



UDC 541.49 + 546.562 + 547.772 + 539.26 + 543.57

**SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE, THERMAL STABILITY AND HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS OF AZAMETALLOCROWN COPPER(II) COMPOUNDS WITH 4-IODOPYRAZOLE**Oleksandr S. Vynogradov<sup>1</sup>, Yuliya M. Davydenko<sup>1\*</sup>, Vadim O. Pavlenko<sup>1</sup>, Igor V. Fesyich<sup>1</sup>,  
Igor O. Fritsky<sup>1</sup>, Dina D. Naumova<sup>1</sup>, Sergiu Shova<sup>2</sup><sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska str. 64/13, 01601 Kyiv, Ukraine<sup>2</sup>Poni Petru Institute of Macromolecular Chemistry, Aleea Gr. Ghica, Voda 41A, 700487 Iasi, Romania

Received 1 June 2024; accepted 26 August 2024; available online 20 October 2024

**Abstract**

The reaction of copper(II) chloride and copper(II) bromide with 4-iodopyrazole (HIpz or C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>IN<sub>2</sub>) in the presence of copper powder in acetonitrile leads to the formation of the corresponding trinuclear copper(II) pyrazolates, [Cu<sub>3</sub>(OH)(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>IN<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>CN]<sub>2</sub> (1), and [Cu<sub>3</sub>(OH)(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>IN<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (2), respectively. Both complexes maintain the [Cu<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)(μ-IPz)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> core, but they exhibit relevant differences in their molecular structures, as well as in their supramolecular arrangements. The crystal structure of complex 1 comprises trinuclear 9-azaMC-3 units linked by chlorine anions into dimers and arranged into polymeric chains through hydrogen bonds formed between the hydrogen atoms of the OH group and the Cl<sup>-</sup> anions of adjacent fragments. The crystal structure of complex 2 is built up from the parallel packing of supramolecular chains running along the c-axis direction. Within each chain, the trinuclear metallacrown-like complex subunits are interconnected by bridging bromine atoms. Analysis of the geometry of the polyhedra revealed that the coordination polyhedron geometry of the pentacoordinated copper(II) ions in both structures is intermediate between trigonal bipyramidal and square pyramidal. The process of thermal degradation of the synthesized complexes with metallacrown structure was studied with the help of differential thermal analysis and thermogravimetry. Hirshfeld surfaces analysis was performed to investigate the intermolecular atomic contacts in the crystal structure of the title complexes.

**Keywords:** copper; copper complexes; crystal structure; pyrazole; X-ray structure analysis; metallacrown; thermal analysis; Hirshfeld surface analysis.

**СИНТЕЗ, КРИСТАЛІЧНА БУДОВА, ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ ТА АНАЛІЗ ПОВЕРХНІ ХІРШФЕЛЬДА СПОЛУК КУПРУМУ(II) АЗАМЕТАЛОКРАУНОВОГО ТИПУ З 4-ЙОДПІРАЗОЛОМ**Олександр С. Виноградов<sup>1</sup>, Юлія М. Давиденко<sup>1\*</sup>, Вадим О. Павленко<sup>1</sup>, Ігор В. Фесич<sup>1</sup>,  
Ігор О. Фрицький<sup>1</sup>, Діна Д. Наумова, Сергій Шова<sup>2</sup><sup>1</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна<sup>2</sup>Інститут макромолекулярної хімії "Петру Поні" Румунської Академії Наук, алея Грігоре Гіка Вода, 41-А, Яси 700487, Румунія**Анотація**

Реакція купрум(II) хлориду та купрум(II) броміду з 4-йодпіразолом (HIpz або C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>IN<sub>2</sub>) у присутності мідного порошку в ацетонітрилі призводить до утворення відповідних триядерних піразолатних комплексів купрум(II) [Cu<sub>3</sub>(OH)(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>IN<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>CN]<sub>2</sub> (1), та [Cu<sub>3</sub>(OH)(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>IN<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (2), відповідно. Обидва комплекси зберігають ядро [Cu<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)(μ-IPz)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>, але при цьому наявні певні відмінності у молекулярній та кристалічній структурі цих сполук. Кристалічна структура комплексу 1 складається з триядерних одиниць 9-азаMC-3, пов'язаних аніонами хлору в димери та організованих в полімерні ланцюги за допомогою водневих зв'язків, утворених між атомами гідрогену OH групи та аніонами Cl<sup>-</sup> сусідніх фрагментів. Кристалічна структура комплексу 2 побудована з паралельної упаковки супрамолекулярних ланцюгів, що проходять уздовж напрямку осі с. У межах кожного ланцюга триядерні субодиниці комплексу металокраунового типу з'єднані між собою містковими атомами броміду. Аналіз геометрії координаційного оточення показав, що геометрія координаційних поліедрів п'ятикоординованих іонів купрум(II) в обох структурах є проміжною між тригонально-біпірамідальною та квадратно-пірамідальною. Процес термічної деградації синтезованих комплексів металокраунової будови вивчений за допомогою диференціального термічного аналізу та термогравиметрії. Аналіз поверхні Хіршфельда був проведений для дослідження міжмолекулярних атомних контактів у кристалічній структурі вищезазначених комплексів.

**Ключові слова:** купрум; комплекси купрум(II); кристалічна структура; піразол; рентгеноструктурний аналіз; термічний аналіз; аналіз поверхні Хіршфельда.

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

© 2024 Oles Honchar Dnipro National University; doi: 10.15421/jchemtech.v32i3.305413

## Вступ

Піразольмісні ліганди виявляють виражену схильність до різнобічної координації під час утворення поліядерних сполук. Вони можуть формувати структури різної ядерності – від моноядерних комплексів до поліядерних кластерів та металоциклів. У результаті введення в піразольне кільце додаткових груп, здатних до координації, збільшується кількість донорних центрів, що може сприяти формуванню координаційних сполук різних типів [1–3]. Останнім часом увагу дослідників привертають триядерні піразоловмісні комплекси купруму азаметалокраунового типу, що виявляють нетривіальні магнітні властивості [4–6] і можуть бути каталізаторами окиснення алканів [7]. У зазначених структурах з азаметалокрауновим мотивом можливе заміщення термінальних монодентатних лігандів, причому при їх заміщенні на бідентатні ліганди, останні можуть виступати містками між двома триядерними структурними одиницями [8]. Відомо, що редокс-активні триядерні комплекси купруму можуть входити до складу активних центрів деяких білків, таких як аскорбатоксидаза, лаккази та церулоплазміни [9]. Саме тому цікавими та перспективними є дослідження, що пов'язані з отриманням змішановалентних комплексів  $\text{Cu}_3^{7+}(\text{Cu}_2^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{III}})$ ,  $\text{Cu}_3^{4+}(\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}})$  та  $\text{Cu}_3^{5+}(\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}_2^{\text{II}})$  [10, 11]. Подібні комплекси утворюються при взаємодії піразолу (pz) з деякими карбоксилатами купруму(II) у водному середовищі та характеризуються наявністю трикутного ядра  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{RCOO})_2]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7$ ) [12–23] та координованих до атомів купруму молекул розчинника. Відомі структури складу  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{HCOO})_2(\text{Hprz})_2]$ ,  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2(\text{EtOH})]$  та  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO})_2(\text{MeOH})(\text{H}_2\text{O})]$  [24]. У водному середовищі при дії розчину HCl на триядерні піразолатні комплекси Cu(II) типу 9-азаметалокраун-3 були отримані шестиядерні полімерні трикутні структури  $[\{\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3(\text{Hprz})_2\}_2(\mu\text{-MeCOO})_2](\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [25]. Ряд подібних структур отримано внаслідок взаємодії карбоксилатів Cu(II) з піразолом у протонних розчинниках [26]. Описано механізм утворення подібних триядерних структур реакції  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , піразолу, NaOH і  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в тетрагідрофурані [27].

Метою цієї роботи є встановлення впливу об'ємних замісників у 4-положенні

піразольного кільця на характер комплексоутворення з солями Cu(II), а також отримання координаційних сполук вищої ядерності з використанням триядерних 9-азаметалокраунових-3 субодиниць як конструкційних блоків із подальшим вивченням особливостей молекулярної та кристалічної будови.

