нехелатуючі піразолатні ліганди, що не мають донорвмісних замісників у 3-му та 5-му положеннях, виявляють здатність до утворення дискретних поліядерних комплексів та координаційних полімерів в результаті процесів спонтанної супрамолекулярної самоорганізації в одну синтетичну стадію. Однак, процеси самоорганізації за участю піразольних лігандів, що призводять до утворення поліядерних сполук, досліджені недостатньо. Що стосується нехелатуючих піразольних лігандів, які містять

донорні замісники у 4-му положенні, то до цього часу такі системи взагалі не досліджувалися.

Характерно, що усі описані поліядерні комплекси на основі піразолів були отримані в результаті традиційного синтезу з розчинів солей металів. Однак, в останні роки було продемонстровано великий потенціал методу окисного розчинення металу для отримання поліядерних сполук. Оскільки раніше не було проведено порівнянь різних синтетичних підходів для отримання сполук високої ядерності, дослідження та порівняння процесів самоорганізації, які відбуваються в умовах окисного розчинення металу, традиційного та електрохімічного синтезу на прикладі піразолатних систем, є актуальною дослідницькою задачею.

Таким чином, вибір оптимальної стратегії для отримання поліядерних комплексів з піразолами та їх дослідження дадуть змогу одержати нові функціональні молекулярні матеріали, дискретні супрамолекулярні архітектури та координаційні полімери.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Тема дисертаційної роботи пов'язана з тематичним планом науково-дослідних робіт Київського національного університету імені Тараса Шевченка: “Нові наноструктурні матеріали для створення каталізаторів, сорбентів, сенсорів, молекулярних магнетиків, квазікристалів та оксидних сплавів” (№ Держреєстрації 0106U005893) та “Фізико-хімія металовмісних та вуглецевих наноматеріалів для сучасних технологій та вирішення екологічних проблем” (№ Держреєстрації 0111U006260).

Мета і задачі дослідження. Розробити методики синтезу та одержати комплексні сполуки і координаційні полімери 3d-металів з нехелатуючими піразольними лігандами. Встановити будову синтезованих сполук, дослідити спектральні характеристики, магнітні властивості, а також з'ясувати можливості їх практичного використання.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити такі задачі: проаналізувати літературні дані; розробити зручні методики синтезу та

виділити в індивідуальному стані координаційні сполуки з досліджуваними лігандами зі специфічною молекулярною топологією; дослідити будову синтезованих комплексів, а також їх спектральні, магнітні, термічні та електрокаталітичні властивості.

Об'єкт дослідження: координаційні сполуки 3d-металів на основі нехелатуючих піразольних лігандів.

Предмет дослідження: синтез, будова та властивості (спектральні, магнітні, термічні, електрокаталітичні) координаційних сполук 3d-металів з нехелатуючими піразолами.

Методи дослідження: рентгеноструктурний та рентгенофазовий аналіз, спектральні (ІЧ, ЕСП, ЕПР, ЯМР) методи, мас-спектрометрія MALDI (GALDI) та ESI, кріомагнетохімічний метод, термогравіметрія, потенціометрія.

Наукова новизна одержаних результатів. Уперше проведено порівняння різних синтетичних підходів до одержання координаційних сполук на прикладі системи “мідь - піразоловмісний ліганд”. Досліджено особливості взаємодії міді з піразольними лігандами в неводних розчинах, встановлено фактори впливу на склад і будову отриманих багатоядерних координаційних сполук і оптимальні умови їх отримання. Доведено, що ядерність комплексів залежить від способу синтезу і є вищою у випадку окисного розчинення металу і меншою у разі використання солей Cu(II). Розроблено нові методики синтезу поліядерних комплексів на основі 9-азаметалокраун-3 фрагментів з використанням міді як вихідної речовини. Показано, що перспективним окисником для одержання багатоядерних сполук міді є солі Cu(II).

Синтезовано 22 нові координаційні сполуки, більшість з яких є поліядерними. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено їх будову. Виявлено, що використання заміщених у четвертому положенні 3,5-диметил-1*H*-піразолів дало змогу синтезувати полімерні сполуки поруватої будови.

Досліджено спектральні та магнітні характеристики синтезованих сполук та виявлено, що їх композити з вуглецевим матеріалом СІТ-1 можуть слугувати каталізаторами в реакціях електровідновлення кисню. Додатково показано, що в результаті термічного розкладу піразоловмісних комплексів та їх композитів із СІТ-1 в інертній атмосфері утворюється мідь у вигляді дзеркала.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено нові методики синтезу моно- та поліядерних сполук і координаційних полімерів 3d-металів з нехелатуючими піразоловмісними лігандами. Отримані дані становлять інтерес для вирішення проблеми створення функціональних матеріалів – молекулярних магнетиків та каталізаторів електровідновлення кисню. Модифікація вуглецевих матеріалів продуктами термічного розкладу піразоловмісних комплексів міді різної ядерності дозволяє отримувати каталізатори реакції електрохімічного відновлення кисню, що перебігає у повітряних електродах хімічних джерел струму. Результати дослідження можуть бути використані при підготовці лекційних курсів та практикумів з координаційної хімії для студентів хімічних спеціальностей університетів.

Особистий внесок здобувача. Основні ідеї, реалізовані в дисертаційній роботі, були сформульовані науковим керівником д.х.н., проф. І. О. Фрицьким та к.х.н., доц. В. О. Павленком. Постановка задачі досліджень та інтерпретація одержаних результатів була проведена разом із науковим керівником та к.х.н., доц. В. О. Павленком. Основний обсяг експериментальної роботи та обробка отриманих експериментальних даних виконані здобувачем особисто. Вся теоретична та синтетична робота проводилась на кафедрі неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Рентгеноструктурний аналіз та криомагнетохімічні вимірювання проводилися в Інституті неорганічної хімії університету м. Геттінген (Німеччина) доктором С. Діхертом та доктором С. Демешко. Мас-спектрометричні дослідження проводилися в Інституті хімії поверхні НАН України к.х.н. С. Снегірьом. Дослідження термічної

стійкості отриманих сполук виконано за участю провідного інженера Київського національного університету імені Тараса Шевченка Т. Вербецької та співробітників Вроцлавського університету (Польща) під керівництвом проф. Х. Козловскі. Запис ІЧ-спектрів виконано інженером кафедри неорганічної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка О. Ліціс.

Каталітичну активність композитів досліджено в Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України (м. Київ) разом із А. В. Ткаченко та д.х.н. Ю. К. Пірським.

Апробація роботи. Основні результати роботи було повідомлено в доповідях на таких наукових конференціях: ІХ Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2008 р.), XVII Українська конференція з неорганічної хімії (Львів, 2008 р.), Macro- and Supramolecular Architectures and Materials (МAM-08) (Дюсельдорф, ФРН, 2008 р.), Vth International Symposium “Supramolecular Systems in Chemistry and Biology” (Київ, 2009 р.), X Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2009 р.), XII Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, 2011 р.), XIII наукова конференція “Львівські хімічні читання – 2011” (Львів, 2011р.), конференція “Актуальные проблемы развития химической науки, технологии и образования в Республике Каракалпакстан” (Нукус, Узбекистан, 2011 р.).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 5 статей у міжнародних фахових журналах та 8 тез доповідей.

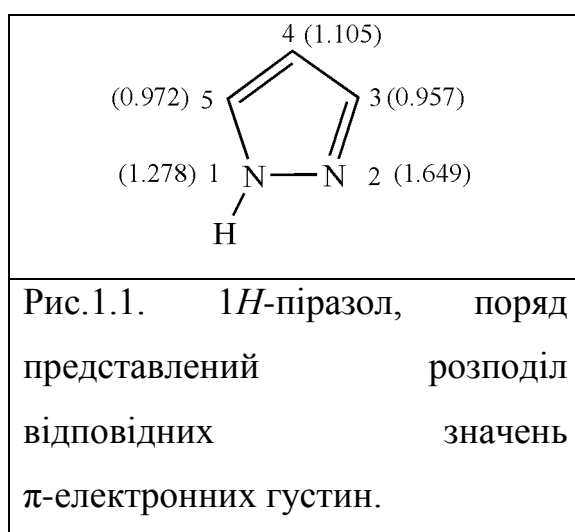
Структура і обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (236 посилань) та додатків (А, Б і В). Загальний обсяг дисертації становить 218 сторінок машинописного тексту; у ній міститься 17 таблиць, 58 рисунків та 10 схем.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Електронна будова та фізико-хімічні властивості піразолів

1*H*-піразол – ароматичний п'ятичленний гетероцикл, що містить два атоми нітрогену (пірольного та піридинового типу) в 1 і 2 положеннях, а з трьох атомів карбону два зв'язані з двома нітрогенами. Така будова призводить до π -дефіцитності атомів карбону в позиціях 3 і 5, а електронна густина на атомах нітрогену є відповідно високою (рис.1.1) [1].



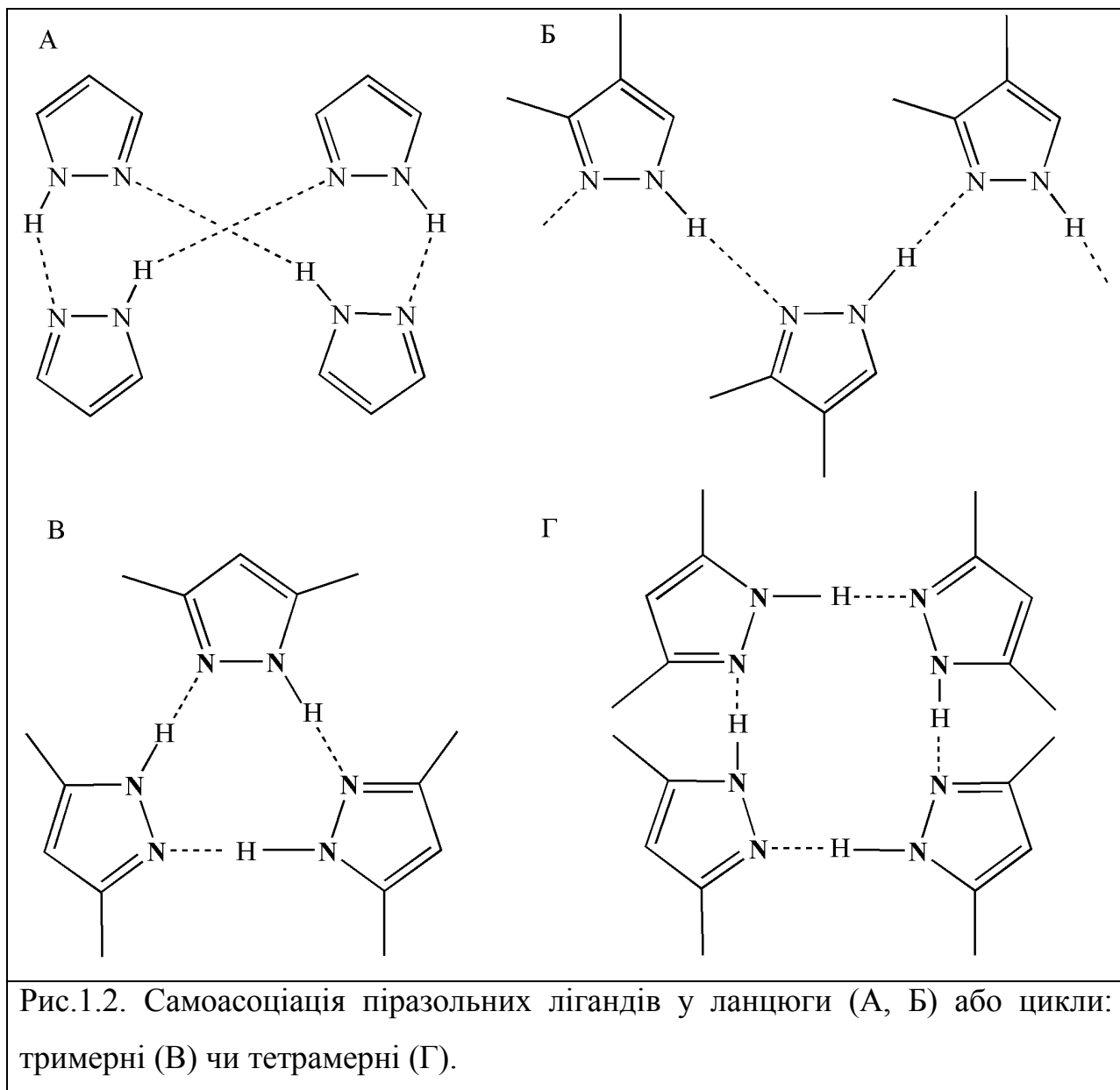
В порівнянні з іншими азолами: піролом (8,23 еВ), імідазолом (8,78 еВ) піразол (9,15 еВ) має вище значення енергії йонізації, тобто поява додаткового піридинового N-атому в піразольному кільці призводить до пониження енергії ВЗМО. Це пояснює вигідність участі 1*H*-піразолів в π -дативних взаємодіях і, відповідно, він

повинен утворювати стійкі комплекси з катіонами перехідних металів, що мають майже або повністю заповнену електронну d-оболонку, насамперед Cu(I/II) та Ag(I).

Наявність нітрогенів піридинового і пірольного типу зумовлює слабкі основні властивості $pK_a'(H_2pz^+/Hprz) = 2,52$ (порівняно з імідазолом ($pK_a'(Him^+/im) = 7,00$), але сильніші, ніж у 1,2,4-тріазолу ($pK_a'(H_2tr^+/Htr) = 2,19$). З іншого боку, піразол здатен проявляти кислотні властивості ($pK_a(Hprz/pz^-) = 14,2$), які в нього виражені слабше ніж у 1,2,3-тріазолу ($pK_a = 9,3$) та тетразолу ($pK_a = 4,89$). Оскільки, за теорією Бренстеда піразол є кислотою і основою, pK_a кислотності піразолу ($Hprz$) чи pK_a' основності спряженої кислоти (H_2pz^+) може бути підігнана під потребу шляхом корекції

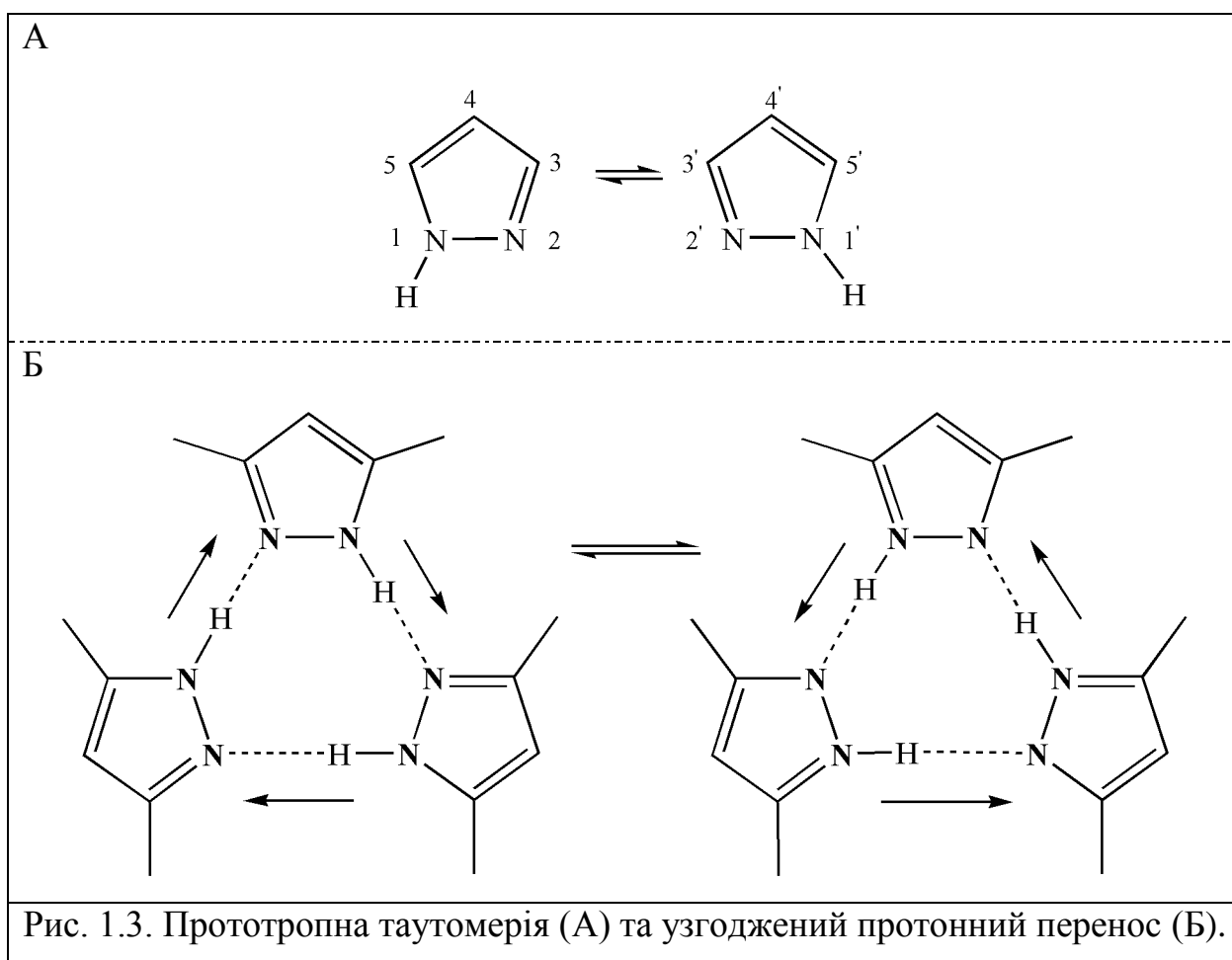
електронної густини замісниками: піразол ($pK_a=14,2$; $pK_a'=2.5$), 3,5-диметилпіразол ($pK_a=15.3$; $pK_a'=4.4$), 4-нітропіразол ($pK_a=9.6$ $pK_a'=-2.0$) [2,3]

У розчині і у кристалічному стані піразоли самоасоціюються у ланцюги або цикли (рис. 1.2).



Вирішальний вплив на самоасоціацію має вибір розчинника [4]. Такі апротонні розчинники як ацетон, діоксан, тетрагідрофуран, диметилсульфоксид та піридин взаємодіють із молекулами піразолу з утворенням асоціатів $\{(pz)_n \cdot solv\}$. З дослідження розчинів випливає, що

перераховані апротонні розчинники і їм подібні можуть включатися у кристалічну структуру піразолів за рахунок утворення водневих зв'язків.



Піразоли мають лабільний протон і тому для них спостерігається явище прототропної таутомерії, яка має місце як у твердій, так і у рідкій фазах (рис. 1.3, А). У наслідок цього 3 та 5 положення піразолів є еквівалентними. Наслідком рухливості протону є можливість узгодженого перенесення протону, які мають місце у циклічних три-[5] та тетрамерних [6] циклах самоасоціації піразолів (рис. 1.3, Б). Бар'єр потрійного узгодженого переносу у тримері 3,5-диметилпіразолу складає 45 кДж/моль [5] – тобто перенесення є можливим при підвищених температурах – 100-200°C.

1.2. Координаційні сполуки d-металів з піразолами

Оскільки ліганди піразольного типу містять в своїй структурі два хімічно різні нітрогени: пірольного та піридинового типу, то це обумовлює їх принципово різну поведінку в залежності від умов синтезу. Так проведення реакції за відсутності основи забезпечує моодентатну поведінку піразольного циклу і, як правило, призводить до утворення моноядерних молекулярних комплексів. З іншого боку, депротонування піразолу призводить до одержання піразолат-аніону, який переважно виконує в координаційних сполуках бідентатно-місткову функцію, попарно зв'язуючи катіони d-металів на коротких відстанях ($\sim 3 - 3,5 \text{ \AA}$). До того ж негативний заряд ліганду забезпечує додаткову стабілізацію комплексів внаслідок компенсації позитивного заряду катіонів металів. Полідентатність піразоловмісних лігандів можлива за умови наявності додаткових донорних груп, приєднаних до піразольного кільця.

Ми провели аналіз закономірностей моодентатного та бідентатно-місткового способів координації 1*H*-піразолів в їх комплексах з 3d-металами за допомогою Кембріджської структурної бази даних (CCDC – The Cambridge Structural Database) версії 5.31 з останнім оновленням від лютого 2010 р.

При обробці отриманих даних були враховані лише комплекси на основі піразолів, які не є N1,N2-ендобідентатними чи N1-заміщеними лігандами. На час написання роботи було відомо 230 кристалічних структур координаційних сполук піразолів з катіонами перехідних металів такими як Ag(I), Au(I, III), Cu(I,II), Zn(II), Ni(II), Co(II, III), Fe(II, III), Mn(II).

За структурними ознаками, ці сполуки можна систематизувати наступним чином:

1. Комплекси з моодентатними 1*H*-піразолами (моноядерні, біядерні, багатоядерні).
2. Комплекси з N1,N2-бідентатно-містковими піразолами.
 - 2.1. Біядерні координаційні сполуки.
 - 2.2. Координаційні сполуки з лінійними триядерними мотивами.

2.3. Координаційні сполуки з нелінійними багатоядерними мотивами.

А. Триядерні комплекси 9-азаметалокраунового-3 типу $[M_3(\mu_2-L)_3]$, $[M_3(\mu_2-L)_3(\mu_3-X)]$, $[Cu_3(\mu_2-L)_3(\mu_3-X)_2]$, де L = піразоловмісний ліганд, X = Cl⁻, Br⁻, OH⁻, CH₃O⁻.

Б. Багатоядерні комплекси на основі 9-azaMC-3 тримідних комплексів $\{Cu_3(\mu_3-OH)\}^{5+}$ або $\{Cu_3(\mu_3-O)\}^{4+}$.

В. Тетраядерні піразольні комплекси $[Cu_4(\mu_2-L)_4]$.

1.2.1. Комплекси з монодентатними 1H-піразолами

До цієї групи відносяться 125 комплексів, з яких 96 – це моноядерні (табл. 1.1), 21 – біядерні (табл. 1.2), 8 – багатоядерні сполуки (табл. 1.3), в яких піразоли виконують виключно монодентатну функцію, що передбачає наявність протону біля N1 донорного атома азоту. Такий спосіб координації призводить до одержання молекулярних сполук, геометрія яких безпосередньо залежить від симетрії оточення катіона металу.

Таблиця 1.1

Особливості будови моноядерних комплексів з монодентатними
1H-піразолами

№	Замісники в позиціях L		Координаційне оточення ЦА	Формула	Літ.
	3 і 5	4			
1	CH ₃	H	тетраedr	$[Zn(L)_2Cl_2]$	[6]
2	NH ₂ і C ₆ H ₅	H	тетраedr	$[Zn(L)_2(CH_3COO)_2] \cdot CH_3OH$	[7]
3	NH ₂ і CH ₃	H	тетраedr	$[Zn(L)_2(Cl)_2]$	[8]
4	4- <i>t</i> -BuC ₆ H ₅	H	тетраedr	$[Zn(L)_2(I)_2]$	[9]
5	H і <i>t</i> -Bu	H	тетраedr	$[Zn(L)_3Cl]Cl$	[10]
6	NH ₂ і CH ₃	COMe	тетраedr	$[Zn(L)_2(NCS)_2]$	[11]
7	CH ₃	H	тетраedr	$[Zn(L)_2(NCS)_2] \cdot H_2O$	[12]
8	CH ₃ і C ₆ H ₅	H	тетраedr	$[Zn(L)_2Br_2]$	[13]
9	CH ₃	H	октаedr Кв. пір.	$[Zn(L)_2(NO_3)_2] \cdot CHCl_3$ $[Zn(L)_2(NO_3)_2] \cdot CHCl_3$	[14]
10	CH ₃	H	октаedr	$[Zn(L)_2(H_2O)_2(SO_3CF_3)_2]$	[15]

11	H	H	октаедр	[Zn(L) ₄ (NO ₃) ₂]	[16-17]
12	CH ₃ і C ₆ H ₅	H			
13	H і 3,4,5- MeC ₆ H ₅	H	октаедр	[Zn(L) ₄ (ClO ₄) ₂]·CHCl ₃	[18]
14	C ₂ H ₅	CH ₃	тетраедр	[Co(L) ₂ Cl ₂]	[19]
15	CH ₃	H			[20-21]
16	CH ₃ і C ₆ H ₅	H			[13]
17	C ₂ H ₅	CH ₃	тетраедр	[Co(L) ₂ (NO ₃) ₂]	[22]
18	CH ₃	H	октаедр	[Co(L) ₂ (acac) ₂]	[23]
19	H	H	октаедр	[Co(L) ₄ Cl ₂]	[24]
20	CH ₃	H	тетраедр	[Co(L) ₂ (NCS) ₂]·H ₂ O	[25]
21	CH ₃ і <i>t</i> -Bu	H	октаедр	[Co(L) ₄ (BF ₄) ₂]	[26]
22	H	H	октаедр	[Co(L) ₄ (NO ₂ NCN) ₂]	[27]
23	H	H	октаедр	[CoL(NH ₃) ₅](NO ₃)Br ₂	[28]
24	H	SO ₃ ⁻		[CoL(NH ₃) ₅](ClO ₄)	
25- 28	NH ₂ і CH ₃	COMe	тетраедр	[Co(L) ₂ X ₂] X = Cl, Br, I, NCS	[29]
29	CH ₃	H	октаедр	[Co(L) ₂ (CH ₃ CN) ₃ H ₂ O] SO ₃ CF ₃ [Co(L) ₂ (<i>t</i> Bu-COO) ₂ ·H ₂ O]	[30]
30	H і <i>t</i> -Bu	CN	октаедр	[Co(L) ₄ Cl ₂]·C ₆ H ₅ CH ₃	[31]
31	OH і CH ₃	H	октаедр	[Co(L) ₄ Cl ₂]	[32]
32	H	H	октаедр	[Co(L) ₄ (NCS) ₂]	[33]
33	H і <i>t</i> -Bu	H	октаедр	[Co(L) ₃ (N ₃) ₃]	[34]
34	H і C ₆ H ₅	H	октаедр	[Co(L) ₄ (NO ₃) ₂]	[17]
35	H і CH ₃	H	октаедр	[Fe(L) ₄ (SO ₃ CF ₃) ₂]	[35-36]
36	H	H	октаедр	[Fe(L) ₃ Cl ₃]	[37]
37	H і CH ₃	H	октаедр	[Fe(L) ₄ Cl ₂]Cl	[37]
38	H і <i>t</i> -Bu	H	октаедр	[Fe(L) ₄ Cl ₂]	[38-39]
39	H	H	октаедр	[Mn(L) ₄ (NCS) ₂]	[40]
40	H і CH ₃	H	октаедр	[Mn(L) ₄ Br ₂]	[41]
41	H	H	октаедр	[Mn(L) ₄ (N ₃) ₂]	[42]
42	H	H	октаедр	[Mn(L) ₄ (H ₂ O) ₂](NO ₃) ₂	[43]
43	H	H	октаедр	[Mn(L) ₄ Br ₂]	[44]
44	H	H	октаедр	[Mn(L) ₄ Cl ₂]	[45-46]
45	H	H	октаедр	[Mn(L) ₆](ClO ₄) ₂	[45]

46	H	H	октаедр	[Mn(L) ₂ (CO) ₃ MeCOO]	[47]
47	CH ₃	H			
48	CH ₃	H	октаедр	[Mn(L) ₂ (CO) ₃ NO ₃]	[48]
49	H i <i>t</i> -Bu	CN	октаедр	[Mn(L) ₂ (H ₂ O) ₂ (SO ₃ CF ₃) ₂]	[31]
50	H i CH ₃	H	октаедр	[Mn(L) ₄ (N ₃) ₂]	[49-50]
51	H	H	октаедр	[Mn(L) ₂ (CO) ₃ Br]	[51]
52	CH ₃	H			
53	CH ₃	H	тетраедр	[Ni(L) ₂ Br ₂]	[52]
54	H i CH ₃	H			
55	H	H	октаедр	[Ni(L) ₆]BF ₄	[53]
56	H	H	октаедр	[Ni(L) ₄ Br ₂]	[54]
57	C ₂ H ₅	CH ₃	октаедр	[Ni(L) ₄ Cl ₂]	[55]
58	H i CH ₃	H	октаедр	[Ni(L) ₆](ClO ₄) ₂	[56]
59	H i <i>t</i> -Bu	H	октаедр	[Ni(L) ₄ (SCN) ₂]	[57]
60	H i C ₆ H ₅	H			
61	C ₂ H ₅	CH ₃	октаедр	[Ni(L) ₆](NO ₃) ₂	[58]
62	H	H			[59]
63	CH ₃	H	октаедр	[Ni(L) ₄ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	[60]
64	H i <i>t</i> -Bu	H	октаедр	[Ni(L) ₄ (N ₃) ₂]	[61]
65	H	H			[62]
66	H i CH ₃	H			
67	H	H	октаедр	[Ni(L) ₄ (MeCOO) ₂]	[63]
68	H	H	октаедр	[Ni(L) ₄ (CH ₃ CN ₃) ₂](NO ₃) ₂	[64]
69	H	H	октаедр	[Ni(L) ₄ (CH ₃ CN ₃) ₂](ClO ₄) ₂	[65]
70	H	H		[Ni(L) ₄ (CH ₃ CN ₃) ₂](BF ₄) ₂	
71	H i C ₆ H ₅	H	октаедр	[Ni(L) ₄ (NO ₃) ₂]	[17]
72	H	H		[Ni(L) ₂ Cl ₂ (Py) ₂]	
73	CH ₃	H	Кв.біпіраміда	[Cu(L) ₃ (NO ₃) ₂]	[66-67]
74			Кв.піраміда		[68]
75	H	H	Кв.біпіраміда	[Cu(L) ₄ Cl ₂]	[69-73]
76	H i <i>t</i> -Bu	H	тетраедр	[Cu(L) ₂ (NCS) ₂]	[74]
77	CH ₃	H			[75]
78	H	H			[84]
79	CH ₃	H	Кв.піраміда	[Cu(L) ₄ H ₂ O](ClO ₄) ₂	[75-77]
80	C ₆ H ₅	H	Плоск.квадрат	[Cu(L) ₂ Br ₂]	[78-79]
81	H i <i>t</i> -Bu	H			[80]

82	CH ₃	H	Триг.біпіраміда	[Cu(L) ₃ (NO ₂ NCN) ₂]	[81-82]
83	H і <i>t</i> -Bu	H	Кв.біпіраміда	[Cu(L) ₄ Br ₂]	[80]
84	H і <i>t</i> -Bu	H	Кв.біпіраміда	[Cu(L) ₄ (ClO ₄) ₂]	[73]
85	H	H		[Cu(L) ₄ (NO ₃) ₂]	[88]
86	H	H	октаедр	[Cu(L) ₆](AsF ₆) ₂	[83]
87	H	H		[Cu(L) ₆](PF ₆)ClO ₄	
88	NH ₂ і CH ₃	COMe	Плоск.квадр.	[Cu(L) ₂ Cl ₂]	[85]
89	CH ₃	CH ₃	тетраедр	[Cu(L) ₂ (NO ₃) ₂]	[86]
90	H	CH ₃	октаедр	[Cu(L) ₄ (CF ₃ COO) ₂]	[87]
91	H	H	Плоск.квадрат	[Cu(L) ₄]SO ₄ ·H ₂ O	[89]
92	H	H		[Cu(L) ₄]BF ₄ ·H ₂ O	
93	<i>t</i> -Bu	H	Плоск.квадрат	[Cu(L) ₄]ClO ₄	[90]
94	CH ₃	H	Кв.біпіраміда	[Cu(L) ₄ (CH ₃ C ₆ H ₅) ₂]	[91]
95	CH ₃	CH ₃	октаедр	[Cr(L) ₄ F ₂]BF ₄	[92]
96	CH ₃	CH ₃	октаедр	[CrL(CO) ₅]	[93]

Так, доволі розповсюдженими є моноядерні тетраедричні (переважно для цинку (1 - 8)) та октаедричні (більшість двозарядних катіонів перехідних металів (18 - 72)) комплекси. Більш рідкісними є координаційні сполуки міді(II) з кч = 4, в яких вона приймає тетраедричне (76 - 78), площинно-квадратне (80 - 81, 88, 91 - 92) та квадратно-пірамідалічне (74, 79) та квадратно-біпірамідалічне оточення (73, 75, 83, 84). При цьому, лише у деяких октаедричних комплексах мангану (45) та нікелю (55, 61 - 62), а також октаедричних та плоско-квадратних комплексах міді (86, 87) формування координаційної сфери металу відбувається за участі атомів нітрогену піразолів, тоді як для решти випадків спостерігається конкуренція органічних лігандів з такими аніонами як галогени, карбоксилати, NCS⁻ та іншими. Дуже часто молекули розчинника займають координаційні місця. Це призводить до утворення комплексів із змішано-лігандним координаційним оточенням, серед яких можна виділити такі найбільш розповсюджені типи як [M(L)₂X₂] та [M(L)₄X₂] (табл. 1.1). Синтез таких моноядерних комплексів зазвичай проводять у водних чи органічних розчинах різних солей металів та ліганду.

Особливості будови біядерних комплексів з монодентатними 1*H*-піразолами

№	Замісники в позиціях L		Координаційне оточення ЦА	Формула	Літ.
	3 і 5	4			
97	CH ₃	CH ₃	тетраедр	[Zn ₂ (L) ₄ (μ ₂ - <i>t</i> BuCOO) ₂](SO ₃ CF ₃) ₂	[15]
98			Кв.піраміда	[M ₂ (L) ₄ (μ ₂ - <i>t</i> -BuCOO) ₂	[94-
99				(CH ₃ CN) ₂](SO ₃ CF ₃) ₂ , M= Zn, Co	95]
100	CH ₃	CH ₃	октаедр	[Co ₂ (L) ₄ (μ ₂ - <i>t</i> -BuCOO) ₂ (μ ₂ -OH) ₂](SO ₃ CF ₃) ₂ ·C ₄ H ₈ O	[96]
101	CH ₃	CH ₃	Кв.піраміда	[Co ₂ (L) ₆ (μ ₂ -F) ₂](BF ₄) ₂	[97] [98]
102	CH ₃	CH ₃	октаедр	[Co ₂ (L) ₄ (μ ₂ - <i>t</i> -BuCOO) ₂ (μ ₂ -H ₂ O) ₂](SO ₃ CF ₃) ₂ ·C ₄ H ₈ O	[99]
103	CH ₃	CH ₃	тетраедр	[Co ₂ (L) ₄ (<i>t</i> -BuCOO) ₂]	[100]
104	CH ₃	CH ₃	октаедр	[Co ₂ (L) ₄ (μ ₂ - <i>t</i> -BuCOO) ₂ (SO ₃ CF ₃) ₂ (μ ₂ -H ₂ O)]·C ₄ H ₈ O	[100- 101]
105	H і C ₆ H ₅	H	октаедр	[Fe ₂ (L) ₄ (μ ₂ -Cl) ₂ Cl ₂]	[17]
106	CH ₃	CH ₃	октаедр	[Ni ₂ (L) ₄ (μ ₂ - <i>t</i> -BuCOO) ₂ (<i>t</i> -BuCOO) ₂ (μ ₂ -H ₂ O)]	[102]
107	CH ₃	H	Кв.піраміда	[Ni ₂ (L) ₂ (μ ₂ - <i>t</i> -BuCOO) ₄]	[102]
108	CH ₃	H	Кв.піраміда	[Cu ₂ (L) ₂ (μ ₂ - <i>t</i> -BuCOO) ₄]	[103]
109	CH ₃	H	Кв.піраміда	[Cu ₂ (L) ₂ (μ ₂ -C ₆ H ₅ COO) ₄]	[104]
110	CH ₃ CH ₃	H	Кв.піраміда	[Cu ₂ (L) ₆ (μ ₂ -F) ₂](BF ₄) ₂	[105]
111		CH ₃			[106]
112	CH ₃ і C ₆ H ₅	H	октаедр	[Cu ₂ (L) ₆ (μ ₂ -F) ₂ (BF ₄) ₂]	[107]
113	C ₂ H ₅	CH ₃	Кв.піраміда	[Cu ₂ (L) ₄ (μ ₂ -Cl) ₂ Cl ₂]	[108]
114	C ₆ H ₅	H			[109]
115	H	H	тетраедр	[Cu ₂ (L) ₄ (μ ₂ -Cl) ₂]	[110]
116	CH ₃ і C ₆ H ₅	H	Кв.піраміда	[Cu ₂ (L) ₄ (μ ₂ -Cl)(μ ₂ -OH)Cl ₂]L	[109]
117	CH ₃ і C ₆ H ₅	H	тетраедр	[Cu ₂ (L) ₄ (μ ₂ -OCH ₃) ₂](ClO ₄) ₂	[111]

Біядерні комплекси таких металів як Zn, Co, Ni, Cu, до яких піразольні ліганди координовані монодентатно, утворюються як у водних і неводних

розчинах внаслідок наявності в розчині додаткових лігандів, аніонів які здатні виконувати місткову функцію: карбоксилати (**97 – 100, 102 – 104, 106 – 109**), галогени (**101, 105, 110 – 115**), гідроксогрупа (**116**), молекули води (**102, 104, 106**) та зв'язувати між собою йони металів на невеликих відстанях (~ 3-4 Å). При цьому координаційне оточення металів переважно квадратно-пірамідальне (табл. 1.2).

Таблиця 1.3

Особливості будови багатоядерних комплексів з монодентатними
1*H*-піразолами

№	Замісники в позиціях L		Координаційне оточення ЦА	Формула	Літ.
	3 і 5	4			
118 119 120	H і <i>t</i> -Bu	H	Кв.біпіраміда	$[\{Cu_3(L)_6(\mu_3-Br)(\mu_3-OH)_3\}_2Cu]Br_6$	[74]
та			$[\{Cu_3(L)_6(\mu_3-Cl)(\mu_3-OH)_3\}_2Cu]Cl_6$		
Кв.піраміда			$[\{Cu_3(L)_6(\mu_3-NO_3)(\mu_3-OH)_3\}_2Cu](NO_3)_6$		
121A	NO ₂ і C ₂ H ₅	CH ₃	Тр.біпіраміда	$[Cu_4(L)_4(\mu_2-Cl)_6(\mu_4-O)]$	[112]
121	CH ₃ і C ₆ H ₅				
122	H і Mes				
123	CH ₃				
124	CH ₃	H	Кв.піраміда	$[Mn_6(L)_6(\mu_5-PP)_2(\mu_3-PP)_4(NAc)_2] \cdot 4H_2O$	[116]
125	CH ₃	H	октаедр	$[Mn_6(L)_4(\mu_3-t-BuCOO)_4(\mu_2-t-BuCOO)_6]$	[117]

За умови монодентатної координації піразольного ліганду можливе утворення і багатоядерних координаційних сполук (**118 - 125**) (табл. 1.3), структуроутворюючим фактором для яких є присутність в реакційній системі додаткових лігандів (галогени, карбоксилати).

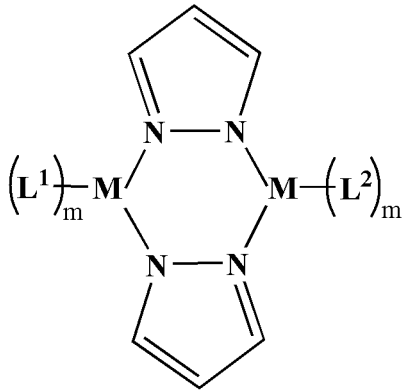
1.2.2. Комплекси з N1,N2-бідентатно-містковими піразолами

Аналіз описаних у літературі структур комплексів 1*H*-піразолів дозволяє говорити про типовість N1,N2-бідентатно-місткового способу

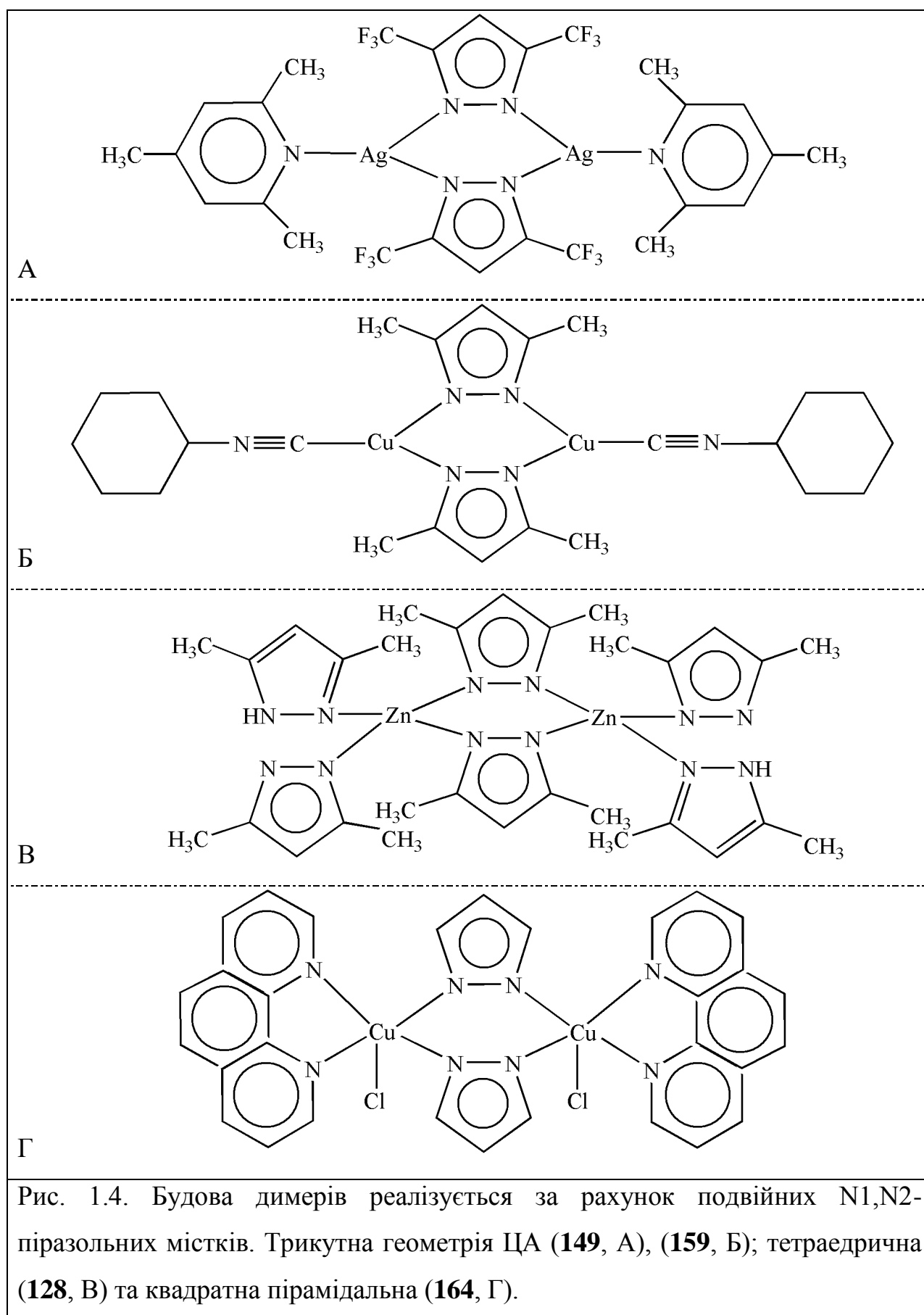
координації, що веде до зв'язування катіонів перехідних металів на відстанях до 4,5 Å. У даному розділі розглядаються комплекси, серед яких найпростішими є біядерні сполуки **126 – 164** (табл. 1.4), що утворюються за рахунок двох місткових бідентатних лігандів. Так, металічні центри з трикутною та тетраедричною геометрією поєднуються в димери типу $[M_2(\mu_2-L)_2]^{n+}$ завдяки подвійним N1,N2-піразольним місткам, що переважно досягається у комплексах Cu(I) (**157 – 160**, рис. 1.4, Б), Ag(I) (**149 – 150**, рис. 1.4, А). Для більшості катіонів M^{2+} (Zn, Co, Ni, Fe, Cu) та для Au^{3+} зустрічається лише тетраедричне оточення центрального атома (**126 – 135**, **137 – 148**, **161 – 163**, рис. 1.4, В). Додатково для міді (II) відомі комплекси з КЧ = 5 (рис. 1.4, Г), що є досить характерним для йонів цього металу (**151 – 156**, **164**).

Таблиця 1.4

Біядерні комплекси на основі бідентатних 1*H*-піразолів

№	Замісники в позиціях		Формула	Літ.
	3 і 5	4		
				
126	H	H	$[Zn_2(\mu_2-L)_2(L)_2(EtCOO)_2]$	[118]
127	NH ₂ і CH ₃	COMe	$[Zn_2(\mu_2-L)_2(L)_2(CH_3COO)_2]$	[119]
128	CH ₃	H	$[Zn_2(\mu_2-L)_2(L)_4]$	[120]
129	<i>i</i> Pr	H	$[Zn_2(\mu_2-L)_2(L)_2(CF_3COO)_2]$	[121]
130			$[Zn_2(\mu_2-L)_2(L)_2(EtCH_2COO)_2]$	
131			$[Zn_2(\mu_2-L)_2(L)_2(Et(CH_2)_3COO)_2]$	
132	CH ₃	H	$[Zn_2(\mu_2-L)_2(L)_2(C_6H_5COO)_2]$	[122]
133	CH ₃	H	$[Zn_2(\mu_2-L)_2(L)_2(t-BuCOO)_2]$	[15]

134	H	H	$[\text{Zn}_2(\mu_2\text{-L})_2(\text{L})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$	[124]
135	H і C_6H_5	H	$[\text{Zn}_2(\mu_2\text{-L})_2(\text{L})_4(\text{NO}_3)_2]$	[17]
136	CH_3	H	$[\text{Ni}_2(\mu_2\text{-L})_2(\text{NO})_2]$	[126]
137	CH_3	H	$[\text{Fe}_2(\mu_2\text{-L})_2(\text{NO})_2]$	[126]
138A	CH_3	H	$[\text{Ru}_2(\mu_2\text{-L})_2(\mu_2\text{-O})(\text{NO})_2\text{Cl}_2]$	[125-
138	CH_3	H	$[\text{Co}_2(\mu_2\text{-L})_2(\text{NO})_4]$	126]
139	CH_3	H	$[\text{Co}_2(\mu_2\text{-L})_2(\text{L})_2(t\text{-BuCOO})_2]$	[100]
140A	CH_3	H	$[\text{Zn}_2(\mu_2\text{-L})_2(\text{Cl})_4]$	[127]
140	CH_3	Cl	$(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Co}_2(\mu_2\text{-L})_2(\text{Br})_4]$	[128]
141		Br		
142		I		
143	<i>i</i> Pr	H	$[\text{Co}_2(\mu_2\text{-L})_2(\text{L})_2(3\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{COO})_2]$	[129]
144	CH_3	H	$[\text{Co}_2(\mu_2\text{-L})_2(\text{L})_2(t\text{-BuCOO})_2]$	[103]
145	H	H	$[\text{Au}_2(\mu_2\text{-L})_2(\text{Cl})_4]$	[130]
146	H	CH_3		[131]
147	CH_3	CH_3		[131]
148	H	H	$[\text{Au}_2(\mu_2\text{-L})_2(\text{L})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	[131]
149	CF_3	H	$[\text{Ag}_2(\mu_2\text{-L})_2(2,4,6\text{-CH}_3\text{-Py})_2]$	[132]
150	H	H	$[\text{Ag}_2(\mu_2\text{-L})_2(\text{PPh}_3)_2]$	[133]
151	H	H	$[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-L})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{ONO}_2)(1,10\text{-Phen})_2]\text{NO}_3$	[134]
152			$[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-L})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{ONO}_2)_2(1,10\text{-Phen})_2]$	
153	H	Cl	$[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-L})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{ONO}_2)_2$	[134]
154	H	Br	$(1,10\text{-Phen})_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	
155	H	CH_3	$[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-L})_2(\text{H}_2\text{O})_2(2,2'\text{-dipy})_2](\text{NO}_3)_2$	[134]
156	H	CH_3	$[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-L})_2(\text{H}_2\text{O})_2(1,10\text{-Phen})_2](\text{NO}_3)_2$	[134]
157	CH_3	NO_2	$[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-L})_2(\text{PPh}_3)_2]$	[135]
158	CF_3	H	$[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-L})_2(2,4,6\text{-CH}_3\text{-Py})_2]$	[132]
159	CH_3	H	$[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-L})_2(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_2]$	[136]
160	CH_3COO	H		[137]
161	CH_3COO	H	$[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-L})_2(\text{CO})(\text{Py})_2]$	[137]
162	H і CH_3	H	$(\text{Bu}_4\text{N})_4[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-L})_2\text{Cl}_4]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	[109]
163	CH_3	H	$[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-L})_2(\text{L})_2(t\text{-BuCOO})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	[103]
164	H	H	$[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-L})_2\text{Cl}_2(1,10\text{-Phen})_2] \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	[138- 139]



Більш складним випадком є поєднання трьох катіонів перехідних металів за допомогою N1,N2-бідентано-місткових піразолів у тримери, що

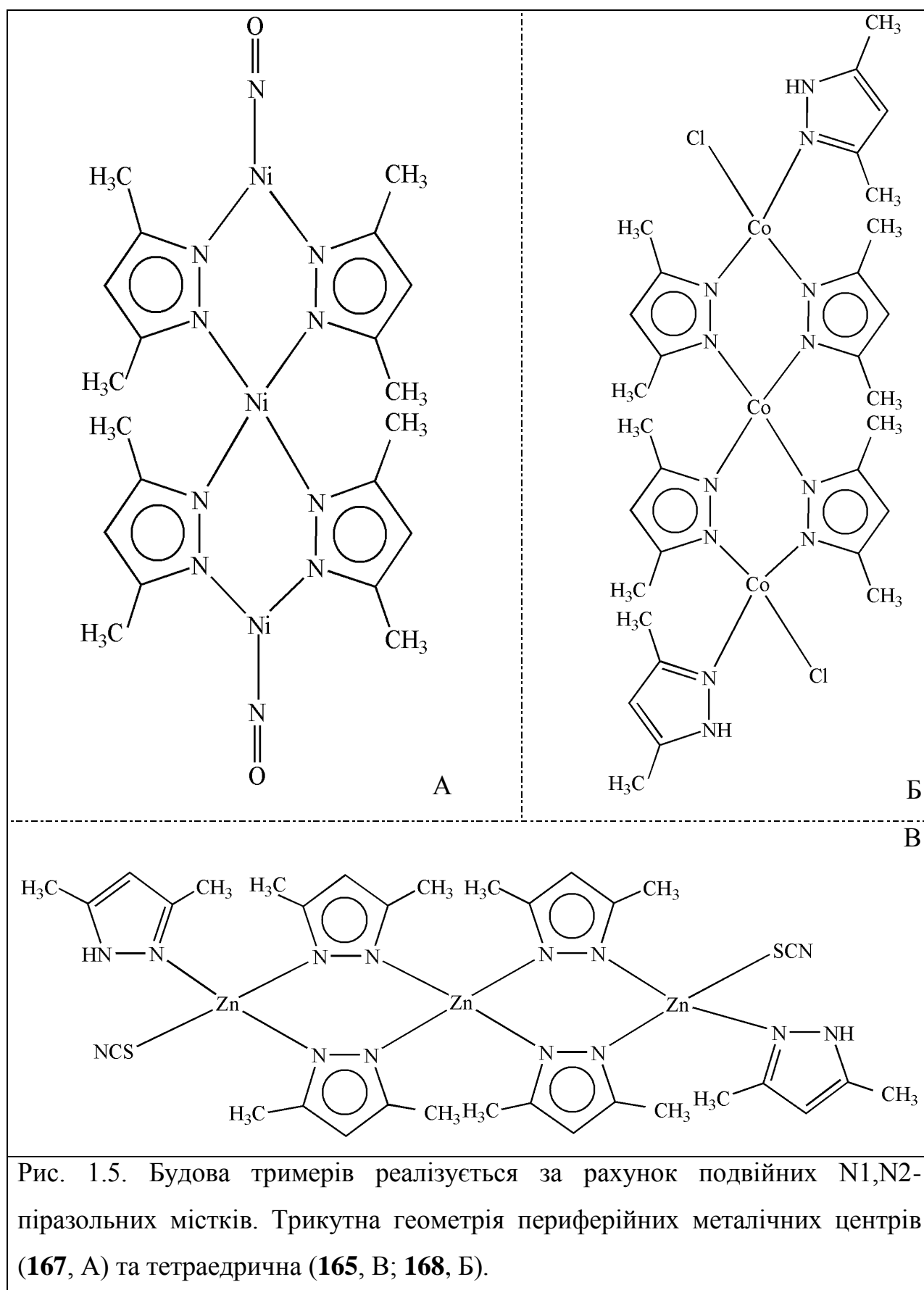
обумовлює утворення двох принципово різних мотивів: лінійного та трикутного.

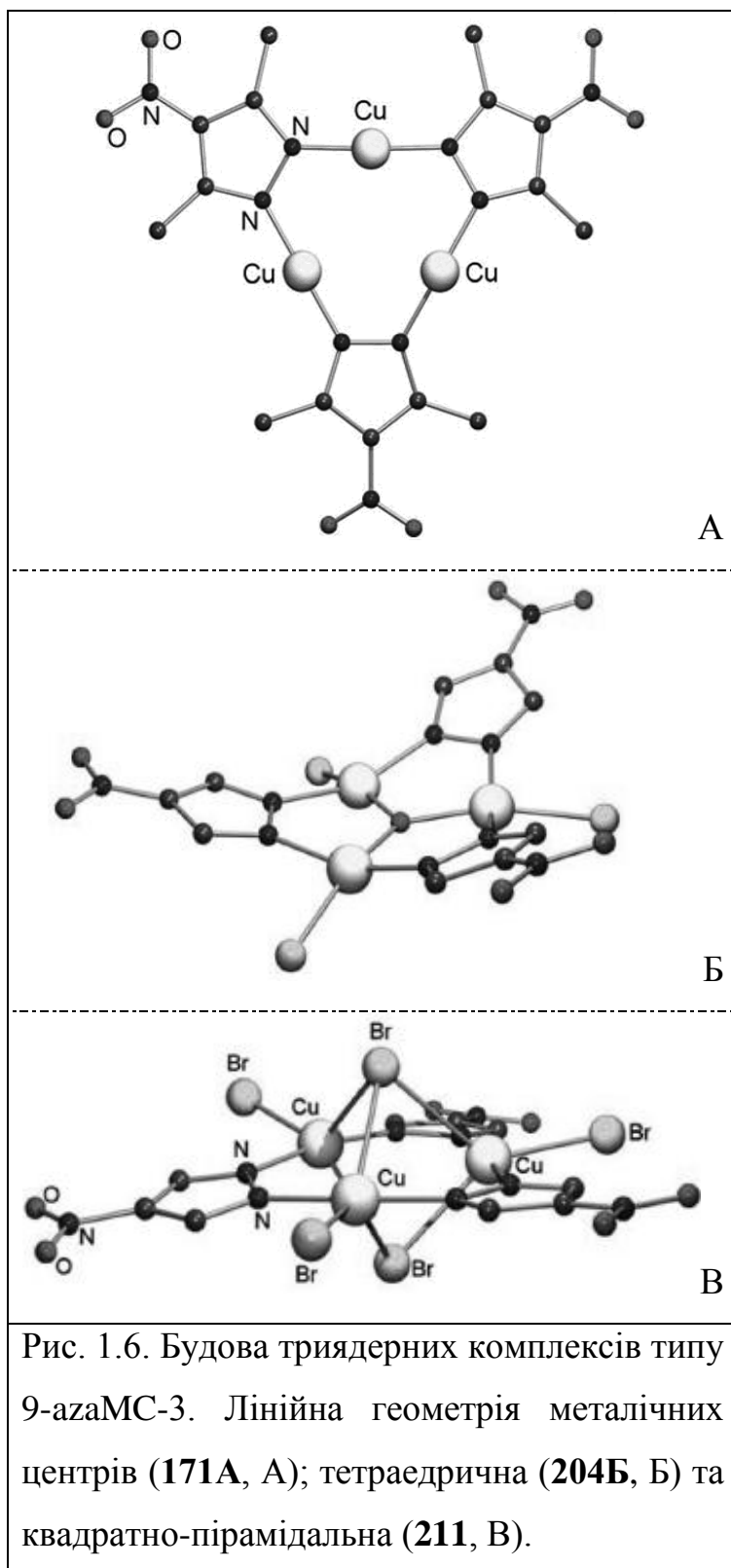
Таблиця 1.5

Лінійні триядерні комплекси на основі бідентатних 1*H*-піразолів

№	Замісники в позиціях		Формула	Літ.
	L			
	3 і 5	4		
165	CH ₃	H	[Zn ₃ (μ ₂ -L) ₄ (L) ₂ (NCS) ₂]	[140]
166	CH ₃	H	[Ni ₃ (μ ₂ -L) ₄ (acac) ₂]	[141]
167	CH ₃	H	[Ni ₃ (μ ₂ -L) ₄ (NO) ₂]	[126]
168	CH ₃	H	[Co ₃ (μ ₂ -L) ₄ (L) ₂ Cl ₂]	[142]
169	CH ₃	H	[Co ₃ (μ ₂ -L) ₄ (L) ₂ (CH ₃ COO) ₂]	[128]

Лінійний структурний мотив спостерігається в координаційних сполуках **165** – **169** (табл. 1.5). Подібно до димерів, вони реалізуються за рахунок місткової функції молекул диметилпіразолу. В таких комплексах координаційне оточення термінальних атомів металів (здебільшого Ni, Co, Zn) доповнюється за рахунок додаткової координації таких лігандів як галогени, тіоціанат, ацетат, ацетилацетон, недепротонованих піразолів чи органічних лігандів, що довершує координаційний остов комплексів до [M₃(μ₂-L)₄(X)_m] (m = 2 – **166**, **167**; 4 – **165**, **168**, **169** (рис. 1.5). Геометрія координаційного оточення атомів металів, розташованих в центрі триядерних часток обох типів, є тетраедричною, що притаманна і для периферійних металічних центрів, однак для них також можуть спостерігатися і КЧ = 3 (**167**).

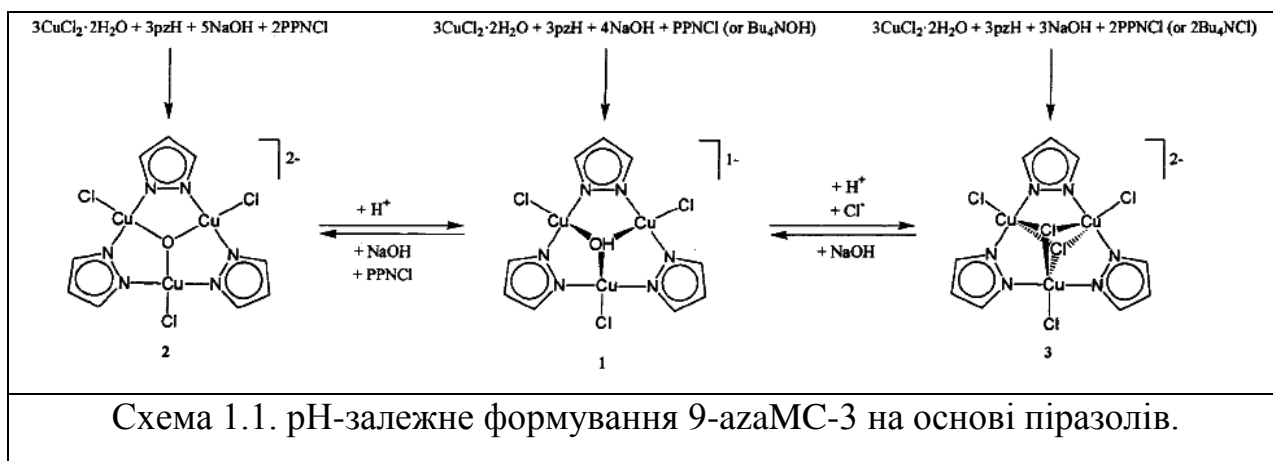




Більш характерним структурним типом для триядерних комплексів є трикутна геометрія з топологією 9-azaMC-3, де зв'язування трьох катіонів металів реалізується за допомогою трьох N1,N2-бідентатно-місткових піразолів (PZ). Для таких одновалентних металів як Cu(I), Ag(I) та Au(I) спостерігається утворення сполук із загальною формулою $[\text{Me}_3(\mu_2\text{-PZ})_3]$ **170А** – **196** (табл. 1.6; рис. 1.6, А). Для Au(I/III) також характерно утворення сполук типу $[\text{Au}_3(\mu_2\text{-PZ})_3\text{L}_n]$ **188** – **196**, де термінальними лігандами виступають атоми хлору ($\text{L} = \text{Cl}$, $n=2, 4, 6$), а координаційне число Au = 2 та 4. Для Cu(II) (**197Б** – **209Б**), Fe(III) та Co(II/III) (**215** – **218**) (табл. 1.6; рис. 1.6, Б) три

атоми металу окрім N1,N2-бідентатно-місткових піразолів поєднуються в триядерні комплекси типу $[\text{Me}_3(\mu_2\text{-PZ})_3(\mu_3\text{-X})\text{L}_3]^{m+}$ за допомогою місткових трикоординуваних груп ($\text{X}=\text{Hal}^-$, $\mu\text{-O}^{2-}$, OH^- , CH_3O^-), де КЧ металу, що дорівнює 4, забезпечене такими термінальними лігандами як галогени,

ціанат, молекулами води та ліганду. Не менш характерним структурним типом, зокрема для Cu(II), є $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-PZ})_3(\mu_3\text{-X})_2]^{n+}$, де координаційне оточення атомів міді доповнюється до тригональної біпіраміди за рахунок термінальних аніонів таких як Cl чи Br **210 – 214** (табл. 1.6; рис. 1.6, В). Необхідно відзначити, що такі системи є чутливими до середовища (схема 1.1).



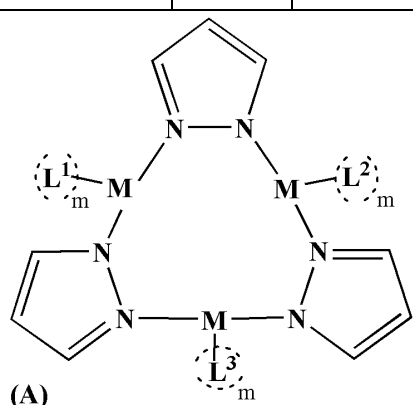
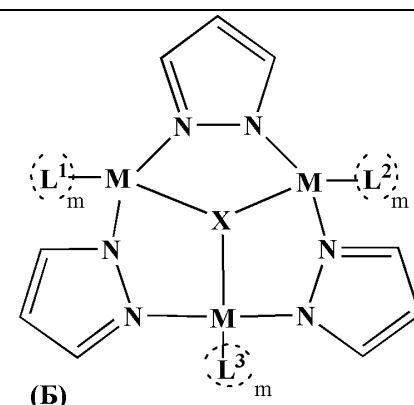
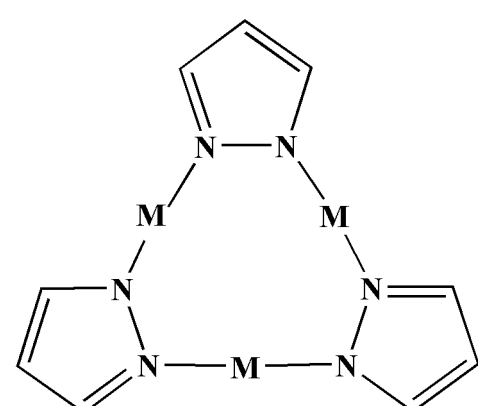
Поступове підвищення рН призводить до постадійної заміни двох $\mu_3\text{-Cl}^-$ аніонів на один $\mu_3\text{-OH}^-$ місток, а потім і до депротонування гідроксиду із утворенням $\mu_3\text{-O}^{2-}$ містка. При цьому також відбувається зміна геометрії оточення катіонів міді з тригонально-біпірамідального (в початковому комплексі) на тетраедричне. Контроль рН має вирішальне значення у забезпеченні додаткової стабілізації трикутної будови комплексів за рахунок містково координованих центрованих аніонів таких як CH_3O^- , Hal^- , OH^- .

У деяких випадках можливе утворення сполук вищої ядерності чи полімерів, які зберігають свою триядерну структуру [162, 166-174, 179, 178].

За умови наявності груп здатних проявляти місткову функцію таких як карбоксилати (**219 – 221, 224 - 226**), тиоціанат-аніон (**222**) досить поширеним явищем є зв'язування трикутних фрагментів $[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-PZ})_3(\mu_3\text{-X})]^{n+}$ в багатоядерні сполуки (**219 – 224**) чи полімерні ланцюги (**225 – 226**) (табл.1.6).

Використання карбоксилатів міді(II) призводить до ускладнення будови сполук. Зокрема відбувається полімеризації тримідних кластерів в різноманітні мотиви за рахунок карбоксилатних містків [174].

Координаційні сполуки з нелінійними триядерними мотивами

№	Замісники в позиціях L		Формула	Літ.
	3 і 5	4		
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>(A)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(Б)</p> </div> </div>				
170A	<i>i</i> Pr	H	[Me ₃ (μ ₂ -L) ₃], Me (I) = Cu, Ag, Au	[143] [144]
171A	CH ₃	NO ₂		[135]
172A	C ₆ H ₅ і H	H		[146]
173A	CF ₃ і H	H		[144- 145]
174A	CF ₃ і CH ₃	H		[144]
175A	CF ₃ і C ₆ H ₅	H		[144]
176A	C ₆ H ₅	H		[147]
177A	CH ₃	H		[148]
178A	CH ₃	CH ₃		[149]
179A	CF ₃	H		[144]
180A	C ₆ H ₅	H		[79]
181A	CF ₃	H		[151]
182A	<i>i</i> Pr	NO ₂		[152]
183A	CF ₃	H		[153]
184A	CF ₃ і CH ₃	H		[154]
185A	H	H		[158]
186A	H	CH ₃		[158]
187A	C ₆ H ₅ і CH ₃	H		[158]
188	CH ₃	Cl	[Au ₃ (μ ₂ -L) ₃ Cl ₂]	[155]
189	C ₆ H ₅	H		[156]
190	C ₆ H ₅	Cl		[157]
191-192	CH ₃ або H	CH ₃		[131]

193	CH ₃	Cl	[Au ₃ (μ ₂ -L) ₃ Cl ₄]	[155]
194	CH ₃	I		[131]
195	CH ₃	CH ₃		[131]
196	CH ₃	Cl	[Au ₃ (μ ₂ -L) ₃ Cl ₆]	[155]
197Б	Mes і H	H	[Cu ₃ (μ ₂ -L) ₃ (μ ₃ -OCH ₃)L ₂ X]X, X = Cl, Br	[161]
198Б				
199Б	H	H	[Cu ₃ (μ ₂ -L) ₃ (μ ₃ -OH)(NCO) ₃]N(PPh ₃) ₂	[162]
200Б	H	H	[Cu ₃ (μ ₂ -L) ₃ (μ ₃ -OH)(Cl) ₃]Cl ₂ ·C ₄ H ₈ O	[163]
201Б	H	Cl	[Cu ₃ (μ ₂ -L) ₃ (μ ₃ -O)X ₃]X N(PPh ₃) ₂ ·H ₂ O	[165]
202Б	H	Br	X=Cl, Br	
203Б	H	CHO		
204Б	H	NO ₂		
205Б	H	H	[Cu ₃ (μ ₂ -L) ₃ (μ ₃ -OH)(Py) ₃]CF ₃ SO ₃ ·(CH ₃) ₂ CO	[164- 165]
206Б	H	H	[Cu ₃ (μ ₂ -L) ₃ (μ ₃ -OH)(EtOH) ₂ (H ₂ O)]	[166]
207Б	H	H	[Cu ₃ (μ ₂ -L) ₃ (μ ₃ -O)(PhCO) ₃](Et(CH ₂) ₂) ₄ N	[167]
208Б	H	H	[Cu ₃ (μ ₂ -L) ₃ (μ ₃ -O)(CF ₃ COO) ₃]N(PPh ₃) ₂	[167]
209Б	H	NO ₂	[Cu ₃ (μ ₂ -L) ₃ (μ ₃ -OCH ₃)Cl ₃](Et(CH ₂) ₂) ₄ N	[168]
210	H	H	[Cu ₃ (μ ₂ -L) ₃ (μ ₃ -X) ₂ X ₃] X=Cl, Br	[160]
211	H	NO ₂		[160]
212	H	Cl		[109]
213	H	Br		[109]
214	H	CH ₃		[109] [159]
215- 217	H	NO ₂	X ₄ [Fe ₃ (μ ₃ -O)(μ ₂ -L) ₆ Cl ₃]Cl ₂ (X = HNEt ₃ ⁺ , Bu ₄ N ⁺ , PPh ₄ ⁺)	[169]
218	H	H	[Co ₃ (μ ₃ -OH)(μ ₂ -L) ₄ (dbm) ₃]·2C ₄ H ₈ O (Hdbm = dibenzoylmethane)	[170]
219	H	H	{[Cu ₃ (μ ₂ -L) ₃ (μ ₃ -OH)(μ ₂ - CH ₃ COO)(CH ₃ COO) ₂ (H ₂ O)] ₂ N(PPh ₃) ₂ H ₂ O	[162]
220	H	NO ₂	[Cu ₆ (μ ₂ -L) ₆ (μ ₃ -O)(μ ₃ -OH)(μ ₂ - C ₆ H ₅ COO) ₃ (C ₆ H ₅ COO) ₂ (H ₂ O)]Bu ₄ N ⁺ (Cl) ₂	[162]
221	H	H	{[Cu ₃ (μ ₂ -L) ₃ (μ ₃ -OH)(μ ₂ - C ₂ H ₄ COO)(C ₂ H ₄ COO)(H ₂ O) ₂ L]} ₂	[171- 172]
222	H	H	{[Cu ₃ (μ ₂ -L) ₃ (μ ₃ -OH)(μ ₂ -NCS)(NCS) ₂]} ₂	[165]
223	H	H	{[Cu ₃ (μ ₂ -L) ₃ (μ ₃ -OH)(μ ₃ -ClO ₄)(μ ₂ - ClO ₄)L ₃]} ₂ ·CH ₃ OH·EtOH·H ₂ O	[173]

224	H	H	$\{[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-L})_3(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-EtCH}_2\text{COO})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})\text{EtCH}_2\text{COO}]\}_2$	[174]
225	H	H	$\{[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-L})_3(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-C}_2\text{H}_4\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{OH})]\}_n$	[171]
226	H	H	$\{[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-L})_3(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2]\}_n$	[171]
227	<i>i</i> Pr	<i>t</i> -Bu	$[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-L})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	[143]
228	C ₆ H ₅	H	$[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-L})_4]$	[175-176]
229	H	H	$[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-L})_4(\mu_2\text{-OH})_2\text{Cl}_4]$	[109]
230	<i>t</i> -Bu	H	$[\text{Cu}_4(\mu_2\text{-L})_4(\mu_2\text{-OH})_2\text{Cl}_4]\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$	[177]

Численні триядерні координаційні сполуки з міддю (II) були синтезовані виходячи з солей міді (II) та піразольного ліганда у молярному співвідношенні 1:1 або 1:2, у присутності основи та з використанням різних протийонів [163]. Інші можливі шляхи синтезу таких сполук є: (I) заміна термінального ліганду або центрального аніону в попередньо синтезованому триядерному комплексі; (II) додавання місткового ліганду типу карбоксилатів, кислоти, основи або NaBr до триядерних сполук міді (II). [163, 109, 168, 179]. Інший синтетичний шлях для отримання триядерних комплексів міді (II) є окиснення моноядерних сполук міді (I) [178].

Велика кількість триядерних комплексів була отримана Раптісом (Raptis) і іншими, які вивчали вплив на їх утворення термінальних лігандів і замісників в піразольному кільці, які, в свою чергу, не брали участі у координації. Дослідниками було встановлено, що введення замісників в 4-те положення ароматичного кільця не впливає на формування триядерних комплексів міді (II). Проте, використання піразолів із замісниками у 3-ому та 5-ому положенні утруднює утворення трикутника із-за їх стеричного впливу, хоча не унеможлиблює, оскільки відомо багато прикладів триядерних сполук міді з 3,5-заміщеними піразолами. Однак більш характерним для вище наведеного випадку є утворення моно- та біядерних комплексів (табл.1.1 та 1.2).

Що ж стосується впливу термінальних лігандів, то ці системи є досить чутливими до присутності сторонніх аніонів [162]. Так, взаємодія дихлорметанового розчину $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-Cl})_2(\mu_2\text{-PZ})_3\text{Cl}_3]^{2-}$ з NaBr веде до заміни всіх хлоридів на бромід-аніони, з утворенням комплексу $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-Br})_2(\mu_2\text{-PZ})_3\text{Br}_3]^{2-}$. Реакція $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-PZ})_3\text{Cl}_3]^{2-}$ в CH_2Cl_2 з ацетатом чи ціанатом натрію обумовлює протонування центрального аніону і заміщення термінальних, що призводить до формування координаційних сполук типу $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-PZ})_3\text{L}_3]^-$ ($\text{L} = \text{OCN}^-$ або CH_3COO^-).

Для таких систем важливу роль виконує розчинник. Заміна води на метанол призводить до одержання трикутних тримідних кластерів з $\mu_3\text{-OCH}_3^-$ інкапсульованими аніонами (табл. 1.6, **197Б - 198Б, 209Б**).

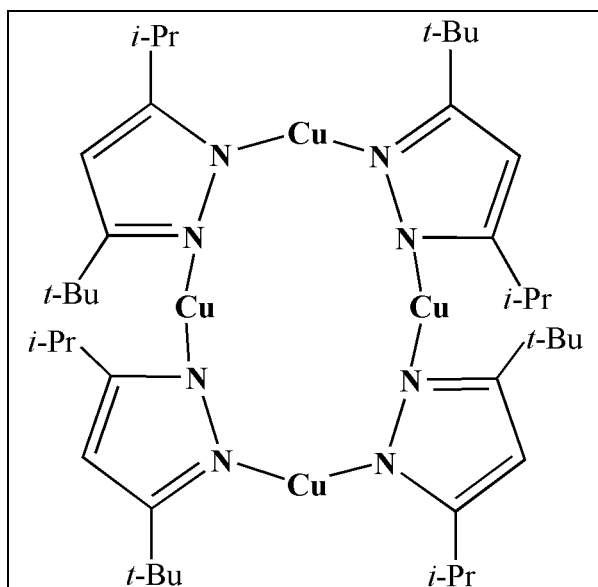


Рис. 1.7. Будова тетраядерного 12-азаМС-4 комплексу (**227**).

Для Cu(I/II) відомо формування тетрамідних чотирикутних сполук з топологією 12-азаМС-4, загальна формула $[\text{Me}_4(\mu_2\text{-PZ})_4]$, де зв'язування чотирьох катіонів металів реалізується за допомогою чотирьох N1,N2-бідентатно-місткових піразолів (Pz) (комплекси **227 – 230**, табл. 1.6, рис. 1.7). Чотирьохядерні комплекси міді (II), як і більшість триядерних сполук, синтезовані із солей міді (II), піразольного ліганду в присутності

основи.

