УДК 547.796.1

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ НОВЫХ ТРИПОДАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ТЕТРАЗОЛ-5-ТИОЛОВ

С. В. ВОЙТЕХОВИЧ [1)], ***М. М. ДЕГТЯРИК*** [1)], ***А. С. ЛЯХОВ*** [1)],
Л. С. ИВАШКЕВИЧ [1)], ***Ю. В. ГРИГОРЬЕВ*** [1)], ***О. А. ИВАШКЕВИЧ*** [1)]

[1)]*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,*
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Новые триподальные лиганды $(R^1N_4CS)_3CH$, где R^1 = Me, Ph, были получены алкилированием 1-R-тетразол-5-тиолов иодоформом в щелочной среде. Эти лиганды идентифицированы на основании данных элементного анализа, спектроскопии ядерного магнитного резонанса, комплексного термического анализа, а также рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Ключевые слова: мультиподальные лиганды; тетразол-5-тиолы; алкилирование; рентгеноструктурный анализ.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 2.1.01.01 государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия»).

Образец цитирования:
Войтехович СВ, Дегтярик ММ, Ляхов АС, Ивашкевич ЛС, Григорьев ЮВ, Ивашкевич ОА. Синтез и строение новых триподальных лигандов на основе тетразол-5-тиолов. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2022;2:10–18.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-10-18

For citation:
Voitekhovich SV, Degtyarik MM, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Grigoriev YuV, Ivashkevich OA. Synthesis and structure of novel tripodal ligands based on tetrazol-5-thioles. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2022;2:10–18. Russian.
https://doi.org/10.33581/2520-257X-2022-2-10-18

Авторы:
Сергей Владимирович Войтехович – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.
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.
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:
Sergei V. Voitekhovich, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.
voitekhovich@bsu.by
https://orcid.org/0000-0002-7015-5062
Mikhail M. Degtyarik, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.
dmonijamm@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-5924-5753
Alexander S. Lyakhov, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.
https://orcid.org/0000-0003-4782-4974
Ludmila S. Ivashkevich, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory of physico-chemical investigations.
iva@bsu.by
https://orcid.org/0000-0001-5114-8628
Yuri V. Grigoriev, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory for chemistry of condensed systems.
azole@bsu.by
https://orcid.org/0000-0002-8153-835X
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
https://orcid.org/0000-0002-5006-2715

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF NOVEL TRIPODAL LIGANDS BASED ON TETRAZOL-5-THIOLES

***S. V. VOITEKHOVICH*[a], *M. M. DEGTYARIK*[a], *A. S. LYAKHOV*[a], *L. S. IVASHKEVICH*[a], *Yu. V. GRIGORIEV*[a], *O. A. IVASHKEVICH*[a]**

[a]*Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University, 14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus*

Corresponding author: S. V. Voitekhovich (voitekhovich@bsu.by)

Novel tripodal ligands $(R^1N_4CS)_3CH$, where R^1 = Me, Ph, were synthesised by alkylation of 1-R-tetrazol-5-thioles with iodoform in alkaline media. These ligands were identified based on data of elemental analysis, nuclear magnetic resonance spectroscopy, thermal analysis, and X-ray diffraction analysis of single crystals.

Keywords: multipodal ligands; tetrazol-5-thioles; alkylation; X-ray diffraction analysis.

Acknowledgements. The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (assignment 2.1.01.01 of the state program of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorgchemistry»).

Введение

Мультиподальные лиганды и их металлопроизводные все чаще становятся объектами исследований в области химии координационных соединений и бионеорганической химии. Это обусловлено способностью мультиподальных лигандов выступать в качестве три- или тетрадентатных хелатирующих лигандов по отношению к широкому кругу катионов *d*- и *f*-элементов [1], что позволяет использовать данные лиганды как хемосенсоры [2]. Кроме того, комплексные соединения мультиподальных лигандов, являясь миметиками металлопротеинов, интересны в качестве объектов биологических исследований [3; 4]. В связи с этим в последние годы достаточно активно изучались триподальные лиганды на основе пиразола [5], имидазола [6], пиридина [7; 8] и пиримидина [9]. Тетразольные триподальные лиганды исследованы недостаточно [10]. К настоящему времени описан лишь один комплекс на основе лигандов данного типа [11]. Однако тетразольные лиганды, благодаря наличию четырех атомов азота в гетероцикле, обладают большими потенциальными возможностями при комплексообразовании с катионами металлов, что позволит осуществить целенаправленный дизайн металлокомплексов заданного строения на основе указанных лигандов. В настоящем исследовании разрабатывается подход к синтезу триподальных лигандов на основе тетразол-5-тиолов и выявляются особенности их строения.

