



UDC 546.302 - 386 + 547.77

## SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND PROPERTIES COORDINATION POLYMERS BASED ON (3,5-DIMETHYL-1H-PYRAZOLE-4-yl)-ACETIC ACID

Yuliya M. Davydenko<sup>1</sup>, Viktoriya A. Vitske<sup>1</sup>, Vadim A. Pavlenko<sup>1</sup>, Matti Haukka<sup>2</sup>,  
Oleksandr S. Vynogradov<sup>1</sup>, Igor O. Fritsky<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Taras Shevchenko National University of Kiev, Volodymyrska Street, 64/13, Kyiv 01601, Ukraine

<sup>2</sup>Department of Chemistry, University of Joensuu, P.O. Box 111, FI-80101 Joensuu, Finland

Received 6 February 2022; accepted 25 May, Available online 25 July 2022

### Abstract

A series of new coordination compounds  $[\text{MnL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$  (1),  $[\text{CoL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$  (2),  $[\text{NiL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$  (3),  $[\text{CuL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$  (4),  $[\text{ZnL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$  (5) based on (3,5-dimethyl-1H-pyrazole-4-yl)-acetic acid (L) has been synthesized. The synthesis of L is also described. Binding mode of L in 1-5 was determined via IR spectroscopy. pH-dependent complex formation study between 3d-metal cations and L was carried out in solutions that allowed to determine optimal synthetic conditions and to approximately estimate the coordination environment of central atoms. Synthetic approaches to the preparation of coordination compounds were developed and crystalline compounds 1-5 were isolated. Isostructurality of 1-5 was identified by powder x-ray diffraction analysis. Structures 2 and 4 were determined via single crystal x-ray diffraction. Obtained compounds consist of tetranuclear fragments  $\text{M}_4\text{L}_4$  and water molecules. The latter participate in the formation of intramolecular and intermolecular hydrogen bonds. Thereby, 1-5 possess the polymeric structure of 3D diamond framework type. Their frameworks contain cavities with a diameter of  $4 \times 12 \text{ \AA}$ .

**Keywords:** pyrazole; coordination polymers; X-Ray diffraction analysis; supramolecular chemistry.

## СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРНИХ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК З 3,5-ДИМЕТИЛ-1Н-ПІРАЗОЛ-4-ІЛ)-АЦЕТАТНОЮ КИСЛОТОЮ

Юлія М. Давиденко<sup>1</sup>, Вікторія А. Віцке<sup>1</sup>, Вадим О. Павленко<sup>1</sup>, Матті Хаука<sup>2</sup>,  
Олександр С. Виноградов<sup>1</sup>, Ігор О. Фрицький<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна

<sup>2</sup>Університет Йоенсуу, Р.О. Вох 111, FI-80101 Йоенсуу, Фінляндія

### Анотація

Синтезовано серію нових координаційних сполук  $[\text{MnL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$  (1),  $[\text{CoL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$  (2),  $[\text{NiL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$  (3),  $[\text{CuL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$  (4),  $[\text{ZnL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$  (5) з (3,5-диметил-1Н-піразол-4-іл)-ацетатною кислотою (L). Приведено опис методики синтезу L. За допомогою ІЧ спектроскопії для K1-K5 було встановлено тип координації ліганду (L). Проведені дослідження комплексоутворення в розчинах солей металів з (3,5-диметил-1Н-піразол-4-іл)-ацетатною кислотою у залежності від рН дозволили визначити умови синтезу та попередньо встановити координаційне оточення центральних атомів. Розроблено методики синтезу та отримано в кристалічному стані 1-5. Методом рентгенодифракційного фазового аналізу встановлено їх ізоструктурність. За допомогою методу РСТА встановлено будову 2 та 4. Отримані координаційні сполуки складаються з фрагментів  $\text{M}_4\text{L}_4$  та молекул води. Останні беруть участь в утворенні внутрішньомолекулярних і міжмолекулярних водневих зв'язків. Таким чином, 1-5 мають полімерну будову, що реалізується у вигляді 3D-вимірної діамантоподібної сітки. У каркасі наявні порожні канали діаметром  $4 \times 12 \text{ \AA}$ .

**Ключові слова:** піразоли; координаційні полімери; РСТА; супрамолекулярна хімія.

\*Corresponding author: e-mail address: [davydenko300808@gmail.com](mailto:davydenko300808@gmail.com)

© 2022 Oles Honchar Dnipro National University;

doi: 10.15421/jchemtech.v30i2.252517

## Вступ

Піразоли привертають значну увагу у зв'язку із своєю здатністю виступати містковими лігандами та утворювати поліядерні сполуки із специфічною молекулярною будовою і оригінальними властивостями [1-5]. Окрім того, в останні роки координаційні сполуки на основі піразолів знайшли широке використання в молекулярному магнетизмі, оскільки виявляють цікаві магнітні властивості [6; 7]; у супрамолекулярній хімії – як конструкційні блоки для одержання поліядерних сполук та координаційних полімерів [8; 9]. До того ж, одночасне застосування додаткових місткових лігандів може призводити до утворення сполук з більш складною топологією [10; 11]. Координаційні сполуки на основі піразолів можуть слугувати прекурсорами для отримання ефективних електрокаталізаторів, створення паливних елементів, хімічних джерел струму та електрохімічних сенсорів [12].

Раніше було показано [13], що в реакціях комплексоутворення прості піразоли та їх 3,5-заміщені аналоги, які містять метильні групи, не виявляють принципового впливу замісників на формування сполук із схожими структурними фрагментами. Це дало змогу зробити висновок про те, що заміщення піразолу у 3-му та 5-му положеннях метильними групами не несе стеричного утруднення щодо формування багатоядерних сполук. Проте наявність її в 4-му положенні веде до формування лише моноядерних комплексів [14]. Тому подальші дослідження були присвячені визначенню впливу замісників, додатково введених у 4-те положення 3,5-заміщених піразолів, з карбоксильною функціональною групою (в даній публікації – це ацетатна група) та отриманню координаційних сполук на їх основі.

