

УДК 548.736+547.792.1

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХЛОРИДА МЕДИ(II) С 1-ИЗО-ПРОПИЛ-1H-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ

М. М. ДЕГТЯРИК²⁾, А. Н. БОГАТИКОВ¹⁾, С. В. ВОЙТЕХОВИЧ²⁾, А. С. ЛЯХОВ²⁾,
Л. С. ИВАШКЕВИЧ²⁾, Ю. В. ГРИГОРЬЕВ²⁾, О. А. ИВАШКЕВИЧ¹⁾

¹⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Предложен выгодно отличающийся от известных метод синтеза 1-изо-пропил-1H-1,2,4-триазола, который позволяет селективно получать целевой продукт с выходом около 98 % и заключается в алкилировании 1,2,4-триазола изо-пропиловым спиртом в среде концентрированной серной кислоты. Взаимодействием дигидрата хлорида меди(II) с 1-изо-пропил-1H-1,2,4-триазолом впервые синтезированы комплексные соединения $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}_4\text{Cl}_2]$, состав и строение которых изучены методами элементного анализа, рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии. Указанные соединения являются монодентатными комплексами, в которых атом меди имеет октаэдрическое окружение, а лиганд координируется монодентатно атомом азота N⁴ триазольного цикла. Проведен анализ изменений, наблюдающихся в ИК-спектре 1-изо-пропил-1H-1,2,4-триазола при его координации атомом Cu^{II}, и показана возможность использования метода ИК-спектроскопии для исследования некоторых особенностей строения азолсодержащих комплексных соединений: наличия связанных или координированных молекул воды и водородных связей, а также место локализации координационной связи.

Ключевые слова: 1,2,4-триазолы; комплексные соединения; рентгеноструктурный анализ; ИК-спектроскопия.

Образец цитирования:

Дегтярик ММ, Богатиков АН, Войтехович СВ, Ляхов АС, Ивашкевич ЛС, Григорьев ЮВ, Ивашкевич ОА. Синтез и строение комплексных соединений хлорида меди(II) с 1-изо-пропил-1H-1,2,4-триазолом. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2020;1:64–73.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-64-73>

For citation:

Degtyarik MM, Bogatikov AN, Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Grigoriev YuV, Ivashkevich OA. Synthesis and structure of copper(II) complexes with 1-iso-propyl-1H-1,2,4-triazole. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2020;1:64–73. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2020-1-64-73>

Авторы:

Михаил Михайлович Дегтярик – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Андрей Николаевич Богатиков – доцент кафедры общей химии и методики преподавания химии химического факультета.

Сергей Владимирович Войтехович – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Александр Семенович Ляхов – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Людмила Сергеевна Ивашкевич – кандидат химических наук, доцент; заведующий лабораторией физико-химических методов исследования.

Юрий Викторович Григорьев – кандидат химических наук; заведующий лабораторией химии конденсированных сред.

Олег Анатольевич Ивашкевич – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор; первый проректор.

Authors:

Mikhail M. Degtyarik, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

monija@tut.by

Andrey N. Bogatikov, associate professor at the department of general chemistry and methods of teaching chemistry, faculty of chemistry.

bogatikov@bsu.by

Sergei V. Voitekhovich, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

azole@tut.by

Alexander S. Lyakhov, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

lyakov@bsu.by

Ludmila S. Ivashkevich, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory of physico-chemical investigations.

iva@bsu.by

Yuri V. Grigoriev, PhD (chemistry); head of the laboratory for chemistry of condensed systems.

azole@bsu.by

Oleg A. Ivashkevich, academician of National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), professor; first vice-rector.

ivashkevicho@bsu.by

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF COPPER(II) COMPLEXES
WITH 1-*iso*-PROPYL-1H-1,2,4-TRIAZOLEM. M. DEGTYARIK^b, A. N. BOGATIKOV^a, S. V. VOITEKHOVICH^b, A. S. LYAKHOV^b,
L. S. IVASHKEVICH^b, Yu. V. GRIGORIEV^b, O. A. IVASHKEVICH^a^aBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus
^bResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: M. M. Degtyarik (monija@tut.by)

A novel facile method for the synthesis of 1-*iso*-propyl-1H-1,2,4-triazole (L) is described. This method is based on alkylation of 1,2,4-triazole with isopropyl alcohol in sulfuric acid media. It allows to synthesize the target product selectively with a yield of near 98 %. New coordination compounds [CuL₂(H₂O)₂Cl₂] and [CuL₄Cl₂] were synthesized by the interaction of 1-*iso*-propyl-1H-1,2,4-triazole with copper(II) chloride dihydrate. Composition and structure of prepared complexes were studied by elemental analysis, X-ray diffraction analysis and IR spectroscopy. Both coordination compounds were found to be mononuclear complexes with octahedral coordination of copper atoms. Ligand L shows monodentate coordination through the triazole ring N⁴ atom. The analysis of the changes observed in the IR-spectrum of L under coordination with Cu^{II} atom was carried out. It was shown that IR spectroscopy can be used in order to study some structural peculiarities of azole complexes, in particular presence of bounded or coordinated water molecules and hydrogen bonds as well as localization of coordination bonds.

Keywords: 1,2,4-triazoles; coordination compounds; X-ray analysis; IR spectroscopy.

Введение

Интенсивное развитие координационной химии, наблюдаемое в последнее десятилетие, связано с успехами в синтезе комплексных соединений переходных металлов с органическими лигандами, а также возможностями целенаправленного дизайна комплексов с широким спектром полезных свойств [1; 2]. Благодаря синтетической доступности и разнообразию способов координации весьма привлекательными объектами исследований являются лиганды на основе полиазотистых гетероциклов. Введение в их структуру различных функциональных групп позволяет регулировать физико-химические и биологически активные свойства синтезируемых комплексов. В последние годы активно изучаются такие органические лиганды, как производные 1,2,4-триазола, что в первую очередь обусловлено явлениями спин-кроссовера и термохромизма, наблюдаемыми в их координационных соединениях с солями железа(II) [3–5]. У многих комплексов функционально замещенных 1,2,4-триазолов обнаружены и другие эффективные для практического использования свойства, в том числе оптические, каталитические и сорбционные [6–10]. Кроме того, благодаря способности быть координационными мостиками, в том числе между различными по природе катионами металлов, 1,2,4-триазолы перспективны для дизайна молекулярных магнетиков, при реализации молекулярного магнетизма в которых необходимо наличие обменных каналов между связываемыми парамагнитными центрами [11].