Материалы и методы исследования

Образцы, растворенные в дейтерированном диметилсульфоксиде, исследовали методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Спектры ЯМР регистрировали на приборе Bruker Avance 500 (США) при рабочей частоте 500 МГц (^{1}H) и 125 МГц (^{13}C). Комплексный термический анализ проводили на термоанализаторе Netzsch STA 429 (Германия). Образцы нагревали со скоростью 10 К/мин в токе азота.

Рентгеновские дифракционные данные получали на дифрактометре Smart Apex II (*Bruker AXS GmbH*, Германия) с использованием излучения MoK_α (графитовый монохроматор). Кристаллическую структуру соединений решали прямыми методами с помощью программы *SIR2014* [12] и уточняли полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в программе *SHELXL-2014* [13]. Положения атомов водорода рассчитывали геометрически и уточняли в рамках модели «наездник» с $U_{iso}(H) = 1{,}5U_{eq}(C)$ для метильной группы и с $U_{iso}(H) = 1{,}2U_{eq}(C)$ для остальных групп. Молекулярную графику выполняли в программном пакете *PLATON* [14]. Кристаллические структуры синтезированных соединений депозитированы в Кембриджской базе структурных данных (*Cambridge Structural Database*) под номерами CCDC, указанными в табл. 1.

Синтез триподальных тетразолов. Водный раствор (50 мл) гидроксида натрия (1,20 г, 30 ммоль) добавляли к раствору 1-R-тетразол-5-тиола (**1**) (25 ммоль) и иодоформа (2,00 г, 5 ммоль) в 250 мл ацетонитрила. Реакционную смесь кипятили с обратным охлаждением в течение 20 ч, упаривали досуха, остаток экстрагировали дихлорметаном (200 мл). Экстракт упаривали, остаток перекристаллизовывали из ацетонитрила и получали целевые соединения в виде бесцветных кристаллов. Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, выращивали медленным упариванием ацетонитрильных растворов на воздухе.

***трис*((1-Метил-1*H*-тетразол-5-ил)тио)метан (2)**. Выход вещества 25 %. Элементный анализ для $C_7H_{10}N_{12}S_3$, %: C 23,17 (рассчитано 23,46), H 2,69 (рассчитано 2,81), N 46,59 (рассчитано 46,90). Температура плавления составляет 143–144 °C. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 6,95 (с, 1H, CH), 4,02 (с, 9H, 3Me); спектр ЯМР ^{13}C, δ, м. д.: 150,6 (CN_4), 58,5 (CH), 35,1 (Me).

***трис*((1-Фенил-1*H*-тетразол-5-ил)тио)метан (3)**. Выход вещества 15 %. Элементный анализ для $C_{22}H_{16}N_{12}S_3$, %: C 48,60 (рассчитано 48,52), H 2,88 (рассчитано 2,96), N 30,99 (рассчитано 30,86). Температура плавления составляет 178–179 °C. Спектр ЯМР ^{1}H, δ, м. д.: 7,65–7,66 (м, 9H, Ph), 7,59–7,62 (м, 6H, Ph), 7,48 (с, 1H, CH); спектр ЯМР ^{13}C, δ, м. д.: 151,1 (CN_4), 132,5 (C_{Ph}), 130,9 (C_{Ph}), 129,9 (C_{Ph}), 124,6 (C_{Ph}), 57,4 (CH).

Результаты и их обсуждение

Благодаря коммерческой доступности тетразол-5-тиолы представляют особый интерес как прекурсоры для синтеза потенциальных триподальных лигандов. В основу разработанного нами подхода была положена реакция алкилирования по нуклеофильному атому серы тетразол-5-тиолатов, образующихся при депротонировании соответствующих тиолов в щелочной среде. В качестве алкилирующих агентов изучались хлороформ и иодоформ. Обнаружено, что в одинаковых условиях более высокие выходы целевых продуктов достигаются при использовании иодоформа. В случае с хлороформом процесс алкилирования сопровождается образованием значительной доли побочных продуктов, что может быть связано с высокой реакционной способностью дихлоркарбена ($:CCl_2$), образующегося при взаимодействии хлороформа с водной щелочью. В результате были синтезированы *трис*((1-R-1*H*-тетразол-5-ил)тио)метаны **2** и **3** (рис. 1).