Різні типи координації піразолів та необмежені можливості їх модифікацій роблять сполуки на їх основі вдалим вибором для дизайну нових полімерних та супрамолекулярних структур.

Інтерес до вивчення координаційних полімерів обумовлений рядом причин. Об'єднання йонів металів у супрамолекулярні сітки дозволяє контролювати положення металічних центрів, а відстані між ними можуть бути підібрані таким чином, щоб стабільність функціональних твердих

матеріалів могла регулюватися. Це реалізовується в технологічних процесах, в яких широко використовують цеоліти та активовані вуглець, які, в свою чергу, мають високу поруватість. Контроль поруватості у матеріалах широко вивчається, оскільки відкриті каркаси з мікро- чи нанорозмірними порожнинами можуть бути використані як матеріали для розділення газів і рідин, «зберігання газу» (gas storage), сенсорів, «молекулярного розпізнавання», аніон/катион-обмінників, гетерогенного каталізу [15]. Перевагою введення органічних лігандів в металорганічні каркаси є можливість підбирати матеріал для певного процесу, відповідно є змога контролювати розмір пор і отримувати високоселективні матеріали. Виникнення порожнин у металоорганічних каркасах практично завжди супроводжується заповненням або взаємопроникненням протийонів, молекул розчинника або додаткових органічних молекул. Наявність «гостьових» молекул дозволяє точно встановити форму і розмір отриманої порожнини. Проте їх присутність зумовлює виникнення великої кількості нековалентних зв'язків і видалення цих молекул з порожнин, що в більшості випадків призводить до сплюснення структури металоорганічного каркасу, або взагалі до його руйнування. Тому актуальним є отримання полімерних сполук з кристалічною структурою, архітектурні сітки яких залишаються незмінними навіть після видалення або обміну «гостьових» молекул.

Привертає увагу електропровідність у металорганічних каркасах, яка присутня завдяки наявності коротких відстаней між металами чи органічними містків. У другому випадку електропровідність забезпечується взаємодіями d-орбіталей металу та  $\pi^*$ -антизв'язуючими орбіталями місткових лігандів. У деяких випадках координаційні полімери можуть проявляти напівпровідні властивості.

Останнім часом люмінесцентні супрамолекулярні структури привертають все більшу увагу через можливість потенційного застосування їх в оптично-електронних приладах чи в якості флуоресцентних сенсорів і датчиків. Це пов'язано в першу чергу з тим, що координаційні полімери часто є більш термічно стабільними і стійкішими до органічних розчинників, ніж чисті органічні ліганди та звичайні комплекси, і можуть впливати на випромінювання цих лігандів та комплексів. Так, новим напрямком у

молекулярній електроніці та прикладній синтетичній хімії стала розробка електролюмінісцентних діодів для створення плоских кольорових дисплеїв та ефективних економічних джерел світла. Одним з найбільш перспективних класів речовин для створення електролюмінісцентних пристроїв є, зокрема, комплекси 3d-металів з органічними піразолвмісними лігандами.

Координаційні полімери є стратегічно важливими об'єктами для створення нових молекулярних магнітів. Це пов'язано в першу чергу з можливістю контролю відстані між металічними центрами, а відповідно і підбору параметрів, що відповідають за магнітні властивості.

Також зацікавленість координаційними полімерами останнім часом зростає у зв'язку з їх каталітичною активністю. За рахунок використання порожнин полімерів, каналів (з подальшим утворенням нанотрубок), вони є потенційно здатними до вибіркового транспортування певних йонів і молекул, а відповідно і до каталізу специфічних хімічних перетворень [16].

Об'єкти нашого дослідження – координаційні полімери на основі піразолів, мають широке використання в різних галузях науки і техніки, тому робота є актуальною і перспективною. Також слід зазначити, що сполук з лігандом (3,5-диметил-1H-піразол-4-іл)-ацетатною кислотою в літературі не описано.

### Експериментальна частина

Для синтезу ліганду (3,5-диметил-1H-піразол-4-іл)-ацетатної кислоти застосовували наступні розчинники та реагенти: ДМФА ("ч.д.а.", який було попередньо очищений за методикою [17]), ацетилацетон,  $\text{BrCH}_2\text{COOCH}_3$ , хлоридна кислота конц.,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , оцтова кислота; неорганічні речовини  $\text{NaN}$  та  $\text{NaOH}$  кваліфікації „ч”.

Для одержання координаційних сполук використовували органічні розчинники: ДМФА, ДМСО,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , *i*-PrOH (усі кваліфікації не нижче “ч.д.а.”) без додаткової очистки. Як вихідні солі використовували  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  кваліфікації “ч.д.а.” або “х.ч.”

Для ідентифікації отриманих координаційних сполук та ліганду (3,5-диметил-

1H-піразол-4-іл)-ацетатної кислоти проводили аналіз на вміст вуглецю, азоту та водню з використанням аналізатора Perkin-Elmer 2400 CHN.

ІЧ-спектри синтезованих сполук та (3,5-диметил-1H-піразол-4-іл)-ацетатної кислоти записували на Фур'є ІЧ-спектрометрі Perkin-Elmer BX (400–4000  $\text{cm}^{-1}$ ) у таблетках KBr. Віднесення коливних частот було зроблено на підставі порівняльного аналізу ІЧ-спектрів органічних лігандів, спектрів одержаних на їх основі координаційних сполук та літературних даних [18].