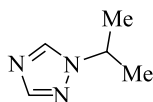


Рис. 1. 1-*iso*-Пропил-1H-1,2,4-триазол
Fig. 1. 1-*iso*-Propyl-1H-1,2,4-triazole

Несмотря на то что к настоящему времени в реакциях комплексообразования с солями переходных металлов изучен достаточно широкий круг полиядерных и функционально замещенных 1,2,4-триазолов, простейшие N-алкил-1,2,4-триазолы в этом плане исследованы недостаточно [1; 2; 4]. Так, недавно при рассмотрении процессов комплексообразования 1-*mpem*-бутил-1,2,4-триазола с галогенидами меди(II) нами были найдены условия

образования молекулярных моноядерных комплексов и координационных полимеров на основе этого лиганда [12]. Данная работа является продолжением этих исследований и посвящена изучению процессов комплексообразования 1-*iso*-пропил-1H-1,2,4-триазола (L) (рис. 1) с галогенидами меди(II).

Материалы и методы

Содержание металла в полученных комплексах определяли методом комплексонометрического титрования после минерализации образцов в концентрированных H₂SO₄ и HClO₄. ИК-спектры (область 4000–400 см⁻¹) регистрировали на спектрофотометре Thermo Avatar 330 (Nicolet, США), спектры ЯМР – на спектрометре Avance-500 (Bruker, Германия) с рабочей частотой 500 МГц (¹H) и 125 МГц (¹³C) в DMSO-*d*₆.

Данные рентгеновской дифракции для монокристаллов комплексов получены на дифрактометре Smart Apex II (*Bruker AXS GmbH*, Германия) с использованием излучения Mo-K_α (графитовый монохроматор). Структуры решены прямыми методами с помощью программы *SIR2014* [13] и уточнены по критерию F^2 полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов по программе *SHELXL-2014* [14]. Положения атомов водорода рассчитывались геометрически и уточнялись в рамках модели «наездник» с $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}(\text{C})$ для метильной группы и $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{C})$ для остальных групп. Молекулярная графика выполнена с помощью программы *PLATON* [15]. Для контроля фазовой чистоты синтезированных комплексов использовали результаты порошковой рентгеновской дифрактометрии, зарегистрированные на дифрактометре *Empyrean* (*PANalytical*, Нидерланды) с применением CuK_α -излучения (Ni-фильтр) при 296 К.

Установленные кристаллические структуры депонированы в Кембриджской базе структурных данных (*Cambridge Structural Database*) под следующими номерами: 1974600 – для $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$, 1974601, 1974602 – для $[\text{CuL}_4\text{Cl}_2]$ и температур 296 и 100 К соответственно.

Синтез 1-изо-пропил-1,2,4-триазола. В 50 мл концентрированной H_2SO_4 при перемешивании и охлаждении на ледяной бане растворяли 8,0 г (0,12 моль) 1,2,4-триазола. Не прекращая перемешивания, к полученному раствору в течение 1 ч прикапывали 9 мл (0,12 моль) *изо*-пропилового спирта и выдерживали реакционную смесь при комнатной температуре в течение 24 ч. По окончании процесса последнюю выливали на лед (100 г) и водным раствором гидроксида аммония (25 %) доводили pH до 7. Образовавшийся кристаллический сульфат аммония отделяли фильтрованием. Целевой продукт экстрагировали из фильтрата хлористым метиленом (3×50 мл), экстракт сушили над свежепрокаленным сульфатом магния, фильтровали и упаривали в вакууме. Получали 12,6 г (98 %) 1-изо-пропил-1*H*-1,2,4-триазола в виде слегка желтоватой жидкости с температурой кипения 108–111 °C (15 мм рт. ст.), $n_D^{20} = 1,4570$. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 1,42 д (6H, 2CH_3), 4,60 м (1H, CH), 7,94 с (1H, $\text{CH}_{\text{цикл}}$), 8,53 с (1H, $\text{CH}_{\text{цикл}}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 22,2 (2CH_3), 51,1 (CH), 142,0 ($\text{CH}_{\text{цикл}}$), 150,9 ($\text{CH}_{\text{цикл}}$). Спектральные характеристики ЯМР ^1H продукта соответствовали литературным данным [15].

Синтез $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$. К раствору 0,66 г (5,9 ммоль) 1-изо-пропил-1*H*-1,2,4-триазола (L) в 25 мл этилового спирта при перемешивании и комнатной температуре добавляли раствор 1,0 г (5,9 ммоль) $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ в 25 мл этого же растворителя. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре, фильтровали и оставляли медленно упариваться на воздухе. Через 5 сут образовывалось комплексное соединение $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ в виде зеленых кристаллов призматической формы, из которых были отобраны монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Комплекс отделяли фильтрованием, промывали охлажденным этиловым спиртом и сушили на воздухе. Выход 81 % (1,9 г). В исследуемом соединении экспериментально найденное и теоретически вычисленное содержание меди(II) составило 16,6 и 16,3 % соответственно.

Синтез $[\text{CuL}_4\text{Cl}_2]$. В 10 мл смеси этилового спирта и воды в объемном соотношении 1 : 1 растворяли 0,84 г (7,6 ммоль) лиганда L и при перемешивании добавляли раствор 0,32 г (1,9 ммоль) $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ в этом же растворителе. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч, фильтровали и оставляли медленно упариваться при комнатной температуре на воздухе. Через 20 дней образовывался светло-синий кристаллический комплекс, который отделяли фильтрованием, промывали охлажденным этиловым спиртом и сушили на воздухе. Выход 68 % (0,73 г). Для $[\text{CuL}_4\text{Cl}_2]$ экспериментально найденное и теоретически вычисленное содержание меди(II) составило 11,3 и 11,1 % соответственно.

Результаты и их обсуждение

Известно несколько методов синтеза 1-изо-пропил-1*H*-1,2,4-триазола. Авторами [16] предложено его получение путем алкилирования 1,2,4-триазола *изо*-пропилиодидом в присутствии 1,8-дизабицикло[5,4,0]ундецена. Недостатком этого способа является образование в процессе с относительно невысоким выходом (77 %) смеси изомерных 1- и 2-изо-пропил-1*H*-1,2,4-триазолов, разделение которых достаточно трудоемкое. Целевой 1-изо-пропил-1*H*-1,2,4-триазол может быть также получен взаимодействием труднодоступного *изо*-пропилгидразина с формамидом [17]. Данную реакцию проводят при 130 °C в течение 72 ч.