## Експериментальна частина

Для синтезу комплексів як вихідні речовини використовували 4-йодпіразол, порошок металічної міді фірми "Aldrich", безводні  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$  та ацетонітрил ("ч.").

*ІЧ спектроскопія.* Інфрачервоні спектри синтезованих сполук записували на ІЧ-Фур'є спектрометрі Spectrum BX II FT-IR Perkin-Elmer ( $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ ) у таблетках KBr.

*Елементний аналіз.* Синтезовані комплекси аналізували на вміст карбону, нітрогену та гідрогену, використовуючи аналізатор Perkin-Elmer 2400 CHN. Наважку зразку спалювали в струмені чистого кисню при температурі  $1080^\circ\text{C}$  з наступним хроматографуванням отриманих газоподібних  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{N}_2$  в середовищі гелію. Результати аналізу відрізнялись від теоретично розрахованих величин не більше ніж на 0.4%. Для теоретичного розрахунку відсоткового вмісту елементів використовували комп'ютерну програму MWcalc.

*Термічний аналіз.* Термогравіметричний (ТГ) та диференціальний термічний аналіз (ДТА) одержаних сполук проводили на автоматичному синхронному термічному аналізаторі Shimadzu DTG-60H в потоці сухого повітря ( $100\text{ мл}\cdot\text{хв}^{-1}$ ) при швидкості нагрівання  $5^\circ\text{C}\cdot\text{хв}^{-1}$  в алюмінієвому тиглі. Чистий оксид алюмінію ( $\alpha\text{-alumina}$ ) використовувався як зразок-порівняння.

*Рентгеноструктурний аналіз.* Дослідження проводили при кімнатній температурі на дифрактометрі Xcalibur E з детектором CCD ( $\text{MoK}_\alpha$ -випромінювання, графітовий монохроматор). Визначення параметрів елементарної комірки, а також інтегрування даних виконували за допомогою програмного пакета CrysAlisPro від Oxford Diffraction. Для врахування поправок на абсорбцію було застосовано метод multi scan. Структури були розшифровані методом Intrinsic Phasing за допомогою програми ShelXT [28] з використанням графічного інтерфейсу Olex2 [29] та уточнені в анізотропному повноматричному варіанті для неводневих

атомів за допомогою програми ShelXL [30]. Полозиції атомів гідрогену ОН груп визначені з різницевих Фур'є-синтезів. Решта атомів гідрогену розрахована геометрично та уточнена ізотропно в моделі «жорсткого тіла».

Кристаліграфічні дані та основні характеристики проведення експерименту наведено в табл. 1, деякі довжини зв'язків і валентні кути – в табл. 2 і 3.

Table 1

Crystallographic data, details of data collection, and characteristics of data refinement for complexes 1–2

Таблиця 1

Кристаліграфічні дані та характеристики експерименту для структур 1 та 2		
Сполука	1	2
Формула	$C_{13}H_{13}Cl_2Cu_3I_3N_8O$	$C_9H_7Br_2Cu_3I_3N_6O$
<i>M</i>	939.53	946.35
Сингонія	Моноклінна	Моноклінна
Пр. гр.	<i>I2/m</i>	<i>C2/c</i>
<i>a</i> , Å	9.4772(8)	11.426(2)
<i>b</i> , Å	23.8366(14)	17.231(2)
<i>c</i> , Å	10.9412(12)	9.6721(16)
$\beta$ , °	91.288(9)	94.886(18)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2471.0(4)	1897.2(5)
<i>Z</i>	4	4
$\rho_{\text{розрах.}}$ , г/см <sup>3</sup>	2.525	3.313
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	6.545	12.437
Розміри кристалів, мм	0.30 × 0.25 × 0.15	0.25 × 0.15 × 0.10
$\theta$ , °	3.418–50.05	4.288–50.038
Число вимір./незал. рефлексів ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	8308/2243 (0.0783)	3241/1676 (0.0719)
Число уточнюваних параметрів		
GOOF	135	86
<i>R</i> -фактор ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1135, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.3098	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0825, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2092
<i>R</i> -фактор (по всьому масиву)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1542, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.3298	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.1183, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.2311
$\Delta\rho_{\text{max}}$ , $\Delta\rho_{\text{min}}$ , e Å <sup>-3</sup>	1.61, -1.31	2.26, -1.33

**Синтез  $[Cu_3(\mu_3-OH)(\mu-Ipz)_3Cl_2 \cdot 2CH_3CN]_2$  (1).** Сполуку отримали внаслідок додавання до суміші 0.25 г (3.9 ммоль) порошку металічної міді та 0.52 г (3.85 ммоль)  $CuCl_2$  розчину 4-йодпіразолу 1.5 г (7.73 ммоль) в ацетонітрилі. Реакційну суміш перемішували на магнітній мішалці без нагрівання протягом 1 години при вільному доступі повітря до практично повного розчинення металічної міді та до появи осаду продукту. Осад світло-зеленого забарвлення відфільтрували та розчинили в ацетонітрилі. Отриманий розчин фільтрували від мікрозалишків міді. Повільним випаровуванням розчинника були отримані кристали, придатні для РСТА. Колір кристалічної сполуки відповідав кольору осаду – темно-зелений для комплексу  $[Cu_3(\mu_3-OH)(\mu-Ipz)_3Cl_2 \cdot 2CH_3CN]_2$  (1). Вихід становив 50%. Елементний аналіз: для  $C_{13}H_{13}Cl_2Cu_3I_3N_8O$  (%). Розраховано: С 16.61; Н 1.39; N 11.92. Знайдено: С 16.30; Н 1.23; N 11.68. ІЧ спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3422, 3338, 3117, 1376, 1288, 1167, 1059, 999, 941, 844, 610.

**Синтез  $[Cu_3(\mu_3-OH)(\mu-Ipz)_3Br_2]_n$  (2).** Продукт отримали додаванням до суміші 0.25 г (3.9 ммоль) порошку металічної міді та 0.86 г (3.83 ммоль)  $CuBr_2$  ацетонітрильного розчину 1.5 г 4-йодпіразолу (7.73 ммоль). Реакційну суміш

перемішували на магнітній мішалці без нагрівання протягом 1 години при вільному доступі повітря до практично повного розчинення металічної міді та випадання осаду продукту. Осад коричневого кольору відфільтрували і розчиняли в ацетонітрилі. Отриманий розчин фільтрували від мікрозалишків міді. Повільним випаровуванням розчинника були отримані кристали, придатні для РСТА. Колір кристалічної сполуки відповідав кольору осаду – темно-коричневий для  $[Cu_3(\mu_3-OH)(\mu-Ipz)_3Br_2]_n$  (2). Вихід становив 55%. Елементний аналіз: для  $C_9H_7Br_2Cu_3I_3N_6O$  (%). Розраховано: С 11.42; Н 0.74; N 8.88. Знайдено: С 11.73; Н 0.71; N 9.19. ІЧ спектр ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 3336, 3117, 1376, 1285, 1169, 1057, 940, 850, 612, 424.

### Результати та їх обговорення

Згідно з результатами РСТА, отримані комплекси кристалізуються в моноклінній сингонії (*I2/m* для 1 та *C2/c* для 2). Структура 1 утворена димерними шестиядерними молекулами, що складаються із двох однакових дев'ятичленних триядерних фрагментів із топологією 9-азаметалокраун-3, поєднаних між собою двома  $\mu_2$ -містковими атомами хлору (рис. 1).

## Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) for complex 1

Таблиця 2

## Вибрані довжини зв'язків і величини валентних кутів у комплексі 1

Зв'язок	<i>d</i> , Å	Зв'язок	<i>d</i> , Å	Кут	$\omega$ , °	Кут	$\omega$ , °
Cu(1)–N(2)	1.92(2)	Cu(2)–O(1A)	2.06(8)	N(2)Cu(1)N(3)	176.7(10)	O(1)BCu(1)N(1)	119.0(19)
Cu(1)–N(3)	1.94(2)	Cu(1)⋯Cu(1) <sup>i</sup>	3.389(7)	N(2)Cu(1)O(1B)	86(2)	O(1)ACu(1)N(1)	140(2)
Cu(1)–O(1B)	1.94(4)	Cu(2)⋯Cu(1)	3.389(7)	N(3)Cu(1)O(1B)	91(2)	N(2)Cu(1)Cl(1)	90.3(8)
Cu(1)–O(1A)	1.98(4)	Кут	$\omega$ , °	N(2)Cu(1)O(1A)	89(2)	N(3)Cu(1)Cl(1)	92.8(8)
Cu(1)–N(1)	2.25(3)	N(4) <sup>i</sup> Cu(2)N(4)	172(15)	N(3)Cu(1)O(1A)	89(2)	O(1)BCu(1)Cl(1)	149.3(18)
Cu(1)–Cl(1)	2.485(7)	N(4) <sup>i</sup> Cu(2)O(1B)	88.2(7)	N(2)Cu(1)N(1)	89.2(10)	O(1)ACu(1)Cl(1)	128.6(18)
Cu(2)–Cl(2)	2.284(12)	N(4)Cu(2)O(1B)	88.2(7)	N(3)Cu(1)N(1)	91.8(11)	N(1)Cu(1)Cl(1)	91.2(8)
Cu(2)–N(4) <sup>i</sup>	1.97(2)	N(4)Cu(2)Cl(2)	92.8(7)	N(4) <sup>i</sup> Cu(2)O(1A)	87(7)		
Cu(2)–N(4)	1.97(2)	O(1)BCu(2)Cl(2)	162.2(18)	N(4)Cu(2)O(1A)	87(7)		
Cu(2)–O(1B)	2.05(8)	O(1)ACu(2)Cl(2)	177.7(17)	N(4) <sup>i</sup> Cu(2)Cl(2)	92.8(7)		

Symmetry code: (i) *x*,  $-y + 1$ , *z*

Table 3

## Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) for complex 2

Таблиця 3

## Вибрані довжини зв'язків і величини валентних кутів у комплексі 2

Зв'язок	<i>d</i> , Å	Зв'язок	<i>d</i> , Å	Кут	$\omega$ , °	Кут	$\omega$ , °
Cu(1)–N(2)	1.924(15)	Cu(2)–O(1)	1.99(2)	O(1)Cu(2)O(1) <sup>i</sup>	18.8(11)	O(1)Cu(1)Br(1) <sup>iii</sup>	142.0(6)
Cu(1)–N(2) <sup>i</sup>	1.924(15)	Cu(2)–O(1) <sup>i</sup>	2.00(2)	N(3)Cu(2)Br(1)	92.8(5)	Br(1) <sup>i</sup> Cu(1)Br(1) <sup>iii</sup>	94.72(15)
Cu(1)–O(1) <sup>i</sup>	1.97(2)	Cu(2)⋯Cu(2) <sup>i</sup>	3.397(5)	N(1)Cu(2)Br(1)	92.6(5)	N(2)Cu(1)N(2) <sup>ii</sup>	174.1(10)
Cu(1)–O(1)	1.97(2)	Cu(2)⋯Cu(1)	3.402(4)	O(1)Cu(2)Br(1)	149.5(6)	N(2)Cu(1)O(1) <sup>ii</sup>	86.1(9)
Cu(2)–Br(1)	2.432(3)	Кут	$\omega$ , °	O(1) <sup>i</sup> Cu(2)Br(1)	168.0(6)	N(2) <sup>ii</sup> Cu(1)O(1) <sup>ii</sup>	88.1(9)
Cu(2) <sup>i</sup> –Br(1) <sup>i</sup>	2.432(3)	N(3)Cu(2)N(1)	170.2(8)	O(1) <sup>i</sup> Cu(1)Br(1) <sup>ii</sup>	142.0(6)	N(2)Cu(1)O(1)	88.1(9)
Cu(1)–Br(1) <sup>ii</sup>	2.658(3)	N(3)Cu(2)O(1)	89.8(8)	O(1)Cu(1)Br(1) <sup>ii</sup>	123.2(6)	N(2) <sup>ii</sup> Cu(1)O(1)	86.1(9)
Cu(1)–Br(1) <sup>iii</sup>	2.658(3)	N(1)Cu(2)O(1)	89.7(8)	N(2)Cu(1)Br(1) <sup>iii</sup>	91.7(6)	O(1) <sup>ii</sup> Cu(1)O(1)	18.9(12)
Cu(2)–N(3)	1.890(16)	N(3)Cu(2)O(1) <sup>i</sup>	89.6(8)	N(2) <sup>i</sup> Cu(1)Br(1) <sup>iii</sup>	92.3(5)	N(2)Cu(1)Br(1) <sup>i</sup>	92.3(5)
Cu(2)–N(1)	1.956(16)	N(1)Cu(2)O(1) <sup>i</sup>	86.8(8)	O(1) <sup>i</sup> Cu(1)Br(1) <sup>iii</sup>	123.2(6)	N(2) <sup>ii</sup> Cu(1)Br(1) <sup>i</sup>	91.7(6)

Symmetry codes: (i)  $-x + 1$ ,  $-y + 1$ ,  $-z + 1$ ; (ii)  $-x + 1$ ,  $y$ ,  $-z + 3/2$ ; (iii) *x*,  $-y + 1$ ,  $z + 1/2$ 

Триядерні фрагменти характеризуються власною симетрією  $C_s$  (площина симетрії проходить через атоми Cu(2), Cl(2), C(2), I(1) та розупорядковані місткові гідроксили O(1A) і O(1B)) і містять по три атома купруму двох типів: із КЧ 4 та КЧ 5. Останні об'єднані в дев'ятичленний цикл трьома

депротонованими залишками 4-йодпіразолу, що виконують місткові функції. Азаметалокраун додатково центрований тридентатно координованою містковою гідроксигрупою (Cu(1)–O(1A) = Cu(1)<sup>i</sup>–O(1A) = 1.98(4) Å, Cu(2)–O(1A) = 2.06(8) Å, коди симетрії: (i)  $+x$ ,  $1 - y$ ,  $+z$ ).

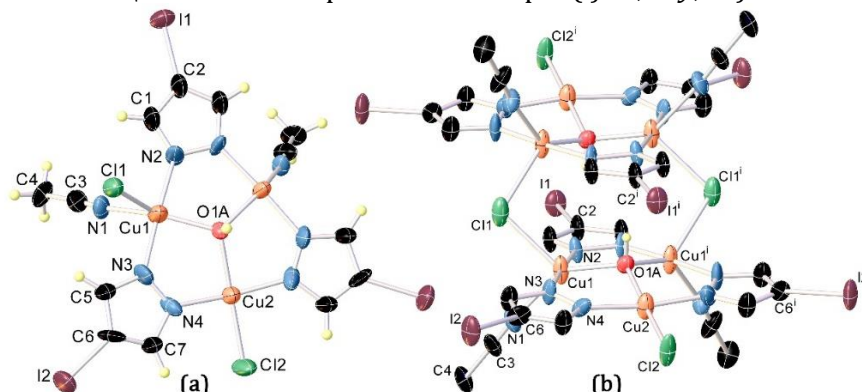


Fig. 1. Structural fragment of 9-azametallocrown-3 (a) and molecular structure of 1 (b), consisting of two such fragments connected by bridging chlorine atoms. Symmetry code: (i)  $+x$ ,  $1 - y$ ,  $+z$

Рис.1. Структурний фрагмент 9-азаметалокраун-3 (а) та молекулярна будова 1 (б), що складається з двох таких фрагментів, з'єднаних містковими атомами хлору. Код симетрії: (i)  $+x$ ,  $1 - y$ ,  $+z$

Геометрія п'ятикоординованого атома Cu(1) реалізується за рахунок двох атомів нітрогену депротонованих молекул піразолу (Cu(1)–N(2) = 1.92 (2) Å, Cu(1)–N(3) = 1.94 (2) Å), місткового атома хлору (Cu(1)–Cl(1) = Cu(1)<sup>i</sup>–Cl(1)<sup>i</sup> = 2.485 (7) Å), атома кисню  $\mu_3$ -ОН-групи і доповнюється за рахунок атома нітрогену координованої молекули CH<sub>3</sub>CN (Cu(1)–N(1) = 2.25 (3) Å). Геометрія координаційного оточення атома Cu(2) з КЧ = 4 практично плоскоквадратна з невеликим виходом атома купруму із площини квадрата і реалізується за рахунок двох атомів нітрогену депротонованих молекул піразолу (Cu(2)–N(4) = 1.97 (2) Å), атома хлору (Cu(2)–Cl(2) = 2.284 (12) Å) і атома кисню  $\mu_3$ -ОН-групи. Атом кисню  $\mu_3$ -ОН-групи розупорядкований по двом позиціям із рівною заселеністю позиції.