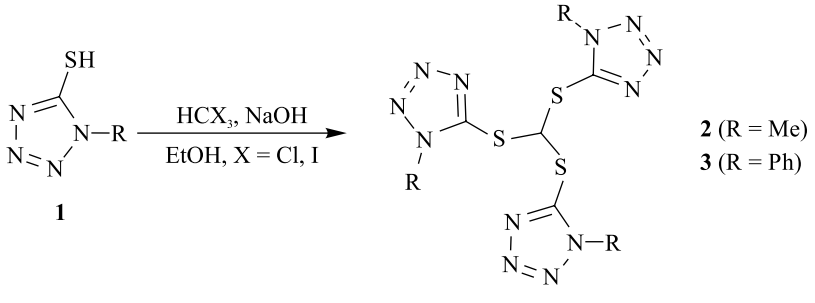

Рис. 1. Схема синтеза триподальных тетразольных лигандов
Fig. 1. Scheme for the synthesis of tripodal tetrazole ligands

Полученные соединения были идентифицированы на основании данных элементного анализа и спектроскопии ЯМР на ядрах ^{1}H и ^{13}C. Показатели термического анализа указывают на относительно высокую термическую стабильность *трис*((1-R-1*H*-тетразол-5-ил)тио)метанов **2** и **3**. На рис. 2 и 3 представлены кривые термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для этих соединений. Метильное производное **2** плавится при 142–144 °C и остается стабильным в расплаве до ~200 °C. Фенильное производное **3** начинает разлагаться сразу же после плавления (при ~180 °C). Обращает на себя внимание экзотермический характер разложения соединений, сопровождающегося выделением весьма значительной доли газообразных продуктов. В случае с соединением **3** на начальной стадии термолиза потеря массы образца составляет ~50 %.

Структура синтезированных *трис*((1-R-1*H*-тетразол-5-ил)тио)метанов **2** и **3** определена методом рентгеноструктурного анализа. Отметим, что соединение **3** кристаллизуется в виде двух модификаций – **3a** и **3b**. Их монокристаллы для рентгеноструктурного анализа были отобраны непосредственно из реакционной смеси. Структура соединения **2** изучена при комнатной температуре, структуры соединений **3a** и **3b** – при 100 K. Кристаллографические данные и параметры уточнения структур приведены в табл. 1.

Соединение **2** кристаллизуется в моноклинной пространственной группе $P2_1/n$, а обе модификации лиганда **3** являются триклинными и кристаллизуются в пространственной группе $P\bar{1}$. В кристаллах соединений **2**, **3a** и **3b** асимметрические ячейки включают одну молекулу. Строение молекул и нумерация их атомов показаны на рис. 4–6. Для нумерации атомов использованы две цифры (кроме центрального фрагмента CS_3), первая из которых соответствует номеру ветви (1, 2, 3), а вторая – номеру атома (согласно номенклатуре ИЮПАК для тетразольных циклов). Хотя триподальные лиганды часто имеют симметрию C_3 или близкую к ней, геометрия молекул соединений **2**, **3a** и **3b** далека от этой симметрии.