Нами предложен выгодно отличающийся от вышеперечисленных методов синтеза 1-изо-пропил-1*H*-1,2,4-триазола, позволяющий селективно получать целевой продукт с выходом около 98 % и заключающийся в алкилировании 1,2,4-триазола (1) *изо*-пропиловым спиртом в среде концентрированной серной кислоты (рис. 2). Как и в случае N^1 -*трет*-бутилирования 1,2,4-триазола [12], селективное протекание процесса алкилирования по атому N^1 гетероцикла может быть объяснено протонированием исходного 1,2,4-триазола с образованием катиона 4*H*-[1,2,4]-триазолия (2), в котором только атом N^1 доступен для

электрофильной атаки алкильным катионом, генерируемым в системе пропанол-2 – серная кислота. При алкилировании 1,2,4-триазола первоначально образуется сульфат 1-алкил-1,2,4-триазолия, обработка которого основанием приводит к целевому 1-*изо*-пропил-1*H*-1,2,4-триазолу.

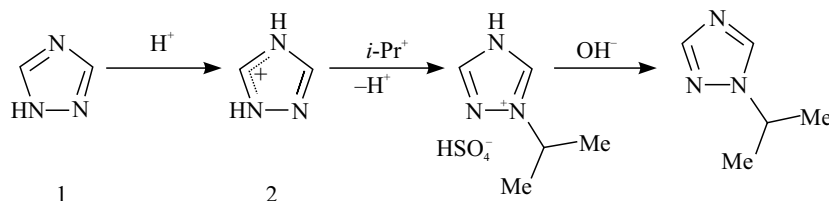


Рис. 2. Схема образования 1-*изо*-пропил-1*H*-1,2,4-триазола
Fig. 2. Scheme for the formation of 1-*iso*-propyl-1*H*-1,2,4-triazole

Исследование процессов комплексообразования 1-*изо*-пропил-1*H*-1,2,4-триазола с хлоридом меди(II) проводили в нескольких растворителях, а именно в воде, этаноле, 2-пропаноле и смеси воды и этанола. Выбор таковых обусловлен хорошей растворимостью в них как лиганда, так и образующихся комплексов, что позволяет рассчитывать на получение последних в виде пригодных для исследования методом РСА кристаллов за счет медленного испарения реакционной смеси. В результате из этанола и водно-этанольной смеси в кристаллическом виде получены комплексы $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}_4\text{Cl}_2]$. Следует отметить, что соединения аналогичного состава и строения были синтезированы и при взаимодействии 1-этил- и 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазолов с хлоридом меди(II) [12; 18].

Структура исследуемых комплексов $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}_4\text{Cl}_2]$ определена методом рентгеноструктурного анализа. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур приведены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры уточнения структур и кристаллографические данные
 $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}_4\text{Cl}_2]$

Table 1

Structure refinement details and crystal data for
 $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ and $[\text{CuL}_4\text{Cl}_2]$

| Показатели | $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$, 296 К | $[\text{CuL}_4\text{Cl}_2]$ | |
|--|---|--|--|
| | | 296 К | 100 К |
| Формула | $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{CuN}_6\text{O}_2$ | $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{CuN}_{12}$ | $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{CuN}_{12}$ |
| Формульный вес | 392,77 | 579,05 | 579,05 |
| Сингония | Моноклинная | Триклинная | Триклинная |
| Пространственная группа | $P2_1/c$ | $P\bar{1}$ | $P\bar{1}$ |
| a , Å | 12,7200(2) | 7,56384(14) | 10,3947(3) |
| b , Å | 8,01130(10) | 10,15524(14) | 10,4117(3) |
| c , Å | 8,46620(10) | 10,6131(2) | 14,3091(4) |
| α , град | 90 | 86,3777(9) | 100,9299(13) |
| β , град | 103,5718(6) | 70,5775(8) | 106,8215(13) |
| γ , град | 90 | 71,8782(5) | 101,8177(13) |
| V , Å ³ | 838,65(2) | 729,53(4) | 1398,81(7) |
| Z | 2 | 1 | 2 |
| $d_{\text{расч}}$, г · см ⁻³ | 1,555 | 1,317 | 1,375 |
| μ , мм ⁻¹ | 1,633 | 0,962 | 1,004 |
| Размеры кристалла, мм | 0,27 × 0,26 × 0,16 | 0,42 × 0,38 × 0,33 | 0,32 × 0,29 × 0,20 |

| Показатели | [CuL ₂ (H ₂ O) ₂ Cl ₂], 296 К | [CuL ₄ Cl ₂] | |
|--------------------------------|--|-------------------------------------|------------------------|
| | | 296 К | 100 К |
| Количество: рефлексов всего | 17962 | 16780 | 31719 |
| независимых рефлексов | 3214 (R(int) = 0,0120) | 4477 (R(int) = 0,0124) | 8491 (R(int) = 0,0160) |
| ограничений | 3 | 14 | 0 |
| параметров | 107 | 170 | 327 |
| Goof | 1,046 | 1,052 | 1,047 |
| R1/wR2 (I > 2σ(I)) | 0,0198/0,0560 | 0,0359/0,0996 | 0,0250/0,0732 |
| R1/wR2 (все данные) | 0,0220/0,0573 | 0,0414/0,1046 | 0,0268/0,0746 |

Примечание. *V*, *Z* – объем элементарной ячейки и число формульных единиц в ней соответственно; *d*_{расч} – кристаллографическая плотность; *μ* – линейный коэффициент поглощения; R1, wR2 – факторы расогласования; Goof – критерий качества уточнения структуры.

Комплекс [CuL₂(H₂O)₂Cl₂] кристаллизуется в моноклинной сингонии, пространственная группа *P*2₁/*c*. Соединение является молекулярным моноядерным центросимметричным (рис. 3). Атом меди координирует две молекулы триазольного лиганда (через атом N4 триазольного цикла), две молекулы воды и два атома хлора. Атомы хлора, находящиеся в аксиальных позициях, наиболее удалены от атома меди, в то время как экваториальные связи обычные (табл. 2).

