

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ТИОЦИАНАТА И НИТРАТА МЕДИ(II)
С 1-*трет*-БУТИЛ-1H-1,2,4-ТРИАЗОЛОММ. М. ДЕГТЯРИК¹⁾, А. С. ЛЯХОВ¹⁾, И. М. ГРИГОРЬЕВА¹⁾,
Л. С. ИВАШКЕВИЧ¹⁾, Ю. В. ГРИГОРЬЕВ¹⁾, О. А. ИВАШКЕВИЧ¹⁾¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006. г. Минск, Беларусь

Методом прямого синтеза в результате взаимодействия металлической меди, соли аммония NH_4X ($\text{X} = \text{NCS}$, NO_3) и 1-*трет*-бутил-1H-1,2,4-триазола (L) получены комплексные соединения меди(II) – $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_3]$, $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{L}_4]$ и $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_4] \cdot \text{L}$. Их состав и строение определены методами элементного анализа, рентгеноструктурного анализа монокристаллов и ИК-спектроскопии (область $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$). Установлено, что все синтезированные комплексы имеют моноядерное строение. В них триазол выступает в качестве монодентатного лиганда, координированного атомом N^4 гетероцикла. Анионы NCS^- и NO_3^- проявляют монодентатную N- и O-координацию соответственно. В комплексе $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_3]$ катион меди(II) имеет квадратно-пирамидальное окружение из атомов азота двух лигандов L и двух тиоцианат-анионов в базальных позициях и лиганда L в апикальном положении. В комплексах $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{L}_4]$ и $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_4] \cdot \text{L}$ катион меди(II) формирует октаэдрическое окружение из атомов азота лиганда L в экваториальных позициях и атомов O или N анионов в аксиальных позициях.

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

Благодарность. Исследования проводились в рамках государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия» (проект 2.1.01.01).

Образец цитирования:

Дегтярик ММ, Ляхов АС, Григорьева ИМ, Ивашкевич ЛС, Григорьев ЮВ, Ивашкевич ОА. Синтез и строение комплексных соединений тиоцианата и нитрата меди(II) с 1-*трет*-бутил-1H-1,2,4-триазолом. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2022;1:83–95.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-1-83-95>

For citation:

Degtyarik MM, Lyakhov AS, Grigorieva IM, Ivashkevich LS, Grigoriev YuV, Ivashkevich OA. Synthesis and structure of copper(II) thiocyanate and nitrate complexes with 1-*tert*-butyl-1H-1,2,4-triazole. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2022;1:83–95. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-1-83-95>

Авторы:

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

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

Инна Михайловна Григорьева – 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, доцент; заведующий лабораторией химии конденсированных сред.

Олег Анатольевич Ивашкевич – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Authors:

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

dmonijamm@mail.ru

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

Inna M. Grigorieva, researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

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

Yuri V. Grigoriev, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory for chemistry of condensed systems.
azole@bsu.by

Oleg A. Ivashkevich, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; chief researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.
ivashkevicho@bsu.by

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF COPPER(II) THIOCYANATE AND NITRATE COMPLEXES WITH 1-*tert*-BUTYL-1*H*-1,2,4-TRIAZOLE

M. M. DEGTYARIK^a, A. S. LYAKHOV^a, I. M. GRIGORIEVA^a,
L. S. IVASHKEVICH^a, Yu. V. GRIGORIEV^a, O. A. IVASHKEVICH^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaya Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: M. M. Degtyarik (dmonijamm@mail.ru)

Complexes $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_3]$, $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{L}_4]$ and $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_4] \cdot \text{L}$ have been prepared by direct synthesis involving the interaction of metallic copper, ammonium salts NH_4X ($\text{X} = \text{NCS}, \text{NO}_3$) and 1-*tert*-butyl-1*H*-1,2,4-triazole (L). Their composition and structure were determined by elemental analysis, single crystal X-ray analysis, and IR spectroscopy (range of 4000–500 cm^{-1}). All the complexes showed mononuclear structure. In them triazole acts as a monodentate ligand, being coordinated by the N^4 atom of the heterocycle. The NCS^- and NO_3^- anions display monodentate N- and O-coordination, accordingly. In $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_3]$, copper(II) cation has square-pyramidal environment of nitrogen atoms of two ligands L and two thiocyanate anions in the basal sites, and one nitrogen atom of ligand L in the apical position. In complexes $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{L}_4]$ and $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_4] \cdot \text{L}$, copper(II) cations are octahedrally surrounded by nitrogen atoms of ligand L in the equatorial sites and by O or N atoms of corresponding anions in the axial positions.

Keywords: 1,2,4-triazoles; coordination compounds; direct synthesis; single crystal X-ray diffraction; IR spectroscopy.

Acknowledgements. The research was carried out within the framework of the state program for scientific research of the Republic of Belarus «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry» (project 2.1.01.01).

Введение

В последние десятилетия развитие координационной химии во многом связано с направленным конструированием молекулярных металлоорганических материалов. Целенаправленное сочетание в одной молекуле атомов металла и органических лигандов позволяет варьировать в широких пределах функциональные свойства комплексных соединений (КС) за счет изменения их состава и строения. При этом поиск способов управления их физическими характеристиками обуславливает использование новых типов лигандных систем, перспективными среди которых являются замещенные тетразолы и триазолы [1–11]. Наличие заместителей у атомов азота гетероцикла позволяет обеспечивать широкие возможности применения этих соединений для направленного дизайна моно- и гетерополиметаллических КС, обладающих широким спектром практически важных характеристик [1; 8–16].

Перспективным направлением в синтезе новых азолсодержащих КС считают прямой синтез, основанный на взаимодействии порошков металлов или их оксидов с замещенными азолами. Этот метод позволяет синтезировать из простых и доступных реагентов координационные соединения с необычной стехиометрией и структурой, которые не могут быть получены классическими методами [3; 5; 7; 14–16]. Несмотря на это, прямой синтез КС тетразолов и триазолов, отличающихся разнообразием типов координации и свойств [1–3; 10; 11; 17–21], пока недостаточно изучен.

Настоящее исследование является продолжением наших работ в области координационной химии переходных металлов с N-монозамещенными азолами [1–5; 20–22] и посвящено изучению строения КС, полученных методом прямого синтеза в результате взаимодействия металлической меди, соли аммония NH_4X ($\text{X} = \text{NCS}, \text{NO}_3$) и 1-*т*-бутил-1*H*-1,2,4-триазола.

Материалы и методы исследования

В синтезах использовали реагенты и растворители, имеющие квалификации не ниже «х. ч.» или дополнительно очищенные по общепринятым методикам [23]. Для синтеза КС применяли металлический порошок Cu ($\geq 99,5\%$; размер частиц $(5,7 \pm 0,8)$ мкм) и соли аммония NH_4X ($\text{X} = \text{NO}_3^-, \text{NCS}^-$). Содержание металла в комплексах определяли методом комплексонометрического титрования трилоном Б с мурексидом в качестве индикатора после минерализации образцов в концентрированных серной и хлорной кислотах [24]. ИК-спектры (область 4000–500 cm^{-1}) записывали на спектрофотометре Thermo Avatar 330 (Nicolet, США). Рентгеновские дифракционные данные монокристаллов КС получены на дифрактометре Smart Apex II (Bruker AXS GmbH, Германия) с использованием излучения MoK_α (графитовый монохроматор). Кристаллические структуры соединений решены прямыми методами с помощью программы *SIR2014* [25] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в программе *SHELXL-2014* [26]. Молекулярная графика выполнена с использованием программного пакета *PLATON* [27].