1.3. Аспекти практичного використання комплексів на основі піразолів

Комплекси з піразолами знайшли широке використання в молекулярному магнетизмі, оскільки виявляють цікаві магнітні властивості; в біонеорганічній хімії – як моделі активних центрів мідьвмісних металоферментів; у супрамолекулярній хімії – як конструкційні блоки для одержання поліядерних сполук та координаційних полімерів.

Цікавим і важливим аспектом застосування трикутних тримідних комплексів на основі піразолів є можливість їх використання як прекурсорів для синтезу координаційних сполук з більшими металоциклами [180]. Ці металоцикли реалізуються за рахунок послідовного з'єднання катіонів міді депротонованими піразольними та гідроксидними містками. В розчині, як правило, співіснує декілька таких комплексів з різними розмірами кільця, а в результаті кристалізації під дією різнотипних аніонів металоцикли асоціюються в ансамблі металокраунової природи. Так, наприклад, у випадку хлориду відбувається асоціація двох 6- та двох 12-членних металоциклів, тоді як карбонат сприяє організації 6-, 9- та 12-членних комплексів [180].

Таким чином, піразоли є ефективними лігандами, що здатні зв'язувати катіони d-металів в різноманітні поліядерні комплекси.

В природі функцію прискорення проходження тих чи інших процесів виконують ферменти – білки, що каталізують біологічні реакції. Унікальною рисою ферментів є селективність їх дії. Відтворення цієї здатності синтетичними речовинами є однією з найважливіших задач сучасної біоміметики. Багато біядерних піразоловмісних координаційних сполук було успішно застосовано для моделювання активних центрів різноманітних біметальних гідролітичних та редокс-ферментів [182].

Інтерес до вивчення магнітних властивостей піразолів зумовлений як можливістю поєднання парамагнітних катіонів d-металів (Mn(II), Co(II), Ni(II), Fe(II), Cu(II)) на відносно коротких відстанях в різноманітні оліго- та поліядерні ансамблі, а також властивостями самого піразольного циклу (виступає в ролі ефективного містка -N-N-, який сприяє протіканню обмінних взаємодій між зв'язаними ним металами).

Дослідження магнітної сприйнятливості проводилися для деяких з трьохядерних сполук міді (II) [160,163,178,181]. Сильні антиферомагнітні взаємодії між іонами міді (II) діють у разі сполук $\text{Cu}-\mu_3\text{-Y-Cu}$ з кутом приблизно 120° ($\text{Y}^{2-} = \text{O}^{2-}$). Як правило, зменшення величини антиферомагнітного обмінного інтегралу спостерігається при зменшенні

величини кута $\text{Cu}-\mu_3\text{-Y-Cu}$ ($\text{Y}^- = \text{OH}^-$), а феромагнітна взаємодія спостерігається тоді, коли кут $\text{Cu}-\mu_3\text{-Y-Cu}$ наближається до 80° ($\text{Y}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$). Ця зміна в магнітній поведінці пояснюється принципом орбітальної компліментарності та перекривання [160]. У деяких з комплексів міді (II) типу $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-R})]$ трикутників при низькій температурі значення магнітної сприйнятливості нижче, ніж для очікуваних $S_T = 1/2$ [181]. Це загальне явище може бути описане наявністю антисиметричного обміну між йонами міді (II) [181].

1.4. Висновки та вибір об'єктів дослідження

З аналізу літературних даних можна зробити висновок про перспективність застосування піразолів у якості місткових лігандів для отримання багатоядерних сполук та координаційних полімерів, які, в свою чергу, знайшли широке використання в молекулярному магнетизмі, оскільки виявляють цікаві магнітні властивості; у супрамолекулярній хімії – як конструкційні блоки для одержання поліядерних сполук та координаційних полімерів. При цьому одночасне застосування додаткових місткових лігандів може призводити до утворення сполук з більш складною топологією.

Аналіз електронної будови та фізико-хімічних властивостей піразольного ядра показав, що поєднання в одній молекулі замісників з донорними атомами може призвести до одержання полінуклеативних лігандів, потенційно здатних утворювати високоядерні комплекси та координаційні полімери.

Наявність додаткових донорних груп, приєднаних до піразольного кільця, забезпечує різні структурні варіації даного класу сполук і дає змогу контролювати електронну та стеричну будову отриманих комплексів.

Більшість досліджених піразольних лігандів належать до 3,5-заміщених піразолів і застосовуються переважно для створення біядерних комплексів призначених для моделювання біметалічних активних центрів ферментів, в той час як по 4-заміщеним інформація відсутня. Введення додаткових донорних груп у положення 4 відкриває перспективи

використання таких лігандів у ролі будівельних блоків для координаційних полімерів.

Таким чином, різні типи координації піразольних груп та широкі можливості модифікацій даних сполук дають змогу зробити висновок про те, що піразоли є перспективними для отримання багатоядерних сполук, а також для дизайну нових полімерних/супрамолекулярних структур, які можуть утворюватися як за рахунок координаційних так і водневих зв'язків.

Незважаючи на очевидну привабливість піразольних систем, до початку наших робіт поліфункціональні ліганди такого типу та комплекси з ними були дослідженими в більшості випадків у водних системах. Через це, було важливо з'ясувати потенціал піразолів та закономірності їх координаційно-хімічної поведінки в неводних системах. Слід зазначити, що всі повідомлені високоядерні комплекси на основі піразолів були отримані в результаті традиційного синтезу виходячи із солей металів. В останні роки було продемонстровано великий потенціал методу окисного розчинення металу для отримання поліядерних сполук, тому розробка цих методів є актуальною дослідницькою задачею для отримання високоядерних піразоловмісних сполук. Оскільки раніше не було проведено порівнянь різних синтетичних підходів для отримання сполук високої ядерності, перспективними є дослідження та порівняння процесів самоорганізації, які відбуваються в умовах окисного розчинення металу, традиційного та електрохімічного синтезу на прикладі піразолатних систем.

Отже, були поставлені наступні задачі роботи:

- Розробити та порівняти методики синтезу координаційних сполук 3d-металів на основі лігандів, що вивчаються. Ідентифікувати синтезовані сполуки та вивчити фізико-хімічні властивості отриманих комплексів.
- Отримати координаційні сполуки у вигляді монокристалів та дослідити їх будову методом рентгеноструктурного аналізу.
- Дослідити ІЧ, електронні та ЕПР спектри синтезованих комплексів.

- Вивчити криомагнетохімічні властивості поліядерних сполук.
- Дослідити термічну поведінку та можливість використання отриманих комплексів як прекурсорів каталізаторів реакції електрохімічного відновлення кисню для хімічних джерел струму.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Вихідні речовини

Для синтезу органічних лігандів застосовували наступні розчинники та реагенти: ДМФА (“чда”, який було попередньо очищений за [183]), C_2H_5OH , діетиловий етер (“фарм.”), бензол (абсолютований), 3-метилацетилацетон, ацетилацетон, $BrCH_2COOCH_3$, $Br(CH_2)_2COOCH_3$, хлоридна кислота конц., азотна кислота конц., $N_2H_4 \cdot H_2O$, оцтова кислота, хлороформ; неорганічні солі ($NaCl$, NaN , Na_2SO_4 , $SnCl_2 \cdot 2H_2O$); $NaOH$ та KOH кваліфікації „ч”. 1*H*-піразол фірми “Aldrich” використовували без додаткової очистки.

Для синтезу координаційних сполук використовувалися солі міді ($CuBr_2$ б/в, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$), солі цинку ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$), сполуки нікелю ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$), солі кобальту ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$), солі мангану ($Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $MnCl_2 \cdot 6H_2O$, $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$) та інші (NH_4SCN , NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I , $KSCN$, NH_4OOCCH_3 , $NaNCO$, $(NH_4)_2C_2O_4$) кваліфікації “ч.д.а.” або “х.ч.”.

Для одержання координаційних сполук використовували органічні розчинники: ДМФА, ДМСО, $(CH_3)_2CO$, CH_3OH , C_2H_5OH , CH_3CN , $CHCl_3$, C_6H_5OH , Et_2O , *i*-PrOH (усі кваліфікації не нижче “чда”) без додаткової очистки.

Металічну мідь у вигляді порошку з розміром часток, менших ніж 0,05 мм використовували при окисному її розчиненні [227]. Для електросинтезу застосовували металічні пластинки міді, які попередньо обробляли 5%-им розчином хлоридної кислоти та дистильованою водою.

2.2. Методи дослідження

Ідентифікацію синтезованих речовин проводили за допомогою елементного та рентгенофазового аналізу, GALDI-MS, MALDI-MS або ESI-MS мас-спектрометрії, ЯМР, ІЧ- та електронна спектроскопії.

2.2.1. Елементний аналіз

Для ідентифікації отриманих лігандів та координаційних сполук проводили аналіз на вміст вуглецю, азоту та водню з використанням аналізатора *Perkin-Elmer 2400 CHN*.

Синтезовані сполуки аналізували на вміст галогенід- та тіоціанат-йонів за методом Фольгарта [184, 185]. Відсотковий вміст міді визначали методами комплексонометричного титрування з трилоном Б [186] та за допомогою атомно-абсорбційної спектроскопії у відповідності до методик [187].

2.2.2. Мас-спектрометрія

Електроспрей (ESI-MS) мас-спектри отримували на мас-спектрометрії *Finnagan TSQ 700*. Зразки розчиняли у метанолі, ацетонітрилі чи диметилформаміді (концентрація розчинів 0,1-1 мг/мл). Іони визначали шляхом сканування в діапазоні m/z 50-2000.

Мас-спектри лазерної десорбції/іонізації (LDI), матричної лазерної десорбції/іонізації (MALDI) та графіто-стимульованої лазерної десорбції/іонізації (GALDI) реєстрували на спектрометрії *AutoFlex Bruker Daltonics*. Методика застосування GALDI співпадає з MALDI за виключенням того, що досліджуваний зразок наноситься на поверхню сталевий мішені, попередньо покритої шаром графіту. Зразки розчиняли у метанолі, ацетонітрилі чи диметилформаміді, концентрація розчинів 0,01-1 М. При аналізі краплю досліджуваного розчину наносили на сталеву підложку попередньо покритої шаром графіту (у випадку GALDI), висушували на повітрі та заводили в камеру приладу, де відкачували повітря і керованим лазером іонізували зразок (емісія електронів). В якості оптимальних умов отримання мас-спектрів було обрано такі параметри вимірювання:

- довжина хвилі лазерного випромінювання 337 нм;
- випромінення лазера складало 40% від максимально можливої інтенсивності;
- часова затримка перебування продуктів лазерної десорбції в йонному джерелі складала 50 нс.

Йони реєстрували часопролітним детектором (time-of-flight) шляхом сканування в діапазоні m/z 50-2000 в позитивному та негативному полі прикладеної різниці потенціалів. Застосування методики MALDI передбачає змішування розчину досліджуваного зразка з розчином матриці у співвідношенні 1:20 або 1:100. Як матрицю використовували 2,5-дигідроксибензойну кислоту (DHB).

Для теоретичного передбачення ізотопного розподілу та інтерпретації експериментальних даних в досліджуваних поліядерних координаційних сполуках використовували комп'ютерну програму "Isopro 3.0".

2.2.3. Електронна спектроскопія

Електронні спектри дифузного відбиття (ЕСДВ) полікристалічних зразків в УФ та видимому діапазоні були записані на спектрометрі *Varian 5000* та *Specord M40*. Інтенсивність вимірювали відносно MgO або KBr. Електронні спектри поглинання (ЕСП) метанольних, ацетонітрильних чи диметилформамідних розчинів синтезованих сполук отримували за допомогою приладу *Varian Cary 50* в діапазоні 200 – 1000 нм при температурі 293 К.

2.2.4. Спектроскопія ЕПР

Спектри ЕПР полікристалічних зразків, розчинів і заморожених розчинів (метанольних, ацетонітрильних, диметилформамідних, суміш ізопропанол-хлороформ) комплексів купруму(II) записували на радіоспектрометрі *Bruker ESP 300E*, оснащеному ЯМР-магнетометром для нанесення позначок поля, на X-смузі (9,4 ГГц). Для досягнення низьких температур кварцові ампули занурювали в спеціальну посудину Дьюара з рідким азотом. Величини g-факторів розраховували із спектрів відповідно до формули:

$$g = \hbar\nu/\beta H$$

де \hbar – стала Планка, ν – робоча частота, β – магнетон Бора, H – напруженість поля.

Концентрації комплексів у розчині складали $1-3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Для обробки даних, отриманих при зйомці ЕПР-спектрів, та розрахунку констант експериментальних вимірювань (A та g), використовували комп'ютерну програму “*WINEPR*”.

2.2.5. ІЧ спектроскопія

ІЧ спектри синтезованих сполук записували на Фур'є ІЧ спектрометрі *Perkin-Elmer BX* ($400-4000 \text{ см}^{-1}$) у таблетках КВг. Віднесення колильних частот було зроблено на підставі порівняльного аналізу ІЧ спектрів органічних лігандів, спектрів одержаних на їх основі координаційних сполук та літературних даних [188].

2.2.6. ЯМР спектроскопія

Спектри ЯМР на ядрах ^1H , ^{13}C при їх природному вмісті реєстрували на спектрометрі *Bruker AC-400* (^1H : 400,13 МГц, ^{13}C : 75,43 МГц). Для запису спектрів використовували розчини сполук у ДМФА- d_7 та ДМСО- d_6 , внутрішній стандарт – ТМС. Хімічні зсуви виміряні у м.ч. в шкалі δ відносно ТМС. Для обробки даних, отриманих при зйомці ЯМР спектрів, використовували комп'ютерну програму “*ADVASP*”.

2.2.7. Магнітні вимірювання

Магнітну сприйнятливість дрібнокристалічних зразків вимірювали в інтервалі температур 2 - 295 К на автоматичному магнетометрі *Quantum-Design MPMS-5S SQUID* при напруженості зовнішнього поля 0,2 та 0,5 Тл. Перед вимірюванням зразки ретельно розтирали у порошок, після чого поміщали у пластикову капсулу. При перерахунку масових на молекулярні сприйнятливості враховували поправки на діамагнетизм (константи Паскаля [189]), температурно-незалежний парамагнетизм іонів 3d-металів [189] та сприйнятливості капсули і утримувача зразка. Теоретичні

чисто спінові величини магнітних моментів розраховували з використанням наступного рівняння:

$$\mu_{eff} = g\sqrt{\sum S(S+1)}$$

Експериментальні величини магнітних моментів розраховували з використанням вимірених значень молярної магнітної сприйнятливості згідно до рівняння:

$$\mu_{eff} = 2.828\sqrt{\chi T}$$

Для кожного зразка також вимірювали залежність магнетизації від напруженості зовнішнього поля в діапазоні від 0 до 5 Тл при температурах 2, 4,5 та 5 К. Результати вимірювання магнетизації зразків при постійній температурі і змінному полі представляли у вигляді залежності $M/N\beta$ від напруженості магнітного поля. З метою визначення величин магнетизації насичення, повного спіну та ізотропного g -фактору отримана залежність згідно до рівняння:

$$M = Ng\beta B_s(y)S$$

(де M – молярна магнетизація, N – число Авогадро, g - ізотропний фактор Ланде, β – магнетон Бора, S – повний спін) підлягала ітераційній процедурі з використанням функції Брілюена для заданого спіну:

$$B_s(y) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left[\frac{2S+1}{2S}y\right] - \frac{1}{2S} \coth\left[\frac{1}{2S}y\right]$$

де $y = \frac{g\beta HS}{kT}$ (H – напруженість зовнішнього магнітного поля).

Графічну презентацію результатів магнітних вимірювань та ітераційні процедури проводили за допомогою програм *Origin 7.5, julX*.

2.2.8. Рентгеноструктурний аналіз

Рентгеноструктурний аналіз проводили на автоматичному дифрактометрі *Kappa CCD AD4* методом ψ -сканування на MoK_α -випромінюванні. Структури були розшифровані прямим методом з використанням програми *SHELXS-97* [190] і уточнені в анізотропному

наближенні для неводневих атомів за допомогою програми SHELXL-97 [191].

Атоми водню у більшості випадків було визначено об'єктивно за результатами диференційних Фур'є-синтезів, їх позиційні та ізотропні термічні параметри враховувалися на подальших стадіях уточнення кристалічної структури комплексів. В деяких випадках, атоми водню було локалізовано, але не включено до подальшого уточнення. Особливості локалізації атомів водню та результати уточнення їх параметрів, а також наявність розупорядкованих позицій атомів наведено у відповідних публікаціях та в CIF-файлах відповідних структур.

У Додатку А представлено кристалографічні дані та параметри уточнення отриманих сполук.

2.2.9. Порошкова рентгенографія

Дифрактограми одержаних продуктів реакції записували за допомогою автоматичних порошкових дифрактометрів „ДРОН-3” та Shimadzu XRD-6000 у режимі відбиття від плоских зразків (Ni фільтроване $\text{CuK}\alpha$ випромінювання з $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ або дуговий графітовий монохроматор на штанзі лічильника; метод 2θ безперервного сканування зі швидкостями 1 або $2^\circ/\text{хв.}$; для діапазонів кутів 2θ від $5,0$ до $90,0^\circ$).

2.2.10. Термічний аналіз

З метою визначення продуктів піролізу проводили термічний аналіз комплексів і композицій комплексів з вуглецевим носієм.

Термогравіметричний аналіз комплексів проводили в атмосфері азоту використовуючи систему TG-DTA SETARAM SETS4S 16/18 (університет м. Вроцлав, Польща) та в атмосфері кисню використовуючи Scanning Calorimeter DCS 7 Perkin-Elmer (університет м. Ов'єдо, Іспанія). Криві ТГ/ДТА реєстрували при нагріванні зразка (наважка в межах 5-10 мг) в алундовому тиглі зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв.}$ в температурному інтервалі $20-1100^\circ\text{C}$.

Термічний аналіз комплексів з вуглецевим носієм СИТ-1 досліджували в атмосфері аргону в температурному інтервалі 20–800°C при програмованому нагріванні зі швидкістю 10°C/хв, наважка становила 650 мг.

2.2.11. Електрохімічні методи визначення електрокаталітичної активності в реакції електровідновлення кисню

Електрокаталізатори відновлення кисню готували наступним чином. До 1 г вугілля СИТ-1 з дисперсністю менше 50 мкм та питомою поверхнею (виміряною методом БЕТ) 850 м²/г, додавали 5 мл розчину комплексу міді (II) в диметилформаміді в кількості, розрахованій на 10%-вий вміст міді у вуглецевому носії. Розчин залишали на 24 години для адсорбції і висушували при кімнатній температурі до постійної маси.

Наважку вугілля СИТ-1 масою 200 мг з адсорбованим піразолвмісним комплексом міді поміщали в трубчасту кварцову піч, через яку постійно пропускали аргон, поступово нагрівали до потрібної температури і витримували протягом однієї години, потім температуру знижували до кімнатної. Термообробку вуглецевих матеріалів, з нанесеним таким чином комплексом, проводили при фіксованих температурах 200, 400, 600, 800°C, після чого їх досліджували на каталітичну активність в реакції електровідновлення кисню.

Синтезовані електрокаталізатори представляють собою дисперсні пористі матеріали з розвиненою поверхнею.

Електрохімічні вимірювання електрокаталітичної активності композитів в реакції відновлення кисню проводили використовуючи метод "плаваючого" газодифузного електроду [228] в електрохімічній комірці з розділеними катодним і анодним просторами при температурі 20°C в 1М розчині КОН. "Плаваючий" газодифузний електрод являє собою таблетку діаметром 10-13 мм, щільністю 0,95 г/см³ і товщиною 2 мм масою 300 мг виготовлену з гідрофобізованої 30%-вим політетрафторетіленом ацетиленової сажі спресовану під тиском 5-7 МПа, в яку був допресований нікелевий струмовивід. На поверхню електроду наносили тонкий шар

електрокаталізатора з діаметром частинок 20 мкм у кількості не більше 1 мг/см², який подпресовували під тиском 5-6 МПа. Така кількість електрокаталізатора забезпечувала кінетичний режим електрохімічної реакції [225]. На електропровідній пористій підкладці каталізатор утримувався за рахунок сил адгезії. Моношарове покриття каталізатором поверхні "плаваючого" газодифузного електроду забезпечувало рівнодоступність подачі кисню до зовнішньої поверхні зерен каталізатора.

Поляризаційні криві знімали в потенціостатичному режимі на потенціостаті ПІ-50-1.1 (крок сканування 10 мВ), зміну струму реєстрували міліамперметром М 2020. Активність каталізатора оцінювали за значенням струму відновлення кисню при потенціалі комірки -0,15 В та з нахилу поляризаційної кривої $\partial E/\partial \lg j$ ($b_1; b_2$).

2.3. Синтез лігандів

3,5-диметил-1H-піразол (DMPZ)

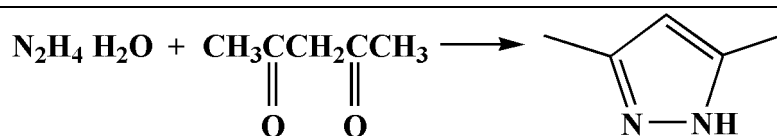


Схема 2.3.1. Синтез 3,5-диметил-1H-піразолу.

3,5-диметил-1H-піразол було синтезовано за схемою 2.3.1. До 51,2 мл (50 г; 0,5 моль) ацетилацетону повільно (протягом 30 хв) прикапували попередньо охолоджений (до 10°C) розчин 24 мл (25,03 г; 0,5 моль) гідразин гідрату. Реакцію проводили при постійному перемішуванні та охолодженні. Після випадання білого осаду перемішування припиняли, а розчин з осадом залишали на ніч. Утворений осад відфільтрували на скляному фільтрі та промивали холодним етанолом і висушували на повітрі. Вихід: 80%. ¹H-ЯМР (ДМСО-d₆), δ: 2.14 (с., 6H, 2CH₃), 5.64 (с., 1H, pz-CH), 11.87 (с., уш. 1H, NH).

3,4,5-триметил-1H-піразол (TMPZ)

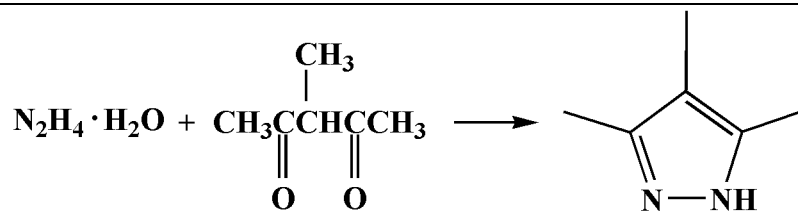


Схема 2.3.2. Синтез 3,4,5-триметил-1H-піразолу.

До розчину 49 г (0,43 моль) 3-метилацетилацетону у 300 мл етанолу приливали 23,7 г (0,473 моль) гідразин гідрату у 100 мл етанолу при постійному перемішуванні та охолодженні ($t \approx 5^\circ\text{C}$). Після повного приливання розчину гідразин гідрату реакційну суміш залишали на ніч. На другий день синтезу суміш нагрівали на водяній бані протягом 4,5 годин. До розчину додавали 25 мл KOH, 250 мл хлороформу, відділяли органічну фазу, яку тричі промили холодною водою та висушили протягом доби над безводним Na_2SO_4 . Розчинники повністю відганяли на роторному випаровувачі. Вихід: 85%. ^1H -ЯМР (DMCO- d_6), δ : 1.84 (с., 3H, CH_3), 2.07 (с., 6H, 2 CH_3), 11.72 (с., уш. 1H, NH).

(3,5-диметил-1H-піразол-4-іл)-пропіонатна кислота (PDMPZ)

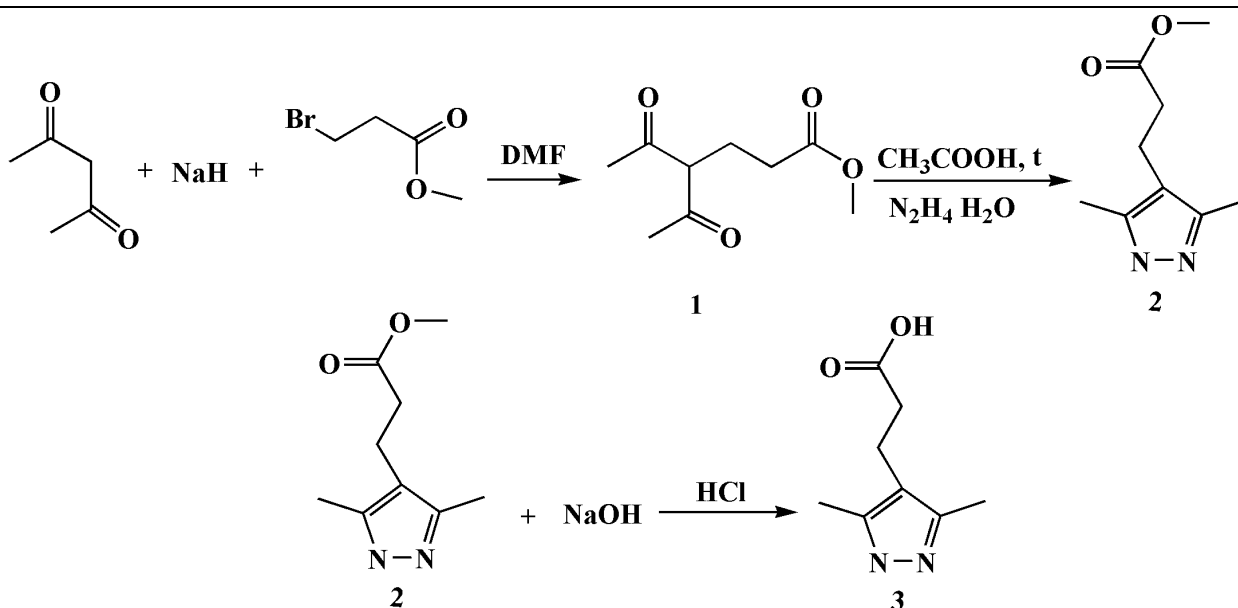


Схема 2.3.3. Синтез (3,5-диметил-1H-піразол-4-іл)-пропіонатної кислоти.

Гідрид натрію 8 г (40% суспензія в мінеральній олії) суспендували в 200 мл ДМФА. До суспензії повільно прикапували 20 г ацетилацетону. Суміш перемішували до закінчення виділення водню, а потім прикапували метиловий ефір бромпропанової кислоти. Суміш перемішували протягом 15 годин. Одержаний розчин упарювали до 1/3 вихідного об'єму. Залишок екстрагували етером і промивали водою. Органічний екстракт випаровували і залишок дистилювали ($T_{\text{кип.}} \approx 109-111^\circ\text{C}$, $P = 2$ мм.рт.ст.). Вихід (**1**) 22,3 г (60%).

Одержану речовину (**1**) розчиняли в 9 г оцтової кислоти і добавляли 5,6 г розчину гідрозин-гідрату. Суміш кип'ятили протягом трьох годин, упарювали досуха і твердий залишок сублімували в вакуумі. Вихід (**2**) 17,6 г (80,6%). Отриманий естер вносили в розчин 7,7 г NaOH у 100 мл води. Одержаний розчин кип'ятили протягом 30 хв. Після цього розчин упарили і обробили хлоридною кислотою до pH = 2. Утворений осад відфільтрували, промивали холодним спиртом і висушували. Вихід (**3**) 13,1г (81%). $^1\text{H-NMR}$ (ДМСО- d_6), δ : 2.26 (с., 6H, 2CH₃), 2.35 (т., 2H, CH₂), 2.60 (т., 2H, CH₂), 10.78 (с., уш. 1H, NH).

(3,5-диметил-1H-піразол-4-іл)-ацетатна кислота (ODMPZ)

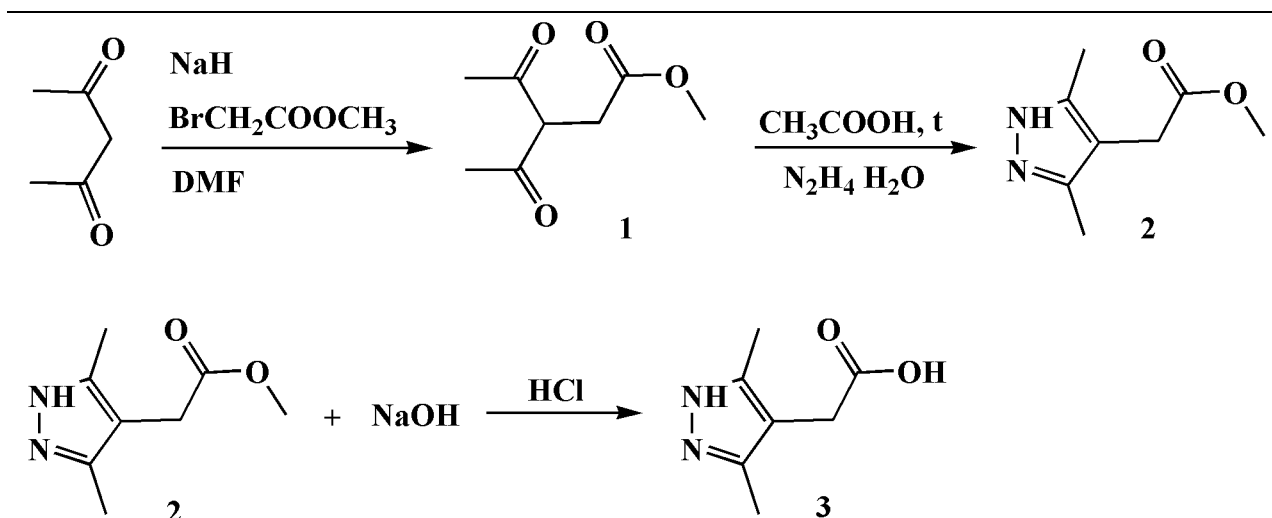


Схема 2.3.4. Синтез (3,5-диметил-1H-піразол-4-іл)-ацетатної кислоти.

надлишок $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (27,57 г; 0,122 моль) трьома порціями з інтервалом в 1 годину. Поступово з'являється вишнево-червоне забарвлення нітрозопіразолат-аніону, яке потім зникає при перемішуванні протягом 5 – 6 год. (температуру реакційної суміші підтримують в інтервалі $\sim 90 - 100^\circ\text{C}$). Суміш охолоджували до кімнатної температури, утворений осад відфільтровували і промивали мінімальною кількістю льодяної води (~ 3 мл). Вихід кристалічного продукту становив 2,60 г (65%). $T_{\text{топл}} \approx 285-290^\circ\text{C}$. ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), δ : 2.10 (с., 6H; 2CH₃), 6.10 (с., 2H; NH₂), 12.58 (с., уш. 1H; NH).

II спосіб

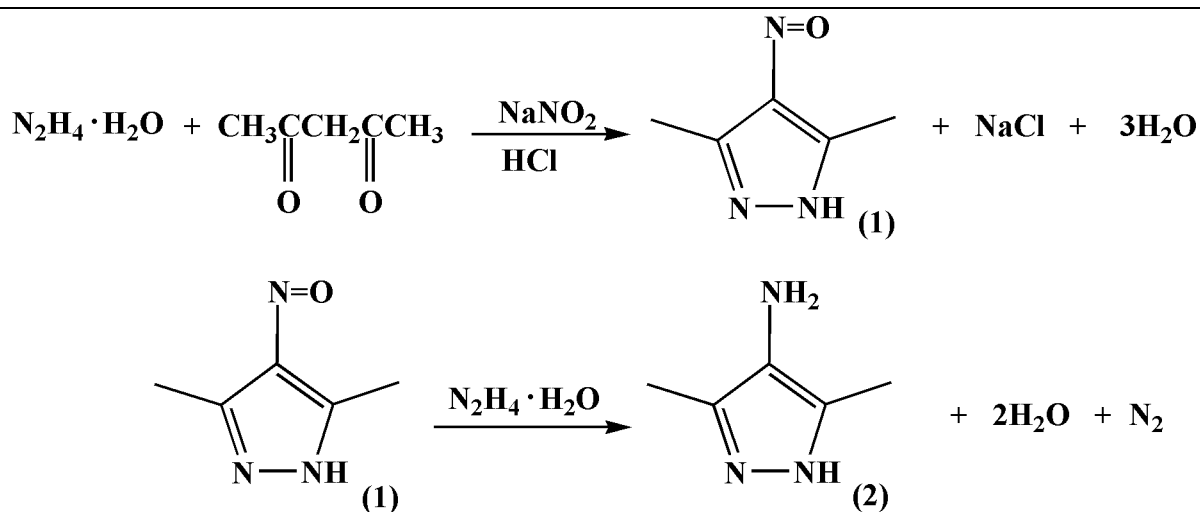


Схема 2.3.6. Синтез 4-аміно-3,5-диметил-1H-піразолу.

В чотирьохгорлу літрову круглодонну колбу, оснащену мішалкою, повітряним холодильником, термометром і крапельною лійкою, поміщали 50 г (0,5 моль) свіжоперегнаного ацетилацетону, 45 мл концентрованої хлоридної кислоти в 250 мл води. Суміш перемішували та охолоджували за допомогою суміші льоду та солі. Коли температура суміші досягала $0-5^\circ\text{C}$ прикапували розчин 36 г (0,52 моль) нітриту натрію у 100 мл води протягом 10-15 хвилин при температурі $5-20^\circ\text{C}$. Суміш знову перемішували 20 хвилин, після чого по краплям приливали 27,5 г (0,55 моль) 85%-ий гідразин гідрат. Після закінчення прикапування гідразин гідрату, в розчин додавали 85 г натрію хлориду для висолування продукту реакції і продовжували

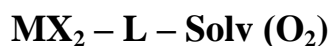
перемішування протягом 1,5 години без охолодження. Отримані сині кристали відфільтровували та висушували на повітрі. Очистку продукту (1) від натрію хлориду проводили за допомогою кип'ятіння із зворотним холодильником в розчині 800 мл абсолютованого бензолу протягом 5-7 хвилин, в якому сіль нерозчинна, а потрібний продукт (1) 3,5-диметил-4-нітрозо-1*H*-піразол навпаки. Отриманий гарячий розчин 3,5-диметил-4-нітрозо-1*H*-піразолу в бензолі відфільтровували від хлориду натрію, фільтрат охолоджували до 10°C. Одержаний, після охолодження, осад фільтрували та отримували кристали, які після висушування на повітрі набували зеленого кольору. Для підвищення виходу продукту сіль хлориду натрію змішували з отриманим фільтратом та знову кип'ятили і фільтрували, оскільки вона утримує певну кількість потрібної речовини. Вихід кристалічного продукту становив 62,5 г (90%).

В трьохгорлу літрову круглодонну колбу, оснащену мішалкою, зворотним холодильником і термометром, помістили 62,5 г (0.5 моль) 3,5-диметил-4-нітрозо-1*H*-піразол (1) ($T_{\text{топл}} \approx 128-129^{\circ}\text{C}$), 650 мл етилового спирту і приливали 93 мл 90%-ого гідрозин гідрату. Температура при цьому підвищувалася до 60-65°C. Суміш при постійному перемішуванні кип'ятили на водяній бані протягом 3 годин. За цей час зелене забарвлення розчину повністю перейшло в жовто-буре. Після цього розчинник повністю відганяли, суміш охолоджували при кімнатній температурі, а утворені безбарвні кристали продукту (2) промивали охолодженим спиртом в кількості 20-25 мл. Отриману речовину висушували на повітрі. Вихід кристалічного продукту (2) становив 52 г (93%). ^1H -ЯМР (ДМСО- d_6), δ : 2.11 (с., 6H; 2CH₃), 6.10 (с., 2H; NH₂), 12.55 (с., уш. 1H; NH).

2.4. Синтез координаційних сполук

В даній роботі координаційні сполуки отримували декількома способами: методом окисного розчинення, електрохімічним і традиційним методом синтезу.

Для синтезу комплексів традиційним методом було застосовано наступну схему:



У випадку отримання координаційних сполук традиційним методом синтезу виходили з різних солей 3d-металів. Синтез проводили шляхом змішування розчинів (ДМФА, CH₃OH, H₂O) піразольних лігандів з солями металів відповідних концентрацій або вносили наважки порошкоподібних речовин та приливали розчинник. Після цього реакційну суміш перемішували за допомогою магнітної мішалки до повного перетворення вихідних реагентів. Розчин, що утворився, при необхідності фільтрували і залишали на повільну кристалізацію на повітрі при кімнатній температурі або висолювали парами ізопропанолу, хлороформу, ацетону, толуолу.

При утворенні нерозчинного продукту його відфільтровували і висушували на повітрі.

Нижче наведено методики одержання координаційних сполук традиційним методом синтезу з розчинів солей металів.



До розчину 0,0059 г тетрагідрату хлориду мангану (II) ($3 \cdot 10^{-5}$ моль) в 0,3 мл води додавали розчин 0,0046 г ODMPZ ($3 \cdot 10^{-5}$ моль) в 0,3 мл води. Безбарвну суміш перемішували протягом п'яти хвилин, після чого залишали в парах ізопропанолу при кімнатній температурі. Через добу утворювалися кристали з рожевим відтінком, які відфільтровували, промивали ацетоном і висушували. Кристали не розчинні у воді, ДМСО та ДМФА. Вихід 0,005 г

(51%). Аналіз: для $C_{14}H_{26}MnN_4O_8$ (%). Розраховано: С 38,78; Н 6,00; N 12,93. Знайдено: С 38,77; Н 6,01; N 12,91.

Аналогічна сполука була отримана у вигляді кристалічного порошку таким методом при використанні в ролі вихідної солі гексагідрату перхлорату мангану (II) (вихід 93%).

Синтез $[Co(ODMPZ)_2 \cdot 4H_2O]_n$ (К2)

До розчину 0,0072 г гексагідрату хлориду кобальту (II) ($3 \cdot 10^{-5}$ моль) в 0,3 мл води додавали розчин 0,0093 г ODMPZ ($6 \cdot 10^{-5}$ моль) в 0,6 мл води. Суміш рожевого кольору перемішували протягом п'яти хвилин, після чого залишили на повітрі при кімнатній температурі. Через добу утворилися кристали фіолетового кольору, які відфільтрували, промили ацетоном і висушили. Кристали не розчинні у воді, ДМСО та ДМФА. Вихід 0,016 г (95 %). Аналіз: для $C_{14}H_{26}CoN_4O_8$ (%). Розраховано: С 38,44; Н 5,95; N 12,81. Знайдено: С 38,43; Н 5,93; N 12,79.

Аналогічні кристали фіолетового кольору таким способом отримали при використанні в ролі вихідних солей гексагідрату перхлорату кобальту (II) (вихід 89%), гексагідрату нітрату кобальту (II) (вихід 92%) та тетрагідрату ацетату кобальту (II) (вихід 96%).

Синтез $[Ni(ODMPZ)_2 \cdot 4H_2O]_n$ (К3)

До розчину 0,0174 г гексагідрату нітрату нікелю (II) ($6 \cdot 10^{-5}$ моль) в 0,6 мл води додавали розчин 0,0046 г ODMPZ ($3 \cdot 10^{-5}$ моль) в 0,3 мл води. Суміш світло-зеленого кольору перемішували протягом п'яти хвилин, після чого залишали в парах ізопропанолу. Через десять діб утворилися кристали зеленого кольору, які відфільтрували, промили ацетоном і висушили. Продукт виявився не розчинний у воді, ДМСО та ДМФА. Вихід 0,004 г; 21 %. Аналіз: для $C_{10}H_{18}NiN_6Cl_2$ (%). Розраховано: С 34,05; Н 5,10; N 23,86. Знайдено: С 34,04; Н 5,10; N 23,84.

Аналогічні кристали зеленого кольору таким способом отримали при використанні в ролі вихідних солей гексагідрату перхлорату нікелю (II) (вихід 85%) та гексагідрату хлориду нікелю (II) (вихід 87%).

Синтез $[\text{Cu}(\text{ODMPZ})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ (К4)

Суху наважку 0,0682 г ($4 \cdot 10^{-4}$ моль) дигідрату хлориду купруму (II) розчинили в 1 мл метанолу та обережно вносили в одну з частин Н-подібної трубки. 0,0308 г ($2 \cdot 10^{-4}$ моль) ODMPZ розчинили в 1 мл води і також обережно внесли в іншу частину Н-подібної трубки так, щоб розчини між собою не змішувалися. Після цього обидві частини трубки щільно закрили парафіноюю плівкою і залишили. Через п'ять діб утворилися кристали темно-синього кольору, які відфільтрували, промили ацетоном і висушили. Продукт виявився не розчинний у воді, ДМСО та ДМФА. Вихід 0,03 г (31 %). Аналіз: для $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{CuN}_4\text{O}_8$ (%). Розраховано: С 38,01; Н 5,88; N 12,67. Знайдено: С 38,00; Н 5,86; N 12,66.

Синтез $[\text{Zn}(\text{ODMPZ})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ (К5)

До розчину 0,0089 г гексагідрату нітрату цинку (II) ($3 \cdot 10^{-5}$ моль) в 0,3 мл води додавали розчин 0,0046 г ODMPZ ($3 \cdot 10^{-5}$ моль) в 0,3 мл води. Безбарвну суміш перемішували протягом п'яти хвилин, після чого залишили в парах ізопропанолу при кімнатній температурі. Через добу утворилися безбарвні кристали, які відфільтрували, промили ацетоном і висушили. Продукт виявився не розчинний у воді, ДМСО та ДМФА. Вихід 0,005 г (34 %). Аналіз: для $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{ZnN}_4\text{O}_8$ (%). Розраховано: С 38,00; Н 5,86; N 12,66. Знайдено: С 38,01; Н 5,84; N 12,64.

Аналогічна сполука була отримана у вигляді дрібнокристалічного порошку аналогічним способом при використанні в ролі вихідної солі гексагідрату перхлорату цинку (II) (вихід 89%).

Синтез $[\text{CoCl}_2(\text{ADMPZ})_2]_n$ (К6)

Суху наважку 0,0071 г ($3 \cdot 10^{-5}$ моль) дигідрату хлориду кобальту (II) змішували з сухим лігандом ADMPZ 0,0033 г ($3 \cdot 10^{-5}$ моль) та заливали 1 мл метанолу. Суміш синього кольору перемішували протягом 5 хв після чого залишили на повітрі при кімнатній температурі. Через дві доби утворилися кристали синього кольору, які відфільтрували, промили ацетоном і

висушили. Вихід 0,008 г (86 %). Аналіз: для $C_{10}H_{18}CoN_6Cl_2$ (%). Розраховано: С 34,09; Н 5,11; N 23,86. Знайдено: С 34,03; Н 5,10; N 23,85.

Синтез $Cu_7(DMPZ-H)_6(OAc)_6(OH)_2$ (**K7**)

Суху наважку 0,5 г ($2,5 \cdot 10^{-3}$ моль) моногідрату ацетату купруму (II) змішували з 3,5-диметил-1*H*-піразолом 0,24 г ($2,5 \cdot 10^{-3}$ моль) та заливали 5 мл ДМФА. Суміш темно-зеленого кольору перемішували протягом години після чого залишали висолюватися парою ізопропанолу при кімнатній температурі. Через п'ять днів утворилися кристали зеленого кольору придатні до РСТА. Вихід 0,3 г (60%). Аналіз: для $C_{42}H_{62}Cu_7N_{12}O_{14}$ (%). Розраховано: С 35,85; Н 4,41; N 11,95. Знайдено: С 35,8; Н 4,38 N 11,93.

Синтез $Cu_2(PDMPZ)_4Cl_4$ (**K8**)

Суху наважку дигідрату хлориду купруму (II) 0,0682 г ($4 \cdot 10^{-4}$ моль) розчинили в 1 мл метанолу та обережно внесли в одну з частин Н-подібної трубки. PDMPZ масою 0,0336 г ($2 \cdot 10^{-4}$ моль) розчинили в 1 мл води та обережно внесли в іншу частину Н-подібної трубки так, щоб розчини між собою не змішувалися. Після цього обидві частини трубки щільно закрили парафіноюю плівкою і залишили при кімнатній температурі. Через п'ять днів розчини з Н-подібної трубки змішали і залишили на відкритому повітрі при кімнатній температурі. Через 15 днів утворилися кристали темно-зеленого кольору, які відфільтрували, промили ацетоном і висушили. Вихід 0,03 г (33 %). Аналіз: для $C_{18}H_{28}Cl_2CuN_4O_4$ (%). Розраховано: С 43,29; Н 5,61; N 11,22. Знайдено: С 43,24; Н 5,64; N 11,24.

Синтез $[Co(PDMPZ)_2]_n$ (**K8A**)

Суху наважку тетрагідрату ацетату кобальту (II) 0,0497 г ($2 \cdot 10^{-4}$ моль) змішали з лігандом PDMPZ 0,0336 г ($2 \cdot 10^{-4}$ моль) та залили 4 мл води. Суміш рожевого кольору перемішували протягом 25 хвилин після чого розчин залишили на висолювання парами ізопропанолу при кімнатній температурі. Через дві доби утворилися кристали фіолетового кольору, які відфільтрували, промили ацетоном і висушили. Вихід 0,03 г (32 %). Аналіз: для $C_{16}H_{20}CoN_4O_4$

(%). Розраховано: С 49,10; Н 5,11; N 14,32. Знайдено: С 47,11; Н 5,44; N 13,51.

Для синтезу комплексів методом окисного розчинення було застосовано наступні схеми:



L – PZ, DMPZ, TMPZ

X = Cl, Br, I, C₂O₄, NCO, CH₃COO, NCS

Solv – CH₃CN, ДМФА, ДМСО, CH₃OH

Синтез координаційних сполук методом окисного розчинення порошкоподібної міді в неводних розчинах (ДМФА, ДМСО, CH₃CN, CH₃OH) піразоловмісних лігандів у присутності солей амонію (NH₄SCN, NH₄Cl, NH₄Br, NH₄I, NH₄CH₃COO, (NH₄)₂C₂O₄) проводили у конічній колбі об'ємом 100 мл, в яку вносили наважки порошкоподібних речовин та приливали 15 мл розчинника. Після цього до реакційної суміші додавали розраховану кількість ліганду та перемішували за допомогою магнітної мішалки до повного розчинення металічної міді при температурі 50–60°C і вільному доступі кисню повітря. Розчин, що утворився, при необхідності фільтрували через скляний фільтр і залишали на повільну кристалізацію на повітрі при кімнатній температурі або висолювали парами ізопропанолу, хлороформу, ацетону, толуолу.

При утворенні нерозчинного продукту його відфільтровували, промивали малою порцією холодного розчинника і висушували на повітрі.

Усі одержані комплекси є добре розчинними в ДМФА та ДМСО.

Нижче наведено методики одержання координаційних сполук методом окисного розчинення.

Синтез [Cu₃(PZ-H)₃(OH)(PZ)₂Cl₂(ДМФА)]

[Cu₃(PZ-H)₃(OH)(PZ)₂Cl₂]·2ДМФА (**K9**)

Вихідними компонентами реакції були порошок міді (0,192 г; 0,003

моль), хлорид міді (II) (0,29 г; 0,003 моль) та PZ (0,4 г; 0,006 моль), які брали у співвідношенні 1:1:2. Вихідні речовини помістили в ампулу, в інертній атмосфері та залили абсолютованим ДМФА в кількості 5 мл. Після перемішування в ампулі в прозорому розчині утворився білий осад. Оскільки протягом декількох днів змін не спостерігалось, то розчин з осадом відфільтрували та залишили на повітрі при кімнатній температурі. Через 2 доби в темно-зеленому розчині з'явилися фіолетові паличкоподібні кристали придатні до РСтА. Вихід 0,15 г (40 %). Аналіз: для $C_{39}H_{57}Cl_4Cu_6N_{23}O_5$ (%). Розраховано: С 32,25; Н 3,93; N 22,19. Знайдено: С 32,21; Н 3,91; N 22,13.

Синтез $[Cu(PZ)_2Cl_2]_n$ (K10)

В ампулу, яку попередньо обробили аргоном, помістили наважку металічної міді (0,32 г; 0,005 моль), хлорид міді (II) (0,67 г; 0,005 моль), 1*H*-піразол (0,34 г; 0,005 моль) та залили метанолом в кількості 5 мл. Через 12 діб в ампулі з'явився білий осад в зеленому розчині, який фільтрували. В розчині на повітрі утворилися зелені кристали придатні до РСтА. Вихід 0,176 г (45 %). Аналіз: для $C_6H_8CuN_4Cl_2$ (%). Розраховано: С 26,57; Н 2,95; N 20,66. Знайдено: С 26,56; Н 2,90; N 20,67.

Синтез $[Cu(DMPZ)_3Cl(HCOO)][Cu(DMPZ)_2Cl_2]$ (K11)

В плоскодонний реактор на 100 мл вносили наважку металічної міді (0,64 г; 0,01 моль), хлорид амонію (0,535 г; 0,01 моль), додали наважку 3,5-диметил-1*H*-піразолу (0,96 г; 0,01 моль). Реакційну суміш залили диметилформамідом (15 мл) та перемішували на магнітній мішалці при вільному доступі повітря до повного розчинення міді. Отриманий після фільтрування зелений розчин залишили на повітрі. Після повного випаровування розчину утворилися світло-зелені кристали придатні до РСтА. Вихід 0,352 г (55 %). Аналіз: для $C_{26}H_{41}Cu_2N_{10}O_2C_{13}$ (%). Розраховано: С 41,05; Н 5,39; N 18,42. Знайдено: С 41,01; Н 5,30; N 18,41.

Синтез $Cu_6(OH)_3(4Br-DMPZ)_6Br_3(H_2O)(DMFA)_2$ (K12)

Вихідними компонентами реакції були порошок міді (0,64 г; 0,01 моль), бромід міді (II) (4,48 г; 0,02 моль) та DMPZ (2,88 г; 0,03 моль), які

брали у співвідношенні 1:2:3. Реакцію проводили в диметилформамідному розчині при постійному перемішуванні на повітрі до повного розчинення міді. Отриманий після фільтрування зелений розчин залишили на повітрі. Через 4 доби в розчині утворилися зелені кристали придатні до РСтА. Вихід 0,1 г (50 %). Аналіз: для $C_{36}H_{51}Br_9Cu_6N_{14}O_6$ (%). Розраховано: С 22,99; Н 2,71; N 10,43. Знайдено: С 22,94; Н 2,69; N 10,41.

Синтез $[Cu(H_2O)_2(CH_3COO)Br]_n$ (K13)

Металічну мідь (0,32 г; 0,005 моль), ацетат амонію (0,385 г; 0,005 моль), бромід амонію (0,49 г; 0,005 моль) та 3,5-диметил-1*H*-піразол (0,48 г; 0,005 моль) внесли в плоскодонний реактор на 100 мл і залили диметилформамідом (15 мл). Реакційну суміш перемішували на магнітній мішалці на повітрі до повного розчинення міді. Отриманий після фільтрування зелений розчин помістили на висолювання в середовище ізопропанолу. Через 22 доби утворилися сині голчасті кристали, придатні до РСтА. Вихід 0,144 г (45 %). Аналіз: для $C_2H_7BrCuO_4$ (%). Розраховано: С 10,04; Н 2,93. Знайдено: С 10,00; Н 2,91.

Синтез $[Cu(H_2O)(DMPZ)_2C_2O_4]$ (K14)

В плоскодонний реактор на 100 мл внесли наважку металічної міді (0,64 г; 0,01 моль), оксалат амонію (1,24 г; 0,01 моль), додали наважку 3,5-диметил-1*H*-піразолу (0,96 г; 0,01 моль). Реакційну суміш залили ацетонітрилом (15 мл) та перемішували на магнітній мішалці при вільному доступі повітря до повного розчинення міді. Отриманий після фільтрування зелений розчин залишили на повітрі. Через 4 доби в розчині утворилися зелені кристали придатні до РСтА. Вихід 0,544 г (85 %). Аналіз: для $C_{12}H_{16}CuN_4O_5$ (%). Розраховано: С 39,77; Н 4,97; N 15,47. Знайдено: С 39,75; Н 4,95; N 15,44.

Синтез $Cu_{11}(DMPZ-H)_{10}(OAc)_6(OH)_6(H_2O)_2$ (K15), $Cu(OAc)_2(DMPZ)_2$ (K16), $Cu_2(OAc)_4(DMPZ)_2$ (K17), $Cu_{11}(DMPZ-H)_{10}(OAc)_6(OH)_6(DMCO)_6$ (K18)

В плоскодонний реактор на 100 мл внесли наважку міді (0,64 г; 0,01 моль) та ацетат амонію (0,77 г; 0,01 моль), додали наважку ліганду DMPZ

(0,96 г; 0,01 моль), прилили розчинник ДМФА (15 мл). Реакційну суміш постійно перемішували на магнітній мішалці при вільному доступі кисню повітря до повного розчинення міді (3-5 днів) та періодично нагрівали до 50°C. В результаті синтезу отримали темно-зелений розчин, який після фільтрування залишили на повітрі при кімнатній температурі. Через 7 днів в розчині утворилися темно-зелені пірамідальної будови кристали сполуки $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ **K15** (вихід 0,32 г; 50 %) придатні до рентгеноструктурного аналізу. Після повного випаровування розчинника через 14 днів на дні посудини з'явилися голчасті кристали синього кольору сполуки $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{DMPZ})_2$ **K16** (вихід 0,16 г; 25 %), а на стінках посуду - світло-зелені кристали сполуки $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{DMPZ})_2$ **K17** (вихід 0,16 г; 25 %). При проведенні синтезу аналогічного за умовами та складом вихідних реагентів, де в якості розчинника замість ДМФА використали ДМСО, отримали нову сполуку $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{DMSO})_6$ **K18** (з виходом 0,448 г, 70%) та вже раніше отримані **K16** і **K17** (вихід 0,128 г; 20% та 0,064 г; 10%, відповідно).

K15. Аналіз: для $\text{C}_{69}\text{H}_{116.50}\text{Cu}_{11}\text{N}_{22.50}\text{O}_{23.50}$ (%). Розраховано: С 35,44; Н 4,98; N 13,48. Знайдено: С 34,89; Н 4,66; N 12,99.

K16. Аналіз: для $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{CuN}_4\text{O}_4$ (%). Розраховано: С 44,93; Н 5,88; N 14,97. Знайдено: С 39,3; Н 5,7; N 14,3.

K17. Аналіз: для $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_8$ (%). Розраховано: С 38,88; Н 5,04; N 10,08. Знайдено: С 38,85; Н 5,03; N 10,06.

K18. Аналіз: для $\text{C}_{74}\text{H}_{130}\text{Cu}_{11}\text{N}_{20}\text{O}_{24}\text{S}_6$ (%). Розраховано: С 34,49; Н 5,05; N 10,87; S 7,46. Знайдено: С 34,35; Н 5,14; N 11,04; S 6,19.

Синтез $[\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_4(\text{OH})_4(\text{SCN})_4(\text{DMFA})_2]_n$ (**K19**),
 $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMFA})_4(\text{OAc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMFA})(\text{NCS})_3(\text{OH})]$ (**K20**)

В плоскодонний реактор на 100 мл внесли наважку міді (0,64 г; 0,01 моль) та ацетат амонію (0,395 г; 0,005 моль), тіоціанат амонію (0,38 г; 0,005 моль), додали наважку ліганду DMPZ (0,96 г; 0,01 моль), прилили розчинник

ДМФА (15 мл). Реакційну суміш постійно перемішували на магнітній мішалці при вільному доступі кисню повітря до повного розчинення міді. В результаті синтезу одержали темно-зелений розчин, який після фільтрування залишили на повітрі при кімнатній температурі. Через 2 дні в розчині утворилися великі темно-зелені кристали сполуки **K19**, а через 7 днів меншого розміру кристали темно-зеленого кольору сполуки **K20** придатні до РСтА.

K19. Вихід 0,352 г (55 %). Аналіз: для $C_{72}H_{114}Cu_{11}N_{26}O_{18}S_2$ (%). Розраховано: С 36,07; Н 4,8; N 15,19; S 2,67. Знайдено: С 35,53; Н 4,88; N 15,96; S 2,43.

K20. Вихід 0,288 г (45 %). Аналіз: для $C_{50}H_{80}Cu_6N_{20}O_{10}S_3$ (%). Розраховано: С 37,52; Н 5,00; N 17,51; S 6,00. Знайдено: С 37,30; Н 5,26; N 17,30; S 5,82.

Синтез $Cu_8(\mu_3-O)(DMPZ-H)_8(NCO)_2(OAc)_2$ (**K21**)

В плоскодонний реактор на 100 мл внесли наважку металічної міді (0,64 г; 0,01 моль), ціанат натрію (0,65 г; 0,01 моль) та ацетат амонію (0,77 г; 0,01 моль), додали наважку 3,5-диметил-1H-піразолу (0,96 г; 0,01 моль). Реакційну суміш залили розчином ДМФА (20 мл) та перемішували на магнітній мішалці при вільному доступі кисню до повного розчинення міді. Отриманий після фільтрування зелений розчин залишили на повітрі. Через 2 доби в розчині утворилися зелені призматичної форми кристали придатні до РСтА. Вихід 0,384 г (60 %). Аналіз: для $C_{46}H_{62}Cu_8N_{18}O_8$ (%). Розраховано: С 36,65; Н 4,12; N 16,73. Знайдено: С 36,61; Н 4,08; N 16,33.

Синтез $Cu(DMPZCA)_2$ (**K22**)

В плоскодонний реактор на 100 мл внесли наважку металічної міді (0,64 г; 0,01 моль), ціанат натрію (0,65 г; 0,01 моль) та хлорид амонію (0,535 г; 0,01 моль), додали наважку 3,5-диметил-1H-піразолу (0,96 г; 0,01 моль). Реакційну суміш залили ацетонітрилом (20 мл) та перемішували на магнітній мішалці при вільному доступі кисню повітря до повного розчинення міді. Отриманий після фільтрування зелений розчин залишили на

повітрі. Через 3 доби в розчині утворилися фіолетові кристали придатні до РСТА. Вихід 0,416 г (65 %). Аналіз: для $C_{10}H_{10}CuN_6O_8$ (%). Розраховано: С 29,56; Н 2,46; N 20,69. Знайдено: С 29,53; Н 2,44; N 20,64.

Синтез $[Cu(TMPZ)_2(OAc)_2]$ (K23)

В плоскодонний реактор на 100 мл внесли наважку металічної міді (0,224 г; 3,5 моль), ацетат амонію (0,27 г; 3,5 моль), додали наважку 3,4,5-триметил-1*H*-піразолу (0,385 г; 3,5 ммоль). Реакційну суміш залили розчином диметилформаміду (5 мл) та перемішували при нагріванні (але не більше 50°C) на магнітній мішалці при вільному доступі кисню повітря до повного розчинення порошку міді. Отриманий після фільтрування зелений розчин залишили на повітрі при кімнатній температурі. Через 7 діб у розчині утворилися блакитні голчасті кристали придатні до рентгеноструктурного аналізу. Вихід 0,168 г (75 %). Аналіз: для $C_{16}H_{26}CuN_4O_4$ (%). Розраховано: С 47,76; Н 6,46; N 13,93. Знайдено: С 46,73; Н 6,29; N 13,73.

Для синтезу комплексів електрохімічним способом було застосовано наступну схему:

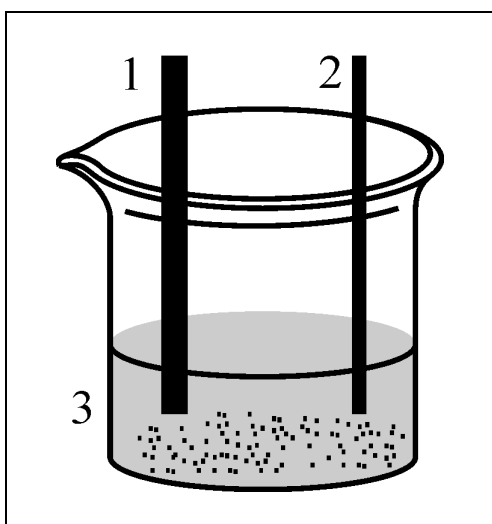
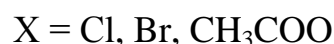


Рис. 2.4.1. Електролітична комірка: 1-анод мідний, 2-катод із неіржавіючої сталі, 3- ємність для синтезу об'ємом 50 мл.



Електрохімічним способом

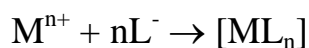
координаційні сполуки були синтезовані внаслідок анодного розчинення пластинки металічної міді у неводних розчинах лігандів та солей амонію, катодом слугували пластинки з неіржавіючої сталі (рис. 2.4.1).

Синтези проводили у хімічному стаканчику об'ємом 50 мл у неводних розчинниках ДМФА та CH_3CN взятих у кількості 15 мл.

Вибір розчинників обумовлений слідуючим: ацетонітрил має найвище значення Red/Ox потенціалу і має високу стійкість до електрохімічного окиснення та майже не вступає в реакцію з катіонами, що не ускладнює катодні реакції. Диметилформаїд хоча окислюється легше за ацетонітрил, але сприяє протіканню анодних реакцій; стійкий до відновлення і слабо реагує з аніонами.

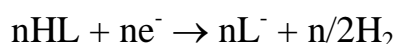
Як фонові електроліти при синтезі координаційних сполук для досягнення більшої електропровідності використовували солі амонію, що і при окисному розчиненні (NH_4Cl , NH_4Br , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$).

Так, в ході процесу електрохімічного синтезу, йони міді, що виникають при анодному розчиненні об'єднуються з аніонами піразольного ліганду з утворенням зв'язку Cu-N.

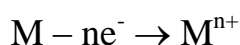


В свою чергу депротонація лігандів відбувається досить легко, оскільки рухливість протону NH-групи в реакціях заміщення на метал значно підвищується при електросинтезі. При цьому процеси, що відбуваються на електродах можна подати наступними схемами:

Катод:



Анод:



В результаті електрохімічного синтезу у більшості досліджених систем утворювалися дрібнокристалічні порошки в забарвлених розчинах, які розділяли фільтруванням через скляний фільтр. Тверді продукти промивали невеликою порцією розчинника і висушували, а розчин, що утворився залишали на повільну кристалізацію на повітрі при кімнатній температурі.

Усі одержані комплекси є добре розчинними в ДМФА та ДМСО.

Далі наведено методики одержання координаційних сполук електрохімічним методом синтезу.

Синтез $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{Ac})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$ (K24)

Синтез проводили в плоскодонному циліндричному реакторі на 100 мл. В реактор внесли ацетат амонію (0,79 г; 0,01 моль), 1*H*-піразол (0,68 г; 0,01 моль), прилили ДМФА у кількості 15 мл. У розчин занурили катод із неіржавіючої сталі (пластина 1x5 см) та мідний анод (площа зануреної у розчин частини за масою відповідала 0,64 г; 0,01 моль). Відстань між електродами становила 2,5 см. Напруга між електродами 4 В. Електроліз продовжували до повного розчинення мідної пластинки в розчині (17 діб). В результаті синтезу отримали темно-синій розчин з фіолетовим осадом. Після фільтрування розчин залишили на повітрі при кімнатній температурі. Через 7 діб в розчині утворилися сині кристалічні зростки придатні до РСТА. Вихід 0,448 г (70 %). Аналіз: для $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Cu}_3\text{N}_8\text{O}_5$ (%). Розраховано: С 32,27; Н 3,36; N 18,82. Знайдено: С 32,25; Н 3,35; N 18,80.

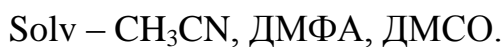
Синтез $\text{Cu}_8(\text{DMPZ-H})_7(\text{OH})_2(\text{O})_2\text{Br}_3(\text{DMFA})_4$ (K25)

В реактор на 100 мл внесли бромід амонію (0,98 г; 0,01 моль), DMPZ (0,96 г; 0,01 моль), прилили ДМФА у кількості 15 мл. У розчин занурили катод із неіржавіючої сталі (пластина 1x5 см) та мідний анод (площа зануреної у розчин частини за масою відповідала 0,64 г; 0,01 моль). Відстань між електродами становила 2,5 см, а напруга - 4 В. Електроліз продовжували до повного розчинення мідної пластинки в розчині (9 діб). Отриманий темно-зелений розчин після фільтрування залишили на повітрі при кімнатній температурі. Через 4 діб в розчині утворилися зелені кристали придатні до РСТА. Вихід 0,51 г (80 %). Аналіз: для $\text{C}_{56}\text{H}_{98}\text{Br}_3\text{Cu}_8\text{N}_{21}\text{O}_{11}$ (%). Розраховано: С 33,77; Н 4,92; N 14,77. Знайдено: С 33,74; Н 4,94; N 14,73.

РОЗДІЛ 3
 КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ З ПІРАЗОЛЬНИМИ ЛІГАНДАМИ
 PZ, DMPZ, TMPZ

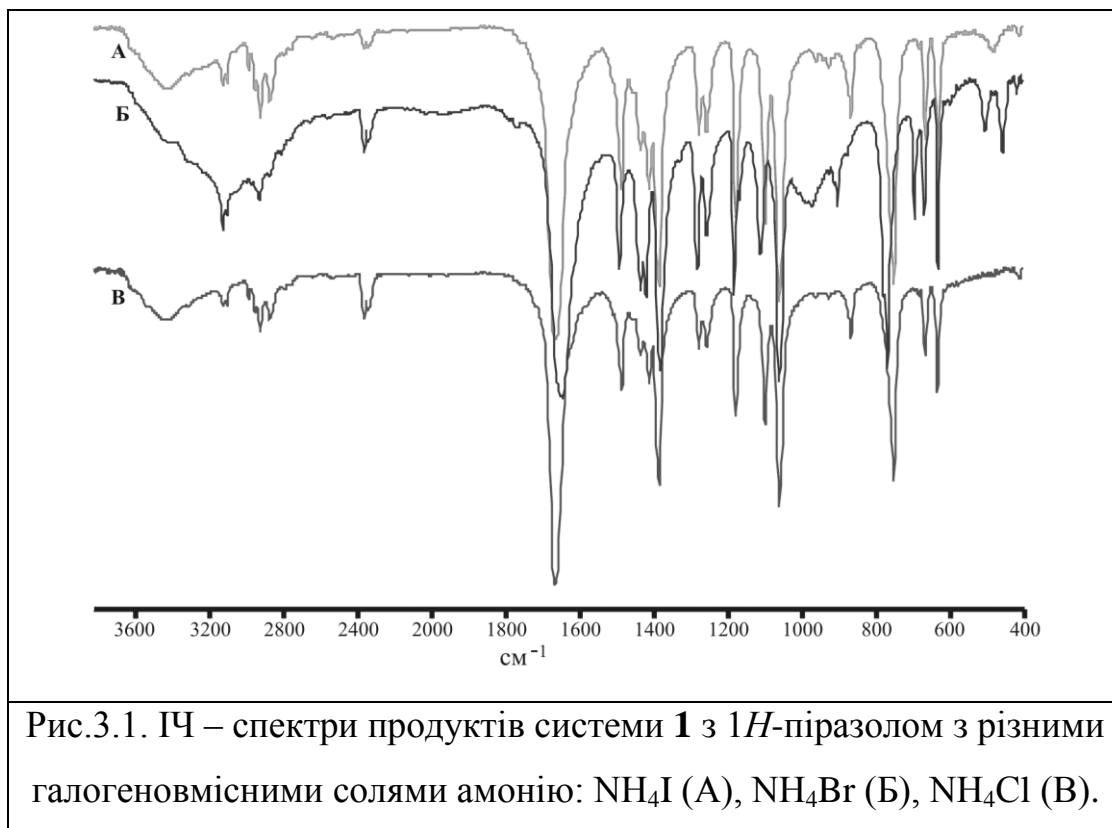
Перший етап дослідження був присвячений встановленню закономірностей окисного розчинення порошку міді у неводних розчинах (ДМФА, ДМСО, CH_3CN , CH_3OH) піразольних лігандів (PZ, DMPZ, TMPZ) у присутності солей амонію (NH_4X , де $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{C}_2\text{O}_4, \text{NCO}, \text{CH}_3\text{COO}, \text{NCS}$ та їх комбінації) на повітрі або у присутності солей міді (II) в кисневому середовищі чи в інертній атмосфері. Метою було дослідити вплив на склад та будову комплексів: замісників у піразольному ядрі, комбінацій солей амонію, розчинників, солей міді (II), а також на прикладі системи “мідь - піразольмісний ліганд” визначити як впливає використання різних методів синтезу (електрохімічний, традиційний та метод окисного розчинення) на склад та будову продуктів при використанні однакових складових вихідних реагентів.

Для синтезу комплексів було застосовано наступні системи:



Розчинення міді в присутності солей амонію (система 1) триває від однієї до чотирьох діб у випадку використання ДМФА чи ДМСО, а в ацетонітрилі чи метанолі – протягом більшого часу. При цьому розчинення міді супроводжується появою спочатку фіолетового забарвлення рідкої фази, а через годину – синього і по завершенні розчинення міді – зеленого забарвлення. В результаті всі одержані розчини мали зелене забарвлення, а нерозчинна частина – порошкоподібні або дрібнокристалічні речовини сірого, зеленого чи синього кольору (в залежності від взятої солі амонію).

В системі **1** з 1*H*-піразолом (PZ) у випадку хлориду, броміду і йодиду амонію було виділено порошкоподібні речовини зеленого кольору, ІЧ спектри яких є схожими (рис.3.1). На основі даних елементного аналізу (Додаток Б) та ІЧ-спектрів отриманих сполук запропоновано наступний їх склад $\text{Cu}(\text{PZ-H})_2$.



В системі **1** з 3,5-диметил-1*H*-піразолом у випадку хлориду та броміду амонію було виділено у кристалічному стані речовини світло-зеленого кольору **K11** складу $[\text{Cu}(\text{DMPZ})_3\text{Cl}(\text{HCOO})][\text{Cu}(\text{DMPZ})_2\text{Cl}_2]$ та темно-зеленого - **K25** складу $\text{Cu}_8(\text{DMPZ-H})_7(\text{OH})_2(\text{O})_2\text{Br}_3(\text{DMFA})_4$, а з йодидом амонію продуктів у кристалічному стані отримати не вдалося.

ІЧ спектри речовин отриманих у випадку броміду та йодиду амонію є схожими, а ІЧ спектр продукту з хлориду амонію **K11** значно відрізняється від вище згаданих (рис.3.2).

Якщо у вище розглянутих системах впливу розчинника на характер ІЧ спектрів отриманих продуктів не спостерігалось, то в системі **1** з оксалатом амонію при використанні ацетонітрилу з різними піразоловмісними лігандами (1*H*-піразол та 3,5-диметил-1*H*-піразол) утворились продукти

зеленого кольору, ІЧ спектри яких є схожими (рис.3.3), складу $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{NH}_3\cdot \text{PZ})$ та $(\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{NH}_3\cdot \text{DMPZ})$, відповідно.

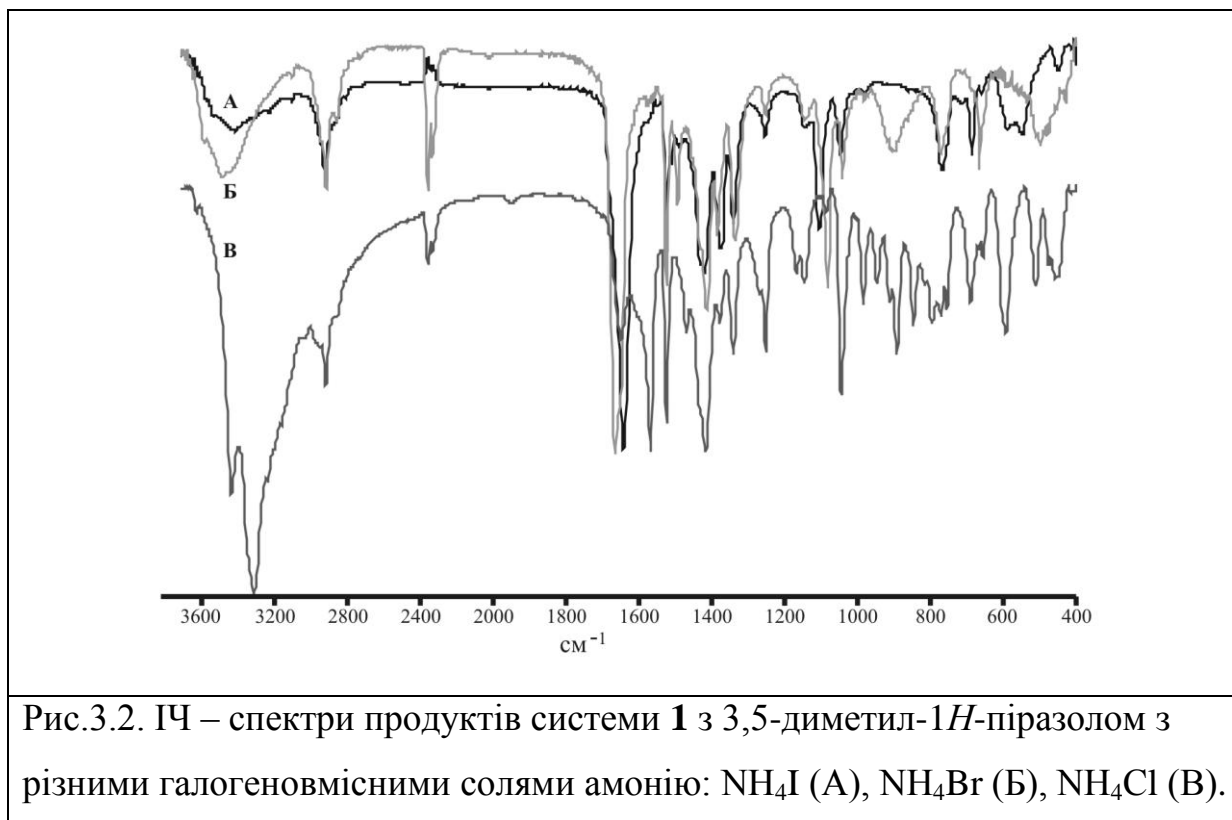
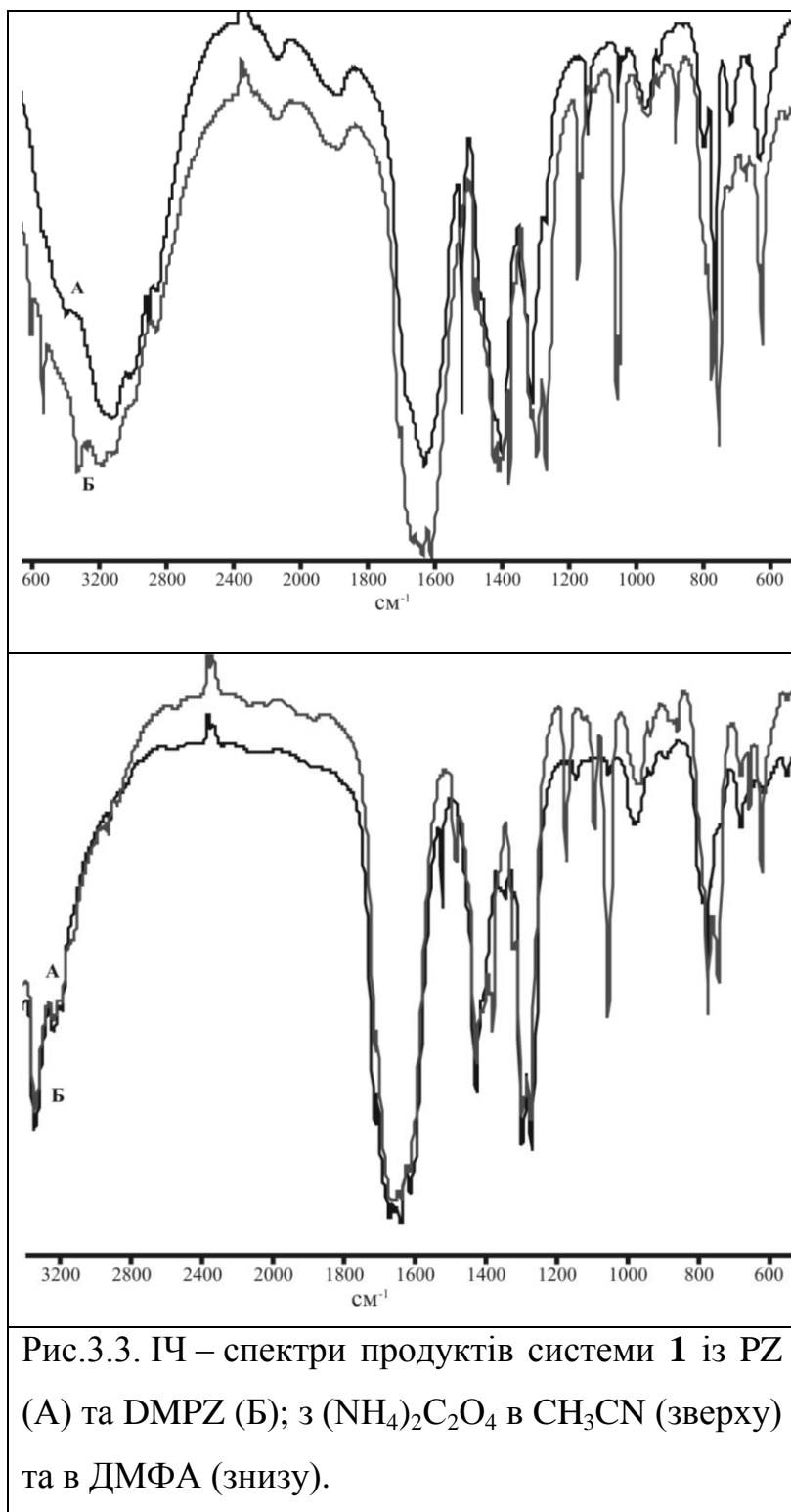


Рис.3.2. ІЧ – спектри продуктів системи **1** з 3,5-диметил-1*H*-піразолом з різними галогеновмісними солями амонію: NH_4I (А), NH_4Br (Б), NH_4Cl (В).