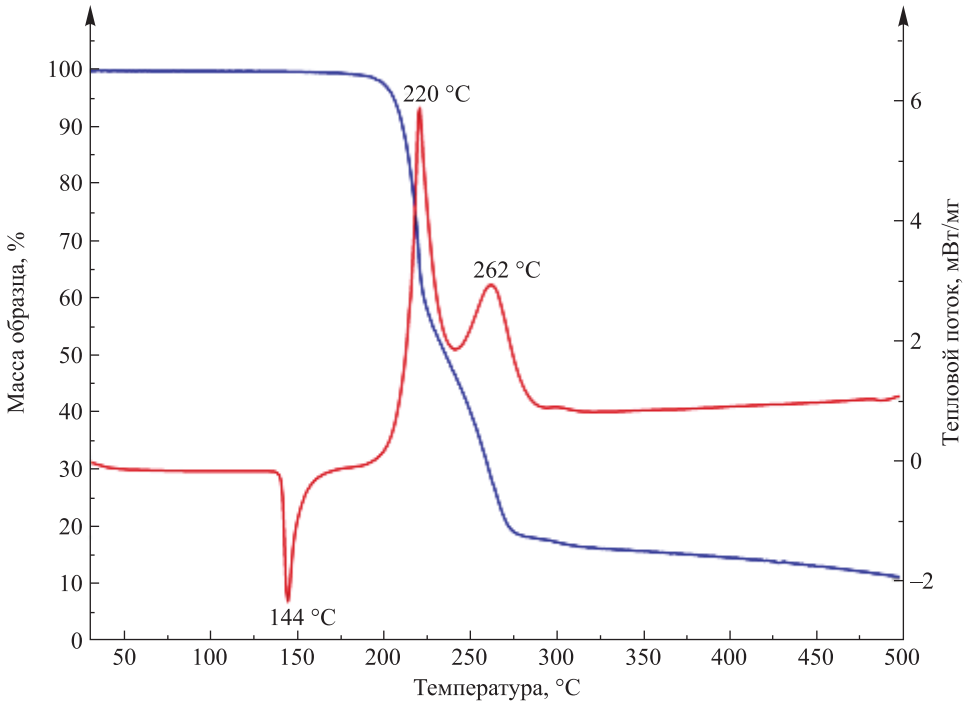

Рис. 2. Графики ТГА и ДСК для соединения **2**

Fig. 2. Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry plots for compound **2**

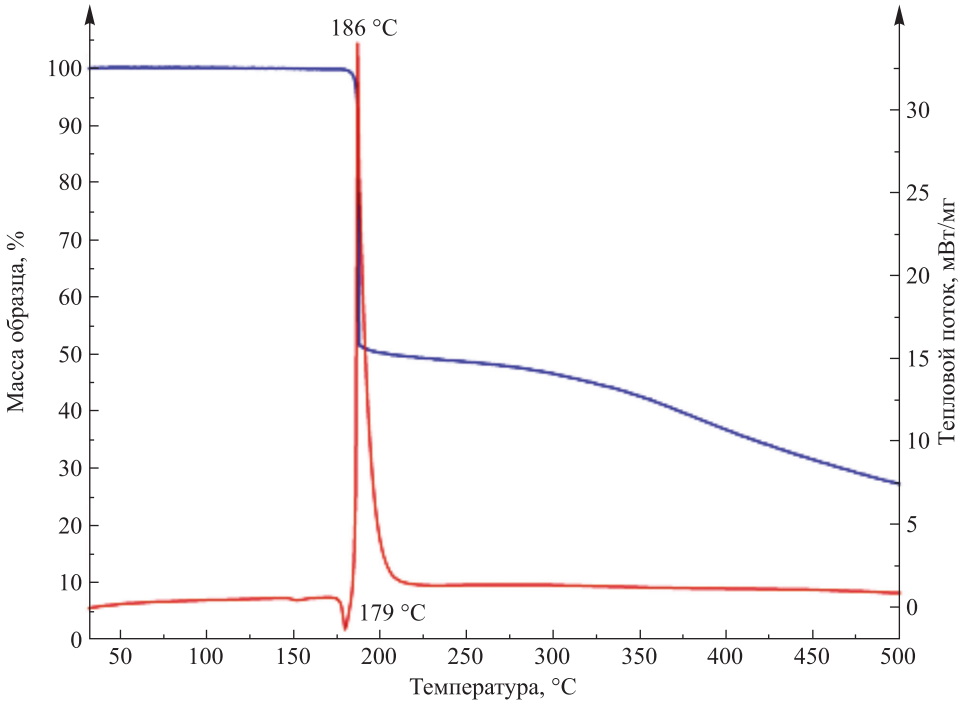

Рис. 3. Графики ТГА и ДСК для соединения **3**

Fig. 3. Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry plots for compound **3**