Синтез 1-*трет*-бутил-1*H*-1,2,4-триазола (L). К раствору 16,0 г (0,23 моль) 1,2,4-триазола в 100 мл HClO_4 (65 %) при перемешивании и охлаждении на ледяной бане добавляли 18,0 мл *трет*-бутилового спирта с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 20 °С. Реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч при комнатной температуре, затем добавляли 50 мл H_2O (дистиллированная) и раствором NH_4OH (25 %) доводили pH реакционной смеси до ~7. Неорганическую часть отделяли фильтрованием и целевой продукт экстрагировали из фильтрата хлористым метиленом (3 раза по 100 мл). Экстракт сушили над свежепрокаленным MgSO_4 , фильтровали и фильтрат упаривали в вакууме. Получили 30 г (90 %) 1-*трет*-бутил-1*H*-1,2,4-триазола с температурой плавления 39–41 °С (41–42 °С [20]).

Синтез $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_3]$. К перемешиваемому раствору 0,4 г (3,2 ммоль) 1-*трет*-бутил-1*H*-1,2,4-триазола в 3 мл толуола добавляли 0,02 г (0,32 ммоль) порошка металлической меди. Полученную смесь нагревали, не прекращая перемешивания, в течение 0,5 ч до 40 °С, после чего добавляли 0,049 г (0,64 ммоль) роданида аммония. Реакционную смесь перемешивали 0,5 ч без нагревания, затем температуру поднимали до 60–65 °С и перемешивали при этой температуре до полного растворения порошка металлической меди (1–2 ч). Полученный раствор темно-зеленого цвета охлаждали до комнатной температуры и фильтровали. Фильтрат оставляли медленно упариваться при комнатной температуре. Через 20–24 ч выдерживания раствора при комнатной температуре образовался кристаллический металлокомплекс зеленого цвета, который отделяли фильтрованием, промывали охлажденной до –18...–20 °С смесью этилового спирта и диэтилового эфира (1 : 3) и сушили на воздухе. Выход 79 % (0,14 г). Для $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_3]$ экспериментально найденное и теоретически вычисленное содержание меди(II) составило 11,3 и 11,5 % соответственно.

Синтез $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{L}_4]$. К раствору 0,188 г (1,5 ммоль) 1-*трет*-бутил-1*H*-1,2,4-триазола в 10 мл этанола при перемешивании добавляли 0,048 г (0,75 ммоль) порошка металлической меди и 0,12 г (1,5 ммоль) NH_4NO_3 . Реакционную смесь при интенсивном перемешивании нагревали до 60 °С и выдерживали при этой температуре до полного растворения Cu^0 (~3 ч). Образовавшийся после охлаждения реакционной смеси мелкокристаллический металлокомплекс синего цвета отделяли фильтрованием, промывали диэтиловым эфиром (3 раза по 15 мл) и сушили на воздухе. Выход 67 % (0,35 г). Для $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{L}_4]$ экспериментально найденное и теоретически вычисленное содержание меди(II) составило 10,1 и 9,3 % соответственно.

Синтез $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_4] \cdot \text{L}$. К раствору 0,39 г (3,1 ммоль) 1-*трет*-бутил-1*H*-1,2,4-триазола в 3 мл толуола добавляли 0,0198 г (0,31 ммоль) порошка металлической меди и 0,047 г (0,62 ммоль) роданида аммония и реакционную смесь перемешивали без нагревания в течение часа. Затем реакционную смесь нагревали до 30 °С и перемешивали при этой температуре до полного растворения порошка металлической меди (~3 ч). Полученный раствор темно-зеленого цвета охлаждали до комнатной температуры, фильтровали и фильтрат оставляли медленно упариваться при комнатной температуре. Приблизительно через 7 дней выдерживания раствора при комнатной температуре образовался кристаллический комплекс зеленого цвета. Комплекс отделяли фильтрованием, промывали охлажденной до –18...–20 °С смесью этилового спирта и диэтилового эфира (1 : 3) и сушили на воздухе. Выход 67 % (0,14 г). Для $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_4] \cdot \text{L}$ экспериментально найденное и теоретически вычисленное содержание меди(II) составило 8,3 и 7,9 % соответственно.

Результаты и их обсуждение

Исходный 1-*трет*-бутил-1*H*-1,2,4-триазол с выходом 90 % был получен алкилированием 1,2,4-триазола *трет*-бутиловым спиртом в среде концентрированной хлорной кислоты. Схема синтеза представлена на рис. 1. Селективное протекание алкилирования по атому N^1 гетероцикла может быть объяснено протонированием исходного 1,2,4-триазола с образованием катиона 4*H*-[1,2,4]триазолия, в котором только один атом азота доступен для электрофильной атаки *трет*-бутильным катионом, генерируемым в системе $\text{BuOH} - \text{HClO}_4$.

В 1990-х гг. появились первые публикации по синтезу КС путем взаимодействия порошков металлов или их оксидов с органическими лигандами в неводных средах (метод прямого синтеза) [17–20]. Важной особенностью этого метода является то, что реакции комплексообразования протекают в одну стадию и позволяют получать КС необычной стехиометрии и структуры [28]. Из многочисленных методов, представленных в сообщениях [17–20; 28], авторы настоящей работы для синтеза КС с 1-*трет*-бутил-1*H*-1,2,4-триазолом выбрали аммонийно-солевой метод – синтез комплексов с использованием солей аммония, схематически представленный на рис. 2. Необходимо отметить, что при синтезе КС меди(II) с 1-*трет*-бутил-1*H*-1,2,4-триазолом в качестве органического растворителя использовали этиловый спирт или толуол. Применение этих растворителей обусловлено тем, что в связи с невысокой основностью 1-*трет*-бутил-1*H*-1,2,4-триазола для синтеза его КС наиболее пригодны растворители с низкой координирующей способностью.

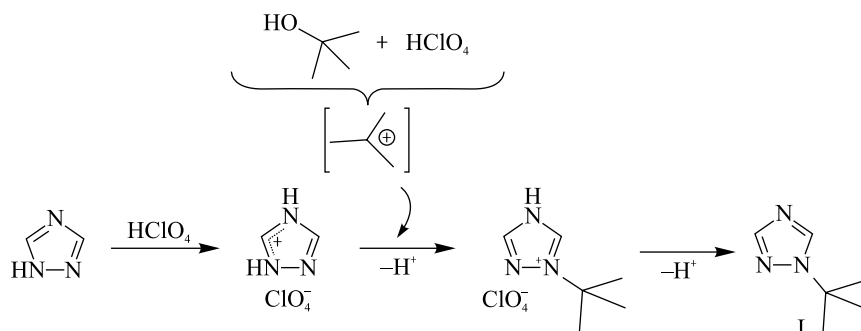


Рис. 1. Схема синтеза 1-*трет*-бутил-1*H*-1,2,4-триазола
Fig. 1. Scheme of synthesis of 1-*tert*-butyl-1*H*-1,2,4-triazole

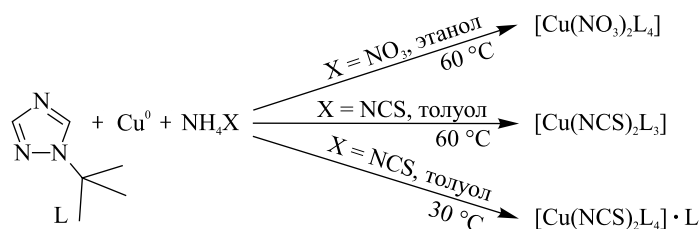


Рис. 2. Схема прямого синтеза КС
1-*трет*-бутил-1*H*-1,2,4-триазола
Fig. 2. Scheme of direct synthesis
of 1-*tert*-butyl-1*H*-1,2,4-triazole coordination compounds