Спектри дифузного відбиття (СДВ) полікристалічних зразків в УФ- та видимому діапазонах були записані на спектрометрі *Specord M40*. Інтенсивність вимірювали відносно  $\text{MgO}$ . Електронні спектри поглинання (ЕСП) водно-метанольних розчинів синтезованих сполук отримували за допомогою приладу *Varian Cary 50* в діапазоні 200–1100 нм за температури 293 К. Дослідження комплексоутворення в залежності від рН проводили на двопробеновому спектрофотометрі *УФ-Вид Cary 50* з монохроматором Черні-Турнера 0.28 м в спектральному діапазоні 190–1100 нм, біля 1.5 фіксована спектральна щілина. Весь спектр перекривається імпульсною Хелампою, подвійне детектування Si-діодами, оптика з кварцовим покриттям, швидкість сканування до 24000 нм/хв, швидкість вимірювань до 80 точок за секунду, зміна довжини хвилі не в фазі вимірювань, імунітет до засвічування зовнішнім світлом.

Спектри ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$  за їх природного вмісту реєстрували на спектрометрі *Bruker AC-400* ( $^1\text{H}$ : 400,13 МГц). Для запису спектрів використовували розчини сполук у ДМФА-*d*<sub>7</sub> та ДМСО-*d*<sub>6</sub>, внутрішній стандарт – ТМС. Хімічні зсуви виміряні у м.ч. в шкалі  $\delta$  відносно ТМС. Для обробки даних, отриманих при зйомці ЯМР спектрів, використовували комп'ютерну програму “ADVASP”.

Рентгеноструктурний аналіз комплексів проводили на автоматичному дифрактометрі *Bruker AXS CCD Smart 1000* ( $\psi$ -сканування) на  $\text{MoK}\alpha$ -випромінюванні. Точні параметри елементарних комірок та матриці орієнтації були розраховані за допомогою методу найменших квадратів. Структури були розшифровані прямими методами з використанням програми *SHELXS-97* [19] і уточнені в повноматричному варіанті в анізотропному режимі для неводневих атомів

за допомогою програми *SHELXL-97* [20]. Атоми гідрогену було локалізовано об'єктивно з диференційних Фур'є-синтезів, їх позиційні та ізотропні термальні параметри включалися в подальші стадії уточнення.

Рентгенографічні дослідження застосовували для встановлення фазового складу зразків отриманих комплексів. Експеримент проводили на дифрактометрі ДРОН-3М,  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -випромінювання ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) із застосуванням Ni-фільтра. Зйомку проводили зі швидкістю  $1\text{-}4^\circ/\text{хв}$ . Віднесення дифрактограм, розрахунок та уточнення параметрів кристалічної ґратки здійснювали за методом найменших квадратів на ПЕОМ.

**Синтез ліганду (3,5-диметил-1H-піразол-4-іл)-ацетатної кислоти.** Гідрид натрію 8 г (40 %-ва суспензія в мінеральній олії) суспендували в 200 мл ДМФА. До суспензії повільно, краплями, додавали 20 г ацетилацетону. Суміш перемішували до закінчення виділення водню, а потім

краплями додавали метиловий естер бромцтової кислоти. Суміш перемішували протягом 12 годин. Одержаний розчин упарювали до 1/3 вихідного розчину. Залишок екстрагували етером і промивали водою. Органічний шар випарували і залишок перегнали ( $T_{\text{кип.}} \approx 109^\circ\text{C}$ ,  $P = 3 \text{ мм. рт. ст.}$ ). Вихід **(1)** 25 г (60 %). Одержану речовину **(1)** розчинили в 9 г оцтової кислоти і добавили 5.6 г розчину гідразин-гідрату. Суміш кип'ятили протягом трьох годин, упарили досуха і твердий залишок сублімували в вакуумі. Вихід **(2)** 19 г (80 %). Отриманий естер масою 19 г вносили в розчин 7.7 г NaOH у 100 мл води. Одержаний розчин кип'ятили протягом 30 хв. У результаті розчин майже до кінця упарили і підкислили хлоридною кислотою. Утворений осад відфільтрували, промили і висушили. Вихід **(3)** 13 г (80 %).  $^1\text{H-NMR}$  (ДМСO- $d_6$ ),  $\delta$ : 2.10 (с., 6H, 2CH<sub>3</sub>), 3.17 (с., 2H, CH<sub>2</sub>) 9.06 (с., уш. 1H, NH).

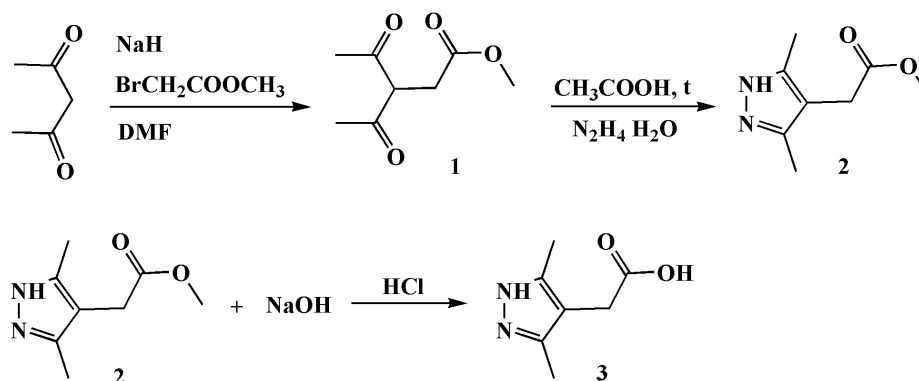


Figure 1. Scheme of synthesis of (3,5-dimethyl-1H-pyrazole-4-yl)-acetic acid.

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

**Синтез сполук 1-5 з (3,5-диметил-1H-піразол-4-іл)-ацетатною кислотою.**

**Синтез  $[\text{MnL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$  (1).** До розчину 0,0059 г тетрагідрату хлориду мангану (II) ( $3 \cdot 10^{-5}$  моль) в 0,3 мл води додавали розчин 0,0046 г *L* ( $3 \cdot 10^{-5}$  моль) в 0,3 мл води. Безбарвну суміш перемішували протягом п'яти хвилин, після чого залишали в парах ізопропанолу за кімнатної температури. Повз добу утворювалися кристали з рожевим відтінком, які відфільтровували, промивали ацетоном і висушували. Кристали нерозчинні у воді, ДМСO та ДМФА. Вихід 0.005 г (51 %). Аналіз: для  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{MnN}_4\text{O}_8$  (%). Розраховано: C 38.78; H 6.00; N 12.93. Знайдено: C 38.77; H 6.01; N 12.91.