Таблица 2

Длины координационных связей
в кристаллической структуре комплекса [CuL₂(H₂O)₂Cl₂], Å

Table 2

Coordination bond lengths in the crystal structure of [CuL₂(H₂O)₂Cl₂], Å

| Связь | Длина |
|---------------------------|------------|
| Cu1—N4, N4 ^a | 1,9898 (7) |
| Cu1—O1W, O1W ^a | 2,0392 (7) |
| Cu1—Cl1, Cl1 ^a | 2,6849 (2) |

Примечание. Преобразование симметрии: 1 – *x*, 1 – *y*, 1 – *z* (^a).

Рентгеноструктурный анализ комплекса [CuL₄Cl₂] показал, что при температурах 296 и 100 К он существует в различных кристаллических формах, причем обе формы кристаллизуются в триклинной пространственной группе *P* $\bar{1}$ (см. табл. 1) и являются молекулярными моноядерными центросимметричными с весьма близким строением комплексных молекул (рис. 4), которые имеют следующие отличия: а) форма, существующая при 100 К, обладает в два раза большей элементарной ячейкой, чем существующая при 296 К; б) существующая при 296 К форма имеет одну кристаллографически независимую молекулу,

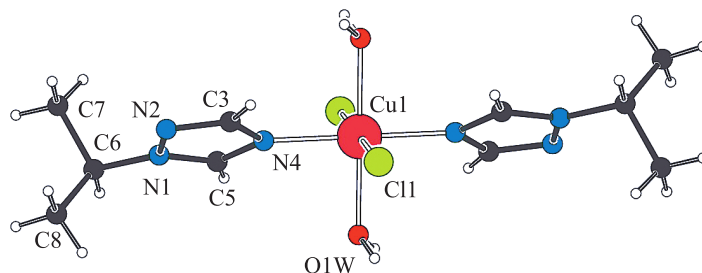


Рис. 3. Строение молекулы комплекса [CuL₂(H₂O)₂Cl₂] с нумерацией атомов асимметрической ячейки
Fig. 3. The structure of complex [CuL₂(H₂O)₂Cl₂], with atom numbering scheme for the asymmetric unit

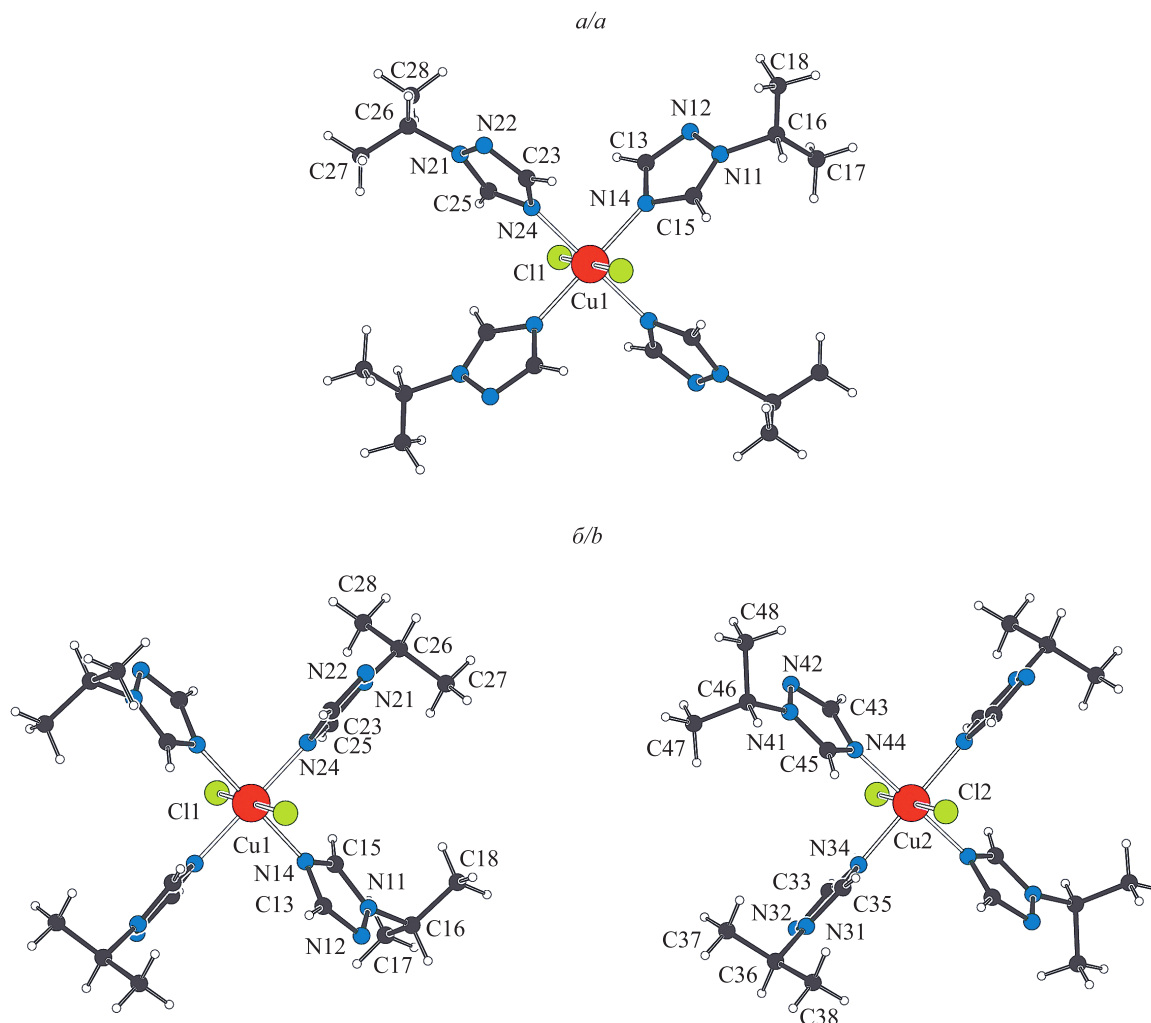


Рис. 4. Строение молекул комплекса $[\text{CuL}_4\text{Cl}_2]$ при 296 К (а) и 100 К (б) с нумерацией атомов асимметрической ячейки (разупорядоченная *изо*-пропильная группа при 296 К показана в позиции с наибольшей заселенностью)

Fig. 4. The structure of complex $[\text{CuL}_4\text{Cl}_2]$ at 296 K (a) and 100 K (b), with atom numbering scheme for the asymmetric unit (disordered isopropyl group at 296 K is shown in high occupancy site)

а существующая при 100 К – две (см. рис. 4, б); в) при 296 К *изо*-пропильный заместитель в комплексе разупорядочен по двум позициям, что не имеет места при 100 К. Следует отметить, что температурный переход между двумя формами является обратимым.