У випадку з ДМФА продукти в кристалічному стані також одержані не були. ІЧ спектри їх подібні (рис.3.3). Склад отриманих продуктів можна подати як $\text{Cu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{NH}_3)_4\cdot \text{ДМФА}\cdot \text{DMPZ/PZ}$. Елементний аналіз отриманих речовин винесено в додаток Б.

В системі **1** з 1*H*-піразолом у випадку використання ацетату амонію в ацетонітрильному розчині було виділено порошкоподібну речовину синього кольору, а з диметилформаміду – сині кристали **K24** складу $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$. ІЧ спектри сполук є схожими, але в області 3000-3200 cm^{-1} незначно відрізняються, що може бути пов'язано з присутністю розчинника (рис.3.4).

В результаті розчинення Cu^0 за наявності $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ та DMPZ в ДМФА чи ДМСО через 7 днів з'явилися кристали темно-зеленого кольору призматичної форми. Рентгеноструктурний аналіз показав утворення одинадцятиядерних сполук.



У випадку використання ДМФА утворюється продукт складу $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ **K15**, а у випадку використання ДМСО комплекс $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{DMSO})_6$ **K18**. Через 14 днів в розчинах ДМФА та ДМСО з'явилися кристали голубого кольору (моноядерна сполука $\text{Cu}(\text{DMPZ})_2(\text{OAc})_2$ **K16**) та світло-зеленого кольору (біядерна сполука $\text{Cu}_2(\text{DMPZ})_2(\text{OAc})_4$ **K17**), які були розділені та охарактеризовані методом РСТА. Виявилось, що з різних розчинів (ДМФА чи ДМСО) окрім одинадцятиядерної

сполуки вдалося отримати моно- та біядерний комплекси (схема 3.1).

Отже, заміна розчинника в системі з ацетатом амонію не впливає на послідовність утворення продуктів реакції та їх будову.

В системі **1** з ацетатом амонію використання замість DMPZ ліганду TMPZ було отримано лише один моноядерний комплекс $\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2$ **K23**, який за будовою подібний до сполуки **K16**.

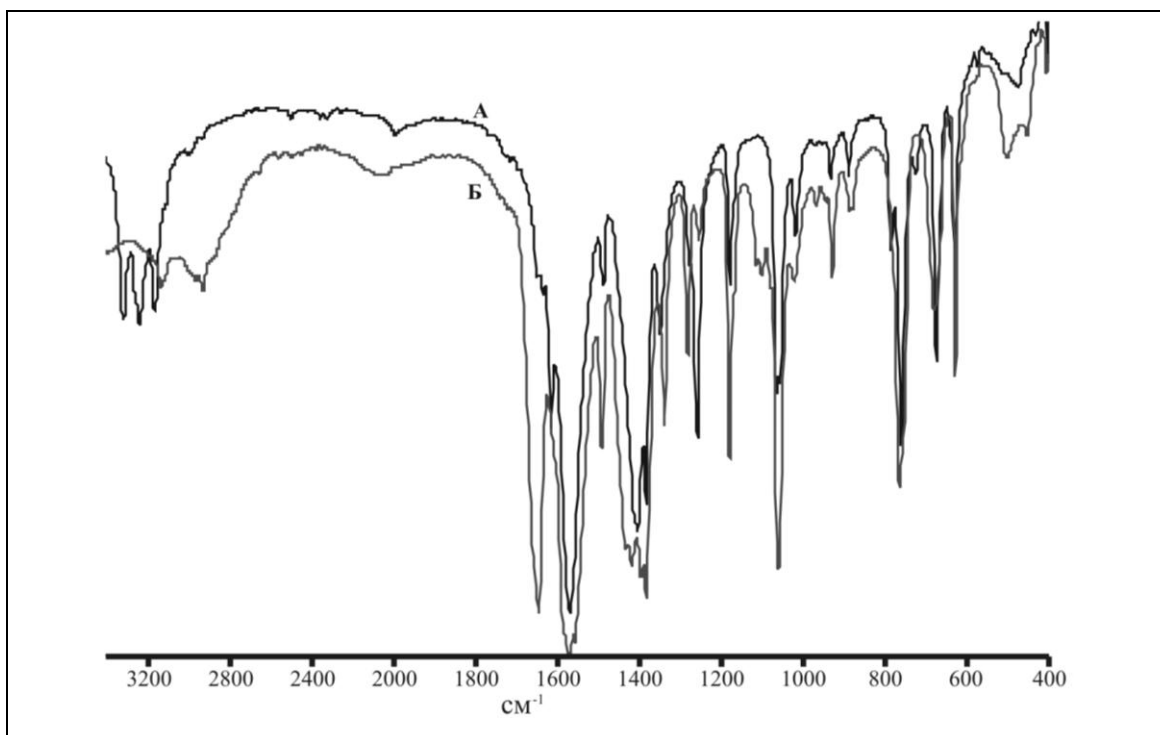
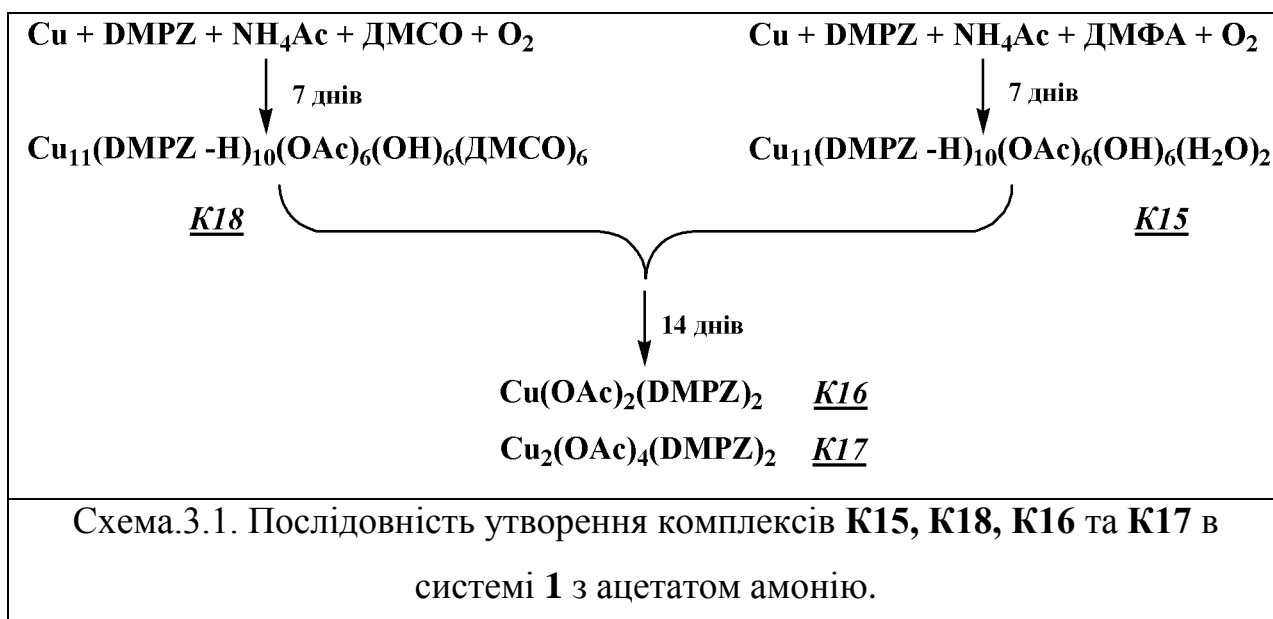


Рис.3.4. ІЧ – спектри продуктів в системі **1** з 1*H*-піразолом та ацетатом амонію, виділених з різних розчинників: CH₃CN (А), ДМФА (Б).

Отже, використання TMPZ замість DMPZ, ліганду з більш ускладненою будовою за рахунок наявності метильної групи в четвертому положенні, внаслідок стеричних утруднень унеможливорює утворення складних багатоядерних сполук.



Наступним етапом було проведення порівняльного дослідження розчинення Cu^0 у неводних розчинниках (ДМФА, CH_3OH) у присутності солей міді (II) на повітрі та в інертній атмосфері. Така взаємодія відображена у вище наведеній системі 2. Виявилось, що розчинення міді за присутності солей міді (II) з аналогічними до солей амонію аніонами відбувається значно швидше.

Дослідження процесів, що відбуваються в розглянутих системах показали, що окиснення Cu^0 до Cu^{2+} проходить через стадію утворення сполук Cu(I) . Окисником по відношенню до міді може виступати не лише кисень повітря, а й солі Cu(II) , які здатні ефективно впливати на її розчинення, взаємодію з вихідними реагентами та формування багатоядерних комплексів.

Припущення про проходження реакцій через проміжне утворення сполук одновалентної міді та твердження про окисну функцію солей міді (II) потребували додаткових досліджень. Тому було проведено дослідження взаємодії міді з CuCl_2 у метанольному розчині PZ в інертній атмосфері (аргон) та абсолютованому диметилформамідному розчині DMPZ (атмос. азоту). В обох випадках розчини змінили забарвлення від зеленого до блідо-жовтого, та відбулось повне розчинення міді за 2-5 хв. Через 2 доби в розчинах утворювалися білі дрібнокристалічні продукти Cu^{1+} . Доказом утворення комплексів Cu(I) (окрім зміни забарвлення) є також реакція з тіурамдисульфідом (ТДС), який окиснює Cu(I) до Cu(II) з утворенням диетилдитіокарбамату Cu(II) , що дає характерний спектр ЕПР [211].

Подальший контакт дрібнокристалічних продуктів Cu(I) з киснем повітря призводить до зміни забарвлення від білого до зеленого, що свідчить про утворення комплексів Cu(II) .

Отже, такий процес окиснення міді киснем повітря чи солями міді (II) можна подати спрощеною схемою $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, де процес утворення міді (I) є проміжний при переході до міді (II). Далі сполуки Cu^{1+} швидко окиснюються киснем повітря до Cu^{2+} з утворенням кінцевих продуктів.

3.1. Синтез, властивості та будова моно- і біядерної координаційних сполук

Подальші дослідження взаємодії у системі “мідь - піразолвмісний ліганд” полягали у застосуванні різних методів синтезу (традиційний – виходили із солей Cu(II), електрохімічний та методу окисного розчинення міді) з метою визначення оптимальних умов синтезу поліядерних сполук на основі піразолів.

Відомо, що прогнозоване утворення поліядерних комплексів дає лише метод молекулярного дизайну. В процесах же самочинної спонтанної самоорганізації завжди є імовірність отримання на ряду з багатоядерними і моноядерних комплексів. Так, на початку наших досліджень ми констатували утворення моноядерних та біядерної координаційних сполук.

3.1.1. [Cu(DMPZ)₃Cl(HCOO)][Cu(DMPZ)₂Cl₂] (K11)

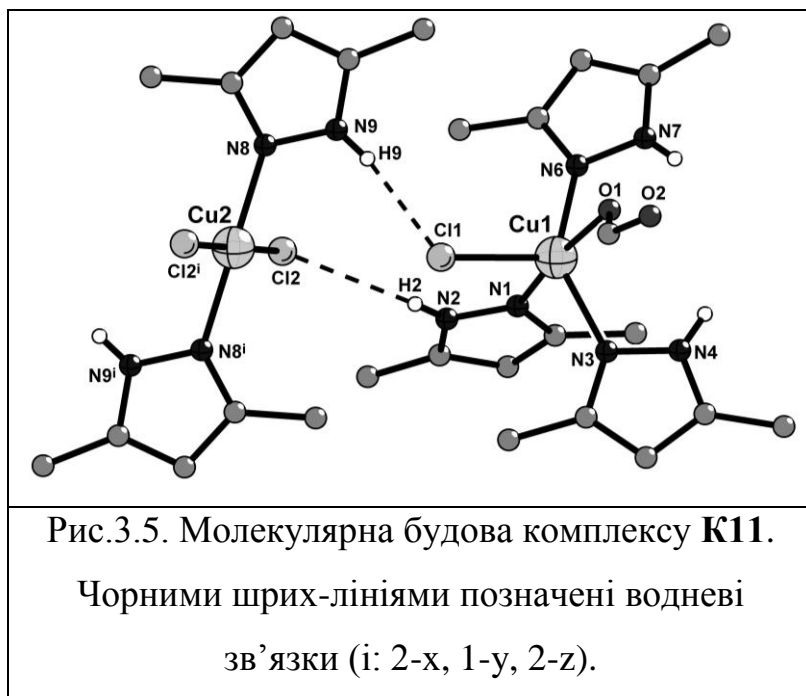
Схема синтезу: Cu⁰ – DMPZ – NH₄Cl – ДМФА

Проведення взаємодії між Cu⁰, DMPZ та NH₄Cl (співвідношення між компонентами 1:1:1) в розчині диметилформаміду дозволило отримати моноядерний комплекс [Cu(DMPZ)₃Cl(HCOO)][Cu(DMPZ)₂Cl₂] **K11**. Введена в реакційну систему сіль амонію виступила донором хлорид-іонів, які доповнили координаційну сферу міді. Утворення HCOO⁻ йону можна пояснити частковим гідролізом диметилформаміду [198].

Попередні висновки щодо складу й будови отриманого комплексу **K11** було зроблено на основі елементного аналізу, ІЧ-, та електронної спектроскопії.

В ІЧ-спектрі комплексу спостерігаються інтенсивна гостра смуга в області 3200 см⁻¹ (валентні коливання ν_{N-H}) та декілька смуг малої інтенсивності в області 2800–2960 см⁻¹ від аліфатичних ν_{C-H}, що свідчать про присутність координованого але недепротонованого ліганду. Дві характеристичні смуги валентних коливань карбоксильної групи були знайдені в ІЧ спектрах: асиметричні валентні коливання ν_{C=O} при 1570 см⁻¹ і

симетричні ν_{C-O} при 1410 см^{-1} . Різниця в частотах асиметричного та симетричного валентного коливання карбоксильної групи склала $\Delta=300\text{ см}^{-1}$, що свідчить про монодентатну її координацію. Інші смуги, що були знайдені в області $1700\text{--}650\text{ см}^{-1}$ притаманні для коливань піразольного ядра.



Методом РСТА було встановлено, що сполука **K11** складається з двох моноядерних молекулярних комплексів **A** = $[\text{Cu}(\text{DMPZ})_3\text{Cl}(\text{HCOO})]$ та **B** = $[\text{Cu}(\text{DMPZ})_2\text{Cl}_2]$ поєднаних між собою водневими зв'язками в так званій "co-crystal" (рис. 3.5). Атом міді Cu1 в комплексі **A** має КЧ 5 і, як

наслідок, викривлене тетрагонально-пірамідальне оточення. Екваторіальна площина поліедру сформована з трьох атомів нітрогену монодентатно координованих молекул 3,5-диметил-1*H*-піразолу та одного атома оксигену монодентатно координованого формиат-йону.

Аксіальна позиція Cu1 зайнята атомом хлору, який додатково бере участь в утворенні внутрішньомолекулярного водневого зв'язку із N-H групою від одної молекули ліганду (N2-H2...Cl1 $3,270(2)\text{ \AA}$) з утворенням п'ятичленного псевдохелатного циклу.

В комплексі **B** атом міді Cu2 має плоскочватратне оточення, яке сформоване двома атомами нітрогену від 3,5-диметил-1*H*-піразолу (Cu-N $2,014\text{ \AA}$) та двома монодентатно координованими атомами хлору (Cu-Cl $2,252\text{ \AA}$), які знаходяться в *транс*-положенні один до одного.

В кристалічній структурі сполуки **K11** міжмолекулярні водневі зв'язки N-H...O (N7-H7...O2ⁱⁱ $2,903(3)\text{ \AA}$ та N4-H4...O2ⁱⁱ $2,850(3)\text{ \AA}$), утворені

некоординованими атомами кисню від HCOO^- йону та N-H групою від сусіднього 3,5-диметил-1*H*-піразолу, поєднують молекули комплексу **A** в центросиметричні димери які, в свою чергу, за допомогою міжмолекулярних водневих зв'язків N-H...Cl (N9-H9...Cl1 3,081(2) Å та N2-H2...Cl2 3,348(2) Å) зв'язуються з комплексами **B** в полімерні ланцюги (рис.3.6).



Величини валентних кутів та довжини зв'язків наведено в додатку В1. Міжметалльні відстані $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$ в сполучі **K11** становлять 6,021(6) Å.

3.1.2. $[\text{Cu}(\text{PZ})_2\text{Cl}_2]_n$ (**K10**)

Схема синтезу: $\text{Cu}^0 - \text{CuCl}_2 - \text{PZ} - \text{CH}_3\text{OH}$

Проведено дослідження взаємодії міді з CuCl_2 у метанолі за присутності PZ (атмосф. аргон). При цьому розчин змінив забарвлення від зеленого до блідо-жовтого та відбулось розчинення міді. Згодом в розчині утворився дрібнокристалічний осад білого кольору, який при контакті з повітрям набув зеленого забарвлення. Таким чином, при взаємодії міді з PZ у присутності CuCl_2 утворюється комплекс Cu(I) , який на повітрі швидко окиснюється в зелений комплекс Cu(II) **K10**.

В ІЧ-спектрі **K10** присутня інтенсивна гостра смуга при 3332 cm^{-1} , що належить до валентних коливань групи $\nu_{\text{N-H}}$ та свідчить про координацію недепротонованого ліганду. Інші смуги, які знайдено в області $1520\text{--}570\text{ cm}^{-1}$ було віднесено до коливань піразольного ядра.

Методом РСТА було встановлено, що сполука **K10** складається з моноядерних молекулярних фрагментів, які за допомогою міжмолекулярних водневих зв'язків $N-H...Cl11^{iii}$ поєднуються в одновимірний полімерний ланцюг. В молекулі комплексу присутні і внутрішньомолекулярні водневі зв'язки $N-H...Cl11^i$, котрі формують п'ятичленні цикли з іонів міді, нітрогену, гідрогену та хлору забезпечуючи додаткову стабілізацію **K10** (рис. 3.7).

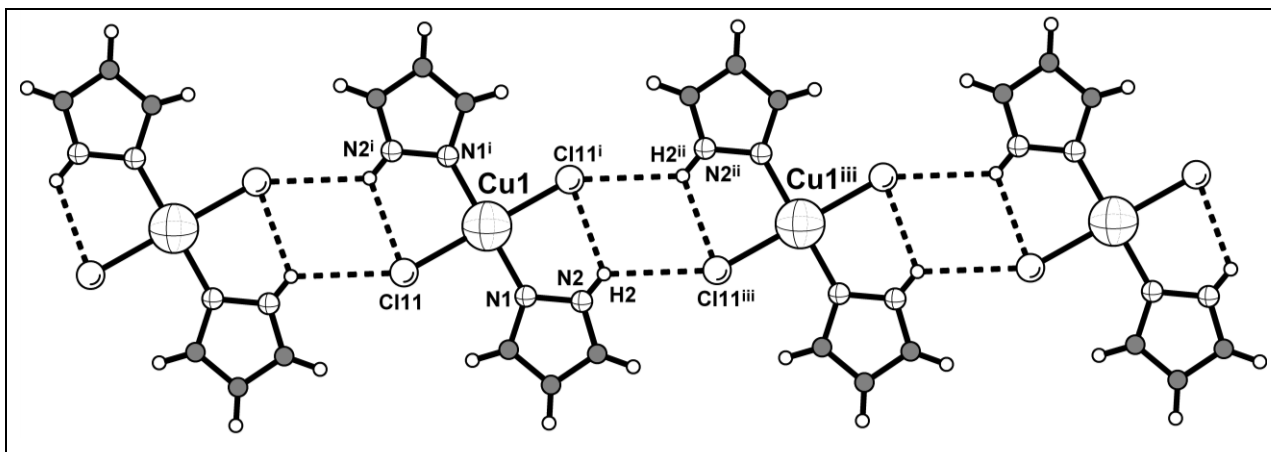


Рис. 3.7. Структура полімеру $[Cu(PZ)_2Cl_2]_n$. Шрих-лініями позначені водневі зв'язки між моноядерними комплексами, що поєднані в одновимірний полімерний ланцюг (i: 1-x, 1-y, 1-z; ii: 2-x, -y, 1-z; iii: 1+x, -1+y, z).

У комплексі атоми міді мають плоскочватратне оточення, яке сформоване двома атомами нітрогену від монодентатно координованого 1*H*-піразолу (Cu-N 1,952 Å) та двома монодентатно координованими атомами хлору (Cu-Cl 2,353 Å). Ліганди знаходяться в *транс*-положенні один відносно одного. Величини валентних кутів та довжини зв'язків наведено в таб.3.1. Відстані між атомами міді в сполуці становлять $Cu \cdots Cu$ 7,632(101) Å.

Табл.3.1

Основні довжини зв'язків (Å) та величини кутів ($^\circ$) в структурі **K10**

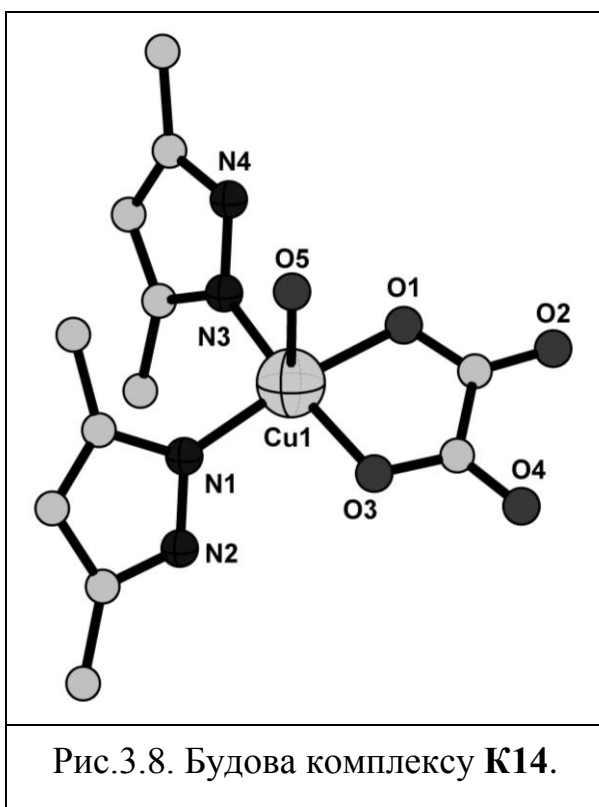
$[Cu(PZ)_2Cl_2]_n$ (i: 1-x, 1-y, 1-z; iii: 1+x, -1+y, z)

Cu(1)-N(1)	1,952(3)	N(1) ⁱ -Cu(1)-Cl(11) ⁱ	90,19(1)
Cu(1)-Cl(11)	2,353(4)	N(1) ⁱ -Cu(1)-Cl(11)	89,81(1)
N(2)-H(2)...Cl(11) ⁱⁱⁱ	3,375(5)	Cl(11) ⁱ -Cu(1)-Cl(11)	180,00(1)
N(2)-H(2)...Cl(11) ⁱ	3,012(3)	N(1) ⁱ -Cu(1)-N1	179,99(1)
$\angle N(2)-H(2)...Cl(11)^{iii}$	130,45(2)	$\angle N(2)-H(2)...Cl(11)^i$	118,34(1)

3.1.3. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMPZ})_2\text{C}_2\text{O}_4]$ (K14)

Схема синтезу: $\text{Cu}^0 - \text{DMPZ} - (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{CH}_3\text{CN}$

При окисному розчиненні Cu^0 у присутності DMPZ і солі амонію $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ та заданому співвідношенні метал : ліганд : сіль амонію 1:1:1 в ацетонітрилі отримали моноядерний комплекс **K14**, в якому ліганд виявився монодентатно координованим, а сіль амонію виступила донором бідентатного аніону $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, що доповнив координаційну сферу йону міді(II) до КЧ = 5.



Рентгеноструктурне дослідження показало, що комплекс **K14** складу $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMPZ})_2\text{C}_2\text{O}_4]$ виявився відомим з літератури [212]. Проте, в даній роботі **K14** отримано методом окисного розчинення міді, а авторами [212] **K14** був синтезований виходячи з солей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і, як в нашому випадку, з 3,5-диметил-1*H*-піразолу, тобто традиційним методом синтезу.

Сполука **K14**, так як і відомий комплекс [212], має молекулярну

будову (рис. 3.8). У моноядерному комплексі атом міді Cu1 знаходиться у викривленому тетрагонально-пірамідальному оточенні ($\text{O}_2\text{N}_2 + \text{O}$). Екваторіальна площина тетрагональної піраміди сформована з двох атомів кисню від бідентатно-хелатно координованого оксалат аніону та двох атомів нітрогену від недепротонуваних монодентатно координуваних молекул 3,5-диметил-1*H*-піразолу. Апікальна позиція піраміди зайнята атомом кисню молекули води.

Величини валентних кутів та довжини зв'язків наведено в додатку В1.

3.1.4. $\text{Cu}(\text{DMPZ})_2(\text{OAc})_2$ (K16) та $\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2$ (K23)

Схема синтезу: $\text{Cu}^0 - \text{DMPZ} / \text{TMPZ} - \text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} - \text{ДМФА}$

В результаті розчинення Cu^0 за наявності $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ та DMPZ в ДМФА спочатку (через 7 днів) з'явилися кристали темно-зеленого кольору призматичної форми. Рентгеноструктурний аналіз показав утворення одинадцятиядерних сполук. Через 14 днів в розчині з'явилися кристали голубого кольору (моноядерна сполука $\text{Cu}(\text{DMPZ})_2(\text{OAc})_2$ **K16**) та світло-зеленого кольору (біядерна сполука $\text{Cu}_2(\text{DMPZ})_2(\text{OAc})_4$ **K17**), які були розділені та охарактеризовані методом РСТА. Отже, із розчину ДМФА вдалося отримати спочатку одинадцятиядерний, потім моно- та біядерний комплекси (схема 3.1).

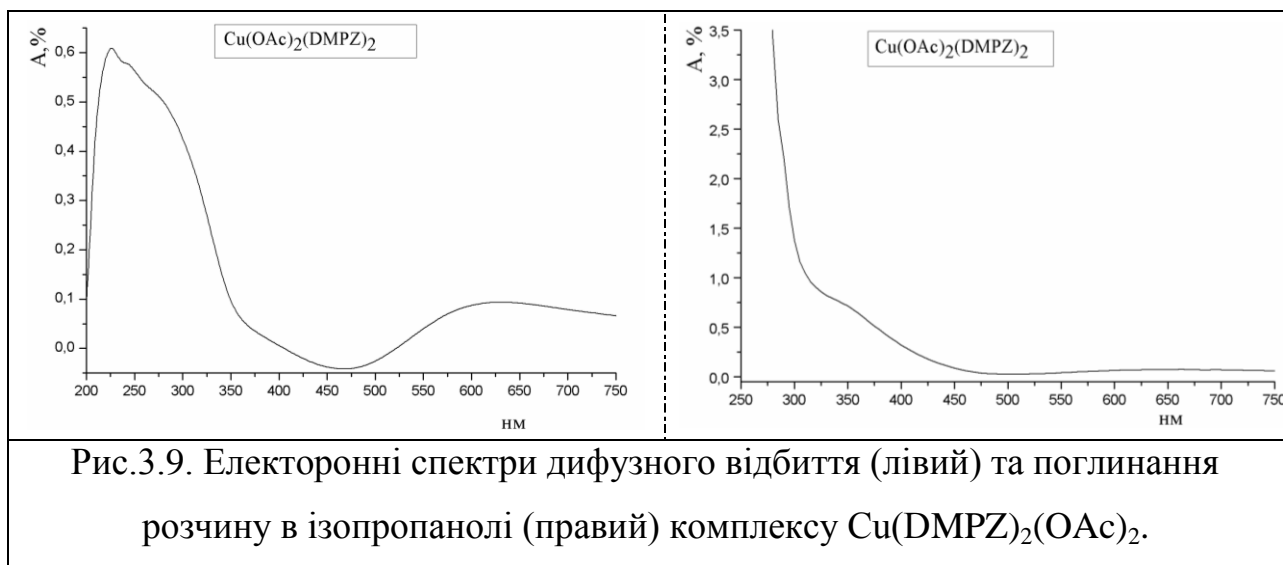
При використанні замість DMPZ ліганду TMPZ , з ускладненою будовою внаслідок наявності метильної групи в 4-му положенні гетероциклу, вдалося отримати лише один моноядерний комплекс $\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2$ **K23** будови аналогічної до сполуки **K16**.

Попередні висновки щодо складу й будови отриманих комплексів **K23** та **K16** було зроблено на основі результатів елементного аналізу (приведено в розділі 2), ЕПР, ІЧ- та електронної спектроскопії.

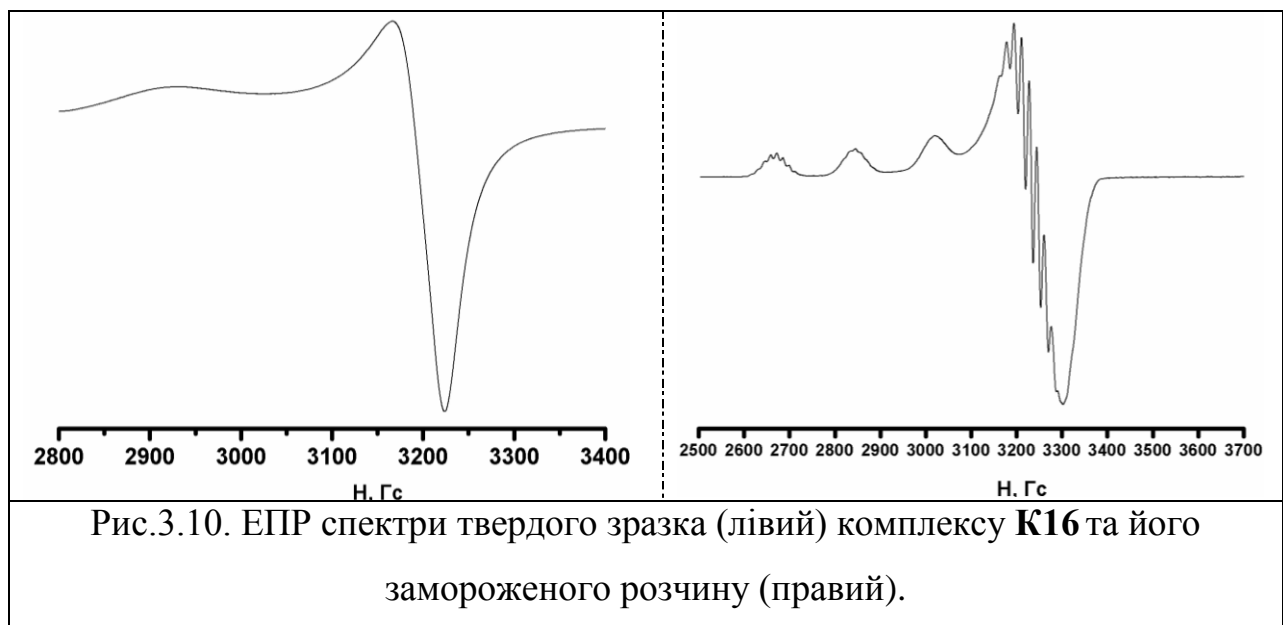
В ІЧ спектрах отриманих комплексів спостерігались смуги валентних коливань $\nu_{\text{N-H}}$ та аліфатичних $\nu_{\text{C-H}}$ в області 2880–3100 cm^{-1} . Інші смуги притаманні для піразольного ядра знайдено в області 1700–650 cm^{-1} . Карбоксильна група ацетат аніону дає дві чіткі характеристичні смуги поглинання в ІЧ спектрах: асиметричні валентні коливання $\nu_{\text{C=O}}$ при 1560 cm^{-1} для **K23** та 1558 cm^{-1} для **K16** і симетричні $\nu_{\text{C-O}}$ при 1440 cm^{-1} для **K23**, а для **K16** при 1442 cm^{-1} . Різниця в частотах асиметричного та симетричного валентного коливання карбоксильної групи становить $\Delta=120$ cm^{-1} , що свідчить про місткову чи хелатну її координацію [214].

Електронні спектри поглинання в розчині ізопропанолу та електронні спектри дифузного відбиття для кристалічного зразка отриманого комплексу **K16** $\text{Cu}(\text{DMPZ})_2(\text{OAc})_2$ (рис.3.9) показали, що в обох випадках присутня

широка смуга поглинання в області 550–700 нм, що віднесена до $d-d$ переходу та є характерною для комплексів Cu^{2+} .



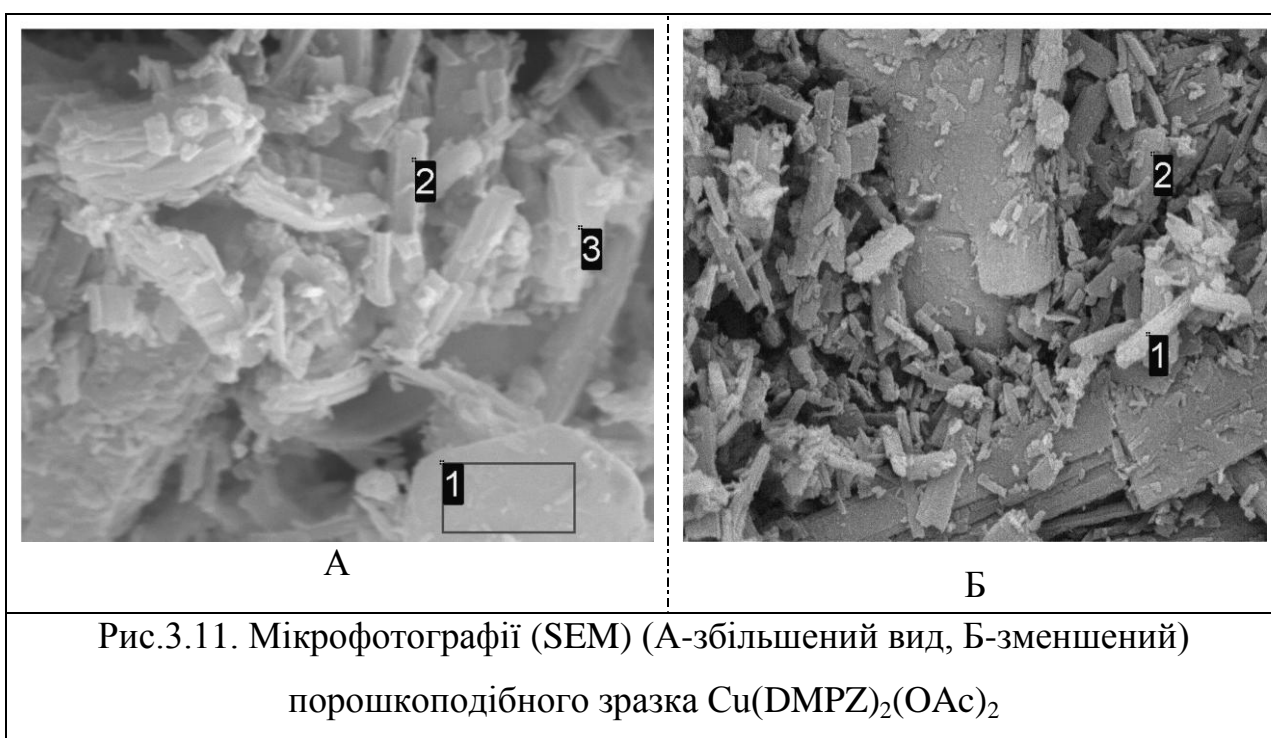
ЕПР спектри полікристалічного зразка комплексу $\text{Cu}(\text{DMPZ})_2(\text{OAc})_2$ при кімнатній температурі і при 77 К мають однакову аксіально-симетричну форму з нерозділеною НТС від ядра міді ($g_{\parallel} = 2,29$; $g_{\perp} = 2,06$) (рис.3.10 – лівий).



ЕПР спектр замороженого розчину комплексу **K16** (рис.3.10 – правий) в суміші $i\text{-PrOH}:\text{CHCl}_3$ (1:2) отримали при 105К. Спектр аксіально-симетричної форми має розділену НТС від ядра міді в області паралельної орієнтації ($A_{\parallel} = 190 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $g_{\parallel} = 2,29$). На лініях паралельної та

перпендикулярної орієнтації спектру спостерігається ДНТС від ядер нітрогенів лігандів ($A_{\parallel}^N = 14$ Гс, $A_{\perp}^N = 17$ Гс), яка вказує на високу стійкість комплексу в розчині $i\text{Pr}/\text{CHCl}_3$.

Оскільки в результаті окисного розчинення міді в системі $\text{Cu}^0\text{-DMPZ-NH}_4\text{CH}_3\text{COO-DMFA}$ було отримано декілька комплексів (спочатку одинадцятиядерну сполуку **K15**, а через 14 днів комплекс **K16**), то перед проведенням РСТА необхідно було впевнитися в тому, що отримана сполука **K16** не містить домішок і є однорідною. Для цього було проведено мікрофотографічне дослідження (SEM) комплексу $\text{Cu}(\text{DMPZ})_2(\text{OAc})_2$ **K16**, яке вказує на утворення полікристалічного зразку з кристалами різної форми (рис.3.11). Дані елементного аналізу, що наведені в таблиці 3.2 показують задовільну збіжність результатів. Все це свідчить про однорідність сполуки **K16**.



Методом РСТА було встановлено, що сполуки **K23** $\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2$ і **K16** $\text{Cu}(\text{DMPZ})_2(\text{OAc})_2$ схожі та мають молекулярну будову (рис.3.12, А і Б). Центральний атом міді обох комплексів має викривлене октаедричне оточення за рахунок реалізації ефекту Яна-Теллера.

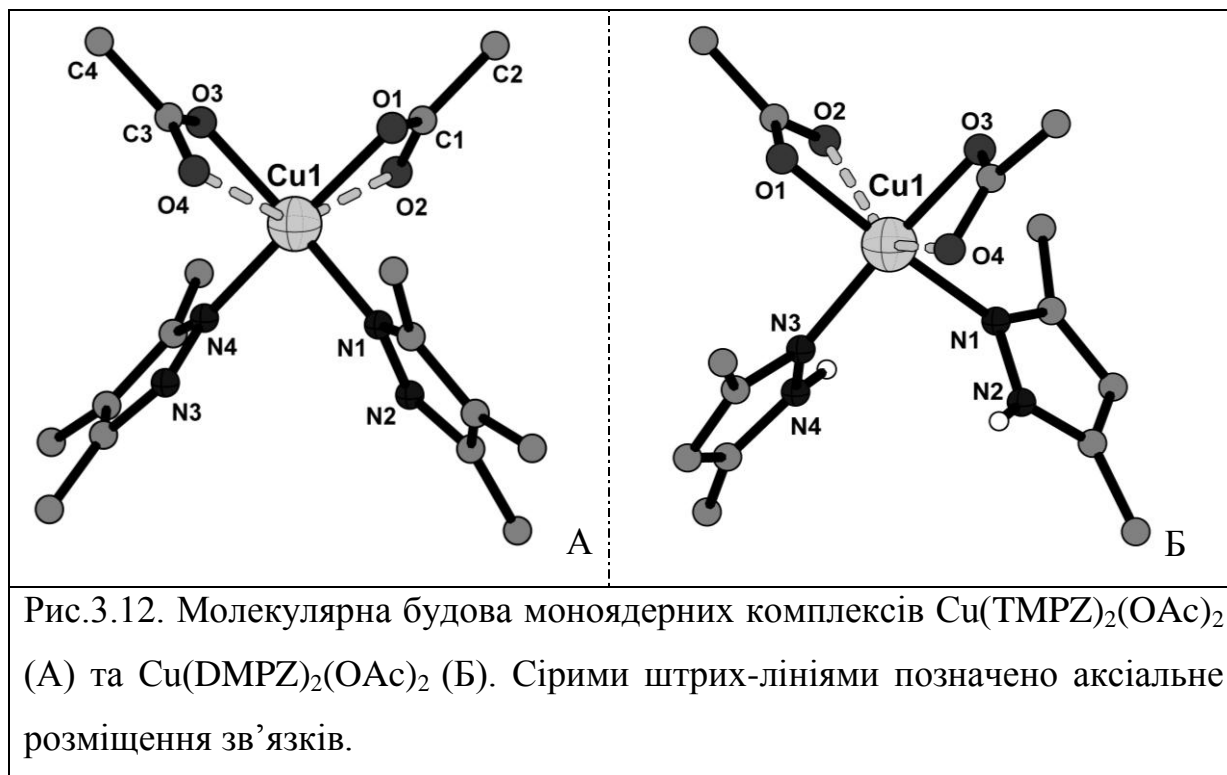
Дані елементного аналізу для зразка $\text{Cu}(\text{DMPZ})_2(\text{OAc})_2$

Аналіз елементів, %	C	N	O	Cu	Загальний вміст
(рис. А)					
1	53.45	18.13	20.29	8.13	100.00
2	56.89	30.35	6.62	6.14	100.00
3	57.65	28.33	7.71	6.31	100.00
Max.	57.65	30.35	20.29	8.13	
Min.	53.45	18.13	6.62	6.14	
(рис. Б)					
1	57.45	26.86	12.16	3.52	100.00
2	61.88	25.64	8.55	3.93	100.00
Max.	61.88	26.86	12.16	3.93	
Min.	57.45	25.64	8.55	3.52	

КСф міді для обох комплексів сформована двома псевдо-хелатно координованими ацетатат-аніонами та двома протонованими монодентатно координованими молекулами ліганду (3,4,5-триметил-1*H*-піразолу для комплексу **K23**; 3,5-диметил-1*H*-піразолу для комплексу **K16**). Екваторіальні позиції КСф займають два піридинових атома азоту від молекул ліганду (Cu–N 1,985(10)–2,012(6) Å) та два атоми кисню, які належать ацетат-аніонам (Cu1–O1 1,990(5)-1,991(11) Å і Cu1–O3 1,995(5)-2,005(8) Å). Аксиальні позиції КСф в комплексах **K23** та **K16** зайняті двома іншими атомами кисню ацетат-аніонів (Cu1–O2 2,472(6)-2,477(21) Å; Cu1–O4 2,460(4)-2,486(6) Å).

Координація ацетатної групи у псевдо-хелатний спосіб є середнім типом координації між монодентатним та бідентатно-хелатним способами. Такий тип координації в комплексах міді (II) майже завжди приводить до того, що два зв'язки Cu–O однієї ацетатної групи займають різну просторову орієнтацію (один в аксіальній, інший в екваторіальній позиції), а різниця у відстанях Cu–O становить близько 0,45 Å. Це і спостерігаємо в обох комплексах.

Основні довжини зв'язків і значення валентних кутів у структурі $\text{Cu}(\text{TMPZ})_2(\text{OAc})_2$ та $\text{Cu}(\text{DMPZ})_2(\text{OAc})_2$ наведені в додатку В2.

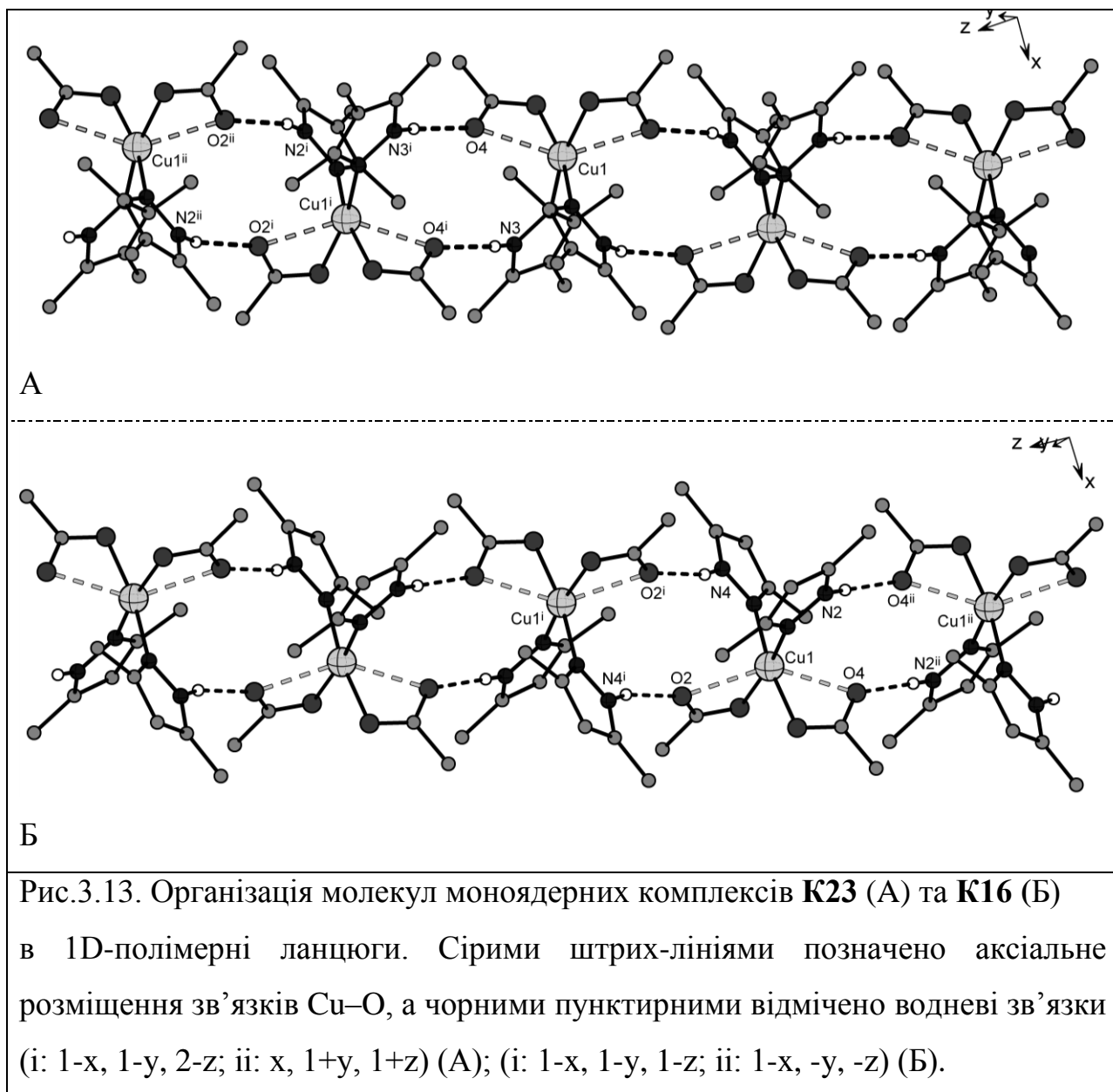


Псевдо-хелатний спосіб координації ацетат-аніону було знайдено в багатьох сполуках $\text{Cu}(\text{II})$ [215, 216]. При порівнянні відстаней $\text{Cu}-\text{O}$ з літературно знайденими виявилось, що зв'язки в екваторіальній площині обох комплексів незначно довші за знайдені в літературі (1,970–1,974 Å). Порівнюючи аксіальні довжини зв'язків з літературними даними (2,281–2,685 Å), виявилось, що на відміну від екваторіальних, аксіальні зв'язки попадають в діапазон літературних величин [215, 216].

В кристалічній решітці сполук **K16** та **K23** спостерігається поєднання молекулярних комплексів у 1D-полімерні ланцюги вздовж осі z за рахунок $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$ міжмолекулярних водневих зв'язків (рис. 3.13).

Зазначені водневі зв'язки утворені $\text{N}-\text{H}$ групами монодентатно координованих молекул ліганду та атомами кисню ацетат аніонів, розташованими в аксіальних позиціях по відношенню до центрального атома міді(II). В структурах комплексів присутні два типи водневих зв'язків: з відстанями, що дорівнюють $\text{N}(2)^i-\text{H}(2)^i\dots\text{O}(2)^{ii}$ 2,749(7) Å і $\text{N}(3)^i-\text{H}(3)^i\dots\text{O}(4)$

2,768(7) Å (для комплексу **K23**) та N(2)–H(2)...O(4)ⁱⁱ 1,915(29) Å і N(4)–H(4)...O(2)ⁱ 1,901(30) Å (для комплексу **K16**).



Кожна пара водневих зв'язків одного типу (з рівними відстанями) бере участь у формуванні двох різних десятичленних циклів, які чергуються в полімерному ланцюзі вздовж осі *z*. Внаслідок такої організації кристалічної упаковки міжмолекулярні відстані Cu...Cu становлять 5,966(6)-6,123(49) Å.

3.1.5. Cu₂(OAc)₄(DMPZ)₂ (**K17**)

Схема синтезу: Cu⁰ – DMPZ – NH₄CH₃COO – ДМФА

Одночасно з утворенням моноядерного комплексу **K16** відбулась кристалізація і комплексу **K17**. Попередні висновки щодо складу й будови

отриманого комплексу $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{DMPZ})_2$ було зроблено на основі елементного аналізу, ЕПР, ІЧ спектроскопії.

В ІЧ спектрі отриманого комплексу спостерігались гостра смуга середньої інтенсивності в області 3400 cm^{-1} (валентні коливання $\nu_{\text{N-H}}$) та декілька смуг малої інтенсивності в області $2870\text{--}2930 \text{ cm}^{-1}$ від алифатичних $\nu_{\text{C-H}}$, що свідчать про присутність координованого але недепротонованого ліганду. Дві чіткі але уширені, характерні для карбоксильної групи смуги, були знайдені в ІЧ спектрах: асиметричні $\nu_{\text{C=O}}$ при 1560 cm^{-1} і симетричні валентні коливання $\nu_{\text{C-O}}$ при 1417 cm^{-1} . Різниця в частотах асиметричного та симетричного валентного коливання карбоксильної групи склала $\Delta=143 \text{ cm}^{-1}$, що свідчить про біидентатно-місткову її координацію, що і було доведено методом РСтА.

ЕПР спектральне дослідження комплексу $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{DMPZ})_2$ в твердому стані проводили при кімнатній температурі (рис.3.14, лівий). Спектр має вигляд характерний для класичних біядерних комплексів міді ліхтарикової структури.

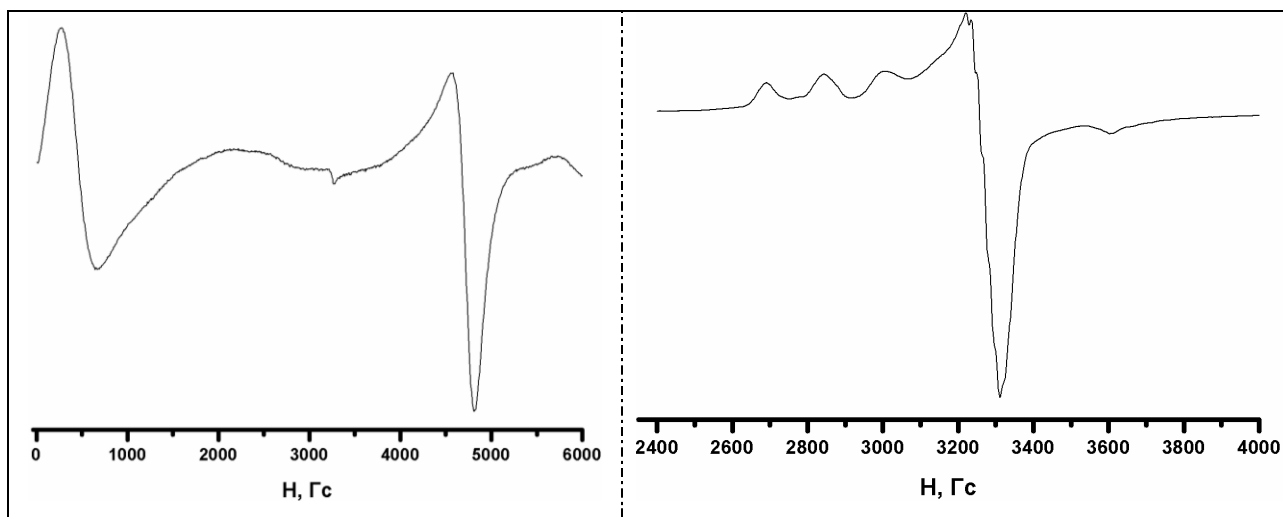
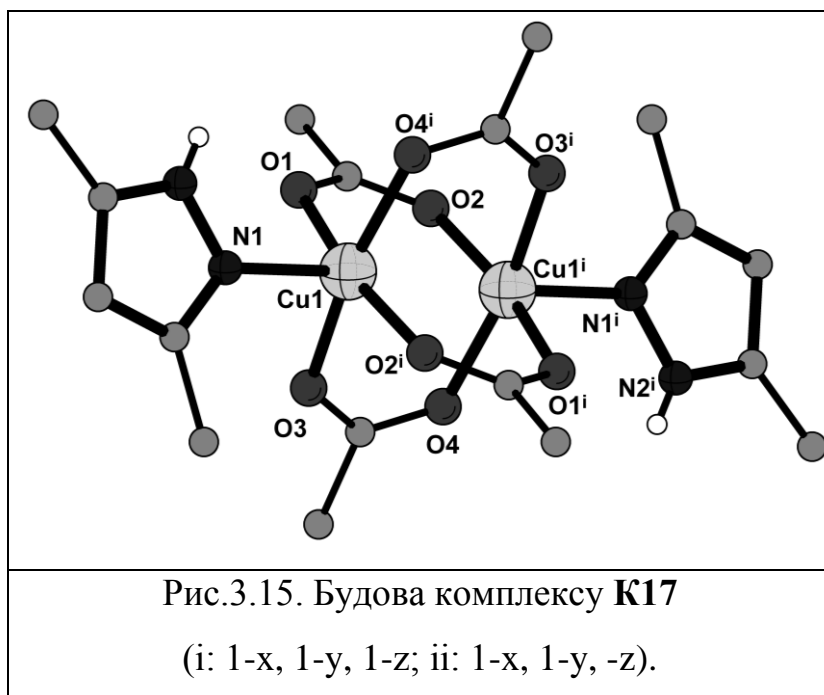


Рис.3.14. ЕПР-спектр твердого зразка (лівий) комплексу $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{DMPZ})_2$ та його замороженого розчину (правий).

ЕПР спектр замороженого розчину комплексу **K17** в суміші $i\text{Pr}:\text{CHCl}_3$ (1:1) отримали при 160 К (рис.3.14, правий). Аксиально-симетричної форми спектр має розділену НТС від ядра міді в області паралельної орієнтації ($A_{\parallel} = 176 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, $g_{\parallel} = 2,38$).



Методом РСТА було встановлено, що біядерний комплекс $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{DMPZ})_2$ має молекулярну, схожу на китайський ліхтарик, будову, так як два атоми міді(II) зв'язані між собою за допомогою чотирьох молекул ацетатних груп,

розміщених в екваторіальній площині та аксіально розташованих молекул 3,5-диметил-1*H*-піразолів, замість монодентатно координованих молекул води в аналогічній за будовою структурі дигідрату ацетату міді (II) (рис.3.15).

Координаційний поліедр кожного атома Cu(II) в сполуці має форму тетрагональної піраміди, екваторіальна площина якої сформована чотирма атомами кисню від бідентатно-містково координованих ацетат-аніонів, а вершина піраміди зайнята піридиновим атомом азоту від протонованого монодентатно координованого 3,5-диметил-1*H*-піразолу. В комплексі величини зв'язків Cu–O 1,966(3)-1,983(3) Å є типовими для бідентатно-містково координованих ацетатних груп і добре узгоджуються з літературними даними [103, 104]. Довжини зв'язків Cu–N 2,138(3)-2,164(4) Å для молекул комплексу є незначно видовженими за літературно знайдені (2,148 Å) [103] за рахунок їх аксіального розташування відносно ЦА.

В кристалічній упаковці (рис.3.16) дві біядерні молекули по чергово зв'язуються в зигзагоподібний 1D-полімер за допомогою зовнішньомолекулярних водневих зв'язків N–H \cdots O, які утворені N, H-атомами молекул ліганду одного біядерного комплексу та O-атомами ацетатної групи іншого. Довжини зв'язків N–H \cdots O незначно відрізняються за величиною (N2ⁱ–H2ⁱ \cdots O12ⁱⁱ 2,829(5) Å, N(12)–H(12) \cdots O(1)ⁱ 2,847(5) Å).

Міжметальні відстані в середині однієї біядерної молекули комплексу становлять $\text{Cu1}\cdots\text{Cu1}^{\text{i}}$ 2,684 Å та $\text{Cu2}\cdots\text{Cu2}^{\text{ii}}$ 2,664 Å. Відстані між атомами міді двох різних біядерних комплексів лежать в межах $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ 5,555-8,016 Å.

Основні довжини зв'язків та величини валентних кутів наведено в додатку В3.

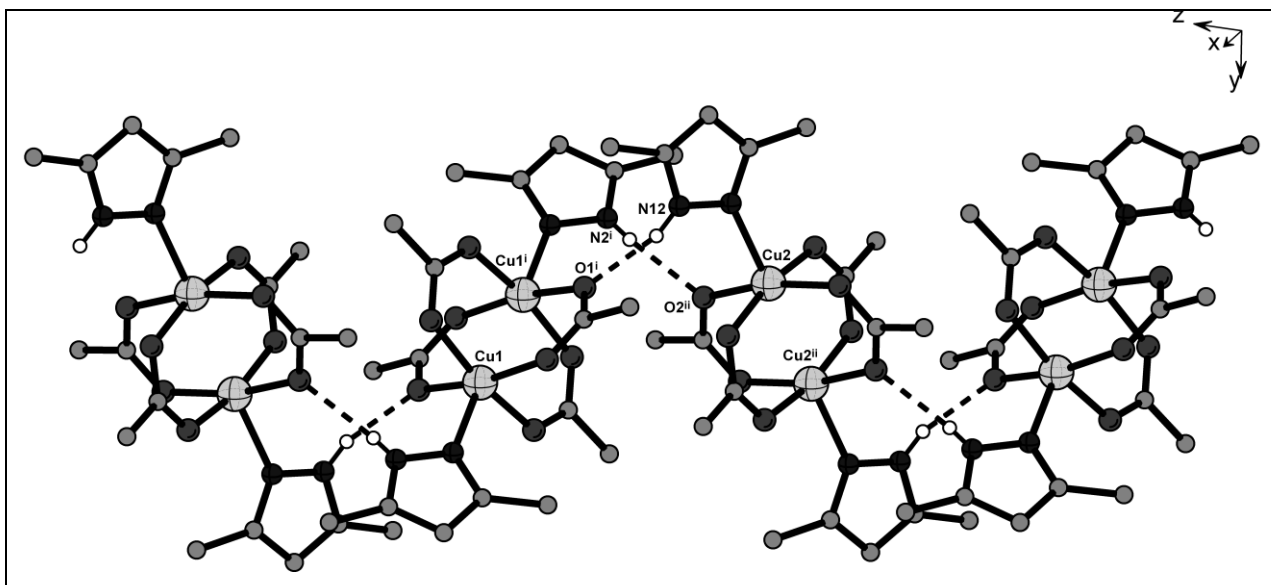


Рис.3.16. Поєднання молекул комплексу **K17** між собою за допомогою водневих зв'язків (позначені чорними штрих-лініями) в зигзагоподібний 1D-полімер (i: 1-x, 1-y, 1-z; ii: 1-x, 1-y, -z).

3.1.6. $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}]_n$ (**K13**)

Схема синтезу: $\text{Cu}^0 - \text{DMPZ} - \text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} - \text{NH}_4\text{Br} - \text{ДМФА}$

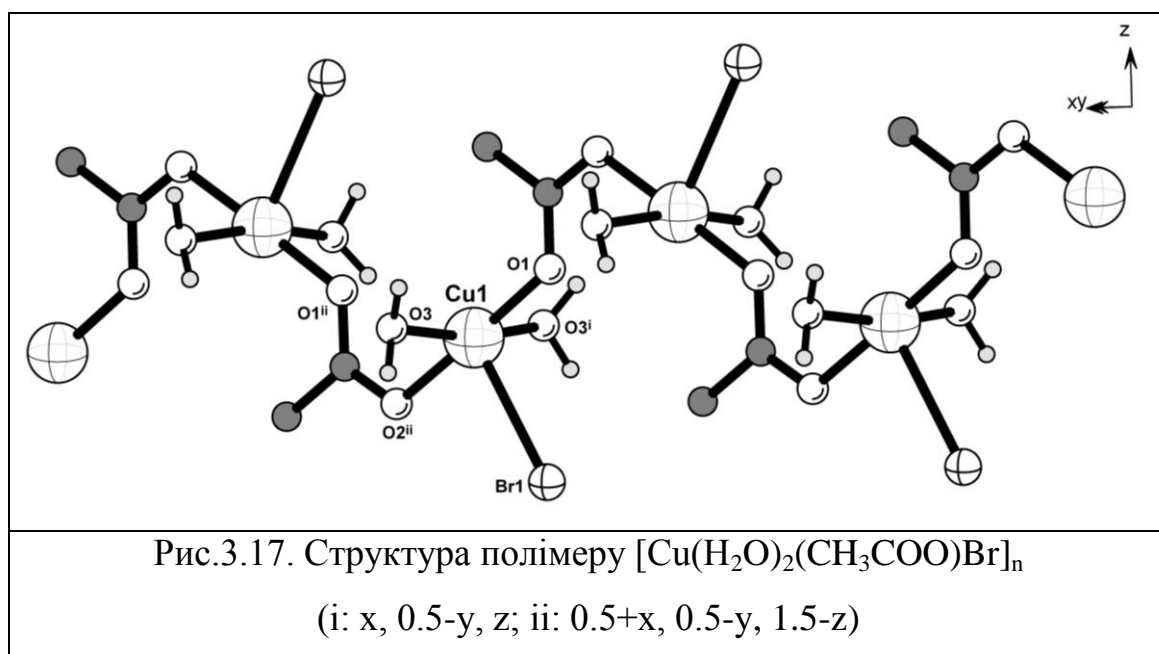
Подальше ускладнення системи з ацетатом амонію за рахунок введення додаткового ліганду NH_4Br при окисному розчиненні міді в розчині диметилформаміду дозволило отримати комплекс **K13**, який виявився відомим з літератури [217]. Проте, слід відмітити різницю в методах синтезу сполук. В нашому випадку **K13** отримано методом окисного розчинення міді, а в літературі моноядерний комплекс було синтезовано виходячи з CuBr_2 , $\text{NaCH}_3\text{COO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в етиловому спирті, тобто традиційним методом синтезу.

В ІЧ спектрі комплексу **K13** в області $2990\text{-}3010\text{ cm}^{-1}$ знаходяться смуги поглинання валентних коливань метильних груп ацетат-аніонів. Карбоксильна група ацетат аніону дає дві чіткі характеристичні смуги

поглинання в ІЧ спектрах: асиметричні валентні коливання $\nu_{C=O}$ при 1570 cm^{-1} і симетричні ν_{C-O} при 1440 cm^{-1} . Різниця в частотах асиметричного та симетричного валентного коливання карбоксильної групи становить $\Delta=130\text{ cm}^{-1}$, що свідчить про місткову її координацію [214]. Декілька вузьких смуг в області $3160\text{-}3240\text{ cm}^{-1}$ можна віднести до ν_{O-H} . Вузьку інтенсивну смугу при 1620 cm^{-1} до деформаційного коливання δ_{MOH} . Вони свідчать про наявність молекул води у складі комплексу.

Методом РСТА було встановлено, що сполука **K13** $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}]_n$ має полімерну будову. До складу такого комплексу ліганд не увійшов, що може бути пояснено наявністю в розчині додаткових лігандів конкуруючих з DMPZ.

Моноядерні молекулярні комплекси, які є структурними фрагментами сполуки, за допомогою бідентатно-містково *син-анти* координованих ацетатних груп поєднуються в одновимірний зигзагоподібний полімерний ланцюг вздовж осі x (рис.3.17).



Атоми міді в комплексі мають КЧ = 5 і, як наслідок, викривлене тетрагонально-пірамідальне оточення (4O + Br). Екваторіальна площина поліедру атома міді зокрема Cu1 сформована з чотирьох атомів кисню: два від бідентатно-містково *син-анти* координованих ацетатних-аніонів та два

оксигени від молекул води. Аксиальна позиція Cu1 зайнята монодентатно координованим атомом броду. Величини валентних кутів та довжини зв'язків наведено в таб.3.3.

Табл.3.3

Основні довжини в'язків (Å) та величини кутів (°) в структурі **K13**

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}]_n$ (i: x, 0.5-y, z; ii: 0.5+x, 0.5-y, 1.5-z)

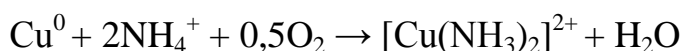
Cu(1)-O(3)	1,987(3)	O(2) ⁱⁱ -Cu(1)-O(1)	178,41(14)
Cu(1)-O(1)	2,003(3)	O(3) ⁱ -Cu(1)-O(3)	167,33(17)
Cu(1)-Br(1)	2,852(7)	O(3)-Cu(1)-O(2) ⁱⁱ	89,73(8)
		O(3) ⁱ -Cu(1)-O(1)	90,10(8)
Cu...Cu	4,888(1)	O(3)-Cu(1)-Br(1)	96,33(8)
		O(2) ⁱⁱ -Cu(1)-Br(1)	89,52(9)

3.1.7. Cu(DMPZCA)₂ (K22)

Схема синтезу: Cu⁰ – DMPZ – NH₄Cl – NaNCO – CH₃CN

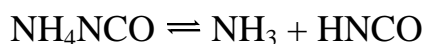
Проведення взаємодії між Cu⁰, DMPZ, NH₄Cl та NaNCO (співвідношення між компонентами 1:1:1:1) в ацетонітрилі дозволило отримати моноядерну координаційну сполуку **K22**, утворену внаслідок багатостадійного процесу.

Так, на першому етапі синтезу взаємодія перебігає за схемами запропонованими у [193] за участі кисню повітря та іонів амонію.

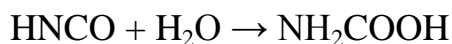


Даний процес зумовлює появу в розчині Cu(NH₃)₂²⁺, які забезпечують процес розчинення міді через утворення проміжних сполук Cu¹⁺, які окиснюючись киснем повітря переходять у сполуки двовалентної міді.

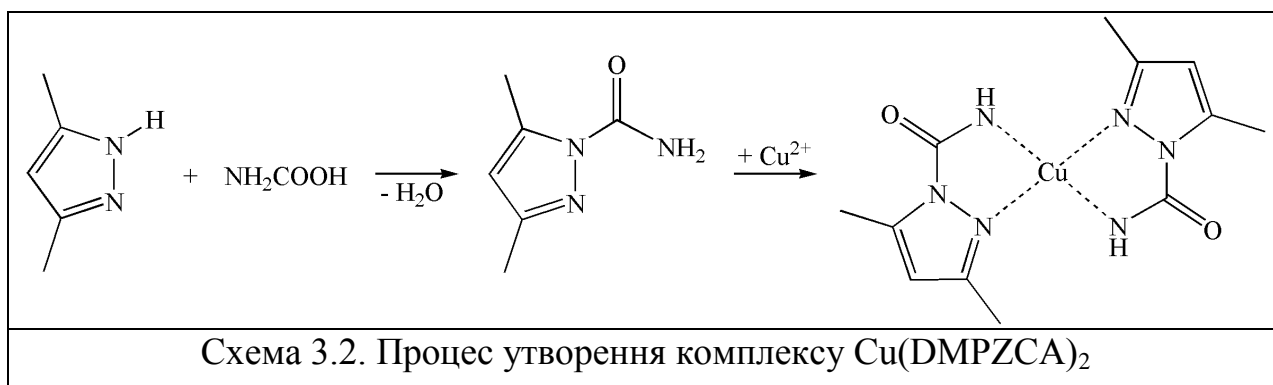
Паралельно, за рахунок обмінних реакцій, утворюється ціанат амонію, який за даними [194] в ацетонітрильних розчинах піддається дисоціації:



Утворена ціанатна кислота гідролізує з утворенням карбамінової кислоти [195]



Продукт гідролізу вступає в реакцію з 3,5-диметил-1*H*-піразолом, утворюючи 3,5-диметилпіразолілкарбамід. Останній з йонами Cu^{2+} і формує кінцевий продукт (схема 3.2).



В ІЧ спектрі отриманого комплексу **K22** проявлялись чіткі смуги валентних коливань $\nu_{\text{N-H}}$ в області $3320\text{--}3390\text{ cm}^{-1}$, а в області 1690 cm^{-1} присутня інтенсивна смуга поглинання, яку віднесли до валентних коливань карбоксильної групи.

Отримані MALDI мас-спектри показали в області позитивних іонів присутність інтенсивного піку, що відповідає фрагменту досліджуваного комплексу $[\text{Cu}(\text{DMPZCA-H}) + \text{Na}^+]^+$ з масою 224 Да (рис.3.18).

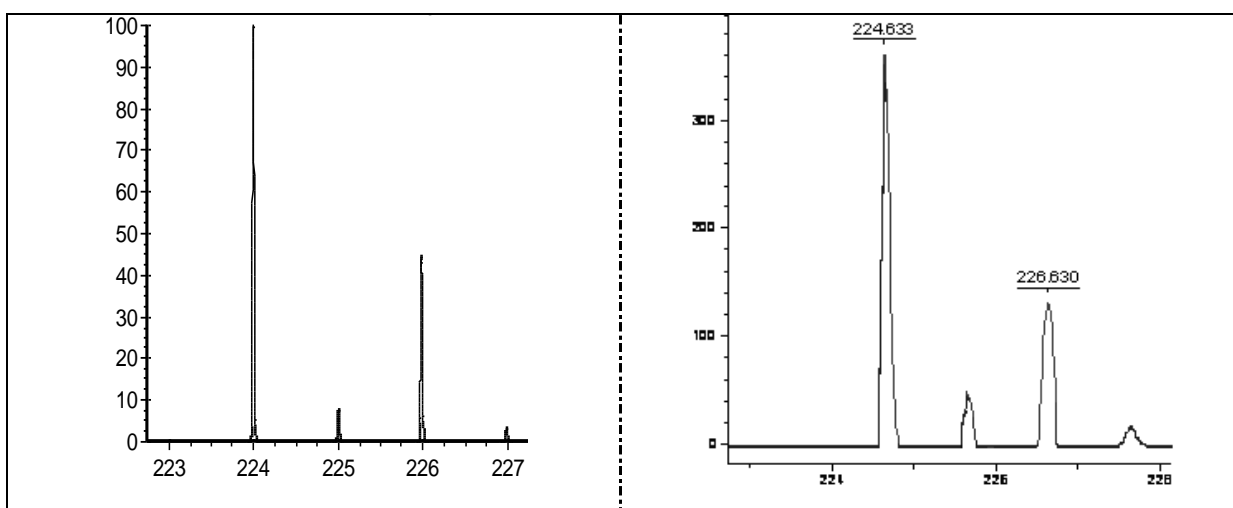


Рис.3.18. Спостережений в MALDI мас-спектрі сполуки **K22** (праворуч) та розрахований (ліворуч) ізотопний паттерн для частинки $[\text{Cu}(\text{DMPZCA-H}) + \text{Na}]^+$ (розчинник - метанол).

ЕПР спектр кристалічного зразку комплексу записаний при температурі 293 К (рис. 3.19). Спектр має аксіально-симетричну форму з нерозділеною НТС від ядра міді ($g_{\parallel} = 2,24$, $g_{\perp} = 2,09$).

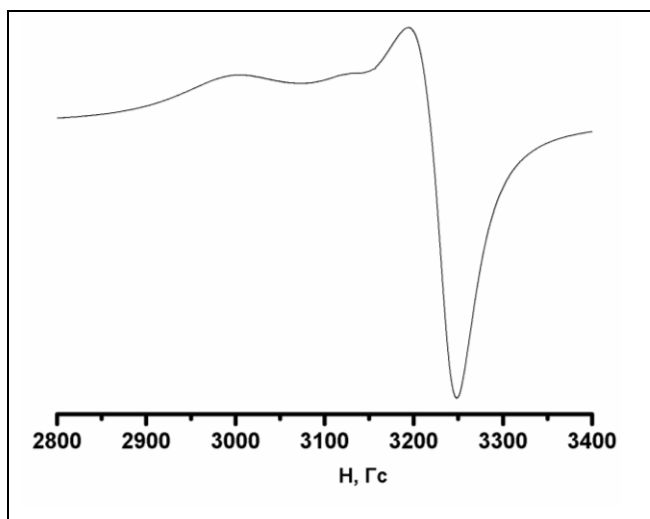


Рис.3.19. ЕПР спектр кристалічного **K22** записаний при температурі 293 К.

Методом РСТА було встановлено молекулярну будову комплексу $\text{Cu}(\text{DMPZCA})_2$ (рис.3.20), яка виявилась аналогічна до відомої в літературі [197]. **K22** складається з майже планарних молекул. Аніон ліганду 3,5-диметил-1*H*-піразолілкарбамінат, що утворився в процесі синтезу (схема 3.2), хелатується до $\text{Cu}(\text{II})$ двома атомами азоту: піразолатним та

карбамінатним. Чотири атоми азоту від двох аніонів ліганду координуються навколо атома міді утворюючи плоскочватратну структуру з хромофором CuN_4 . Атоми кисню не беруть участі у координації.