Таблица 1

Кристаллографические данные и параметры уточнения структур соединений 2 и 3

Table 1

Crystal data and structure refinement details for the compounds 2 and 3

Показатели	**2**	**3a**	**3b**
Формула	$C_7H_{10}N_{12}S_3$	$C_{22}H_{16}N_{12}S_3$	$C_{22}H_{16}N_{12}S_3$
Формульный вес	358,45	544,65	544,65
Температура, К	296(2)	100(2)	100(2)
Сингония	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
Размеры кристалла, мм	0,39 × 0,30 × 0,28	0,56 × 0,25 × 0,22	0,32 × 0,24 × 0,22
a, Å	6,5031(2)	9,69758(10)	9,1035(2)
b, Å	16,1222(4)	11,42780(12)	12,3104(3)
c, Å	14,3895(3)	12,09478(12)	12,4595(3)
α, град	90	66,0929(4)	66,3804(5)
β, град	93,6459(5)	76,3643(5)	72,7156(5)
γ, град	90	78,2379(4)	69,4569(5)
V, Å^3	1505,60(7)	1181,95(2)	1177,88(5)
Z	4	2	2
$d_{расч}$, г · см$^{-3}$	1,581	1,530	1,536
μ, мм$^{-1}$	0,510	0,354	0,356
Количество:			
рефлексов всего	70 758	27 040	68 032
независимых рефлексов	3778	7213	7214
уточняемых параметров	202	334	334
Goof	1,077	1,033	1,041
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0{,}0324$, $wR_2 = 0{,}0913$	$R_1 = 0{,}0274$, $wR_2 = 0{,}0726$	$R_1 = 0{,}0271$, $wR_2 = 0{,}0728$
R_1, wR_2 [все данные]	$R_1 = 0{,}0358$, $wR_2 = 0{,}0955$	$R_1 = 0{,}0296$, $wR_2 = 0{,}0745$	$R_1 = 0{,}0280$, $wR_2 = 0{,}0735$
Номер в CCDC	2182694	2182692	2182693

Примечание. V – объем элементарной ячейки; Z – число формульных единиц в элементарной ячейке; $d_{расч}$ – кристаллографическая плотность; μ – линейный коэффициент поглощения; R_1, wR_2 – факторы рассогласования; Goof – критерий качества уточнения структуры.

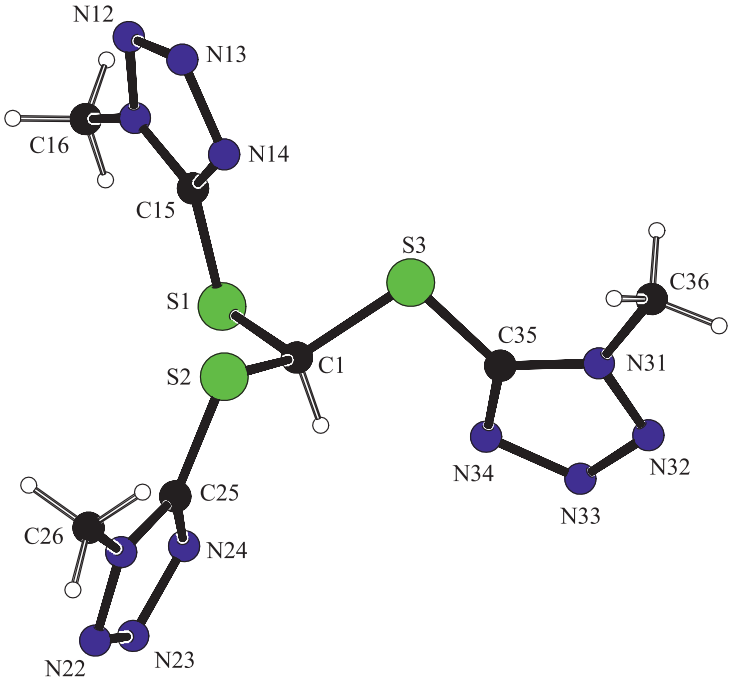

Рис. 4. Строение молекулы соединения **2**
с нумерацией неводородных атомов

Fig. 4. The molecule structure of the compound **2**
with the numbering of non-hydrogen atoms