Молекулярная и кристаллическая структура КС. Кристаллическая структура комплексов 1-*трет*-бутил-1*H*-1,2,4-триазола с галогенидами меди описана ранее в сообщении [20] и депонирована в Кембриджской базе структурных данных. В настоящей работе мы исследовали кристаллическую структуру синтезированных комплексов $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_3]$, $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{L}_4]$ и $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_4] \cdot \text{L}$, кристаллографические данные которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

Кристаллографические данные синтезированных КС

Table 1

Crystal data of synthesised complex compounds

| Показатели | $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_3]$ | $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{L}_4]$ | $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_4] \cdot \text{L}$ |
|-------------------------|---|---|---|
| Формула | $\text{C}_{20}\text{H}_{33}\text{CuN}_{11}\text{S}_2$ | $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{CuN}_{14}\text{O}_6$ | $\text{C}_{32}\text{H}_{55}\text{CuN}_{17}\text{S}_2$ |
| Формульный вес | 555,23 | 688,27 | 805,59 |
| Излучение | MoK_α | MoK_α | MoK_α |
| T , К | 100(2) | 100(2) | 100(2) |
| Пространственная группа | $P\bar{1}$ | $P\bar{1}$ | $P2_1/n$ |
| Сингония | Триклинная | Триклинная | Моноклинная |
| a , Å | 9,67304(8) | 8,02590(10) | 19,0413(2) |
| b , Å | 12,28325(11) | 14,78886(17) | 10,70980(10) |
| c , Å | 12,42636(11) | 15,1741(2) | 20,8148(2) |
| α , град | 88,1681(4) | 89,8468(5) | 90 |

Окончание табл. 1
Ending table 1

| Показатели | $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_3]$ | $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{L}_4]$ | $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_4] \cdot \text{L}$ |
|--|---------------------------------------|--|--|
| β , град | 73,1735(4) | 80,5313(5) | 106,1499(5) |
| γ , град | 72,3145(4) | 76,7380(5) | 90 |
| V , Å ³ | 1343,91(2) | 1728,13(4) | 4077,22(7) |
| Z | 2 | 2 | 4 |
| $d_{\text{расч}}$, г · см ⁻³ | 1,372 | 1,323 | 1,312 |

Примечание. V , Z – объем элементарной ячейки и число формульных единиц в ней соответственно;
 $d_{\text{расч}}$ – кристаллографическая плотность.

Комплексы $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_3]$ и $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{L}_4]$ кристаллизуются в триклинной кристаллической системе в пространственной группе $P\bar{1}$, а комплекс $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_4] \cdot \text{L}$ – в моноклинной группе $P2_1/n$. Все три комплекса являются молекулярными моноядерными. Строение комплексных молекул в кристаллах $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_3]$, $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{L}_4]$ и $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_4] \cdot \text{L}$ представлены на рис. 3, а; 4, а, и 5, а, соответственно.

Асимметричная ячейка комплекса $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_3]$ включает один катион меди(II), три молекулы триазольного лиганда и два тиоцианатных аниона (см. рис. 3, а). Все атомы находятся в общих позициях. В молекуле этого комплекса катион меди(II) окружен тремя триазольными лигандами и двумя тиоцианатными лигандами. Катион меди имеет искаженное квадратно-пирамидальное окружение, образованное пятью атомами азота (дескриптор для пентакоординации $\tau = 0,23$). В базальных положениях пирамиды расположены два атома азота триазольного цикла и два атома азота тиоцианат-аниона, апикальное положение занято атомом азота триазольного цикла. Все координационные связи Cu — N обычные, причем апикальная связь несколько длиннее базальных (табл. 2). Атомы серы не участвуют в координации. В кристаллической структуре этого комплекса водородные связи отсутствуют. Упаковка молекул в кристалле показана на рис. 3, б.

Таблица 2

Длины координационных связей в структуре $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_3]$

Table 2

Coordination bond lengths in the structure of $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_3]$

| Связь | Длина, Å |
|-----------|------------|
| Cu1 — N1 | 1,9639(11) |
| Cu1 — N2 | 1,9773(10) |
| Cu1 — N24 | 2,0328(10) |
| Cu1 — N14 | 2,0526(10) |
| Cu1 — N34 | 2,1744(10) |

В свою очередь, асимметричная ячейка комплекса $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{L}_4]$ включает два катиона меди(II) – Cu1 и Cu2, четыре молекулы триазольного лиганда и два нитратных аниона. Оба катиона меди находятся в центре симметрии, все остальные атомы – в общих позициях. Катионы Cu1 и Cu2 образуют две независимые centrosymmetric молекулы комплекса (см. рис. 4, а). Обе молекулы имеют близкое октаэдрическое окружение из четырех атомов азота N⁴ четырех триазольных лигандов и из двух атомов кислорода двух анионов NO₃⁻. Длины координационных связей Cu — N и Cu — O имеют обычные значения, но связи Cu — O являются более длинными и обеспечивают образование вытянутого октаэдра (табл. 3). В кристаллической структуре комплекса $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{L}_4]$ существуют только неклассические водородные связи C — H...O атомов водорода триазольных циклов, связывающие соседние молекулы в полимерные цепи вдоль оси a . Каждая независимая молекула образует свою цепь. Упаковка молекул вдоль полимерных цепей представлена на рис. 4, б. Строение одной из двух полимерных цепей показано на рис. 4, в.

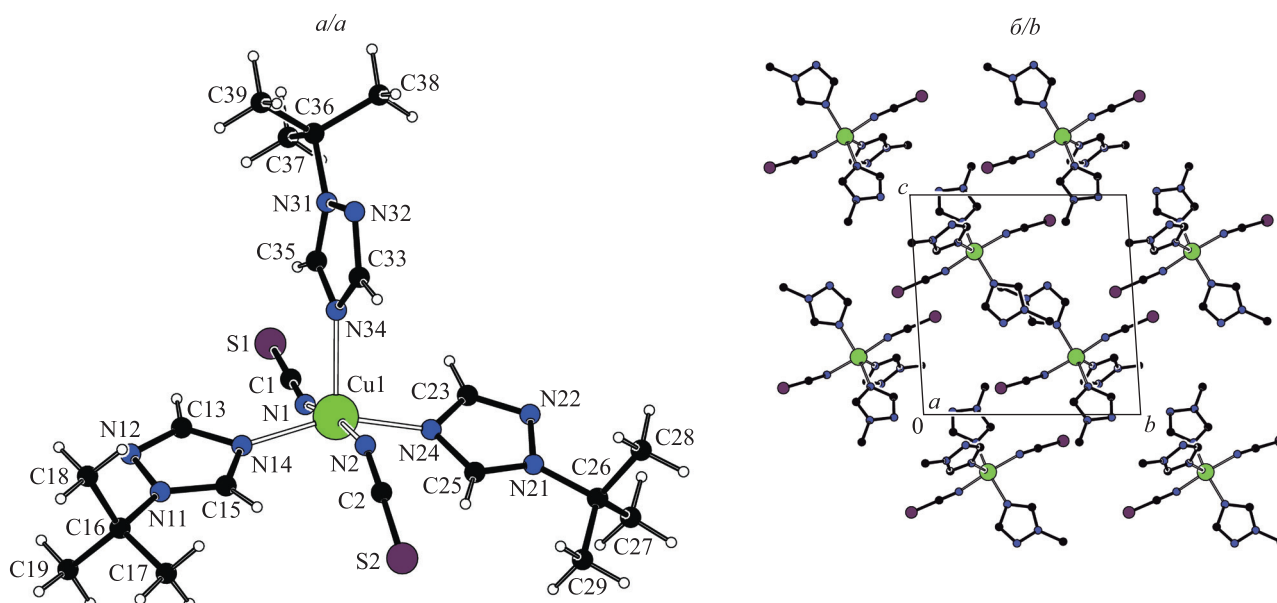


Рис. 3. Строение молекулы комплекса $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_3]$ (а) и проекция его кристаллической структуры вдоль оси a (б) (атомы водорода не показаны)