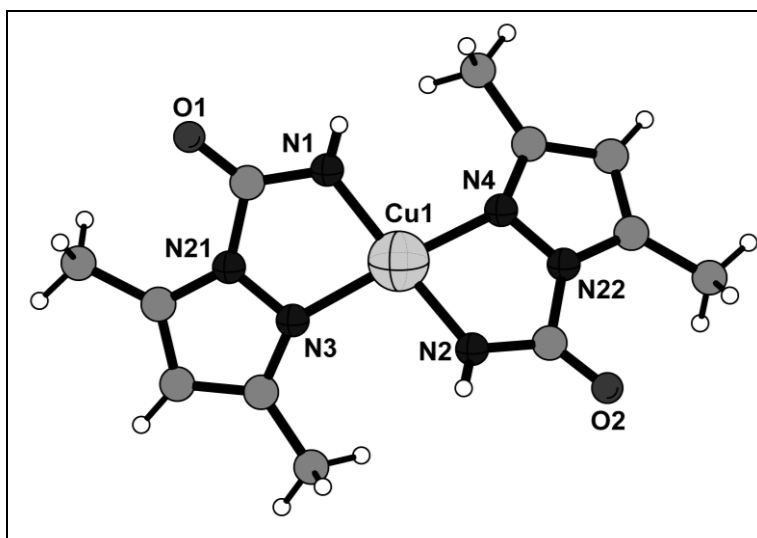


Рис.3.20. Структура моноядерного комплексу $\text{Cu}(\text{DMPZCA})_2$.

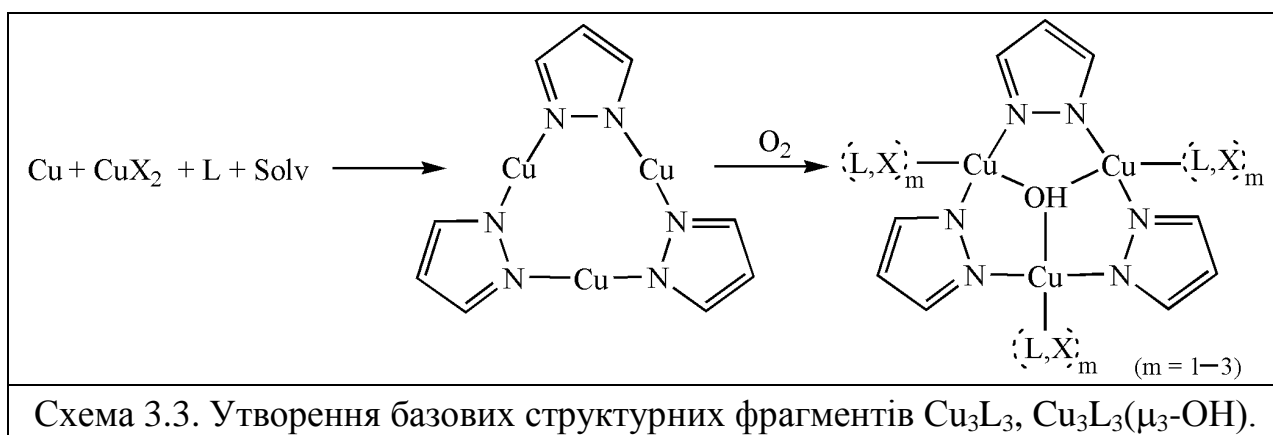
Однотипні атоми азоту розташовані у *транс*-положенні один до одного. Відстані $\text{Cu}-\text{N}_{\text{карбамінат}}$ дорівнюють 1,923(9) Å та 1,931(10) Å і є значно коротшими за величини зв'язків $\text{Cu}-\text{N}_{\text{піразол}}$ 1,998(7) Å та 2,002(5) Å. Хелатні кути зменшені до 81,31(9)°. Величини кутів та довжин

зв'язків у структурі **K22** $\text{Cu}(\text{DMPZCA})_2$ подано в додатку В4.

3.2. Синтез, властивості та будова триядерних комплексів

Найбільш розповсюдженим структурним мотивом у поліядерних піразолатних комплексах є трикутні Cu_3L_3 фрагменти, де L – піразоловмісний

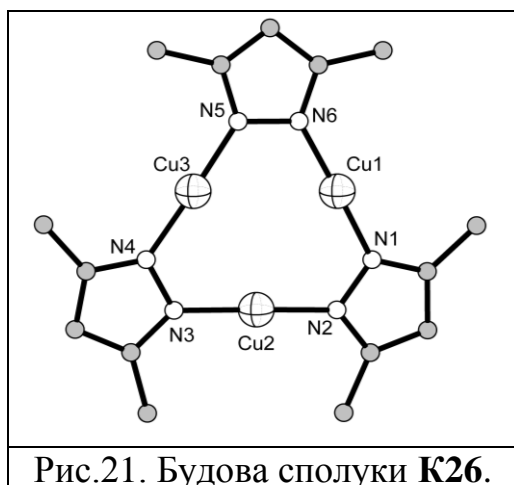
ліганд. Такий фрагмент Cu_3L_3 сформований трьома атомами міді, які послідовно поєднані трьома бідентатно-містково координуваними піразольними лігандами в дев'ятичленний замкнутий макроцикл $(-\text{Cu}-\text{N}-\text{N}-)_3$. Таку макроциклічну конструкцію автори [236] називають 9-азаметалокраун-6 та позначають як 9-azaMC-3. Якщо металомacroциклічна порожнина містить оксо- чи гідроксоаніони, то це призводить до утворення $\text{Cu}_3\text{L}_3(\mu_3\text{-OH})$ мотивів, які з цього приводу називають інвертованими азаметалокрауновими фрагментами. Саме вони найчастіше зустрічається в структурах піразольних поліядерних сполук. Процес утворення та переходу одного фрагменту Cu_3L_3 в інший $\text{Cu}_3\text{L}_3(\mu_3\text{-OH})$ можна подати схемою (схема 3.3).



Такий $\text{Cu}_3\text{L}_3(\mu_3\text{-OH})$ фрагмент було виявлено в наступних досліджених нами системах.

3.2.1. $\text{Cu}_3^{1+}(\text{DMPZ-H})_3$ (K26)

Схема синтезу: $\text{Cu} - \text{CuCl}_2 - \text{DMPZ} - \text{ДМФА} (\text{N}_2)$.



При взаємодії міді з 3,5-диметил-1H-піразолом у присутності CuCl_2 в інертній атмосфері спостерігали зміну забарвлення розчину від зеленого до блідо-жовтого та повне розчинення міді за 2-5 хв. Через 2 доби в розчині утворювалася біла дрібнокристалічна сполука $\text{Cu}_3^{1+}(\text{DMPZ-H})_3$, будова якої встановлена методом

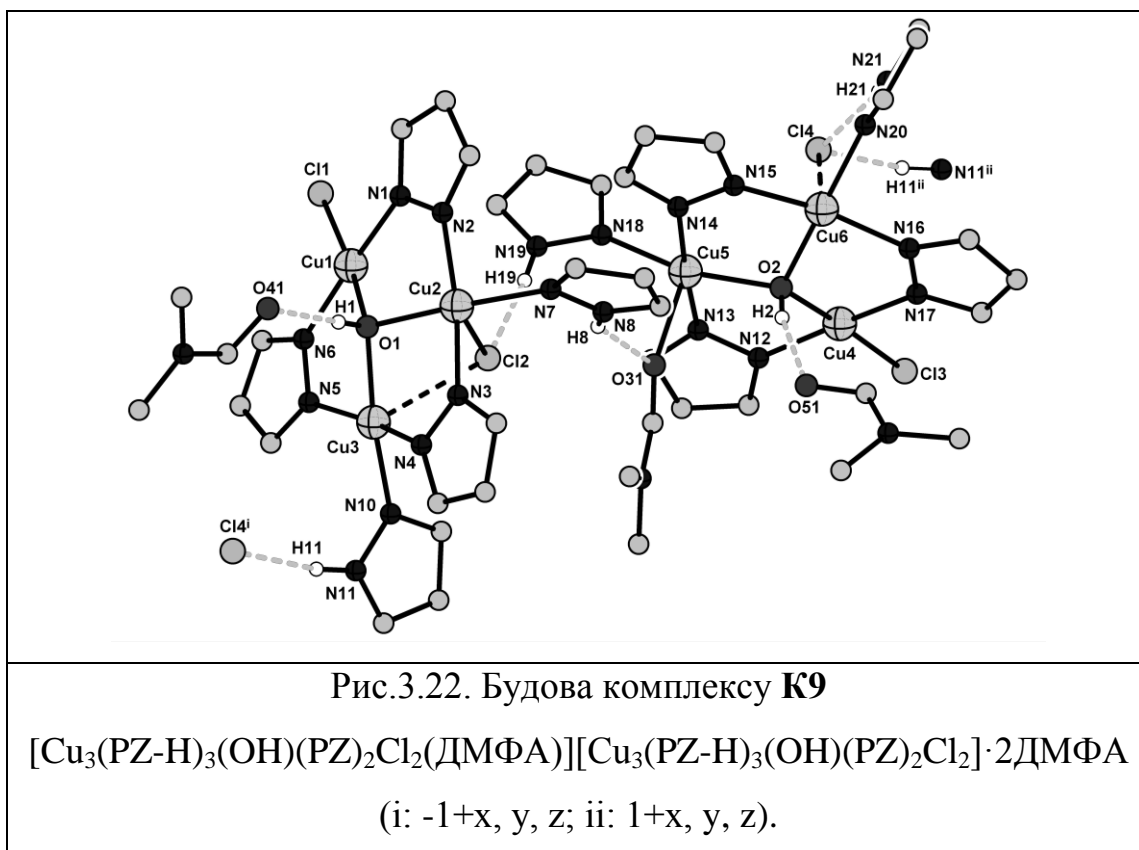
рентгеноструктурного аналізу. Добута сполука $\text{Cu}_3^{1+}(\text{DMPZ-H})_3$ має топологію 9-азаметалокраун-3 (9-azaMC-3).

3.2.2. $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OH})(\text{PZ})_2\text{Cl}_2(\text{ДМФА})][\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OH})(\text{PZ})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{ДМФА}$ (**K9**)

Схема синтезу: $\text{Cu}^0 - \text{CuCl}_2 - \text{PZ} - \text{ДМФА}$

При взаємодії міді з 1*H*-піразолом у присутності CuCl_2 (співвідношення компонентів 1:1:2) в інертній атмосфері спостерігали повне розчинення міді та утворення білого дрібнокристалічного продукту, який при контакті з повітрям змінив забарвлення на фіолетове. Так, в системі спостерігали перехід $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^{1+} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$, внаслідок чого утворився комплекс **K9**.

Методом РСТА було встановлено, що сполука **K9** має молекулярну будову (рис. 3.22).



Два триядерних 9-azaMC-3 фрагменти комплексу **K9**, які розміщені в перпендикулярних площинах відрізняються лише наявністю координованої молекули ДМФА в одному з них і мають спільну особливість, наявність

трикутних фрагментів $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\kappa_2\text{-Pz})_3]^{2+}$. У кожному з них атоми міді послідовно поєднуються бідентатно-містково координованими 1*H*-піразолами утворюючи дев'ятичленні цикли Cu_3N_6 . Додатково три атоми міді зв'язані у рівносторонні трикутники (Cu...Cu 3,3 Å) Cu1-Cu2-Cu3 та Cu4-Cu5-Cu6 за допомогою місткових $\mu_3\text{-OH}$ груп.

Вихід атома кисню з тримідної площини Cu1-Cu2-Cu3 становить 0,688 Å, а з площини Cu4-Cu5-Cu6 дорівнює 0,512 Å. Тридентатно-містково координовані гідроксогрупи кожного тримідного фрагменту зв'язані водневими зв'язками з молекулами диметилформаміду. Так, у трикутному кластері Cu1-Cu2-Cu3 зв'язок O1-H1...O41 становить 2,664 Å, а в Cu4-Cu5-Cu6 подібний зв'язок O2-H2...O51 більший і дорівнює 2,720 Å. Між собою два триядерних молекулярних комплекси зв'язані за допомогою двох водневих зв'язків N19-H19...Cl2 3,123(2) Å та N8-H8...O31 2,867(3) Å (рис. 3.22). А за допомогою одного водневого зв'язку N11-H11...Cl4 3,193(2) Å пари триядерних комплексів поєднуються в одновимірний полімерний ланцюг вздовж осі *x* (рис. 3.23).

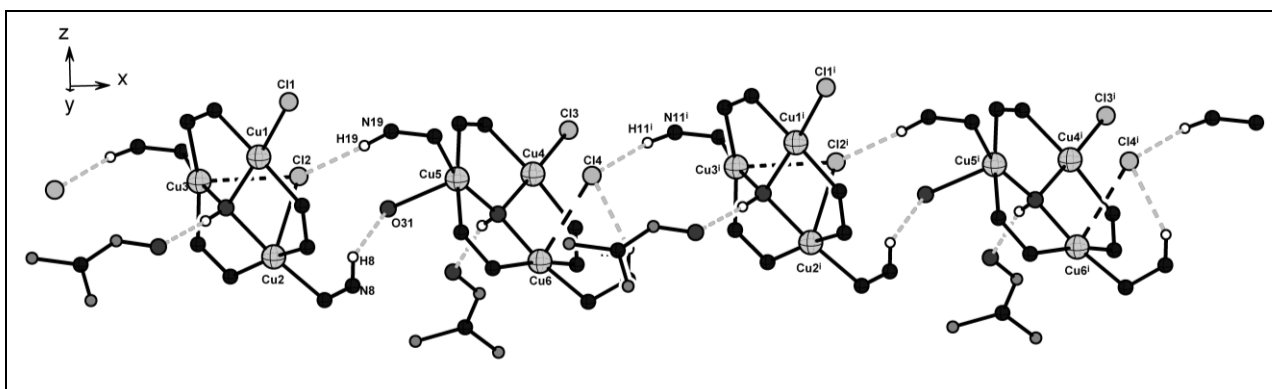


Рис.3.23. Поєднання триядерних комплексів **K9** в одновимірний полімерний ланцюг (i: -1+x, y, z; ii: 1+x, y, z).

У тримітному циклі Cu1-Cu2-Cu3 плоскоквдратне оточення атома міді Cu1 сформоване двома атомами нітрогену від бідентатно-містково координованих аніонів 1*H*-піразолу (Cu1-N1 1,936(3) Å, Cu1-N6 1,952(2) Å), атомом кисню (Cu1-O1 2,016(2) Å) від тридентатно-містково координованого гідроксид аніону та монодентатно координованим атомом хлору (Cu1-Cl1 2,260(2) Å). Атоми міді Cu2 та Cu3 мають квадратно-

пірамідальну будову координаційних поліедрів. Так, аксіальні позиції для обох атомів зайняті атомом хлору (Cu2-Cl2 2,723(2) Å, Cu3-Cl2 2,820(1) Å). Величина останнього зв'язку, який на малюнку (рис. 3.22) позначений чорною штрих-лінією, оскільки являється слабким контактом, що може бути пов'язано з участю атома Cl2 в утворенні водневого зв'язку (N19-H19...Cl2) з молекулою ліганду від іншого тримідного циклу Cu4-Cu5-Cu6. Екваторіальні площини квадратних пірамід атомів Cu2 та Cu3 сформовані аналогічно: двома атомами нітрогену від депротонованих молекул ліганду (Cu-N 1,938 – 1,959 Å), одним атомом нітрогену від недепротонованої молекули ліганду (Cu2-N7 2,008(3) Å, Cu3-N10 1,994(2) Å) та атомом кисню μ_3 -ОН групи (Cu2-O1 2,012(2) Å, Cu3-O1 1,987(2) Å).

В тримітному кластері Cu4-Cu5-Cu6 плоскочватратне оточення атома міді Cu4 сформоване аналогічно до Cu1, що належить тримітному циклу Cu1-Cu2-Cu3. Відповідні величини валентних кутів та довжини зв'язків наведено в додатку B5 і B6.

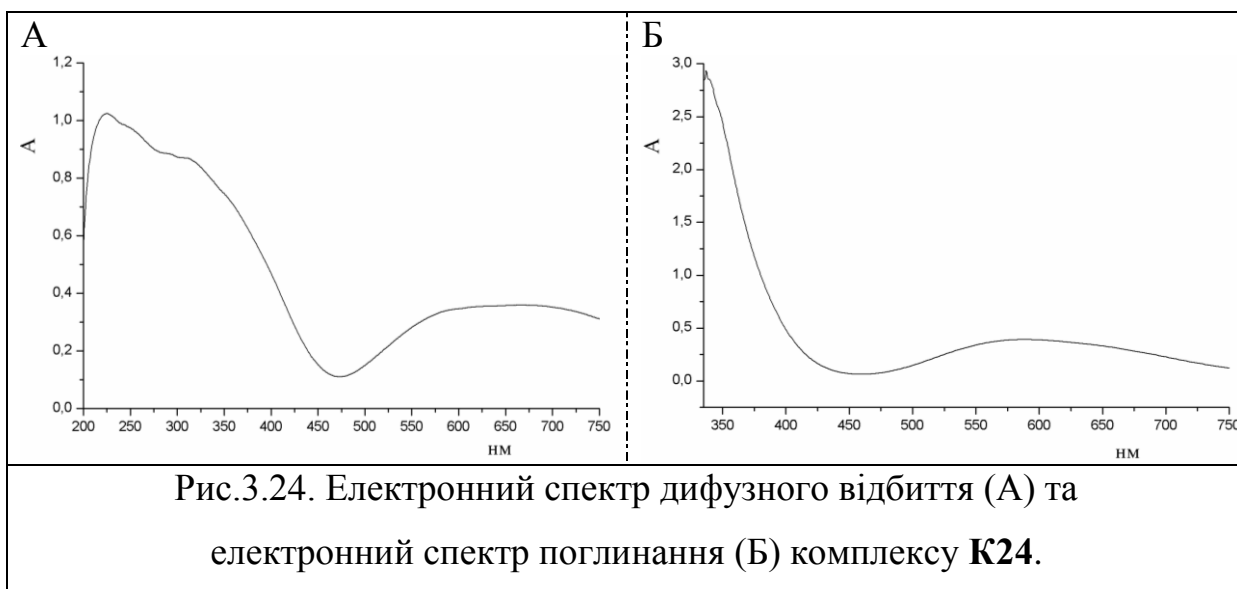
Атоми Cu5 та Cu6 мають КЧ = 5 і, як наслідок, тетрагонально-пірамідальне оточення. Екваторіальні площини цих поліедрів сформовані за рахунок одного кисню гідроксиду (Cu5-O2 1,994(2) Å, Cu6-O2 1,989(2) Å), двох нітрогенів (Cu-N 1,944 – 1,959 Å) μ_2 -піразолів та одного нітрогену 1*H*-піразолу (Cu5-N18 2,007(2) Å, Cu6-N20 2,009(3) Å). Аксіальна позиція атома Cu5 зайнята атомом кисню (Cu5-O31 2,385(2) Å) від молекули диметилформаміду, а атома Cu6 - хлорид-іоном (Cu6-Cl4 2,942(3) Å). Величина останнього зв'язку, на малюнку (рис. 3.22) позначений чорною штрих-лінією, свідчить про наявність слабкої координації атома хлору до атома міді Cu6, що може бути пов'язано з додатковою участю атома Cl4 в утворенні двох водневих зв'язків: один зв'язок утворюється з молекулою недепротонованого ліганду в середині триядерного циклу Cu4-Cu5-Cu6 (N21-H21...Cl4 3,129(2) Å, інший утворюється між двома парами тримідних фрагментів (N11-H11...Cl4 3,193(2) Å).

3.2.3. $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$ (K24)

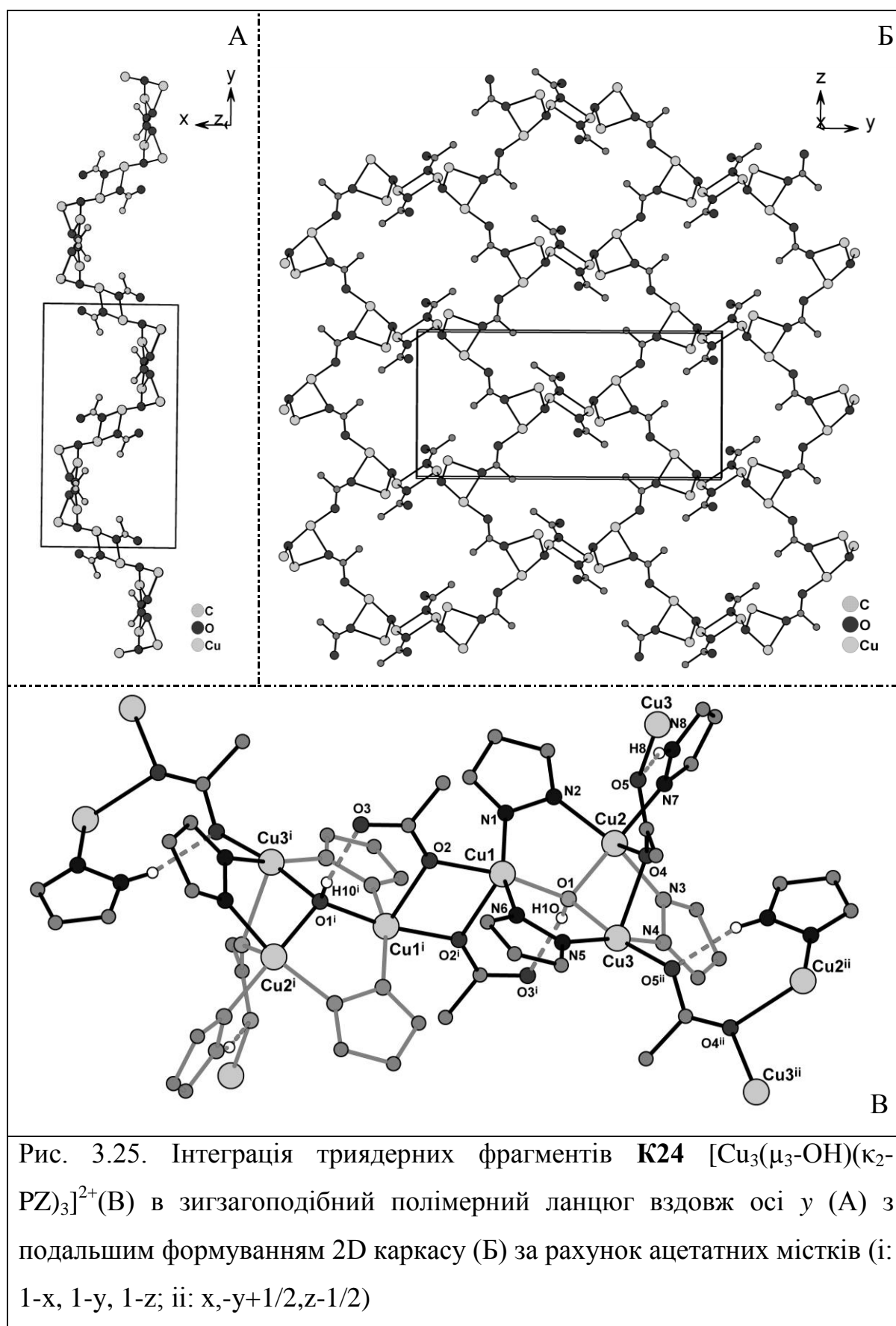
Схема синтезу: $\text{Cu}^0 - \text{PZ} - \text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} - \text{ДМФА}$

Електрохімічним методом розчинення металу в розчині ДМФА з піразолом було отримано комплекс полімерної будови **K24**.

Електронні спектри поглинання в розчині ізопропанолу та електронні спектри дифузного відбиття зразка комплексу **K24** (рис.3.24) показали, що в обох випадках присутня широка смуга поглинання в області 500-750 нм, що віднесена до *d-d* переходу та є характерною для комплексів Cu^{2+} .



Методом РСТА встановлено, що сполука $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$ має полімерну будову. Структурними блоками комплексу виступають азаметалокраунові фрагменти $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\kappa_2\text{-PZ})_3]^{2+}$, які асиметрично зв'язуються в зигзагоподібний полімерний ланцюг вздовж осі у за допомогою бідентатно-містково *2-син-анти* (до одного атома кисню докоординовані два атоми металу з різним просторовим розташуванням по відношенню до атомів кисню ацетатної групи) та тридентатно-містково *анти-3-син-анти* (до одного атома кисню приєднаний один атом металу з конформацією зв'язку *Me-O анти*, до іншого – два, з конформацією зв'язків *Me-O син-анти*) координованими ацетатними групами (рис.3.25, А). Останні, в свою чергу, забезпечують подальшу інтеграцію зигзагоподібних полімерних ланцюгів у двовимірну сітку (рис.3.25, Б).



Кожен фрагмент $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\kappa_2\text{-PZ})_3]^{2+}$ являє собою дев'ятичленний 9-azaMC-3 цикл Cu_3N_6 , в якому атоми міді(II) послідовно зв'язані бідентатно-містково координованими молекулами 1*H*-піразолу, формуючи площину

Cu1-Cu2-Cu3 (рис.3.25, В). Додаткове зв'язування трьох атомів міді в тримідний кластер забезпечується тридентатно-містково координованою гідроксогрупою. Величина виходу атома кисню μ_3 -ОН групи зсередньоквадратичної площини, визначеної трьома йонами міді, становить 0,567 Å. В площині розміщення циклу Cu_3N_6 можна помітити вихід одного піразольного кільця (N4-N3) з площини в бік μ_3 -ОН групи, в той час, як інші два (N1-N2 та N5-N6) чітко розміщені в її межах.

Геометрія координаційного поліедру для всіх атомів міді характеризується як квадратна піраміда. Так, в екваторіальній площині атома Cu1 знаходяться два атома нітрогену від бідентатно-містково координованого 1*H*-піразолу (Cu1-N1 1,954(6)Å, Cu1-N6 1,957(5) Å) та два атома кисню: один від μ_3 -ОН групи (Cu1-O1 1,953(5) Å), інший від бідентатно-містково 2-*син-анти* координованої ацетатної групи (Cu1-O2 1,969(4) Å).

Аналогічно координований ацетатний аніон, що умовно належить іншому триядерному циклу $\text{Cu1}^i\text{-Cu2}^i\text{-Cu3}^i$, забезпечує атомом кисню O2ⁱ аксіальну позицію піраміди атома Cu1 (Cu1-O2ⁱ 2,354(3) Å). Таким чином, дві асиметрично координовані ацетатні групи (одна за допомогою атома кисню O2, інша за допомогою O2ⁱ) забезпечують подвійне поєднання двох атомів міді Cu1 та Cu1ⁱ, що належать двом різним тримідним циклам. Кожна бідентатно-містково 2-*син-анти* координована ацетатна група за допомогою атома кисню (O3 чи O3ⁱ), що не задіяний у зв'язуванні металів між тримідними циклами, бере участь в утворенні водневого зв'язку з атомом гідрогену μ_3 -ОН групи (O1ⁱ-H1Oⁱ...O3 1,915(17) Å). Водневий зв'язок даного типу утворює шестичленний цикл з атомів міді, кисню, гідрогену та вуглецю.

Аксіальні позиції квадратних пірамід атомів Cu2 і Cu3 забезпечує зв'язками (Cu2-O4 2,474(4) Å, Cu3-O4 2,266(4) Å) тридентатно-містково анти-3-син-анти координована ацетатна група. В екваторіальній площині атома Cu2 знаходяться два атома нітрогену від бідентатно-містково

координованого 1*H*-піразолу (Cu2-N2 1,956(5) Å, Cu2-N3 1,960(6) Å), один атом нітрогену від монодентатно координованого ліганду (Cu2-N7 1,992(6) Å) та атом кисню від μ_3 -ОН групи (Cu2-O1 1,984(6) Å). Екваторіальна площина атома Cu3 зайнята двома нітрогенами від бідентатно-містково координованого 1*H*-піразолу (Cu3-N4 1,967(4) Å, Cu3-N5 1,957(4) Å) та двома киснями: один від μ_3 -ОН групи (Cu3-O1 1,981(3) Å), інший від тридентатно-містково *анти-3-син-анти* координованої ацетатної групи (Cu3-O5ⁱ 1,966(3) Å), яка формально належить іншому тримідному фрагменту.

В сполуці тридентатно-містково *анти-3-син-анти* координована ацетатна група одним атомом кисню (O4) поєднує два атома міді Cu2 і Cu3 одного тримідного циклу, а іншим (O5) – зв'язує тримідні цикли між собою та бере участь в утворенні водневого зв'язку з атомом гідрогену від протонованої монодентатно координованої до атома міді Cu2 молекули ліганду (N8-H8...O5 1,973(5) Å). Водневий зв'язок даного типу утворює семичленний цикл з атомів міді, кисню, нітрогену, гідрогену та вуглецю.

Основні довжини зв'язків та валентні кути в структурі **K24** наведені в додатку В7.

Міжметальні відстані в тримідних кластерах становлять Cu1...Cu2 3,328(8) Å, Cu2...Cu3 3,083(8) Å, Cu1...Cu3 3,376(8) Å. Зв'язки Cu...Cu між тримідними циклами дорівнюють 3–6 Å.

Вивчення магнітної сприйнятливості комплексу **K24** проводили в температурному діапазоні 2,0-295 К. Температурна залежність χ_{MT} розрахована для одного триядерного фрагменту полімерного комплексу **K24**. Його магнітна поведінка продемонстрована на рис.3.26 у вигляді графіку залежності χ_{MT} від T . При кімнатній температурі χ_{MT} становить 0,78 см³Кмоль⁻¹, що значно нижче за очікувану величину для трьох неспарених електронів Cu(II) ($S = 1/2$) (розрах. $\chi_{MT} = 1,18$ см³Кмоль⁻¹ для $g = 2,05$), та поступово зменшується при охолодженні (досить інтенсивно при високих температурах і більш плавно в діапазоні 100-50 К) і при 2 К досягає величини 0,35 см³Кмоль⁻¹.

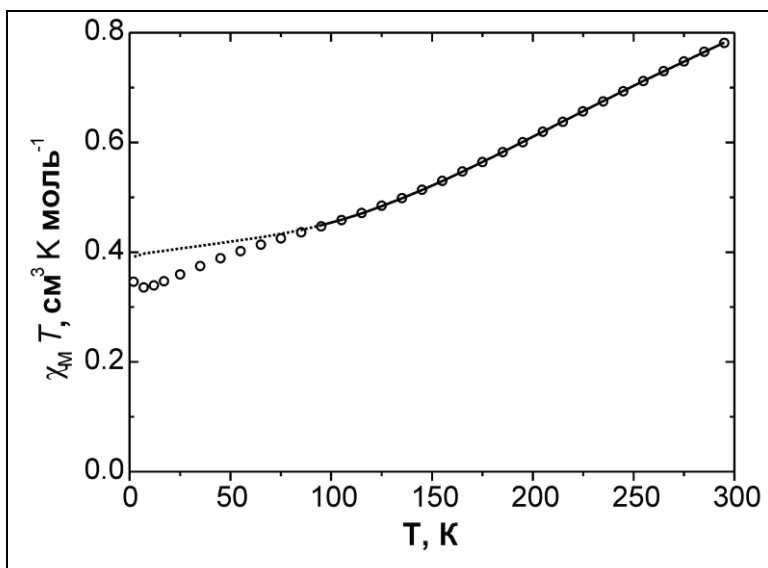


Рис. 3.26. Графік залежності χT від T для **K24**. Експериментальні точки позначені (○), розраховані величини представлені пунктирною лінією.

Магнітна поведінка **K24** у діапазоні високих температур свідчить про антиферромагнітний обмін для триядерних $\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-PZ})_3$ частин комплексу. У випадку лише ізотропного обміну при низьких температурах величина $\chi_M T$ повинна дорівнювати $0,39 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ для одного неспареного електрону

триядерного фрагменту ($g = 2,07$).

Для визначення величини ізотропної обмінної взаємодії експериментальні дані комплексу **K24** було змодельовано в діапазоні 295-95 К за допомогою процедури підгонки [150], з урахуванням Зеємановського розщеплення, базуючись на гамільтоніані Гейзенберга-Дірака-Ван-Флека:

$$\hat{H} = -2J(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_3) + g\mu_B B \sum_{i=1}^3 \hat{S}_{zi}$$

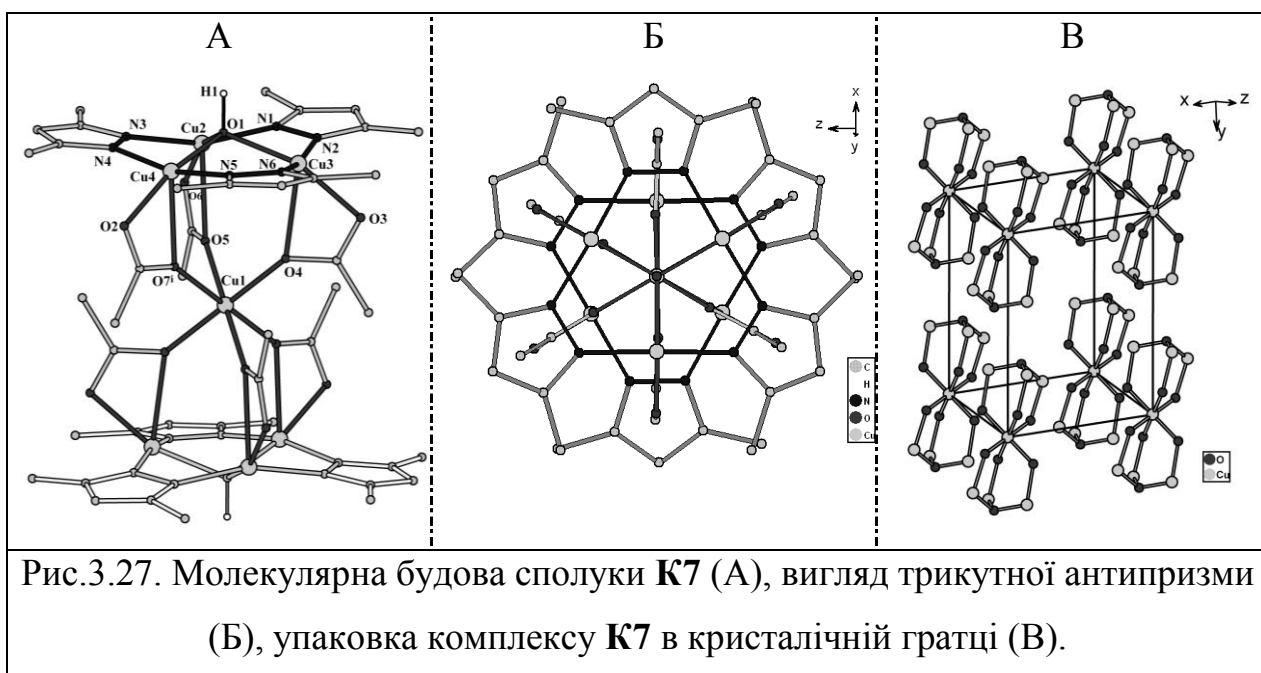
де J – внутрішньомолекулярний обмін між йонами міді. Параметр TIP (температурно незалежний парамагнетизм) був включений у відповідності з $\chi_{\text{calc}} = \chi + TIP$. Теоретична крива найліпше наближається до експериментальної за наступних значень параметрів $g = 2,05$, $J = -117 \text{ cm}^{-1}$, $TIP = 500 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Вимірювання магнітної сприйнятливості комплексу **K24** вище 95 К показали ізотропний антиферромагнітний обмін з $J = -117 \text{ cm}^{-1}$ ($-2J\hat{S}_i\hat{S}_j$ модель), а при пониженні температури спостерігався значний вплив антисиметричного обміну і міжмолекулярної антиферромагнітної взаємодії.

3.2.4. $\text{Cu}_7(\text{DMPZ-H})_6(\text{OAc})_6(\text{OH})_2$ (К7)

Схема синтезу: $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{DMPZ} - \text{ДМФА}$

Взаємодією моногідрату ацетату $\text{Cu}(\text{II})$ з розчином 3,5-диметил-1*H*-піразолу в ДМФА було отримано гептаядерний комплекс $\text{Cu}_7(\text{DMPZ-H})_6(\text{OAc})_6(\text{OH})_2$ К7. Він має молекулярну будову та сформований за рахунок агрегації двох трикутних 9-азаМС-3 кластерів $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\kappa_2\text{-DMPZ})_3]^{2+}$ до центрального атома міді Cu1 за допомогою молекул ацетат аніонів, формуючи семиядерну сполуку таким чином, що за формою вона нагадує пісочний годинник (рис.3.27, А).



Так, два триядерних фрагменти сполуки розміщуються в двох паралельних площинах один навпроти одного у вигляді трикутної антипризми (рис.3.27, Б). Оскільки обидва фрагменти є ідентичними, то детальнішу їх будову розглянемо на прикладі одного з них. Фрагмент Cu2-Cu3-Cu4 утворений трьома атомами міді, які послідовно сполучені між собою трьома депротонованими бідентатно-містково координованими молекулами 3,5-диметил-1*H*-піразолу. Додатково три атоми міді в циклі зв'язані тридентатно-містково координованою гідроксогрупою (O1–H 0,980(5) Å). За формою утворена такою групою атомів фігура нагадує тригональну піраміду з $\mu_3\text{-OH}$ групою у її вершині (вихід атома оксигену

гідроксогрупи з тримідної площини становить 0.670 Å). Величини міжметальних відстаней в циклі майже рівні Cu²...Cu³ 3,243(5) Å, Cu³...Cu⁴ 3,269(8) Å, Cu⁴...Cu² 3,273(7) Å. Тому можна вважати, що три атоми міді в циклі формують рівносторонній трикутник із сторонами Cu²-Cu³, Cu³-Cu⁴ та Cu⁴-Cu².

В семиядерному комплексі для атомів міді характерні два типи координаційних поліедрів. Центральний атом міді Cu1 має викривлене, за рахунок ефекту Яна-Теллера, тетрагонально-біпірамідальне оточення Cu(CH₃COO)₆ (Cu1–OAc 1,977 – 2,222 Å). Інші шість атомів міді, які разом з молекулами ліганду та гідроксогрупами беруть участь у формуванні двох триядерних фрагментів комплексу, мають незначно викривлений тетрагонально-пірамідальний координаційний поліедр (N₂O₂ + O). В екваторіальному положенні піраміди знаходяться два атоми азоту від аніонів ліганду (Cu–N 1,940–1,976) та два атоми кисню, один з яких належить μ₃-ОН групі (Cu–ОН 1,993–2,004 Å), а інший належить тридентатній містково-циклічно координованій ацетатній групі (Cu–OAc_{екв} 1,990–2,019 Å). Другий атом кисню ацетатного аніону займає аксіальне положення піраміди (Cu–OAc_{акс} 2,397–2,406 Å). Таке просторове розміщення атомів кисню навколо ЦА (один зв'язок Me–O займає екваторіальну, а інший аксіальну позицію квадратної піраміди чи біпіраміди) для карбоксильної групи є досить поширеним в комплексах міді (II). Проте, такий тип координації, який характерний для ацетатної групи в даній сполуці в літературі зустрічається досить рідко і було знайдено, наприклад, в комплексі Ce(CH₃COO)₃·H₂O [219].

Ацетатні групи в семиядерному комплексі координовані в тридентатній містково-хелатний (циклічний) спосіб. Таку систематику для карбоксилатів запропонував Порай-Кошиць [218]. Пояснюється згаданий спосіб координації карбоксилатів наступним чином. Атоми кисню ацетатної групи беруть участь в утворенні трьох координаційних зв'язків, виконуючи таким чином, тридентатну функцію. Два атоми кисню

(наприклад O2 та O7ⁱ) координуючись до одного атома металу (Cu4) утворюють з ним чотирьохчленний цикл та забезпечують хелатну функцію ацетатної групи. Додатково, один з атомів кисню (O7ⁱ), що бере участь у хелатуванні одного металу (Cu4) також утворює зв'язок і з іншим атомом металу (Cu1) доповнюючи хелатну функцію ацетатної групи містковою (рис. 3.27, А).

В кристалічній ґратці центральні атоми Cu1 гептаядерного комплексу займають вершини уявного куба елементарної комірки (рис.3.27, В).

Основні довжини зв'язків та валентні кути в структурі **K7** наведені в додатку В8.

3.2.5. $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMFA})_4(\text{OAc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^+$



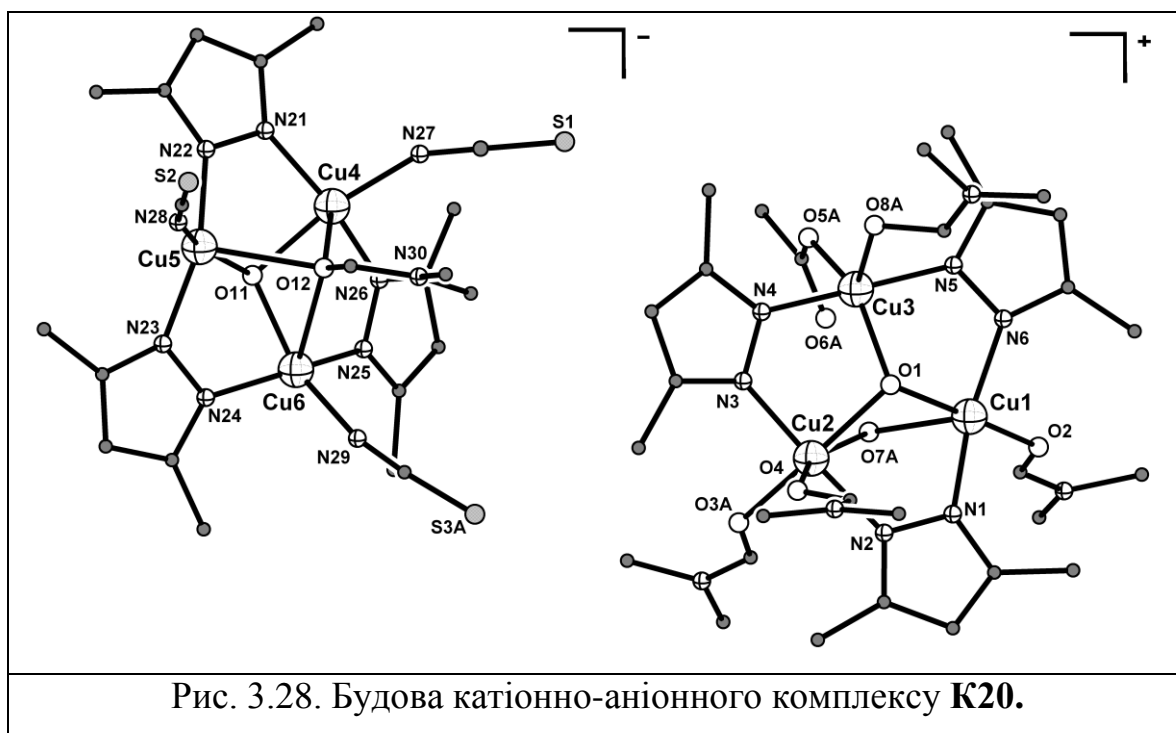
Схема синтезу: $\text{Cu}^0 - \text{DMPZ} - \text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO} - \text{NH}_4\text{SCN} - \text{DMFA}$

З метою збільшення ядерності комплексів або зшивки у координаційний полімер в систему було введено окрім раніше застосованих вихідних компонентів реакційної суміші додатковий компонент NH_4NCS . Було цікаво дослідити такі місткові ліганди як тіоціанати, оскільки NCS^- аніони відомі значною нуклеофільністю і полідентатною поведінкою, зокрема виявляють різні способи місткової координації: N,S-бідентатний, N,N-бідентатний, S,S-бідентатний, тетрадентатний тощо. Важливою особливістю таких систем є наявність чітких ІЧ спектральних критеріїв [220], які дозволяють надійно визначити той чи інший спосіб координації NCS^- аніону. Тому, було проведено дослідження взаємодії між Cu^0 , DMPZ, тіоціанатом амонію та $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ в розчині диметилформаміду і отримано сполуку катіонно-аніонного складу **K20** $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMFA})_4(\text{OAc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^+ [\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMFA})(\text{NCS})_3(\text{OH})]^-$.

У комплексі **K20** NCS^- аніони координовані монодентатно через атом нітрогену. Цей висновок можна зробити із даних ІЧ спектрів сполуки, що містить смугу валентного коливання $\nu_{(\text{C}\equiv\text{N})}$ при 2100 cm^{-1} . В ІЧ спектрі додатково присутні коливання при 620 і 640 cm^{-1} , які можна віднести до

$\nu_{(\text{Cu-N})}$. Дані ІЧ спектрів повністю узгоджуються із результатами рентгеноструктурного аналізу.

Методом РСтА встановлено, що сполука **K20** має катіонно-аніонну будову (рис.3.28). Структурними блоками комплексу виступають два триядерних фрагменти $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMFA})_4(\text{OAc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^+$ та $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMFA})(\text{NCS})_3(\text{OH})]^-$. Кожен фрагмент являє собою 9-azaMC-3 дев'ятичленний цикл Cu_3N_6 , в якому три атоми міді (II), що послідовно зв'язані бідентатно-містково координованими молекулами 3,5-диметил-1*H*-піразолу, формують площину Cu1-Cu2-Cu3 (для катіонного фрагменту комплексу) та Cu4-Cu5-Cu6 (для аніонного фрагменту комплексу).



Оскільки міжметальні відстані у площині Cu1-Cu2-Cu3 становлять $\text{Cu1}\cdots\text{Cu2}$ 3,25 Å, $\text{Cu2}\cdots\text{Cu3}$ 3,34, Å $\text{Cu1}\cdots\text{Cu3}$ 3,23 Å, а величини кутів ($\angle\text{Cu1-Cu3-Cu2}$ 59,27°, $\angle\text{Cu1-Cu2-Cu3}$ 58,69°, $\angle\text{Cu2-Cu1-Cu3}$ 62,04°) наближаються до 60°, то можна говорити про розташування атомів міді у вершинах рівностороннього трикутника. Дане твердження підтверджується і для площини Cu4-Cu5-Cu6 , оскільки відстані $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ становлять 3,2 Å, а кути рівні і дорівнюють 60°.

Додаткова стабілізація окремо взятого тримідного трикутного фрагменту Cu1-Cu2-Cu3 забезпечується бідентатно-містково координованою молекулою води та тридентатно-містково координованою гідроксогрупою. По відношенню до трикутної тримідної площини Cu1-Cu2-Cu3 містково координовані групи розташовані по різні її сторони утворюючи, таким чином, трикутну біпіраміду з тримідною основою Cu1-Cu2-Cu3, а у вершинах знаходяться атоми оксигену від гідроксо- та аквагрупи. Вихід з трикутної тримідної площини атома оксигену μ_3 -O1H становить 0,718 Å, а вихід атома оксигену O7A від молекули води значно більший (1,979 Å). Атоми міді Cu1 та Cu3 мають координаційні поліедри у вигляді викривленої тетрагональної піраміди. Екваторіальна площина атома Cu1 (N₂O₂ + O) зайнята двома атомами нітрогену від бідентатно-містково координованого ліганду (Cu1-N6 1,949(5) Å; Cu1-N1 1,945(5) Å) та двома атомами оксигену: від μ_3 -O1H групи (Cu1-O1 1,993(5) Å) і монодентатно координованої молекули диметилформаміду (Cu1-O2 1,998(5) Å). Аксіальна позиція викривленої квадратної піраміди зайнята атомом оксигену від μ_2 -OH₂ (Cu1-O7A 2,384(7) Å). Екваторіальне оточення атома Cu3 сформоване з двох атомів нітрогену молекул ліганду (Cu3-N5 1,944(5) Å, Cu3-N4 1,927(5) Å) та двох атомів оксигену: монодентатно координованої ацетатної групи (Cu3-O5A 2,039(8) Å) і μ_3 -O1H групи (Cu3-O1 2,048(4) Å). Аксіальна позиція зайнята атомом оксигену монодентатно координованої молекули диметилформаміду (Cu3-O8A 2,302(8) Å). Атом міді Cu2 знаходиться у викривленому тетрагонально-біпірамідальному оточенні, сформованому з двох атомів нітрогену від бідентатно-містково координованих молекул 3,5-диметил-1*H*-піразолу (Cu2-N2 1,962(5) Å, Cu2-N3 1,952(6) Å) та двох атомів оксигену від монодентатно координованої молекули диметилформаміду (Cu2-O3A 2,071(11) Å) і μ_3 -O1H (Cu2-O1 2,033(4) Å) в екваторіальній площині. Аксіальні позиції зайняті атомами оксигену від монодентатно координованої молекули диметилформаміду (Cu2-O4 2,316(7) Å) та μ_2 -OH₂ (Cu2-O7A 2,787(8) Å). Що стосується фрагменту Cu4-Cu5-Cu6, то його

стабілізація додатково забезпечена тридентатно-містково координованими молекулою диметилформаміду та гідроксогрупою. По відношенню до трикутної тримідної площини Cu4-Cu5-Cu6 містково координовані групи розташовані по різні її сторони утворюючи, таким чином, трикутну біпіраміду з тримідною основою Cu4-Cu5-Cu6, а у вершинах знаходяться атоми кисню від молекули ДМФА та гідроксогрупи. Вихід атома кисню μ_3 -O11H становить 0,756 Å, а вихід атома кисню O12 від молекули ДМФА значно більший (1,795 Å). Атоми міді в тримідному циклі мають координаційні поліедри у вигляді викривленої тетрагональної піраміди ($N_3O + O$). В екваторіальній площині оточення атомів сформоване атомом кисню від μ_3 -O11H групи (Cu-O11 1,984 – 2,001 Å) та трьома атомами нітрогену (два від бідентатно-містково координованого ліганду (Cu-N 1,945 – 1,965 Å), один від монодентатно координованого ізоціанат-аніону (Cu-NCS 1,941 – 1,958 Å). Аксиальна позиція кожної викривленої квадратної піраміди зайнята атомом кисню від μ_3 -O12_{ДМФА} (Cu-O12 2,423 – 2,664 Å). Основні довжини зв'язків та величини валентних кутів в структурі **K20** наведено в додатку В9.

Вивчення магнітної сприйнятливості комплексу **K20** проводили в температурному діапазоні 2,0 – 295К. Температурна залежність χ_{MT} розрахована для всієї молекули комплексу **K20**, що складається з шести атомів міді від двох триядерних фрагментів $Cu_3(\mu_3-OH)(\mu-PZ)_3$. Його магнітна поведінка продемонстрована на рис. 3.29 у вигляді графіку залежності χ_{MT} від T. При кімнатній температурі χ_{MT} становить $1,38 \text{ см}^3\text{Кмоль}^{-1}$, що значно нижче за очікувану величину для шести неспарених електронів Cu(II) ($S = 1/2$) (розрах. $\chi_{MT} = 2,41 \text{ см}^3\text{Кмоль}^{-1}$ для $g = 2,07$), та поступово зменшується при охолодженні (досить інтенсивно при високих температурах і більш плавно в діапазоні 100-50 K) і при 2 K досягає величини $0,57 \text{ см}^3\text{Кмоль}^{-1}$. Магнітна поведінка **K20** у високому температурному діапазоні свідчить про ізотропний антиферромагнітний обмін для катіонної та аніонної триядерних частин комплексу $Cu_3(\mu_3-OH)(\mu-PZ)_3$.

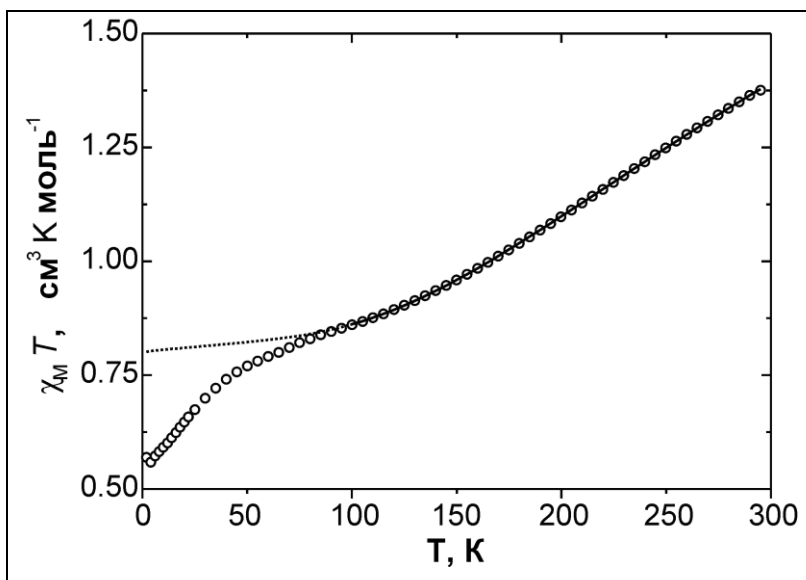


Рис.3.29. Графік залежності χT від T при 0.2 Т для **K20**. Експериментальні точки позначено (○), розраховані величини представлені пунктирною лінією.

У випадку лише ізотропного обміну при низьких температурах величина $\chi_M T$ повинна дорівнювати 0,80 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ для двох не взаємодіючих неспарених електронів молекули (чи 0,40 $\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ для одного неспареного електрону від триядерного фрагменту, ($g = 2,07$)).

Така розбіжність спостерігається в багатьох магнетохімічних дослідженнях $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-O/OH})]^{4+/5+}$ комплексів [88,109,163,166,169,181,200-204] та походить від внутрішньомолекулярного антисиметричного обміну між двома виродженими $S = 1/2$ станами [205-207].

Для визначення величини ізотропної обмінної взаємодії експериментальні дані комплексу **K20** було змодельовано в діапазоні 295–100 К за допомогою процедури підгонки [208], з урахуванням Зеємановського розщеплення, базуючись на гамільтоніані Гейзенберга-Дірака-Ван-Флека (HDvV) СГ:

$$\hat{H} = -2J_1(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_2\hat{S}_3) - 2J_2(\hat{S}_4\hat{S}_5 + \hat{S}_4\hat{S}_6 + \hat{S}_5\hat{S}_6) + g\mu_B B \sum_{i=1}^6 \hat{S}_{zi}$$

де J_1 – внутрішньомолекулярний обміну між йонами міді в катіоні, а J_2 описує обмін між йонами міді в аніоні. Параметр *TIP* (температурно незалежний парамагнетизм) був включений у відповідності з $\chi_{\text{calc}} = \chi + \text{TIP}$. За відповідних умов, теоретична крива найліпше наближається до

експериментальної за наступних значень параметрів $g = 2.07$, $J_1 = -140 \text{ см}^{-1}$, $J_2 = -109 \text{ см}^{-1}$, $TIP = 420 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$.

Tangoulis, Tsipis, Kessissoglou та ін. дослідили вплив місткових лігандів з μ_3 -O фрагментами на величину константи антиферромагнітного обміну (antiferromagnetic coupling constant) між трьома Cu(II) магнітними центрами і знайшли лінійну залежність між константою обмінних взаємодій J та відстанню μ_3 -O ліганду від Cu_3 трикутного тримітного центру [203]. Для Cu_3 -аніону ця відстань становить $0,76 \text{ \AA}$ і $0,72 \text{ \AA}$ для Cu_3 -катіону, відповідно міцніша взаємодія $J_1 = -140 \text{ см}^{-1}$ може бути віднесено до обміну в катіоні, а $J_2 = -109 \text{ см}^{-1}$ в аніоні. Однак, слід зазначити, що у випадку, коли обидві константи приймалися як рівні, якість ітерації стає трохи гіршою, і це призводить до $J_1 = J_2 = -120 \text{ см}^{-1}$. Порівняння даних магнітних вимірювань **K20** з іншими нещодавно опублікованими комплексами з інвертованими $\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3$ [173, 209, 210] показали, що наш результат лежить у верхньому діапазоні повідомлених значень J від -67 до -141 см^{-1} .

3.3. Синтез, властивості та будова високоядерних комплексів

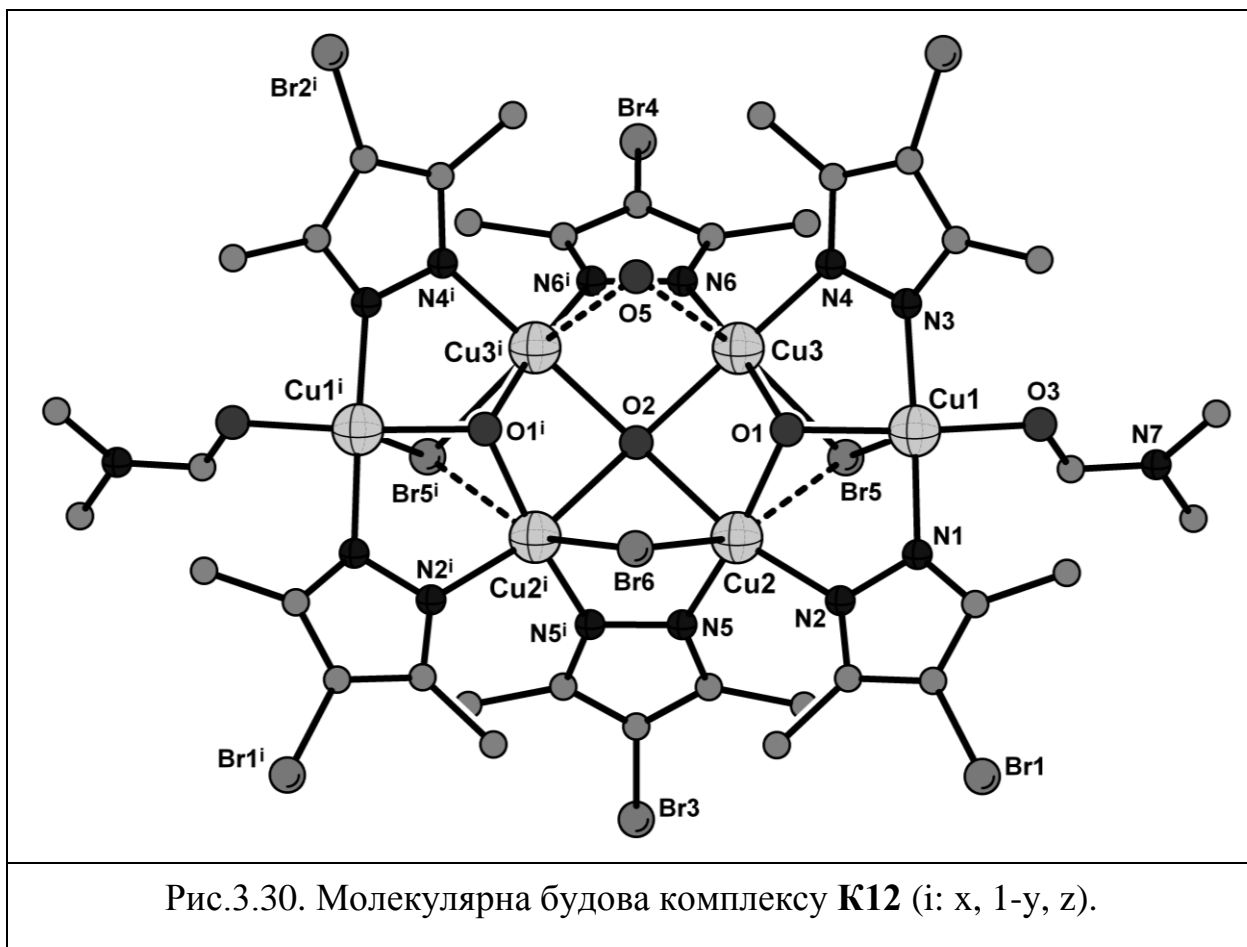
3.3.1. $\text{Cu}_6(\text{OH})_3(4\text{Br-DMPZ})_6\text{Br}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMFA})_2$ (**K12**)

Схема синтезу: $\text{Cu}^0 - \text{DMPZ} - \text{CuBr}_2 - \text{DMFA}$

Методом окисного розчинення міді на повітрі в диметилформамідному розчині диметилпіразолу добуто гексаядерний комплекс $\text{Cu}_6(\text{OH})_3(4\text{Br-DMPZ})_6\text{Br}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMFA})_2$ **K12**. Цікавим виявився факт бромовання 3,5-диметил-1*H*-піразолу по четвертому положенню і новоутворений ліганд ($L = 3,5$ -диметил-4-бром-1*H*-піразол) брав участь у формуванні остаточного комплексу **K12** з йонами міді (рис.3.30). Бромуючим агентом виступив купрум (II) бромід.

Методом РСТА було встановлено будову комплексу **K12**. Сполука $\text{Cu}_6(\text{OH})_3(4\text{Br-DMPZ})_6\text{Br}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMFA})_2$ є молекулярною та виявляє топологію інвертованого 18-азаметалокраун-6, в якому реалізується циклічна послідовність $(\text{Cu-N-N})_6$ за рахунок бідентатно-місткової координації

піразольних лігандів, а також μ_3 -ОН груп у центральній порожнині металомакроциклу.



K12 побудований з двох аналогічних тримірних фрагментів Cu1-Cu2-Cu3 та Cu1ⁱ-Cu2ⁱ-Cu3ⁱ, за рахунок послідовного зв'язування атомів міді депротонованими бідентатно-містково координованими аніонами 3,5-диметил-4-бром-1*H*-піразолів та інкапсульованих μ_3 -ОН та μ_3 -Br, які є центрами координації трьох катіонів міді в кожному тримірному фрагменті. Додатково триядерні фрагменти поєднуються в шестиядерний комплекс за допомогою μ_2 -H₂O (поєднує атоми Cu3 та Cu3ⁱ), μ_2 -Br (містково зв'язує Cu2 та Cu2ⁱ). Термінальні позиції комплексу займають монодентатно координовані до атомів міді Cu1 та Cu1ⁱ молекули ДМФА (рис.3.30).

Оскільки фрагменти Cu1-Cu2-Cu3 та Cu1ⁱ-Cu2ⁱ-Cu3ⁱ мають аналогічний склад та будову в комплексі, то більш детальний опис проведемо на одному з них (Cu1-Cu2-Cu3). Тримірний фрагмент комплексу знаходиться в середині восьмичленного циклу Cu₃N₄O сформованого з двох бідентатно-містково

координованих молекул 3,5-диметил-4-бром-1*H*-піразолу, що зв'язують атоми міді Cu1-Cu2 та Cu1-Cu3 між собою та кисню O2 (поєднує Cu3 та Cu2). Три атоми міді знаходяться в одній площині формуючи рівносторонній трикутник з майже рівними сторонами Cu1-Cu2 3,163(3) Å та Cu1-Cu3 3,093(3) Å та Cu2-Cu3 2,957(12) Å. Величина кута Cu3-Cu2-Cu1 становить 60,61(4)°. Додаткова стабілізація трикутних тримідних циклів забезпечена тридентатно-містково координованими гідроксогрупою та бром-аніоном, які знаходяться по різні сторони тримідної площини так, що сукупність таких атомів формально утворює трикутну біпіраміду. Вихід атома кисню O1 гідроксогрупи з площини тримідного циклу становить 0,821 Å, а вихід атома Br5 значно більший і дорівнює 2,268 Å.

Основні довжини зв'язків та величини валентних кутів наведено в додатку B10.

В тримідному циклі Cu1-Cu2-Cu3 для атомів міді характерні КЧ = 5 (Cu1) та КЧ = 6 (Cu2, Cu3). Оточення ЦА Cu1 сформоване з двох атомів нітрогену від бідентатно-містково координованих аніонів 3,5-диметил-4-бром-1*H*-піразолу (Cu1-N1 1,960(11) Å, Cu1-N3 1,943(11) Å) та двох атомів кисню (O3 – від молекули ДМФА (Cu1-O3 1,981(7) Å), O1 – від μ_3 -ОН (Cu1-O1 1,988(7) Å)), що знаходяться в екваторіальній площині тетрагональної піраміди. Аксіальна позиція зайнята атомом бромю (Cu1-Br5 2,757(3) Å).

Координаційний поліедр атома міді Cu2 має форму тетрагональної біпіраміди (N₂O₂ + Br₂), екваторіальну площину якої формують два атома нітрогену від молекул ліганду (Cu2-N2 1,967(9) Å, Cu2-N5 1,902(12) Å) та два атома кисню: O1 (Cu2-O1 1,924(9) Å), O2 (Cu2-O2 2,248(7) Å). Дві аксіальні позиції займають атоми бромю (Cu2-Br6 2,737(3) Å, Cu2-Br5 3,090(3) Å).

Екваторіальна площина тетрагональної біпіраміди атома міді Cu3 сформована аналогічно до атома Cu2 (Cu3-N4 1,98(1) Å, Cu3-N6 1,935(10) Å, Cu3-O1 1,954(8) Å, Cu3-O2 2,117(7) Å), а в аксіальних позиціях знаходяться

атом бромиду (Cu3-Br5 2,847(2) Å) та атом кисню від молекули води (Cu3-O5 2,912(9) Å).

3.3.2. $\text{Cu}_8(\text{DMPZ-H})_7(\text{OH})_2(\text{O})_2\text{Br}_3(\text{DMFA})_4$ (**K25**)

Схема синтезу: $\text{Cu}^0 - \text{DMPZ} - \text{NH}_4\text{Br} - \text{DMFA}$

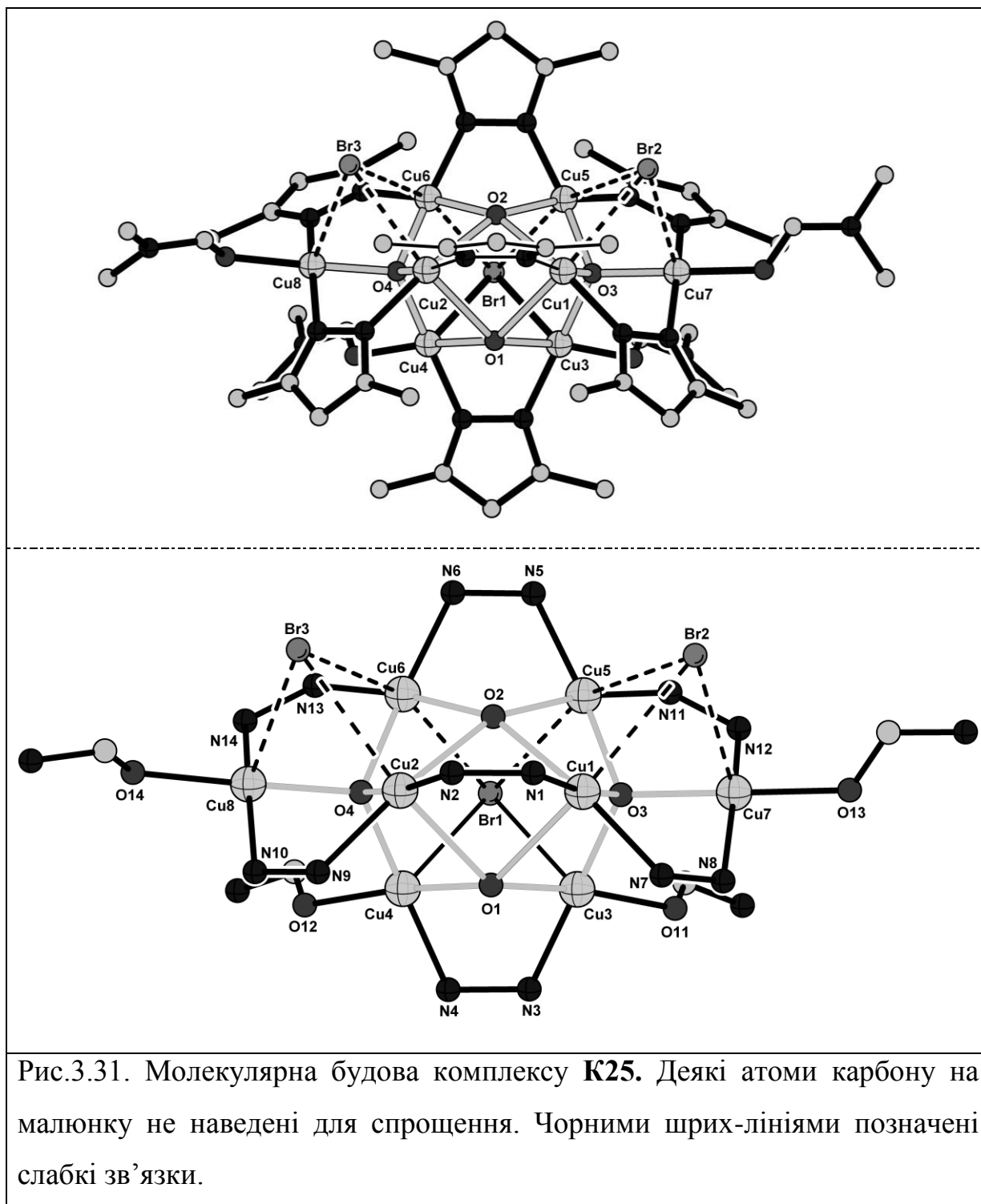
Проведення взаємодії між Cu^0 , бромідом амонію та DMPZ (співвідношення між компонентами 1:1:1) в диметилформамідному розчині в умовах електрохімічного синтезу дозволило отримати восьмиядерний комплекс **K25**. Бромід амонію виступив донором бромід-іонів, що увійшли до координаційної сфери металу.

Методом РСТА було встановлено, що отримана сполука $\text{Cu}_8(\text{DMPZ-H})_7(\text{OH})_2(\text{O})_2\text{Br}_3(\text{DMFA})_4$ має молекулярну будову та утворена за рахунок зв'язування іонів міді депротонованими бідентатно-містково координуваними аніонами 3,5-диметил-1*H*-піразолу, містково координуваними гідроксо-, оксогрупами та атомами бромиду (рис.3.31).

Дві молекули DMFA координовані до атомів міді Cu_8 та Cu_7 та займають термінальні позиції комплексу, а ще дві молекули DMFA доповнюють координаційні сфери Cu_4 та Cu_3 . Аналіз взаємного розташування іонів міді та аніонів DMPZ в **K25** дозволяє стверджувати, що комплекс являє собою інвертований 18-азаметалокраун-6, до якого докоординований біядерний $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-DMPZ})]$ фрагмент. Останній зв'язується з азаметалокрауновим каркасом через місткові оксогрупи та Br-аніони.

Через атоми O2, Br1 та O1 в комплексі проходить вісь другого порядку, розділяючи його на дві однакові частини так, що в кожній з них знаходиться по чотири атоми міді (Cu1-Cu3-Cu5-Cu7 та Cu2-Cu4-Cu6-Cu8). Центрами координації катіонів міді в кожному такому чотиримідному фрагменті виступають атоми кисню O3 і O4 (Cu-O 1,900(5)-1,925(5) Å), а додаткове зв'язування забезпечують тридентатно-містково координовані атоми бромиду $\mu_3\text{-Br2}$ та $\mu_3\text{-Br3}$, проте лише трьох атомів: Cu1-Cu5-Cu7 та Cu2-Cu6-Cu8 (Cu-Br 2,930(12)-3,106(12) Å). Обидва чотиримідні фрагменти поєднуються між собою у суцільний восьмиядерний комплекс за допомогою атомів кисню

один (O2) поєднує атоми Cu1, Cu2, Cu5 та Cu6, інший (O1) сполучає атоми Cu1, Cu2, Cu3 та Cu4 (Cu-O 2,009(5)-2,515(5) Å), μ_4 -Br1 - містково зв'язує Cu3, Cu4, Cu5 та Cu6 (Cu-Br1 2,843(12)- 2,994(11) Å) та бідентатно-містково координованим лігандом (Cu1-N1 1,940(7) Å, Cu2-N2 1,930(7) Å).



В комплексі для атомів міді характерні два типи координаційних поліедрів: тетрагональна піраміда (Cu8, Cu7, Cu4, Cu3) та тетрагональна біпіраміда (Cu6, Cu5, Cu2, Cu1).

Екваторіальна площина тетрагональної біпіраміди кожного атома міді Cu₆, Cu₅, Cu₂ та Cu₁ сформована двома атомами нітрогену від бідентатно-містково координованого ліганду (Cu-N 1,929(6)-2,025(6) Å) та двома атомами кисню (Cu-O 1,899(5)-2,232(5) Å). Аксіальні позиції тетрагональної біпіраміди атомів міді Cu₆ та Cu₅ зайняті μ_4 - та μ_3 -координованими атомами бромю (Cu₆- μ_4 -Br₁ 2,995(1) Å, Cu₅- μ_4 -Br₁ 2,994(1) Å, Cu₆- μ_3 -Br₃ 3,106(1) Å, Cu₅- μ_3 -Br₃ 3,096(1) Å). Дві апікальні позиції поліедрів атомів Cu₂ та Cu₁ займають μ_3 -Br (Cu₂-Br₃ 2,949(1) Å, Cu₁-Br₂ 3,003(2) Å) та атоми кисню (Cu₂-O₁ 2,514(4) Å, Cu₁-O₁ 2,493(5) Å).

Екваторіальну площину тетрагональної піраміди атомів Cu₄ та Cu₃ формують один атом нітрогену від молекули ліганду (Cu-N 1,974(6) Å) та три атома кисню: один від монодентатно координованої молекули ДМФА (Cu₃-O₁₁ 2,010(5) Å, Cu₄-O₁₂ 2,022(5) Å) та інші (Cu₃-O₁ 2,024(5) Å, Cu₄-O₁ 2,009(5) Å), (Cu₃-O₃ 1,915(5) Å, Cu₄-O₄ 1,924(4) Å). Аксіальну позицію піраміди атомів Cu₄ та Cu₃ займають атоми бромю μ_4 -Br₁ (Cu₃-Br₁ 2,844(2) Å, Cu₄-Br₁ 2,878(1) Å).

Екваторіальна площина тетрагональної піраміди атомів Cu₈ та Cu₇ сформована двома атомами нітрогену від бідентатно-містково координованого ліганду (Cu-N 1,968(6)-1,984(8) Å) та двома атомами кисню: один від монодентатно координованої молекули ДМФА (Cu₇-O₁₃ 1,987(6) Å, Cu₈-O₁₄ 1,996(6) Å) та іншими (Cu₇-O₃ 1,928(5) Å, Cu₈-O₄ 1,926(5) Å). Аксіальну позицію тетрагональної піраміди кожного атома Cu₈ та Cu₇ займає μ_3 -Br (Cu₇-Br₂ 2,931(1) Å, Cu₈-Br₃ 2,979(1) Å).

Міжметальні відстані в комплексі лежать в межах 2,9-3,1 Å. Основні довжини зв'язків та величини валентних кутів наведено в додатку В11.

3.3.3. Cu₈(μ_3 -O)(DMPZ-H)₈(NCO)₂(OAc)₂ (K21)

Схема синтезу: Cu⁰ – DMPZ – NaNCO – NH₄CH₃COO – ДМФА

Поєднання ацетату амонію з ціанатом натрію та проведення їх взаємодії з Cu⁰ та DMPZ (співвідношення 1:1:1:1) при окисному розчиненні на повітрі в розчині ДМФА дозволило отримати комплекс **K21**, у якому всі

компоненти суміші проявили себе як потенційно важливі для утворення сполуки **K21**.