Аналогічна сполука була отримана у вигляді кристалічного порошку таким методом з використанням в ролі вихідної солі

гексагідрату перхлорату мангану (II) (вихід 93 %).

**Синтез  $[\text{CoL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$  (2).** До розчину 0.0072 г гексагідрату хлориду кобальту (II) ( $3 \cdot 10^{-5}$  моль) в 0.3 мл води додавали розчин 0.0093 г *L* ( $6 \cdot 10^{-5}$  моль) в 0.6 мл води. Суміш рожевого кольору перемішували протягом п'яти хвилин, після чого залишили на повітрі за кімнатної температури. Повз добу утворилися кристали фіолетового кольору, які відфільтрували, промили ацетоном і висушили. Кристали нерозчинні у воді, ДМСO та ДМФА. Вихід 0.016 г (95 %). Аналіз: для  $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{CoN}_4\text{O}_8$  (%). Розраховано: C 38.44; H 5.95; N 12.81. Знайдено: C 38.43; H 5.93; N 12.79.

Аналогічні кристали фіолетового кольору таким способом отримали з використанням в ролі вихідних солей гексагідрату перхлорату кобальту (II) (вихід 89 %), гексагідрату

нітрату кобальту (II) (вихід 92 %) та тетрагідрату ацетату кобальту (II) (вихід 96 %).

**Синтез  $[NiL_2 \cdot 4H_2O]_n$  (3).** До розчину 0.0174 г гексагідрату нітрату нікелю (II) ( $6 \cdot 10^{-5}$  моль) в 0.6 мл води додавали розчин 0.0046 г L ( $3 \cdot 10^{-5}$  моль) в 0.3 мл води. Суміш світло-зеленого кольору перемішували протягом п'яти хвилин, після чого залишали в парах ізопропанолу. Повз десять діб утворилися кристали зеленого кольору, які відфільтрували, промили ацетоном і висушили. Продукт виявився нерозчинним у воді, ДМСО та ДМФА. Вихід 0.004 г; 21 %. Аналіз: для  $C_{10}H_{18}NiN_6Cl_2$  (%). Розраховано: С 34.05; Н 5.10; N 23.86. Знайдено: С 34.04; Н 5.10; N 23.84.

Аналогічні кристали зеленого кольору таким способом отримали з використанням у ролі вихідних солей гексагідрату перхлорату нікелю (II) (вихід 85 %) та гексагідрату хлориду нікелю (II) (вихід 87 %).

**Синтез  $[CuL_2 \cdot 4H_2O]_n$  (4).** Суху наважку 0.0682 г ( $4 \cdot 10^{-4}$  моль) дигідрату купрум (II) хлориду розчинили в 1 мл метанолу та обережно вносили в одну з частин Н-подібної трубки. 0,0308 г ( $2 \cdot 10^{-4}$  моль) L розчинили в 1 мл води і також обережно внесли в іншу частину Н-подібної трубки так, щоб розчини між собою не змішувалися. Після цього обидві частини трубки щільно закрили парафіновою плівкою і залишили. Через п'ять діб утворилися кристали темно-синього кольору, які відфільтрували, промили ацетоном і висушили. Продукт виявився не розчинний у воді, ДМСО та ДМФА. Вихід 0.03 г (31 %). Аналіз: для  $C_{14}H_{26}CuN_4O_8$  (%). Розраховано: С 38.01; Н 5.88; N 12.67. Знайдено: С 38.00; Н 5.86; N 12.66.

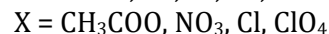
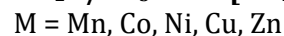
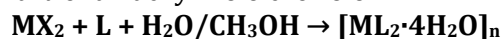
**Синтез  $[ZnL_2 \cdot 4H_2O]_n$  (5).** До розчину 0.0089 г гексагідрату нітрату цинку (II) ( $3 \cdot 10^{-5}$  моль) в 0.3 мл води додавали розчин 0.0046 г L ( $3 \cdot 10^{-5}$  моль) в 0.3 мл води. Безбарвну суміш перемішували протягом п'яти хвилин, після чого залишили в парах ізопропанолу за кімнатної температури. Повз добу утворилися безбарвні кристали, які відфільтрували, промили ацетоном і висушили. Продукт виявився нерозчинним у воді, ДМСО та ДМФА. Вихід 0.005 г (34 %). Аналіз: для  $C_{14}H_{26}ZnN_4O_8$

(%). Розраховано: С 38.00; Н 5.86; N 12.66. Знайдено: С 38.01; Н 5.84; N 12.64.

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

### Результати та їх обговорення

У ході наших досліджень взаємодії солей металів Mn, Co, Ni, Cu та Zn з (3,5-диметил-1H-піразол-4-іл)-ацетатною кислотою, отримано ізоструктурні комплекси 1-5 складу  $[ML_2 \cdot 4H_2O]_n$ . Реакція, що приводить до утворення зазначених комплексів, може бути представлена наступною схемою:



Оскільки відомостей про сполуки з (3,5-диметил-1H-піразол-4-іл)-ацетатною кислотою в літературі немає, то першочергово було проведено дослідження комплексоутворення деяких металів з (3,5-диметил-1H-піразол-4-іл)-ацетатною кислотою та визначено межі рН, в яких ліганд бере участь у комплексоутворенні.