Fig. 3. The structure of complex molecule $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_3]$ (a) and the projection of its crystal structure along the a axis (b) (hydrogen atoms are omitted)

Таблица 3

Длины координационных связей в структуре $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{L}_4]$

Table 3

Coordination bond lengths in the structure of $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{L}_4]$

| Связь | Длина, Å |
|----------------------|------------|
| Cu1—N24 ^a | 2,0026(9) |
| Cu1—N24 | 2,0026(9) |
| Cu1—N14 ^a | 2,0229(9) |
| Cu1—N14 | 2,0229(9) |
| Cu1—O3 | 2,3759(9) |
| Cu1—O3 ^a | 2,3759(9) |
| Cu2—N34 ^b | 2,0154(9) |
| Cu2—N34 | 2,0155(9) |
| Cu2—N44 | 2,0140(10) |
| Cu2—N44 ^b | 2,0141(10) |
| Cu2—O5 | 2,3741(9) |
| Cu2—O5 ^b | 2,3741(9) |

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

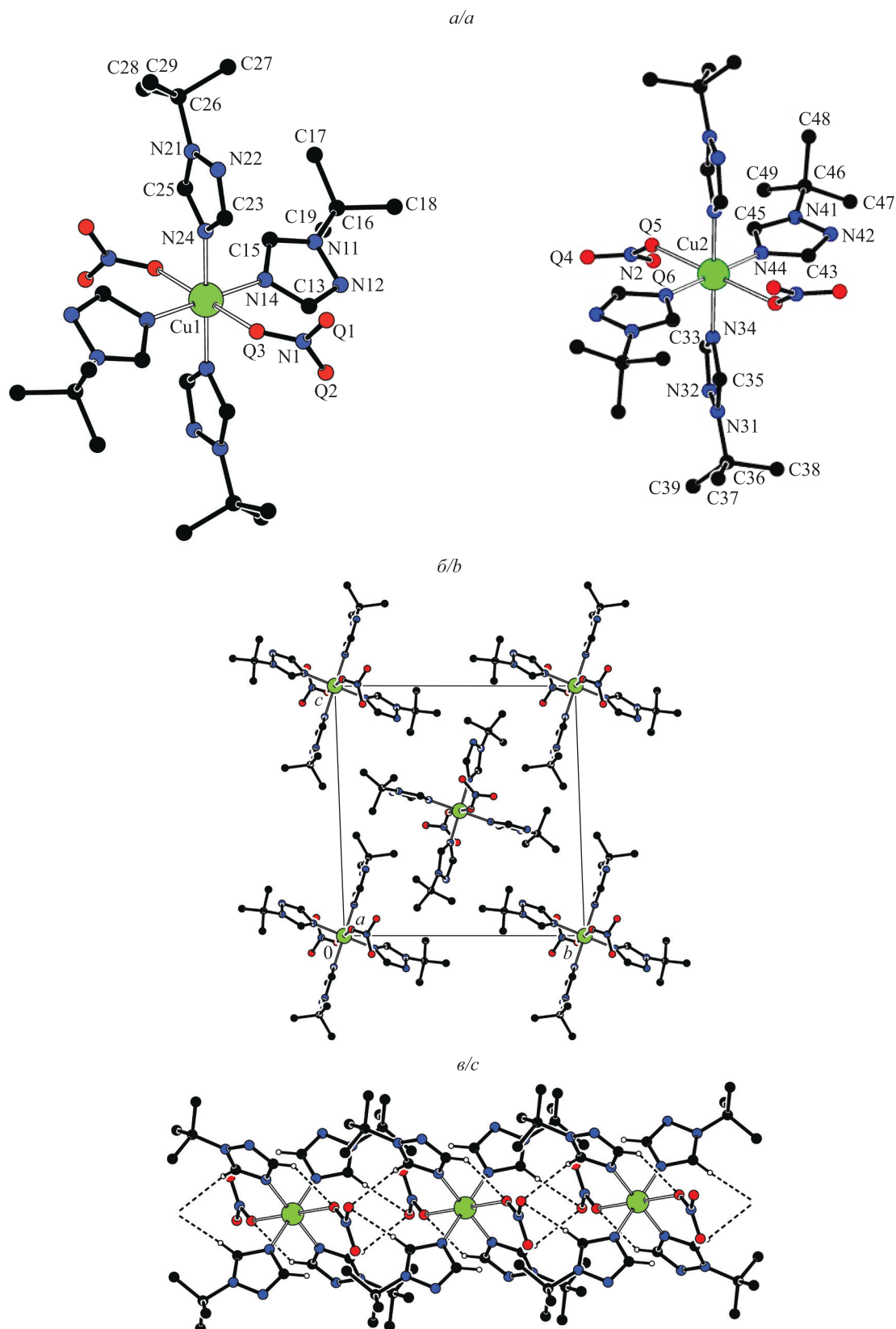


Рис. 4. Структура двух независимых молекул комплекса $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{L}_4]$ с нумерацией атомов асимметричной ячейки (а) и проекция его кристаллической структуры вдоль оси a (атомы водорода не показаны) (б), а также водородно-связанная полимерная цепь в кристаллической структуре комплекса $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{L}_4]$ (атомы водорода, не участвующие в водородных связях, не показаны) (в)

Fig. 4. The structure of two independent complex molecules of $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{L}_4]$ with atom numbering for the asymmetric unit (a) and projection of its crystal structure along the a axis (hydrogen atoms are not shown) (b); hydrogen-bonded polymer chain in the crystal structure of $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\text{L}_4]$ (hydrogen atoms not participating in hydrogen bonds are omitted) (c)

Асимметричная ячейка комплекса $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_4] \cdot \text{L}$ включает катион меди(II), пять молекул триазольного лиганда и два тиоцианатных аниона (рис. 5, *a*). Все атомы находятся в общих позициях. Одна из пяти молекул триазола не координирована металлом. Катион меди имеет октаэдрическое окружение из четырех атомов азота N^4 четырех триазольных лигандов и из двух атомов азота двух анионов NCS^- . Длины координационных связей $\text{Cu}-\text{N}$ с триазольными лигандами имеют обычные значения, а связи с атомами азота тиоцианатных анионов являются более длинными и обеспечивают образование вытянутого октаэдра (табл. 4).