В обеих формах комплекса $[\text{CuL}_4\text{Cl}_2]$ атом меди координирует четыре молекулы лиганда через атомы N⁴ триазольного цикла и два атома хлора, формирующие искаженное октаэдрическое окружение. Атомы хлора, находящиеся в аксиальных позициях октаэдра, образуют наиболее длинные связи с атомом меди, в то время как экваториальные связи – обычные (табл. 3). Наблюдаемое искажение октаэдра атома меди в структуре исследованных комплексов обусловлено, вероятно, проявлением эффекта Яна – Теллера [2; 19].

Поскольку получение комплексных соединений в виде кристаллов, пригодных для исследования методом рентгеноструктурного анализа, является достаточно сложной и часто невыполнимой задачей, актуально применение других физико-химических способов исследования их строения. В этом плане перспективным представляется метод ИК-спектроскопии, так как известно, что отличительная особенность ИК-спектров металлокомплексов – это их специфичность, обусловленная, в частности, наличием в центре комплекса атома металла [20]. В случае соединений, содержащих в качестве лигандов такие сложные органические молекулы, как полиазотистые гетероциклы, эффективным может оказаться метод характеристических частот, который позволяет исследовать лишь отдельные характеристические частоты, не рассматривая ИК-спектр в целом.

В настоящей работе нами проанализированы изменения, наблюдаемые в экспериментально полученном ИК-спектре свободного лиганда в результате образования им комплексов $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}_4\text{Cl}_2]$, структура которых определена методом РСА.

Таблица 3

Длины координационных связей
в кристаллической структуре комплекса $[\text{CuL}_4\text{Cl}_2]$, Å

Table 3

Coordination bond lengths in the crystal structure of $[\text{CuL}_4\text{Cl}_2]$, Å

| Связь | Длина |
|---------------------------|-------------|
| Температура 296 К | |
| Cu1—N14, N14 ^a | 2,020 4(12) |
| Cu1—N24, N24 ^a | 2,024 2(13) |
| Cu1—Cl1, Cl1 ^a | 2,774 6(4) |
| Температура 100 К | |
| Cu1—N14, N14 ^b | 2,018 7(8) |
| Cu1—N24, N24 ^b | 2,024 1(8) |
| Cu1—Cl1, Cl1 ^b | 2,725 5(2) |
| Cu1—N34, N34 ^c | 2,028 0(8) |
| Cu1—N44, N44 ^c | 2,004 3(8) |
| Cu1—Cl2, Cl2 ^c | 2,769 7(2) |

Примечание. Преобразования симметрии: 1 - x, 1 - y, -z (^a); -x, 2 - y, 2 - z (^b); 1 - x, 2 - y, 1 - z (^c).

Для рассмотрения изменений, происходящих в ИК-спектре лиганда при его координации атомом меди(II), были выделены группы полос поглощения, характерные для валентных ($1600\text{--}1100\text{ см}^{-1}$) и валентно-деформационных ($1100\text{--}900\text{ см}^{-1}$) колебаний связей триазольного цикла, а также полосы поглощения в области $3450\text{--}2870\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют валентным колебаниям связей С—Н триазольного цикла и алкильного заместителя (табл. 4). Отнесение основных полос поглощения свободного L и его комплексов $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}_4\text{Cl}_2]$ выполнено с учетом литературных данных [3; 4; 19–30].

Таблица 4

Максимумы основных полос поглощения в ИК-спектрах
свободного L и его комплексов и их отнесение

Table 4

The maxima of the main absorption bands in the IR-spectra
of free L and its complexes and their assignment

| Максимумы основных полос поглощения, см^{-1} | | | Отнесение |
|---|---|------------------------------------|---|
| L | $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ | $[\text{CuL}_4\text{Cl}_2]$ | |
| – | 3448 ос | – | $\nu(\text{H}_2\text{O})$ |
| 3116 ср | 3325 ос, 3140 ср, 3113 ср | 3302 ср, 3138 ос, 3088 ос, 3022 ср | $\nu(\text{CH})_{\text{tr}}$ |
| 2984 ос, 2939 с | 2982 ос, 2937 сл | 2981 ос, 2938 ср | $\nu(\text{CH})_{\text{ipr}}$ |
| 2879 сл | 2878 осл | 2877 ср | |
| – | 1633 ср | – | $\delta(\text{H}_2\text{O})$ |
| 1505 ос | 1523 ос | 1519 с | $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{tr}}$ |
| 1464 ср | 1458 с | 1457 с | $\nu(\text{C}_5\text{—N}_1) + \delta(\text{CH})_{\text{ipr}}$ |
| 1439 с, 1391 ср | 1395 ср, 1371 ср | 1395 ср, 1370 ср | $\delta(\text{CH})_{\text{ipr}}, \nu(\text{C}=\text{N})_{\text{tr}}$ |
| 1371 ср, 1340 осл | 1335 сл, 1282 ос | 1333 ср, 1280 ос | $\nu(\text{C}_3\text{—N}_4) + \nu(\text{N}_1\text{—N}_2)$ |
| 1323 сл, 1276 ос | 1248 сл, 1204 ср | 1246 ср, 1207 ср | $\delta(\text{C}_3\text{—H})_{\text{tr}} + \delta(\text{C}_5\text{—H})_{\text{tr}}$ |
| 1208 ос, 1141 ос | 1168 сл, 1128 ос | 1166 с, 1128 ос | |

| Максимумы основных полос поглощения, см ⁻¹ | | | Отнесение |
|---|---|-------------------------------------|------------------------------------|
| L | [CuL ₂ (H ₂ O) ₂ Cl ₂] | [CuL ₄ Cl ₂] | |
| 1065 сл, 1008 ос | 1063 сл, 991 с | 1065 ср, 993 с | (ν – δ) _{tr} |
| 963 ср | 930 ср | 937 осл | |
| 881 ср | 884 ср, 835 ос | 883 с | χ(CH) _{tr} |
| 685 с, 642 ср | 661 ср, 585 ср | 662 ос, 643 с | tr |
| – | 585 ср | – | ν(H ₂ O) (либрационные) |
| – | 475 ос | 499 ср | tr |

Примечание. Обозначение интенсивности: ос – очень сильная, с – сильная, ср – средняя, сл – слабая, осл – очень слабая. Обозначение колебаний: ν – валентные, δ – деформационные, χ – выход из плоскости, – торсионные. Другие обозначения: tr – триазольный цикл, irg – изопропильный заместитель.