Так, дослідження комплексоутворення перхлорату міді з даним лігандом у залежності від рН дозволило припустити можливу будову комплексів у розчині. За рН = 5 в області  $12\ 000\text{ см}^{-1}$  спостерігається максимум поглинання, який свідчить про октаедричне координаційне оточення йону металу і відповідає хромофору  $\{CuO_6\}$  (літературні дані для октаедричних комплексів свідчать про перехід від хромофору  $\{CuO_6\} \sim 12\ 000\text{ см}^{-1}$  до хромофору  $\{CuN_6\} \sim 17\ 000\text{ см}^{-1}$  [21]). На разі підвищення рН спостерігаємо високочастотний зсув, що свідчить про зміну координаційного оточення, а саме про координацію ліганду через атом нітрогену, оскільки відбувається перехід від хромофору  $\{CuO_6\}$  ( $\sim 12455\text{ см}^{-1}$ ) до  $\{CuO_4N_2\}$  ( $\sim 14770\text{ см}^{-1}$ ) (рис. 2). Випадання осаду за рН вище 7 унеможливило подальше дослідження. Аналогічні піки присутні у спектрах дифузного відбиття ( $\sim 14650\text{ см}^{-1}$ ), що свідчить про однакове координаційне оточення йону міді в твердому стані і в розчині.

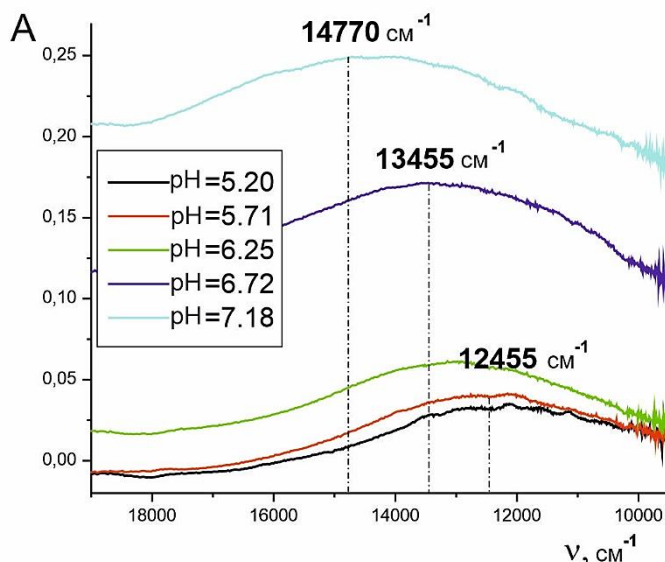


Fig. 2. UV-Vis study of pH-dependent complex formation between  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  and (3,5-dimethyl-1H-pyrazole-4-yl)-acetic acid.

Рис. 2. Залежність характеру електронних спектрів взаємодії  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  з (3,5-диметил-1H-піразол-4-іл)-ацетатною кислотою від pH.

Дані ІЧ-спектрів синтезованих з (3,5-диметил-1H-піразол-4-іл)-ацетатною кислотою координаційних сполук 1-5 наведено в табл. 1. Для порівняння наведено частоти

поглинання вільного ліганду ( $\text{L} =$  (3,5-диметил-1H-піразол-4-іл)-ацетатної кислоти).

#### Data of the IR-spectroscopy for complexes 1-5

Table 1

Таблиця 1

Сполука	Частоти, $\text{cm}^{-1}$		
	$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O})$	$\Delta = [\nu_{\text{as}} - \nu_{\text{s}}]$
(L)	1713	1424	289
$[\text{MnL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ (1)	1551	1439	112
$[\text{CoL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ (2)	1549	1437	112
$[\text{NiL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ (3)	1536	1442	94
$[\text{CuL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ (4)	1592	1432	160
$[\text{ZnL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ (5)	1574	1441	133

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

ІЧ-спектрах отриманих сполук, що свідчить про відсутність депротонування піразольної групи.

Рентгенодифракційний фазовий аналіз [22] одержаних зразків дає змогу встановити точний тип сингонії елементарної комірки та розрахувати її параметри. Так, за допомогою отриманих з дифрактограм значень  $2\theta$  (дифракційний кут) було розраховано  $d$  (міжплощинну відстань) для комплексів  $[\text{ML}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ , де  $\text{M}$ :  $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ . На основі цих даних було встановлено, що сполуки мають тетрагональну сингонію, та розраховано параметри елементарної комірки (табл. 2).

The unit cell parameters for compounds 2-4

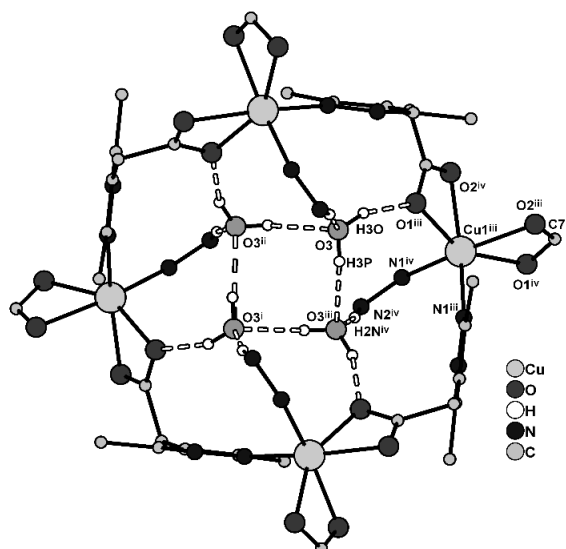
Таблиця 2

Параметри елементарної комірки для сполук 2-4			
Сполука	[CuL <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O] <sub>n</sub> ( <b>4</b> )	[CoL <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O] <sub>n</sub> ( <b>2</b> )	[NiL <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O] <sub>n</sub> ( <b>3</b> )
a, Å	14.0862(2)	14.1178(3)	14.1498
b, Å	14.0862(2)	14.1178(3)	14.1498
c, Å	19.7802(3)	19.8117(3)	19.7206
V, Å <sup>3</sup>	3924.81(10)	3948.72(13)	3828.27

Отримані результати дозволяють зробити висновок про ізоструктурність сполук [CoL<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>, [CuL<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub> та [NiL<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>.