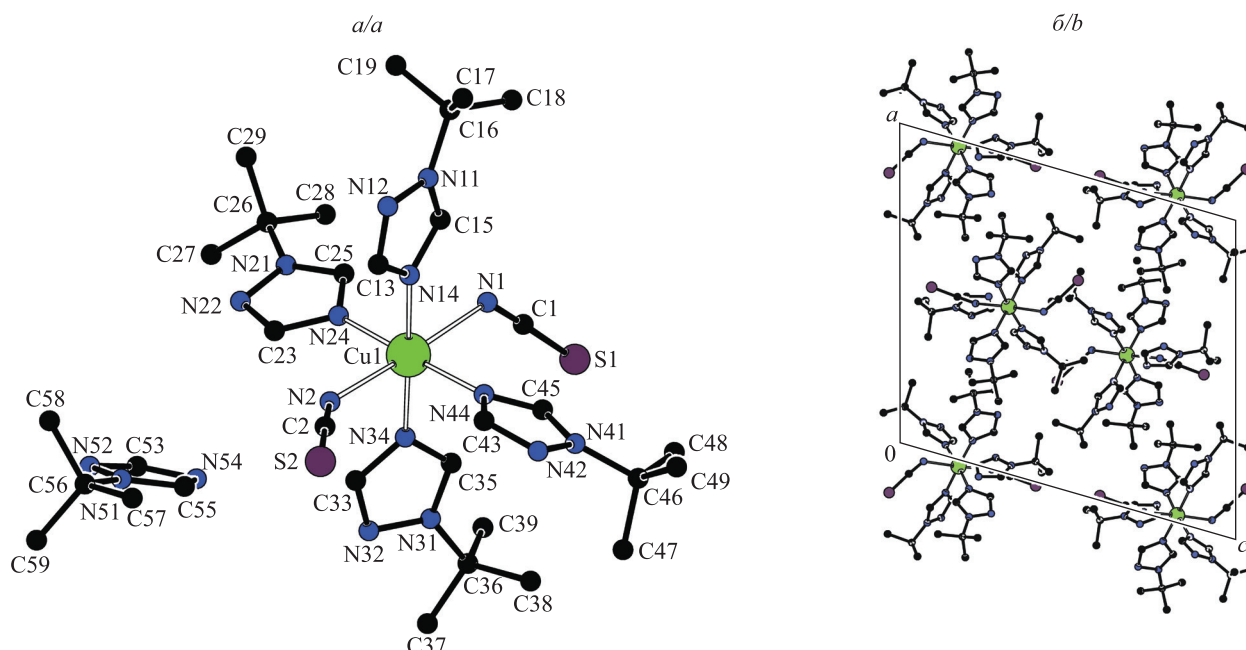


Рис. 5. Молекула комплекса и некоординированная молекула лиганда в структуре $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_4] \cdot \text{L}$ (*a*) и проекция кристаллической структуры вдоль оси *b* (*b*) (атомы водорода не показаны)

Fig. 5. Complex molecule and non-coordinated ligand molecule in the structure of the $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_4] \cdot \text{L}$ (*a*) and projection of the crystal structure along the *b* axis (*b*) (hydrogen atoms are omitted)

Таблица 4

Длины координационных связей в структуре $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_4] \cdot \text{L}$

Table 4

Coordination bond lengths in the structure of $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_4] \cdot \text{L}$

| Связь | Длина, Å |
|-------------------------|------------|
| $\text{Cu1}-\text{N24}$ | 2,0278(8) |
| $\text{Cu1}-\text{N14}$ | 2,0305(9) |
| $\text{Cu1}-\text{N44}$ | 2,0432(9) |
| $\text{Cu1}-\text{N34}$ | 2,0504(9) |
| $\text{Cu1}-\text{N2}$ | 2,3453(9) |
| $\text{Cu1}-\text{N1}$ | 2,4583(10) |

В структуре комплекса $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_4] \cdot \text{L}$ некоординированные молекулы лиганда удерживаются водородной связью $\text{C33}-\text{H33}\cdots\text{N54}$ атомов водорода триазольного цикла комплексной молекулы с атомом азота гетероцикла некоординированной молекулы. В кристаллической структуре комплекса существуют также неклассические внутримолекулярные водородные связи $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ и $\text{C}-\text{H}\cdots\text{S}$ атомов водорода триазольных циклов с атомами азота и серы тиоцианатных анионов.

ИК-спектроскопия в области 4000–500 см⁻¹. Накопленная информация по структуре лигандов и их комплексных соединений, а также данные колебательной спектроскопии представляют важность для установления корреляций между структурными особенностями комплексов и их проявлением в колебательных спектрах. Использование подобных корреляций во многих случаях дает возможность определить некоторые характеристики строения комплексов по их колебательным спектрам. Наличие рентгеноструктурных данных для 1-*трет*-бутил-1*H*-1,2,4-триазола [20] и комплексов [Cu(NCS)₂L₃], [Cu(NO₃)₂L₄] и [Cu(NCS)₂L₄] · L, полученных в настоящей работе, а также для ИК-спектров этих комплексов может быть полезным для установления указанных корреляций для комплексов меди(II) с 1-*трет*-бутил-1*H*-1,2,4-триазолом. Данные ИК-спектров некоторых металлокомплексов 1-*трет*-бутил-1*H*-1,2,4-триазола, представленные в работах [11; 22], вносят свой вклад в решение описанной задачи, так как расширяют объем имеющейся экспериментальной информации.

При обсуждении ИК-спектров синтезированных комплексов прежде всего рассмотрим полосы колебаний анионов NCS⁻ и NO₃⁻, входящих в состав комплексов, а также *трет*-бутильного заместителя при атоме азота триазольного цикла. Как известно, тиоцианат-анион NCS⁻ является амбидентатным и может координироваться как атомом азота, так и атомом серы. В комплексах двухвалентных металлов с органическими лигандами тиоцианат-анионы способны образовывать также мостиковые связи [10; 11; 34–39]. В средней области ИК-спектров изученных КС тиоцианата меди(II) с L хорошо идентифицируется полоса поглощения валентных колебаний связи C—N тиоцианатной группы ν(CN), которая расположена в области 2075 см⁻¹. В ИК-спектрах металлокомплексов [Cu(NCS)₂L₃] и [Cu(NCS)₂L₄] · L частота колебаний ν(CN) регистрируется как узкая, очень сильной интенсивности полоса поглощения при 2077 и 2075 см⁻¹ соответственно, что согласно цитируемым выше литературным источникам указывает на монодентатную координацию данного аниона в изученных комплексах. Подтверждением этого являются также полосы поглощения валентных колебаний связи C—S координированного тиоцианатного аниона ν(CS) при 821 см⁻¹ в ИК-спектрах [Cu(NCS)₂L₃] и при 816 см⁻¹ в случае комплекса [Cu(NCS)₂L₄] · L. Монодентатная координация триазольного лиганда и тиоцианатного иона способствует формированию КС островкового типа, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа.

Координация аниона NO₃⁻ может быть монодентатной, бидентатной хелатной и мостиковой. Однако различить эти типы координации по ИК-спектрам весьма сложно, так как симметрия аниона для разных типов координации различается незначительно. Действительно, симметрия свободного аниона (D_{3h}) при координации понижается до симметрии C_{2v}, C_s или C₁, при этом в ИК-спектре в области валентных колебаний ν(NO) (~1480–900 см⁻¹) для всех трех случаев должны наблюдаться три полосы. Этой информации недостаточно, чтобы определить симметрию аниона и тип его координации. В ИК-спектре комплекса [Cu(NO₃)₂L₄] в области валентных колебаний ν(NO) зарегистрированы три полосы поглощения – 1437, 1341 и 991 см⁻¹, что и ожидалось при понижении симметрии аниона NO₃⁻. Согласно данным рентгеноструктурного анализа нитрат-анион в комплексе [Cu(NO₃)₂L₄] координирован монодентатно.