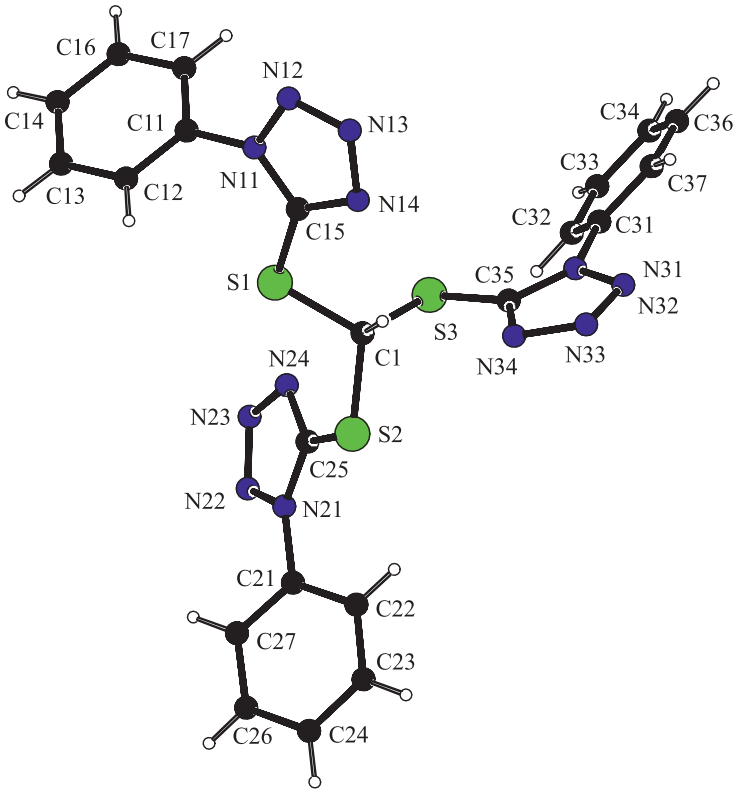

Рис. 5. Строение молекулы соединения **3а**
с нумерацией неводородных атомов

Fig. 5. The molecule structure of the compound **3а**
with the numbering of non-hydrogen atoms

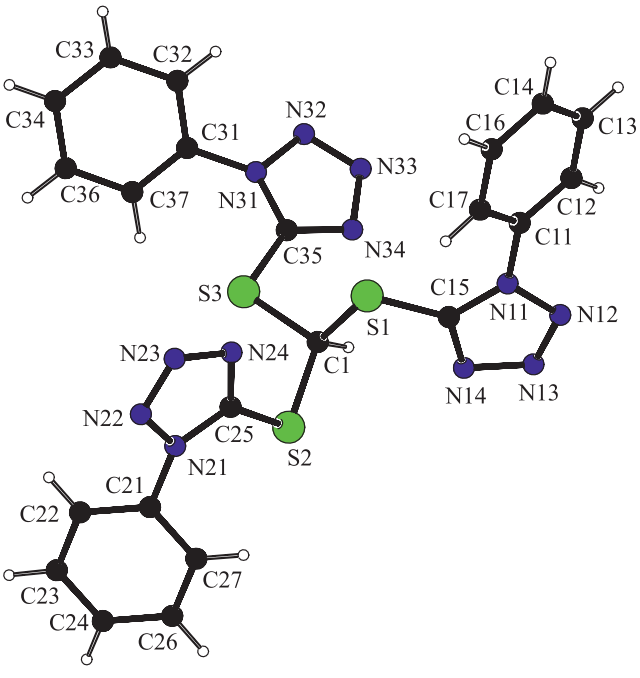

Рис. 6. Строение молекулы соединения **3b** с нумерацией неводородных атомов

Fig. 6. The molecule structure of the compound **3b** with the numbering of non-hydrogen atoms

В табл. 2 для молекул изученных соединений приведены длины некоторых связей в виде интервала, включающего значения для трех ветвей молекулы. Наблюдаемое распределение длин связей в гетероциклах согласуется с их канонической структурой и является типичным для 1,5-дизамещенных тетразолов. При этом наиболее короткими являются связи N^2—N^3, длины которых лежат в узком интервале 1,285(2)–1,2917(11) Å, включающем все значения в кристаллах соединений **2**, **3a** и **3b**. Сравнение длин связей исследованных кристаллов в тетразольном цикле указывает на незначительное влияние природы заместителя у атома N^1 тетразольного цикла на длины этих связей.

Таблица 2

Длины некоторых связей в молекулах лигандов 2, 3a и 3b

Table 2

Some bond lengths in the molecules of ligands 2, 3a and 3b

Связь	Длина связи, Å		
	2	**3a**	**3b**
C1—S	1,8093(16)–1,8199(14)	1,8104(9)–1,8219(9)	1,8112(9)–1,8258(9)
S—C^5	1,7376(13)–1,7412(14)	1,7380(9)–1,7391(9)	1,7389(9)–1,7476(9)
N^1—C^5	1,3302(19)–1,3348(19)	1,3475(12)–1,3535(11)	1,3514(11)–1,3556(11)
N^1—N^2	1,3479(18)–1,3512(17)	1,3621(11)–1,3665(10)	1,3606(10)–1,3629(11)
N^2—N^3	1,285(2)–1,291(2)	1,2884(12)–1,2916(12)	1,2893(12)–1,2917(11)
N^3—N^4	1,3590(18)–1,365(2)	1,3672(11)–1,3717(12)	1,3653(11)–1,3698(11)
N^4—N^5	1,3160(19)–1,3210(18)	1,3216(11)–1,3259(12)	1,3228(11)–1,3242(11)

В каждой триподальной ветви тетразольный и фенильный циклы в молекулах соединений **3a** и **3b** существенно развернуты друг относительно друга. В молекуле соединения **3a** диэдральные углы между среднеквадратичными плоскостями этих циклов составляют 58.00(3)°, 31.59(3)° и 33.06(5)° для ветвей 1, 2, 3 соответственно. Аналогичные значения получены для молекулы соединения **3b**: 33.85(5)°, 43.02(4)° и 47.18(4)°.