Дані рентгеноструктурного аналізу сполук [CoL<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub> та [CuL<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>, що були одержані в кристалічному стані, підтверджують тетрагональну сингонію елементарної комірки. Методом РСТА встановили, що сполуки (**2**) [CoL<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub> та (**4**) [CuL<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub> мають полімерну будову і складаються з

тетраядерних фрагментів та сольватних молекул води. Тетраядерні тектони складу M<sub>4</sub>L<sub>4</sub>, які виступають вузлами координаційного каркасу цих сполук, утворюються за рахунок зв'язування чотирьох атомів металу чотирма молекулами ліганду, місткову функцію при цьому виконують карбоксильні і піразольні групи (рис. 3).

Figure 3. Structure of M<sub>4</sub>L<sub>4</sub> fragment in complex 4, which is characteristic motif in other studied complexes.Рис. 3. Будова фрагментів M<sub>4</sub>L<sub>4</sub> на прикладі комплексу (**4**).

Оскільки координаційна сфера металу формується за рахунок чотирьох молекул ліганду, які виступають як тридентатні, то центральний атом знаходиться у

викривленому октаедричному оточенні MeN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, про що свідчать величини довжин зв'язків та валентних кутів (табл. 3).

Table 3

Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) for complexes 2 and 4

Таблиця 3

Основні довжини зв'язків (Å) та величини кутів (°) у сполуках 2 та 4

Cu(1)-N(1)	2.029(2)	Co(1)-N(1)	2.053(2)
Cu(1)-O(1)	2.0907(18)	Co(1)-O(1)	2.084(2)
Cu(1)-O(2)	2.138(2)	Co(1)-O(2)	2.238(2)
Cu(1)-C(7)	2.443(3)	Co(1)-C(7)	2.503(3)
N(1)-Cu(1)-O(1)	101.50(8)	N(1)-Co(1)-O(1)	104.05(8)
O(1)-Cu(1)-O(2)	95.05(8)	O(1)-Co(1)-O(2)	89.43(7)

Також у середині кожного чотирядерного тектону знаходяться чотири молекули води, що беруть участь в утворенні

внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, параметри яких наведені в табл. 4

## Hydrogen bond lengths (Å) and bond angles (°) for complexes 2 and 4

Таблиця 4

## Параметри водневих зв'язків (Å та °) у сполуках 2 та 4

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(D-H...A)
O(3)-H(3O)...O(1)	0.90	1.85	2.703(3)	158.1
O(3)-H(3P)...O(3)	0.81	2.00	2.747(3)	152.3
O(4)-H(4O)...O(2)	0.98	1.73	2.713(4)	175.5
O(4)-H(4P)...O(4)	0.99	1.98	2.824(5)	142.5
N(2)-H(2N)...O(3)	0.89	1.95	2.830(3)	170.0
O(3)-H(3O)...O(1)	0.81	1.98	2.747(3)	159.1
O(3)-H(3P)...O(3)	0.82	1.99	2.773(3)	157.9
O(4)-H(4O)...O(2)	0.87	1.87	2.723(3)	166.8
O(4)-H(4P)...O(4)	0.98	1.97	2.880(5)	154.8
N(2)-H(2N)...O(3)	0.89	1.98	2.865(3)	169.2

Усі металічні центри тектону є кристалографічно ідентичними. Дані кластери мають неплосинну геометрію, оскільки попарно протилежні атоми металу лежать у двох різних паралельних площинах. Слід відзначити, що металічні центри

знаходяться у вершинах трикутної піраміди. Відстані між протилежними і сусідніми металічними центрами є близькими і лежать в області 8–9 Å. Будова даних тетрамерів реалізується за допомогою конформації «ванни» (рис. 4).

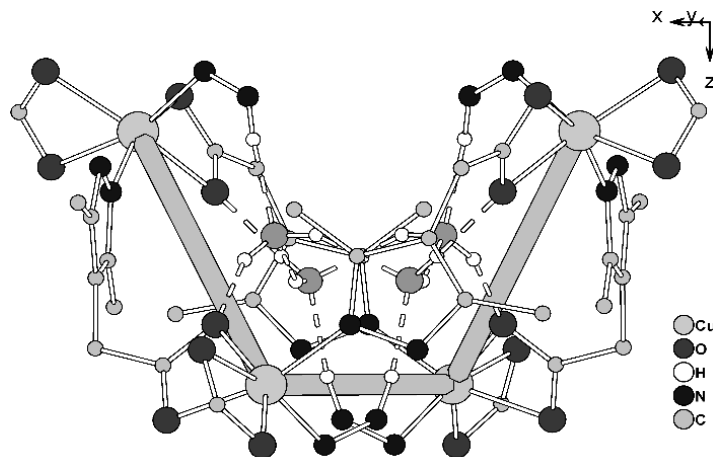


Fig. 4. The "boat" conformation of  $M_4L_4$  fragment is demonstrated using complex 4 as an example.

Рис. 4. Реалізація конформації «ванни» фрагменту  $M_4L_4$  на прикладі комплексу 4.

Приєднання восьми карбоксипіразольних лігандів, які координовані у тридентатний спосіб, призводить до зв'язування тетраядерних структурних одиниць комплексу у міцний 3D-координаційний каркас. На прикладі комплексу 4 показано додаткове зв'язування  $M_4L_4$  фрагментів, що забезпечується зовнішньомолекулярними водневими зв'язками від чотирьох молекул води, які знаходяться поза межами порожнин

фрагментів, але поєднують їх між собою у вигляді пропелеру (рис. 5). Таким чином забезпечується висока стійкість отриманих комплексів.

Повторюваність фрагментів  $M_4L_4$  як структурних елементів забезпечує модель діамантоподібної сітки (рис. 6). У каркасі наявні порожні канали діаметром  $4 \times 12$  Å.