Для подібних комплексів таке розупорядкування (50/50) положення  $\mu_3$ -ОН-групи є характерною особливістю. Місткові атоми кисню зв'язують три атоми купруму і виходять із площини металоциклу відповідно на 0.44 (O1A) та 0.27 (O1B) Å.

У кристалічній структурі гексаєдерні комплексні молекули об'єднуються в ступінчасті ланцюги, що розміщені паралельно осі z, за допомогою водневих зв'язків між трансляційними димерними субодиницями. У формуванні водневих зв'язків (табл. 4) беруть участь  $\mu_3$ -ОН-гідроксильні групи і атоми Cl(2) (O...Cl = 2.69(7) Å, H...Cl = 1.83(2) Å, кут 167(4)°) (рис. 2). Сусідні ланцюги зв'язані між собою ван-дер-ваальсовими взаємодіями.

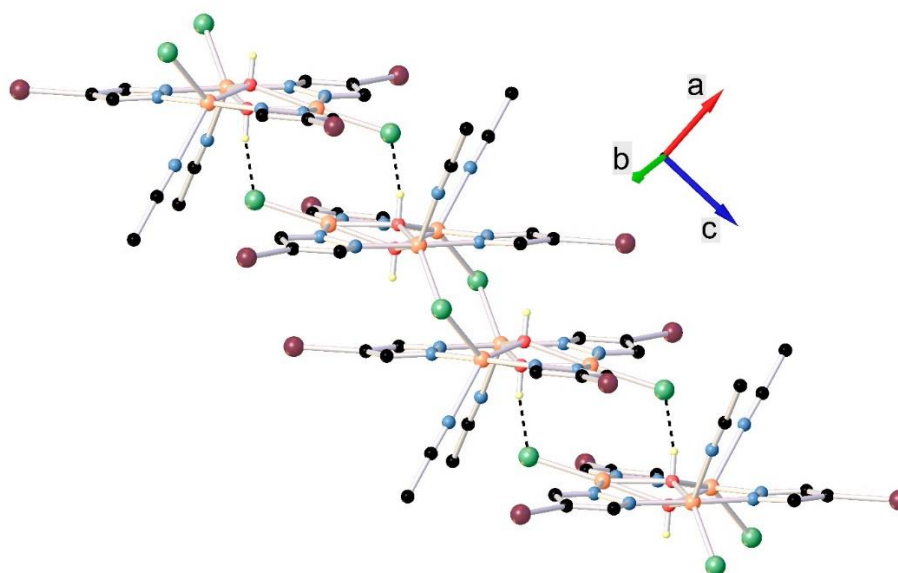


Fig. 2. Fragment of crystal structure 1 illustrating hydrogen bonds OH ... Cl (1.83 Å). Hydrogen bonds are indicated by dashed lines. Irrelevant hydrogen atoms are not shown

Рис. 2. Фрагмент кристалічної структури 1 з ілюстрацією водневих зв'язків OH ... Cl (1.83 Å). Водневі зв'язки позначено пунктирними лініями. Нерелевантні атоми гідрогену не показано

Hydrogen bond lengths (Å) and bond angles (°) of complex 1

Параметри водневих зв'язків (Å та °) у комплексі 1				
D–H...A	D–H	H...A	D...A	D–H...A
O(1B)–H(1B)...Cl(2) <sup>iii</sup>	0.87	1.83	2.68 (6)	168
O(1A)–H(1A)...N(2) <sup>iv</sup>	0.86	2.58	3.29 (7)	141
O(1A)–H(1A)...N(2) <sup>ii</sup>	0.86	2.58	3.29 (7)	141
Symmetry codes: (ii) $-x + 1, y, -z + 1$ ; (iii) $-x + 1, -y + 1, -z + 2$ ; (iv) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$				

Table 4

Таблиця 4

На відміну від сполуки 1, кристалічна структура комплексу 2 складається з полімерних ланцюгів, що формуються з триядерних фрагментів Cu<sub>3</sub>( $\mu_3$ -ОН)( $\mu$ -Iprz)<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> (рис. 3), об'єднаних  $\mu_2$ -містковими атомами бромю. Полімерні ланцюги розміщені

паралельно напрямку осі z кристалу, а взаємодія між трансляційними ланцюжками має ван-дер-ваальсовий характер. Геометричні параметри водневих зв'язків у структурі 2 представлені в табл. 5.

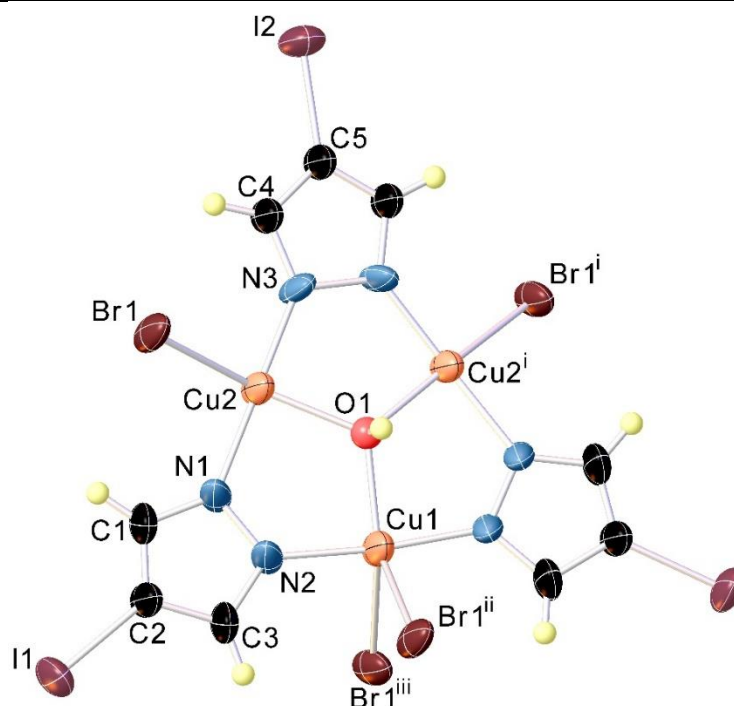


Fig. 3. Trinuclear metal-cyclic fragment of structure 2 showing the coordination environment of copper atoms.

Symmetry codes: (i)  $1-x, +y, 3/2-z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (iii)  $+x, 1-y, 1/2+z$

Рис. 3. Триядерний металоциклічний фрагмент структури 2, що демонструє координаційне оточення атомів купруму. Коди симетрії: (i)  $1-x, +y, 3/2-z$ ; (ii)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (iii)  $+x, 1-y, 1/2+z$

#### Hydrogen bond lengths (Å) and bond angles (°) of complex 2

Table 5

Таблиця 5

Параметри водневих зв'язків (Å та °) у комплексі 2				
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C(3)-H(3)...I(1) <sup>iv</sup>	0.93	3.24	4.17 (2)	177
C(1)-H(1)...I(2) <sup>v</sup>	0.93	3.22	4.030 (19)	147
C(4)-H(4)...Br(1) <sup>v</sup>	0.93	3.10	3.83 (2)	136
O(1A)-H(1A)...N(2) <sup>i</sup>	0.96	2.66	3.40 (3)	134
O(1A)-H(1A)...N(1) <sup>i</sup>	0.96	2.43	3.25 (3)	144

Коди симетрії: (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (iv)  $-x+3/2, -y+1/2, -z+1$ ; (v)  $-x+3/2, -y+3/2, -z+1$