Попередні висновки щодо складу й будови отриманого комплексу $\text{Cu}_8(\mu_3\text{-O})(\kappa_2\text{-DMPZ})_8(\text{NCO})_2(\text{OAc})_2$ було зроблено на основі елементного аналізу, ІЧ спектроскопії, MALDI мас-спектрометрії.

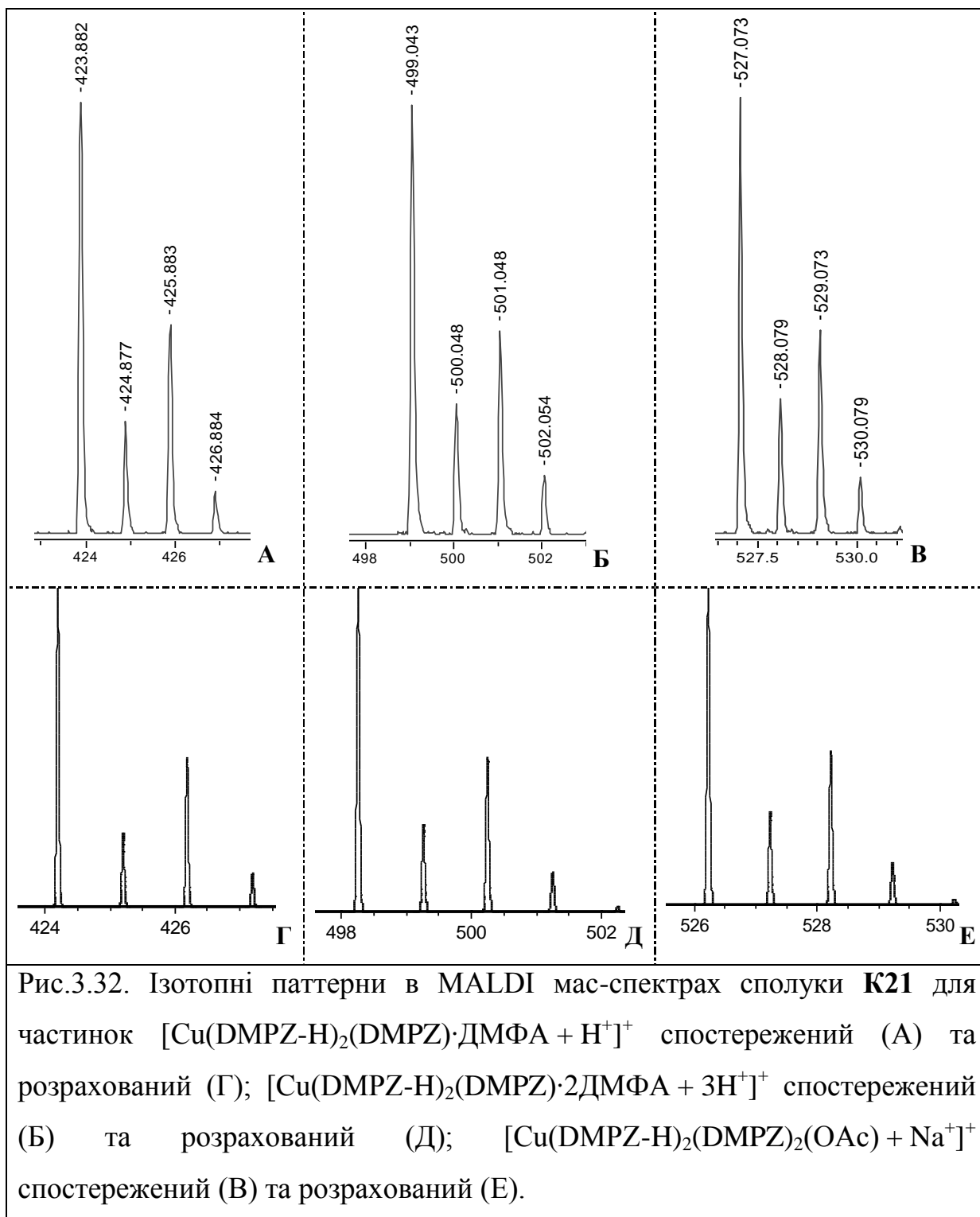
В ІЧ спектрах сполуки **K21** спостерігались смуги валентних коливань аліфатичних $\nu_{\text{C-H}}$ у вигляді декількох смуг в області $2800\text{--}2940\text{ cm}^{-1}$, що відповідають валентним коливанням метильних груп від ацетатних аніонів та від піразольних лігандів. Інші смуги притаманні для піразольного ядра знайдено в області $1700\text{--}650\text{ cm}^{-1}$. В області подвійних зв'язків були помічені характеристичні смуги коливань NCO групи ($\nu_{\text{CN}} 2140\text{ cm}^{-1}$), яка в сполуці проявляє досить рідкісний спосіб координації – тетрадендатно-містковий ($\mu_4\text{-NCO}$). У літературі було знайдено лише один приклад такої незвичної координації ціанатної групи [213]. Присутність в ІЧ спектрі сполуки **K21** двох чітких смуг в області поглинання карбоксильної групи (1520 cm^{-1} та 1460 cm^{-1}) свідчить про її наявність в отриманій сполуці, а смуги можна віднести до асиметричного та симетричного валентного коливання карбоксилату відповідно. Різниця в їх частотах становить $\Delta=40\text{ cm}^{-1}$, що свідчить про хелатну координацію ацетатної групи.

В MALDI мас-спектрі диметилформагідного розчину комплексу **K21** можна виділити ізотопні паттерни від моноядерних частинок з профілями сигналів, характерними для ізотопного розподілу міді (рис.3.32). Це свідчить про деструкцію комплексних частинок під дією лазерного випромінювання (рис. 3.32). Ізотопні паттерни та їх мас-спектрометричні характеристики, що виявлено в мас-спектрі, наведено в таблиці 3.4.

Табл.3.4

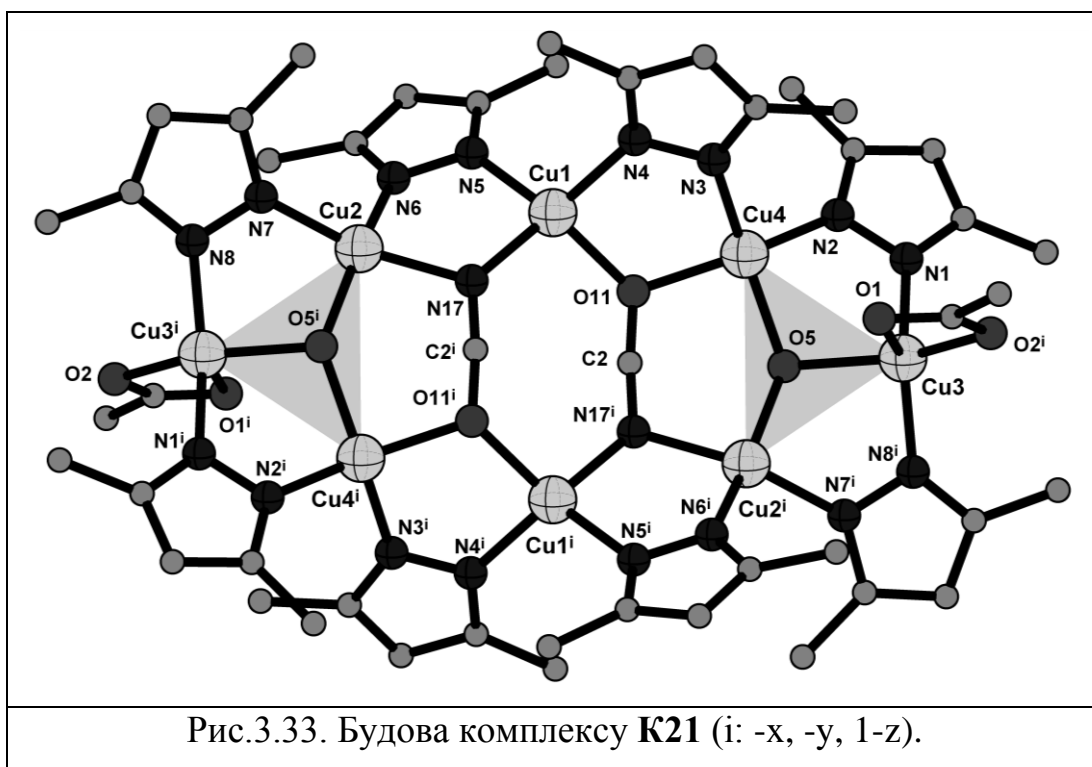
Мас-спектрометричні характеристики мідних частинок в MALDI-MS спектрі комплексу $\text{Cu}_8(\mu_3\text{-O})(\text{DMPZ-H})_8(\text{NCO})_2(\text{OAc})_2$

Частинка	m/z	$M_{\text{розр}}$
$[\text{Cu}(\text{DMPZ-H})_2(\text{DMPZ}) \text{ ДМФА} + \text{H}]^+$	423,882	423
$[\text{Cu}(\text{DMPZ-H})_2(\text{DMPZ}) 2\text{ДМФА} + \text{H}]^+$	499.043	499
$[\text{Cu}(\text{DMPZ-H})_2(\text{DMPZ})_2 (\text{OAc}) + \text{Na}]^+$	527,043	527



Методом РСТА встановлено, що сполука $\text{Cu}_8(\mu_3\text{-O})(\text{DMPZ-H})_8(\text{NCO})_2(\text{OAc})_2$ є молекулярною та виявляє топологію інвертованого 24-азаметалокрауну-8 за рахунок реалізації циклічної послідовності $(-\text{Cu-N-N-})_8$, утвореної 8-ма іонами міді та 8-ма μ_2 -містково координованими аніонами DMPZ. **K21** побудована з фрагментів $\text{Cu}_2\text{-Cu}_3^i\text{-Cu}_4^i$, $\text{Cu}_2^i\text{-Cu}_3\text{-Cu}_4$ за рахунок послідовного зв'язування депротонованих бідентатно-містково

координованих 3,5-диметил-1*H*-піразолів та місткових $\mu_3\text{-O}^{2-}$, які є центрами координації трьох катіонів міді. Триядерні фрагменти додатково поєднуються тетрадентатно-містково координованими ціанатними групами та двома атомами міді $\text{Cu}1$, $\text{Cu}1^i$ у восьмиядерний комплекс, термінальні позиції якого займають бідентатно-містково координовані молекули ацетат-аніонів (рис.3.33).



Оскільки фрагменти $\text{Cu}2\text{-Cu}3^i\text{-Cu}4^i$ та $\text{Cu}2^i\text{-Cu}3\text{-Cu}4$ мають аналогічний склад та будову в комплексі, то більш детальний опис проведемо на одному з них ($\text{Cu}2\text{-Cu}3^i\text{-Cu}4^i$). Тримідний фрагмент комплексу знаходиться в середині десятичленного циклу $\text{Cu}3\text{N}5\text{OC}$ сформованого з двох бідентатно-містково координованих молекул 3,5-диметил-1*H*-піразолу, що зв'язують атоми міді $\text{Cu}2\text{-Cu}3^i$ та $\text{Cu}3^i\text{-Cu}4^i$ між собою та $\mu_4\text{-NCO}$ аніону (поєднує $\text{Cu}2$ та $\text{Cu}4^i$). Центром організації трьох атомів міді в циклі виступає $\mu_3\text{-O}^{2-}$ група. Вихід атома кисню з площини тримідного циклу становить 0,593 Å. Триядерний фрагмент комплексу, уявна площина якого сформована з трьох атомів міді $\text{Cu}2\text{-Cu}3^i\text{-Cu}4^i$, нагадує рівнобедрений трикутник з майже рівними сторонами $\text{Cu}2\text{-Cu}3^i$ 3,233 Å та $\text{Cu}4^i\text{-Cu}3^i$ 3,184 Å, а основою даного трикутника є його

увна сторона Cu2-Cu4ⁱ з довжиною 3,602 Å. Величина кута Cu2-Cu3ⁱ-Cu4ⁱ становить 68,32°.

В отриманому комплексі Cu₈(μ₃-O)(DMPZ-H)₈(NCO)₂(OAc)₂ атоми міді Cu3ⁱ та Cu3 знаходяться у тетрагонально-пірамідальному оточенні (N₂O₂ + O). Так, в екваторіальній площині атомів міді знаходяться два атоми азоту від депротонованих бідентатно-містково координуваних молекул 3,5-диметил-1*H*-піразолу (Cu-N 1,915(2)-1,925(2) Å), один атом кисню від μ₃-O (Cu-O 2,035(0) Å) та ще один атом кисню від бідентатно-хелатно координованого ацетат-аніону (Cu-O 1,972(0) Å). Такий тип координації ацетатної групи в комплексах міді (II) завжди приводить до різного просторового розміщення зв'язків Cu-O, тому інший її зв'язок займає аксіальну позицію тетрагональної піраміди (Cu-O 2,410(1) Å).

Для атомів міді Cu1, Cu1ⁱ, Cu2, Cu2ⁱ (N₃O) та Cu4, Cu4ⁱ (N₂O₂) характерне викривлене плоскочватратне оточення ЦА. Основні довжини зв'язків та величини валентних кутів наведено в додатку В12.

3.3.4. Cu₁₁(DMPZ-H)₁₀(OAc)₆(OH)₆(H₂O)₂ (K15) та

Cu₁₁(DMPZ-H)₁₀(OAc)₆(OH)₆(DMCO)₆ (K18)

Схема синтезу: Cu⁰ – DMPZ – NH₄CH₃COO – ДМФА / ДМСО

В результаті окисного розчинення міді за наявності NH₄CH₃COO та DMPZ (співвідношення між компонентами реакції 1:1:1) в ДМФА чи ДМСО через 7 днів з'явилися кристали темно-зеленого кольору призматичної форми. Рентгеноструктурний аналіз показав утворення одинадцятиядерних сполук Cu₁₁(DMPZ-H)₁₀(OAc)₆(OH)₆(H₂O)₂ **K15** в ДМФА та Cu₁₁(DMPZ-H)₁₀(OAc)₆(OH)₆(DMCO)₆ **K18** в ДМСО. Пізніше, незалежно від розчинника (ДМФА чи ДМСО) утворювалися моно- (**K16**) і біядерний (**K17**) комплекси (як було показано на схемі.3.1). Отже, встановили, що ДМСО на формування головного остову одинадцятиядерного комплексу не впливає, проте бере участь у координації та доповнює координаційну сферу міді. На

послідовність утворення інших комплексів у розчині (**K16** та **K17**) використання ДМСО не впливає.

Попередні висновки щодо складу й будови отриманих комплексів **K15** та **K18** було зроблено на основі результатів елементного аналізу (приведені в розділі 2), ЕПР, ІЧ- та електронної спектроскопії та мас-спектрометричного дослідження.

В ІЧ спектрі сполуки **K15** спостерігались декілька смуг малої інтенсивності аліфатичних валентних коливань ν_{C-H} в області 2890–2930 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням метильних груп від ацетат-аніонів та від піразольних лігандів. Інші смуги притаманні для піразольного ядра знайдено в області 1700–650 cm^{-1} . Присутність в ІЧ спектрі сполуки **K15** декількох смуг в області поглинання карбоксильної групи свідчить про її наявність в отриманій сполуці (1670 cm^{-1} та 1590 cm^{-1} , 1350 cm^{-1} та 1430 cm^{-1}). Смуги середньої інтенсивності в області 3400–3550 cm^{-1} та при 1630 cm^{-1} $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ вказують на присутність молекул води в структурі.

Електронні спектри поглинання ізопропанольного розчину та електронні спектри дифузного відбиття для кристалічного зразка отриманого комплексу **K15** (рис.3.34) показали, що в обох випадках присутня широка смуга поглинання в області 500–700 нм, що віднесена до *d-d* переходу та є характерною для комплексів Cu^{2+} .

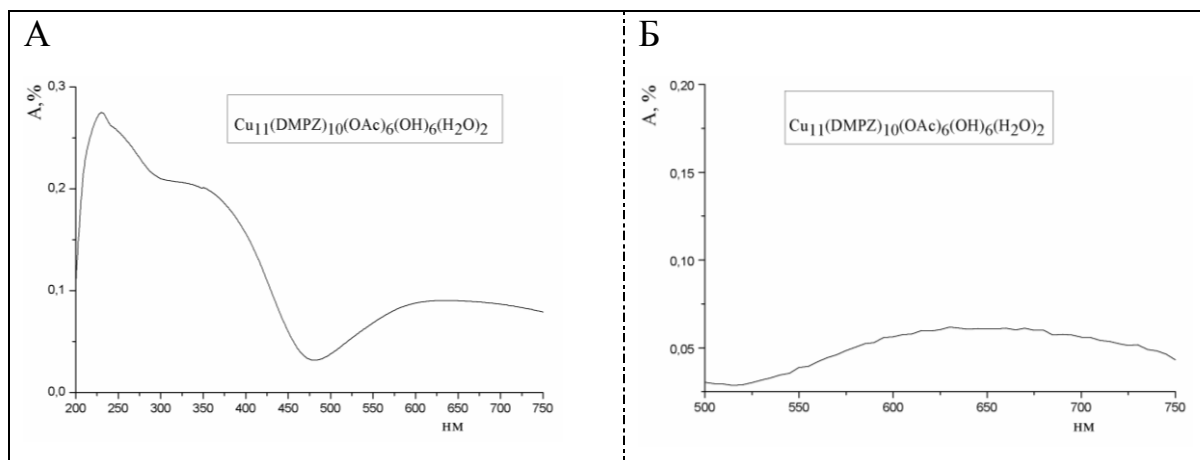


Рис.3.34. Електронний спектр дифузного відбиття (А) та електронний спектр поглинання в розчині диметилформаміду (Б) комплексу $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ **K15**.

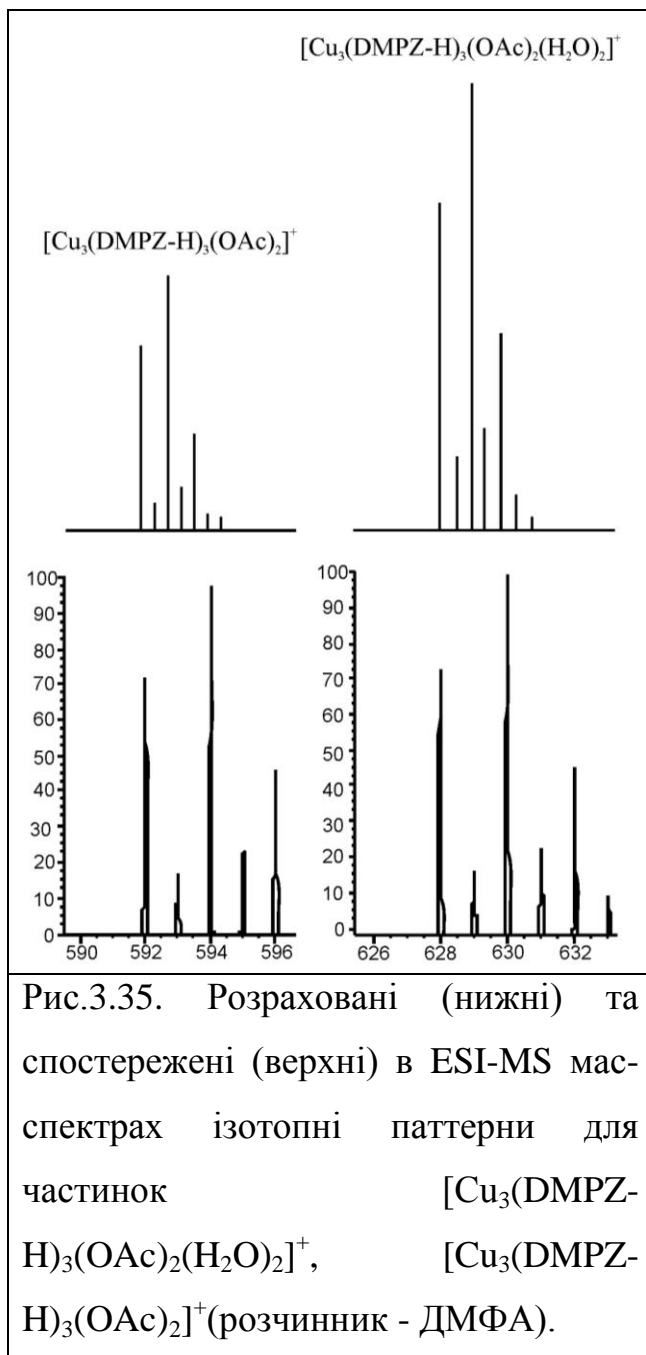


Рис.3.35. Розраховані (нижні) та спостережені (верхні) в ESI-MS мас-спектрах ізотопні паттерни для частинок $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{OAc})_2]^+$ (розчинник - ДМФА).

Мас-спектрометричні дослідження (ESI-MS) поліядерних комплексів показали, що переважна кількість частинок є триядерними ($[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ з $m/z = 630,03$; $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{OAc})_2]^+$ з $m/z = 594,02$) (рис. 3.35). Також було зафіксовано малоінтенсивні сигнали моноядерних частинок $[\text{Cu}(\text{DMPZ})(\text{DMPZ-H})]^+$ з $m/z = 254,04$. Їх наявність підтверджує і метод ЕПР спектроскопії, оскільки за характером ЕПР спектри одинадцятиядерних комплексів **K15** та **K18** та моноядерного **K16** $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{DMPZ})_2$ майже ідентичні.

Так, ЕПР спектри заморожених розчинів комплексів $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ **K15** та $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{DMCO})_6$ **K18** в

суміші $i\text{-PrOH}:\text{CHCl}_3$ (1:2) мають аксіально-симетричну форму (рис. 3.36), характерну для моноядерних комплексів Cu^{2+} з розділеною надтонкою структурою (НТС) від ядра купруму ($I^{\text{Cu}} = 3/2$) в області паралельної орієнтації (для обох комплексів $g_{\parallel} = 2,33$; $A_{\parallel} = 176 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) і розділену додаткову надтонку структуру (ДНТС) від нітрогену на лініях перпендикулярної орієнтації ($A_{\perp}^N = 16 \text{ Гс}$). Крім того, на лініях паралельної

орієнтації спостерігається погано розділена ДНТС (п'ять ліній) $A_{||}^N = 12$ Гс від двох ядер нітрогену.

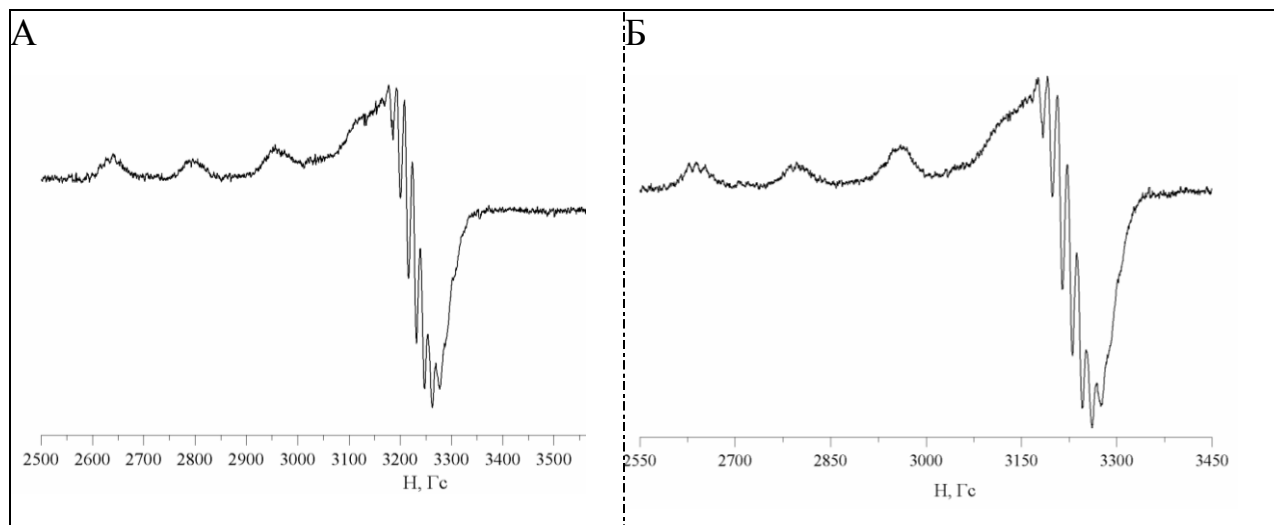


Рис. 3.36. ЕПР спектри заморожених розчинів комплексів **K15** (А) та **K18** (Б), розчинник – суміші i-PrOH:CHCl₃ (1:2).

Методом РСТА було встановлено, що структура одинадцятиядерної сполуки за формою нагадує молекулярну діадему (рис.3.37, А). Комплексну молекулу можна розглядати як дефектний 33-азаметалокраун-11, в якому бракує одного піразольного ліганду для замикання лінійної послідовності (-Cu-N-N-)₁₀-Cu- у циклічну (-Cu-N-N-)₁₁.

Вісь другого порядку, яка проходить у комплексі через атом міді Cu₆, розділяє його на дві однакові частини, які лежать на дзеркально-поворотній осі. Обидві частини комплексу складаються з трьох тримідних циклів Cu₆-Cu₅-Cu₄, Cu₅-Cu₃-Cu₂, Cu₃-Cu₂-Cu₁. Спільною особливістю металоциклів є наявність μ_3 -ОН гідроксогруп тридентатно-містково координованих до трьох атомів міді в кожному циклі. Групи μ_3 -ОН виходять з умовної площини тримідних фрагментів являючись, тим самим, вершинами пірамід Cu₆-Cu₅-Cu₄, Cu₅-Cu₃-Cu₂, Cu₃-Cu₂-Cu₁. В одинадцятиядерному комплексі триядерні металоцикли Cu₃-Cu₂-Cu₁ та Cu₅-Cu₃-Cu₂ мають спільне ребро Cu₃-Cu₂, а цикли Cu₆-Cu₅-Cu₄ та Cu₅-Cu₃-Cu₂ – спільну вершину: атом міді Cu₅. Розглядаючи кожен тримідний фрагмент окремо можна виділити особливості його будови, типи координації різних груп лігандів та оточення кожного атома міді у циклі (рис. 3.37, Б).

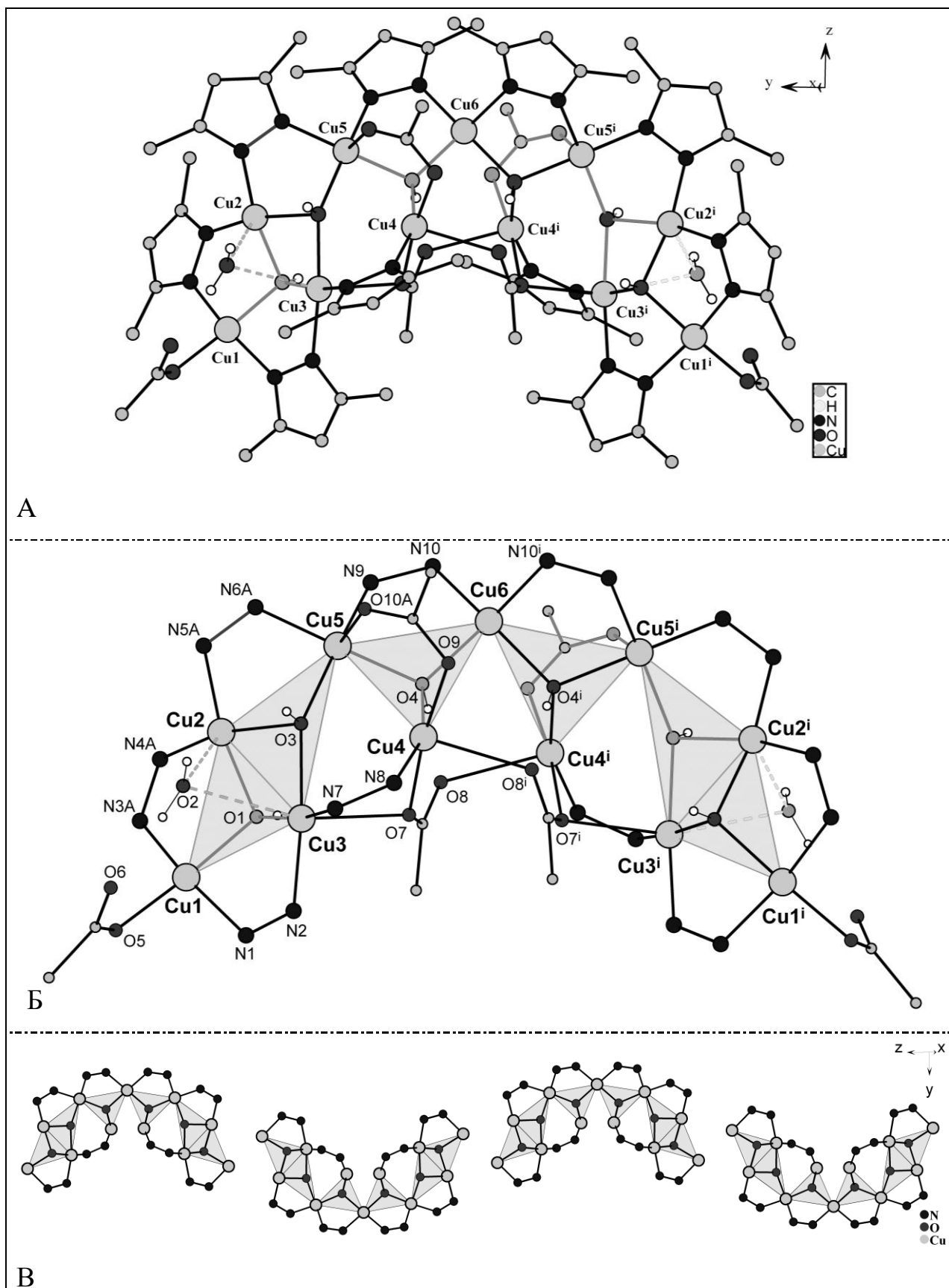


Рис. 3.37. Молекулярна будова **K15**. А – загальний вигляд, Б – детальна будова, В – кристалічна упаковка молекул комплексу, що розміщуються вздовж осі z , утворюючи зигзагоподібну одновимірну лінію.

У формуванні восьмичленного циклу Cu₃-Cu₂-Cu₁ беруть участь дві депротоновані бідентатно-містково координовані молекули 3,5-диметил-1*H*-піразолу, що зв'язують атоми міді Cu₁-Cu₂ та Cu₁-Cu₃ між собою, та тридентатно-містково координована гідроксогрупа O₃-H, яка формально належить наступному за розглядом металоциклу Cu₅-Cu₃-Cu₂ та поєднує атоми міді Cu₂ та Cu₃ у циклі. Додаткова стабілізація циклу забезпечується μ_3 -OH та μ_2 -OH₂ групами.

Тримідний цикл Cu₃-Cu₂-Cu₁ за формою умовно можна розглядати як тригональну біпіраміду з трьома атомами міді, аніонами депротонованого ліганду та гідроксогрупою O₃-H в основі, а у вершинах біпіраміди знаходяться μ_3 -OH та μ_2 -OH₂ групи. Вихід атома оксигену OH-групи з площини тримідного циклу становить 0,821 Å, що значно менше за величину виходу з площини атома оксигену від молекули води (1,927 Å).

В металоциклі три атоми міді мають різну будову ЦА. Так, атом міді Cu₁ знаходиться у викривленому плоскоквadratному оточенні (N₂O₂) за рахунок двох атомів азоту від депротонованих бідентатно-містково координованих молекул 3,5-диметил-1*H*-піразолу та двох атомів оксигену від монодентатно координованого ацетат-аніону та тридентатно-містково координованої OH-групи. Величини валентних кутів та довжини зв'язків, які наведено в додатку B13, вказують на незначне відхилення від ідеальної площинноквadratної будови поліедру атома міді Cu₁. Атом міді в металоциклі Cu₂ має незначно викривлену тетрагонально-пірамідальну геометрію ЦА (N₂O₂ + O), на що вказують величини валентних кутів та довжини зв'язків (додатку B13).

Екваторіальну площину займають два атоми азоту від аніонів ліганду та два атоми оксигену від аніонів гідроксогруп. Аксиальну позицію піраміди займає атом оксигену молекули води. Будова ЦА Cu₃ є тетрагонально-біпірамідальна (N₂O₂ + O₂). В екваторіальній площині знаходяться два атоми азоту від аніонів ліганду та два атоми оксигену від аніонів гідроксогруп,

причому ліганди розміщені в *цис*-положенні один до одного. Аксіальні позиції зайняті атомами кисню молекули води та гідроксогрупи.

Відстані між металами в циклі становлять 2,90 Å; 3,18 Å та 3,19 Å, що свідчить про рівносторонність умовного трикутника Cu₃-Cu₂-Cu₁ утвореного його трьома атомами міді.

Наступний за розглядом тримідний цикл одинадцятиядерного комплексу, уявна площина якого сформована з трьох атомів міді Cu₅-Cu₃-Cu₂, нагадує рівнобедрений трикутник з майже рівними сторонами Cu₅-Cu₂ 3,09 Å та Cu₃-Cu₂ 2,90 Å, а основою даного трикутника є його уявна сторона Cu₅-Cu₃ з довжиною 3,97 Å. Величина кута Cu₅-Cu₂-Cu₃ становить 82,7°.

В цілому, триядерний мотив утворений молекулою депротонованого ліганду, який поєднує між собою атоми міді Cu₅ та Cu₂ в циклі, та двома гідроксогрупами, одна з яких (O₃-H) займає аксіальну позицію уявної трикутної металоциклічної піраміди, а її вихід з тримідної площини становить 0,455 Å. Інша O₁-H група поєднує між собою атоми міді Cu₃ та Cu₂ в циклі, а додаткове зв'язування цих атомів забезпечується молекулою води. Атоми міді Cu₂ та Cu₅ в циклі мають викривлене тетрагонально-пірамідальне оточення ЦА (N₂O₂ + O), а Cu₃ – тетрагонально-біпірамідальне (N₂O₂ + O₂). Геометрія ЦА міді Cu₃ та Cu₂ вже описана при обговоренні металоциклу Cu₃-Cu₂-Cu₁ даного комплексу. Екваторіальну площину атома міді Cu₅ займають два атоми азоту від аніонів ліганду та два атоми кисню від аніонів гідроксогруп. Аксіальну позицію тетрагональної піраміди займає атом кисню від бідентатно-містково *син-син* координованої ацетатної групи.

Наступний триядерний мотив Cu₆-Cu₅-Cu₄ містить тридентано-містково координовану O₄-H групу, яка знаходиться на рівних відстанях від кожного атома міді (Cu₆-OH 1,96(3) Å; Cu₅-OH 1,98(3) Å; Cu₄-OH 1,96(3) Å). Вихід μ₃-OH групи з уявної трикутної тримідної площини Cu₆-Cu₅-Cu₄ становить 0,586 Å. Таку площину з трьох атомів міді можна розглядати як рівносторонній трикутник, оскільки відстані Cu⋯Cu майже однакові (Cu₆-

Cu5 3,28(1) Å; Cu5-Cu4 3,11(1) Å; Cu6-Cu4 3,35(1) Å), а величини кутів між атомами металу в трикутнику наближаються до 60° . Додаткова стабілізація триядерного металоциклу Cu6-Cu5-Cu4 забезпечується молекулою ліганду, бідентатно-міскова координація якого поєднує атоми міді Cu6 та Cu5 в циклі, а також ацетат-аніоном бідентатно-місково *син-син* координованим до атомів Cu5 та Cu4 . В даному циклі для атомів міді характерні два типи геометричних поліедрів. Перший – це викривлена площинноквадратна геометрія атома міді Cu6 (N_2O_2), оточення якого сформоване двома атомами азоту від молекул депротонованого ліганду та двома атомами кисню від μ_3 -ОН груп. Другий – це викривлена тетрагональна піраміда, що характерна для ЦА Cu5 та Cu4 . Оточення ЦА Cu5 обговорювалося раніше при описі циклу Cu5-Cu3-Cu2 . Тому, слід відмітити оточення ЦА Cu4 ($\text{NO}_3 + \text{O}$), в екваторіальній площині якого знаходяться один атом азоту від аніона ліганду та три атома кисню: O4 - від тридентатно-містково координованої ОН-групи, O9 - від бідентатно-містково *син-син* координованої ацетатної групи, O7 - від тридентатно-містково *анти-3-син-анти* координованої молекули ацетату. Одним атомом кисню (O7) ацетатна група містково зв'язує два атома міді Cu3 та Cu4 однієї частини комплексу (Cu3-O7 2,419(3)Å, Cu4-O7 2,004(3)Å), а іншим атомом кисню (O8) утворює зв'язок з атомом міді Cu4^i , що належить до іншої частини комплексу ($\text{Cu4}^i\text{-O8}$ 2,418(3)Å). Аксіальну позицію піраміди Cu4 займає атом кисню O8^i від тридентатно-містково *анти-3-син-анти* координованої ацетатної групи, яка умовно належить іншій ідентичній частині комплексу (Cu4-O8^i 2,439(5)Å). Тому в такий спосіб координації тридентатно-містково *анти-3-син-анти* дві ацетатні молекули поєднують дві однакові частини комплексу, а бідентатно-містково координовані молекули 3,5-диметил-1*H*-піразолу послідовно зв'язують триядерні тримідні цикли комплексу в єдине ціле.

Оскільки координація ацетатної групи в такий спосіб досить рідко зустрічається в літературі, розглянемо більш детально систематику запропоновану Порай-Кошицем [218].

Цифра 3 в назві типу координації карбоксильної групи вказує на її дентатність. Оскільки ацетатна група утворює зв'язки з трьома атомами міді, то можна говорити про її тридентатну функцію. Позначки *син* та *анти* вказують на просторове розміщення атомів металів по відношенню до атомів кисню ацетатної групи. Тому стає очевидним, що один атом міді, який розміщений біля одного атома кисню знаходиться в положенні *анти*, а два атоми міді біля іншого атома кисню знаходяться: один в положенні *син*, інший – в *анти*.

В кристалічній упаковці молекули одинадцятиядерного комплексу розміщуються вздовж осі *z*, утворюючи зигзагоподібну одновимірну лінію (рис.3.37, В).

В ІЧ спектрі сполуки **K18** присутні смуги поглинання піразольного ядра, ацетат йону і ДМСО. Провести віднесення не вдалося через складність отриманого спектру.

Загальна будова отриманої одинадцятиядерної сполуки **K18** нагадує, як і в попередньо розглянутому комплексі **K15**, молекулярну діадему (рис. 3.38, А) з атомом міді Cu6, що лежить на осі другого порядку. Відмінності у будові комплексів **K18** та **K15** спостерігаються при більш детальному розгляді трикутних тримідних циклів Cu6-Cu5-Cu4, Cu5-Cu3-Cu2, Cu3-Cu2-Cu1, з яких, власне, і побудовані обидва комплекси (рис. 3.38, Б).

У формуванні восьмичленного циклу Cu3-Cu2-Cu1 беруть участь дві депротоновані бідентатно-містково координовані молекули 3,5-диметил-1*H*-піразолу, що зв'язують атоми міді Cu1-Cu2 та Cu1-Cu3 між собою, та тридентатно-містково координована гідроксогрупа O2-H, яка формально належить наступному за розглядом металоциклу Cu5-Cu3-Cu2 та поєднує атоми міді Cu2 та Cu3 у циклі. Центром організації трьох атомів міді в циклі виступає μ_3 -ОН група. Вихід атома кисню ОН-групи з площини тримідного циклу становить 0,910 Å. В металоциклі три атоми міді мають викривлену терагонально-пірамідальну будову ЦА (N₂O₂ + O).

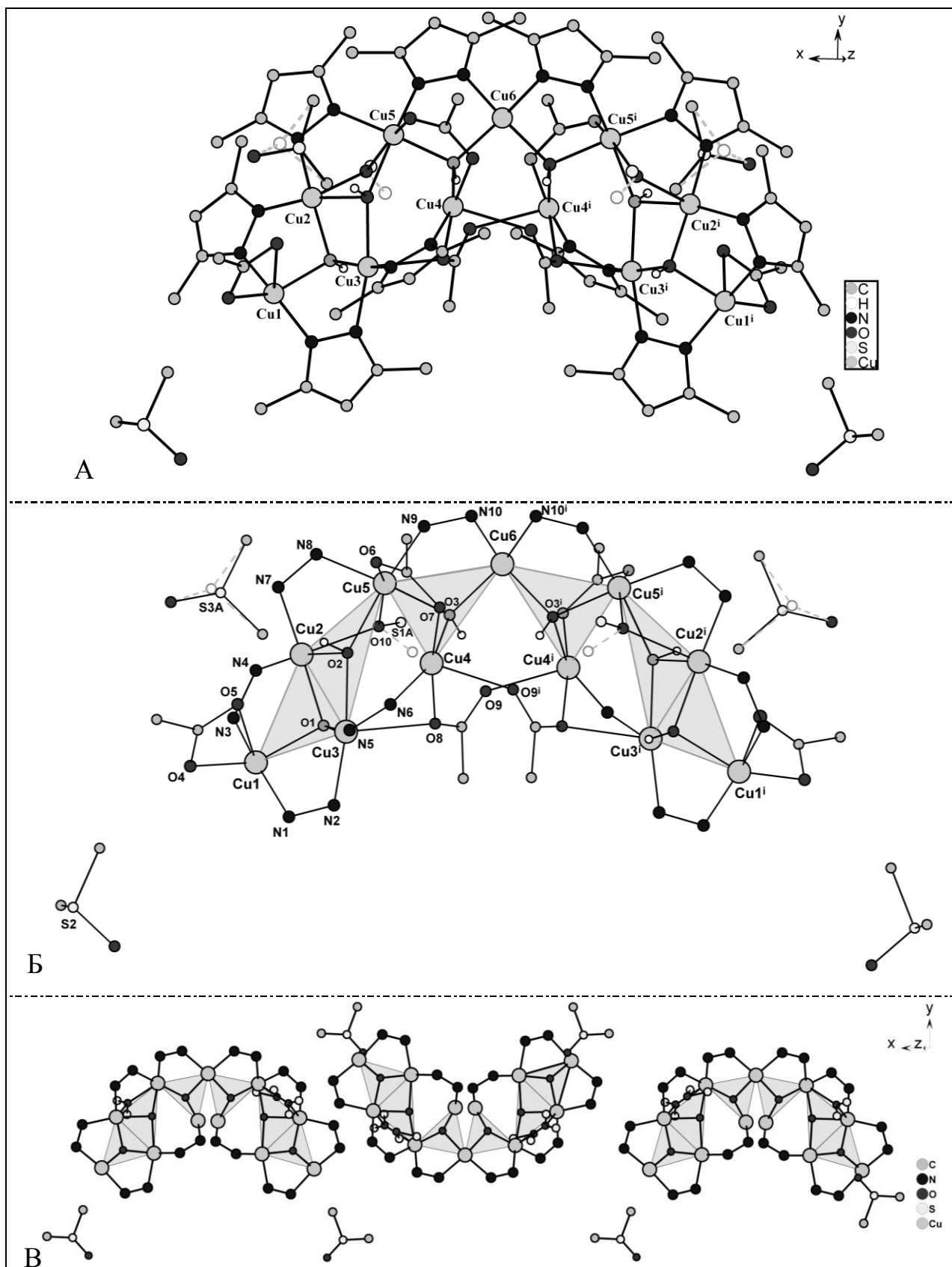


Рис.3.38. Молекулярна будова комплексу **K18**. А – загальний вигляд, Б – детальна будова, В – кристалічна упаковка молекул комплексу. Штрихпунктирними лініями позначено зв'язування розупорядкованих атомів.

Так, в екваторіальній площині атомів міді Cu2 та Cu3 знаходяться два атоми азоту від депротонованих бідентатно-містково координованих молекул 3,5-диметил-1*H*-піразолу та два атоми кисню від тридентатно-містково координованої ОН-групи. Аксиальна позиція Cu3 зайнята атомом кисню від тридентатно-містково *анти-3-син-анти* координованого ацетат-аніону, а в Cu2 – атомом кисню від бідентатно-містково координованої молекули ДМСО. Екваторіальну площину тетрагонально-пірамідального поліедра атома міді Cu1 займають два атоми азоту від аніонів ліганду та два атоми кисню (один – від μ_3 -ОН групи, інший – від бідентатно-хелатно координованої ацетатної групи (Cu1–O4 1.996(7) Å). Такий тип координації в комплексах міді (II) майже завжди приводить до того, що два зв'язки Cu–O однієї ацетатної групи займають різну просторову орієнтацію. Тому, аксиальна позиція піраміди атома міді Cu1 зайнята другим атомом кисню бідентатно-хелатно координованої ацетатної групи (Cu1–O5 2.441(5) Å).

Відстані між металами в циклі становлять Cu1–Cu3 3,07 Å; Cu1–Cu2 3,09 Å та Cu2–Cu3 2,96 Å, що свідчить про рівносторонність умовного трикутника Cu3-Cu2-Cu1 утвореного його трьома атомами міді.

Наступний за розглядом тримідний цикл одинадцятиядерного комплексу, уявна площина якого сформована з трьох атомів міді Cu5-Cu3-Cu2, нагадує рівнобедрений трикутник з майже рівними сторонами Cu5-Cu2 3,10 Å та Cu2-Cu3 2,96 Å, а основою даного трикутника є його уявна сторона Cu5-Cu3 з довжиною 4,08 Å. Величина кута Cu5-Cu2-Cu3 становить 84,61°.

В цілому, триядерний мотив утворений молекулами ДМСО, бідентатно-містково координованих молекул ліганду, які поєднують між собою атоми міді Cu5 та Cu2 в циклі, та двома гідроксогрупами, одна з яких (O2-H) займає аксиальну позицію уявної трикутної металоциклічної піраміди, а її вихід з тримідної площини становить 0,445 Å. Інша O1-H група поєднує між собою атоми міді Cu3 та Cu2 в циклі. Атоми міді Cu2 та Cu3 в циклі мають викривлене тетрагонально-пірамідальне оточення ЦА (N₂O₂ + O), а Cu5 – тетрагонально-біпірамідальне (N₂O₂ + O₂). Геометрія ЦА міді Cu3 та

Cu₂ вже описана при обговоренні металоциклу Cu₃-Cu₂-Cu₁ даного комплексу. Екваторіальну площину атома міді Cu₅ займають два атоми азоту від аніонів ліганду та два атоми кисню від аніонів гідроксогруп. Аксиальні позиції тетрагональної піраміди зайняті атомами кисню від молекули ДМСО та бідентатно-містково *син-син* координованої ацетатної групи.

Наступний триядерний мотив Cu₆-Cu₅-Cu₄ містить тридентано-містково координовану O₃-H групу, яка знаходиться на рівних відстанях від кожного атома міді (Cu₆-OH 1,976(4) Å; Cu₅-OH 1,966(5) Å; Cu₄-OH 1,976(4) Å). Вихід μ₃-OH групи з уявної трикутної тримідної площини Cu₆-Cu₅-Cu₄ становить 0,602 Å. Таку площину з трьох атомів міді можна розглядати як рівносторонній трикутник, оскільки відстані Cu···Cu майже однакові (Cu₆-Cu₅ 3,278(2) Å; Cu₅-Cu₄ 3,120(2) Å; Cu₆-Cu₄ 3,351(1) Å), а величини кутів між атомами металу в трикутнику наближаються до 60°. Додаткова стабілізація триядерного металоциклу Cu₆-Cu₅-Cu₄ забезпечується молекулою ліганду, бідентатно-містково координація якого поєднує атоми міді Cu₆ та Cu₅ в циклі, а також ацетат-аніоном бідентатно-містково *син-син* координованим до атомів Cu₅ та Cu₄. В даному циклі для атомів міді характерні різні типи геометричних поліедрів. Оточення ЦА Cu₅ обговорювалося раніше при описі циклу Cu₅-Cu₃-Cu₂. Викривлена площинноквадратна геометрія характерна для атома міді Cu₆ (N₂O₂), оточення якого сформоване двома атомами азоту від молекул депротонованого ліганду та двома атомами кисню від μ₃-OH груп. Викривлена тетрагональна піраміда, характерна для ЦА Cu₄ (NO₃ + O), в екваторіальній площині якої знаходяться один атом азоту від аніона ліганду та три атома кисню: O₃- від тридентатно-містково координованої OH-групи, O₇- від бідентатно-містково *син-син* координованої ацетатної групи, O₈- від тридентатно-містково *анти-3-син-анти* координованої молекули ацетату. Одним атомом кисню (O₈) ацетатна група містково зв'язує два атома міді Cu₂ та Cu₄ однієї частини комплексу (Cu₂-O₈ 2,355(6)Å, Cu₄-O₈ 2,030(4)Å), а іншим атомом кисню (O₉) утворює зв'язок з атомом міді

$\text{Cu}4^{\text{i}}$, що належить до іншої частини комплексу ($\text{Cu}4^{\text{i}}\text{--O}9$ 2,439(5)Å). Аксиальну позицію піраміди займає атом оксигену $\text{O}9^{\text{i}}$ від тридентатно-містково анти-3-син-анти координованої ацетатної групи, яка умовно належить іншій ідентичній частині комплексу ($\text{Cu}4\text{--O}9^{\text{i}}$ 2,439(5)Å). Тому в такий спосіб координації тридентатно-містково анти-3-син-анти дві ацетатні молекули поєднують дві однакові частини комплексу, а бідентатно-містково координовані молекули 3,5-диметил-1*H*-піразолу послідовно зв'язують триядерні тримідні цикли комплексу в єдине ціле.

В кристалічній упаковці молекули одинадцятиядерного комплексу розміщуються вздовж осі *x*, утворюючи зигзагоподібну одновимірну лінію (рис.3.38, В).

Характер температурної залежності $\chi_{\text{M}}T$ для одинадцятиядерних комплексів **K15** і **K18** з топологією $\text{Cu}_{11}\text{L}_{10}$ свідчить про реалізацію антиферромагнітної взаємодії протягом усього температурного інтервалу (рис.3.39). Вимірювання польової залежності магнетизації при 2 Тл дозволяє зробити висновок про реалізацію основного дублетного стану ($S = 1/2$), який може виникнути за умови реалізації глобальної антиферромагнітної взаємодії (рис.3.40).

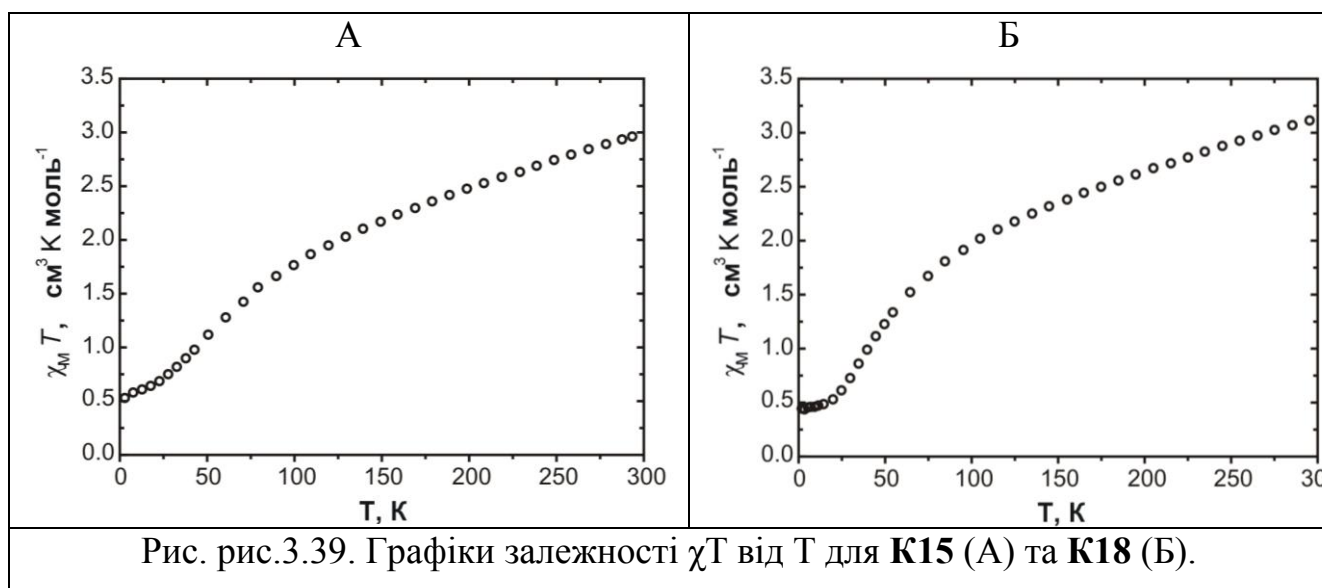
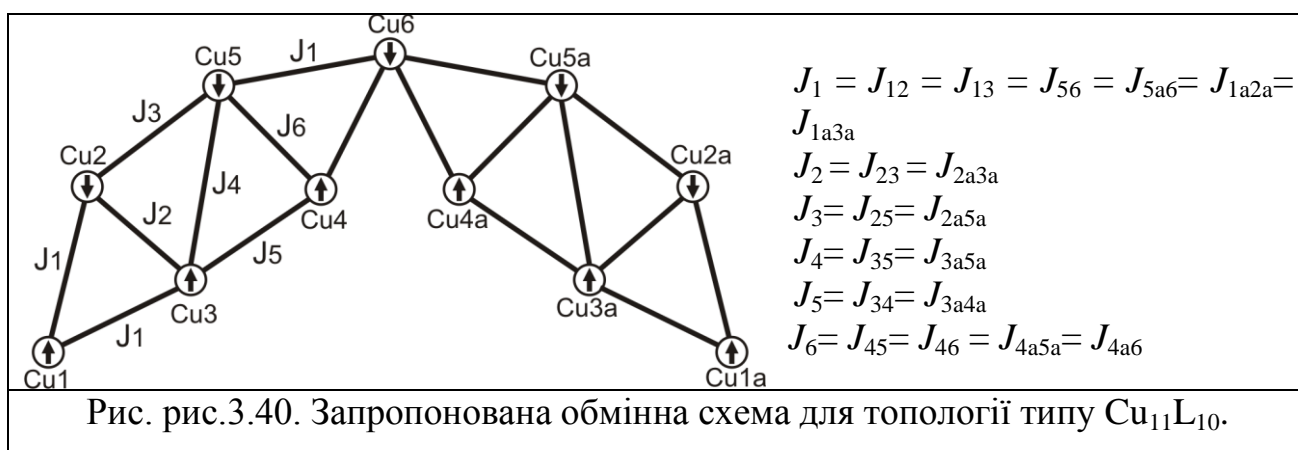


Рис. рис.3.39. Графіки залежності χT від T для **K15** (А) та **K18** (Б).

Аналіз топології розташування парамагнітних центрів для $\text{Cu}_{11}\text{L}_{10}$ показує, що розглядувана обмінна схема являє собою вісім трикутників, які об'єднані між собою за рахунок спільних ребер та вершини Cu_6 , яка, в свою

чергу, розділяє каркас на дві однакові частини з чотирма трикутниками в кожній (рис.3.40). Тому йони Cu(II) в одній частині каркасу є магнітноквівалентними до йонів Cu(II) в іншій його частині. Тоді, для даної системи можна застосувати ізотропний спін-гамільтоніан Гейзенберга-Дірака-Ван-Флека (з урахуванням Зеємановського розщеплення та шістьома параметрами обмінної взаємодії):

$$\hat{H} = -2J_1(\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_3 + \hat{S}_5\hat{S}_6 + \hat{S}_{5a}\hat{S}_6 + \hat{S}_{1a}\hat{S}_{2a} + \hat{S}_{1a}\hat{S}_{3a}) - 2J_2(\hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_{2a}\hat{S}_{3a}) - 2J_3(\hat{S}_2\hat{S}_5 + \hat{S}_{2a}\hat{S}_{5a}) - 2J_4(\hat{S}_3\hat{S}_5 + \hat{S}_{3a}\hat{S}_{5a}) - 2J_5(\hat{S}_3\hat{S}_4 + \hat{S}_{3a}\hat{S}_{4a}) - 2J_6(\hat{S}_4\hat{S}_5 + \hat{S}_4\hat{S}_6 + \hat{S}_{4a}\hat{S}_{5a} + \hat{S}_{4a}\hat{S}_6) + g\mu_B B \sum_{i=1}^{11} \hat{S}_{zi}$$



Занадто велика кількість параметрів уточнення (~7–10) унеможлиблює однозначне проведення ітерації експериментальних даних.

3.3.5. [Cu₁₁(DMPZ-H)₁₀(OAc)₄(OH)₄(SCN)₄(ДМФА)₂]_n (K19)

Схема синтезу: Cu⁰ – DMPZ – NH₄CH₃COO – NH₄SCN– ДМФА

Важливим у системі Cu⁰ – DMPZ – NH₄CH₃COO – ДМФА, з якої отримали одинадцятядерні координаційні сполуки (K15 та K18), було дослідити вплив на будову координаційних сполук додаткових місткових лігандів. З метою зв'язування молекул одинадцятядерних комплексів між собою в сполуки більшої ядерності чи полімери, було цікавим дослідити такі місткові ліганди як тіоціанати. Тому, було проведено дослідження взаємодії між Cu⁰, DMPZ, тіоціанатом амонію та NH₄CH₃COO в диметилформамідному розчині. В результаті отримали комплекс [Cu₁₁(DMPZ-H)₁₀(OAc)₄(OH)₄(SCN)₄(ДМФА)₂]_n K19 полімерної будови.

У ІЧ спектрі комплексу **K19** присутні дві смуги: 2090 см^{-1} та 2130 см^{-1} . Першу з них слід віднести до ізотіоціанат йону, оскільки аніон координований до двох атомів металу атом нітрогену проявляючи N,N-бідентатну координацію, а положення другої смуги є типовим для N,S-бідентатно-місткових NCS⁻аніонів (атомом сірки аніон зв'язує дві молекули одинадцятиядерного комплексу). Таким чином, в сполуці **K19** NCS⁻аніони координовані в S,N,N-тридентатний спосіб. В ІЧ спектрі додатково присутні коливання при 620 і 640 см^{-1} , які можна віднести до $\nu_{(\text{Cu-N})}$. Дані ІЧ спектрів повністю узгоджуються з результатами рентгеноструктурного аналізу сполуки **K19**.

Комплекс **K19** має зигзагоподібну одновимірну полімерну будову (рис.3.41, В), структурними блоками якого є молекули одинадцятиядерного комплексу (рис.3.41, А), що з'єднані між собою за рахунок місткових тіоціанатних груп. Загальна будова одинадцятиядерних структурних фрагментів сполуки **K19** нагадує, як і в попередньо розглянутих комплексах **K15** та **K18**, молекулярну діадему (рис.3.41, Б), сформовану з шести трикутних тримідних циклів Cu₆-Cu₅-Cu₄, Cu₅-Cu₃-Cu₂, Cu₃-Cu₂-Cu₁, Cu₆-Cu₅ⁱ-Cu₄ⁱ, Cu₅ⁱ-Cu₃ⁱ-Cu₂ⁱ та Cu₃ⁱ-Cu₂ⁱ-Cu₁ⁱ. Атом міді Cu₆, що лежить на осі другого порядку, розділяє молекулу на дві однакові частини. Тому більш детально будову одинадцятиядерного комплексу **K19** розглянемо на прикладі триядерних фрагментів Cu₆-Cu₅-Cu₄, Cu₅-Cu₃-Cu₂, Cu₃-Cu₂-Cu₁.

Перший фрагмент сформований з атомів міді Cu₃-Cu₂-Cu₁, які лежать в одній площині утворюючи основу уявної піраміди, а її вершину займає μ_3 -O1H група. Вихід атома оксигену O1H-групи з площини піраміди становить $0,757\text{ \AA}$. Міжметальні відстані в циклі Cu₃-Cu₂-Cu₁ засвідчують рівносторонність трикутника сформованого трьома атомами міді і становлять Cu₁-Cu₃ $3,54\text{ \AA}$; Cu₁-Cu₂ $3,15\text{ \AA}$ та Cu₂-Cu₃ $3,17\text{ \AA}$. Додаткова стабілізація трикутного тримідного циклу Cu₃-Cu₂-Cu₁ забезпечена двома молекулами бідентатно-містково координованого 3,5-диметил-1H-піразолу (зв'язують атоми міді Cu₁-Cu₂ та Cu₁-Cu₃ між собою) та тридентатно-містково коорди-

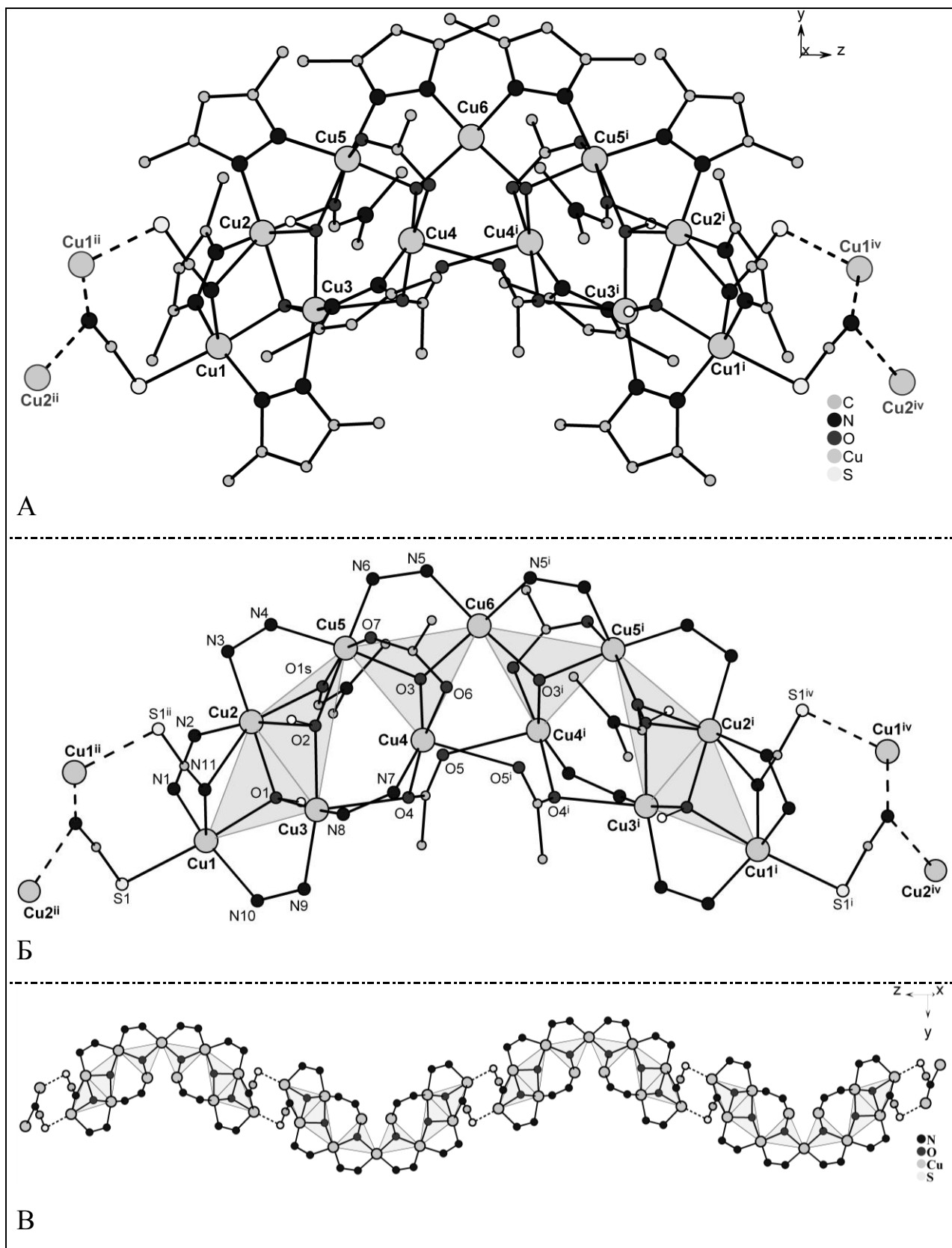


Рис.3.41. Молекулярна будова комплексу **K19**. А – загальний вигляд, Б – детальна будова сполуки, В – поєднання молекул одинадцятиядерного комплексу за допомогою роданідних містків в зигзагоподібний одновимірний полімер. Штрих-пунктирними лініями позначено місткове зв'язування.

нованою гідроксогрупою O2-H (поєднує атоми міді Cu2 та Cu3). В металоциклі два атоми міді Cu1 та Cu3 мають викривлену тетрагонально-пірамідальну будову ЦА. Так, в екваторіальній площині атома міді Cu1 знаходяться два атоми азоту від депротонованих бідентатно-містково координованих молекул 3,5-диметил-1*H*-піразолу, атом кисню від тридентатно-містково координованої O1H-групи та атом сірки від S,N,N-тридентатно-містково координованої тіоціанатної групи. Аксиальна позиція Cu1 зайнята атомом азоту від тіоціанат-аніону, який за формальною ознакою одночасно належить двом молекулам одинадцятиядерного комплексу. Досить рідкісний тридентатно-містковий (S,N,N) спосіб координації NCS⁻ групи спостерігається в сполучі **K19** при зв'язуванні одним атомом азоту двох атомів міді Cu1 та Cu2, стабілізуючи таким чином тримідний фрагмент Cu1-Cu2-Cu3, а за допомогою атома сірки відбувається зв'язування атома Cu1, який належить одному одинадцятиядерному комплексу з іншим Cu1', що входить до складу молекули іншого одинадцятиядерного комплексу. Так відбувається зв'язування одинадцятиядерних комплексів за допомогою тіоціанатної групи. Екваторіальну площину тетрагонально-пірамідального поліедра атома міді Cu3 займають два атоми азоту від аніонів ліганду та два атоми кисню від μ_3 -ОН груп. Атом кисню від тридентатно-містково анти-3-син-анти координованої ацетатної групи (Cu3-O4 2.274(17) Å) знаходиться в аксіальній позиції піраміди.

Наступний за розглядом тримідний цикл одинадцятиядерного комплексу **K19**, уявна площина якого сформована з трьох атомів міді Cu5-Cu3-Cu2, нагадує рівнобедрений трикутник з майже рівними сторонами Cu5-Cu2 3,28 Å та Cu2-Cu3 3,17 Å, а основою даного трикутника є його уявна сторона Cu5-Cu3 з довжиною 4,03 Å. Величина кута Cu5-Cu2-Cu3 становить 77,13°.

В цілому, триядерний мотив Cu5-Cu3-Cu2 застабілізований молекулами ліганду, ДМФА та гідроксогрупами. Бідентатно-містково координовані молекули ліганду і ДМФА поєднують атоми міді Cu5 та Cu2 в

циклі. O1-Н група зв'язує між собою атоми міді Cu3 та Cu2. O2-Н займає аксіальну позицію уявної трикутної металоциклічної піраміди, а вихід атома кисню з тримідної площини становить 0,378 Å. Атоми міді Cu2 та Cu5 в трикутному тримідному циклі мають викривлене тетрагонально-біпірамідальне оточення ЦА (N₂O₂ + O₂ для Cu5), (N₂O₂ + ON для Cu3), а Cu5 – тетрагонально-біпірамідальне (N₂O₂ + O₂). Екваторіальні площини атомів міді Cu5 та Cu2 займають два атоми азоту від аніонів ліганду та два атоми кисню від аніонів гідроксогруп. Аксіальні позиції тетрагональної піраміди Cu5 зайняті атомами кисню від молекули ДМФА та бідентатно-містково *син-син* координованої ацетатної групи, а атома Cu2 – атомом азоту від тіоціанатної групи та атомом кисню від молекули ДМФА. Геометрія ЦА міді Cu3 вже описана при обговоренні металоциклу Cu3-Cu2-Cu1.

Наступний триядерний мотив сформований атомами Cu6-Cu5-Cu4 містить тридентано-містково координовану O3-Н групу, яка знаходиться на рівних відстанях від кожного атома міді (Cu6-O3H 1,999(13) Å; Cu5-O3H 2,004(14) Å; Cu4-O3H 1,999(13) Å). Вихід атома кисню μ₃-O3H групи з уявної трикутної тримідної площини Cu6-Cu5-Cu4 становить 0,523 Å. Таку площину з трьох атомів міді можна розглядати як рівносторонній трикутник, оскільки відстані Cu...Cu майже однакові (Cu6-Cu5 3,243(5) Å; Cu5-Cu4 3,340(6) Å; Cu6-Cu4 3,401(4) Å), а величини кутів між атомами металу в трикутнику наближаються до 60°. Додаткова стабілізація триядерного металоциклу Cu6-Cu5-Cu4 забезпечується молекулою ліганду, бідентатно-містково координація якого поєднує атоми міді Cu6 та Cu5 в циклі, а також ацетат-аніоном бідентатно-містково *син-син* координованим до атомів Cu5 та Cu4. В даному циклі для атомів міді характерні різні типи геометричних поліедрів (КЧ 4 для Cu6, КЧ 5 для Cu4, КЧ 6 для Cu5). Оточення ЦА Cu5 обговорювалося раніше при описі циклу Cu5-Cu3-Cu2. Для атома міді Cu6 (N₂O₂) характерна викривлена площинноквадратна форма поліедру, оточення якого сформоване двома атомами азоту від молекул депротонованого ліганду та двома атомами кисню від μ₃-ОН груп. Викривлена тетрагональна

піраміда, характерна для ЦА $\text{Cu}_4(\text{NO}_3 + \text{O})$, в екваторіальній площині якої знаходяться один атом азоту від аніона ліганду та три атома кисню: O3- від тридентатно-містково координованої OH-групи, O6- від бідентатно-містково *син-син* координованої ацетатної групи, O4- від тридентатно-містково *анти-3-син-анти* координованої молекули ацетату. Одним атомом кисню (O4) ацетатна група містково зв'язує два атома міді Cu_3 та Cu_4 одної частини комплексу ($\text{Cu}_3\text{--O}_4$ 2,274(17)Å, $\text{Cu}_4\text{--O}_4$ 2,064(15)Å), а іншим атомом кисню (O5) утворює зв'язок з атомом міді Cu_4^i , що належить до іншої частини комплексу ($\text{Cu}_4^i\text{--O}_5$ 2,532(18)Å). Аксиальну позицію піраміди займає атом кисню O_5^i від тридентатно-містково *анти-3-син-анти* координованої ацетатної групи, яка умовно належить іншій ідентичній частині комплексу ($\text{Cu}_4\text{--O}_5^i$ 2,532(18)Å). Тому в такий спосіб координації тридентатно-містково *анти-3-син-анти* дві ацетатні молекули поєднують дві однакові частини комплексу, а бідентатно-містково координовані молекули 3,5-диметил-1*H*-піразолу послідовно зв'язують триядерні тримідні цикли комплексу в єдине ціле.

Короткі висновки

1. Досліджено закономірності окисного розчинення порошку міді у неводних розчинах (ДМФА, ДМСО, CH_3CN , CH_3OH) піразольних лігандів (PZ, DMPZ, TMPZ) у присутності солей амонію (NH_4X , де $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{C}_2\text{O}_4, \text{NCO}, \text{CH}_3\text{COO}, \text{NCS}$ та їх комбінації) на повітрі або у присутності солей міді (II) в кисневому середовищі чи в інертній атмосфері. Встановлено, що розчинення міді в присутності солей амонію триває від однієї до чотирьох діб у випадку використання ДМФА чи ДМСО, а в ацетонітрилі чи метанолі – потребували більшого часу. Розчинення міді в неводних розчинниках (ДМФА, CH_3OH) у присутності солей Cu(II) відбувається значно швидше, навіть в інертній атмосфері.

Показано, що окиснення Cu^0 до Cu^{2+} проходить через стадію утворення сполук Cu(I) . Окисником по відношенню до міді може виступати не лише кисень повітря, а й солі Cu(II) , які здатні ефективно впливати на її розчинення, взаємодію з вихідними реагентами та формування багатоядерних комплексів.

2. Розроблено методики синтезу та отримано в індивідуальному стані 19 координаційних сполук міді з лігандами PZ, DMPZ, TMPZ, більшість з яких є багатоядерними. Використання ліганду TMPZ, внаслідок наявності метильної групи в 4-му положенні гетероциклу, через стеричні утруднення, призводить до утворення лише моноядерної сполуки.

На прикладі системи “мідь-піразоловмісний ліганд” визначили, що при використанні однакових складових вихідних реагентів різними методами синтезу (електрохімічний, традиційний та метод окисного розчинення) вдалося отримати сполуки різної ядерності. Встановлено оптимальні умови їх отримання. Досліджено фізико-хімічні та спектральні властивості добутих сполук.

3. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено будову 13 нових координаційних сполук, в структурах яких наявні азаметалокраунові фрагменти 9-azaMC-3, 18-azaMC-6, 24-azaMC-8, 33-azaMC-11.

РОЗДІЛ 4

БУДОВА КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК З ЛІГАНДАМИ ТАКОГО ТИПУ,
ЩО МІСТЯТЬ N- АБО O-ДОНОРНІ ЗАМІСНИКИ У 4-МУ ПОЛОЖЕННІ
ПІРАЗОЛЬНОГО ЦИКЛУ

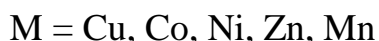
В розділі 3 показано, що в реакціях комплексоутворення прості піразоли та їх 3,5-заміщені аналоги, які містять метильні групи, не виявляють принципового впливу замісників на формування сполук із схожими структурними фрагментами. Це дало змогу зробити висновок про те, що заміщення піразолу у 3-му та 5-му положеннях метильними групами стеричного утруднення щодо формування багатоядерних сполук не несе. Проте наявність її в 4-му положенні веде до формування лише моноядерного комплексу.

Тому подальші дослідження були присвячені визначенню впливу замісників, додатково введених у 4-те положення 3,5-заміщених піразолів, з функціональними групами, такими як аміно- та карбоксильна групи (ацетатна та пропіонатна групи) та отриманню координаційних сполук на їх основі.

4.1. Синтез, властивості та будова координаційних сполук з лігандом

ADMPZ

Схема синтезу: $\text{MX}_2 - \text{ADMPZ} - \text{Solv} (\text{O}_2)$



Хоча синтез координаційних сполук з 4-Аміно-3,5-диметил-1*H*-піразолом було проведено з багатьма солями різних металів, проте кристали придатні до РСТА отримали лише у випадку взаємодії ADMPZ з дигідратом хлориду кобальту (II). У всіх інших випадках були отримані порошки різних кольорів характерних для координаційних сполук тих металів, що були взяті для синтезу. Отримувані продукти виявилися добре розчинні у ДМФА та ДМСО.

Так, взаємодія між дигідратом хлориду кобальту (II) з ADMPZ в метанолі була проведена за наступною схемою: $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - ADMPZ - CH_3OH . В результаті синтезу отримали моноядерний комплекс $[\text{CoCl}_2(\text{ADMPZ})_2]_n$ **К6** будови аналогічної до сполуки відомої з літератури [222].