В изученных ИК-спектрах как свободного лиганда, так и его КС меди(II) полосы поглощения валентных колебаний связей СН *трет*-бутильного заместителя расположены в характерной для них области спектра (3034–2876 см⁻¹) [21; 22; 29–31; 33–35]. Экспериментальные ИК-спектры, а также литературные данные свидетельствуют, что отдельные незначительные изменения частот и интенсивностей полос поглощения ν(CH) *трет*-бутильной группы в ИК-спектрах комплексных соединений не связаны с участием этих групп в образовании связей, а определяются положением азольного цикла в координационном полиэдре.

В табл. 5 представлены максимумы основных полос поглощения триазольного цикла свободного 1-*трет*-бутил-1*H*-1,2,4-триазола и его комплексов. Отнесение полос выполнено с учетом литературных данных по спектрам свободных азолов и их КС с переходными металлами [11; 22; 30; 32; 33], а также с учетом квантово-химических расчетов [22].

Таблица 5

Основные полосы поглощения триазольных циклов в ИК-спектрах L и его КС

Table 5

Main absorption bands of triazole rings in IR spectra L and its complexes

| Основные полосы поглощения, см ⁻¹ | | | | Отнесение |
|--|--|---|---|---------------------|
| L | [Cu(NCS) ₂ L ₃] | [Cu(NO ₃) ₂ L ₄] | Cu(NCS) ₂ L ₄ · L | |
| 3150 оч. с. | 3160 с. | 3130 оч. с. | 3156 с. | ν(CH) _{Tr} |
| 3113 ср. | 3127 с. | 3103 оч. с. | 3135 с. | |

Окончание табл. 5
Ending table 5

| Основные полосы поглощения, см ⁻¹ | | | | Отнесение |
|--|--|---|---|---|
| L | [Cu(NCS) ₂ L ₃] | [Cu(NO ₃) ₂ L ₄] | Cu(NCS) ₂ L ₄ · L | |
| 1502 оч. с. | 1517 оч. с. | 1520 оч. с. | 1522 оч. с. | $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{Tr}}$ |
| 1424 ср. | — | 1401 сл. | — | $\nu(\text{C}_5-\text{N}_1) + \delta(\text{CH})_{\text{Bu}'}$ |
| 1369 с. | 1372 оч. с. | 1361 оч. с. | 1370 с. | $\delta(\text{CH})_{\text{Bu}'} + \nu(\text{C}=\text{N})$ |
| — | 1349 ср. | — | — | |
| — | — | — | 1293 оч. с. | $\nu(\text{C}_3-\text{N}_4) + \nu(\text{N}_1-\text{N}_2)$ |
| 1273 оч. с. | 1286 с. | 1278 оч. с. | 1268 ср. | |
| 1227 оч. с. | 1214 оч. с. | — | 1215 с. | |
| 1174 ср. | 1168 оч. с. | 1171 с. | 1170 оч. с. | $\delta(\text{C}_3-\text{H})_{\text{Tr}}$ |
| 1133 с. | 1120 оч. с. | 1125 с. | 1119 оч. с. | $\delta(\text{C}_5-\text{H})_{\text{Tr}}$ |
| 1036 ср., 1004 оч. с. | 1038 ср. | 1043 ср. | 1037 ср. | $(\omega - \delta)_{\text{Tr}}$ |
| 962 с. | 995 оч. с. | — | 966 сл., 998 оч. с. | |
| 934 сл. | 937 оч. сл. | 936 оч. сл. | 943 сл. | |
| 875 оч. с. | 891 с. | 902 с. | 895 с. | $\chi(\text{CH})_{\text{Tr}}$ |
| — | 864 с. | — | 851 ср. | |
| 824 сл. | 821 оч. с. | 821 ср. | 816 с. | |
| 684 с. | 686 с. | 685 ср. | 686 ср. | $\tau\text{-Tr}$ |
| 664 оч. с. | 658 оч. с. | 663 оч. с. | 656 оч. с., 589 с. | |

Примечание. Обозначение интенсивности: оч. с. — очень сильная, с. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, оч. сл. — очень слабая. Обозначение колебаний: ν — валентные, δ — деформационные, χ — внеплоскостные, ω — плоскостные, τ — торсионные. Другие обозначения: Tr — триазольный цикл, Bu' — *трет*-бутил.

Сравнивая полосы поглощения триазольного цикла некоординированного лиганда и его комплексов (см. табл. 5), отметим следующее. Из всех полос поглощения некоординированного лиганда полоса 962 см⁻¹ деформационного колебания триазольного цикла обнаруживает значительное смещение в спектрах комплексов. Для [Cu(NCS)₂L₃], [Cu(NO₃)₂L₄] и [Cu(NCS)₂L₄] · L она наблюдается при 995; 992 и 998 см⁻¹ соответственно (наблюдаемая в спектре [Cu(NCS)₂L₄] · L слабая полоса при 966 см⁻¹ относится к некоординированной молекуле лиганда в его кристаллической структуре). Подобное смещение обсуждаемой полосы встречалось ранее в спектрах в галогенидных комплексах меди(II) с этим же лигандом [22]. Вероятно, оно является признаком координации цикла через атом N⁴. Остальные сопоставляемые полосы триазольного цикла для свободного лиганда и комплексов достаточно близки.

Заключение

Методом прямого синтеза КС в среде органических растворителей синтезированы металлокомплексы меди(II) [Cu(NCS)₂L₃], [Cu(NO₃)₂L₄] и [Cu(NCS)₂L₄] · L. Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов впервые изучена их молекулярная и кристаллическая структура. Установлено, что синтезированные комплексы являются мооядерными, а триазольный цикл координируется металлом монодентатно по атому азота N⁴ гетероцикла. Результаты исследования свободного лиганда и КС методом ИК-спектроскопии расширяют базу экспериментальной информации, представляющей интерес для установления корреляций между структурными особенностями комплексов и их проявлением в колебательных спектрах.

Библиографические ссылки

- Гапоник ПН, Войтехович СВ, Ивашкевич ОА. Металлопроизводные тетразолов. *Успехи химии*. 2006;75(6):569–603.
- Дегтярик ММ, Ляхов АС, Ивашкевич ОА, Григорьев ЮВ. Комплексные соединения хлоридов и бромидов Co(II), Ni(II) и Cu(II) с тетразол-1-ил-трис-(гидроксиметил)метаном: синтез и строение. *Координационная химия*. 2012;38(2):83–91.