Триядерні комплексні субодиниці в структурі **2** характеризуються власною симетрією  $C_2$ , причому вісь другого порядку проходить через атоми Cu(1), C(5) та I(2). 9-азаметалокраунові-3 фрагменти містять по три атоми купруму двох типів із КЧ = 4 (Cu(2)) та 5 (Cu(1)), які об'єднані у дев'ятичленний металоцикл трьома депротонованими залишками 4-йодпіразолу. Відстані Cu(1)...Cu(2) = Cu(1)...Cu(2)<sup>i</sup> = 3.402(4) Å, Cu(2)...Cu(2)<sup>i</sup> = 3.397(5) Å (коди симетрії: (i)  $1-x, +y, 3/2-z$ ). Азаметалокрауновий цикл додатково центрований  $\mu_3$ -містковою гідроксигрупою (Cu(1)-O(1) = 1.97(2) Å, Cu(2)-O(1) = 1.99(2) Å, Cu(2)<sup>i</sup>-O(1) = 2.00(2) Å). Координаційне оточення п'ятикоординатного атома Cu(II) формується за рахунок двох атомів нітрогену депротонованих молекул 4-йодпіразолу (Cu(1)-N(2) = Cu(1)-N(2)<sup>i</sup> = 1.924(15) Å), двох місткових атомів бромі (Cu(1)-Br(1)<sup>ii</sup> = Cu(1)-

Br(1)<sup>iii</sup> = 2.658 Å, кут Br(1)<sup>ii</sup>-Cu(1)-Br(1)<sup>iii</sup> = 94.7°, коди симетрії: (ii)  $1-x, 1-y, 1-z$ ; (iii)  $+x, 1-y, 1/2+z$ ) та атома оксигену  $\mu_3$ -ОН-групи. Геометрія атома Cu(2) з КЧ = 4 практично плоскочватратна з невеликим виходом атома купруму з площини координаційного поліедра і реалізується за рахунок координації двох атомів нітрогену депротонованих молекул 4-йодпіразолу (Cu(2)-N(1) = 1.956(16) Å, Cu(2)-N(3) = 1.890(16) Å), місткового атома бромі (Cu(2)-Br(1) = 2.432(3) Å) і атома оксигену  $\mu_3$ -ОН-групи. Атом оксигену  $\mu_3$ -ОН-групи розупорядкований за двома позиціями (50/50) і виходить із площини металоциклу на 0.32(2) Å.

У кристалічній структурі комплексу триядерні субодиниці, пов'язані центром інверсії, об'єднуються в полімерні ланцюги містковими атомами бромі, які доповнюють КЧ атома купруму Cu(1) до 5. За рахунок

зв'язування містковим атомом бромом двох зв'язки між мономерами мають різну довжину різних йонів купруму Cu(1) і Cu(2) місткові 2.658(3) і 2.432(3) Å відповідно, рис. 4.

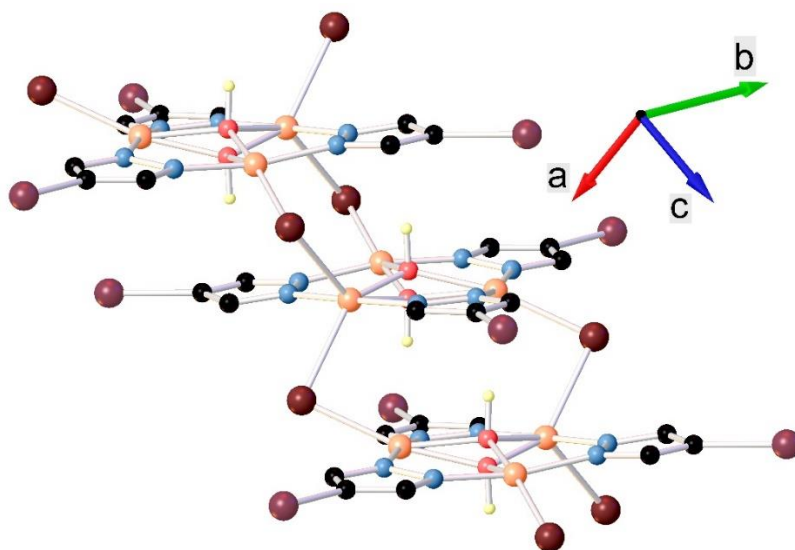


Fig. 4. Fragment of polymer structure 2. Irrelevant hydrogen atoms are not shown  
Рис. 4. Фрагмент полімерної структури 2. Нерелевантні атоми гідрогену не показано

Геометрія координаційних поліедрів п'ятикоординованих атомів Cu(1) в обох структурах є проміжною між тригонально-біпірамідальною та квадратно-пірамідальною. Аналіз геометрії поліедрів за допомогою програми SHAPE 2.1 (табл. 6) показав, що в комплексі 1 координаційний поліедр атома Cu(1) є сильно викривленою тригонально біпірамідною у випадку координації розупорядкованої місткової гідроксильної групи (O(1A)), у той час як у випадку координації його другої розупорядкованої позиції (O(2B)) поліедр являє собою викривлену квадратну піраміду (табл. 3). Ці висновки, а також високі ступені викривлення

поліедрів підтверджуються величинами геометричних індексів  $\tau_5$  (0.602 для O(1A) і 0.456 для O(1B) [31]). У комплексі 2 обидві позиції розупорядкованої OH групи є симетрично зв'язаними, тому в обох випадках координаційні поліедри ідентичні (викривлена тригональна біпіраміда). Слід зазначити, що для атома Cu(1) у комплексі 2 фактори  $S_Q(P)$  для обох типів поліедрів дуже близькі (3.697 і 3.836 для тригональної біпіраміди та квадратної піраміди відповідно), що свідчить про проміжну геометрію поліедрів. Це також підтверджується величинами геометричних індексів  $\tau_5$  (0.536).

Table 6

Analysis of the geometry of five-coordinated copper (II) ions in complexes 1 and 2 using the SHAPE 2.1 program [32] (values  $S_Q(P)$ )\*

Таблиця 6

Аналіз геометрії п'ятикоординованих атомів купруму(II) в комплексах 1 та 2 з допомогою програми SHAPE 2.1 [32] (величини  $S_Q(P)$ )\*

Центральний йон	П'ятикутник ( $D_{5h}$ )	Вакантний октаедр ( $C_{4v}$ )	Тригональна біпіраміда ( $D_{3h}$ )	Квадратна піраміда ( $C_{4v}$ )	Тригональна біпіраміда Джонсона J12 ( $D_{3h}$ )
Комплекс 1					
Cu1-O1A	29.774	5.627	<b>2.793</b>	3.601	7.632
Cu1-O1B	30.068	3.434	3.525	<b>2.819</b>	8.130
Комплекс 2					
Cu1-O1	31.553	5.985	<b>3.697</b>	3.836	9.834

\*  $S_Q(P)$  є мірою викривлення координаційного поліедру центрального атома від ідеальної геометрії.  $S_Q(P) = 0$  у разі ідеальної геометрії поліедра, зі збільшенням відхилення від ідеальної геометрії  $S_Q(P)$  зростає

Термічний аналіз. Криві втрати маси ТГ та диференціально термоаналітичні криві ДТА для комплексів  $[Cu_3(\mu_3-OH)(\mu-Prz)_3Cl_2 \cdot 2CH_3CN]_2$

(1) та  $[Cu_3(\mu_3-OH)(\mu-Prz)_3Br_2]_n$  (2) показано на рис. 5 та 6, відповідно. У табл. 7 наведено результати термічних досліджень цих сполук

разом із віднесенням кожної стадії таблиці 7 не обов'язково відповідають розкладання на основі розрахунку маси. Варто зазначити, що вказані групи у правій колонці

Table 7

## Thermal stability of complexes 1 and 2

Таблиця 7

## Дані термічного аналізу комплексів 1 та 2

Комплекс	Етап	ΔT, °C	Δm, %		пік ДТА		Віднесення
			спост.	розрах.	ендо	екзо	
1	I	115-207	24.0	23.2	196	-	-2CH <sub>3</sub> CN, -0,7HIpz
	II	230-325	55.1	54.9	-	284	2,3HIpz, -Cl-, -0,5CuCl, +0,5O <sub>2</sub>
	III	325-400	5.3	5.3	-	-	-0,5CuCl
Залишок			15.6	16.6			CuO
2	I	140-220	31.4	30.8	204	-	-1,5HIpz
	II	220-325	34.7	35.8	-	285	-1,5HIpz, -Br-, + O <sub>2</sub>
	III	325-400	11.1	10.2	-	-	-2/3CuBr
Залишок			22.8	23.2			CuO+1/3CuBr