В целом основным отличием строения молекул в кристаллах соединений **3a** и **3b** является существенно разное расположение фенилтетразольных фрагментов относительно центрального фрагмента S_3CH.

В изученных соединениях существуют неклассические водородные связи, представленные в табл. 3. Так, в кристалле соединения **2** это только внутримолекулярные связи C1—H1···N34 между атомом водорода центрального фрагмента и атомом азота близлежащего тетразольного цикла. В кристалле соединения **3a** большинство водородных связей также внутримолекулярные с участием атомов водорода центрального фрагмента S_3CH и атомов водорода фенильных циклов, а единственная межмолекулярная связь C24—H24···N24 [$x + 1, y, z$] формирует полимерные цепи, простирающиеся вдоль оси *a* (рис. 7). Однако в кристаллах соединения **3b** существуют две внутримолекулярные связи и три межмолекулярные связи. Последние формируют в кристаллической структуре водородно-связанный трехмерный каркас.

Таблица 3

Геометрические характеристики водородных связей в кристаллической структуре соединений 2, 3a и 3b

Table 3

Hydrogen bonds geometry in the crystal structure of the compounds 2, 3a and 3b

Соединение	Водородная связь			
	D—H···A	H···A, Å	D···A, Å	D—H···A, град
2	C1—H1···N34	2,37	2,952(2)	118
3a	C1—H1···N14	2,33	2,8989(12)	114
	C1—H1···N34	2,37	2,8812(12)	111
	C22—H22···S2	2,66	3,2171(10)	118
	C24—H24···N24 [$x + 1, y, z$]	2,55	3,4628(13)	162
	C32—H32···S3	2,68	3,2259(10)	117
3b	C1—H1···N14	2,38	2,8897(14)	111
	C1—H1···N34 [$-x + 1, -y + 1, -z + 1$]	2,56	3,4692(12)	151
	C17—H17···S1	2,68	3,2174(10)	116
	C37—H37···N13 [$-x + 1, -y + 1, -z + 1$]	2,62	3,2796(13)	127
	C14—H14···N24 [$-x + 1, -y, -z + 2$]	2,46	3,3837(14)	164

Примечание. При обозначении водородных связей в квадратных скобках указаны преобразования симметрии для соответствующих атомов.

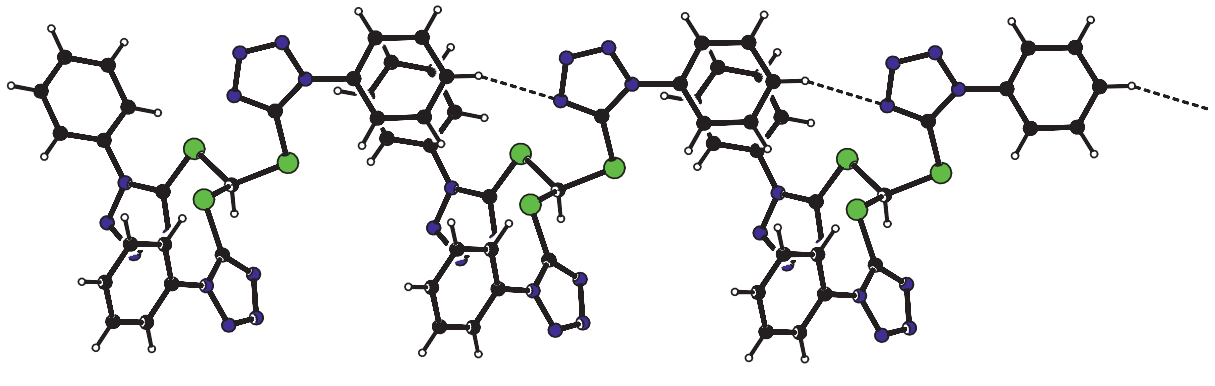

Рис. 7. Водородно-связанная полимерная цепь в кристаллической структуре соединения **3a**

Fig. 7. Hydrogen-bonded polymeric chain in the crystal structure of the compound **3a**

Заключение

Разработан метод синтеза ранее неизвестных *трис*((1-R-1*H*-тетразол-5-ил)тио)метанов, представляющих интерес в качестве триподальных гетероциклических лигандов. Метод синтеза включает в себя алкилирование коммерчески доступных 1-R-тетразол-5-тиолатов иодоформом. Проведенный рентгеноструктурный анализ подтвердил получение целевых соединений и выявил особенности структурной организации их кристаллов.