Для комплекса [CuL₂(H₂O)₂Cl₂] полосы поглощения при 3448 и 1633 см⁻¹ могут быть отнесены к валентным и деформационным колебаниям координированных молекул воды [19; 21; 26–29]. Появление полосы поглощения либрационных колебаний молекулы воды при 585 см⁻¹, которые становятся активными в ИК-спектрах только связанных молекул воды [27], также свидетельствует о наличии в составе полученного комплекса координационной воды.

Как видно из данных, представленных в табл. 4, при координации L центральным атомом металла происходит изменение полос поглощения ν(CH)_{tr} как по интенсивности, так и по частоте: в ИК-спектрах [CuL₂(H₂O)₂Cl₂] и [CuL₄Cl₂] указанные полосы расщепляются на несколько компонент. С учетом данных РСА можно предположить, что наблюдаемое расщепление полос поглощения ν(CH)_{tr} в ИК-спектрах полученных комплексов обусловлено координацией триазольного цикла по одному из атомов азота, приводящей к перераспределению электронной плотности в триазольном цикле.

Так же как и в ИК-спектрах ранее изученных координационных соединений меди(II) с N-монозамещенными азолами [2–5; 20; 21; 26; 30; 31], полосы поглощения валентных колебаний связей С–Н алкильного заместителя в некоординированном L и его комплексах расположены в характерной для них зоне спектра (см. табл. 4).

Заметные изменения при переходе от свободного лиганда к спектрам его комплексов претерпевают также и области валентных (1505–1141 см⁻¹) и валентно-деформационных (1065–963 см⁻¹) колебаний связей триазольного цикла. Подобные изменения (с учетом литературных данных [19–23; 26]) свидетельствуют о том, что в образовании координационной связи участвует один из атомов азота гетероцикла. Полученные результаты хорошо согласуются с данными метода главных компонент.

Заключение

Предложен выгодно отличающийся от известных метод синтеза 1-изо-пропил-1H-1,2,4-триазола (L). Он позволяет селективно получать целевой продукт с выходом около 98 % и заключается в алкилировании 1,2,4-триазола изо-пропиловым спиртом в среде концентрированной серной кислоты. Установлено, что при взаимодействии хлорида меди(II) с 1-изо-пропил-1H-1,2,4-триазолом в зависимости от соотношения реагентов образуются моноядерные комплексы [CuL₂(H₂O)₂Cl₂] и [CuL₄Cl₂], в которых, согласно данным рентгеноструктурного анализа, L координируется с катионом меди монодентатно атомом азота N⁴.

Проведен анализ изменений, наблюдающихся в ИК-спектре L при его координации атомом Cu^{II}, и показана возможность использования метода ИК-спектроскопии для исследования некоторых особенностей строения азолосодержащих комплексных соединений: наличия кристаллизационных или координированных молекул воды, а также места локализации координационной связи в азольном цикле.

Библиографические ссылки

1. Aromi G, Barrios LA, Roubeau O, Gamez P. Triazoles and tetrazoles: prime ligands to generate remarkable coordination materials. *Coordination Chemistry Reviews*. 2011;255(5–6):485–546. DOI: 10.1016/j.ccr.2010.10.038.
2. Гарновский АД, Гарновский ДА, Васильченко ИС, Бурлов АС, Садименко АП, Садеков ИД. Конкурентная координация: амбидентные лиганды в современной химии металлокомплексных соединений. *Успехи химии*. 1997;66(5):434–462.
3. Lavrenova LG, Shakirova OG. Spin crossover and thermochromism of iron(II) coordination compounds with 1,2,4-triazoles and tris(pyrazol-1-yl)methanes. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2013;2013(5–6):670–682. DOI: 10.1002/ejic.201200980.