Термічна поведінка сполук **1** та **2** в досліджуваному температурному інтервалі 20 – 400 °C є практично однаковою. На дериватограмах комплексів можна умовно виділити три області, які супроводжуються втратою маси на кривій ТГ: від 100 °C до 230 °C (область I), від 230 °C до 325 °C (область II) та від 325 °C до 400 °C (область III). Однак стійкість комплексів виявилася різною: хлорид-вмісний зразок починає розкладатися вже при 115 °C, в той час як бромід-вмісний зразок залишається термічно стабільним до 140 °C. Після досягнення цих температур починається поступова деградація металокраунових структур. Ймовірно, менша стійкість комплексу **1** обумовлена наявністю в складі двох координованих молекул відносно легко розчинника – ацетонітрилу (температура кипіння становить 82 °C), а наявність полімерної структури комплексу **2** забезпечує його підвищену термічну стабільність. Оскільки термічний аналіз проводили на повітрі, то очікуваним продуктом термолізу металокраунів мав би бути оксид CuO (очікувана втрата маси для комплексу **1** становить 74.4%, а для комплексу **2** – 74.6%), але в реальному експерименті загальна втрата маси є більшою: 84.4% та 77.2%, відповідно. Причиною такої розбіжності між теоретичними та експериментальними значеннями різниці початкової маси зразків та кінцевого твердого залишку є часткова сублимація галогенідів купруму, а саме CuCl та CuBr, які утворюються в результаті перебігу проміжної реакції  $2\text{CuHal}_2 \rightarrow 2\text{CuHal} + \text{Hal}_2$  (Hal = Cl, Br).

Як видно з рис. 5 та 6 I етап термічного розкладу координаційних сполук пов'язаний з незначним ендо-ефектом на кривій ДТА при  $200 \pm 5$  °C. При цьому відбувається часткова деструкція органічної частини зразків, відщеплення молекул ацетонітрилу, які входять в координаційну сферу. При подальшому підвищенні температури на II етапі спостерігається вигорання решти молекул 4-іодпіразолу. Процес термоокисного розкладу комплексів супроводжується дуже сильним екзо-ефектом. З дериватограм чітко помітно, що ДТА пік при 270-285 °C є суперпозицією двох процесів, які відбуваються з виділенням великої кількості тепла і пов'язані з утворенням газоподібних оксидів Карбону, Нітрогену та окисненням іонів Купруму до оксиду. На завершальному етапі (умовно позначеному як III) продовжуються термохімічні перетворення в присутності кисню повітря, часткова сублимація CuCl та CuBr. В цьому температурному інтервалі крива ТГ для комплексу **1** майже виходить на положу ділянку, що свідчить про утворення CuO. Також варто відмітити, що крива ТГ для комплексу **2** не виходить на плато. Це дає підстави стверджувати, що при 400 °C не досягається повного перетворення полімерної молекули азаметалокрауну в CuO, а в продукті можуть бути присутні сліди проміжної фази CuBr. Проте дане припущення потребує додаткового експериментального підтвердження, оскільки склад залишків після термічного розкладу не визначали.



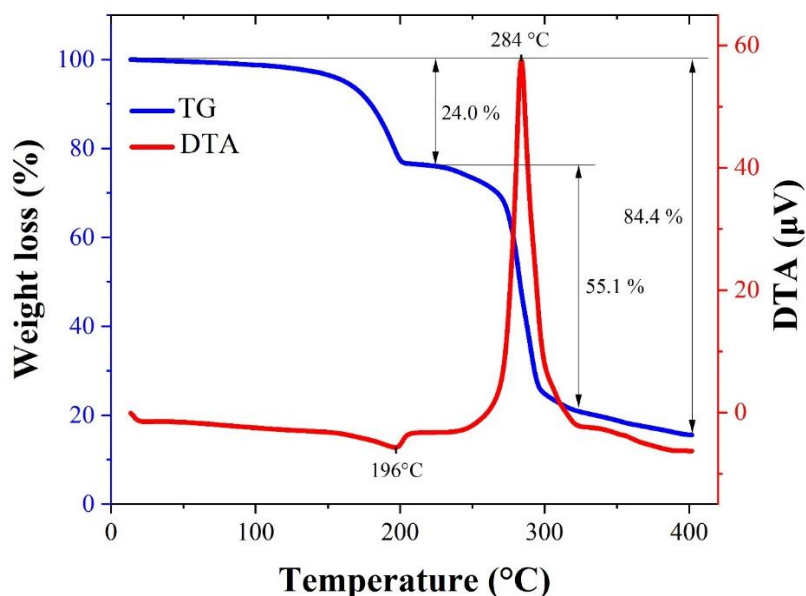


Fig. 5. DTA/TG curves of complex 1  
Рис. 5. ДТА/ТГ криві для комплексу 1

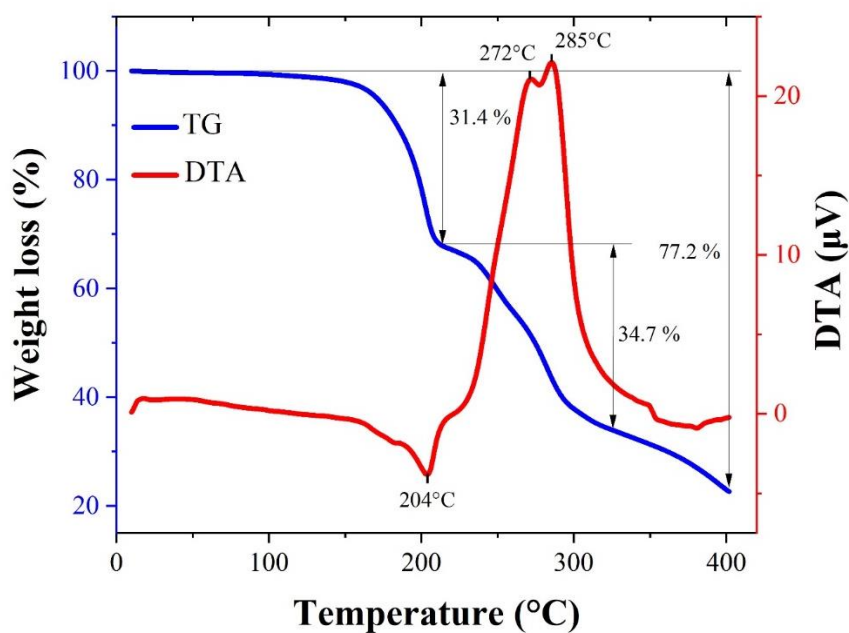


Fig. 6. DTA/TG curves of complex 2  
Рис. 6. ДТА/ТГ криві для комплексу 2

*Аналіз поверхні Хіршфельда.* Поверхню Хіршфельда та двовимірні графіки відбитків пальців генерували у програмному забезпеченні Crystal Explorer 17.5 [33] зі стандартною роздільною здатністю тривимірних поверхонь  $d_{\text{norm}}$ , нанесених на фіксовану кольорову шкалу від  $-0.8437$  (червоний) до  $1.5759$  (синій) одиниць для **1** та від  $-0.5252$  (червоний) до  $1.1975$  (синій) одиниць для **2**. Короткі міжатомні контакти позначено на поверхні насичено-червоними плямами, тоді як слабші міжатомні взаємодії позначено світло-червоними плямами. Карту

функції  $d_{\text{norm}}$ , нанесену на молекулярну поверхню Хіршфельда комплексу **1**, показано на рис. 7, а комплексу **2** – на рис. 8. Повний двовимірний графік, двовимірні графіки відбитків пальців вибраних окремих взаємодій, а також карти функції  $d_{\text{norm}}$ , нанесені на молекулярну поверхню Хіршфельда для вибраних окремих взаємодій у **1** і **2** зображено на рис. 9, 10 та 11, 12 відповідно. На рис. 13 показано проєкції поверхонь Хіршфельда, нанесені на карту  $d_{\text{norm}}$ , з ілюстрацією коротких міжатомних контактів

(пунктирні лінії) між сусідніми триядерними металоциклічними фрагментами.