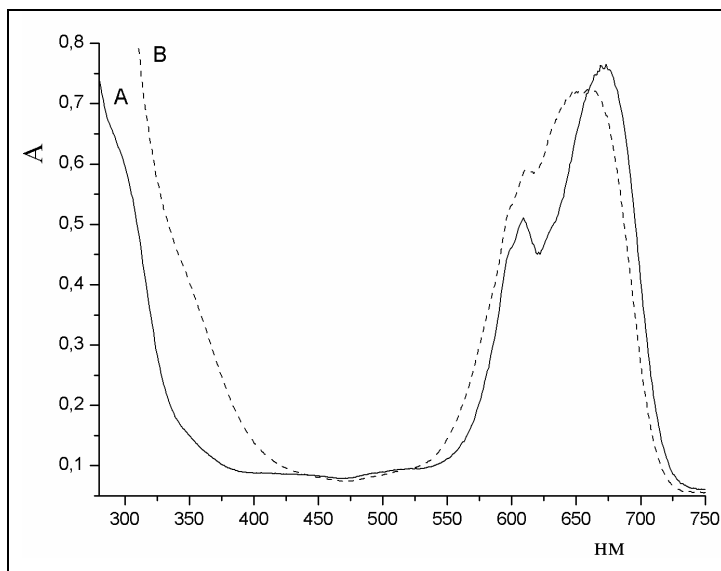
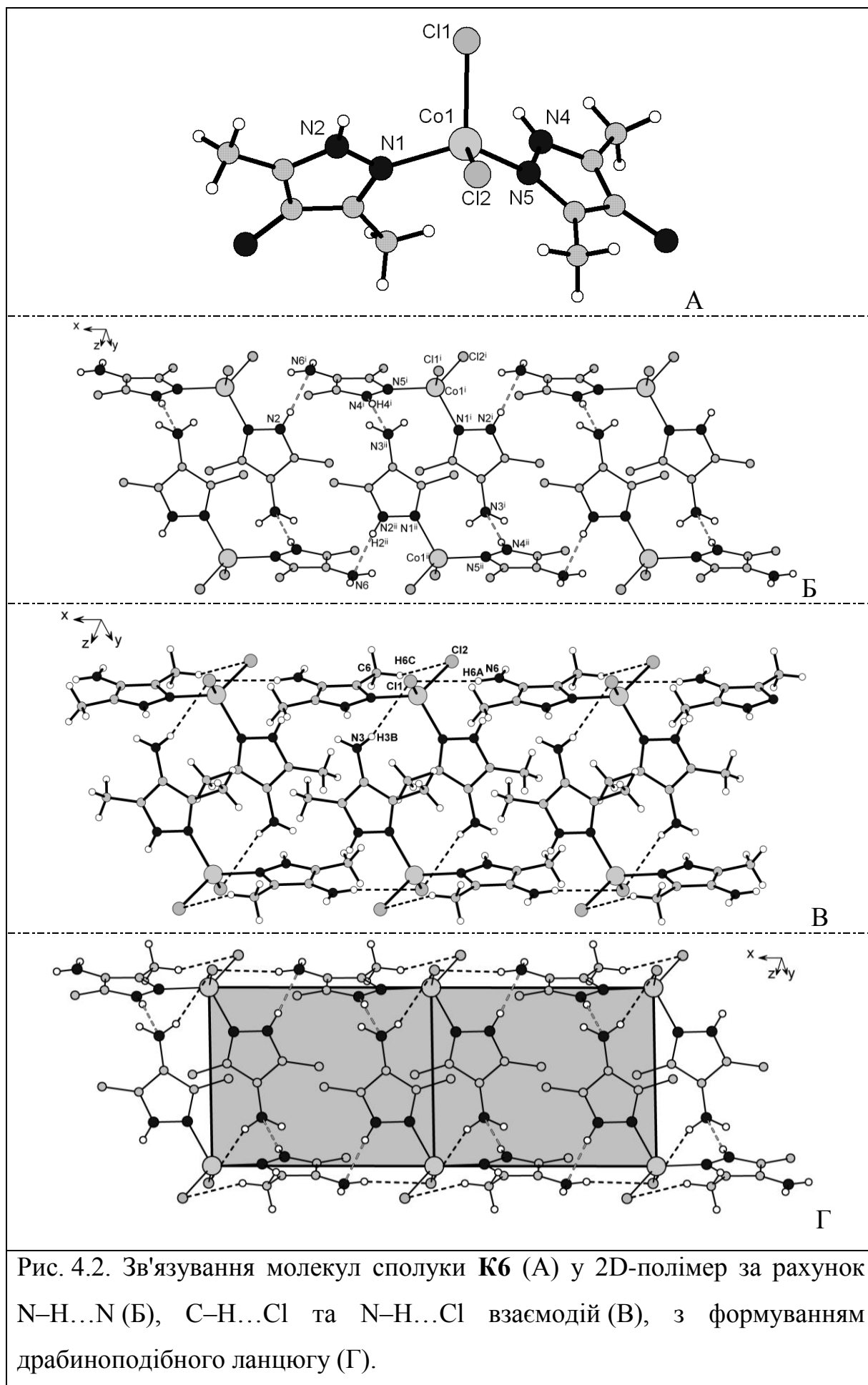


Рис.4.1. Електронні спектри поглинання гексагідрату хлориду кобальту (II) (А) та отриманого комплексу $[\text{CoCl}_2(\text{ADMPZ})_2]_n$ (В) в розчині метилового спирту.

Електронні спектри в розчині метилового спирту було записано для комплексу **К6** (рис.4.1, В), а також для дигідрату хлориду кобальту (II) (рис.4.1, А), що був вихідною сполукою для синтезу комплексу.

В обох спектрах спостерігали широку смугу в області *d-d* переходів з двома максимумами: 600 нм, 670 нм (для чистої солі без ліганду) і 600 нм, 650 нм (для комплексу). При комплексоутворенні відбувається зсув найінтенсивнішої смуги в короткохвильову область на 20 нм в порівнянні з дигідратом хлориду кобальту (II). Оскільки теоретичні дані для октаедричних комплексів кобальту становлять 400-500 нм (хромофор $\text{CoO}_6 - \text{CoN}_6$), а для тетраедричних комплексів дорівнюють 600-700 нм (хромофор CoN_4), то отримані результати засвідчують тетраедричну будову отриманого комплексу.

Методом РСтА встановлено, що сполука $[\text{CoCl}_2(\text{ADMPZ})_2]_n$ має молекулярну будову. Металічний центр має викривлене тетраедричне оточення N_2Cl_2 , що сформоване завдяки координації атомів хлору та піридинових атомів азоту двох монодентатно координованих молекул амінопіразолу (рис. 4.2, А).



Основні значення довжин зв'язків та величини валентних кутів в структурі **K6** наведено в табл.4.1.

Табл. 4.1

Вибрані значення довжин зв'язків (Å) та величини кутів (°) в структурі



(i: -1+x, y, z; ii: -1-x, 1-y, 2-z)

Co1–N1	2,007(3)	C11–Co1–N5	103,65(11)
Co1–N5	2,008(3)	C11–Co1–N1	104,88(11)
Co1–C11	2,2861(13)	C11–Co1–Cl2	114,21(5)
Co1–Cl2	2,2404(12)	N1–Co1–N5	116,00(14)
N2 ⁱⁱ –H2 ⁱⁱ ...N6	2,859(14)	∠N2 ⁱⁱ –H2 ⁱⁱ ...N6	175,09(27)
N4 ⁱ –H4 ⁱ ...N3 ⁱⁱ	2,942(7)	∠N4 ⁱ –H4 ⁱ ...N3 ⁱⁱ	163,51(23)
N6–H6A...C11	2,736(6)	∠N6–H6A...C11	171,14(26)
N3–H3B...C11	2,791(11)	∠N3–H3B...C11	133,02(26)
C6–H6C...Cl2	2,713(4)	∠C6–H6C...Cl2	148,61(36)

У кристалічній упаковці молекули моноядерного комплексу присутні міжмолекулярні водневі зв'язки (N2–H2...N6, N4–H4...N3, N3–H3B...C11, N6–H6A...C11) та внутрішньомолекулярні водневі зв'язки (C6–H6C...Cl2). В утворенні міжмолекулярних водневих зв'язків N–H...N беруть участь атоми азоту пірольної- (NH) та аміно-групи (NH₂) від молекул недепротонованого ліганду. Зв'язки N2–H2...N6 формуються вздовж осі z і забезпечують таким чином поєднання молекул моноядерного комплексу в зигзагоподібний 1D-полімерний ланцюг вздовж осі x, а зв'язки N4–H4...N3, чергуються вздовж осі y таким чином, що поєднують одновимірні ланцюги між собою у 2D-полімерний ланцюг (рис. 4.2, Б).

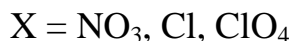
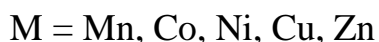
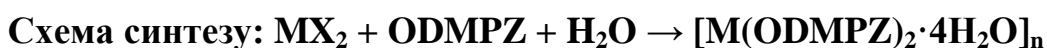
Внаслідок утворення водневих зв'язків N–H...N в упаковці прослідковується формування двох циклів, що чергуються. Перший – шістнадцятичленний цикл утворений чотирма молекулами ліганду та чотирма атомами кобальту, які поєднані водневими зв'язками N4–H4...N3. Суміжним до вище вказаного циклу є двадцятичленний цикл утворений зв'язками N2–H2...N6 та N4–H4...N3, які по чергово поєднують чотири молекули ліганду в циклі.

В кристалічній упаковці комплексу **K6** також присутні і внутрішньо-молекулярні водневі зв'язки між хлорид-аніонами та CH_3 -групами амінопіразолу (C6-H6C...Cl2 2,71 Å, $\angle\text{C6-H6C...Cl2}$ 148,6°), а також міжмолекулярні водневі зв'язки між хлорид-аніонами та NH_2 - групами (N6-H6A...Cl1 2,73 Å, $\angle\text{N6-H6A...Cl1}$ 171,1°; N3-H3B...Cl1 2,79 Å, $\angle\text{N3-H3B...Cl1}$ 133,0°), які забезпечують додаткове поєднання 1D полімерних ланцюгів у 2D водневозв'язаний каркас (рис. 4.2, В).

Також необхідно відзначити, якщо атоми кобальту моноядерних комплексів вважати вузлами полімеру, то його топологія є драбиноподібною (рис. 4.2, Г). Простими представниками таких сполук є координаційні полімери $[\text{M}(\mu\text{-L})_{1.5}(\text{NO}_3)_2]_n$ ($\text{L} = \text{біру}$ [223] чи біс(4-піридил)етан) [224]).

Отже, на прикладі отриманої сполуки $[\text{CoCl}_2(\text{ADMPZ})_2]_n$ виявили, що введення до 4-го положення 3,5-диметил-1*H*-піразолу аміногрупи не призвело до участі останньої у координації. Причиною цього факту може бути слабка σ -донорна здатність самої аміногрупи, приєднаної до піразольного циклу.

4.2. Синтез, властивості та будова координаційних сполук з лігандом ODMPZ



В результаті взаємодії солей металів Mn, Co, Ni, Cu та Zn з ODMPZ вдалося отримати ізоструктурні комплекси **K1-K5** складу $[\text{ML}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$.

Оскільки сполуки з даним лігандом ((3,5-диметил-1*H*-піразол-4-іл)-ацетатною кислотою) (ODMPZ) в літературі не описані, то першочергово було проведено дослідження комплексоутворення деяких металів з обраним лігандом та визначено межі рН, в яких ліганд бере участь в комплексоутворенні. Так, дослідження комплексоутворення перхлорату міді

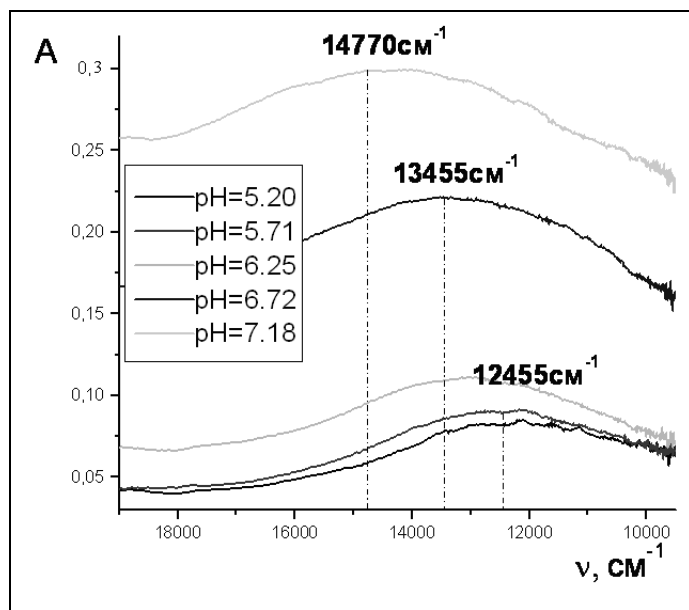


Рис.4.3. Залежність характеру комплексоутворення $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ з ODMPZ (3,5-диметил-1*H*-піразол-4-іл)-ацетатною кислотою від рН.

з даним лігандом у залежності від рН дозволяє припустити можливу будову комплексів у розчині. При рН=5 в області $12\ 000\ \text{cm}^{-1}$ спостерігається максимум поглинання, який свідчить про октаедричне координаційне оточення йону металу і відповідає хромофору $\{\text{CuO}_6\}$ (літературні дані для октаедричних комплексів свідчать про перехід від хромофору $\{\text{CuO}_6\} \sim 12\ 000\ \text{cm}^{-1}$ до хромофору $\{\text{CuN}_6\} \sim 17\ 000\ \text{cm}^{-1}$. При підвищенні рН

спостерігаємо високочастотний зсув, що свідчить про зміну координаційного оточення, а саме, про координацію ліганду через атом нітрогену, оскільки відбувається перехід від хромофору $\{\text{CuO}_6\}$ ($\sim 12\ 455\ \text{cm}^{-1}$) до $\{\text{CuO}_4\text{N}_2\}$ ($\sim 14\ 770\ \text{cm}^{-1}$) (рис.4.3). Випадання осаду при рН вище 7 унеможливило подальше дослідження.

ІЧ спектри синтезованих з лігандом ODMPZ координаційних сполук **K1-K5** наведено в таблиці 4.2. Для порівняння наведено частоти поглинання вільного ліганду ($L = (3,5\text{-диметил-}1H\text{-піразол-}4\text{-іл})\text{-ацетатної кислоти}$).

Таблиця 4.2

Дані ІЧ спектроскопії для комплексів **K1-K5**

Сполука	Частоти, cm^{-1}		
	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O})$	$\Delta=[\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}]$
ODMPZ (L)	1713	1424	289
$[\text{MnL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$	1551	1439	112
$[\text{CoL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$	1549	1437	112
$[\text{NiL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$	1536	1442	94
$[\text{CuL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$	1592	1432	160
$[\text{ZnL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$	1574	1441	133

Частоти валентних коливань групи COO^- дуже чутливі до змін природи атомів металів. Критерієм координації є різниця в частотах коливання асиметричного і симетричного валентних коливань карбоксильної групи вільного ліганду та отриманих комплексів. Так, у всіх отриманих сполуках спостерігається низькочастотний зсув $\nu_{\text{as}}(\text{CO})$ та високочастотний зсув $\nu_{\text{s}}(\text{CO})$ порівняно зі спектром вільного ліганду. Даний факт дозволив зробити висновок про участь карбоксильної групи в координації та встановити її точний тип: а саме бідентатно-хелатний (табл.4.2). В області $3360\text{-}3340\text{ cm}^{-1}$ спостерігаються валентні коливанням зв'язку N–H як в ІЧ спектрах вільного ліганду, так і в ІЧ спектрах отриманих сполук, що свідчить про відсутність депротонування піразольної групи.

Рентгенодифракційний фазовий аналіз [226] одержаних зразків дає змогу встановити точний тип сингонії елементарної комірки та розрахувати її параметри. Так, за допомогою отриманих з дифрактограм значень 2θ (дифракційний кут) було розраховано d (міжплощинну відстань) для комплексів $[\text{ML}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$, де М: Со, Сu, Ni. На основі цих даних було встановлено, що сполуки мають тетрагональну сингонію, та розраховано параметри елементарної комірки (таб.4.3).

Таблиця 4.3

Параметри елементарної комірки для сполук **K2-K4**

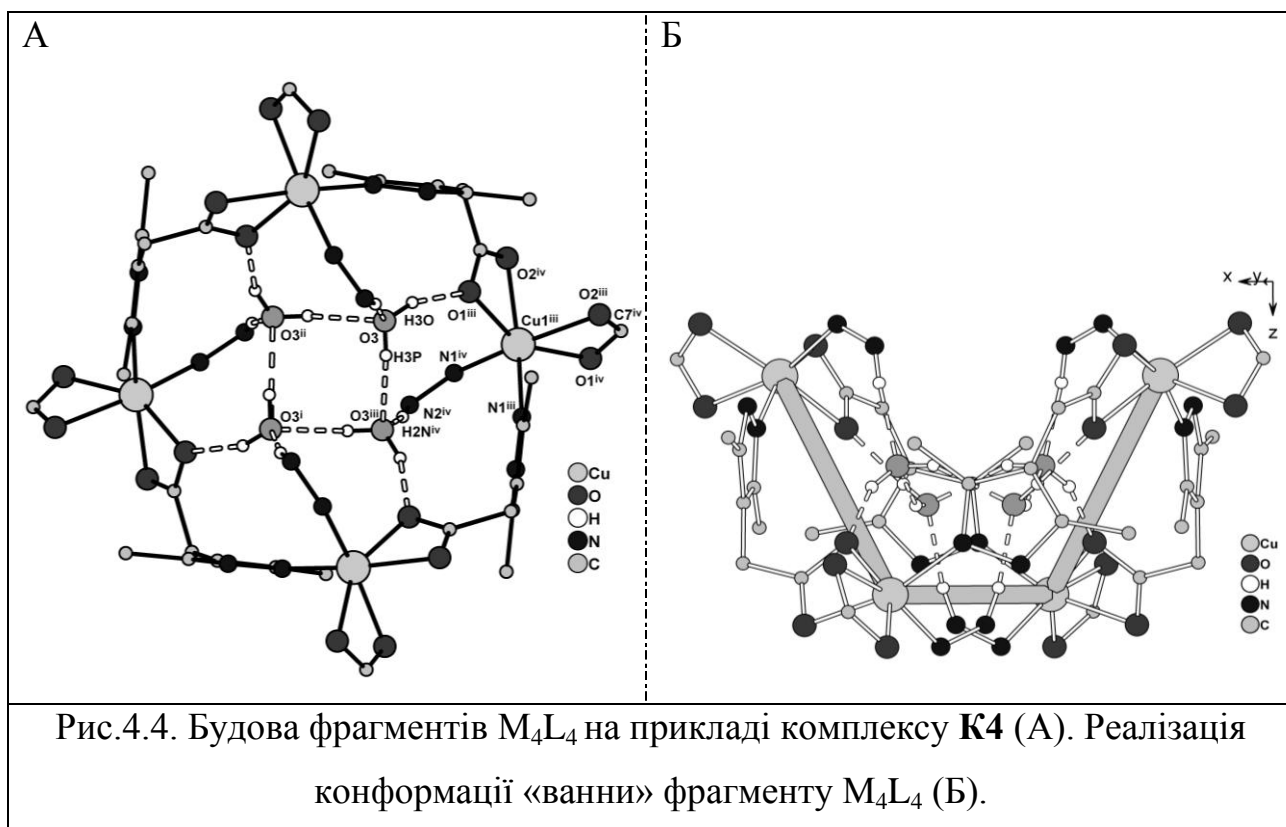
Сполука	$[\text{CuL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$	$[\text{CoL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$	$[\text{NiL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$
a, Å	14,0862(2)	14,1178(3)	14,1498
b, Å	14,0862(2)	14,1178(3)	14,1498
c, Å	19,7802(3)	19,8117(3)	19,7206
V, Å ³	3924,81(10)	3948,72(13)	3828,27

Рентгеноструктурний аналіз сполук $[\text{CoL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ та $[\text{CuL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$, що були одержані в кристалічному стані, також свідчить про тетрагональну сингонію елементарної комірки. Для порівняння в таблиці 4.3 приведено параметри елементарних комірок даних комплексів.

Отримані результати дозволяють зробити висновок про ізоструктурність сполук $[\text{CoL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$, $[\text{CuL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ та $[\text{NiL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$.

Найбільш цікавий аспект дизайну координаційних полімерів з (3,5-диметил-1*H*-піразол-4-іл)-ацетатною кислотою, який закладений в структурі ліганду, є потенційна можливість зв'язування олігоядерних кластерів в полімерні мотиви. Так, при взаємодії солей нікелю, кобальту, мангану, цинку та купруму з даним лігандом утворюються ізоструктурні полімери складу $[ML_2 \cdot 4H_2O]_n$. Точну будову сполук для купруму та кобальту було встановлено за допомогою методу рентгеноструктурного аналізу.

Методом РСТА встановили, що сполуки **K2** $[CoL_2 \cdot 4H_2O]_n$ та **K4** $[CuL_2 \cdot 4H_2O]_n$ мають полімерну будову і складаються з тетраядерних фрагментів та сольватних молекул води. Тетраядерні тектони складу M_4L_4 , які виступають вузлами координаційного каркасу цих сполук, утворюються за рахунок зв'язування чотирьох атомів металу чотирма молекулами ліганду, місткову функцію при цьому виконують карбоксильні і піразольні групи (рис.4.4, А). Оскільки координаційна сфера металу формується за рахунок чотирьох молекул ліганду, які виступають як тридентатні, то ЦА знаходиться у викривленому октаедричному оточенні MeN_2O_4 , про що свідчать величини довжин зв'язків та валентних кутів (табл.4.4).



Також, у середині кожного чотириядерного тектону знаходяться чотири молекули води, що беруть участь в утворенні внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, параметри яких наведені в табл.4.5.

Табл.4.4

Основні довжини зв'язків (Å) та величини кутів (°) у сполуках **K2** та **K4**

Cu(1)–N(1)	2,029(2)	Co(1)–N(1)	2,053(2)
Cu(1)–O(1)	2,0907(18)	Co(1)–O(1)	2,084(2)
Cu(1)–O(2)	2,138(2)	Co(1)–O(2)	2,238(2)
Cu(1)–C(7)	2,443(3)	Co(1)–C(7)	2,503(3)
N(1)–Cu(1)–O(1)	101,50(8)	N(1)–Co(1)–O(1)	104,05(8)
O(1)–Cu(1)–O(2)	95,05(8)	O(1)–Co(1)–O(2)	89,43(7)

Табл. 4.5

Параметри водневих зв'язків (Å та °) у структурі **K2** та **K4**

D–H...A	d(D–H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(D–H...A)
O(3)–H(3O)...O(1)	0,90	1,85	2,703(3)	158,1
O(3)–H(3P)...O(3)	0,81	2,00	2,747(3)	152,3
O(4)–H(4O)...O(2)	0,98	1,73	2,713(4)	175,5
O(4)–H(4P)...O(4)	0,99	1,98	2,824(5)	142,5
N(2)–H(2N)...O(3)	0,89	1,95	2,830(3)	170,0
O(3)–H(3O)...O(1)	0,81	1,98	2,747(3)	159,1
O(3)–H(3P)...O(3)	0,82	1,99	2,773(3)	157,9
O(4)–H(4O)...O(2)	0,87	1,87	2,723(3)	166,8
O(4)–H(4P)...O(4)	0,98	1,97	2,880(5)	154,8
N(2)–H(2N)...O(3)	0,89	1,98	2,865(3)	169,2

Усі металічні центри тектону є кристалографічно ідентичними. Дані кластери мають неплосинну геометрію, оскільки попарно протилежні атоми металу лежать у двох різних паралельних площинах. При цьому металічні центри знаходяться у вершинах трикутної піраміди. Відстані між протилежними і сусідніми металічними центрами є близькими і лежать в області 8–9 Å. Будова даних тетрамерів реалізується за допомогою конформації «ванни» (рис.4.4, Б).

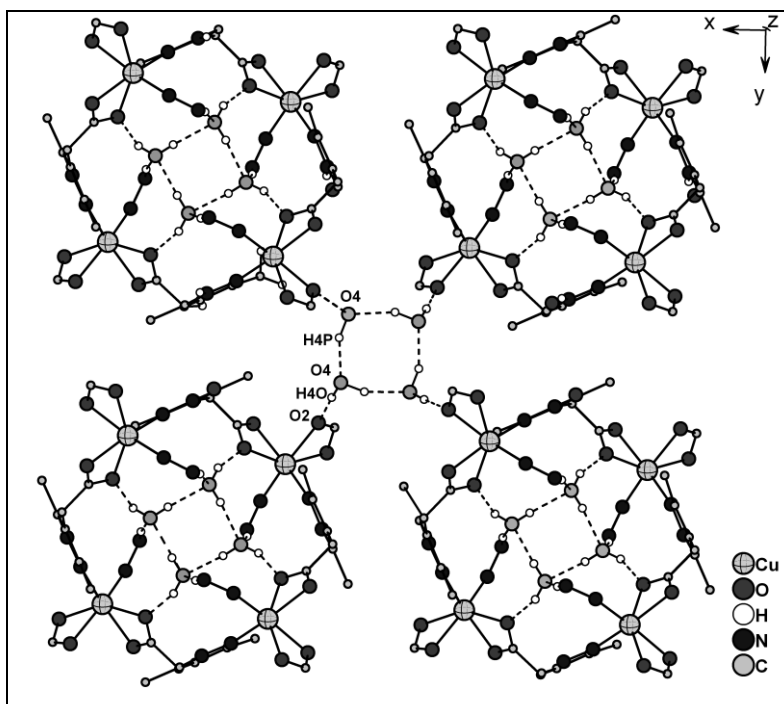


Рис. 4.5. На прикладі комплексу **K4** $[\text{CuL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ показано зв'язування M_4L_4 фрагментів у вигляді пропелеру.

Приєднання восьми карбоксипіразольних лігандів, які координовані у тридентатний спосіб, призводить до зв'язування тетрадерних структурних одиниць комплексу у міцний 3D-координаційний каркас. На прикладі комплексу **K4** показано додаткове зв'язування M_4L_4 фрагментів, що забезпечується

зовнішньомолекулярними водневими зв'язками від чотирьох молекул води, які знаходяться поза межами порожнин фрагментів, але поєднують їх між собою у вигляді пропелеру (рис.4.5). Таким чином забезпечується висока стійкість отриманих комплексів.

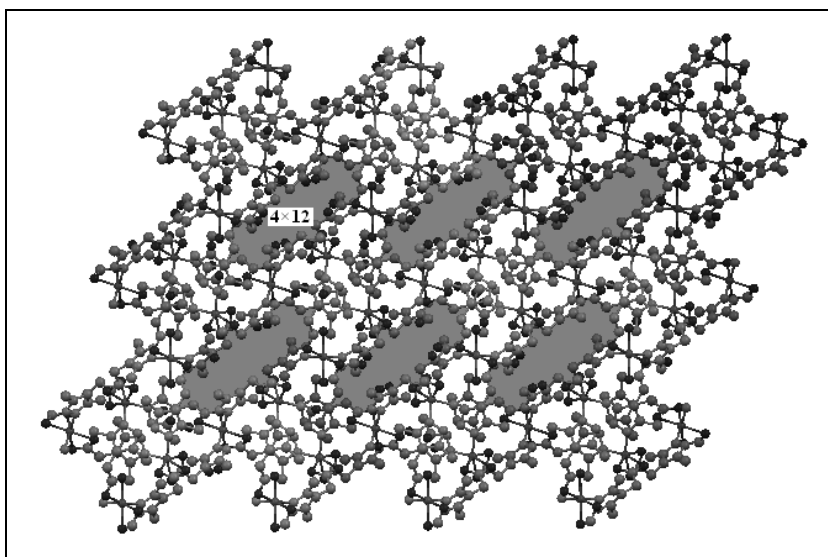


Рис. 4.6. Поєднання фрагментів M_4L_4 у 3D-координаційний каркас на прикладі комплексу **K4** та його модель діамантоподібної сітки.

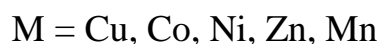
Повторюваність M_4L_4 фрагментів, як структурних елементів, забезпечує модель діамантоподібної сітки (рис.4.6). У каркасі наявні порожні канали діаметром $4 \times 12 \text{ \AA}$.

Отже, введення до четвертого положення 3,5-диметил-1*H*-піразолу функціональної групи,

такої як ацетатна, призвело до участі останньої у координації з утворенням сполук полімерної будови.

4.3. Синтез, властивості та будова координаційних сполук з лігандом PDMPZ

Схема синтезу: $\text{MX}_2 - \text{PDMPZ} - \text{Solv} (\text{O}_2)$



Хоча синтези координаційних сполук з PDMPZ було проведено з багатьма солями різних металів, але кристали придатні до РСтА отримали лише у випадку взаємодії PDMPZ з дигідратом хлориду купруму (II) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та тетрагідратом ацетату кобальту (II) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. У всіх інших випадках були отримані порошки різних кольорів характерних для тих металів, що були взяті для синтезу як вихідні речовини. Отримані продукти добре розчинні у ДМФА та ДМСО.

Попередні висновки про склад та будову отриманих комплексів робили на основі даних ІЧ-, електронної спектроскопії та MALDI мас-спектрометрії.

Внаслідок взаємодії метанольного розчину дигідрату хлориду купруму (II) з водним розчином PDMPZ за схемою $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{PDMPZ} - \text{CH}_3\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$ отримали кристали темно-зеленого кольору сполуки $\text{Cu}_2(\text{PDMPZ})_4\text{Cl}_4$ (**K8**).

Дані ІЧ спектроскопії комплексу **K8** дозволяють говорити про незадіяність в координації депротонованої карбоксильної групи, оскільки змін у положенні смуг симетричного та асиметричного валентного коливання групи COO^- ($\nu_{\text{C=O}} = 1702 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-O}} = 1455 \text{ cm}^{-1}$), порівняно з вільним лігандом ($\nu_{\text{C=O}} = 1700 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{C-O}} = 1450 \text{ cm}^{-1}$), не відбулося.

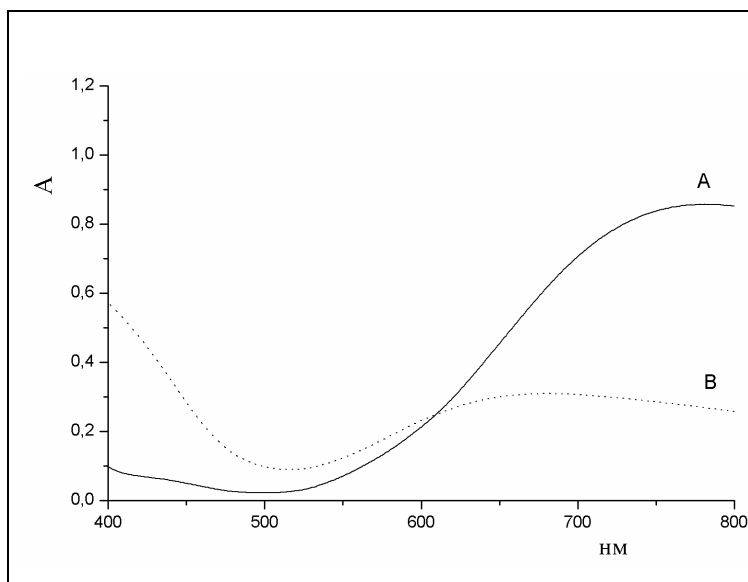


Рис.4.7. Електронні спектри дифузного відбиття $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (А) та комплексу $\text{Cu}_2(\text{PDMPZ})_4\text{Cl}_4$ (В).

При порівнянні електронних спектрів дифузного відбиття дигідрату хлориду міді(II), як вихідної речовини, та комплексу **К8** можна зробити висновок про зміну координаційного оточення йона міді(II), оскільки в області $d-d$ переходів спостерігається зсув в короткохвильову область (750 нм до 670 нм) (рис.4.7).

Методом РСтА встановлено, що комплекс **К8** $\text{Cu}_2(\text{PDMPZ})_4\text{Cl}_4$ біядерний та має молекулярну будову, так як два йони міді(II) зв'язані між собою за допомогою двох бідентатно-містково координуваних атомів хлору та парою водневих зв'язків типу $\text{N}(4)\text{-H}(4)\dots\text{Cl}(2)^i$ (3,208(3) Å) (рис.4.8).

У комплексі **К8** присутній інший тип водневого зв'язку $\text{N}(2)\text{-H}(2)\dots\text{Cl}(2)$ з довжиною 3,140(3) Å. Обидва типи водневих зв'язків (відрізняються за довжиною) утворені за допомогою атомів N,H від монодентатно координуваних молекул 3,5-диметил-4- $(\text{CH}_2)_2\text{COO}$ -1H-піразолів (PDMPZ) та монодентатно координуваних атомів хлору.

Йони міді(II) в сполуці **К8** мають тетрагонально-пірамідальне оточення ЦА. Так аксіальна позиція піраміди кожного атома міді в комплексі зайнята бідентатно-містково координуваним атомом хлору (Cu-Cl 2,659(9) Å). В екваторіальній площині кожного атома міді знаходяться один атом монодентатно координуваного хлору (Cu-Cl 2,287(9)-2,328(9) Å) та два атома нітрогену від молекул ліганду (Cu-N 1,989(3)-2,012(3) Å).

Міжметалльні відстані в середині біядерної молекули комплексу становлять $\text{Cu}1\dots\text{Cu}1^i$ 3,703(4) Å.

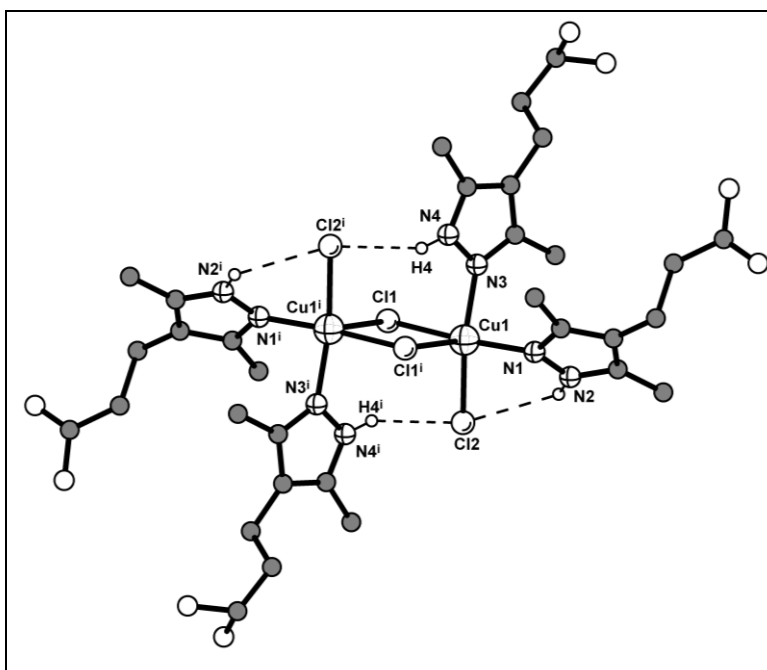


Рис.4.8. Будова комплексу **K8** $\text{Cu}_2(\text{PDMPZ})_4\text{Cl}_4$. Водневі зв'язки позначені чорними штрих-лініями ($i: -1+x, y, -1+z$).

Основні довжини зв'язків та величини валентних кутів наведено в таблиці 4.6.

Отже, проведення взаємодії між дигідратом хлориду купруму (II) з PDMPZ у водно-метанольному розчині дозволило отримати біядерний комплекс $\text{Cu}_2(\text{PDMPZ})_4\text{Cl}_4$ **K8**, в якому пропіонатна група в 4-му положенні участі в

координації не взяла.

Табл.4.6

Основні довжини зв'язків (Å) та величини кутів ($^\circ$) в структурі **K8** ($i: -1+x, y, -1+z$)

Cu(1)-N(3)	$1,989(3) \times 2$	N(3)-Cu(1)-N(1)	88,29(12)
Cu(1)-N(1)	$2,012(3) \times 2$	Cl(2)-Cu(1)-Cl(1)	91,71(3)
Cu(1)-Cl(2)	$2,287(9) \times 2$	Cu(1)-Cl(1)-Cu(1) ⁱ	95,66(3)
Cu(1)-Cl(1)	$2,328(9) \times 2$		
Cu(1)-Cl(1) ⁱ	$2,659(9) \times 2$		
N(2)-H(2)...Cl(2)	3,140(3)	N(2)-H(2)...Cl(2)	117,8
N(4)-H(4)...Cl(2) ⁱ	3,208(3)	N(4)-H(4)...Cl(2) ⁱ	151,1

Внаслідок взаємодії тетрагідрату ацетату кобальту з лігандом PDMPZ у воді за схемою $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{PDMPZ} - \text{H}_2\text{O}$ отримали кристали фіолетового кольору сполуки $[\text{Co}(\text{PDMPZ})_2]_n$ (**K8A**).

MALDI мас-спектрометричні дослідження диметилформамідного розчину комплексу **K8A** показали присутність в негативному полі частинки $[\text{CoL-H}]^-$ з $m/z = 225,817$, а в позитивному – $[\text{CoL+DHB}]^+$ $m/z = 380,709$, де

DHB – це 2,4-дигідроксибензойна кислота (препаративно використовується як матриця при MALDI мас-спектрометричному дослідженні зразків).

Методом РСТА було встановлено, що сполука **K8** $[\text{Co}(\text{PDMPZ})_2]_n$ має полімерну будову, оскільки металічні центри координують навколо себе чотири молекули ліганду і повторення цих одиниць дозволяє зростати структурі в двох різних напрямках (рис.4.9, А).

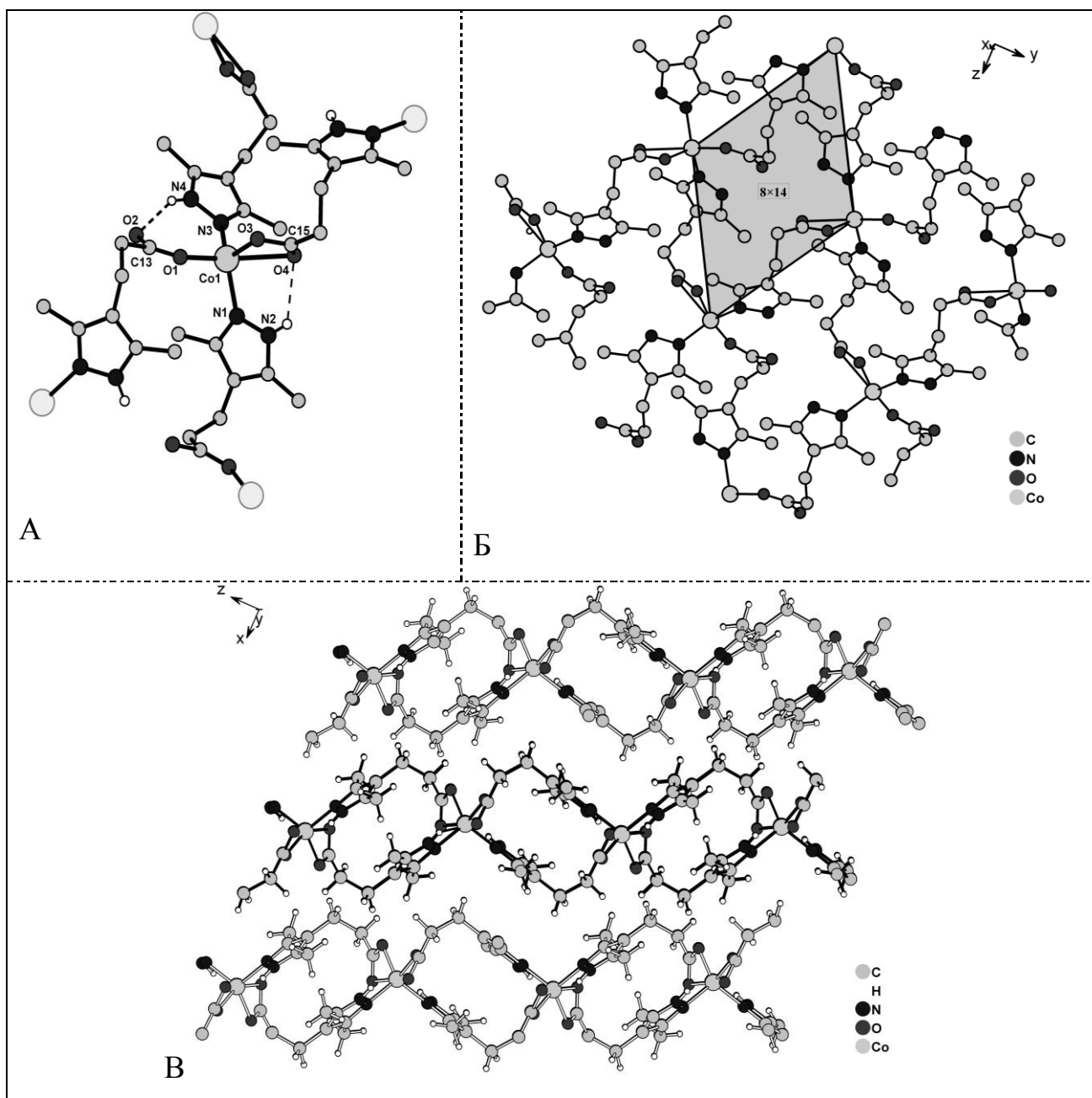


Рис.4.9. Будова координаційного полімеру $[\text{Co}(\text{PDMPZ})_2]_n$ сформованого з тетраядерних фрагментів складу Co_4L_4 (А) та утворення порожнин каркасу вздовж осі x (В). (Б) – зображено оточення окремо взятого ЦА.

Вузлами координаційного каркасу сполуки є тетраядерні фрагменти складу Co_4L_4 (рис.4.9, Б), які утворюються за рахунок зв'язування чотирьох атомів кобальту чотирма молекулами ліганду, місткову функцію при цьому виконують карбоксильні і піразольні групи. Організуються такі тетраядерні фрагменти в 2D ромбічну сітку топології (4,4), де кожне ребро довжиною 8 Å. Внаслідок вигнутої будови молекул ліганду в каркасі утворюються порожнини розміром $\sim 8 \times 14$ Å, які в кристалічній упаковці (рис.4.9, В) проходять вздовж осі x формуючи одновимірні шари. Відстані між ними становлять 7,7 Å.

В комплексі кожен атом кобальту є п'ятикоординованим, КЧ = 5 (рис.4.9, А). Координаційний поліедр має форму тетрагональної піраміди ($\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}$). Координаційна сфера формується за рахунок чотирьох молекул ліганду. Дві молекули ліганду координуються через піридиновий атом нітрогену, а ще дві – карбоксильними групами, одна з яких виконує монодентатно функцію, а інша – псевдо-бідентатно хелатну. Про досить незвичний тип координації карбоксильної групи свідчить різниця в довжинах зв'язків Co1-O3 1,984(6) Å та Co1-O4 2,469(6) Å, що складає 0,48 Å та їх просторова орієнтація відносно ЦА кобальту (зв'язок Co1-O3 займає екваторіальну позицію, а Co1-O4 – аксіальну).

Таким чином в аксіальній позиції піраміди знаходиться атом оксигену, а в екваторіальній площині йонів кобальту розміщуються два атома нітрогену (Co-N 2,035 Å) та два атома оксигену. Між атомами оксигену карбоксильної групи O2- та O3 , O4 -координованих молекул ліганду і атомами N_3H від N3- та N4 -координованих лігандів виникають внутрішньомолекулярні водневі зв'язки $\text{N(4)-H(4)}\dots\text{O(2)}$ та $\text{N(2)-H(2)}\dots\text{O(4)}$.

Основні довжини зв'язків та величини валентних кутів наведено в таблиці 4.7.

Основні довжини зв'язків (Å) та величини кутів (°) в структурі **K8**

Co(1)-O(1)	1,972(6)	∠O(1)-C(13)	1,204(12)
Co(1)-O(3)	1,984(6)	∠O(2)-C(13)	1,380(11)
Co(1)-O(4)	2,469(6)	∠O(3)-C(15)	1,283(11)
Co(1)-N(3)	2,035(6)	∠O(4)-C(15)	1,199(9)
Co(1)-N(1)	2,035(5)		
∠O(1)-Co(1)-O(3)	95,0(4)	∠O(1)-N(3)-O(3)	51,83(20)
∠N(3)-Co(1)-N(1)	113,2(2)	∠N(3)-O(1)-N(1)	63,24(19)
∠O(1)-C(13)-O(2)	126,8(7)	∠N(3)-O(3)-N(1)	60,05(16)
∠O(4)-C(15)-O(3)	112,7(8)	∠O(3)-N(1)-O(1)	52,33(18)
N(4)-H(4)...O(2)	2,641(8)	∠N(4)-H(4)...O(2)	145,5
N(2)-H(2)...O(4)	2,867(7)	∠N(2)-H(2)...O(4)	118,0

Отже, навідміну від попереднього біядерного комплексу **K8**, отриманого з PDMPZ, проведення взаємодії даного ліганду з тетрагідратом ацетату кобальту (II) у воді дозволило отримати комплекс **K8A** вже полімерної будови за рахунок участі пропіонатної групи в координації до атомів кобальту.

Введення до 4-го положення диметилпіразолу додаткових груп хоч і створює стеричні утруднення щодо утворення характерних для міді та піразолів триядерних комплексів, проте за рахунок наявності в 4-му положенні ацетатної або пропіонатної груп відбувається їх участь у координації та полімеризації тетраядерних частинок комплексу з утворенням багатоядерних координаційних полімерів.

Короткі висновки

1. Проведено дослідження комплексоутворення солей $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з лігандами ADMPZ та PDMPZ, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ з лігандом ODMPZ у водно-метанольних розчинах методом спектрофотометричного рН-титрування. Визначено межі рН, в яких ліганди беруть участь в комплексоутворенні. Також за допомогою ІЧ спектроскопії зроблено висновки про участь функціональних груп лігандів у координації.

2. Розроблено методики синтезу та отримано в індивідуальному стані 8 нових координаційні сполук металів Cu, Co, Ni, Zn, Mn з лігандами ODMPZ, ADMPZ та PDMPZ. Встановлено оптимальні умови їх утворення. Досліджено фізико-хімічні та спектральні властивості отриманих сполук, встановлено їх склад та способи координації лігандів.

3. Методом рентгеноструктурного аналізу та рентгенодифракційного фазового аналізу встановлено будову 2-ох моноядерних комплексів та 6-ти сполук полімерної будови з лігандами, що містять донорні групи у 4-му положенні. Виявили, що:

- аміногрупа від ADMPZ не бере участі у координації до йонів металів. Вдалося отримати лише моноядерний комплекс $[\text{CoCl}_2(\text{ADMPZ})_2]_n$ **K6**.
- карбоксильна група (ацетатна чи пропіонатна) в ODMPZ та PDMPZ беруть участь у координації та призводять до утворення сполук полімерної будови з топологією фрагментів Cu_4L_4 .

РОЗДІЛ 5

КОМПЛЕКСИ НА ОСНОВІ ПІРАЗОЛІВ ЯК ПЕРКУРСОРИ ДЛЯ
ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРІВ ВІДНОВЛЕННЯ КИСНЮ

Створення нових вискоєфективних електрокаталізаторів відновлення кисню для сучасних низькотемпературних джерел струму впродовж останніх років є досить актуальним напрямком досліджень [229–231]. Тому пошук нових сполук, які не містять благородних металів та високоактивні у електрокаталітичних процесах, є найбільш перспективним для розробки дешевих та конкурентноспроможних композитних електрокаталізаторів [232], паливних елементів, хімічних джерел струму та електрохімічних сенсорів.

Такими прекурсорами для електрохімічного відновлення кисню можуть бути продукти термічного розкладу поліядерних комплексів на основі піразольних лігандів, що являють собою нанорозмірні часточки оксидів або металів. Адже раніше [235] було показано, що піролвмісні комплекси на вуглецевому носії сприяють утворенню каталітично активних центрів у вигляді металів, оксидів та продуктів неповного розкладу координаційних сполук шляхом часткового або повного вбудовування координаційних поліедрів на поверхню вуглецевого носія при високих температурах в інертній атмосфері.

Тому з метою перевірки можливості застосування в якості прекурсорів для одержання електрокаталізаторів відновлення кисню, цікавим було дослідити термічну поведінку піразоловмісних комплексів різної ядерності в залежності від складу, будови сполуки з вуглецевим носієм і без нього, умов розкладання - за нормальних умов з вільним доступом повітря та в інертній атмосфері (промисловий азот, аргон).

5.1. Термічна поведінка комплексів та їх композитів з вуглецевим носієм

Результати термічного аналізу комплексів $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{DMPZ})_2$ (**K16**), $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{DMPZ})_2$ (**K17**), $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (**K15**), $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{DMCO})_6$ (**K18**) та $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMFA})_4(\text{OAc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{+}[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMFA})(\text{NCS})_3(\text{OH})]^{-}$ (**K20**) без вуглецевого носія представлені в табл. 5.1, а з вуглецевим носієм – в табл. 5.2.

$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{DMPZ})_2$ (**K16**)

Термічний розклад моноядерного комплексу **K16** на повітрі відбувається в діапазоні температур 150–580°C та супроводжується ендотермічними ефектами (рис.5.1).

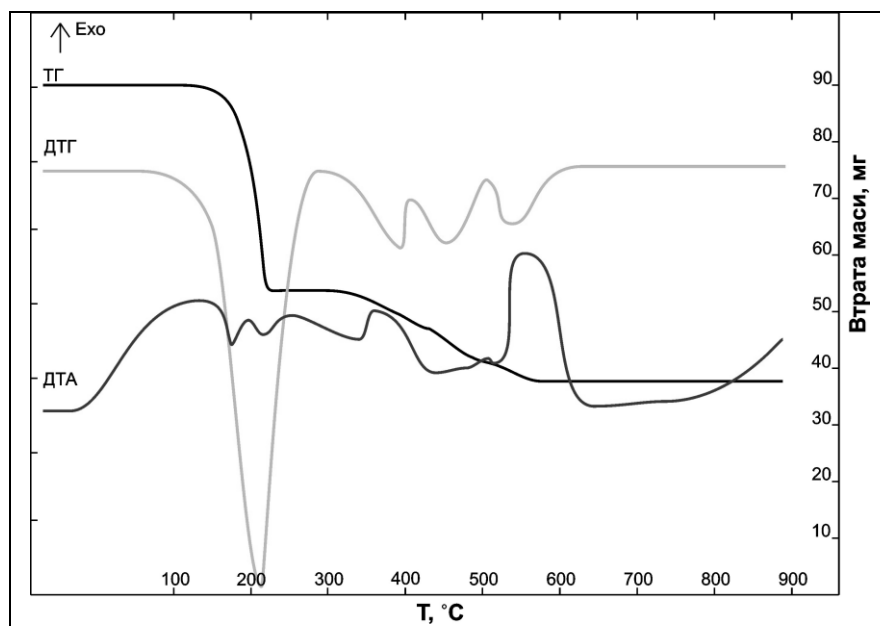


Рис. 5.1. ТГ/ДТГ та ДТА криві комплексу **K16**, середовище нагрівання – повітря.

Зменшення основної маси зразка на 52,836 % відбувається в проміжку температур 150–220°C, що можна пояснити утворенням H_2O , CO_2 та оцтової кислоти. Подальші зміни маси зразка комплексу **K16**, що спостерігаються в інтервалі температур

220–580°C, свідчать про утворення оксиду міді (II). Залишок маси комплексу після термічної обробки в середовищі кисню склав 24,31 %, що теоретично відповідає утворенню CuO (21,39 %).

Табл.5.1

Дані термогравіметричного аналізу синтезованих комплексів без вуглецевого носія

ΔT, °C	Втрата маси, %	Заг. втрата маси/ Залишок, %	ΔT, °C	Втрата маси, %	Заг. втрата маси/ Залишок, %
Cu₂(OAc)₄(DMPZ)₂ (K17) в середовищі O₂			Cu₂(OAc)₄(DMPZ)₂ (K17) в середовищі N₂		
140-230	37,77	74,12/	162-180	24,32	75,60/
230-280	5,55	25,88 – експ.	240-258	9,55	24,02 – експ.
280-340	10,70	26 – теор.	313-326	10,69	23,02 – теор.
340-400	20,10	(Cu ₂ O, Cu ⁰)	618-756	31,04	(Cu ⁰)
[Cu₃(DMPZ-H)₃(ДМФА)₄(OAc)(OH)(H₂O)]⁺ [Cu₃(DMPZ-H)₃(ДМФА)(NCS)₃(OH)]⁻ (K20) в середовищі O₂			[Cu₃(DMPZ-H)₃(ДМФА)₄(OAc)(OH)(H₂O)]⁺ [Cu₃(DMPZ-H)₃(ДМФА)(NCS)₃(OH)]⁻ (K20) в середовищі N₂		
150-200	28,57	67,10/	128-136	33,88	71,45/
200-400	13,55	32,89 – експ.	144-155		28,55 – експ.
400-630	21,42	30,02 – теор.	276-294	16,92	29,02 – теор.
630-800	3,56	(3Cu ₂ S)	451-453	20,63	(Cu ₂ O, 2Cu ₂ S)
Cu₁₁(DMPZ-H)₁₀(OAc)₆(OH)₆(DMCO)₆ (K18) в середовищі O₂			Cu₁₁(DMPZ-H)₁₀(OAc)₆(OH)₆(H₂O)₂ (K15) в середовищі O₂		
60-180	10	65/	80-140	21,25	66,24/
210-230	10	35 – експ.	140-250	10	33,76 – експ.
260-280	11	34 – теор.	250-300	2,5	34 – теор.
300-330	10	(5,5Cu ₂ O)	300-360	8,75	(5,5Cu ₂ O)
330-380	10		360-400	1,25	
380-430	14		400-460	10	
Cu(OAc)₂(DMPZ)₂ (K16) в середовищі O₂			460-510	3,12	
150-180; 180-220	8,568; 44,268	75,68/	510-640	9,37	
330-380; 380-410	5,712; 2,142	24,31 – експ.			
410-480; 480-580	8,568; 6,426	21,39 – теор. (CuO)			

Дані термічного розкладу синтезованих комплексів з вуглецевим носієм

Стадія	$\Delta T, ^\circ C$	Втрата маси, %	Стадія	$\Delta T, ^\circ C$	Втрата маси, %
Cu(OAc)₂(DMPZ)₂ (K16) в середовищі Ar			Cu₂(OAc)₄(DMPZ)₂ (K17) в середовищі Ar		
I	20	0	I	20	0
II	200	36,5	II	200	27,9
III	400	39,3	III	400	30,0
IV	600	41,3	IV	600	35,3
V	800	41,3	V	800	36,7
Залишок Cu + C		58,7 – експ. 57,2 – теор.	Залишок Cu + C		63,3 – експ. 65,0 – теор.
[Cu₃(DMPZ-H)₃(DMFA)₄(OAc)(OH)(H₂O)]⁺ [Cu₃(DMPZ-H)₃(DMFA)(NCS)₃(OH)]⁻ (K20) в середовищі Ar			Cu₁₁(DMPZ-H)₁₀(OAc)₆(OH)₆(H₂O)₂ (K15) в середовищі Ar		
I	20	0	I	20	0
II	200	22,5	II	200	14,0
III	400	26,7	III	400	22,0
IV	600	32,0	IV	600	24,5
V	800	33,3	V	800	28,0
Залишок Cu ₂ S + C		66,7 – експ. 66,0 – теор.	Залишок Cu + C		72,0 – експ. 71,1 – теор.

$\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{DMPZ})_2$ (K17)

Термічний розклад біядерного комплексу **K17** на повітрі відбувається в діапазоні температур 140 – 400°C (рис.5.2).

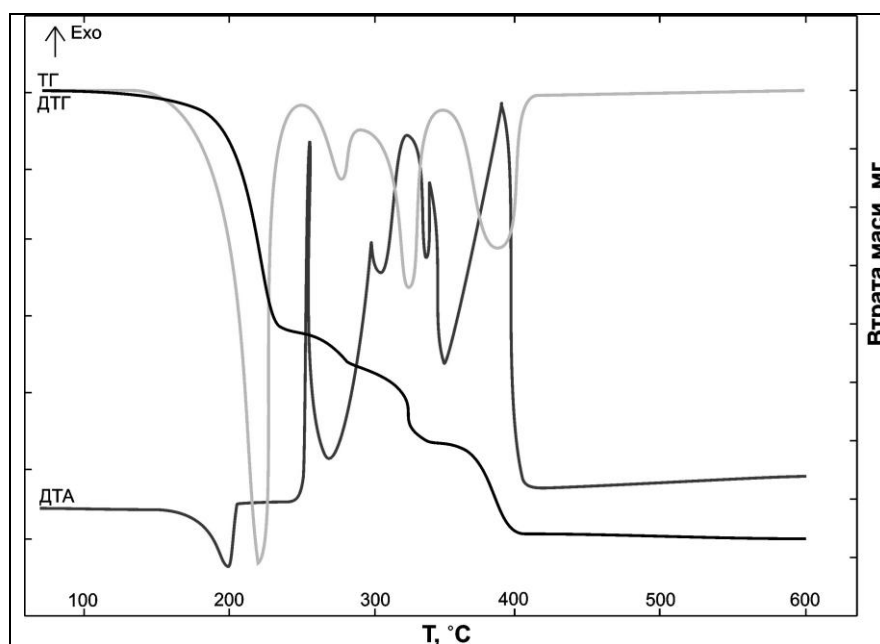


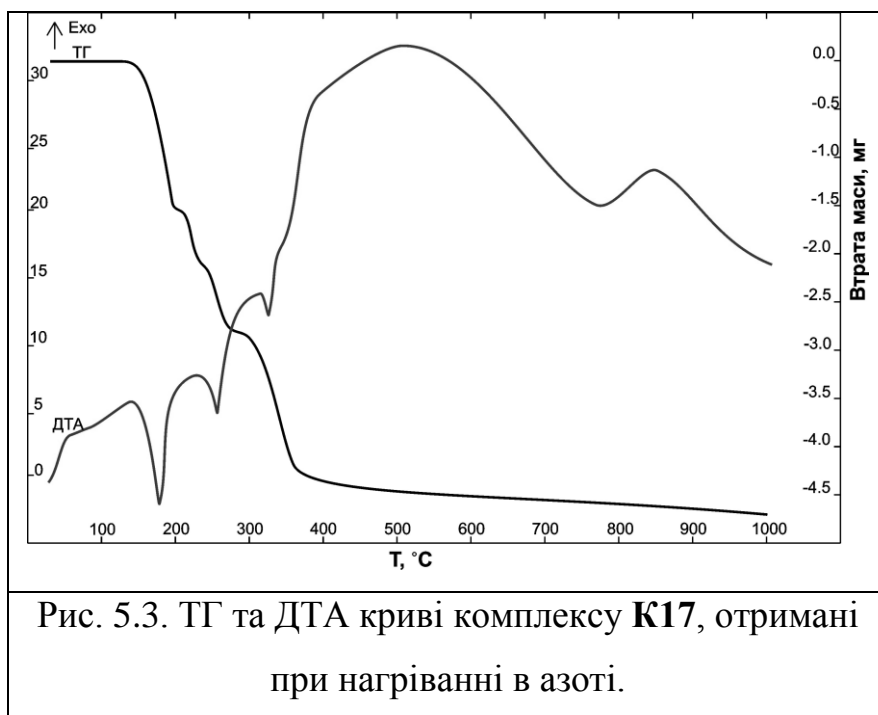
Рис. 5.2. ТГ/ДТГ та ДТА криві комплексу **K17**, середовище нагрівання – повітря.

В температурному проміжку 140 – 230°C спостерігається ендоефект із основним зменшенням маси зразка на 37,77 %, що можна пояснити поверхневим розкладом комплексу **K17** з утворенням H_2O , CO_2 та оцтової кислоти за рахунок перетворення

ацетатних аніонів, як найбільш термічно нестійких. При цьому утворюються сполуки одновалентної міді близькі до складу $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{DMPZ})$. Наступні зміни маси зразка, які спостерігаються при 300°C спричинені окисненням киснем повітря метильних залишків в 3,5-диметил-1*H*-піразолід-аніонах до карбоксильних з подальшим відщепленням їх у вигляді вуглекислого газу та води. За даними хромато-мас-спектрометрії, це супроводжується втратою маси та екзотермічним ефектом і, як результат, можливим є утворення сполук $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{PZ})$. Подальше нагрівання зразка до температур вищих 400°C призводить до вигорання органічної частини комплексу (піразолат-аніону) та утворення H_2O , CO_2 і суміші Cu_2O та Cu^0 . Залишок маси комплексу після термічної обробки в середовищі кисню склав 25,88 %, що теоретично відповідає утворенню переважно Cu_2O та Cu^0 (26 %).

В середовищі азоту (рис.5.3) переважаючим, на першій стадії розкладу до 200°C (супроводжується ендотермічним ефектом з максимумом при

180°C), є процес розкладу ацетатної частини з утворенням вуглекислого газу та ацетону (подібно до розкладу ацетату кальцію). Подальша деструкція біядерної сполуки **K17** супроводжується ендотермічним ефектом при 258°C і пов'язана з розкладом карбонату міді, що утворений на попередній стадії, а також частковим диспропорціонуванням піразолід-аніону ліганду.



Згідно до результатів термічного аналізу (табл.5.1.) сполуки **K17**, наступний процес супроводжується відщепленням піразолу і продуктів його термодеструкції. Нагрівання сполуки вище 500°C супроводжується ендотермічним

ефектом та повільним зменшенням маси зразка сполуки **K17** до 1000°C, що свідчить про утворення Cu^0 .

Залишок маси комплексу після термічної обробки в середовищі азоту склав 24,02 %, що теоретично відповідає утворенню переважно Cu^0 (23,02 %).

Отже, сполука **K17** в середовищі азоту є більш стійкою до нагрівання, адже розклад відбувається в проміжку температур 160–800°C. В результаті утвориться Cu^0 . А на повітрі розклад **K17** починається вже при 140°C та відбувається швидше, оскільки при 400°C основна маса зразка вигорає з утворенням суміші Cu_2O та Cu^0 .

$\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{DMCO})_6$ (**K18**) та

$\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (**K15**)

Дані термічного аналізу **K18** та **K15** (табл.5.1) свідчать, що розклад сполук починається при температурах нижче за 100°C (рис.5.4).

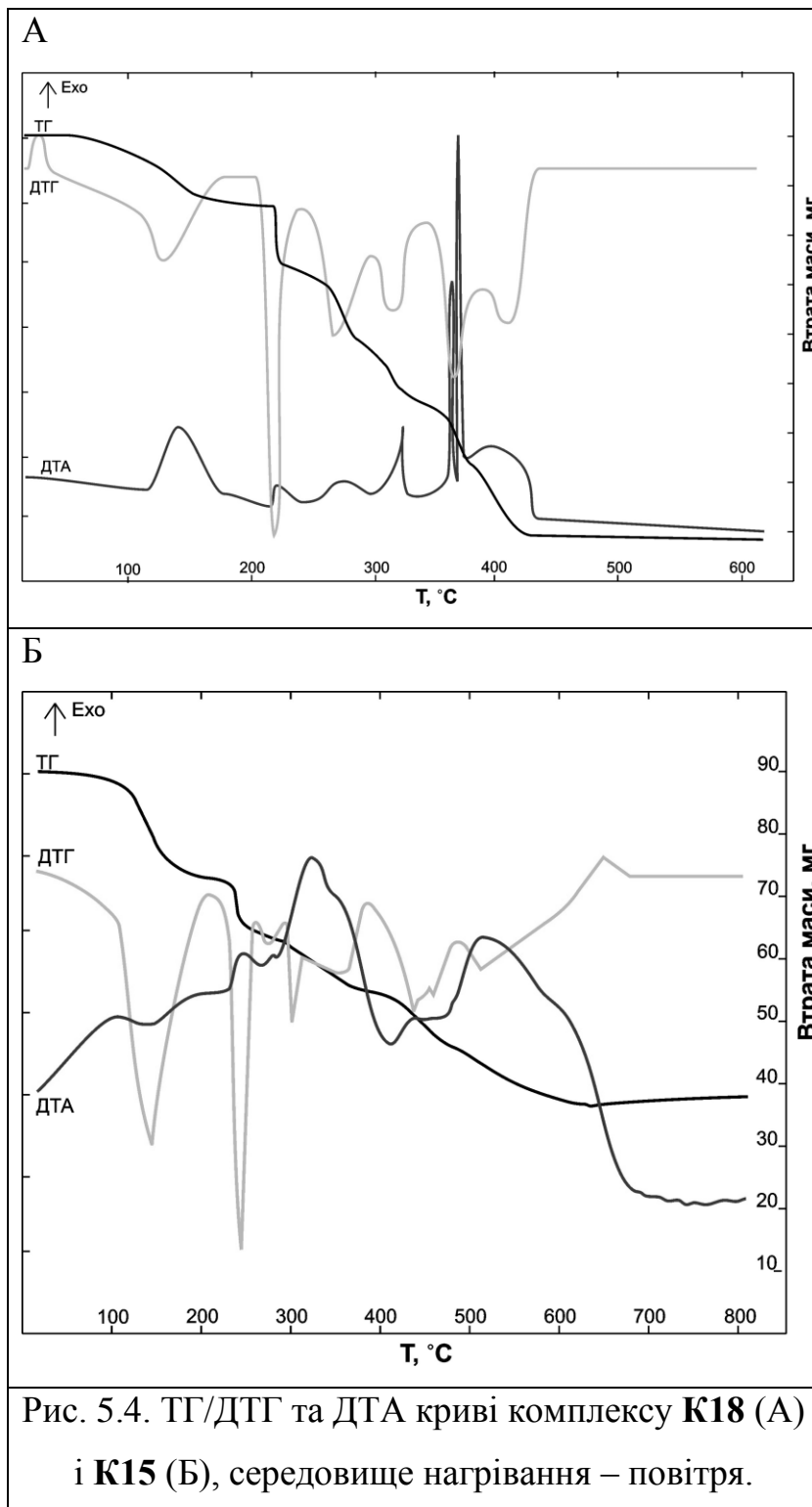


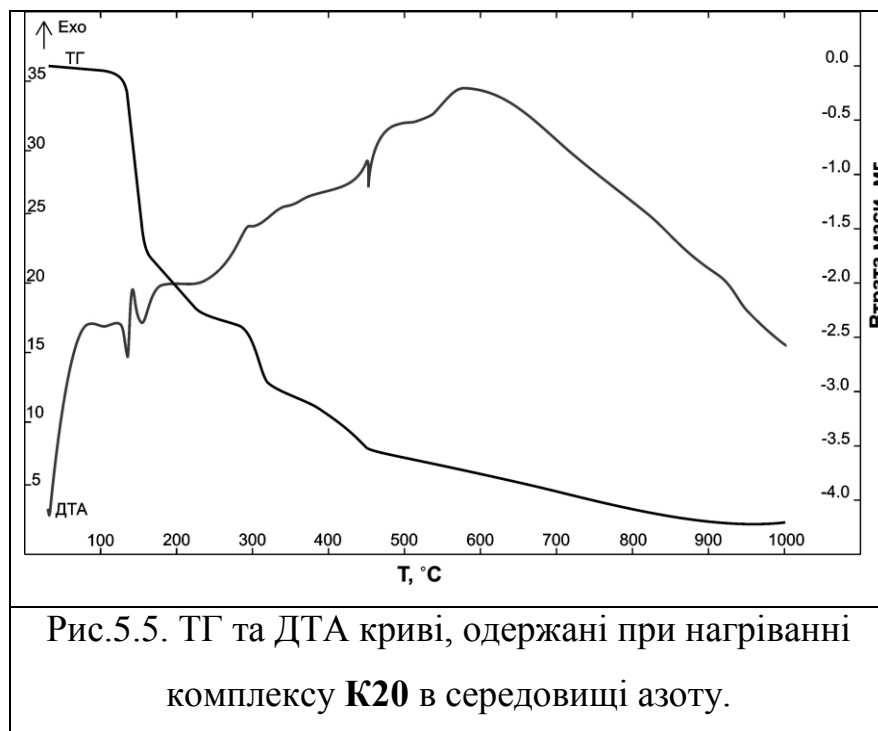
Рис. 5.4. ТГ/ДТГ та ДТА криві комплексу **K18** (А) і **K15** (Б), середовище нагрівання – повітря.

Продуктами розкладу за температури вище 100°C в обох комплексах **K18** та **K15** є вода та розчинник ДМФА/ДМСО, що входять до складу комплексів. Вище 200°C спостерігається різка втрата маси з ендотермічними ефектами, що свідчать про виділення вуглекислого газу, оцтової кислоти та води. При температурах вищих за 220°C втрата маси складається з виділення вуглекислого газу, води і частково диметилпіразолу. Вище температури 400°C утворюється тверда суміш, переважуючою сполукою в якій є оксид міді (II). Подальша

втрати маси пов'язана з розкладом CuO та утворенням переважно оксиду міді(I) ($800 - 1100^\circ\text{C}$).

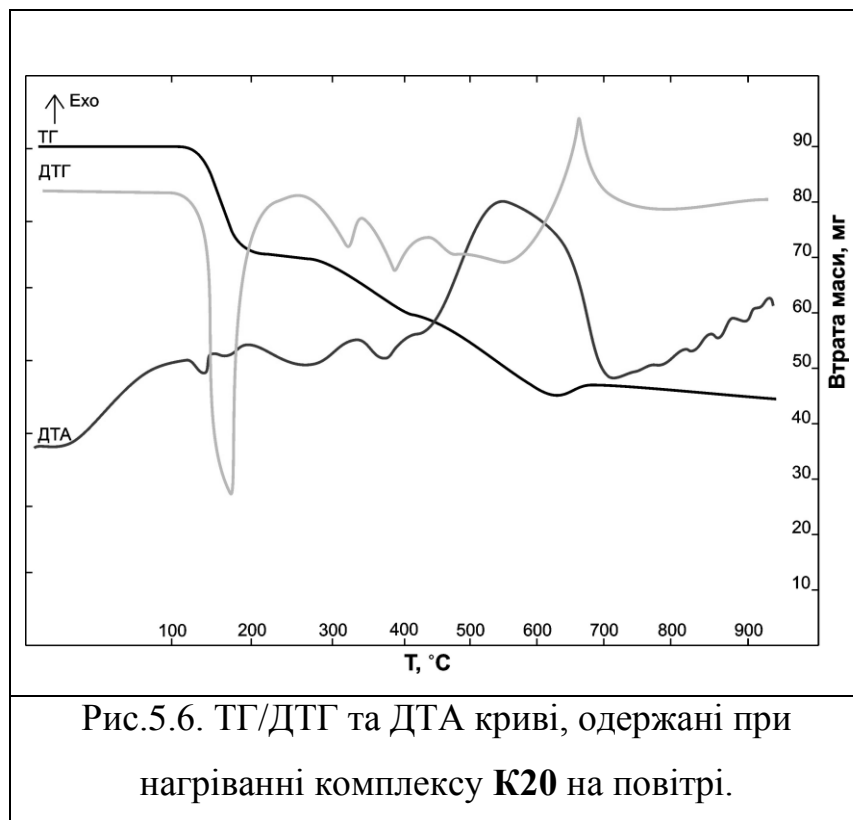
Залишок маси зразків комплексів **K18** та **K15**, після їх термічної обробки в середовищі кисню, є схожим (**K18** – 35 %, **K15** – 33,76 %), що теоретично відповідає утворенню $5,5\text{Cu}_2\text{O}$ (34 %).

Отже, розклад сполук **K18** та **K15** на повітрі лежить майже в одному й тому ж проміжку температур $60\text{--}800^\circ\text{C}$ та супроводжується утворенням Cu_2O .



З даних термічного аналізу комплексу (**K20**) проведеного в середовищі азоту (рис.5.5) видно, що в температурному проміжку $128\text{--}155^\circ\text{C}$ спостерігаються ендотермічні ефекти та відбувається основна втрата маси зразка (33,88 %), що

пояснюється відщепленням координованих молекул води, диметилформаміду та оцтової кислоти. Інші зміни маси зразка, які спостерігаються в температурному діапазоні $200\text{--}300^\circ\text{C}$, супроводжуються екзотермічними ефектами. Це спричинено утворенням додаткових зв'язків між катіонною та аніонною частинами комплексу та утворенням більш стабільної суміші. Наступні зміни маси зразка, що спостерігаються вище 450°C , пов'язані з утворенням суміші Cu_2O та $2\text{Cu}_2\text{S}$. Залишок маси комплексу після термічної обробки в середовищі азоту склав 28,55%, що добре збігається з теоретичними розрахунками (29%).



Аналіз летких продуктів розкладу сполуки **K20** на повітрі (рис.5.6) показав, що на першій стадії розкладу в температурному проміжку 150-200°C відбувається основна втрата маси зразка (28,57%). Аналогічно до процесів, що відбуваються при нагріванні комплексу

K20 в середовищі азоту, така втрата маси, що супроводжується ендотермічними ефектами, пояснюється відщепленням координованих молекул H_2O , диметилформаміду та оцтової кислоти. Подальші зміни маси зразка в температурному інтервалі 200-400°C та 400-650°C протікають з ендотермічними ефектами, на відміну від екзотермічних процесів в цьому інтервалі температур, які відбуваються при нагріванні в середовищі азоту. Проте, при розкладі сполуки на повітрі в температурному діапазоні 630-650°C відмічено екзотермічний процес. Подальше зменшення маси зразка в температурному інтервалі 650-800°C пов'язане з утворенням $3Cu_2S$.

Залишок маси зразка комплексу **K20** після термічної обробки на повітрі дорівнює 32,89% (теоретично розраховано 30,02%).

Отже, розклад сполуки **K20** в середовищі азоту та на повітрі лежить в приблизно в одному й тому ж діапазоні температур (150-800°C) та супроводжується утворенням схожих продуктів: у середовищі азоту – суміш оксиду та сульфїду $Cu(I)$ (Cu_2O та $2Cu_2S$), а на повітрі лише сульфїду – $3Cu_2S$.

Отже, аналізуючи дані термічного аналізу моно- та багатоядерних сполук з різним якісним та кількісним складом можна сказати, що розклад сполук більшої ядерності починається при температурах нижчих ($<100^{\circ}\text{C}$), ніж у сполук меншої ядерності ($>100^{\circ}\text{C}$). В комплексах різної ядерності в усьому діапазоні температур переважаючими є процеси, що супроводжуються ендотермічними ефектами. Основна втрата маси в зразках комплексів при їх термічній обробці спостерігається від 100°C до 200°C . При цьому основними продуктами розкладу, при температурі вище 100°C , в комплексах є вода та розчинник. В температурному інтервалі $200-400^{\circ}\text{C}$ спостерігається виділення вуглекислого газу, оцтової кислоти та води. Вище температури 400°C утворюється суміш, переважаючою сполукою в якій є оксид міді (II), а за наявності сірки в комплексі – сульфід міді (II). Подальші втрати мас комплексів при температурах $800-1000^{\circ}\text{C}$ пов'язані з розкладом CuO і CuS та з утворенням переважно оксиду міді(I) та/чи сульфиду міді(I), а також Cu^0 .