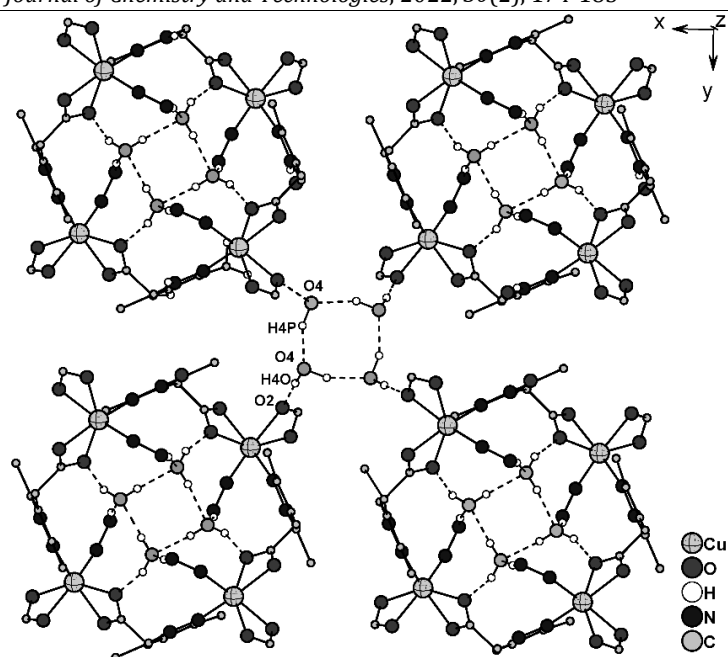


Figure 5. Propeller-like binding of  $M_4L_4$  fragments is demonstrated using complex 4 as an example.  
Рис. 5. На прикладі комплексу (4) показано зв'язування  $M_4L_4$  фрагментів у вигляді пропелеру.

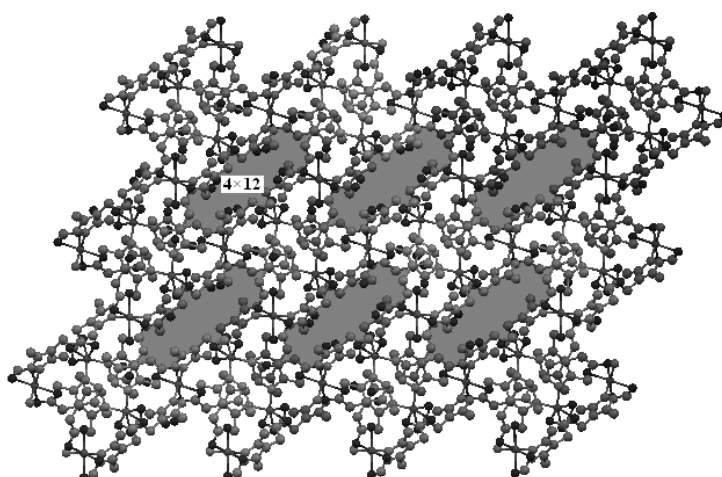


Figure 6. Connection of  $M_4L_4$  fragments into 3D diamond-like coordination framework is demonstrated using complex 4 as an example.

Рис. 6. Поєднання фрагментів  $M_4L_4$  у 3D-координаційний каркас на прикладі комплексу 4 та його модель діамантоподібної сітки.

## Висновки

Проведені дослідження комплексоутворення в системі  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  – (3,5-диметил-1*H*-піразол-4-іл)-ацетатна кислота у водно-метанольному розчині методом спектрофотометричного рН-титрування дали змогу встановити межі рН, в яких ліганд бере участь в комплексоутворенні. Розроблено методики синтезу та отримано в індивідуальному стані 5 нових координаційних сполук металів Cu, Co, Ni, Zn, Mn з (3,5-диметил-1*H*-піразол-4-іл)-ацетатною кислотою. Встановлено оптимальні умови їх утворення. Досліджено фізико-хімічні та спектральні властивості отриманих сполук, встановлено їх склад та

способи координації ліганду. Методом рентгеноструктурного аналізу та рентгенодифракційного фазового аналізу встановлено будову 3-ох сполук полімерної будови з (3,5-диметил-1*H*-піразол-4-іл)-ацетатною кислотою –лігандом, що містить донорну групу у 4-му положенні. Виявили, що введення до четвертого положення 3,5-диметил-1*H*-піразолу функціональної групи, такої як ацетатна, призвело до участі останньої у координації з утворенням сполук полімерної будови з топологією фрагментів  $M_4L_4$  з подальшим їх зв'язуванням у міцний координаційний полімер у вигляді 3D-вимірної діамантоподібної сітки. В каркасі наявні порожні канали діаметром близько

4×12 Å, що відкриває перспективи використання отриманих сполук в молекулярному магнетизмі, супрамолекулярній хімії, електрокаталізі, створення паливних елементів, хімічних джерел струму та електрохімічних сенсорів.

Структури комплексів **(2)**  $[\text{CoL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$  та **(4)**  $[\text{CuL}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$  депоновано в Кембриджський банк структурних даних (CCDC №2189605, 2189604).

*Подяка.* Робота виконана за сприяння Міністерства освіти і науки України (тема № 22БФ037-09).