Найбільший внесок у загальну площу поверхні комплексу **1** вносять Н...Н контакти (29.2%). Також наявний суттєвий внесок від Н...I/I...Н (27.5%), Н...С/С...Н (9.2%), I...Cl/Cl...I (7.2%) та I...С/С...I (6.5%) контактів. Варто відмітити невеликий внесок від Н...Cl/Cl...Н (4.7%), Н...N/N...Н (4.4%), N...I/I...N (4.3%) та С...С (3.3%) контактів. Контакти N...С/С...N (0.9%), N...Cl/Cl...N (0.7%), N...N (0.7%), Cu...Cu (0.5%), I...I (0.4%) та Cu...Cl/Cl...Cu (0.3%) суттєво не впливають на формування кристалічної упаковки. Відносний відсотковий внесок у загальну поверхню Хіршфельда комплексу **1** по атомам: Н...усі атоми – 46.1%, I...усі атоми – 29.2%, С...усі атоми – 11.8%, Cl...усі атоми – 6.4%, N...усі атоми – 5.8%, Cu...усі атоми – 0.6% та О...усі атоми – 0%. Поверхню Хіршфельда можна описати кількісними характеристиками, такими як об'єм, площа, асферичність (для ізотропних об'єктів значення асферичності дорівнює 0, для циліндричних воно складає 0.25, а для дископодібних дорівнює 1) і глобулярність (для сфери значення глобулярності дорівнює 1 та зменшується при ускладненні її форми). Були отримані наступні кількісні характеристики поверхні Хіршфельда комплексу **1**: молекулярний об'єм 1217.61 Å<sup>3</sup>, площа поверхні 901.89 Å<sup>2</sup>, глобулярність 0.611, асферичність 0.022.

На відміну від **1**, у **2** внесок Н...Н контактів не є домінуючим. Найбільший внесок у загальну площу поверхні комплексу **2** вносять Н...I/I...Н контакти (22.4%). Внесок Н...Н контактів складає всього 8.8%. Суттєвими є також внески Н...Br/Br...Н (17.3%), Н...С/С...Н (9%), Н...N/N...Н (7.7%), I...I (6.6%), I...С/С...I (6.4%), I...Br/Br...I (5.2%) та Br...Cu/Cu...Br (4.4%) контактів. Варто відмітити невеликий внесок від I...N/N...I (3.3%) та I...Cu/Cu...I (3.0%) контактів. Контакти N...Cu/Cu...N (1.2%), N...Br/Br...N (1.2%), С...С (1.1%), С...Cu/Cu...С (0.6%), С...N/N...С (0.5%), Br...Br (0.4%), N...N (0.4%), Н...Cu/Cu...Н (0.3%), Br...С/С...Br (0.1%) суттєво не впливають на формування кристалічної упаковки. Відносний відсотковий внесок у загальну поверхню Хіршфельда комплексу **2** по атомам: I...усі атоми – 29.2%, Н...усі атоми – 27.7%, Br...усі атоми – 24.3%, С...усі атоми – 9.7%, N...усі атоми – 6.5%, Cu...усі атоми – 2.5% та О...усі атоми – 0%. Кількісні характеристики поверхні Хіршфельда комплексу **2** (один триядерний металоциклічний фрагмент): молекулярний об'єм 527.35 Å<sup>3</sup>, площа поверхні 473.61 Å<sup>2</sup>, глобулярність 0.666, асферичність 0.134. На рис. 14 показано проєкції поверхонь Хіршфельда, нанесені на карту  $d_{\text{norm}}$ , з ілюстрацією ділянок коротких контактів (червоні плями) між сусідніми триядерними металоциклічними фрагментами у полімерному ланцюзі.

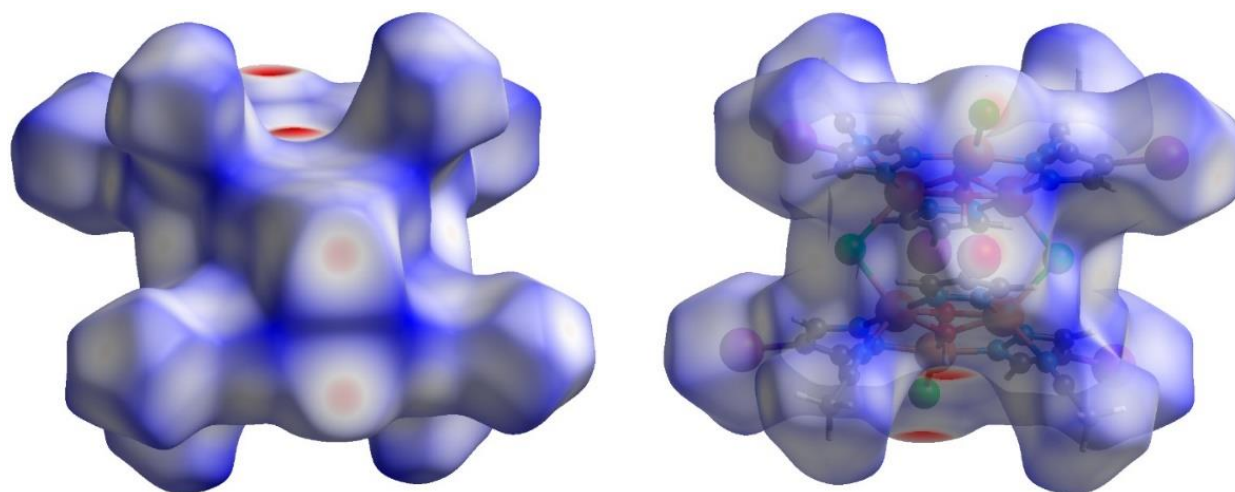


Fig.7. The Hirshfeld surface mapped with  $d_{\text{norm}}$  function for complex **1**

Рис. 7. Карта функції  $d_{\text{norm}}$ , нанесена на молекулярну поверхню Хіршфельда комплексу **1**

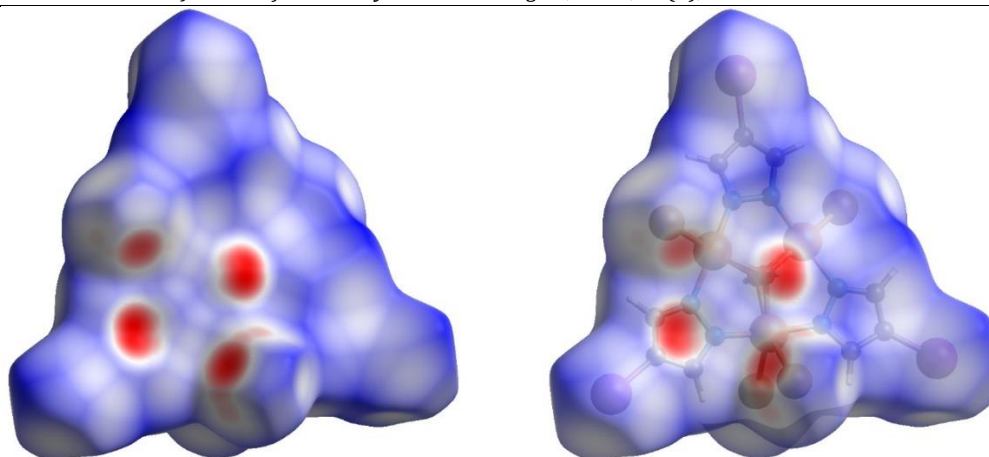


Fig.8. The Hirshfeld surface mapped with  $d_{\text{norm}}$  function for complex 2. The Hirshfeld surface is shown for one trinuclear metalocyclic fragment.