З даних термічного аналізу комплексів $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{DMPZ})_2$ (**K16**), $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{DMPZ})_2$ (**K17**), $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (**K15**), $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{DMCO})_6$ (**K18**) та $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMFA})(\text{NCS})_3(\text{OH})]$ (**K20**) з вуглецевим носієм (вугілля СІТ-1) (табл. 5.2) впливає, що на останній стадії розкладу, при температурі 800°C , для моноядерного комплексу (**K16**) загальна втрата маси становить 58,7% (розраховано 57,2%), для біядерного (**K17**) – 63,3% (розраховано 65%), для гексаядерного (**K20**) – 66,7% (розраховано 66,0 %) і для одинадцятиядерного (**K15**) – 72,0% (розраховано 71,1%). Таким чином, для комплексів **K16**, **K17** і **K15** термооброблених в атмосфері аргону на останній стадії розкладу (800°C) утворюється Cu^0 (подібно до продуктів розкладу комплексів без вуглецевого носія в атмосфері азоту), що може бути пояснено процесами відновлення, що протікають за наявності вугілля як активного відновника. Вугілля в результаті піролізу має загальну втрату $\sim 10\%$ від маси.

Сполука **K20** на останній стадії розкладу утворює сульфід міді (I), так як в комплексі, в складі тіоціанатного ліганду, присутня сірка. Усі досліджені комплекси термічно нестійкі, розклад їх починається при температурах 160-200°C.

Мідь (Cu^0), що утворюється в результаті термолізу піразоловмісних комплексів та їх композитів з вугіллям в інертній атмосфері рівномірно вкриває стінки скляної кварцової пробірки так, що нагадує мідне дзеркало.

Отже, встановивши склад продуктів піролізу комплексів та їх композицій з вуглецевим носієм наступною задачею було дослідити активність цих продуктів розкладу як електрокаталізаторів в реакції відновлення кисню.

5.2. Дослідження активності електрокаталізаторів в реакції відновлення кисню

У даному підрозділі показано можливість отримання електрокаталізаторів відновлення кисню піролітичним розкладом піразоловмісних, нанесених на вуглецеву матрицю, координаційних сполук міді з різним вмістом металу в комплексі.

Можливість застосування одержаних комплексів як прекурсорів для створення електрокаталізаторів відновлення кисню була показана на прикладі комплексів $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$. (**K15**), $\text{Cu}(\text{3,5-DMPZ})_2(\text{OAc})_2$ (**K16**), $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{DMPZ})_2$ (**K17**), $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMFA})_4(\text{OAc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMFA})(\text{NCS})_3(\text{OH})]$ (**K20**).

Методику приготування електрокаталізаторів наведено в розділі 2.

Кінетичні параметри електрокаталізаторів електровідновлення кисню на основі піразоловмісних комплексів різної ядерності на вуглецевих матеріалах різної природи: активоване вугілля СІТ-1, сажа П-308, а також промотоване вугілля СІТ-1 продуктами термічного розкладу піразоловмісних комплексів, оброблених при різних температурах наведено в табл. 5.3.

Таблиця 5.3

Кінетичні характеристики* процесу електрокаталітичного відновлення кисню на каталізаторах, одержаних термічним розкладом комплексів з 3,5-диметил-1*H*-піразолом в атмосфері аргону в 1М розчині КОН при 20°C

Каталізатор	Т, °С	E_{cm} , В	$\partial E/\partial \lg j$, В		j_0 , А/Г
			b_1	b_2	
Сажа П-803	-	-0,120	0,065	0,130	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Вуголь СІТ-1	-	-0,036	0,068	0,120	$3,9 \cdot 10^{-3}$
К16 + СІТ-1	800	-0,006	0,061	0,125	$4,2 \cdot 10^{-3}$
К17 + СІТ-1	800	-0,013	0,065	0,125	$1,7 \cdot 10^{-3}$
К20 + СІТ-1	800	-0,049	0,068	0,130	$0,3 \cdot 10^{-3}$
К15 + СІТ-1	800	-0,020	0,065	0,120	$1,6 \cdot 10^{-3}$

* j^0 – густина струму обміну, b_1 , b_2 – кути нахилу стаціонарних поляризаційних кривих, E_{cm} , – стандартний потенціал, електрод порівняння Ag/AgCl.

З отриманих даних, що наведені у таблиці 5.3, можна виділити закономірності. Так, найбільш висока величина струму обміну спостерігається для каталізатора отриманого з моноядерного комплексу **К16** при температурі піролізу 800°C, що пов'язано з температурою утворення активних центрів. З таблиці 5.3. видно, що зі збільшенням ядерності мідних комплексів активність падає через утворення, ймовірно, більших часток міді. Найменший струм обміну має електрокаталізатор, отриманий з комплексу **К20** через наявність в ньому сірки. Кути нахилу стаціонарних поляризаційних кривих для всіх електрокаталізаторів лежать в межах: $b_1 = 0061 - 0068$ В, $b_2 = 0120 - 0130$ В.

Залежності швидкості електровідновлення кисню від температури синтезу електрокаталізаторів представлені на рис.5.7.

Як видно з рис.5.7, спочатку активність електрокаталізаторів падає і досягає мінімуму при 400°C в зв'язку з розкладом і відщепленням більшої частини комплексу.

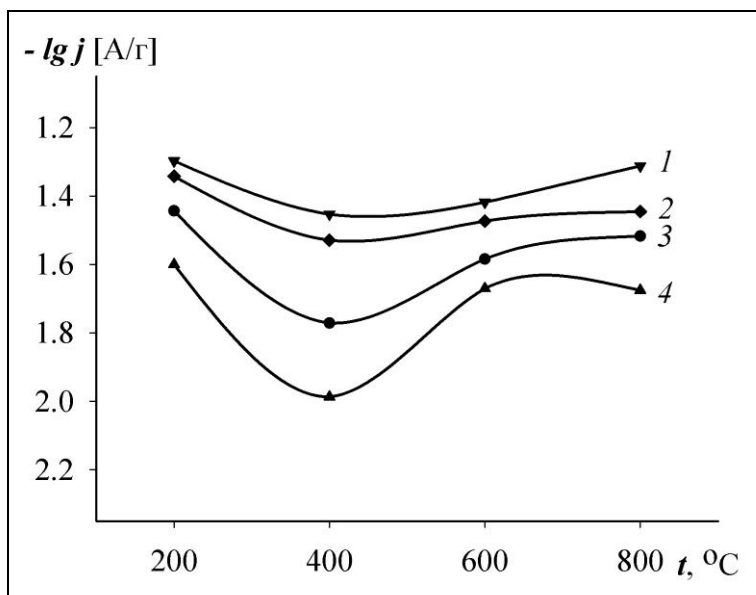


Рис.5.7. Залежність швидкості електровідновлення кисню на каталізаторах (продуктах піролізу піразоловмісних комплексів міді на СІТ-1 при потенціалі $E = -0,15$ В у 1М КОН при 20°C . Каталізатори: 1- {**K16** + СІТ-1}, 2- {**K17** + СІТ-1}, 3- {**K15** + СІТ-1}, 4- {**K20** + СІТ-1}.

Далі активність починає зростати до 800°C внаслідок утворенням активних центрів на поверхні вуглецевого носія, що відповідає максимуму струмовіддачі. Найменш активним є електрокаталізатор, отриманий з комплексу **K20** (рис.5.7, крива 4), в якому була присутня сірка в складі тіоціанатного ліганду.

На рис. 5.8 наведені потенціостатичні поляризаційні криві каталізаторів, отриманих при 800°C .

Порівнюючи величини кутів нахилу, можна припустити, що реакція відновлення кисню протікає, для досліджуваних каталізаторів, за механізмом схожим до відомого [233]. Також можна припустити, що електровідновлення кисню протікає по багатостадійному механізму з уповільненим приєднанням першого електрону через стадію утворення пероксиду водню, що характерно для активованого вугілля [234]. Для електрокаталізаторів, отриманих на основі комплексів Cu(II) з диметилпіразолом, більш активним є каталізатор на основі моноядерного комплексу **K16** (рис.5.8, крива 6), стаціонарна поляризаційна залежність якого зміщена в позитивну сторону по відношенню до вуглецевого носія СІТ-1 на $0,04$ В.

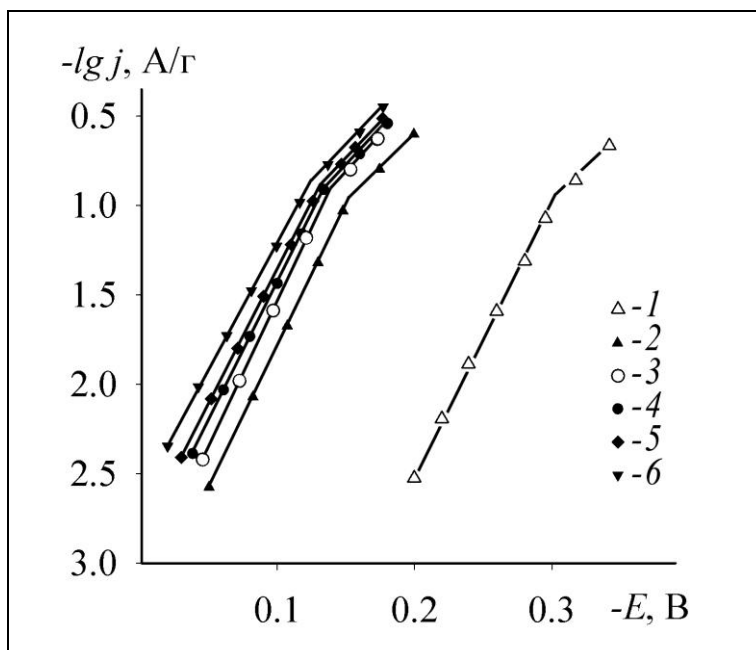


Рис.5.8. Потенціостатичні поляризаційні криві електровідновлення кисню, виміряні в 1М КОН при 20°C на підкладці (1) із гідрофобізованої сажі, СІТ-1 (3), електрокаталізатори отримані при 800°C в середовищі аргону {**K20** + СІТ-1} (2), {**K16** + СІТ-1} (6), {**K17** + СІТ-1} (5), {**K15** + СІТ-1} (4).

Активність електрокаталізаторів, отриманих з комплексів **K17** і **K15** збільшується незначно, що відповідає зміщенню стаціонарної поляризаційної кривої (рис.5.8, криві 5 і 4) приблизно на 10-20 мВ. Активність електрокаталізатора **K20**, в якому присутня сірка (рис.5.8, крива 2) зменшується на 30 мВ по відношенню до кривої підкладки вугілля СІТ-1 (рис.5.8, крива 3).

Отже, порівнюючи отримані залежності швидкості електровідновлення кисню на

каталізаторах, отриманих на основі мідних піразоловмісних комплексів різної ядерності в реакції відновлення кисню, можна зробити висновок, що застосування комплексів для отримання електрокаталізаторів з меншою ядерністю виявилось більш ефективним, ніж використання багатоядерних комплексів.

Оптимальна температура піролізу піразоловмісних комплексів міді (II) становить 800°C. Встановлено, що під час високотемпературного синтезу мідь в таких комплексах на вуглецевому носії в інертній атмосфері відновлюється з утворенням Cu^0 у вигляді мідного дзеркала.

На підставі електрохімічних вимірювань і результатів термічного аналізу можна припустити, що активним центром синтезованих

електрокаталізаторів відновлення молекулярного кисню на основі багатоядерних піразоловмісних координаційних сполук міді з різним вмістом міді в комплексі є металічна мідь, закріплена на поверхні вуглецевого носія СІТ-1.

Присутність сірки у складі комплексу погіршує активність електрокаталізаторів відновлення кисню, через утворення сульфідів міді (І).

Активність, одержаних електрокаталізаторів, має незначне збільшення щодо вуглецевого носія.

Короткі висновки

1. Проведено термічний аналіз комплексів $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{DMPZ})_2$ (**K16**), $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{DMPZ})_2$ (**K17**), $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (**K15**), $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{DMCO})_6$ (**K18**) та $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMFA})_4(\text{OAc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMFA})(\text{NCS})_3(\text{OH})]$ (**K20**). Показано, що усі досліджені комплекси термічно нестійкі, розклад їх починається при температурах 160-200°C. Переважаючими є процеси, що супроводжуються ендотермічними ефектами. Фінальними продуктами розкладу сполук є переважно оксид міді(І) та/чи сульфід міді(І), а також Cu^0 .

2. Досліджено можливість застосування комплексів $\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{DMPZ})_2$ (**K16**), $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{DMPZ})_2$ (**K17**), $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (**K15**), $\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{DMCO})_6$ (**K18**) та $[\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMFA})_4(\text{OAc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})][\text{Cu}_3(\text{DMPZ-H})_3(\text{DMFA})(\text{NCS})_3(\text{OH})]$ (**K20**) різного складу та ядерності як прекурсорів для створення електрокаталізаторів відновлення кисню. Встановлено, що використання моноядерного комплексу (**K16**) з цією метою виявилось більш ефективним, ніж використання багатоядерних комплексів.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено основні закономірності перебігу реакцій комплексоутворення міді з піразолами в умовах традиційного та електрохімічного синтезу і методу окисного розчинення металу. Розроблено методики синтезу поліядерних піразолатних комплексів, за якими одержано 22 нові координаційні сполуки. Одержано серію металомакроциклічних сполук з топологією 18-azaMC-6, 18-azaMC-8 та дефектні 33-azaMC-11. Показано, що перспективним окисником для одержання багатоядерних сполук міді методом окисного розчинення металу можуть виступати солі міді (II).

2. На прикладі систем “мідь-піразол” уперше проведено порівняльний аналіз різних методів синтезу поліядерних комплексів і показано, що:

- зміна методу синтезу в системі “мідь-піразол” призводить до утворення сполук різної ядерності (електросинтез – моноядерна, традиційний метод синтезу – семиядерна, метод окисного розчинення металу – багатоядерна сполуки);
- ядерність сполуки залежить від способу синтезу і є вищою у випадку окисного розчинення металу і меншою у випадку традиційного методу;
- зміна розчинника (ДМФА на ДМСО) не впливає на характер утворення одинадцятиядерної молекулярної топології типу $Cu_{11}L_{10}$ в умовах окисного розчинення міді.

3. Методом рентгеноструктурного аналізу встановлено будову 22 координаційних сполук. Показано, що:

- основними конструкційними блоками при формуванні багатоядерних сполук є трикутники з топологією 9-азаметалокраун-3 $Cu_3L_3(\mu_3-OH)$ або дефектні мотиви складу Cu_3L_2 .
- у структурі восьмиядерного комплексу **K21** проявляється рідкісний спосіб координації ціанатної групи – тетрадентатно-містковий (μ_4-NCO).

- одинадцятиядерні комплекси **K15** та **K18** можуть слугувати конструкційними блоками для отримання координаційних полімерів.
4. Введені в 4-те положення диметилпіразолу замісники із донорними атомами кисню (ацетатна або пропіонатна групи) беруть участь у координації до йонів металів та утворенні сполук полімерної будови.
 5. Магнітна поведінка багатоядерних сполук свідчить про наявність антиферромагнітної обмінної взаємодії, опосередкованої піразольними містками між атомами металу. Для триядерних комплексів типу 9-azaMC-3 магнітна поведінка у діапазоні температур (100-295 K) свідчить про антиферромагнітний обмін, а при пониженні температури спостерігається значний вплив антисиметричного обміну.
 6. Досліджено термічну поведінку синтезованих комплексів різного складу та будови. Показано, що продукти їх розкладу можуть бути використані як прекурсори для отримання каталізаторів в реакції електрохімічного відновлення кисню, яка перебігає у повітряних електродах хімічних джерел струму.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Eicher T., Hauptmann S., Thieme G., Stuttgart V. The chemistry of Heterocycles. Structure, Reactions and Applications // New York 1995. –P. 504.
2. Elguero J. Pyrazoles / J. Elguero, A.R. Katrizky, C.W. Rees, E.F.R. Scriver // Comprehensive heterocyclic chemistry.– Elsevier Vol.5., 1996.
3. Guiheneuf G. Hydrogen-bonding acidity and basicity of N-unsubstituted pyrazoles. / G. Guiheneuf, K. Sraidi, R. Claramunt, J Elguero. // Compt. Rend. Acad. Sci. S. II.–1987.–Vol.305,№7.–P.567-569.
4. Куркчи Г.А. Водородные связи диазолов. Спектроскопическое исследование / Г.А. Куркчи, А.Б. Иогансен // Ж. Физ. Хим.–1991.– С.1240-1248.
5. Smith J.A.S. Intermolecular triple proton and deuteron transfer in crystalline 3,5-dimethylpyrazole studied by NMR, NQR, and X-ray methods / J.A.S. Smith, B. Wehrle, J Elguero [et al.] // J.Am.Chem.Soc.–1989.–Vol. 111.– P.7304-7312.
6. Llamas-Saiz A.L. The search for proton mobility in solid pyrazoles: molecular and crystal structure of 3(5)-phenyl-4-bromo-5(3)-methylpyrazole / A.L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, J. Elguero [et. al.] // J. of Mol. Struct.– 1999.–Vol.484.–P.197-205.
7. Jacimovic Z.K. Transition metal complexes with pyrazole-derived ligands. X. $[Zn(CH_3COO)_2L_2] \cdot 2MeOH$ (L = 3-amino-5-phenylpyrazole) / Z.K. Jacimovic, Z.D. Tomic, G.A. Bogdanovic [et. al.] // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. – 1999. – Vol. 55. – P. 1769-1771.
8. Jacimovic Z.K. Crystal structure of dichloro-bis(3(5)-amino-5(3)-methylpyrazole)zinc(II), $ZnCl_2N_6C_8H_{14}$ / Z.K. Jacimovic, B.V. Prelesnik, G.A. Bogdanovic [et. al.] // Z. Kristallogr.-New Crystal Structures. – 1998. – Vol. 213. – P. 35.
9. Libertini E. The synthesis of $[HB]3,5-(Bu^tph)_2pz_3]^-$ ($Bu^tph = p-C_6H_4Bu^t$), a

- new tris(pyrazolyl)hydroborato ligand: the crystal and molecular structure of $Tl\{\eta_3\text{-HB}[3,5\text{-}(\text{Bu}^t\text{ph})_2\text{pz}]_3\}$ / E. Libertini, Y. Keum, G.Parkin // *Polyhedron*. – 1993. – Vol. 12. – P. 2539-2542.
10. Xiaoming Liu. 3{5}-tert-Butylpyrazole is a ditopic receptor for zinc(II) halides / L. Xiaoming, C.A. Kilner, M.A. Halcrow // *Chem.Commun.* – 2002. – Vol. 46, №7. – P. 704-705.
 11. Jacimovic Z.K. Transition metal complexes with pyrazole-based ligands. Reactions of zinc(II) and mercury(II) thiocyanate with 4-acetyl-3-amino-5-methylpyrazole / Z.K. Jacimovic, G.A. Bogdanovic, B. Hollo [et. Al.] // *J.Serb.Chem.Soc.* – 2009. – Vol. 74, №11. – P. 1259-1271.
 12. Sun Y.-J. Synthesis, Crystal Structure and Properties of Novel Zinc(II) and Cobalt(II) Chain Complexes with 3,5-dimethylpyrazole and Thiocyanate / Y.-J. Sun, P. Cheng, S.-P. Yan // *J.Coord.Chem.* – 2002. – 55. – P. 363-372.
 13. Verweij P.D. Pseudo-tetrahedral coordination compounds of cobalt, zinc, nickel and iron halides with 3(5)-methyl-5(3)-phenylpyrazole. The crystal and molecular structures of dichlorobis(3-methyl-5-phenylpyrazole)cobalt(II) and dibromobis(3-methyl-5-phenylpyrazole)zinc(II) / P.D.Verweij, F.J. Rietmeijer, R.A.G. De Graaff [et al.] // *Inorg.Chim.Acta.* – 1989. – Vol. 163. – P. 223-230.
 14. Shaw J.L. Synthesis and characterization of a series of diphenyldipyrzolylmethane complexes with zinc(II) / J.L. Shaw, K.P. Gwaltney, N. Keer // *Inorg.Chim.Acta.* – 2009. – Vol. 362, – P. 2396-2401.
 15. Амельченкова Е. В. Синтетическое моделирование активной части природных металлоферментов триметилацетатными комплексами цинка / Е. В. Амельченкова, Т. О. Денисова, С. Е. Нефедов // *Журнал неорганической химии.* – 2006. – Т. 51, N8. – С. 1304-1348.
 16. Vitze H. Dinitratotetrapyrzolezinc(II) / H. Vitze, H.-W. Lerner, M. Bolte // *Acta Crystallogr., Sect.E.* – 2006. – Vol 62. – P. 2299-2300.
 17. Bieller S. Transition metal complexes with pyrazole derivatives as ligands / S.Bieller, A.Haghiri, M.Bolte [et al.] // *Inorg.Chim.Acta.* – 2006. – Vol. 359.

- P. 1559-1572.
18. Renard S.L. Homoleptic Zinc(II) Complexes with First and Second Coordination Shells of 5-tert-Butylpyrazole / S.L. Renard, I. Sylvestre, S.A. Barrett [et al.] // *Inorg.Chem.* – 2006.–Vol. 45. – P. 8711-8718.
 19. Агре В. М. Кристаллическая и молекулярная структура дихлор-бис-(1Н-3,5-диэтил-4-метилпиразол- N^2)Co(II) / В. М. Агре, И. А. Крол, В. К. Трунов [и др.] // *Координационная химия.* – 1978.–Т. 4. – С. 1603-1607.
 20. Сафронова Л. А. Синтез и исследование структуры комплексного соединения Co(II) с 3,5-диметилпиразолом / Л. А. Сафронова, Н. Т. Комягин, А. И. Яновски [и др.] // *Координационная химия.* – 1987. – Vol. 13. – P. 1407-1409.
 21. Oki A.R. High-spin four and six-coordinate cobalt (II) complexes with 3,5-dimethyl pyrazole / A. R. Oki, J. Sanchez, S. Hamilton [et al.] // *J.Coord.Chem.* – 1995. – Vol. 36. – P. 63-69.
 22. Крол И. А. Рентгеноструктурное исследование кристаллов бис-(1Н-3,5-диэтил-4-метилпиразол- N^2)-ди-(нитрато-О,О)Co(II) / И. А. Крол, В. М. Агре, В. К. Трунов [и др.] // *Координационная химия.* – 1979. – Т. 5. – С. 1575-1576.
 23. Tanase S. Synthesis and Structural Studies of Two New Base Adducts of Bis(2,4-pentanedionato)cobalt(II) / S. Tanase, E. Bouwman, J. Reedijk [et al.] // *Eur.J.Inorg.Chem.* – 2004. – P. 1963-1969.
 24. Bencini A. Electron spin resonance spectra of low-symmetry high-spin cobalt(II) complexes. Tetragonal-octahedral dichlorotetrakis(pyridine) and dichlorotetrakis(pyrazole)cobalt(II) / A. Bencini, C. Benelli, D. Gatteschi [et al.] // *Inorg.Chem.* – 1980.–Vol. 19. – P. 1301-1304.
 25. Chen X.-F. Bis(3,5-dimethylpyrazole- N^2)bis(thiocyanato- N)cobalt(II) monohydrate / X.-F. Chen, S.-H. Liu, X.-Z. You [et al.] // *Acta Crystallogr., Sect.C (Cr.Str.Comm).* – 1999. – Vol. 55. – P. 22-24.
 26. Egan J.W. *trans*-Tetrakis (3-tert-butyl-5-methylpyrazole) bis(tetrafluoroborato) cobalt(II), a complex with two coordinated

- tetrafluoroborate anions / J.W. Egan, K.H. Theopold // *Acta Crystallogr., Sect.C (Cr.Str.Comm.)*. – 1990. – Vol. 46. – P. 1013-1015.
27. Hvastijova M. Cyanamidonitrate-cobalt(II) complexes of pyrazole and imidazole ligands.: X-ray structure of $[\text{Co}(\text{NO}_2\text{NCN})_2(\text{pyrazole})_4]$ and $[\text{Co}(2\text{-methylimidazole})_4](\text{NO}_2\text{NCN})_2$ / M.Hvastijova, R.Boca, J.Kohout [et al.] // *Inorg.Chim.Acta*. – 2003. – Vol. 343. – P. 217-223.
28. Matthews H.R. Electrophilic substitution of metal-coordinated pyrazole: nitration, sulfonation and bromination of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{pyzH})]^{3+}$ (pyzH = pyrazole) / H.R.Matthews, L.C.Bucke, A.G.Blackman // *Inorg.Chim.Acta*. – 1998. – Vol. 277. – P. 89-97.
29. Leovac V.M. Transition metal complexes with pyrazole based ligands. Part 27. Structural and thermal characterization of cobalt(II) halide and pseudohalide complexes with 4-acetyl-3-amino-5-methylpyrazole / V.M.Leovac, Z.D.Tomic, K.M.Szecsényi [et al.] // *J.Serb.Chem.Soc.* – 2007. – Vol. 72. – P. 1281-1293.
30. Денисова Т. О. Синтез и строение электронодефицитных биядерных триметилацетатных комплексов $\text{Co}(\text{II})$ с 3,5-диметилпиразолом – структурных аналогов активной части металлоферментов / Т. О. Денисова, З. В. Доброхотова, В. Н. Икорский [и др.] // *Журнал неорганической химии*. – 2006. – Т. 51, №9. – С. 1454-1495.
31. Ningfeng Z. Syntheses and crystal structures of 3-tert-butyl-4-cyano pyrazole and its complexes with cobalt(II), manganese(II), and copper(II) / Z. Ningfeng, M.J. Van Stipdonk, D.M. Eichhorn // *Polyhedron*. – 2007.– Vol. 26. – P. 2449-2454.
32. Winpenny R., Dearden A., Parsons S., Messenger D. // Private Communication to CSD, 2005.
33. Takahashi P.M. Self-assembly of metallosupramolecules directed by $(\text{N}-\text{H})_2\text{SCN}-\text{M}$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}$), $\text{C}-\text{H}\dots\pi$ and $\pi-\pi$ synthons / P.M. Takahashi, L.P. Melo, R.C.G. Frem [et al.] // *J.Mol.Struct.* – 2006. – Vol. 783. – P. 161-167.
34. Li Q. Syntheses, Properties and Crystal Structures of One-dimensional

- Transition Metal-Azide Coordination Polymers *via* Hydrogen Bonds / Q. Li, L. Zhang, F. Peng [et al.] // *Pol.J.Chem.* – 2005. – Vol. 79. – P. 1389-1399.
35. Dittmar H. Crystal structure of tetrakis(3-methylpyrazole)iron(II) sulphate, $C_{16}H_{24}FeN_8O_4S$ / H. Dittmar, K. Bohn, N. Walker / *Z.Kristallogr.-New Cryst.Struct.* – 2000. – Vol. 215. – P. 189.
 36. Chen J. Syntheses and characterization of tetrakis(5-tert-butylpyrazole) Fe(II) and Mn(II) complexes. Molecular structure of $Fe(Pz^{t-Bu})_4(OTF)_2$ / J. Chen, L.K. Woo // *Polyhedron.* – 1999. – Vol. 18. – P.825-830.
 37. Cotton S. A. Syntheses and structures of iron(III) complexes of simple N-donor ligands / S.A. Cotton, V. Franckevicius, J. Fawcett // *Polyhedron.* – 2002. – Vol. 21. – P. 2055-2061.
 38. O. Graziani, Ph.D. Thesis, Université de Rennes 1, Rennes, 2001.
 39. Graziani O. An unexpected deboronation of $[^tBuB(3-^tBuC_3H_2N_2)_3]^-$ in a reaction with iron(II) chloride, and the X-ray crystal structure of $trans-FeCl_2(^tBuC_3H_3N_2)_4$ / O. Graziani, L. Toupet, J.-R. Hamon [et al.] // *Inorg.Chim.Acta.* – 2002. – Vol. 341. – P. 127-131.
 40. Lumme P., Mutikainen I., Lindell E. // 7th Eur. Crystallographic Meet., Jerusalem, Israel, 1982. P. 148.
 41. Reedijk J. Pyrazoles and imidazoles as ligands. XIV. Crystal and molecular structure of dibromotetrakis(5-methylpyrazole)manganese(II), $Mn(C_4H_6N_2)_4Br_2$ / J. Reedijk, B.A. Stork-Blaisse, G.C. Verschoor // *Inorg.Chem.* – 1971. – Vol. 10. – P. 2594-2599.
 42. Goher M.A.S. Synthesis, crystal structure, spectroscopic and thermal investigation of *trans*-diazido-tetrakis(pyrazole)manganese(II) and *trans*-diaquadiazidobis(3,4-dimethylpyridine)manganese(II) / M.A.S. Goher, F.A. Mautner, M.A.M. Abu-Youssef // *Transition Met.Chem.* – 1999. – Vol. 24. – P. 29-34.
 43. Lumme P. X-ray Structure of *Trans*-tetrakis(pyrazole)bisisothiocyanatomanganese(II) and its Magnetic, Spectral and Thermal Properties / P. Lumme, E. Lindell, I. Mutikainen // *Inorg.*

- Chim.Acta. – 1983. – Vol. 71. – P. 211-226.
44. Lumme P., Lindell E. Eur.Cryst.Meeting. – 1985. – Vol. 9. – P. 201.
 45. Lumme P.O. *trans*-Hexakis(pyrazole)manganese(II) bisperchlorate (1) and *trans*-dichlorotetrakis(pyrazole)manganese(II) (2) / P.O. Lumme, E. Lindell, I. Mutikainen // Acta Crystallogr., Sect.C (Cr.Str.Comm.) – 1988. – Vol.44. – P. 967-970.
 46. Kunz K. Dichloro-tetrakis(pyrazole)-manganese / K. Kunz, H.-W. Lerner, M. Bolte // Private Communication, Contribution from Institut für Anorganische Chemie. –2005.
 47. Arroyo M. Fac-Acetato-bis(pyrazole) complexes: A systematic study on intra- and intermolecular hydrogen bonds / M. Arroyo, M.T. Garcia-de-Prada, C. Garcia-Martin [et al.] // J.Organomet.Chem. – 2009. – Vol. 694. – P. 3190-3199.
 48. Nieto S. Pyrazole Complexes as Anion Receptors: Effects of Changing the Metal, the Pyrazole Substitution Pattern, and the Number of Pyrazole Ligands / S. Nieto, J. Perez, L. Riera [et al.] // Inorg.Chem. – 2007. – Vol. 46. – P. 3407-3418.
 49. Li Q. Syntheses, Properties and Crystal Structures of One-dimensional Transition Metal-Azide Coordination Polymers *via* Hydrogen Bonds / Q. Li, L. Zhang, F. Peng [et al.] // Pol.J.Chem. – 2005. – Vol. 79. – P. 1389.
 50. Choi D. H. Methylpyrazole-Capped Two-Dimensional Supramolecular M(II) (M = Mn, Ni, Co) Assemblies Constructed by Covalent and Noncovalent Interactions: Uncommon Coordination Modes of Methylpyrazoles and Magnetic Properties / Choi D. H., J. H. Yoon, J. H. Lim [et al.] // Inorg.Chem. – 2006. – Vol. 45. – P. 5947-5952.
 51. Arroyo M. Pyrazolylamidino- and Bis(pyrazole)manganese(I) Complexes / M. Arroyo, A. Lopez-Sanvicente, D. Miguel [et al.] // Eur.J.Inorg.Chem. – 2005. – Vol. 2005. – P. 4430-4437.
 52. Nelana S. M. Ethylene polymerization catalyzed by substituted pyrazole nickel complexes / S. M. Nelana, J. Darkwa, I. A. Guzei [et al.] //

- J.Organomet.Chem. – 2004. – Vol. 689. – P. 1835-1842.
53. ten Hoedt R.W.M. Structure of hexakis(pyrazole)nickel(II) bis(tetrafluoroborate), $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6](\text{BF}_4)_2$ / R.W.M.ten Hoedt, W.L.Driessen, G.C.Verschoor // Acta Crystallogr., Sect.C (Cr.Str.Comm.) – 1983. – Vol. 39. – P.71-72.
 54. Mighell A.D. The crystal and molecular structure of dibromotetrapyrazolenickel(II), $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_4\text{Br}_2$ / A.D. Mighell, C.W. Reimann, A. Santoro // Acta Crystallogr., Sect.B. – 1969. – Vol. 25. – P. 595-599.
 55. Крол И. А. Кристаллическая и молекулярная структура *транс*-дихлоротетраakis-(1H-3,5-диэтил-4-метилпиразол- N^2)Ni(II) / И. А. Крол, В. М. Агре, В. К. Трунов [и др.] // Координационная химия. – 1979. – Т. 5. – С. 1569-1574.
 56. Collison D. Single and double quantum transitions in the multi-frequency continuous wave electron paramagnetic resonance (cwEPR) of three six coordinate nickel(II) complexes: $[\text{Ni}(\text{EtL})_2(\text{Me}_5\text{dien})]$ and $[\text{Ni}(5\text{-methylpyrazole})_6]\text{X}_2$, $\text{X} = (\text{ClO}_4)^-$ or $(\text{BF}_4)^-$. The single crystal X-ray structure at room temperature of $[\text{Ni}(5\text{-methylpyrazole})_6](\text{ClO}_4)_2$ / D. Collison, M. Helliwell, V.M. Jones [et al.] // J.Chem.Soc., Faraday Trans., – 1998. – Vol. 94. – P. 3019-3025.
 57. Sun Y.-J. The comparison of structure and bond between $[\text{Ni}(\text{pz}^{\text{ph}})_4(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Ni}(\text{pz}^{\text{but}})_4(\text{NCS})_2]$ / Y.-J. Sun, X.-Y. Chen, P. Cheng [et al.] // J.Mol.Struct. – 2002. – Vol. 613. – P.167-173.
 58. Крол И. А. Кристаллическая и молекулярная структура бис-(1H-3,5-диэтил-4-метилпиразол- N^2)ди(нитрато-О,О)Ni(II) / И. А. Крол В. М. Агре, В. К. Трунов [и др.] // Координационная химия. – 1979. – Т. 5. – С. 126-132.
 59. Reimann C.W. The crystal and molecular structure of hexapyrazolenickel(II) nitrate, $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6(\text{NO}_3)_2$ / C.W. Reimann, A. Santoro, A.D. Mighell // Acta Crystallogr., Sect.B. – 1970. – Vol. 26. – P. 521-526.

60. Malecka M. *trans*-Diaquatetrakis(3,5-dimethylpyrazole-N₂)nickel(II) dichloride / M. Malecka, A. Rybarczyk-Pirek, T.A. Olszak [et al.] // *Acta Crystallogr., Sect.C (Cr.Str.Comm.)*. – 2001. – Vol. 57. –P. 513-514.
61. Chen X. Ni(PZ^{Bu-t})₄(N₃)₂ – a Versatile Precursor as Ligand for the Design of the Heteropolymetallic Systems / X. Chen, J.-Y. Du, H.-Q. Shi // *Pol.J.Chem.* – 2000. – Vol. 74. – P. 889-892.
62. Zhang C. Structural Influence of Hydrogen Bonding and π -Stacking in *trans*-Diazido-tetrakis(pyrazole)nickel(II) and *trans*-Diazido-tetrakis(3-methylpyrazole)nickel(II) / C. Zhang, C. Janiak, H. Brombacher // *Z.Naturforsch.,Teil B*. – 2001. – Vol. 56. –P. 1205-1208.
63. Doring M. The thermal degradation of imidazole and pyrazole adducts of metal acetates / M. Doring, W. Ludwig, H. Gorls // *J.Thermal Analysis*. – 1994. – Vol.42. – P. 443-459.
64. Chen H. *trans*-Diacetonitriletetrakis(1H-pyrazole-N₂)nickel(II) dinitrate / C.-H. Chen, C.-C. Hsieh, H.M. Lee, Y.-C. Horng // *Acta Crystallogr., Sect.E (Structure Rep.Online)*. – 2009. – Vol. 65. – P. m1680.
65. Hsieh C.-C. Effects of the Counteranion on the Pyrazole-Nitrile Coupling Reaction Mediated by Nickel(II) Ions / C.-C. Hsieh, C.-J. Lee, Y.-C. Horng // *Organic Letters*. – 2009. – Vol. 28. – P. 4923-4928.
66. van Albada G. A. 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 / G. A. van Albada, M. G. van der Horst, I. Mutikainen [et al.] // *Inorg.Chim.Acta* – 2008. – Vol. 361. – P. 3380-3387.
67. Shaw J.L. Synthesis and Characterization of a Series of (Diphenyldipyrazolylmethane)copper Complexes as Possible Precursors to Type I Blue Copper Protein Active Site Models / J.L. Shaw, T.B. Cardon, G.A. Lorigan [et al.] // *Eur.J.Inorg.Chem.* – 2004. – P. 1073-1080.
68. Barszcz B. Synthesis of new pyrazole-containing binuclear and mononuclear Cu(II) complexes: crystal structure, EPR, magnetic and spectroscopic

- properties / B.Barszcz, T.Głowiak, J.Jeziarska [et al.] // *Polyhedron*. – 2004. – Vol. 23. – P. 1309-1316.
69. Mighell A. Neutron diffraction structure determination of dichlorotetrapyrazolecopper(II), $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_4\text{Cl}_2$ / A.Mighell, A.Santoro, E.Prince [et al.] // *Acta Crystallogr., Sect.B*. – 1975. – Vol. 31. –P. 2479-2482.
70. H. E. Swanson, H. F. McMurdie, M. C. Morris, E. H. Evans // N.B.S.(U.S.), Monograph. – 1970. – Vol. 8. – P. 23.
71. Casellato U. Redetermination of the crystal structure of dichlorotetrakis(pyrazole-N₂)copper(II), $(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_4\text{CuCl}_2$ / U. Casellato, R. Ettore, R. Graziani // *Z.Kristallogr.-New Crystal Structures*. – 2000. – Vol. 215. – P. 287.
72. Mills A. M., Flinzner K., Stassen A.F. Private Communication, 2002.
73. Sun Y.-J. Synthesis, crystal structure and properties of copper(II) complexes with different axial ligands and substituted pyrazoles / Y.-J. Sun, P. Cheng, S.-P. Yan [et al.] // *J.Mol.Struct.* – 2001. – Vol. 597. – P. 191-198.
74. Liu X. Reactions of Copper(II) Salts with 3{5}-tert-Butylpyrazole: Double-Cubane Complexes with Bound Exogenous Anions, and a Novel Pyrazole Coordination Mode / X. Liu, J.A. McAllister, M.P. de Miranda [et al.] // *Chemistry-A European Journal*. – 2004. – Vol. 10. – P. 1827-1837.
75. Chen X.-Y. Molecular and Low-dimensional Coordination Compounds of Copper(II) and 3,5-Dimethylpyrazole - Synthesis, Crystal Structure, and Properties / X.-Y. Chen, W.-Z. Shen, P. Cheng [et al.] // *Z.Anorg.Allg.Chem.* – 2003. – Vol. 629. – P. 697-702.
76. Первухина Н. В. Кристаллическая структура моноакватетра-(3,5-диметилпиразола)Cu(II)перхлората $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_2$ / Н. В. Первухина, Л. Г. Лавренова // *Журнал структурной химии*. – 1986. Т. 27, N3. С. 110-114.
77. Kapon M. Space-group changes-revised structures of seven compounds / M. Kapon, G.M. Reisner // *Acta Crystallogr., Sect.C (Cr.Str.Comm.)*. – 1990. –

Vol. 46. – P. 349-350.

78. Costa-Filho A. J. Crystal Structures and Magnetic Properties of $\text{CuX}_2(\text{pdmp})_2$ Complexes ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) / A. J. Costa-Filho, C. E. Munte, C. Barberato [et al.] // *Inorg.Chem.* – 1999. – Vol. 38. – P. 4413-4421.
79. Murray H.H. Syntheses and x-ray structures of group 11 pyrazole and pyrazolate complexes. X-ray crystal structures of bis(3,5-diphenylpyrazole)copper(II) dibromide, tris(μ -3,5-diphenylpyrazolato-N,N')trisilver(I)-2-tetrahydrofuran, tris(μ -3,5-diphenylpyrazolato-N,N')trigold(I), and hexakis(μ -3,5-diphenylpyrazolato-N,N')hexagold(I) / H.H. Murray, R.G. Raptis, J.P. Fackler Jr. // *Inorg.Chem.* – 1988. – Vol. 27. – P. 26-33.
80. Liu X.-M. Two complexes of CuBr_2 with 5-*tert*-butylpyrazole / X.-M. Liu, C.A.Kilner, M.Thornton-Pett [et al.] // *Acta Crystallogr., Sect.C (Cr.Str.Comm.)*. – 2001. – Vol. 57. – P. 1253-1254.
81. Diaz J.G. Bis(cyanamidonitrato- κN) [tris(3,5-dimethylpyrazole) copper(II) / J.G. Diaz, J. Kozisek, V. Langer // *Acta Crystallogr., Sect.E (Structure Rep.Online)*. – 2003. – Vol.59. – P. m241–m243.
82. Shaw J. L. Synthesis and Characterization of a Series of (Diphenyldipyrazolylmethane)copper Complexes as Possible Precursors to Type I Blue Copper Protein Active Site Models / J. L. Shaw, T. B. Cardon, G. A. Lorigan [et al.] // *Eur.J.Inorg.Chem.* – 2004. – P. 1073-1080.
83. Otieno T. A. Copper(II)-pyrazole complex cation with 3 imposed symmetry / T.Otieno, J.R.Blanton, M.J.Hatfield [et al.] // *Acta Crystallogr., Sect.C (Cr.Str.Comm.)*. – 2002. – Vol. 58. – P. m182-m185.
84. Ying-Ji Sun, Bin Zhao, Wei Shi [et al.] // *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem.J.Chin.Uni.)*. – 2001. – Vol. 22. – P. 29.
85. Hergold-Brundic A. Metal complexes with pyrazole-derived ligands Part I. Synthesis and crystal structures of 3-amino-4-acetyl-5-methylpyrazole (L) and of the tetrahedral complexes $\text{ZnL}_2(\text{NO}_3)_2$ and ML_2Cl_2 ($\text{M}=\text{Cu(II)}, \text{Hg(II)}$) / A. Hergold-Brundic, B. Kaitner, B.Kamenar [et al.] //

- Inorg.Chim.Acta, – 1991. – Vol. 188. – P. 151-158.
86. Wisniewski M. Copper(II) Methylpyrazole Complexes / M. Wisniewski, T. Glowiak // Pol.J.Chem. – 2000. – Vol. 74. – P. 1023.
87. Kogane T. Structures and Spectral Properties of Some Bis(carboxylato)copper(II)-Pyrazole Complexes. I. Preparation of Bis(trifluoroacetato)tetrakis(pyrazole)copper(II) / T.Kogane, K.Harada, M.Umehara [et al.] // Bull.Chem.Soc.Jpn. – 1992. – Vol. 65. – P. 2638-2642.
88. Sakai K. Synthesis, Crystal Structure, and Solution Properties of a Hexacopper(II) Complex with Bridging Hydroxides, Pyrazolates, and Nitrates / K.Sakai, Y.Yamada, T.Tsubomura [et al.] // Inorg.Chem. – 1996. – Vol. 35. – P. 542-544,
89. Phung N.D. Stéréochimie du Ni(II) et du Cu(II) dans les sulfates et fluoroberyllates complexes d'imidazole et de pyrazole / N.D.Phung, J.-C.Tedenac, M.Maurin // J.Inorg.Nucl.Chem. – 1976. – Vol. 38. – P. 2316-2317.
90. Chou C.-C. The first stereochemically nonrigid monomeric two-coordinate copper(I) complexes with homoleptic and heteroleptic “N₂” donor set / C.-C. Chou, Hsueh-Ju Liu, Chan-Cheng Su // Dalton Transactions. – 2008. – P. 3358-3362.
91. Sarma R. A mixed carboxylate polymer as an intermediate during synthesis of mononuclear bis 3,5-dimethylpyrazole copper(II) benzoates / R.Sarma, J.B.Baruah // J.Coord.Chem. – 2008. – Vol. 61. – P. 3329-3335.
92. Dapporto P., Mani F. // J.Chem.Res. – 1979. – Vol. 374. – P. 4201.
93. Wen-Li Jia, Liang-Fu Tang, Jian-Fang Chai, Zhi-Hong Wang, Ji-Tao Wang // Huaxue Xuebao(Acta Chim.Sinica)(Chin.). – 2001. – Vol. 59. – P. 201.
94. Denisova T. O. Synthesis and structure of the binuclear and mononuclear complexes $\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)_2(\mu\text{-OOCBut})_2(\text{Hdmpz})_4[\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]_{22}\text{THF}$ and $\text{Co}(\text{Hdmpz})_2(\text{MeCN})_2(\text{OH}_2)_2[\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]_2\cdot\text{THF}$ (Hdmpz = 3,5-dimethylpyrazole) / T. O. Denisova, S. E. Nefedov // Mendeleev Commun. – 2003. – P. 161-162.

95. Денисова Т. О., Нефедов С. Е. // *Izv.Akad.Nauk SSSR,Ser.Khim.* – 2003 – С. 252.
96. Денисова Т. О. Окисление атомов кобальта, сопровождающееся образованием гидроксомостиков в биядерных комплексах – аналогах активной части металлоферментов. Синтез и строение комплекса $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-OOC}\text{C}\text{Bu}^t)_2(\text{PirH})_4][\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]_2(\text{thf})_2$ (Pir = 3,5-диметилпиразол) / Т. О. Денисова, О. П. Фиалковский, С. Е. Нефедов // *Изв.Акад.Наук СССР,Сер.Хим.* – 2003. – N7. – С. 1551-1554.
97. Jansen J. C., H.van Koningsveld // *Cryst.Struct.Comm.* – 1976. – Vol. 5. – P. 441.
98. Cornelis G. van Kralingen. Dimeric fluoro-bridged five-co-ordinate cobalt(II)-pyrazole complexes; the X-ray structure of μ -difluoro-hexakis-(3,5-dimethylpyrazole)-dicobalt(II) tetrafluoroborate / Cornelis G. van Kralingen, J.Reedijk // *J.Chem.Soc., Chem.Comm.* – 1976. – P. 533a-533a.
99. Denisova T. O. Synthesis and structure of the binuclear and mononuclear complexes $\text{Co}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-OOC}\text{B}\text{u}\text{t})_2(\text{Hdmpz})_4[\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]_2 \cdot 2 \text{ THF}$ and $\text{Co}(\text{Hdmpz})_2(\text{MeCN})_2(\text{OH}_2)_2[\text{OS}(\text{O})_2\text{CF}_3]_2 \cdot \text{THF}$ (Hdmpz = 3,5-dimethylpyrazole) / Т. О. Denisova, S. E. Nefedov // *Mendeleev Commun.* – 2003. – Vol. 13. – P 161-162.
100. Денисова Т. О. Синтез, строение и протонирование необычного электронодефицитного комплекса $\text{Co}_2(\mu\text{-Pir})_2(\text{OOC}\text{C}\text{Me}_3)_2$ (Pir = 3,5-диметилпиразол), содержащего мостиковые пиразолатные лиганды / Т. О. Денисова, С. Е. Нефедов // *Изв.Акад.Наук СССР, Сер.Хим.* – 2003. – N3. – С. 739-741.
101. Denisova T. O. Copper(II) Trimethylacetate Complexes with 3,5-Dimethylpyrazole / Т. О. Denisova, E. V. Amel'chenkova, I. V. Pruss // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* – 2006. – Vol. 51, N.7. – P.1020-1064.
102. Денисова Т. О. Реакции девятиядерного триметилацетатного комплекса

- никеля(II) с 3,5-диметилпиразолом. Синтез и строение биядерных комплексов $\text{Ni}_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_2(\mu\text{-OH})_2(\text{OOCMe}_3)_2(\text{PirH})_4$, $\text{Ni}_2(\mu\text{-OOCMe}_3)_4(\text{PirH})_2$ и моноядерного комплекса $\text{Ni}(\eta^2\text{-OOCMe}_3)_2(\text{PirH})_2\cdot\text{PirH}$, где PirH = 3,5-диметилпиразол / Т. О. Денисова, Г. Г. Александров, О. П. Фиалковский [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2003. – Т. 48, N9. – С. 1476-1485.
103. Denisova T.O. Copper (II) Trimethylacetate Complexes with 3,5-Dimethylpyrazole / T.O. Denisova, E.V. Amel'chenkova, I.V. Pruss [et al.] // Zh.Neorg.Khim. – 2006. – Vol. 51. – P. 1098-1142.
104. Deka K. Nitrogen–oxygen bond formation during oxidative reactions of copper(II)benzoate complexes having 3,5-dimethylpyrazole / K.Deka, R.J.Sarma, J.B.Baruah // Inorg.Chem.Comm. – 2006. – Vol. 9. – P. 931-934.
105. Hoedt R. W. M. Synthesis, structure and magnetism of di- μ -fluorobis-(3,5-dimethylpyrazole)tetrakis(5methylpyrazole)dicopper(II)bis(tetrafluoroborate) / R. W. M. ten Hoedt, J. Reedijk, G. C. Verschoor // Rec.Trav.Chim.Pays-Bas(Rec.J.R.Neth.Chem.Soc.). – 1981. – Vol. 100. – P. 400.
106. Rietmeijer F.J. Synthesis, structure, and magnetic properties of fluoride-bridged copper(II) dimers. Crystal and molecular structures of bis(.mu.-fluoro)bis[tris(3,4,5-trimethylpyrazole-N2)copper(II)] bis(tetrafluoroborate) and bis(.mu.-fluoro)bis[(5-methylpyrazole-N2)bis(3,5-dimethylpyrazole-N2)copper(II)] bis(tetrafluoroborate) / F.J. Rietmeijer, R.A.G. de Graaff, J. Reedijk // Inorg.Chem. – 1984. – Vol.23. – P. 151-156.
107. Velthuisen W. C. Synthesis, structure, and magnetic properties of a novel difluoro-bridged copper(II) dimer with unusually strong antiferromagnetic couplin / W. C. Velthuisen, J. G. Haasnoot, A. J. Kinneging [et al.] // J.Chem.Soc., Chem.Comm. – 1983. – P. 1366-1368.
108. Agre V. M., Krol I. A., Trunov V. K. // Dokl.Akad.Nauk.SSSR. – 1977. – Vol. 235. – P. 341.
109. Mezei G. Effect of pyrazole-substitution on the structure and nuclearity of Cu(II)-pyrazolato complexes / G. Mezei, R.G. Raptis // Inorg.Chim.Acta. –

2004. – Vol. 357. – P. 3279-3288.
110. Angaroni M.A. Synthesis and characterization of copper(I)-pyrazole complexes. X-Ray crystal structure of $[\text{Cu}(\text{pzH})_2\text{Cl}]_2$ and NMR investigation of the fluxional behaviour of $[\text{Cu}(\text{pzH})_2(\text{CO})\text{Cl}]$ / M.A. Angaroni, G.A. Ardizzioia, T. Beringhelli [et al.] // *J.Organomet.Chem.* – 1989. – Vol. 363. – P. 409-418.
111. Hongshan H. Di- μ -methoxido- $\kappa^4\text{O}:\text{O}$ -bis[bis(3-methyl-5-phenyl-1H-pyrazole- $\kappa\text{N}2$)copper(II)] bis(perchlorate) / Hongshan He, A.G. Sykes // *Acta Crystallogr.,Sect.E (Structure Rep.Online)*. – 2007. – Vol. 63. – P. m2448.
112. Voitekhovich S. V. N-Alkylation of 4-nitro-1,2,3-triazole revisited. Detection and characterization of the N3-ethylation product, 1-ethyl-5-nitro-1,2,3-triazole / S. V. Voitekhovich, P. N. Gaponik, A. S. Lyakhov [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2009. – 50. – P. 2577-2579.
113. Keij F.S. 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 (μ_4 -oxo)hexakis(μ -chloro)tetrakis(3,4-dimethyl-5-phenylpyrazole)tetracopper(II) / F.S. Keij, J.G. Haasnoot, A.J. Oosterling [et al.] // *Inorg.Chim.Acta.* – 1991. – Vol. 181. – P. 185-193.
114. Liu X.-M. Hexa- μ -chloro- μ_4 -oxo-tetrakis{[5-(2,4,6-trimethylphenyl)pyrazole - κN^2]copper(II)} / X.-M. Liu, C.A. Kilner, M.A. Halcrow // *Acta Crystallogr., Sect.C (Cr.Str.Comm.)*. – 2003. – Vol. 59. – P. m100-m102.
115. Stibrany R.T., Potenza J.A. Private Communication, 2007.
116. Murugavel R. Kuppuswamy S., N.Gogoi. // *Adv.Inorg.Biochem.* – 2009. – Vol. 4. – P. 143.
117. Kiskin M.A. New manganese (II) 2d-polymer with deprotonated hydroxytetrazine bridges / M.A. Kiskin, A.A. Sidorov, I.G. Fomina // *Inorg. Chem. Comm.* – 2005. – Vol. 8. – P. 524-528.

118. Li J. Synthesis and structures of two luminescent Zn(II) complexes with pyrazole and carboxylate ligands / J. Li, J.-H. Zhou, Y.-Z. Li [et al.] // *Inorg. Chem. Comm.* – 2004. – Vol. 7. – P. 538-541.
119. Tomic Z.D. Transition metal complexes with pyrazole-derived ligands. XI. $[\text{Zn}(\mu\text{-L})(\text{HL})(\text{OAc})]_2$ (HL is 4-acetyl-3-amino-5-methylpyrazole) / Z.D.Tomic, Z.K.Jacimovic, V.M.Leovac [et al.] // *Acta Crystallogr., Sect.C (Cr.Str.Comm.)*. – 2000. – Vol. 56. – P. 777 – 779.
120. Ehlert M.K. Zinc 3,5-dimethylpyrazolate complexes: synthesis and structural studies. The crystal and molecular structure of $[\text{Zn}_2(\text{dmpz})_4(\text{Hdmpz})_2]$ / M.K. Ehlert, S.J. Rettig, A. Storr // *Can.J.Chem.* – 1990. – Vol. 68. – P. 1494-1498.
121. Singh U.P. Synthesis, structural and luminescence studies of some zinc complexes having pyrazole and carboxylate ligands / U.P. Singh, P. Tyagi, S. Pal // *Inorg.Chim.Acta* – 2009. – Vol. 362. – P. 4403-4408.
122. Sarma R. Solvent induced reactivity of 3,5-dimethylpyrazole towards zinc (II) carboxylates / R. Sarma, D. Kalita, J. B. Baruah // *Dalton Trans.* – 2009. – P. 7428-7436.
123. Li H.-X. Unique formation of two high-nuclearity metallamacrocycles from a mononuclear complex $[\text{Zn}(\text{dmpzdtc})_2]$ (dmpzdtc = 3,5- dimethylpyrazole-1-dithiocarboxylate) *via* CS_2 elimination / H.-X. Li, H.-Z. Wu, W.-H. Zhang [et al.] // *Chem. Commun.* – 2007. – P. 5052-5054.
124. Cingolani A. The competition between acetate and pyrazolate in the formation of polynuclear Zn(II) coordination complexes / A. Cingolani, S. Galli, N. Masciocchi [et al.] // *Dalton Trans.* – 2006. – P. 2479-2486.
125. Bohle D. S. Linear and Bent Oxo-Bridged Dimers of Ruthenium Pyrazole Nitrosyls / D. S .Bohle, E. S. Sagan *Eur.J.Inorg.Chem.* – 2000. – P. 1609-1616.
126. Chong K.S. Neutral pyrazolyl-bridged nickel nitrosyl complexes. Synthesis, structure, and reactivity / K.S.Chong, S.J.Rettig, A.Storr [et al.] // *Can.J.Chem.* – 1979. – Vol.57, N23. – P. 3090-3098.

127. W. L. Driessen, F. Paap, J. Reedijk // *Rec.Trav.Chim.Pays-Bas(Fr.)* (*Rec.J.R.Neth.Chem.Soc.*) – 1995. – Vol.114. – P. 317.
128. Miras H.N. Synthesis and Characterization of Linear Trinuclear Pd, Co, and Pd/Co Pyrazolate Complexes / H.N. Miras, Hong Zhao, R. Herchel Storr [et al.] // *Eur.J.Inorg.Chem.* – 2008. – P. 4745-4755.
129. Singh U.P. Mononuclear cobalt(II) carboxylate complexes: Synthesis, molecular structure and selective oxygenation study / U.P. Singh, V. Aggarwal, A.K. Sharma // *Inorg.Chim.Acta.* – 2007. – Vol. 360. – P.3226-3232.
130. Fan D. Chemical and biological studies of gold(III) complexes with uninegative bidentate N–N ligands / D. Fan, C.-T. Yang, J. D. Ranford, J. J. Vittal // *Dalton Trans.* – 2003. – P. 4749-4753.
131. Guang Y. Dinuclear gold(III) pyrazolato complexes – Synthesis, structural characterization and transformation to their trinuclear gold(I) and gold(I/III) analogues / Guang Y., J.R. Martinez, R.G. Raptis // *Inorg.Chim.Acta.* – 2009. – Vol. 362. – P.1546-1552.
132. Omary M.A. Blue Phosphors of Dinuclear and Mononuclear Copper(I) and Silver(I) Complexes of 3,5-Bis(trifluoromethyl)pyrazolate and the Related Bis(pyrazolyl)borate / M.A. Omary, M.A. Rawashdeh-Omary, H.V.K. Diyabalanage [et al.] // *Inorg.Chem.* – 2003. – Vol. 42. – P.8612-8614.
133. Ardizzoia G.A. Silver(I) Pyrazolates. Synthesis and X-ray and ³¹P-NMR Characterization of Triphenylphosphine Complexes and Their Reactivity toward Heterocumulenes / G.A. Ardizzoia, G.La Monica, A. Maspero [et al.] // *Inorg.Chem.* – 1997. – Vol. 36. – P.2321-2328.
134. Matsushima H. Magnetic properties and crystal structures of bis(μ -pyrazolato)-bridged dicopper(II,II) complexes with 1,10-phenanthroline or 2,2'-bipyridine / H.Matsushima, H.Hamada, K.Watanabe [et al.] // *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* – 1999. – P. 971-978.
135. Ardizzoia G.A. Syntheses, Structures, and Reactivity of Polynuclear Pyrazolato Copper(I) Complexes, Including an ab-Initio XRPD Study of

- [Cu(dmnpz)]₃ (Hdmnpz = 3,5-Dimethyl-4-nitropyrazole) / G.A. Ardizzoia, S. Cenini, G.La Monica [et al.] // *Inorg.Chem.* – 1998. – Vol. 37. – P.4284-4292.
136. Synthesis, X-ray crystal structure, and reactivity of the binuclear copper(I) complex $[\{\text{Cu}(3,5\text{Me}_2\text{-pz})(\text{CNR})\}_2](\text{R} = \text{cyclohexyl}, 3,5\text{Me}_2\text{-pz} = 3,5\text{-dimethylpyrazolate})$ toward RNCO (R = cyclohexyl), PhNCS, COS, and CS₂. N,S Co-ordination of the 3,5-dimethylpyrazolecarbodithioate anion in $[\text{Cu}\{3,5\text{Me}_2\text{-pz-C(S)-S}\}(\text{CNR})_2]$ / G.A. Ardizzoia, M.A. Angaroni, G.La Monica [et al.] // *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* – 1990. – P. 2277-2281.
137. Ardizzoia G.A. Synthesis of poly(3,5-dicarbomethoxypyrazolato)copper and its reactions with carbon monoxide and cyclohexyl isocyanide. Crystal structures of $[\text{Cu}_2(\text{dcmpz})_2(\text{py})_2(\text{CO})]$ and $[\text{Cu}(\text{dcmpz})(\text{RNC})]_2$ (Hdcmpz = 3,5-dicarbomethoxypyrazole, R = cyclohexyl) / G.A. Ardizzoia, E.M. Beccalli, G.La Monica [et al.] // *Inorg.Chem.* – 1992. – Vol. 31. – P.2706-2711.
138. Haddad M. S. Magnetic Properties of Binuclear Copper Complexes with One Hydroxo Bridge / M. S. Haddad, D. N. Hendricson // *Inorganica Chimica Acta.* – 1978. – Vol. 28. – P. L121-L122.
139. Spodine E. Magnetic properties of dinuclear copper(II) complexes with simple pyrazolate bridges / E.Spodine, A.M.Atria, J.Valenzuela [et al.] // *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* – 1999. – P. 3029-3034.
140. Kovacs A. Synthesis under self-controlled reaction conditions: Reaction of tetraamminezinc(II) chloride with 3,5-dimethyl-1-thiocarboxamide pyrazole / A.Kovacs, K.M.Szecsényi, V.M.Leovac [et al.] // *J.Organomet.Chem.* – 2007. – Vol. 692. – P. 2582-2592.
141. Maekawa M. Structure of a trinuclear nickel(II) complex bridged by 3,5-dimethylpyrazolate (3,5-Me₂pz), $[\text{Ni}_3(3,5\text{-Me}_2\text{pz})_4(\text{acac})_2]$ / M.Munakata, T.Kuroda, Y.Nozaka // *Inorg.Chim.Acta.* – 1993. – Vol. 208. – P. 243-244.
142. Ehlert M.K. Oligometallic cobalt 3,5-dimethylpyrazolate complexes: synthesis, structural and magnetic studies / M.K. Ehlert, S.J. Rettig, A. Storr

- [et al.] // Can.J.Chem. – 1993. – Vol. 71. – P. 1425-1436.
143. Fujisawa K. Crystal Structure of Pyrazolato-bridged Copper(I) Polynuclear Complexes / K. Fujisawa, Y. Ishikawa, Y. Miyashita [et al.] // Chem.Lett. – 2004. – Vol. 33. – P. 66-68.
144. Dias H.V.R. Brightly Phosphorescent Trinuclear Copper(I) Complexes of Pyrazolates: Substituent Effects on the Supramolecular Structure and Photophysics / H.V.R.Dias, H.V.K. Diyabalanage, M.G. Eldabaja [et al.] // J.Am.Chem.Soc. – 2005. – Vol. 127. – P. 7489-7501.
145. Raptis G. / Structure of Tris(p-3,5-diphenylpyrazolato-N,N') tricopper(I). Structural Comparisons with the Silver(I) and Gold(I) Pyrazolate Trimerst Raphael / G. Raptis, P. John, Jr.Fackler // Inorg. Chem. – 1988. – Vol. 27. – P. 4179-4182.
146. Morawitz T. *cyclo*-Tris(μ_2 -3-phenyl-1H-pyrazole)tricopper(I) / T. Morawitz, H.-W. Lerner, M. Bolte // Acta Crystallogr., Sect.E (Struct.Rep.Online). – 2006. – Vol.62. – P.m1474-m1476.
147. Raptis R.G. Structure of Tris(μ -3,5-diphenylpyrazolato-N,N')tricopper(I). Structural Comparisons with the Silver(I) and Gold(I) Pyrazolate Trimers / R.G. Raptis, J.P. Fackler Jr. // Inorg.Chem. – 1988. – Vol. 27. – P. 4179-4182.
148. Ehler M.K. Synthesis and X-ray crystal structure of the 3,5-dimethylpyrazolato copper(I) trimer, [Cu(pz'')]₃ / M.K. Ehlert, S.J. Rettig, A. Storr [et al.] // Can.J.Chem. – 1990. – Vol.68. – P.1444-1449.
149. Ehlert M.K. Polynuclear pyrazolate complexes of copper. Crystal and molecular structures of [Cu(tmpz)]₃, [Cu(₃-CO₂dmpz)(tmpzH)]₂Cu, and [Cu(4-Br-3-CO₂mepz)(4-Br-dmpzH)₂]₂ (where mepz = methylpyrazolate, dmpz = dimethylpyrazolate, and tmpz = trimethylpyrazolate) and magnetic susceptibility studies on the dinuclear complex / M.K. Ehlert, S.J. Rettig, A. Storr [et al.] // Can.J.Chem. – 1992. – Vol. 70. – P. 2161-2173.
150. Bill E. julX, http://www.mpi-muelheim.mpg.de/bac/logins/bill/julX_en.php // Max-Planck Institute for Bioinorganic Chemistry, Mülheim/Ruhr,

- Germany, 2008.
151. Omary M.A. Sensitization of Naphthalene Monomer Phosphorescence in a Sandwich Adduct with an Electron-Poor Trinuclear Silver(I) Pyrazolate Complex / M.A.Omary, O.Elbejrani, C.S.P.Gamage [et al.] // *Inorg.Chem.* – 2009. – Vol. 48. – P. 1784-1786.
 152. Dias H.V.R. Trimeric silver(I) pyrazolates with isopropyl, bromo, and nitro substituents: Synthesis and characterization of {[3,5-(*i*-Pr)₂Pz]Ag}₃, {[3,5-(*i*-Pr)₂,4-(Br)Pz]Ag}₃, and {[3,5-(*i*-Pr)₂,4-(NO₂)Pz]Ag}₃ / H.V.R. Dias, H.V.K. Diyabalanage // *Polyhedron* – 2006. – Vol. 25. – P. 1655-1661.
 153. Bovio B. X-ray crystal structure of tris[μ-3,5-bis(trifluoromethyl)pyrazolato-N,N']trigold(I), a compound containing an inorganic nine-membered ring / B. Bovio, F. Bonati, G. Banditelli // *Inorg.Chim.Acta.* – 1984. – Vol. 87. – P. 25-33.
 154. Ye C.-H. Synthesis and crystal structure of a phthalate-bridged copper(II) complex {[Cu(L)(Phen)(H₂O)]·H₂O}_n / C.-H. Ye, H.-L. Sun, X.-Y. Wang [et al.] // *J.Chem.Cryst.* – 2005. – Vol. 35. – P. 381-384.
 155. Guang Y. Oxidation of gold(I) pyrazolates by aqua regia. X-Ray crystal structures of the first examples of trinuclear Au^{III}₃ and Au^IAu^{III}₂ pyrazolato complexes / Y. Guang, R.G. Raptis // *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* – 2002. – P. 3936-3938.
 156. Raptis R.G. The structure of [Au-μ-{3,5-(C₆H₅)₂C₃HN₂}]₃Cl₂: a trinuclear mixed-valence gold pyrazolate complex / R.G.Raptis, H.H. Murray, J.P. Fackler [et al.] // *Acta Crystallogr., Sect.C (Cr.Str.Comm.)* – 1988. – Vol. 44. – P. 970-973.
 157. Raptis R.G. Synthesis and Crystal Structure of a Mixed-Valence, Au^I₂/Au^{III}, Pyrazolato Complex Stable in Aqua Regia. X-ray Photoelectron Study of Homo- and Heterovalent Gold-Pyrazolato Trimers / R.G. Raptis, J.P. Fackler Jr. // *Inorg.Chem.* – 1990. – Vol. 29. – P. 5003-5006.
 158. Guang Y. Supramolecular Assembly of Trimeric Gold(I) Pyrazolates through Auophilic Attractions / Y. Guang, R.G. Raptis // *Inorg.Chem.* – 2003. – Vol.

42. – P. 261-263.
159. Boca R. Triangular, Ferromagnetically-Coupled Cu^{II} 3-Pyrazolato Complexes as Possible Models of Particulate Methane Monooxygenase (pMMO)/ R. Boca, L. Dlhan, G. Mezei [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2003. – Vol. 42, No. 19. – P.5801-5803.
160. Boca R. Triangular, Ferromagnetically-Coupled Cu^{II}_3 -Pyrazolato Complexes as Possible Models of Particulate Methane Monooxygenase (pMMO) / R.Boca, L.Dlhan, G.Mezei [et al.] // *Inorg.Chem.* – 2003. – Vol. 42. – P. 5801-5803.
161. Liu X. Antisymmetric exchange in two tricopper(II) complexes containing a $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OMe})]^{5+}$ core / X. Liu, M. P. de Miranda, E. J. L. McInnes [et al.] // *Dalton Trans.* – 2004. – P. 59-64.
162. Mezei G. Effect of copper-substitution on the structure and nuclearity of Cu(II)-pyrazolates: from trinuclear to tetra-, hexa and polynuclear complexes / G.Mezei, M.Rivera-Carrillo, R.G.Raptis [et al.] // *Inorg.Chim.Acta.* – 2004. – Vol. 357. – P. 3721–3732.
163. Angaridis P.A. Synthesis and Structural Characterization of Trinuclear Cu^{II} -Pyrazolato Complexes Containing $\mu_3\text{-OH}$, $\mu_3\text{-O}$, and $\mu_3\text{-Cl}$ Ligands. Magnetic Susceptibility Study of $[\text{PPN}]_2[(\mu_3\text{-O})\text{Cu}_3(\mu\text{-pz})_3\text{Cl}_3]$ / P.A.Angaridis, P.Baran, R.Boca [et al.] // *Inorg.Chem.* – 2002. – Vol. 41. – P. 2219-2228.
164. Rivera-Carrillo M. Systematic Synthesis of a Metal Organic Framework Based on Triangular $\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})$ Secondary Building Units: From a 0-D Complex to a 1-D Chain and a 3-D Lattice / M. Rivera-Carrillo, I. Chakraborty, R. G. Raptis // *Cryst Growth Design*. – 2010. – Vol. 10. – P. 2606-2612.
165. Rivera-Carrillo M. Tuning of the $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})]^{4+/5+}$ Redox Couple: Spectroscopic Evidence of Charge Delocalization in the Mixed-Valent $[\text{Cu}_3(\mu\text{-O})]^{5+}$ Species / M.Rivera-Carrillo, I.Chakraborty, G.Mezei [et al.] // *Inorg.Chem.* – 2008. – Vol. 47. – P. 7644-7650.

166. Di Nicola C. Supramolecular Assemblies of Trinuclear Triangular Copper(II) Secondary Building Units through Hydrogen Bonds. Generation of Different Metal-Organic Frameworks, Valuable Catalysts for Peroxidative Oxidation of Alkanes / C.Di Nicola, Y.Y. Karabach, A.M.Kirillov [et al.] // *Inorg.Chem.* – 2007. – Vol. 46. – P.221-230.
167. Mezei G. First Structural Characterization of a Delocalized, Mixed-Valent, Triangular Cu_3^{7+} Species: Chemical and Electrochemical Oxidation of a $\text{Cu}^{\text{II}}_3(\mu_3\text{-O})$ Pyrazolate and Electronic Structure of the Oxidation Product / G. Mezei, J.E. McGrady, R.G. Raptis // *Inorg.Chem.* – 2005. – Vol. 44. – P. 7271-7273.
168. Mezei G. Trinuclear, Antiferromagnetically Coupled Cu^{II} Complex with an EPR Spectrum of Mononuclear Cu^{II} : Effect of Alcoholic Solvents / G. Mezei, R.G. Raptis, J. Telser // *Inorg.Chem.* – 2006. – Vol. 45. – P. 8841-8843.
169. Pinero D. A. Pyrazolate-Supported $\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})$ Core: Structural, Spectroscopic, Electrochemical, and Magnetic Study / D. Pinero, P. Baran, R. Boca [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 46. – P. 10981-10989.
170. Łukasiewicz M. X-ray Structure, Magnetic and Catalytic Properties of a Cyclic Trinuclear $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{III}}$ Complex with a μ_3 -Hydroxy Anion / M. Łukasiewicz, Z. Ciunik, J. Mazurek [et al.] // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2001. – P. 1575-1579.
171. Contaldi S. New coordination polymers based on the triangular $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3]^{2+}$ unit and unsaturated carboxylates / S. Contaldi, C. Di Nicola, F. Garau [et al.] // *Dalton Trans.* – 2009. – P. 4928-4941.
172. Zueva E. M. Electronic structure and magnetic properties of a trigonal prismatic CuII_6 cluster. E. M. Zueva, M. M. Petrova, R. Herchel [et al.] // *Dalton Trans.* – 2009. – P. 5924–5932.
173. Zhou Q.-J. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a trinuclear Cu(II) -pyrazolate complex containing $\mu_3\text{-OH}$ / Q.-J. Zhou, Y.-Z. Liu, R.-L. Wang [et al.] // *J.Coord.Chem.* – 2009. – Vol. 62. – P. 311-318.

174. Casarin M. One-Dimensional and Two-Dimensional Coordination Polymers from Self-Assembling of Trinuclear Triangular Cu(II) Secondary Building Units / M.Casarin, C.Corvaja, C.Di Nicola [et al.] // *Inorg.Chem.* – 2005. – Vol. 44. – P. 6265-6276.
175. Dias H.V.R. Neutral Cu_4N_{12} and Ag_4N_{12} metallacycles with a paracyclophane framework assembled from copper(I) and silver(I) pyrazolates and pyridazine / H.V.R.Dias, H.V.K.Diyabalanage, C.S.P.Gamage // *Chem.Commun.* – 2005. – P. 1619-1621.
176. Ardizzioia G.A. Synthesis, X-ray Structure, and Catalytic Properties of the Unprecedented Tetranuclear Copper(I) Species $[\text{Cu}(\text{dppz})]_4$ (Hdppz = 3,4-Diphenylpyrazole) / G.A. Ardizzioia, S. Cenini, G.La Monica [et al.] // *Inorg.Chem.* – 1994. – Vol. 33. – P. 1458-1463.
177. Maspero A. Synthesis and characterisation of new polynuclear copper(I) pyrazolate complexes and their catalytic activity in the cyclopropanation of olefins / A. Maspero, S. Brenna, S. Galli [et al.] // *J.Organomet.Chem.* – 2003. – Vol. 672. – P. 123-129.
178. Hulsbergen F. B. Synthesis, magnetic properties, and X-ray structure of catena- μ_3 -nitrate- $\text{O},\text{O}',\text{O}''$ - $[\mu_3$ -hydroxo-1-nitrate-1,2;1,3;2,3-tris(μ -pyrazolato- N,N')-2,3-bis(pyrazole- N^2)tricopper(II) monohydrate]. An unusual chain of trinuclear copper clusters / F.B. Hulsbergen, R.W.M. Tenhoedt, G.C. Verschoor [et al.] // *J.Chem.Soc., Dalton Trans.* – 1983. – P. 539-545.
179. Casarin M. The Different Supramolecular Arrangements of the Triangular $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3]^{2+}$ (pz = Pyrazolate) Secondary Building Units. Synthesis of a Coordination Polymer with Permanent Hexagonal Channels / M. Casarin, A. Cingolani, C. Di Nicola [et al.] // *Cryst. Growth Des.* – 2007. – Vol. 7. – P. 676-685.
180. Mezei G. Anion Encapsulation by Neutral Supramolecular Assemblies of Cyclic Cu^{II} Complexes: A Series of Five Polymerization Isomers, $[\{\text{cis-Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-pz})\}_n]$, $n=6, 8, 9, 12,$ and 14 / Mezei G., Baran P., Raptis R.G.

- // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – Vol. 43. – P. 574-577.
181. Liu X. M. Antisymmetric exchange in two tricopper(II) complexes containing a $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OMe})]^{5+}$ core / X. M. Liu, M. P. De Miranda, E. J. L. McInnes [et al.] // *Dalton Trans.* – 2004. – P. 59-64.
 182. Kramer R. Bioinorganic models for the catalytic cooperation of metal ions and functional groups in nucleas and peptidase / R.Kramer // *Coord.Chem.Rev.* – 1999. 182, №2. – P. 243-261.
 183. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд; пер. с англ. – М. : Мир, 1976. – 541с.
 184. Бабко А.К. Количественный анализ / А.К. Бабко, И.В. Пятницкий. – М. : Высшая школа, 1968. – 495 с.
 185. Уильямс У. Дж. Определение анионов / У. Джон. Уильямс; пер. с англ. – М. : Химия, 1982. – 624 с.
 186. Пршибл Р. Комплексоны в химическом анализе / Роман Пршибл. – М.: Иностранная литература, 1960. – 580 с.
 187. Пилипенко А.Т. Аналитическая химия / А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990. – Т. 2. – 385, [2] с.
 188. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М.: Мир, 1966. – 411 с.
 189. Kahn O. *Molecular Magnetism* / O. Kahn. – New York: VCH, 1994. – 403 p.
 190. G.M. Sheldrick. SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, University of Göttingen, Germany, 1997.
 191. G.M. Sheldrick. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.
 192. Органикум: В 2-х т.; пер. с нем. – М., 1979. – 896 с.
 193. Скопенко В.В. Прямой синтез координационных соединений / Скопенко В.В., Кокозей В.Н., Гарновський Д.А. – Киев : Вентури, 1997. – 175 с.
 194. Williams H.E. *Cyanogen Compounds*. 2nd Ed. London, 1948.
 195. Голуб А.М. Химия псевдогалогенидов / Голуб А.М., Келер Х.,

- Скопенко В.В. – Киев : Вища школа, 1981. – 360 с.
196. Peisach J. Structural implications derived from the analysis of electron paramagnetic resonance spectra of natural and artificial copper proteins / Peisach J., Blumberg W.E. // *Arch. Biochem. Biophys.* – 1974. – Vol. 165. – P. 691-708.
 197. Valach F. Formation of a New Ligand by Addition of 3,5-Dimethylpyrazole to the Cyanate Group in a Copper(II) Complex: Crystal and Molecular Structure of α -Bis(1-carbamoyl-3,5-dimethylpyrazolato)copper(II) and the Physical Properties of Two Isomeric Forms / Valach F., Kohout J., Dunaj-Jurco M. [et al.] // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1979. – P. 1867-1871.
 198. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд; пер. с англ. – М. : Мир, 1976. – 439с.
 199. Физер Л. Реагенты для органического синтеза / Физер Л. Физер М.; пер. с англ. – М. : Мир, 1970. – Т. 2. – 239 с.
 200. Angaroni M. Oxidation reaction of $[\{\text{Cu}(\text{Hpz})_2\text{Cl}\}_2](\text{Hpz} = \text{pyrazole})$: synthesis of the trinuclear copper(II) hydroxo complexes $[\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{pz})_3(\text{Hpz})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{solv}$ (solv = H_2O or tetrahydrofuran). Formation, magnetic properties, and X-ray crystal structure of $[\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{pz})_3(\text{py})_2\text{Cl}_2] \cdot \text{py}$ (py = pyridine) / Angaroni M., Ardizzoia G.A., Beringhelli T. [et al.] // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1990. – P. 3305-3309.
 201. Halcrow M. A. Pyrazoles and pyrazolides-flexible synthons in self-assembly / Halcrow M. A. // *Dalton Trans.* – 2009. – P. 2059-2073.
 202. Ferrer S. Cyclic Trinuclear and Chain of Cyclic Trinuclear Copper(II) Complexes Containing a Pyramidal $\text{Cu}_3\text{O}(\text{H})$ Core. Crystal Structures and Magnetic Properties of $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{aaat})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [aaat = 3-Acetylamino-5-amino-1,2,4-triazolate] and $\{[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\text{aat})_3(\mu_3\text{-SO}_4)] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}_n$ [aat = 3-Acetylamino-1,2,4-triazolate]: New Cases of Spin-Frustrated Systems / Ferrer S., Lloret F., Bertomeu I. [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2002. – Vol. 41. – P. 5821-5830.
 203. Afrati T., Experimental and Theoretical Study of the Antisymmetric

- Magnetic Behavior of Copper inverse-9-Metallacrown-3 Compounds / Afrati T., Dendrinou-Samara C., Raptopoulou C. [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2008. – Vol. 47. – P. 7545-7555.
204. Escuer A. Trinuclear, Tetranuclear, and Polymeric Cu^{II} Complexes from the First Use of 2-Pyridylcyanoxime in Transition Metal Chemistry: Synthetic, Structural, and Magnetic Studies / Escuer A., Vlahopoulou G., Perlepes S. P. [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2011. – Vol. 50. – P. 2468-2478.
205. Tsukerblat B.S. Antisymmetric exchange in the trinuclear clusters of copper (II) / Tsukerblat B.S., Kuyavskaya B.Ya., Belinskii M.I. [et al.] // *Theor. Chim. Acta.* – 1975. – Vol. 38. – P. 131-138.
206. Yoon J. Spectroscopic Demonstration of a Large Antisymmetric Exchange Contribution to the Spin-Frustrated Ground State of a D₃ Symmetric Hydroxy-Bridged Trinuclear Cu(II) Complex: Ground-to-Excited State Superexchange Pathways / Yoon J., Mirica L.M., Stack T. [et al.] // *J.Am.Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 126. – P. 12586-12595.
207. Boca R. Antisymmetric exchange in polynuclear metal complexes / Boca R., Herchel R. // *Coord.Chem.Rev.* – 2010. – Vol. 254. – P. 2973-3025.
208. Azuah R. T. DAVE. / R. T. Azuah, L. R. Kneller, Y. M. Qiu [et al.] // *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* – 2009. – Vol. 114. – P. 341-358.
209. Zhou J.-H. Synthesis, structures and magnetic properties of two copper(II) complexes with pyrazole and pivalate ligands / J.-H. Zhou, Z. Liu, Y.-Z. Li [et al.] // *J. Coord. Chem.* – 2006. – Vol. 59. – P. 147-156.
210. Zheng L.-L. Engineering delocalizing π electronic [Cu^{II}₃(μ ₃-OH)(μ -pz)₃]²⁺ species into organometallic frameworks by Ag- π coordination / Zheng L.-L., Leng J.-D., Zheng S.-L. [et al.] // *CrystEngComm.* – 2008. – Vol. 10. – P. 1467-1473.
211. Maletin Yu. A. Kinetics and mechanism of oxidation of copper (I) ions with thiuram disulfide / Yu.A. Maletin, N.G. Strizhakova, T.V. Verkhovlyuk [et al.] // *Teoreticheskaya i Eksperimental'naya Khimiya.* – 1988. – Vol. 24, No. 4. – P. 450-455.

212. Buvailo A.I. Aquabis(3,5-dimethyl-1H-pyrazole- κ N)-(oxalato- κ^2 O,O)copper(II) / A.I. Buvailo, S.V. Tomya, M. Haukka [et al.] // Acta Cryst. Sect. E. – 2008, – Vol.64. – P. m37–m38.
213. Chow Y.M. The crystal structures of dimethylthallium cyanide, azide, cyanate, and thiocyanate / Y.M. Chow, D. Britton // Acta Crystallogr. Sect. B. – 1975, – Vol. 31. – P. 1922-1929.
214. Скопенко В.В. Координаційна хімія. Практикум / Скопенко В.В., Зуб В.Я. – Київський університет, 2002.
215. Karmakar A. Role of nitro-substituent in pseudo-polymorphism and in synthesis of metal carboxylato complexes of copper, zinc and manganese / Karmakar A., Bania K., Baruah A. M. [et al.] // Inorg. Chem. Com. – 2007. – Vol. 10. – P. 959-964.
216. Deka K. Carbon-nitrogen bond cleavage by copper(II) complexes / Deka K., Laskar M., Baruah B. J. // Polyhedron. – 2006. – Vol. 25. – P. 2525-2529.
217. Cheng P. Crystal structure and ferromagnetic behavior / P. Cheng, D. Liao, S. Yan [et al.] // Inorg.Chim.Acta. – 1997. – Vol. 254. –P. 371-373.
218. Порай-Кошиц М. А. Кристаллохимия и стереохимия одноосновных карбоксилатов переходных металлов / М. А. Порай-Кошиц // Ж. структ. Химии. – 1980. – Т. 21, N3. – С. 146-180.
219. Садников Г. Г. Рентгеноструктурное исследование акватриацетата церия / Г. Г. Садников, Г. А. Кукина, М. А. Порай-Кошиц // Ж. структ. Химии. – 1967. – Т. 8, N1-3. – С. 551-553.
220. Голуб А.М. Химия псевдогалогенидов / А.М. Голуб, Х. Келер, В.В. Скопенко. – Киев : Вища школа, 1981. – 360 с.
221. Angazidis P.A. Synthesis and Structural Characterization of Trinuclear Cu^{II}-Pyrazolato Complexes Containing μ_3 -OH, μ_3 -O, and μ_3 -Cl Ligands. Magnetic Susceptibility Study of [PPN]₂[(μ_3 -O)Cu₃(μ -pz)₃Cl₃] / Angazidis P.A., Baran P., Boa R. [et al.] // Inorg. Chem. – 2002.– Vol. 41. – P. 2219-2228.
222. Cai X.-W. Dichloridobis (3,5-dimethyl-1H-pyrazol-4-amine- N2)cobalt(II) /

- X.-W. Cai, Y.-Y. Zhao, G.-F. Han. *Acta Cryst., Sect. E.* – 2008. – Vol. 64. – P. 1012-m1013.
223. Losier P. A Noninterpenetrated Molecular Ladder with Hydrophobic Cavities. / Losier P., Zaworotko M.J. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1996. – Vol. 35, № 23-24. – P. 2779 – 2782.
224. Hennigar T.L. Supramolecular Isomerism in Coordination Polymers: Conformational Freedom of Ligands in $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(1,2\text{-bis}(4\text{-pyridyl)ethane})_{1.5}]_n$. / Hennigar T.L., MacQuarrie D.C., Losier P. [et al.] // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1997. – Vol. 36, № 9. – P. 972 – 973.
225. Макрокинетика процессов в пористых средах / [Чизмаджев Ю. М., Маркин В. С., Тарасевич М. Р., Чирков Ю. Г.]. – М.: Наука, 1971. – 364 с.
226. Ковба Л. М. Рентгенофазовый анализ. / Л. М. Ковба, В. К. Трунов – М. : Изд-во МГУ, 1976. 231 с.
227. Лаврентьев И. П. Окислительное растворение переходных металлов в жидкой фазе. Роль кислорода и оксидной пленки на поверхности / И. П. Лаврентьев, М. Л. Хидекель // *Успехи химии.* – 1983. – Т. 52, №4. С. 596-618.
228. Штейнберг Г.В. Исследование кинетики восстановления кислорода на дисперсных углеродистых материалах / Г.В. Штейнберг, И.А. Кукушкина, В.С. Багоцкий [и др.] // *Электрохимия.* – 1979. – Т.15, №4. – С. 527-532.
229. Тарасевич М. Р. Электрокатализ кислородной реакции пирополимерами N_4 -комплексов / М. Р. Тарасевич, К.А. Радюшкина, Г.В. Жутаева // *Электрохимия.* – 2004. – Т. 40, № 11. – С. 1369-1383.
230. Гринберг В. А. Наноструктурные катодные катализаторы для кислородно-водородных топливных элементов / В. А. Гринберг, Т. Л. Кулова, Н. А. Майорова [и др.] // *Электрохимия.* – 2007. – Т. 43, № 1. – С. 77–86.
231. Wang B. Recent development of non-platinum catalysts for oxygen

- reduction reaction / B.Wang // J. Power Sources. – 2005. – Vol.152, № 1. – P. 1–15.
232. Zhang L. Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions / L. Zhang, J. Zhang, D. P. Wilkinson [et al.] // J. Power Sources. – 2006. – Vol.156, № 2. – P. 171–182.
233. Тарасевич М. Р. Катализ и электрокатализ металлопорфиринами / М. Р. Тарасевич, К. А. Радюшкина. – М. : Наука, 1982.
234. Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродных материалов / М. Р. Тарасевич. – М. : Наука, 1984. 253 с.
235. Пирский Ю. К. Координационные соединения переходных 3d-металлов как прекурсоры для электрокатализаторов восстановления кислорода. / Ю. К. Пирский // Весн. Харьков. Ун-та. – 2005. – № 648. – С. 55-58.
236. Mezei G. Structural and Functional Evolution of Metallocrowns / G. Mezei, C. M. Zaleski, V. L. Pecoraro // Chem. Rev. – 2007. – Vol.107. – P. 4933-5003.

Кристалографічні дані та параметри уточнення досліджених структур

Сполука	$\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (K15)	$\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{DMPZ})_2$ (K17)
Емпірична формула	$\text{C}_{69}\text{H}_{116.50}\text{Cu}_{11}\text{N}_{22.50}\text{O}_{23.50}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_8$
М	2336.29	555.52
Сингонія	Орторомбічна	Триклінна
Просторова група	F d d d	P -1
a (Å)	24.3502(4)	8.1793(10)
b (Å)	38.1392(6)	10.9581(13)
c (Å)	43.2819(8)	13.4212(15)
α (°)	90	$a = 82.678(9)$
β (°)	90	$b = 82.596(9)$
γ (°)	90	$g = 86.395(9)$
V (Å ³)	40195.8(12)	1181.9(2)
Z	16	2
$d_{\text{розн.}}$ (МГ·М ³)	1.544	1.561
μ (мм ⁻¹)	2.351	1.848
F(000)	19120	572
Діапазон θ , (°)	1,42 – 25,67	1.88-25.69
Число зібраних рефлексів	86194	4437
Число даних/параметрів	9511 / 587	4437 / 305
G.O.F.	1.084	1.005
Заключні індекси* $R1$ та $wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0527$ $wR2 = 0.1150$	$R1 = 0.0448,$ $wR2 = 0.0986$
Заключні індекси* $R1$ та $wR2$ (усі дані)	$R1 = 0.0711$ $wR2 = 0.1225$	$R1 = 0.0707,$ $wR2 = 0.1071$
Макс., мін. Залишкова електронна густина /e Å ⁻³	0.928, -0.578	0.660, -0.431

Продовження Додатку А

Сполука	$\text{Cu}_6(\text{OH})_3(4\text{Br-DMPZ})_6\text{Br}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{DMFA})_2$ (K12)	$\text{Cu}(\text{OAc})_2(\text{DMPZ})_2$ (K16)
Емпірична формула	$\text{C}_{45}\text{H}_{71}\text{Br}_9\text{Cu}_6\text{N}_{17}\text{O}_9$	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{CuN}_4\text{O}_4$
М	2094.62	373.90
Сингонія	Моноклінна	Триклінна
Просторова група	C m	P -1
a (Å)	15.9323(11)	9.2861(11)
b (Å)	21.5895(19)	10.1684(12)
c (Å)	13.0099(9)	10.3139(13)
α (°)	90	110.755(9)
β (°)	127.249(4)	100.901(10)
γ (°)	90	99.383(9)
V (Å ³)	3562.2(5)	865.7(2)
Z	2	2
$d_{\text{розн.}}$ (мг·м ³)	1.953	1.434
μ (мм ⁻¹)	6.865	1.285
F(000)	2042	390
Діапазон θ , (°)	1.86-25.65	2.19- 27.08
Число зібраних рефлексів	19539	7882
Число даних/параметрів	6472 / 407	3713 / 222
G.O.F.	1.034	1.016
Заключні індекси* $R1$ та $wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0585,$ $wR2 = 0.1508$	$R1 = 0.0315,$ $wR2 = 0.0686$
Заключні індекси* $R1$ та $wR2$ (усі дані)	$R1 = 0.0683,$ $wR2 = 0.1577$	$R1 = 0.0428,$ $wR2 = 0.0714$
Макс., мін. Залишкова електронна густина /e Å ⁻³	1.365, -1.176	0.290, -0.657

Продовження Додатку А

Сполука	[Cu ₃ (PZ-H) ₃ (OH)(PZ) ₂ Cl ₂ (ДМФА)] [Cu ₃ (PZ-H) ₃ (OH)(PZ) ₂ Cl ₂]·2ДМФА (К9)	Cu(OAc) ₂ (TMPZ) ₂ (К23)
Емпірична формула	C ₃₉ H ₅₇ C ₁₄ Cu ₆ N ₂₃ O ₅	C ₁₆ H ₂₆ CuN ₄ O ₄
М	1451.12	401.95
Сингонія	Моноклінна	Триклінна
Просторова група	P 21/n	P -1
<i>a</i> (Å)	15.1061(3)	9.3151(7)
<i>b</i> (Å)	21.1707(4)	10.7360(9)
<i>c</i> (Å)	17.8156(4)	11.0500(9)
α (°)	90	117.617(6)
β (°)	98.733(2)	103.676(6)
γ (°)	90	91.826(6)
<i>V</i> (Å ³)	5631.5(2)	938.48(13)
<i>Z</i>	4	2
<i>d</i> _{розр.} (мг·м ³)	1.712	1.422
μ (мм ⁻¹)	2.478	1.191
F(000)	2936	422
Діапазон θ , (°)	1.50 – 25.62	2.17 – 26.79
Число зібраних рефлексів	69691	13155
Число даних/параметрів	10619 / 718	3977 / 240
G.O.F.	1.005	1.032
Заключні індекси* <i>R</i> 1 та <i>wR</i> 2 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0294, <i>wR</i> 2 = 0.0730	<i>R</i> 1 = 0.0619, <i>wR</i> 2 = 0.1441
Заключні індекси* <i>R</i> 1 та <i>wR</i> 2 (усі дані)	<i>R</i> 1 = 0.0380, <i>wR</i> 2 = 0.0763	<i>R</i> 1 = 0.0842, <i>wR</i> 2 = 0.1547
Макс., мін. Залишкова електронна густина /e Å ⁻³	0.754, -0.560	1.186, -0.884

Продовження Додатку А

Сполука	$[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$ (K24)	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OAc})\text{Br}]_n$ (K13)
Емпірична формула	$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Cu}_3\text{N}_8\text{O}_5$	$\text{C}_2\text{H}_7\text{BrCuO}_4$
М	595.02	238.53
Сингонія	Моноклінна	Орторомбічна
Просторова група	P 21/n	P n m a
a (Å)	11.6117(7)	8.9551(8)
b (Å)	19.7825(9)	7.5302(6)
c (Å)	9.6899(6)	10.4555(10)
α (°)	90	90
β (°)	99.851(5)	90
γ (°)	90	90
V (Å ³)	2193.0(2)	705.05(11)
Z	4	4
$d_{\text{розрах.}}$ (мг·м ³)	1.802	2.247
μ (мм ⁻¹)	2.929	8.701
F(000)	1196	460
Діапазон θ , (°)	2.06 – 27.34	3.00 – 26.71
Число зібраних рефлексів	29104	6049
Число даних/параметрів	29104 / 295	735 / 55
G.O.F.	1.003	1.227
Заключні індекси* $R1$ та $wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0863,$ $wR2 = 0.1617$	$R1 = 0.0248,$ $wR2 = 0.0637$
Заключні індекси* $R1$ та $wR2$ (усі дані)	$R1 = 0.1848,$ $wR2 = 0.2024$	$R1 = 0.0261,$ $wR2 = 0.0643$
Макс., мін. Залишкова електронна густина /e Å ⁻³	0.954, -0.924	0.582, -0.639

Продовження Додатку А

Сполука	$\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_6(\text{OH})_6(\text{DMCO})_6$ (K18)	$[\text{Co}(\text{ODMPZ})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ (K2)
Емпірична формула	$\text{C}_{74}\text{H}_{130}\text{Cu}_{11}\text{N}_{20}\text{O}_{24}\text{S}_6$	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{CoN}_4\text{O}_8$
М	2575.46	437.32
Сингонія	Моноклінна	Тетрагональна
Просторова група	C 2/c	I -4 2 d
a (Å)	31.6100(9)	14.1178(3)
b (Å)	22.8943(10)	14.1178(3)
c (Å)	15.6938(6)	19.8117(3)
α (°)	90	90
β (°)	109.223(2)	90
γ (°)	90	90
V (Å ³)	10724.2(7)	3948.72(13)
Z	4	8
$d_{\text{розра.}}$ (мг·м ³)	1.595	1.471
μ (мм ⁻¹)	2.323	0.917
F(000)	5284	1832
Діапазон θ , (°)	0.99 – 25.35	2.89 -28.73
Число зібраних рефлексів	16697	35132
Число даних/параметрів	9522 / 587	2557 / 126
G.O.F.	1.083	1.108
Заключні індекси* $R1$ та $wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0527$ $wR2 = 0.1160$	$R1 = 0.0367$ $wR2 = 0.0973$
Заключні індекси* $R1$ та $wR2$ (усі дані)	$R1 = 0.0611$ $wR2 = 0.1255$	$R1 = 0.0440$ $wR2 = 0.1008$
Макс., мін. Залишкова електронна густина /e Å ⁻³	0.926, -0.577	1.049, -0.352

Продовження Додатку А

Сполука	$\text{Cu}_8(\text{DMPZ-H})_7(\text{OH})_2(\text{O})_2\text{Br}_3(\text{ДМФА})_4$ (K25)	$\text{Cu}_2(\text{PDMPZ})_4\text{Cl}_4$ (K8)
Емпірична формула	$\text{C}_{56}\text{H}_{98}\text{Br}_3\text{Cu}_8\text{N}_{21}\text{O}_{11}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{CuN}_4\text{O}_4$
М	1989.60	498.88
Сингонія	Моноклінна	Триклінна
Просторова група	P 21/c	P 1
a (Å)	12.8089(2)	8.6919(3)
b (Å)	21.5015(4)	8.8170(2)
c (Å)	28.8217(4)	14.7291(5)
α (°)	90	77.813(2)
β (°)	90.6710(10)	89.932(2)
γ (°)	90	89.230(2)
V (Å ³)	7937.3(2)	1103.25(6)
Z	4	2
$d_{\text{розра.}}$ (Мг·М ³)	1.665	1.502
μ (мм ⁻¹)	3.675	1.263
F(000)	4024	518
Діапазон θ , (°)	1.41 - 25.65	2.34 - 27.50
Число зібраних рефлексів	94598	21936
Число даних/параметрів	14990 / 866	5052 / 291
G.O.F.	1.075	1.030
Заключні індекси* $R1$ та $wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0800$ $wR2 = 0.0699$	$R1 = 0.0554$ $wR2 = 0.1394$
Заключні індекси* $R1$ та $wR2$ (усі дані)	$R1 = 0.1935,$ $wR2 = 0.1868$	$R1 = 0.0683,$ $wR2 = 0.1480$
Макс., мін. Залишкова електронна густина /e Å ⁻³	1.375, -1.166	1.874, -0.944

Продовження Додатку А

Сполука	$\text{Cu}_7(\text{DMPZ-H})_6(\text{OAc})_6(\text{OH})_2$ (К7)	$[\text{CoCl}_2(\text{ADMPZ})_2]_n$ (К6)
Емпірична формула	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_8$	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{CoN}_6$
М	555.52	352.13
Сингонія	Триклінна	Триклінна
Просторова група	P - 1	P - 1
a (Å)	8.1793(10)	9.2036(7)
b (Å)	10.9581(13)	9.2100(8)
c (Å)	13.4212(15)	10.0872(8)
α (°)	82.678(9)	94.738(5)
β (°)	82.596(9)	106.089(5)
γ (°)	$g = 86.395(9)$	107.844(5)
V (Å ³)	1181.9(2)	768.81(11)
Z	2	2
$d_{\text{розр.}}$ (мг·м ³)	1.561	1.521
μ (мм ⁻¹)	1.848	1.459
F(000)	572	362
Діапазон θ , (°)	1.88 – 25.69	0.998 - 27.485
Число зібраних рефлексів	13054	3365
Число даних/параметрів	4437 / 305	6837 / 505
G.O.F.	1.005	1.007
Заключні індекси* $R1$ та $wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0448,$ $wR2 = 0.0986$	$R1 = 0.0951$ $wR2 = 0.0471$
Заключні індекси* $R1$ та $wR2$ (усі дані)	$R1 = 0.0707,$ $wR2 = 0.1071$	$R1 = 0.1298$ $wR2 = 0.1075$
Макс., мін. Залишкова електронна густина /e Å ⁻³	0.660, -0.431	0.396, -0.561

Продовження Додатку А

Сполука	$[\text{Cu}_{11}(\text{DMPZ-H})_{10}(\text{OAc})_4(\text{OH})_4(\text{SCN})_4(\text{ДМФА})_2]_n$ (К19)	$[\text{Cu}(\text{ODMPZ})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ (К4)
Емпірична формула	$\text{C}_{48}\text{H}_{77.33}\text{Cu}_{7.33}\text{N}_{17.33}\text{O}_{12}\text{S}_{1.33}$	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{CuN}_4\text{O}_8$
М	1597.98	441.93
Сингонія	Моноклінна	Тетрагональна
Просторова група	$c2/c$	$I-42d$
a (Å)	20.863(5)	14.0862(2)
b (Å)	14.387(5)	14.0862(2)
c (Å)	33.568(5)	19.7802(3)
α (°)	90	90
β (°)	97.428(5)	90
γ (°)	90	90
V (Å ³)	9991(4)	3924.81(10)
Z	6	8
$d_{\text{розра.}}$ (мг·м ³)	1.594	1.496
μ (мм ⁻¹)	2.404	1.161
$F(000)$	4900	1848
Діапазон θ , (°)	1.72 – 25.24	1.77 - 27.11
Число зібраних рефлексів	28301	36129
Число даних/параметрів	8290 / 1758	2167 / 125
G.O.F.	1.003	1.078
Заключні індекси* $R1$ та $wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.3546,$ $wR2 = 0.1103$	$R1 = 0.0334$ $wR2 = 0.0904$
Заключні індекси* $R1$ та $wR2$ (усі дані)	$R1 = 0.2848,$ $wR2 = 0.1961$	$R1 = 0.0367$ $wR2 = 0.0941$
Макс., мін. Залишкова електронна густина /e Å ⁻³	0.908, -0.477	0.775, -0.584

Продовження Додатку А

Сполука	[Cu(DMPZ) ₃ Cl(HCOO)][Cu(DMPZ) ₂ Cl ₂] (K11)	Cu(DMPZCA) ₂ (K22)
Емпірична формула	C ₄₂ H ₆₆ C ₁₄ Cu ₃ N ₁₆ O ₄	C ₁₀ H ₁₀ CuN ₆ O ₈
М	1191.53	405.78
Сингонія	Моноклінна	Триклінна
Просторова група	P 21/c	P -1
<i>a</i> (Å)	11.4457(3)	8.3508(9)
<i>b</i> (Å)	14.4720(5)	8.6604(8)
<i>c</i> (Å)	17.0313(5)	10.6739(13)
α (°)	90	68.432(9)
β (°)	106.650(2)	69.259(10)
γ (°)	90	77.487(8)
<i>V</i> (Å ³)	2702.82(14)	668.05(12)
<i>Z</i>	2	2
<i>d</i> _{розра.} (мг·м ³)	1.464	2.017
μ (мм ⁻¹)	1.422	1.700
F(000)	1234	5619
Діапазон θ , (°)	1,86 – 26,79	2.84 - 28.43
Число зібраних рефлексів	36108	2615
Число даних/параметрів	5749 / 333	3004 / 202
G.O.F.	1.005	1.005
Заключні індекси* <i>R</i> 1 та <i>wR</i> 2 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0336 <i>wR</i> 2 = 0.0865	<i>R</i> 1 = 0.0394, <i>wR</i> 2 = 0.0340
Заключні індекси* <i>R</i> 1 та <i>wR</i> 2 (усі дані)	<i>R</i> 1 = 0.0468 <i>wR</i> 2 = 0.0910	<i>R</i> 1 = 0.0927, <i>wR</i> 2 = 0.0909
Макс., мін. Залишкова електронна густина /e Å ⁻³	0.720, -0.833	0.717, -0.550

Продовження Додатку А

Сполука	$\text{Cu}_8(\mu_3\text{-O})(\text{DMPZ})_8(\text{NCO})_2(\text{OAc})_2$ (K21)	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{DMPZ})_2\text{C}_2\text{O}_4]$ (K14)
Емпірична формула	$\text{C}_{48}\text{H}_{62}\text{Cu}_8\text{N}_{18}\text{O}_{10}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_4$
M	1559.56	442.39
Сингонія	Моноклінна	Триклінна
Просторова група	P 21/n	P -1
a (Å)	7.5053(3)	8.2450(16)
b (Å)	32.6038(9)	8.4736(17)
c (Å)	13.1647(5)	12.241(2)
α (°)	90	76.54(3)
β (°)	95.739(4)	89.43(3)
γ (°)	90	62.80(3)
V (Å ³)	3205.3(2)	735.1(3)
Z	17	2
$d_{\text{розрах.}}$ (мг·м ⁻³)	1.645	1.999
μ (мм ⁻¹)	2.670	2.925
F(000)	1608	446
Діапазон θ , (°)	2.80-28.91	1.72 - 27.10
Число зібраних рефлексів	43316	7882
Число даних/параметрів	8072 / 4444	2907 / 203
G.O.F.	1.051	1.016
Заключні індекси* $R1$ та $wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.1283,$ $wR2 = 0.1862$	$R1 = 0.2326$ $wR2 = 0.1666$
Заключні індекси* $R1$ та $wR2$ (усі дані)	$R1 = 0.0648,$ $wR2 = 0.1593$	$R1 = 0.4936$ $wR2 = 0.4639$
Макс., мін. Залишкова електронна густина /e Å ⁻³	1.916, -0.742	2.298, -1.138

Продовження Додатку А

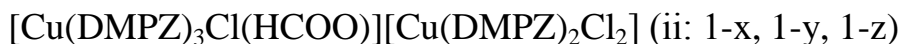
Сполука	[Cu ₃ (DMPZ-H) ₃ (ДМФА) ₄ (ОAc)(ОН)(H ₂ O)] [Cu ₃ (DMPZ-H) ₃ (ДМФА)(NCS) ₃ (ОН)] (К20)	[Co(PDMPZ) ₂] _n (К8А)
Емпірична формула	C ₅₀ H ₈₀ Cu ₆ N ₂₀ O ₁₀ S ₃	C ₁₆ H ₂₀ CoN ₄ O ₄
М	1598.76	391.29
Сингонія	Триклінна	Моноклінна
Просторова група	P -1	P2 ₁
<i>a</i> (Å)	12.2483(5)	7.7710(5)
<i>b</i> (Å)	16.2271(6)	8.3764(3)
<i>c</i> (Å)	20.0720(8)	13.4759(8)
α (°)	69.210(3)	90
β (°)	81.588(3)	98.747(2).
γ (°)	70.341(3)	90
<i>V</i> (Å ³)	3510.6(2)	866.98(8)
<i>Z</i>	2	2
<i>d</i> _{розра.} (мг·м ³)	1.512	1.499
μ (мм ⁻¹)	1.938	1.018
F(000)	1644	406
Діапазон θ, (°)	1.41 – 26.75	2.65 – 25.02
Число зібраних рефлексів	48502	9083
Число даних/параметрів	14902 / 776	2911 / 231
G.O.F.	1.023	1.040
Заключні індекси* <i>R1</i> та <i>wR2</i> [<i>I</i> > 2σ (<i>I</i>)]	<i>R1</i> = 0.0593 <i>wR2</i> = 0.1439	<i>R1</i> = 0.0594, <i>wR2</i> = 0.1399
Заключні індекси* <i>R1</i> та <i>wR2</i> (усі дані)	<i>R1</i> = 0.0817 <i>wR2</i> = 0.1552	<i>R1</i> = 0.0650, <i>wR2</i> = 0.1437
Макс., мін. Залишкова електронна густина /e Å ⁻³	1.006, -1.164	1.589, -0.881

Продовження Додатку А

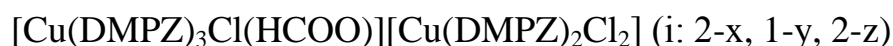
Сполука	$\text{Cu}_3^{1+}(\text{DMPZ-H})_3$ (K26)	$[\text{Cu}(\text{PZ})_2\text{Cl}_2]_n$ (K10)
Емпірична формула	$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{Cu}_3\text{N}_6$	$\text{CuCl}_2\text{N}_4\text{H}_8\text{C}_6$
М	476.00	278.61
Сингонія	Триклінна	Триклінна
Просторова група	P -1	P -1
a (Å)	12.2888(8)	3.7603(8)
b (Å)	12.2966(8)	6.8297(14)
c (Å)	14.3976(10)	8.9666(18)
α (°)	105.394(5)	86.66(3)
β (°)	94.115(5)	78.53(3)
γ (°)	119.741(5)	87.17(3)
V (Å ³)	1766.7(2)	225.13(143)
Z	4	4
$d_{\text{розр.}}$ (мг·м ³)	1.790	2.055
μ (мм ⁻¹)	3.587	8.701
F(000)	960	460
Діапазон θ , (°)	1.51 – 26.80	3.00 – 26.71
Число зібраних рефлексів	24916	6049
Число даних/параметрів	7531 / 445	735 / 55
G.O.F.	1.049	1.227
Заключні індекси* $R1$ та $wR2$ [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0380,$ $wR2 = 0.0906$	$R1 = 0.0248,$ $wR2 = 0.0637$
Заключні індекси* $R1$ та $wR2$ (усі дані)	$R1 = 0.0482,$ $wR2 = 0.0943$	$R1 = 0.0261,$ $wR2 = 0.0643$
Макс., мін. Залишкова електронна густина /e Å ⁻³	0.918, -1.024	0.582, -0.639

Склад купрумвмісних комплексів

Система	Результати аналізу, % розраховано / знайдено			Формула сполуки
	С	Н	Н	
Cu – PZ – NH ₄ Cl – Solv	36,09	4,04	28,05	Cu(PZ-H) ₂
	36,1	4,03	28,09	
Cu – PZ – NH ₄ Br – Solv	36,09	4,04	28,05	
	36,21	4,00	28,05	
Cu – PZ – NH ₄ I – Solv	36,09	4,04	28,05	
	36,11	4,04	28,08	
Cu – PZ – (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ – CH ₃ CN	26,44	7,77	30,83	Cu(C ₂ O ₄) ₂ ·2NH ₃ ·PZ
	26,47	7,74	30,88	
Cu – DMPZ – (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ – CH ₃ CN	34,35	8,65	26,71	Cu(C ₂ O ₄) ₂ ·2NH ₃ ·DMPZ
	34,33	8,67	26,78	
Cu – PZ – (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ – ДМФА	23,14	9,06	26,99	Cu ₂ (C ₂ O ₄) ₂ (NH ₃) ₄ ·ДМФА·PZ
	23,17	9,03	27,01	
Cu – DMPZ – (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ – ДМФА	28,31	9,5	24,76	Cu ₂ (C ₂ O ₄) ₂ (NH ₃) ₄ ·ДМФА·DMPZ
	28,33	9,44	24,68	

Параметри водневих зв'язків (Å, °) в структурі **K11**

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠ (DHA)
N(2)-H(2)...Cl(2)	0,82(4)	2,66(4)	3,348(2)	143(3)
N(2)-H(2)...Cl(1)	0,82(4)	2,74(4)	3,270(2)	124(3)
N(9)-H(9)...Cl(1)	0,79(4)	2,30(4)	3,081(2)	168(4)
N(7)-H(7)...O(2) ⁱⁱ	0,72(4)	2,19(4)	2,903(3)	170(4)
N(4)-H(4)...O(2) ⁱⁱ	0,87(4)	1,98(4)	2,850(3)	176(4)

Основні довжини зв'язків (Å) та значення кутів (°) в структурі **K11**

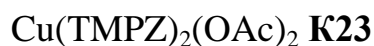
Cu(1)-O(1)	1,9618(16)	Cu(2)-N(8) ¹	2,014(2)
Cu(1)-N(1)	1,989(2)	Cu(2)-N(8)	2,014(2)
Cu(1)-N(3)	2,072(2)	Cu(2)-Cl(2)	2,2524(6)
Cu(1)-N(6)	2,075(2)	Cu(2)-Cl(2) ¹	2,2525(6)
Cu(1)-Cl(1)	2,4275(7)		
O(1)-Cu(1)-N(1)	170,57(8)	N(3)-Cu(1)-Cl(1)	105,43(6)
O(1)-Cu(1)-N(3)	87,20(8)	N(6)-Cu(1)-Cl(1)	114,51(6)
N(1)-Cu(1)-N(3)	89,99(8)	N(8) ¹ -Cu(2)-N(8)	180,0
O(1)-Cu(1)-N(6)	85,42(7)	N(8) ¹ -Cu(2)-Cl(2)	89,56(6)
N(1)-Cu(1)-N(6)	90,96(8)	N(8)-Cu(2)-Cl(2)	90,44(6)
N(3)-Cu(1)-N(6)	139,85(8)	N(8) ¹ -Cu(2)-Cl(2) ¹	90,44(6)
O(1)-Cu(1)-Cl(1)	95,08(5)	N(8)-Cu(2)-Cl(2) ¹	89,56(6)
N(1)-Cu(1)-Cl(1)	94,34(6)	Cl(2)-Cu(2)-Cl(2) ¹	180,0

Основні довжини зв'язків (Å) та кути (°) в структурі **K14**

Cu(1)-O(3)	1,985(16)	N1-Cu1-N3	95,3(8)
Cu(1)-O(1)	1,950(16)	O1-Cu1-O3	83,7(7)
Cu(1)-N(1)	1,96(2)	N1-Cu1-O3	91,8(7)
Cu(1)-N(3)	1,968(18)	N3-Cu1-O3	170,0(7)
Cu(1)-O(5)	2,301(15)	O1-Cu1-O5	89,0(7)
		N1-Cu1-O5	97,5(7)
O1-Cu1-N1	172,2(7)	N3-Cu1-O5	93,4(7)
O1-Cu1-N3	88,4(7)	O3-Cu1-O5	92,5(6)

Додаток В2

Основні довжини зв'язків (Å) та величини кутів (°) в структурі



(i: 1-x, 1-y, 2-z; ii: x, 1+y, 1+z)

Cu1-N4	1,990(6)	N4-Cu1-O1	166,84(19)
Cu1-O1	1,991(5)	N4-Cu1-O3	90,8(2)
Cu1-O3	1,996(5)	N4-Cu1-N1	91,5(2)
Cu1-N1	2,007(6)	N4-Cu1-O2	109,70(19)
Cu1-O2	2,473(5)	N4-Cu1-O4	94,8(2)
Cu1-O4	2,489(5)	O1-Cu1-O3	89,2(2)
C3-O3	1,277(9)	O1-Cu1-N1	91,9(2)
C1-O1	1,276(9)	O1-Cu1-O2	57,24(17)
C3-O4	1,229(10)	O1-Cu1-O4	96,3(2)
C1-O2	1,234(9)	O2-Cu1-O4	144,6(2)
		O3-Cu1-N1	165,3(2)
Cu(1) ⁱ ...Cu(1) ⁱⁱ	5,966(4)	O3-Cu1-O2	96,1(2)
Cu(1)...Cu(1) ⁱ	6,089(6)	O3-Cu1-O4	57,22(19)
		N1-Cu1-O2	96,8(2)
N(2) ⁱ -H(2) ⁱ ...O(2) ⁱⁱ	2,749(7)	N1-Cu1-O4	108,1(2)
N(3) ⁱ -H(3) ⁱ ...O(4)	2,768(7)		
Cu(DMPZ)₂(OAc)₂ K16			
(i: 1-x, 1-y, 1-z; ii: 1-x, -y, -z)			
Cu1-N3	1,993(8)	N3-Cu1-O1	91,52(7)
Cu1-O1	1,991(11)	N3-Cu1-O3	169,70(7)
Cu1-O3	2,005(8)	N3-Cu1-N1	89,80(8)
Cu1-N1	1,985(10)	N3-Cu1-O2	95,41(7)
Cu1-O2	2,477(21)	N3-Cu1-O4	111,85(7)
Cu1-O4	2,460(14)	O1-Cu1-O3	90,04(7)
C3-O3	1,261(8)	O1-Cu1-N1	170,00(7)
C1-O1	1,256(5)	O1-Cu1-O2	57,78(6)
C3-O4	1,250(8)	O1-Cu1-O4	96,79(6)
C1-O2	1,267(9)	O2-Cu1-O4	143,81(6)
		O3-Cu1-N1	90,43(7)
Cu(1)...Cu(1) ⁱⁱ	6,123(49)	O3-Cu1-O2	94,03(6)
Cu(1)...Cu(1) ⁱ	6,018(34)	O3-Cu1-O4	57,86(6)
		N1-Cu1-O2	112,22(7)
N(2)-H(2)...O(4) ⁱⁱ	1,915(29)	N1-Cu1-O4	91,92(7)
N(4)-H(4)...O(2) ⁱ	1,901(30)		

Основні довжини зв'язків (Å) та величини кутів (°) в структурі **K17**

(i: 1-x, 1-y, 1-z; ii: 1-x, 1-y, -z)

Cu(1)-O(3)	1,974(3)	O(3)-Cu(1)-O(4) ⁱ	166,85(12)
Cu(1)-O(4) ⁱ	1,975(3)	O(3)-Cu(1)-O(2) ⁱ	90,60(13)
Cu(1)-O(2) ⁱ	1,978(3)	O(4) ⁱ -Cu(1)-O(2) ⁱ	89,37(12)
Cu(1)-O(1)	1,983(3)	O(3)-Cu(1)-O(1)	88,83(13)
Cu(1)-N(1)	2,138(3)	O(4) ⁱ -Cu(1)-O(1)	88,23(13)
Cu(1) ⁱ -O(2)	1,978(3)	O(2) ⁱ -Cu(1)-O(1)	166,86(11)
Cu(1) ⁱ -O(4)	1,975(3)	O(3)-Cu(1)-N(1)	96,65(13)
Cu(2)-O(11)	1,966(3)	O(4) ⁱ -Cu(1)-N(1)	96,47(13)
Cu(2)-O(13)	1,974(3)	O(2) ⁱ -Cu(1)-N(1)	93,23(12)
Cu(2)-O(12) ⁱⁱ	1,984(3)	O(1)-Cu(1)-N(1)	99,88(12)
Cu(2)-O(14) ⁱⁱ	1,989(3)	O(11)-Cu(2)-O(13)	90,17(13)
Cu(2)-N(11)	2,164(4)	O(11)-Cu(2)-O(12) ⁱⁱ	167,44(12)
Cu(2) ⁱⁱ -O(12)	1,984(3)	O(13)-Cu(2)-O(12) ⁱⁱ	88,33(12)
Cu(2) ⁱⁱ -O(14)	1,989(3)	O(11)-Cu(2)-O(14) ⁱⁱ	88,92(13)
		O(13)-Cu(2)-O(14) ⁱⁱ	167,66(12)
Cu(1)...Cu(1) ⁱ	2,6842(10)	O(12) ⁱⁱ -Cu(2)-O(14) ⁱⁱ	89,89(12)
Cu(2)...Cu(2) ⁱⁱ	2,6644(11)	O(11)-Cu(2)-N(11)	97,36(12)
Cu(1) ⁱ ...Cu(2)	5,555(9)	O(13)-Cu(2)-N(11)	97,76(13)
Cu(1) ⁱ ...Cu(2) ⁱⁱ	6,945(19)	O(12) ⁱⁱ -Cu(2)-N(11)	95,19(12)
Cu(1)...Cu(2)	7,145(17)	O(14) ⁱⁱ -Cu(2)-N(11)	94,56(13)
Cu(1)...Cu(2) ⁱⁱ	8,019(9)		
N(2) ⁱ -H(2) ⁱ ...O(12) ⁱⁱ	2,829(5)	∠N(2) ⁱ -H(2) ⁱ ...O(12) ⁱⁱ	156(4)
N(12)-H(12)...O(1) ⁱ	2,847(5)	∠N(12)-H(12)...O(1) ⁱ	161(4)

Основні довжини зв'язків (Å) та величини кутів (°) в структурі **K22**Cu(DMPZCA)₂

Cu1-N2	1,923(9)	N2-Cu-N1	165,12(8)
Cu1-N1	1,931(10)	N2-Cu-N4	81,31(9)
Cu1-N4	1,998(7)	N1-Cu-N4	102,06(8)
Cu1-N3	2,002(5)	N2-Cu-N3	100,29(9)
		N1-Cu-N3	81,93(9)
		N4-Cu-N3	158,57(8)

Основні довжини зв'язків (Å) та величини кутів (°) в структурі **K9**
 $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OH})(\text{PZ})_2\text{Cl}_2(\text{ДМФА})][\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OH})(\text{PZ})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{ДМФА}$

Cu1-N1	1,936(2)	Cu4-N17	1,943(2)
Cu1-N6	1,952(2)	Cu4-N12	1,952(2)
Cu1-O1	2,0163(16)	Cu4-O2	2,0001(15)
Cu1-Cl1	2,2603(7)	Cu4-Cl3	2,2583(6)
Cu2-N2	1,938(2)	Cu5-N14	1,946(2)
Cu2-N3	1,959(2)	Cu5-N13	1,9588(19)
Cu2-N7	2,008(2)	Cu5-O2	1,9944(16)
Cu2-O1	2,0118(16)	Cu5-N18	2,007(2)
Cu2-Cl2	2,7231(6)	Cu5-O31	2,3848(16)
Cu3-N4	1,9437(19)	Cu6-N15	1,944(2)
Cu3-N5	1,9461(19)	Cu6-N16	1,944(2)
Cu3-O1	1,9869(16)	Cu6-O2	1,9893(16)
Cu3-N10	1,994(2)	Cu6-N20	2,009(2)
Cu3-Cl2	2,8196(6)	Cu6-Cl4	2,9418(7)
N1-Cu1-N6	176,94(8)	N17-Cu4-N12	174,04(8)
N1-Cu1-O1	88,62(7)	N17-Cu4-O2	88,13(7)
N6-Cu1-O1	88,50(7)	N12-Cu4-O2	87,79(7)
N1-Cu1-Cl1	91,87(6)	N17-Cu4-Cl3	92,47(6)
N6-Cu1-Cl1	91,11(6)	N12-Cu4-Cl3	91,34(6)
O1-Cu1-Cl1	173,11(5)	O2-Cu4-Cl3	176,41(5)
N2-Cu2-N3	166,42(8)	N14-Cu5-N13	174,58(8)
N2-Cu2-N7	92,87(8)	N14-Cu5-O2	90,03(7)
N3-Cu2-N7	90,45(8)	N13-Cu5-O2	88,39(7)
N2-Cu2-O1	88,31(7)	N14-Cu5-N18	90,37(8)
N3-Cu2-O1	89,87(7)	N13-Cu5-N18	89,64(8)
N7-Cu2-O1	173,53(7)	O2-Cu5-N18	163,18(7)
N2-Cu2-Cl2	100,85(6)	N14-Cu5-O31	94,26(7)
N3-Cu2-Cl2	91,74(6)	N13-Cu5-O31	90,91(7)
N7-Cu2-Cl2	97,69(6)	O2-Cu5-O31	89,40(6)
O1-Cu2-Cl2	75,84(5)	N18-Cu5-O31	107,34(7)
N4-Cu3-N5	168,00(8)	N15-Cu6-N16	166,46(8)
N4-Cu3-O1	90,85(7)	N15-Cu6-O2	89,53(7)
N5-Cu3-O1	88,05(7)	N16-Cu6-O2	87,95(7)
N4-Cu3-N10	90,93(8)	N15-Cu6-N20	93,62(8)
N5-Cu3-N10	91,91(8)	N16-Cu6-N20	90,63(8)
O1-Cu3-N10	171,51(8)	O2-Cu6-N20	172,10(7)
N4-Cu3-Cl2	91,06(6)	N15-Cu6-Cl4	102,12(6)
N5-Cu3-Cl2	100,09(6)	N16-Cu6-Cl4	90,77(6)
O1-Cu3-Cl2	73,85(5)	O2-Cu6-Cl4	82,97(5)
N10-Cu3-Cl2	97,81(6)	N20-Cu6-Cl4	89,28(6)
Cu(2)-O(1)-Cu(1)	109,91(7)	Cu(6)-O(2)-Cu(5)	111,98(7)
Cu(6)-O(2)-Cu(4)	112,73(8)	Cu(5)-O(2)-Cu(4)	116,19(8)

Параметри водневих зв'язків (Å, °) в структурі **K9**

(i: -1+x, y, z; ii: 1+x, y, z)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠ (DHA)
O(1)-H(1)...O(41)	0,80(4)	1,86(5)	2,664(2)	175(5)
O(2)-H(2)...O(51)	0,74(5)	2,00(5)	2,720(2)	164(5)
N(8)-H(8)...O(31)	0,84(5)	2,17(4)	2,867(3)	141(4)
N(11)-H(11)...Cl(4) ⁱ	0,96(4)	2,24(5)	3,193(2)	171(4)
N(19)-H(19)...Cl(2)	0,94(4)	2,18(5)	3,123(2)	175(4)
N(21)-H(21)...Cl(4)	0,87(5)	2,33(5)	3,129(2)	152(4)

Основні довжини зв'язків (Å) та величини кутів (°) в структурі **K24**

(i: 1-x, 1-y, 1-z; ii: x, -y+1/2, z-1/2)

Cu(1)-O(1)	1,953(3)	O(1)-Cu(1)-N(1)	89,10(15)
Cu(1)-N(1)	1,955(4)	O(1)-Cu(1)-N(6)	89,39(14)
Cu(1)-N(6)	1,956(4)	N(1)-Cu(1)-N(6)	156,72(17)
Cu(1)-O(2)	1,969(3)	O(1)-Cu(1)-O(2)	168,19(13)
Cu(1)-O(2) ⁱ	2,354(3)	N(1)-Cu(1)-O(2)	93,93(15)
Cu(2)-N(2)	1,956(4)	N(6)-Cu(1)-O(2)	92,26(15)
Cu(2)-N(3)	1,960(4)	O(1)-Cu(1)-O(2) ⁱ	88,45(11)
Cu(2)-O(1)	1,983(3)	N(1)-Cu(1)-O(2) ⁱ	105,49(15)
Cu(2)-N(7)	1,991(4)	N(6)-Cu(1)-O(2) ⁱ	97,69(15)
Cu(2)-O(4)	2,474(4)	O(2)-Cu(1)-O(2) ⁱ	79,74(12)
Cu(3)-N(5)	1,956(4)	N(2)-Cu(2)-N(3)	158,70(17)
Cu(3)-O(5) ⁱⁱ	1,966(3)	N(2)-Cu(2)-O(1)	89,08(14)
Cu(3)-N(4)	1,967(4)	N(3)-Cu(2)-O(1)	87,22(14)
Cu(3)-O(1)	1,981(3)	N(2)-Cu(2)-N(7)	91,98(16)
Cu(3)-O(4)	2,266(3)	N(3)-Cu(2)-N(7)	97,17(16)
		O(1)-Cu(2)-N(7)	164,41(15)
Cu(1)-Cu(2)	3,3288(8)	N(5)-Cu(3)-O(5) ⁱⁱ	94,48(15)
Cu(1)-Cu(3)	3,3766(8)	N(5)-Cu(3)-N(4)	169,01(17)
Cu(2)-Cu(3)	3,0834(8)	O(5) ⁱⁱ -Cu(3)-N(4)	91,00(15)
Cu(1)-Cu(1) ⁱ	3,3276(12)	N(5)-Cu(3)-O(1)	89,56(14)
Cu(3)-Cu(3) ⁱⁱ	6,1553(8)	O(5) ⁱⁱ -Cu(3)-O(1)	172,08(14)
		N(4)-Cu(3)-O(1)	86,19(14)
O(1)-H(10)...O(3) ⁱ	2,662(5)	N(5)-Cu(3)-O(4)	99,69(15)
N(8)-H(8N)...O(5)	2,813(5)	O(5) ⁱⁱ -Cu(3)-O(4)	91,68(13)
∠O(1)-H(10)...O(3) ⁱ	155,8(15)	N(4)-Cu(3)-O(4)	89,64(14)
∠N(8)-H(8N)...O(5)	164,9	O(1)-Cu(3)-O(4)	80,90(12)

Основні довжини зв'язків (Å) та величини кутів (°) в структурі **K7**

(i: -x, -y, 2-z)

Cu1-O4	1,977(5)	O5-Cu1-O7	86,3(2)
Cu1-O5	2,009(4)	O5i-Cu1-O7	93,7(2)
Cu1-O7 ¹	2,222(6)	N1-Cu2-N3	162,6(2)
Cu2-O1H	1,993(4)	N1-Cu2-O1	88,6(2)
Cu3-O1H	2,004(4)	N3-Cu2-O1	87,9(2)
Cu4-O1H	1,999(4)	N1-Cu2-O6	94,1(2)
Cu2-O6	2,015(5)	N3-Cu2-O6	95,2(2)
Cu2-O5	2,399(5)	O1-Cu2-O6	159,28(19)
Cu2-N1	1,948(5)	N1-Cu2-O5	99,2(2)
Cu2-N3	1,952(5)	N3-Cu2-O5	98,2(2)
Cu3-O4	2,406(5)	O1-Cu2-O5	101,16(16)
Cu3-O3	2,019(5)	O6-Cu2-O5	58,13(17)
Cu3-N2	1,940(6)	N4-Cu4-N5	165,5(2)
Cu3-N6	1,941(6)	N4-Cu4-O2	93,5(2)
Cu4-O7	2,397(5)	N5-Cu4-O2	94,0(2)
Cu4-O2	1,990(5)	N4-Cu4-O1	87,43(19)
Cu4-N4	1,970(5)	N5-Cu4-O1	88,5(2)
Cu4-N5	1,976(6)	O2-Cu4-O1	165,4(2)
		N4-Cu4-O7	99,5(2)
		N5-Cu4-O7	95,0(2)
O1-Cu4-O7	107,19(19)	O2-Cu4-O7	58,3(2)
N2-Cu3-O1	88,6(2)	N6-Cu3-O3	93,9(2)
N2-Cu3-O3	93,2(2)	N2-Cu3-O4	97,7(2)
O1-Cu3-O3	160,50(19)	O1-Cu3-O4	102,44(16)
N6-Cu3-O4	95,4(2)	N2-Cu3-N6	166,9(3)
O3-Cu3-O4	58,07(18)	N6-Cu3-O1	88,4(2)

Основні довжини зв'язків (Å) та величини кутів (°) в структурі **K20**



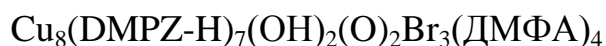
Cu(1)-N(1)	1,945(4)	Cu(4)-N(27)	1,949(4)
Cu(1)-N(6)	1,949(4)	Cu(4)-N(21)	1,956(4)
Cu(1)-O(1)	1,993(3)	Cu(4)-N(26)	1,958(4)
Cu(1)-O(2)	1,997(3)	Cu(4)-O(11)	1,985(3)
Cu(1)-O(7A)	2,383(6)	Cu(4)-O(12)	2,664(7)
Cu(2)-N(3)	1,952(5)	Cu(5)-N(23)	1,945(4)
Cu(2)-N(2)	1,961(4)	Cu(5)-N(22)	1,952(4)
Cu(2)-O(1)	2,032(3)	Cu(5)-N(28)	1,958(4)
Cu(2)-O(3A)	2,071(9)	Cu(5)-O(11)	2,006(3)
Cu(2)-O(4)	2,315(4)	Cu(5)-O(12)	2,422(3)
Cu(2)-O(7A)	2,033(4)	Cu(6)-N(29)	1,942(4)
Cu(3)-N(4)	1,928(4)	Cu(6)-N(24)	1,955(4)
Cu(3)-N(5)	1,944(4)	Cu(6)-N(25)	1,960(4)
Cu(3)-O(5A)	2,039(8)	Cu(6)-O(11)	1,992(3)
Cu(3)-O(1)	2,049(3)	Cu(6)-O(12)	2,656(4)
Cu(3)-O(8A)	2,302(7)		
N(1)-Cu(1)-N(6)	162,30(16)	N(3)-Cu(2)-O(4)	89,30(16)
N(1)-Cu(1)-O(1)	88,92(14)	N(2)-Cu(2)-O(4)	88,13(15)
N(6)-Cu(1)-O(1)	89,15(15)	O(1)-Cu(2)-O(4)	101,98(13)
N(1)-Cu(1)-O(2)	92,91(16)	O(3A)-Cu(2)-O(4)	103,7(3)
N(6)-Cu(1)-O(2)	91,50(16)	N(2)-Cu(2)-O(1)	88,73(14)
O(1)-Cu(1)-O(2)	171,78(13)	N(3)-Cu(2)-O(1)	88,17(16)
N(1)-Cu(1)-O(7A)	86,59(19)	N(3)-Cu(2)-O(3A)	94,0(3)
N(6)-Cu(1)-O(7A)	110,29(19)	N(2)-Cu(2)-O(3A)	90,2(3)
O(1)-Cu(1)-O(7A)	79,11(17)	O(1)-Cu(2)-O(3A)	154,2(3)
O(2)-Cu(1)-O(7A)	92,99(18)	N(4)-Cu(3)-N(5)	174,63(19)
N(3)-Cu(2)-N(2)	175,48(17)	N(4)-Cu(3)-O(5A)	87,8(3)
N(5)-Cu(3)-O(5A)	96,5(3)	N(23)-Cu(5)-N(22)	155,32(16)
N(4)-Cu(3)-O(1)	88,70(16)	N(23)-Cu(5)-N(28)	97,27(17)
N(5)-Cu(3)-O(1)	89,59(15)	N(22)-Cu(5)-N(28)	96,31(17)
O(5A)-Cu(3)-O(1)	146,2(3)	N(22)-Cu(5)-O(12)	99,54(13)
N(4)-Cu(3)-O(8A)	88,5(2)	N(28)-Cu(5)-O(12)	91,79(14)
N(5)-Cu(3)-O(8A)	86,7(2)	O(11)-Cu(5)-O(12)	69,99(11)
O(5A)-Cu(3)-O(8A)	117,5(3)	N(23)-Cu(5)-O(11)	86,99(14)
O(1)-Cu(3)-O(8A)	95,97(18)	N(22)-Cu(5)-O(11)	86,51(14)
N(21)-Cu(4)-N(26)	159,35(16)	N(28)-Cu(5)-O(11)	161,77(14)
N(27)-Cu(4)-O(11)	160,41(16)	N(29)-Cu(6)-N(24)	98,14(17)
N(21)-Cu(4)-O(11)	88,12(14)	N(29)-Cu(6)-N(25)	94,75(17)
N(26)-Cu(4)-O(11)	86,68(13)	N(24)-Cu(6)-N(25)	157,74(16)
N(23)-Cu(5)-O(12)	100,53(14)	N(25)-Cu(6)-O(11)	86,31(14)

Основні довжини зв'язків (Å) та величини кутів (°) в структурі **K12**



Cu(1)-N(3)	1,944(9)	N(3)-Cu(1)-N(1)	159,3(4)
Cu(1)-N(1)	1,960(9)	N(3)-Cu(1)-O(3)	91,5(3)
Cu(1)-O(3)	1,980(7)	N(1)-Cu(1)-O(3)	95,9(3)
Cu(1)-O(1)	1,987(7)	N(3)-Cu(1)-O(1)	85,0(3)
Cu(1)-Br(5)	2,7568(16)	N(1)-Cu(1)-O(1)	88,3(3)
Cu(2)-N(5)	1,902(10)	O(3)-Cu(1)-O(1)	175,5(3)
Cu(2)-O(1)	1,924(7)	N(3)-Cu(1)-Br(5)	100,8(3)
Cu(2)-N(2)	1,967(9)	N(1)-Cu(1)-Br(5)	97,3(3)
Cu(2)-O(2)	2,248(6)	O(3)-Cu(1)-Br(5)	97,7(2)
Cu(2)-Br(6)	2,7368(19)	O(1)-Cu(1)-Br(5)	80,15(19)
Cu(2)-Cu(3)	2,9567(17)	N(5)-Cu(2)-O(1)	163,5(3)
Cu(2)-Br(5)	3,0899(17)	N(5)-Cu(2)-N(2)	102,1(4)
Cu(3)-N(6)	1,934(8)	O(1)-Cu(2)-N(2)	88,9(4)
Cu(3)-O(1)	1,953(6)	N(5)-Cu(2)-O(2)	87,0(4)
Cu(3)-N(4)	1,981(10)	O(1)-Cu(2)-O(2)	80,8(3)
Cu(3)-O(2)	2,117(6)	N(2)-Cu(2)-O(2)	168,7(3)
Cu(3)-Br(5)	2,8474(17)	N(5)-Cu(2)-Br(6)	100,3(3)
Cu(3)-O(5)	2,912(7)	O(1)-Cu(2)-Br(6)	90,2(2)
		N(2)-Cu(2)-Br(6)	97,9(3)
Cu1...Cu2	3,163(3)	O(2)-Cu(2)-Br(6)	86,96(18)
Cu1...Cu3	3,093(3)	N(5)-Cu(2)-Cu(3)	123,4(3)
Cu2...Cu3	2,957(12)	O(1)-Cu(2)-Cu(3)	40,68(19)
		N(2)-Cu(2)-Cu(3)	123,1(3)
∠Cu1-Cu2-Cu3	60,61(4)	O(2)-Cu(2)-Cu(3)	45,53(17)
∠Cu1-Cu3-Cu2	63,00(4)	Br(6)-Cu(2)-Cu(3)	104,67(7)
∠Cu2-Cu1-Cu3	56,39(4)	N(5)-Cu(2)-Br(5)	94,7(3)
		O(1)-Cu(2)-Br(5)	72,5(2)
N(6)-Cu(3)-Br(5)	98,2(3)	N(2)-Cu(2)-Br(5)	91,1(3)
O(1)-Cu(3)-Br(5)	78,3(2)	O(2)-Cu(2)-Br(5)	81,34(16)
N(4)-Cu(3)-Br(5)	97,5(3)	Br(6)-Cu(2)-Br(5)	160,39(7)
O(2)-Cu(3)-Br(5)	89,6(2)	Cu(3)-Cu(2)-Br(5)	56,13(4)
N(6)-Cu(3)-O(5)	97,0(3)	N(6)-Cu(3)-O(1)	172,4(4)
O(1)-Cu(3)-O(5)	85,9(2)	N(6)-Cu(3)-N(4)	100,2(4)
N(4)-Cu(3)-O(5)	85,7(3)	O(1)-Cu(3)-N(4)	87,0(3)
O(2)-Cu(3)-O(5)	84,5(2)	N(6)-Cu(3)-O(2)	89,7(3)
Br(5)-Cu(3)-O(5)	163,66(13)	O(1)-Cu(3)-O(2)	83,6(3)
		N(4)-Cu(3)-O(2)	166,9(3)

Основні довжини зв'язків (Å) та величини кутів (°) в структурі **K25**



Cu1-O3	1,909(5)	Cu5-O3	1,900(5)
Cu1-Br2	3,003(12)	Cu5-Br2	3,095(12)
Cu1-O1	2,494(5)	Cu5-Br1	2,993(11)
Cu1-O2	2,183(5)	Cu5-O2	2,162(5)
Cu1-N7	2,013(7)	Cu5-N11	1,980(6)
Cu1-N1	1,940(7)	Cu5-N5	1,945(7)
Cu2-N2	1,930(7)	Cu6-O4	1,900(5)
Cu2-O4	1,910(5)	Cu6-Br3	3,106(12)
Cu2-Br3	2,949(13)	Cu6-Br1	2,994(11)
Cu2-O1	2,515(5)	Cu6-O2	2,132(5)
Cu2-O2	2,232(5)	Cu6-N13	1,977(7)
Cu2-N9	2,024(7)	Cu6-N6	1,939(7)
Cu3-N3	1,974(7)	Cu7-O3	1,928(5)
Cu3-O3	1,914(5)	Cu7-N8	1,984(7)
Cu3-Br1	2,843(12)	Cu7-N12	1,986(7)
Cu3-O1	2,023(5)	Cu7-O13	1,988(6)
Cu3-O11	2,009(5)	Cu7-Br2	2,930(12)
Cu4-N4	1,974(7)	Cu8-Br3	2,978(13)
Cu4-O4	1,924(5)	Cu8-O14	1,997(6)
Cu4-Br1	2,877(11)	Cu8-N14	1,968(7)
Cu4-O12	2,022(5)	Cu8-N10	1,962(7)
Cu4-O1	2,009(5)	Cu8-O4	1,925(5)
Cu1-Cu3	3,0214(12)	Cu2-Cu4	3,0093(12)
Cu1-Cu5	2,9009(13)	Cu2-Cu6	2,8860(13)
Cu3-Cu4	2,9665(12)	Cu1-Cu2	3,100(1)
O3-Cu1-N1	170,2(3)	O3-Cu5-N5	168,1(2)
O3-Cu1-N7	88,4(2)	O3-Cu5-N11	89,2(2)
N1-Cu1-N7	101,3(3)	N5-Cu5-N11	102,0(3)
O3-Cu1-O2	81,9(2)	O3-Cu5-O2	82,6(2)
N1-Cu1-O2	88,7(2)	N11-Cu5-O2	171,7(2)
N7-Cu1-O2	167,1(2)	Br1-Cu5-Br2	159,06(4)
O3-Cu1-O1	76,65(19)	Cu1-Cu5-Br2	60,00(3)
N1-Cu1-O1	103,7(2)	O2-Cu5-Br2	87,24(13)
N7-Cu1-O1	94,3(2)	N11-Cu5-Br2	92,55(19)
O2-Cu1-O1	75,27(19)	N5-Cu5-Br2	100,19(19)
O3-Cu1-Br2	77,77(15)	O3-Cu5-Br2	75,42(15)
N1-Cu1-Br2	99,45(19)	Cu1-Cu5-Br1	102,51(3)
N7-Cu1-Br2	96,94(18)	O2-Cu5-Br1	88,43(13)
O2-Cu1-Br2	89,26(13)	N11-Cu5-Br1	88,82(19)
Cu5-Cu1-Br2	63,23(3)	N5-Cu5-Br1	99,95(18)

Продовження Додатку В11

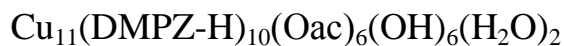
O1-Cu1-Br2	151,66(15)	O3-Cu5-Br1	83,71(15)
O4-Cu2-N2	169,2(3)	O4-Cu6-N6	169,0(2)
Cu6-Cu2-Br3	64,31(3)	Br1-Cu6-Br3	159,81(4)
O1-Cu2-Br3	152,39(15)	Cu2-Cu6-Br3	58,83(3)
O2-Cu2-Br3	88,32(13)	O2-Cu6-Br3	86,11(13)
N9-Cu2-Br3	98,3(2)	N13-Cu6-Br3	93,58(19)
N2-Cu2-Br3	97,2(2)	N6-Cu6-Br3	98,03(19)
O4-Cu2-Br3	79,99(16)	O4-Cu6-Br3	75,92(15)
O2-Cu2-O1	74,01(19)	Cu2-Cu6-Br1	103,53(4)
N9-Cu2-O1	95,5(2)	O2-Cu6-Br1	88,96(13)
N2-Cu2-O1	103,1(2)	N13-Cu6-Br1	89,17(19)
O4-Cu2-O1	76,6(2)	N6-Cu6-Br1	101,13(19)
N9-Cu2-O2	166,9(2)	O4-Cu6-Br1	84,13(15)
N2-Cu2-O2	87,9(2)	N13-Cu6-O2	173,6(2)
O4-Cu2-O2	81,6(2)	N6-Cu6-O2	85,9(2)
N2-Cu2-N9	102,4(3)	O4-Cu6-O2	84,6(2)
O4-Cu2-N9	88,3(2)	N6-Cu6-N13	100,4(3)
O1-Cu3-Br1	92,11(18)	O4-Cu6-N13	89,2(2)
O11-Cu3-Br1	100,55(16)	O3-Cu7-N8	85,5(2)
N3-Cu3-Br1	94,8(2)	O13-Cu7-Br2	96,81(18)
O3-Cu3-Br1	87,77(16)	N12-Cu7-Br2	92,5(2)
O11-Cu3-O1	167,3(2)	N8-Cu7-Br2	102,50(19)
N3-Cu3-O1	86,8(2)	O3-Cu7-Br2	79,44(15)
O3-Cu3-O1	89,3(2)	N12-Cu7-O13	94,6(3)
N3-Cu3-O11	92,3(2)	N8-Cu7-O13	90,5(3)
O3-Cu3-O11	91,0(2)	O3-Cu7-O13	173,8(3)
O3-Cu3-N3	175,4(3)	N8-Cu7-N12	163,5(3)
O12-Cu4-Br1	98,41(16)	O3-Cu7-N12	90,6(2)
O1-Cu4-Br1	95,1(2)	O4-Cu8-N10	86,1(2)
N4-Cu4-Br1	91,42(17)	O14-Cu8-Br3	96,36(18)
O4-Cu4-Br1	87,07(15)	N14-Cu8-Br3	94,25(19)
O1-Cu4-O12	170,2(2)	N10-Cu8-Br3	100,9(2)
N4-Cu4-O12	92,0(2)	O4-Cu8-Br3	78,98(15)
O4-Cu4-O12	91,0(2)	N14-Cu8-O14	93,3(3)
N4-Cu4-O1	86,4(2)	N10-Cu8-O14	91,5(3)
O4-Cu4-O1	90,1(2)	O4-Cu8-O14	174,3(2)
O4-Cu4-N4	176,0(2)	N10-Cu8-N14	163,5(3)
N5-Cu5-O2	86,2(2)	O4-Cu8-N14	90,4(2)

Основні довжини зв'язків (Å) та величини кутів (°) у структурі **K21**



Cu1-N4	1,943(2)	N5-Cu1-O11	137,27(0)
Cu1-N5	1,934(1)	N4-Cu1-N17	138,04(0)
Cu1-N17	1,947(1)	N5-Cu1-N4	108,54(0)
Cu1-O11	1,946(1)	N17-Cu1-O11	100,37(0)
Cu2-N6	1,937(3)	N4-Cu1-O11	90,49(0)
Cu2-N7	1,919(0)	N5-Cu1-N17	90,51(0)
Cu2-N17	1,985(0)	N6-Cu2-O5 ¹	162,02(0)
Cu2-O5 ¹	2,013(2)	N7-Cu2-N17	154,98(0)
Cu3 ¹ -N8	1,925(2)	N7-Cu2-N6	98,68(0)
Cu3 ¹ -N1 ¹	1,915(2)	N17-Cu2-O5 ¹	90,69(0)
Cu3 ¹ -O1 ¹	2,410(1)	N6-Cu2-N17	89,12(0)
Cu3 ¹ -O2	1,972(0)	N7-Cu2-O5 ¹	88,99(0)
Cu3 ¹ -O5 ¹	2,035(0)	N8-Cu3 ¹ -N1 ¹	153,12(0)
Cu4 ¹ -N2 ¹	1,918(1)	O5 ¹ -Cu3 ¹ -O2	149,85(0)
Cu4 ¹ -N3 ¹	1,936(3)	N8-Cu3 ¹ -O2	96,31(0)
Cu4 ¹ -O5 ¹	2,014(2)	N8-Cu3 ¹ -O5 ¹	91,68(0)
Cu4 ¹ -O11 ¹	1,969(0)	O5 ¹ -Cu3 ¹ -O1 ¹	92,06(0)
Cu2...Cu3 ¹	3,233(0)	O1 ¹ -Cu3 ¹ -O2	57,81(0)
Cu2...Cu4 ¹	3,602(1)	O1 ¹ -Cu3 ¹ -N1 ¹	103,2(0)
Cu4 ¹ ...Cu3 ¹	3,184(0)	N8-Cu3 ¹ -O1 ¹	103,56(0)
∠Cu2-Cu3 ¹ -Cu4 ¹	68,32(0)	N3 ⁱ -Cu4 ⁱ -O5 ⁱ	156,58(0)
∠Cu2-Cu4 ¹ -Cu3 ¹	56,44(0)	N2 ⁱ -Cu4 ⁱ -O11 ⁱ	153,12(0)
∠Cu4 ¹ -Cu2-Cu3 ¹	55,24(0)	O5 ⁱ -Cu4 ⁱ -O11 ⁱ	90,98(0)
∠Cu2 ⁱ -O5-Cu3	105,83(0)	N2 ⁱ -Cu4 ⁱ -N3 ⁱ	99,94(0)
∠Cu3-O5-Cu4	103,67(0)	N2 ⁱ -Cu4 ⁱ -O5 ⁱ	89,81(0)
∠Cu4-O5-Cu2 ¹	126,82(0)	O5 ⁱ -Cu4 ⁱ -O11 ⁱ	90,98(0)

Основні довжини зв'язків (Å) та величини кутів (°) в структурі **K15**



Cu(1)-O(5)	1,931(4)	O(5)-Cu(1)-N(1)	92,62(16)
Cu(1)-N(1)	1,953(4)	O(5)-Cu(1)-O(1)	169,11(17)
Cu(1)-O(1)	1,980(3)	N(1)-Cu(1)-O(1)	86,43(15)
Cu(1)-N(3A)	1,999(9)	O(5)-Cu(1)-N(3A)	96,2(3)
Cu(2)-N(5A)	1,889(8)	N(1)-Cu(1)-N(3A)	164,6(3)
Cu(2)-O(1)	1,969(3)	O(1)-Cu(1)-N(3A)	87,2(3)
Cu(2)-O(3)	2,046(3)	N(5A)-Cu(2)-O(1)	168,8(2)
Cu(2)-N(4A)	2,086(9)	N(5A)-Cu(2)-O(3)	91,4(3)
Cu(2)-O(2)	2,399(5)	O(1)-Cu(2)-O(3)	80,45(13)
Cu(2)-Cu(3)	2,9090(8)	N(5A)-Cu(2)-N(4A)	102,4(4)
Cu(3)-N(7)	1,941(4)	O(1)-Cu(2)-N(4A)	84,0(2)
Cu(3)-O(1)	1,963(4)	O(3)-Cu(2)-N(4A)	160,9(3)
Cu(3)-N(2)	1,973(4)	N(5A)-Cu(2)-O(2)	108,7(3)
Cu(3)-O(3)	2,055(3)	O(1)-Cu(2)-O(2)	78,16(15)
Cu(3)-O(2)	2,664(3)	O(3)-Cu(2)-O(2)	83,23(16)
Cu(4)-N(8)	1,945(4)	N(4A)-Cu(2)-O(2)	104,3(3)
Cu(4)-O(9)	1,966(3)	N(7)-Cu(3)-O(1)	169,55(16)
Cu(4)-O(4)	1,966(3)	N(7)-Cu(3)-N(2)	99,21(17)
Cu(4)-O(7)	2,004(3)	O(1)-Cu(3)-N(2)	87,63(15)
Cu(5)-N(6A)	1,939(9)	N(7)-Cu(3)-O(3)	92,79(16)
Cu(5)-N(9)	1,970(4)	O(1)-Cu(3)-O(3)	80,37(14)
Cu(5)-O(4)	1,980(3)	N(2)-Cu(3)-O(3)	167,97(16)
Cu(5)-O(3)	2,051(3)	N(8)-Cu(4)-O(9)	93,74(16)
Cu(5)-O(10A)	2,367(7)	N(8)-Cu(4)-O(4)	160,08(15)
Cu(6)-N(10)	1,943(4)	O(9)-Cu(4)-O(4)	88,53(14)
Cu(6)-O(4)	1,962(3)	N(8)-Cu(4)-O(7)	88,41(15)
		O(9)-Cu(4)-O(7)	173,09(14)
		O(4)-Cu(4)-O(7)	91,68(14)
Cu(1)-Cu(2)	3,1832(8)	N(6A)-Cu(5)-N(9)	94,7(3)
Cu(1)-Cu(3)	3,1965(8)	N(6A)-Cu(5)-O(4)	175,7(4)
Cu(2)-Cu(3)	2,9090(8)	N(9)-Cu(5)-O(4)	87,35(14)
Cu(2)-Cu(5)	3,0952(8)	N(6A)-Cu(5)-O(3)	87,9(3)
Cu(3)-Cu(4)	3,1461(7)	N(9)-Cu(5)-O(3)	167,34(16)
Cu(4)-Cu(5)	3,1192(8)	O(4)-Cu(5)-O(3)	90,90(13)