Библиографические ссылки / References

1. Blackman AG. The coordination chemistry of tripodal tetraamine ligands. *Polyhedron.* 2005;24(1):1–39. DOI: 10.1016/j.poly.2004.10.012.

2. Verdejo B, Inclán M, Clares MP, Bonastre-Sabater I, Ruiz-Gasent M, García-España E. Fluorescent chemosensors based on polyamine ligands: a review. *Chemosensors*. 2022;10(1):1. DOI: 10.3390/chemosensors10010001.

3. Kitajima N, Fujisawa K, Morooka Y. Tetrahedral copper(II) complexes supported by a hindered pyrazolylborate. Formation of the thiolato complex, which closely mimics the spectroscopic characteristics of blue copper proteins. *Journal of the American Chemical Society*. 1990;112(8):3210–3212. DOI: 10.1021/ja00164a052.

4. Qiu D, Kilpatrick L, Kitajima N, Spiro TG. Modeling blue copper protein resonance Raman spectra with thiolate-Cu^{II} complexes of a sterically hindered tris(pyrazolyl)borate. *Journal of the American Chemical Society*. 1994;116(6):2585–2590. DOI: 10.1021/ja00085a044.

5. Martini D, Pellei M, Pettinari C, Skelton BW, White AH. Synthesis, spectroscopic and structural characterization of Cu(II) derivatives of tris(pyrazol-1-yl)methanes. *Inorganica Chimica Acta*. 2002;333(1):72–82. DOI: 10.1016/S0020-1693(02)00772-7.

6. Gwengo C, Silva RM, Smith MD, Lindeman SV, Gardinier JR. Toward charge-neutral 'soft scorpionates': coordination chemistry and Lewis acid promoted isomerization of tris(1-organo-imidazol-2-ylthio)methanes. *Inorganica Chimica Acta*. 2009;362(11):4127–4136. DOI: 10.1016/j.ica.2009.06.009.

7. Kinoshita I, Wright LJ, Kubo S, Kimura K, Sakata A, Yano T, et al. Design and synthesis of copper complexes of novel ligands based on the pyridine thiolate group. *Dalton Transactions*. 2003;10:1993–2003. DOI: 10.1039/B210420M.

8. Sattler W, Parkin G. Synthesis, structure, and reactivity of a mononuclear organozinc hydride complex: facile insertion of CO_2 into a Zn—H bond and CO_2-promoted displacement of siloxide ligands. *Journal of the American Chemical Society*. 2011;133(25):9708–9711. DOI: 10.1021/ja2035706.

9. Yoshida Y, Miyamoto R, Nakato A, Santo R, Kuwamura N, Gobo K, et al. Preparation and structural features of Cu(I)Cu(II) coordination polymers obtained by using tripodal complexes as bridging ligands. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 2011;84(6):600–611. DOI: 10.1246/bcsj.20100361.

10. Bykhovskaya OV, Matveeva AG, Pasechnik MP, Vologzhanina AV, Matveev SV, Kudryavtsev IY, et al. New Tetrazole tripodal ligand based on triphenylphosphine oxide. *Russian Journal of General Chemistry*. 2019;89(12):2400–2407. DOI: 10.1134/S1070363219120120.

11. Hartdegen V, Klapötke TM, Sproll SM. Synthesis and characterization of a three-dimensional coordination polymer based on copper(II) nitrate and a tridentate tetrazole ligand. *Zeitschrift für Naturforschung B*. 2009;64(11–12):1535–1541. DOI: 10.1515/znb-2009-11-1237.

12. 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(part 1):306–309. DOI: 10.1107/S1600576715001132.

13. Sheldrick GM. Crystal structure refinement with *SHELXL*. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. 2015;71(part 1):3–8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.

14. Spek AL. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica Section D*. 2009;65:148–155. DOI: 10.1107/S090744490804362X.

Получена 05.07.2022 / принята 06.07.2022.
Received 05.07.2022 / accepted 06.07.2022.