4. Haasnoot JG. Mononuclear, oligonuclear and polynuclearmetal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands. *Coordination Chemistry Reviews*. 2000;200–202:131–185. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)00266-6.
5. Lavrenova LG, Virovets AV, Peresykina EV, Strekalova AD, Piryazev DA, Daletsky VA, et al. Spin-crossover in the complex of iron(II) nitrate with tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)methane. *Inorganica Chimica Acta*. 2012;382(15):1–5. DOI: 10.1016/j.ica.2011.11.030.
6. Минкин ВИ. Бистабильные органические, металлоорганические и координационные соединения для молекулярной электроники и спинтроники. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2008;4:673–703.
7. Berezovskii GA, Lavrenova LG. Thermodynamic properties of spin crossover 3d-metal coordination compounds. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011;103(3):1063–1072. DOI: 10.1007/s10973-010-1043-y.
8. Peresykina EV, Smolentsev AI, Sanchiz J, Gil-Hernández B, Potapov AS, Khlebnikov AI, et al. Bis(benzotriazol-1-yl)methane as a linker in the assembly of new copper(II) coordination polymers: synthesis, structure and investigations. *Polyhedron*. 2012;48(14):253–263. DOI: 10.1016/j.poly.2012.08.072.
9. Овчаренко ВИ, Сагдеев РЗ. Молекулярные ферромагнетики. *Успехи химии*. 1999;68(5):381–400. DOI: 10.1070/RC1999v068n05ABEH000513.
10. Jeon le-R, Clérac R. Controlled association of single-molecule magnets (SMMs) into coordination networks: towards a new generation of magnetic materials. *Dalton Transactions*. 2012;41(32):9569–9586. DOI: 10.1039/C2DT30906H.
11. Карлин Р. *Магнетохимия*. Соболев СС, Лапушкин ГИ, переводчики. Москва: Мир; 1989. 400 с.
12. Voitekovich SV, Degtyarik MM, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. Copper(II) Halide Complexes with 1-tert-Butyl-1H-1,2,4-triazole and 1-tert-Butyl-1H-tetrazole. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 2018;644:100–108. DOI: 10.1002/zaac.201700363.
13. Burla MC, Caliandro R, Carrozzini B, Cascarano GL, Cuocci C, Giacovazzo C, et al. Crystal structure determination and refinement via SIR2014. *Journal of Applied Crystallography*. 2015;48:306–309. DOI: 10.1107/S1600576715001132.
14. Sheldrick GM. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. 2015;71:3–8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
15. Spek AL. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica*. 2009;D65:148–155. DOI: 10.1107/S090744490804362X.
16. Bulger PG, Cottrell IF, Cowden CJ, Davies AJ, Dolling U-H. *Tetrahedron Letters*. 2000;41(8):1297–1301. DOI: 10.1016/S0040-4039(99)02272-8.
17. Heffron TP, Heald RA, Ndubaku C, Wei B, Augustin M, Do S, Edgar K, et al. The Rational Design of Selective Benzoxazepin Inhibitors of the α -Isoform of Phosphoinositide 3-Kinase Culminating in the Identification of (S)-2-((1-Isopropyl-1H-1,2,4-triazol-5-yl)-5,6-dihydrobenzo[f]imidazo[1,2-d][1,4]oxazepin-9-yl)oxy)propanamide (GDC-0326). *Journal of Medicinal Chemistry*. 2016;59(3):985–1002. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.5b01483.
18. Slovokhotov YuL, Struchkov YuT, Polinsky AS, Pshezhetsky VS, Ermakova TG. Bichloro-bis(1-ethyl-1,2,4-triazole)copper(II). *Crystal Structure Communications*. 1981;10(2):577–582.
19. Накамото К. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. Христенко ЛВ, переводчик. Москва: Мир; 1991. 536 с.
20. Гринштейн ВЯ, Страздинь АА, Гринвалде АК. Спектры инфракрасного поглощения некоторых С-галогенпроизводных 1,2,4-триазола. *Химия гетероциклических соединений*. 1970;2:248–258.
21. Сапарова ДС, Богатиков АН, Матулис Вадим Э, Дегтярик ММ, Ивашкевич ОА. ИК-спектры монометаллических комплексов галогенидов меди(II) с 1-трет-бутил-1,2,4-триазолом: экспериментальное и квантово-химическое исследование. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2019;2:12–20. DOI: 10.33581/2520-257X-2019-2-12-20.
22. Billes F, Endrédi H, Keresztury G. Vibrational spectroscopy of triazoles and tetrazole. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 2000;530(1–2):183–200. DOI: 10.1016/S0166-1280(00)00340-7.
23. Klingele HM, Brooker S. The coordination chemistry of 4-substituted 3,5-di(2-pyridyl)-4H-1,2,4-triazoles and related ligands. *Coordination Chemistry Reviews*. 2003;24(1):119–132. DOI: 10.1016/S0010-8545(03)00049-3.
24. Vreugdenhil W, Haasnoot JG, Reedijk J, Wood JS. Synthesis, Spectroscopy and X-ray Structure of Hexakis(p-3-methyl-4-ethyl-1,2,4-triazolo-N',N')tetraaquatricopper(II) Hexakis(trifluoromethylsulfonate). *Inorganica Chimica Acta*. 1990;167:109–113. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)83943-2.
25. Лидер ЕВ, Перesyкина ЕВ, Лавренова ЛГ, Шелудякова ЛА, Смолентsev АИ, Ярошенко ТИ, et al. Synthesis and Study of Cobalt(II), Nickel(II), and Copper(II) Complexes with 4-(4-Hydroxyphenyl)-1,2,4-Triazole. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2012;38(5):353–362. DOI: 10.1134/S1070328412050065.
26. Тарасевич БН. *ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы*. Москва: МГУ; 2012. 55 с.
27. Кукушкин ЮН. *Химия координационных соединений*. Москва: Высшая школа; 1985. 455 с.
28. Дегтярик ММ, Ивашкевич ОА, Гапоник ПН. Исследование производных тетразола и их комплексных соединений методом ИК-спектроскопии. *Свиридовские чтения. Выпуск 3*. Минск: БГУ; 2006. с. 169–175.
29. Гарновский АД, Осипов ОА, Кузнецова ЛИ, Богдaшев НН. Успехи координационной химии азолов. *Успехи химии*. 1973;42(2):177–215.
30. Анисимова НА. *Идентификация органических соединений*. Горно-Алтайск: РИО Горно-Алтайского госуниверситета; 2009. 118 с.
31. Гарновский АД, Васильченко ИС. Рациональный дизайн координационных соединений металлов с азометиновыми лигандами. *Успехи химии*. 2002;71(11):1064–1089. DOI: 10.1070/RC2002v071n11ABEH000759.

References

1. Aromi G, Barrios LA, Roubeau O, Gamez P. Triazoles and tetrazoles: prime ligands to generate remarkable coordination materials. *Coordination Chemistry Reviews*. 2011;255(5–6):485–546. DOI: 10.1016/j.ccr.2010.10.038.
2. Garnovskii AD, Garnovskii DA, Vasil'chenko IS, Burlov AS, Sadimenko AP, Sadekov ID. Competitive coordination: ambident ligands in the modern chemistry of metal complexes. *Uspekhi khimii*. 1997;66(5):434–462. Russian.