3. Дегтярик ММ, Мосалкова АП, Ивашкевич ОА, Гапоник ПН. Прямой синтез, строение и свойства комплексных соединений меди(II), кобальта(II) и никеля(II) с замещенными тетразолами. *Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География*. 2009;2:6–11.
4. Gaponik PN, Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Matulis Vadim E, Ivashkevich OA, Quesada M, et al. Crystal structure and physical properties of the new 2D polymeric compound bis(1,5-diaminotetrazole)dichlorocopper(II). *Inorganica Chimica Acta*. 2005;358:2549–2557. DOI: 10.1016/i.ica.2005.03.005.
5. Mosalkova AP, Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Degtyarik MM, Gaponik PN, et al. Direct synthesis and characterization of novel homo- and heterometallic mixed-ligand tetrazolate complexes, Cu(en)(tz)₂ and Cu(en)₂Zn(tz)₄ [en = ethylenediamine, tz = tetrazolate]. *Inorganic Chemistry Communications*. 2009;12(10):998–1000. DOI: 10.1016/j.inoche.2009.08.003.
6. Ивашкевич ЛС, Ляхов АС, Ивашкевич ДО, Дегтярик ММ, Гапоник ПН. Синтез и кристаллическая структура комплекса катена-поли[[бис(1-метилтетразол-N4)медь(II)]-ди-μ-хлор]CuCl₂(C₂H₄N₄)₂. *Журнал неорганической химии*. 2005;50(1):82–86.
7. Лавренова ЛГ, Бикжанова ГА, Богатилов АН, Икорский ВН, Шелудякова ЛА, Вировец АВ и др. Комплексные соединения кобальта(II), никеля(II) и меди(II) с 1-фенил- и 1-этилтетразолами. *Журнал неорганической химии*. 1996;41(4):587–592.
8. Aromí 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.
9. Haasnoot JG. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal 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.
10. Гарновский АД, Осипов ОА, Кузнецова ЛИ, Богдашев НН. Успехи координационной химии азолов. *Успехи химии*. 1973;42(2):177–215.
11. Гарновский АД, Гарновский ДА, Васильченко ИС, Бурлов ИС, Садименко АП, Садеков ИД. Конкурентная координация: амбидентные лиганды в современной химии металлокомплексных соединений. *Успехи химии*. 1997;66(5):434–462.
12. Овчаренко ВИ, Сагдеев РЗ. Молекулярные ферромагнетики. *Успехи химии*. 1999;68(5):381–400.
13. Лавренова ЛГ, Ларионов СВ. Спиновый переход в комплексных соединениях железа(II) с 1,2,4-триазиолами и тетразолами. *Координационная химия*. 1998;24(6):403–420.
14. Shvedenkov Y, Bushuev M, Romanenko G, Lavrenova L, Ikorskii V, Gaponik P, et al. Magnetic anisotropy of new layered copper(II) bromide complexes of 1-substituted tetrazoles. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2005;2005(9):1678–1682. DOI: 10.1002/ejic.200400505.
15. Kahn O. *Molecular magnetism*. New York: Wiley-VCH; 1993. 380 p.
16. Berezovskii GA, Lavrenova LG. Thermodynamic properties of spin crossover 3D-metal coordination compounds. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011;103:1063–1072. DOI: 10.1007/s10973-010-1043-y.
17. Скопенко ВВ, Гарновский АД, Кокозей ВН, Кужаров АС, Гохон-Зоррилла Г, Бурлов АС и др. Прямой синтез координационных соединений. Скопенко ВВ, редактор. Киев: Вентури; 1997. 176 с.
18. Гарновский АД, Харисов БИ, Гохон-Зоррилла Г, Гарновский ДА. Прямой синтез координационных соединений из нульвалентных металлов и органических лигандов. *Успехи химии*. 1995;64(3):215–236.
19. Kokozay VN, Shevchenko DV. Direct synthesis as a new approach to heteronuclear complexes. *Materials Science-Poland*. 2005;23(1):287–312.
20. Voitekhovich 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(2):100–108. DOI: 10.1002/zaac.201700363.
21. Дегтярик ММ, Богатилов АН, Войтехович СВ, Ляхов АС, Ивашкевич ЛС, Григорьев ЮВ и др. 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. DOI: 10.33581/2520-257X-2020-1-64-73.
22. Сапарова ДС, Богатилов 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.
23. Гордон А, Форд Р. *Спутник химика*. Розенберг ЕЛ, Коппель СИ, переводчики. Москва: Мир; 1976. 541 с.
24. Крешков АП. *Основы аналитической химии. Том 2. Теоретические основы. Количественный анализ*. 3-е издание. Москва: Химия; 1971. 456 с.
25. 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.
26. Sheldrick GM. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. 2015;71:3–8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
27. Spek AL. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica Section D*. 2009;65:148–155. DOI: 10.1107/S090744490804362X.
28. Voitekhovich S, Degtyarik M, Lyakhov A, Ivashkevich L, Ivashkevich O. Copper(II) halide complexes with 1-tert-butyl-1,2,4-triazole: synthesis and crystal structure. In: 27th International Chugaev conference on coordination chemistry and 4th Young conference school «Physicochemical methods in the chemistry of coordination compounds»; 2017 October 2–6; Nizhny Novgorod, Russia. Nizhny Novgorod: [s. n.]; 2017. p. 26.
29. Гринштейн ВЯ, Страздинь АА, Гринвалде АК. Спектры инфракрасного поглощения некоторых С-галогенпроизводных 1,2,4-триазола. *Химия гетероциклических соединений*. 1970;2:248–258.
30. Накамото К. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. Христенко ЛВ, переводчик. Москва: Мир; 1991. 536 с.
31. Billes F, Endrédi H, Keresztury G. Vibrational spectroscopy of triazoles and tetrazole. *Journal of Molecular Structure: THEO-CHEM*. 2000;530(1–2):183–200. DOI: 10.1016/S0166-1280(00)00340-7.
32. 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.
33. Вдовенко ВМ, редактор. *Спектроскопические методы в химии комплексных соединений*. Москва: Химия; 1964. 268 с.
34. Degtyarik MM, Gaponik PN, Naumenko VN, Lesnikov AI, Nikanovich MV. Infrared spectroscopic study of copper(II) complexes with N-substituted tetrazoles. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular Spectroscopy*. 1987;43(3):349–353.

35. Беллами ЛДж. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. Пентин ЮА, редактор; Акимов ВМ, Пентин ЮА, Тетерин ЭГ, переводчики. Москва: Издательство иностранной литературы; 1963. 592 с.
36. Кукушкин ВЮ, Кукушкин ЮН. *Теория и практика синтеза координационных соединений*. Жаворонков НМ, редактор. Ленинград: Наука; 1990. 259 с.
37. Кукушкин ЮН. *Химия координационных соединений*. Москва: Высшая школа; 1985. 455 с.
38. Kabešová M, Gažo J. Structure and classification of thiocyanates and the mutual influence of their ligands. *Chemické zvesti*. 1980;34(6):800–841.
39. Kabešová M, Boca R, Melnik M, Valigura D, Dunaj-Jurčo M. Bonding properties of thioceanate groups in copper(II) and copper(I) complexes. *Coordination Chemistry Review*. 1995;140:115–135.