## References

- [1] Pandolfo, L., Pettinari, C. (2017). Trinuclear copper (II) pyrazolate compounds: a long story of serendipitous discoveries and rational design. *Cryst. Eng. Comm*, 19, 1701. <https://doi.org/10.1039/C7CE00009J>
- [2] Giles, I. D., DePriest, J. C., Deschamps, J. R. (2015). Effect of substitution and the counterion on the structural and spectroscopic properties of Cu<sup>II</sup> complexes of methylated pyrazoles. *J. of Coord. Chem*, 68(20), 3611–3635. <https://doi.org/10.1080/00958972.2015.1077952>
- [3] Khan, S. A., Noor, A. K., Rhett, S. H., Shah, A., Khan, E. (2014). Syntheses, molecular structure, and electrochemical investigations of cobalt(II), copper(II), palladium(II), and zinc(II) complexes with 3-methylpyrazole. *J. of Coord. Chem*, 67(14), 2425–2434. <https://doi.org/10.1080/00958972.2014.938066>
- [4] Kandel, Sh., Sathish, V., Mathivathanan, L., Morozov, A. N., Mebel, A. M., Raptis, R. G. (2019). Aggregation induced emission enhancement (AIEE) of tripodal pyrazole derivatives for sensing of nitroaromatics and vapor phase detection of picric acid. *New J. Chem*, 43, 7251–7258. <https://doi.org/10.1039/C9NJ00166B>
- [5] Kreiger, D. I., Mathivathanan, L., Raptis, R. G. (2019). Coordination polymers based on pyrazole-4-carboxaldehyde-containing Cu<sub>3</sub>N<sub>6</sub> metallacycles as building units. *Cryst Eng Comm*, 21, 3047–3055. <https://doi.org/10.1039/C9CE00421A>
- [6] Mathivathanan, L., Boudalis, A. K., Turek, P., Pissas, M., Sanakis, Y., Raptis, R. G. (2018). Interactions between H-bonded [Cu<sup>II</sup><sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)] triangles; a combined magnetic susceptibility and EPR study. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 20, 17234–17244. <https://doi.org/10.1039/C8CP02643B>
- [7] Sanakis, Y., Pissas, M., Krzystek, J., Ozarowski, A., Telsler, J., Raptis, R. G. (2020). Ferromagnetically-Coupled, Triangular, [Bu<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>[Cu<sup>II</sup><sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-Br)<sub>2</sub>(μ-4-O<sub>2</sub>N-pz)<sub>3</sub>Br<sub>3</sub>] Complex Revisited: The Effect of Capping Halide on Spin Relaxation Properties. *Polyhedron*, 177, 114258. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114258>
- [8] Fujisawa, K., Nemoto, T., Morishima, Y., Leznoff, D. B. (2021). Synthesis and Structural Characterization of a Silver(I) Pyrazolato Coordination Polymer. *Molecules*, 26, 1015. <https://doi.org/10.3390/molecules26041015>
- [9] Zhan, Sh.-Z., Chen, W., Lu, W., Zheng, J., Ding, F., Feng, T., Li, D. (2019). Counteranion-Triggered and Excitation-Dependent Chemopalette Effect in a Supramolecular Dual-Emissive System Based on Cu<sub>3</sub>Pz<sub>3</sub>. *Inorg. Chem.*, 58, 1081–1090. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02203>
- [10] Yu, F., Ji, B.-Q., Jagodic, M., Su, Y.-M., Zhang, Sh.-Sh., Feng, L., Kurmoo, M., Jaglicic, Z., Sun, D. (2020). Copper(II)-Assisted Ligand Fragmentation Leading to Three Families of Metallamacrocyclic. *Inorg. Chem.*, 59, 18, 13524–13532. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01915>
- [11] Fritzsche, J., Denysenko, D., Grzywa, M., Volkmer, D. (2017). CFA-13 - a bifunctional perfluorinated metal-organic framework featuring active Cu(I) and Cu(II) sites. *Dalton Trans*, 46, 14907. <https://doi.org/10.1039/C7DT02512B>
- [12] Pirsky, Y. K., Davydenko, Y. M., Tkachenko, A. V., Pavlenko, V. A., Fritsky, I. O. (2011). Copper (II) coordination compounds with pyrazole ligand as precursors of oxygen reduction electrocatalysts. *Ukrainian Chemical Journal*, 77(11-12), 50–53. <https://ucj.org.ua/index.php/journal/issue/view/78/11-2011>
- [13] Davydenko, Y. M., Demeshko, S., Pavlenko, V. A., Dechert, S., Meyer, F., & Fritsky, I. O. (2013). Synthesis, Crystal Structure, Spectroscopic and Magnetically Study of Two Copper(II) Complexes with Pyrazole Ligand. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 639(8-9), 1472–1476. <https://doi.org/10.1002/zaac.201300078>
- [14] Davydenko, Y. M., Torre Fernandez, L., Rocas Fernandez, L., Garcia-Granda, S., Pavlenko, V. O., Fritsky, I. O. Crystal structure and spectroscopic properties of the mononuclear copper(II) complex with 3,4,5-trimethyl-1H-pyrazole ligand. (2011). *Ukrainian Chemical Journal*, 77(3-4), 7–10. <https://ucj.org.ua/index.php/journal/issue/view/70/3-2018>
- [15] Kaige Shi, Logesh Mathivathanan, Vadym A. Drozd, Raphael G. Raptis. (2019). Three topological isomers of 1D- and 2D-coordination polymers consisting of tricopper pyrazolate SBUs and 4,4'-trimethylenedipyridine linkers: Effect of pressure on the structure. *Cryst. Growth Des*, 19, 381–390. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01482>
- [16] Kaige Shi, Logesh Mathivathanan, Athanassios K. Boudalis, Philippe Turek, Indranil Chakraborty, Raphael G. Raptis (2019). Nitrite Reduction by Trinuclear Copper Pyrazolate Complexes: An Example of a Catalytic, Synthetic Polynuclear NO Releasing System. *Inorg. Chem*, 58, 7537–7544. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00748>
- [17] Gordon, A., Ford, R. (1976). [Satellite Chemist]. Moscow: Mir (in Russian).
- [18] Nakamoto, K. (1966). [IR spectra of inorganic and coordination compounds]. Moscow: Mir (in Russian).
- [19] Sheldrick, G. M. (2015). SHELXT- Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances*, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053273314026370>
- [20] Sheldrick, G. M. (2015). Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053229614024218>
- [21] Liver, E. (1987). [Electronic spectra of inorganic compounds]. Moscow: Mir (in Russian).
- [22] Kovba, L. M. (1976). [X-ray phase analysis]. Moscow: MGU. (in Ukrainian).