3. Lavrenova LG, Shakirova OG. Spin crossover and thermochromism of iron(II) coordination compounds with 1,2,4-triazoles and tris(pyrazol-1-yl)methanes. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2013;2013(5–6):670–682. DOI: 10.1002/ejic.201200980.
4. Haasnoot JG. Mononuclear, oligonuclear and polynuclearmetal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands. *Coordination Chemistry Reviews*. 2000;200–202:131–185. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)00266-6.
5. Lavrenova LG, Virovets AV, Peresyphkina EV, Strelakova AD, Piryazev DA, Daletsky VA, et al. Spin-crossover in the complex of iron(II) nitrate with tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)methane. *Inorganica Chimica Acta*. 2012;382(15):1–5. DOI: 10.1016/j.ica.2011.11.030.
6. Minkin VI. Bistable organic, organometallic and coordination compounds for molecular electronics and spintronics. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya*. 2008;4:673–703. Russian.
7. Berezovskii GA, Lavrenova LG. Thermodynamic properties of spin crossover 3d-metal coordination compounds. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011;103(3):1063–1072. DOI: 10.1007/s10973-010-1043-y.
8. Peresyphkina EV, Smolentsev AI, Sanchiz J, Gil-Hernández B, Potapov AS, Khlebnikov AI, et al. Bis(benzotriazol-1-yl)methane as a linker in the assembly of new copper(II) coordination polymers: synthesis, structure and investigations. *Polyhedron*. 2012;48(14):253–263. DOI: 10.1016/j.poly.2012.08.072.
9. Ovcharenko VI, Sagdeev RZ. Molecular ferromagnets. *Uspekhi khimii*. 1999;68(5):381–400. Russian. DOI: 10.1070/RC1999v068n05ABEH000513.
10. Jeon le-R, Clérac R. Controlled association of single-molecule magnets (SMMs) into coordination networks: towards a new generation of magnetic materials. *Dalton Transactions*. 2012;41(32):9569–9586. DOI: 10.1039/C2DT30906H.
11. Carlin R. *Magnetochemistry*. Berlin: Springer-Verlag; 1986. 328 p. DOI: 10.1007/978-3-642-70733-9. Russian edition: Carlin R. *Magnetokhimiya*. Sobolev SS, Lapushkin GI, translators. Moscow: Mir; 1989. 400 p.
12. Voitekhovich SV, Degtyarik MM, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. Copper(II) Halide Complexes with 1-*tert*-Butyl-1*H*-1,2,4-triazole and 1-*tert*-Butyl-1*H*-tetrazole. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2018;644:100–108. DOI: 10.1002/zaac.201700363.
13. Burla MC, Caliendo R, Carrozzini B, Cascarano GL, Cuocci C, Giacovazzo C, et al. Crystal structure determination and refinement via SIR2014. *Journal of Applied Crystallography*. 2015;48:306–309. DOI: 10.1107/S1600576715001132.
14. Sheldrick GM. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. 2015;71:3–8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
15. Spek AL. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica*. 2009;D65:148–155. DOI: 10.1107/S090744490804362X.
16. Bulger PG, Cottrell IF, Cowden CJ, Davies AJ, Dolling U-H. *Tetrahedron Letters*. 2000;41(8):1297–1301. DOI: 10.1016/S0040-4039(99)02272-8.
17. Heffron TP, Heald RA, Ndubaku C, Wei B, Augustin M, Do S, Edgar K, et al. The Rational Design of Selective Benzoxazepin Inhibitors of the α -Isoform of Phosphoinositide 3-Kinase Culminating in the Identification of (S)-2-((2-(1-Isopropyl-1*H*,1,2,4-triazol-5-yl)-5,6-dihydrobenzo[f]imidazo[1,2-d][1,4]oxazepin-9-yl)oxy)propanamide (GDC-0326). *Journal of Medicinal Chemistry*. 2016;59(3):985–1002. DOI: 10.1021/acs.jmedchem.5b01483.
18. Slovokhotov YuL, Struchkov YuT, Polinsky AS, Pshchetsky VS, Ermakova TG. Bichloro-bis(1-ethyl-1,2,4-triazole)copper(II). *Crystal Structure Communications*. 1981;10(2):577–582.
19. Nakamoto K. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*. New York: John Wiley and Sons; 1986. 479 p. Russian edition: Nakamoto K. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. Khristenko LV, translator. Moscow: Mir; 1991. 536 p.
20. Greenstein VYa, Strazdin AA, Greenvalde AK. Infrared absorption spectra of some C-halogen derivatives of 1,2,4-triazole. *Khimiya geterotsiklicheskikh soedineniy*. 1970;2:248–258. Russian.
21. Saparova DS, Bogatikov AN, Matulis Vadim E, Degtyarik MM, Ivashkevich OA. IR-spectrum of monometallic copper(II) halogenide complexes with 1-*tert*-butyl-1,2,4-triazole: experimental and quantum chemical studies. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2019;2:12–20. Russian. DOI: 10.33581/2520-257X-2019-2-12-20.
22. Billes F, Endrédi H, Keresztury G. Vibrational spectroscopy of triazoles and tetrazole. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 2000;530(1–2):183–200. DOI: 10.1016/S0166-1280(00)00340-7.
23. Klinge HM, Brooker S. The coordination chemistry of 4-substituted 3,5-di(2-pyridyl)-4*H*-1,2,4-triazoles and related ligands. *Coordination Chemistry Reviews*. 2003;24(1):119–132. DOI: 10.1016/S0010-8545(03)00049-3.
24. Vreugdenhil W, Haasnoot JG, Reedijk J, Wood JS. Synthesis, Spectroscopy and X-ray Structure of Hexakis(p-3-methyl-4-ethyl-1,2,4-triazolo-N,N)tetraaquacopper(II) Hexakis(trifluoromethylsulfonate). *Inorganica Chimica Acta*. 1990;167:109–113. DOI: 10.1016/S0020-1693(00)83943-2.
25. Lider EV, Peresyphkina EV, Lavrenova LG, Sheludyakova LA, Smolentsev AI, Yaroshenko TI, et al. Synthesis and Study of Cobalt(II), Nickel(II), and Copper(II) Complexes with 4-(4-Hydroxyphenyl)-1,2,4-Triazole. *Russian Journal of Coordination Chemistry*. 2012;38(5):353–362. DOI: 10.1134/S1070328412050065.
26. Tarasevich BN. *ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы* [IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials]. Moscow: Moscow State University; 2012. 55 p. Russian.
27. Kukushkin YuN. *Khimiya koordinatsionnykh soedineniy* [Chemistry of coordination compounds]. Moscow: Vysshaya shkola; 1985. 455 p. Russian.
28. Degtyarik MM, Ivashkevich OA, Gaponik PN. Study of tetrazoles derivatives and their complex compounds by IR spectroscopy. *Cviridovskie chteniya. Vypusk 3*. Minsk: Belarusian State University; 2006. p. 169–175. Russian.
29. Garnovsky AD, Osipov OA, Kuznetsova LI, Bogdashev NN. Advances in coordination chemistry of azoles. *Uspekhi khimii*. 1973;42(2):177–215. Russian.
30. Anisimova NA. *Identifikatsiya organicheskikh soedineniy* [Identification of organic compounds]. Gorno-Altaysk: RIO of the Gorno-Altai State University; 2009. 118 p. Russian.
31. Garnovsky AD, Vasilchenko IS. Rational design of coordination compounds of metals with azomethine ligands. *Uspekhi khimii*. 2002;71(11):1064–1089. Russian. DOI: 10.1070/RC2002v071n11ABEH000759.