References

1. Gaponik PN, Voitekhovich SV, Ivashkevich OA. Metal derivatives of tetrazoles. *Uspekhi khimii*. 2006;75(6):569–603. Russian.
2. Degtyarik MM, Lyakhov AS, Ivashkevich OA, Grigoriev YuV. Complexes of Co(II), Ni(II), and Cu(II) chlorides and bromides with tetrazol-1-yl-*tris*(hydroxymethyl)methane: synthesis and structure. *Koordinatsionnaya khimiya*. 2012;38(2):83–91. Russian.
3. Degtyarik MM, Mosalkova AP, Ivashkevich OA, Gaponik PN. Direct synthesis, structure and properties of complex compounds of copper, cobalt and nickel with substituted tetrazoles. *Vestnik BGU. Seriya 2. Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 2009;2:6–11. Russian.
4. Gaponik PN, Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Matulis Vadim E, Ivashkevich OA, Quesada M, et al. Crystal structure and physical properties of the new 2D polymeric compound bis(1,5-diaminotetrazole)dichlorocopper(II). *Inorganica Chimica Acta*. 2005;358:2549–2557. DOI: 10.1016/i.ica.2005.03.005.
5. Mosalkova AP, Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Degtyarik MM, Gaponik PN, et al. Direct synthesis and characterization of novel homo- and heterometallic mixed-ligand tetrazolate complexes, Cu(en)(tz)₂ and Cu(en)₂Zn(tz)₄ [en = ethylenediamine, tz = tetrazolate]. *Inorganic Chemistry Communications*. 2009;12(10):998–1000. DOI: 10.1016/j.inoche.2009.08.003.
6. Ivashkevich LS, Lyakhov AS, Degtyarik MM, Ivashkevich DO, Gaponik PN. Synthesis and crystal structure of the catena-poly[[bis(1-methyltetrazole-N4)copper(II)]-di-μ-chloro] complex CuCl₂(C₂H₄N₄)₂. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 2005;50(1):82–86. Russian.
7. Lavrenova LG, Bikzhanova GA, Bogatkov AN, Ikorsky VN, Sheludyakova LA, Virovets AV, et al. Complex compounds of cobalt(II), nickel(II), and copper(II) with 1-phenyl- and 1-ethyltetrazoles. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1996;41(4):587–592. Russian.
8. Aromí 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.
9. Haasnoot JG. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal 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.
10. Garnovskii AD, Osipov OA, Kuznetsova LI, Bogdashev NN. [Advances in the coordination chemistry of azoles]. *Uspekhi khimii*. 1973;42(2):177–215. Russian.
11. Garnovskii AD, Garnovskii DA, Vasilchenko IS, Burlov IS, Sadimenko AP, Sadekov ID. Competing coordination: ambident ligands in modern chemistry of metal complexes. *Uspekhi khimii*. 1997;66(5):434–462. Russian.
12. Ovcharenko VI, Sagdeev RZ. Molecular ferromagnets. *Uspekhi khimii*. 1999;68(5):381–400. Russian.
13. Lavrenova LG, Larionov SV. [Spin transition in iron(II) complex compounds with 1,2,4-triazoles and tetrazoles]. *Koordinatsionnaya khimiya*. 1998;24(6):403–420. Russian.
14. Shvedenkov Y, Bushuev M, Romanenko G, Lavrenova L, Ikorskii V, Gaponik P, et al. Magnetic anisotropy of new layered copper(II) bromide complexes of 1-substituted tetrazoles. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2005;2005(9):1678–1682. DOI: 10.1002/ejic.200400505.
15. Kahn O. *Molecular magnetism*. New York: Wiley-VCH; 1993. 380 p.
16. Berezovskii GA, Lavrenova LG. Thermodynamic properties of spin crossover 3D-metal coordination compounds. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2011;103:1063–1072. DOI: 10.1007/s10973-010-1043-y.
17. Skopenko VV, Garnovskii AD, Kokozei VN, Kuzharov AS, Gokhon-Zorrilla G, Burlov AS, et al. *Pryamoi sintez koordinatsionnykh soedinenii* [Direct synthesis of coordination compounds]. Skopenko VV, editor. Kiev: Venturi; 1997. 176 p. Russian.
18. Garnovskii AD, Kharisov BI, Gokhon-Zorrilla G, Garnovskii DA. Direct synthesis of coordination compounds from zerovalent metals and organic ligands. *Uspekhi khimii*. 1995;64(3):215–236. Russian.
19. Kokozei VN, Shevchenko DV. Direct synthesis as a new approach to heteronuclear complexes. *Materials Science-Poland*. 2005;23(1):287–312.
20. 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(2):100–108. DOI: 10.1002/zaac.201700363.
21. Degtyarik MM, Bogatkov AN, Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Grigoriev YuV, et al. Synthesis and structure of copper(II) complexes with 1-*iso*-propyl-1*H*-1,2,4-triazole. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2020;1:64–73. Russian. DOI: 10.33581/2520-257X-2020-1-64-73.
22. Saporova DS, Bogatkov 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.
23. Gordon A, Ford R. *Sputnik khimika* [Chemist's companion]. Rozenberg EL, Koppel' SI, translators. Moscow: Mir; 1976. 541 p. Russian.
24. Kreshkov AP. *Osnovy analiticheskoi khimii. Tom 2. Teoreticheskie osnovy. Kolichestvennyi analiz* [Fundamentals of analytical chemistry. Volume 2. Theoretical foundations. Quantitative analysis]. Moscow: Khimiya; 1971. 456 p. Russian.
25. Burla MC, Caliendo R, Carrozzini B, Cascarano GL, Cuocci C, Giovacazzo C, et al. Crystal structure determination and refinement via *SIR2014*. *Journal of Applied Crystallography*. 2015;48:306–309. DOI: 10.1107/S1600576715001132.
26. Sheldrick GM. Crystal structure refinement with *SHELXL*. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. 2015;71:3–8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.

27. Spek AL. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica Section D*. 2009;65:148–155. DOI: 10.1107/S090744490804362X.
28. Voitekhovich S, Degtyarik M, Lyakhov A, Ivashkevich L, Ivashkevich O. Copper(II) halide complexes with 1-*tert*-butyl-1,2,4-triazole: synthesis and crystal structure. In: 27th International Chugaev conference on coordination chemistry and 4th Young conference school «Physicochemical methods in the chemistry of coordination compounds»; 2017 October 2–6; Nizhny Novgorod, Russia. Nizhny Novgorod: [s. n.]; 2017. p. 26.
29. Greenstein VYa, Strazdin AA, Greenvalde AK. Infrared absorption spectra of some C-halogen derivatives of 1,2,4-triazole. *Khimiya geterotsiklicheskikh soyedineniy*. 1970;2:248–258. Russian.
30. 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.
31. Billes F, Endrédi H, Keresztury G. Vibrational spectroscopy of triazoles and tetrazole. *Journal of Molecular Structure: THEO-CHEM*. 2000;530(1–2):183–200. DOI: 10.1016/S0166-1280(00)00340-7.
32. 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.
33. Vdovenko VM, editor. *Spektroskopicheskie metody v khimii kompleksnykh soedinenii* [Spectroscopic methods in the chemistry of complex compounds]. Moscow: Khimiya; 1964. 268 p. Russian.
34. Degtyarik MM, Gaponik PN, Naumenko VN, Lesnikov AI, Nikanovich MV. Infrared spectroscopic study of copper(II) complexes with *N*-substituted tetrazoles. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular Spectroscopy*. 1987;43(3):349–353.
35. Bellamy LJ. *The infra-red spectra of complex molecules*. London: Methuen & Co. Ltd.; 1958. 425 p.
Russian edition: Bellamy LDzh. *Инфракрасные спектры сложных молекул*. Pentin YuA, editor; Akimov VM, Pentin YuA, Teterin EG, translators. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoi literatury; 1963. 592 p.
36. Kukushkin VYu, Kukushkin YuN. *Teoriya i praktika sinteza koordinatsionnykh soedinenii* [Theory and practice of the synthesis of coordination compounds]. Zhavoronkov NM, editor. Leningrad: Nauka; 1990. 259 p. Russian.
37. Kukushkin YuN. *Khimiya koordinatsionnykh soedinenii* [Chemistry of coordination compounds]. Moscow: Vysshaya shkola; 1985. 455 p. Russian.
38. Kabešová M, Gažo J. Structure and classification of thiocyanates and the mutual influence of their ligands. *Chemické zvesti*. 1980;34(6):800–841.
39. Kabešová M, Boca R, Melnik M, Valigura D, Dunaj-Jurčo M. Bonding properties of thioceanate groups in copper(II) and copper(I) complexes. *Coordination Chemistry Review*. 1995;140:115–135.

Получена 22.01.2022 / принята 22.02.2022.
Received 22.01.2022 / accepted 22.02.2022.