Рис. 8. Карта функції  $d_{\text{norm}}$ , нанесена на молекулярну поверхню Хіршфельда комплексу 2. Поверхню Хіршфельда зображено для одного триядерного металоциклічного фрагменту

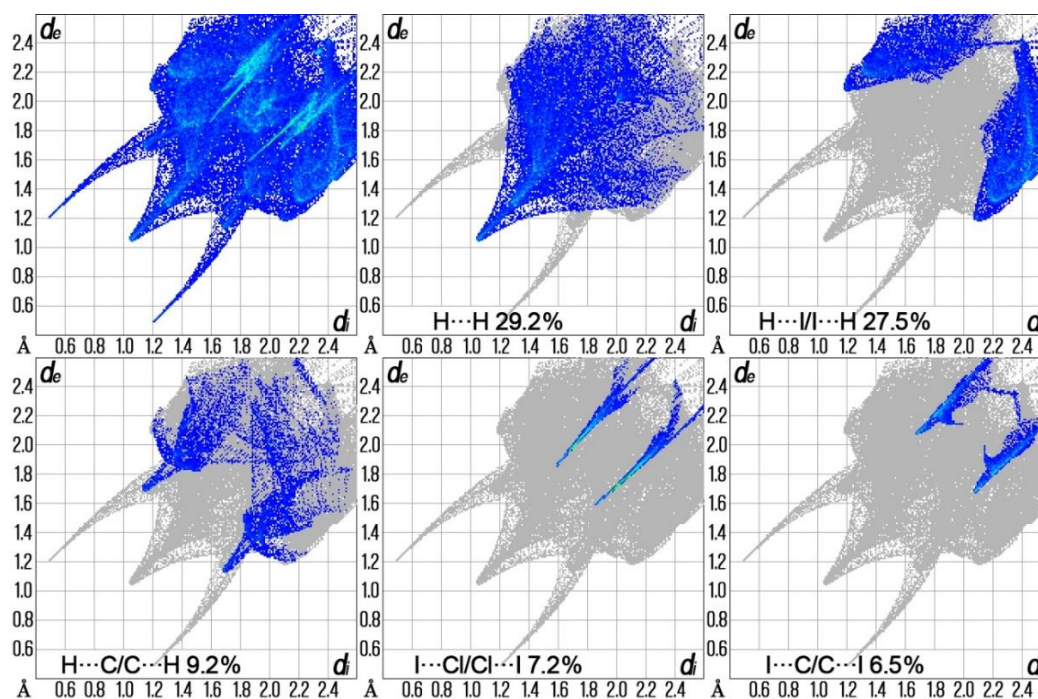


Fig.9. The overall two-dimensional fingerprint plot and those delineated into specified interactions for complex 1.

Рис. 9. Повний двовимірний графік та двовимірні графіки відбитків пальців вибраних окремих взаємодій для К1

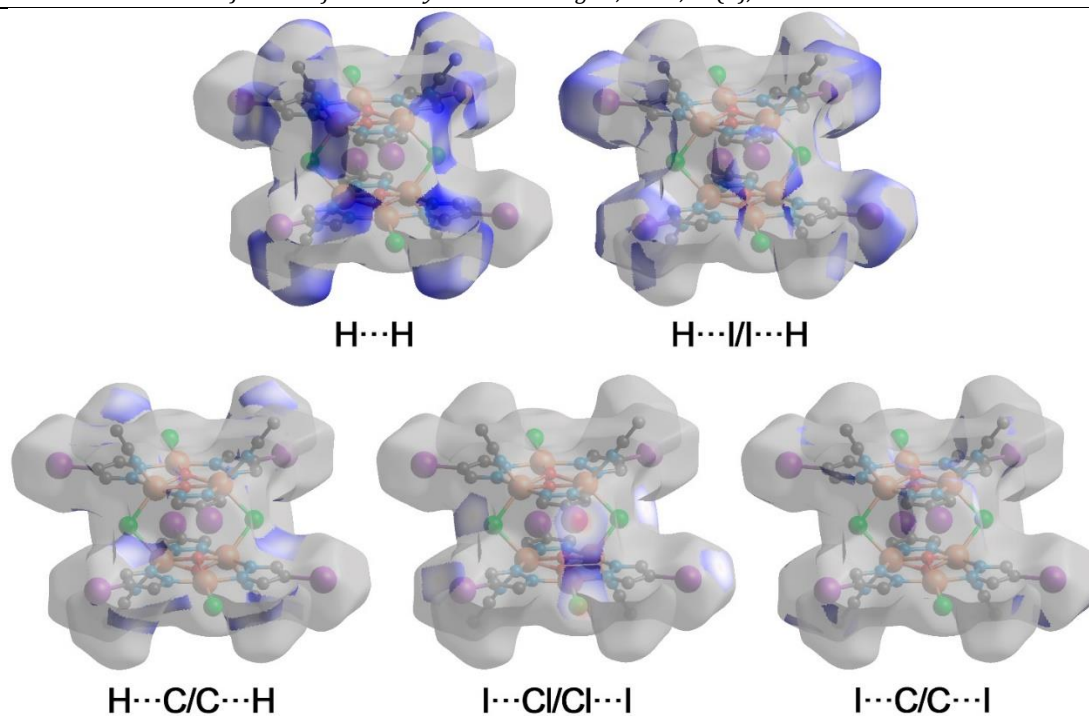


Fig. 10. Hirshfeld surface representations with the function  $d_{\text{norm}}$  plotted onto the surface for selected individual interactions in complex 1.

Рис. 10. Карта функції  $d_{\text{norm}}$ , нанесена на молекулярну поверхню Хіршфелда комплексу 1, для вибраних окремих взаємодій

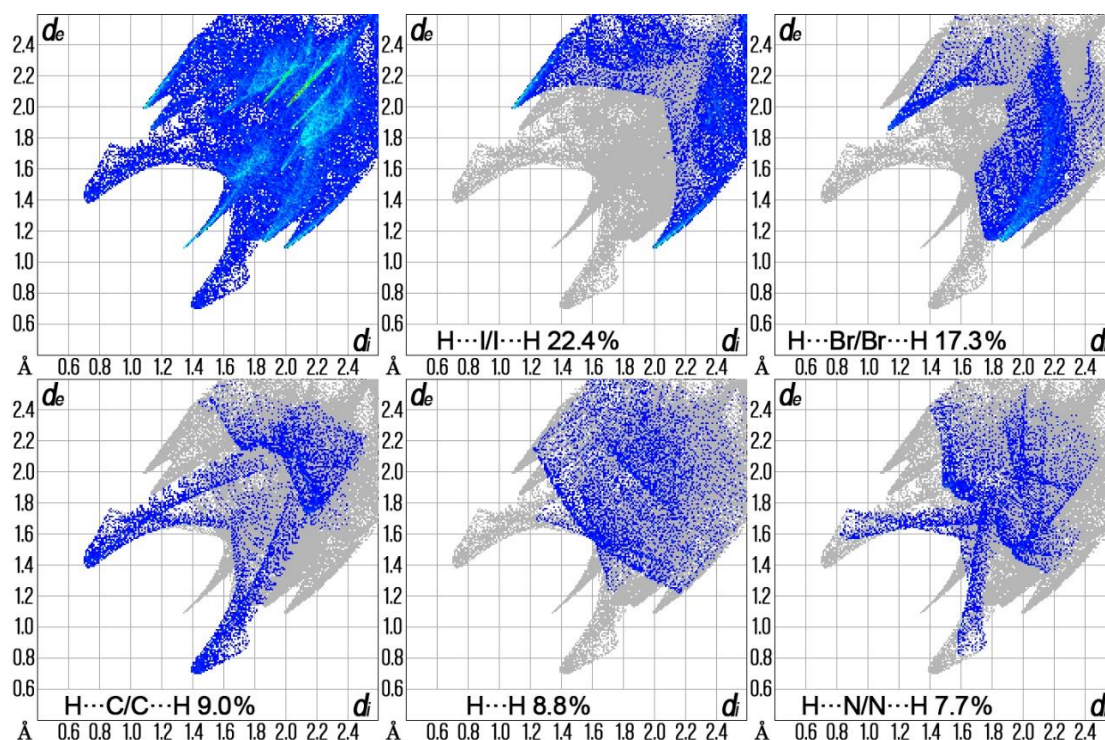


Fig. 11 The overall two-dimensional fingerprint plot and those delineated into specified interactions for complex 2.

Рис. 11. Повний двовимірний графік та двовимірні графіки відбитків пальців вибраних окремих взаємодій для 2

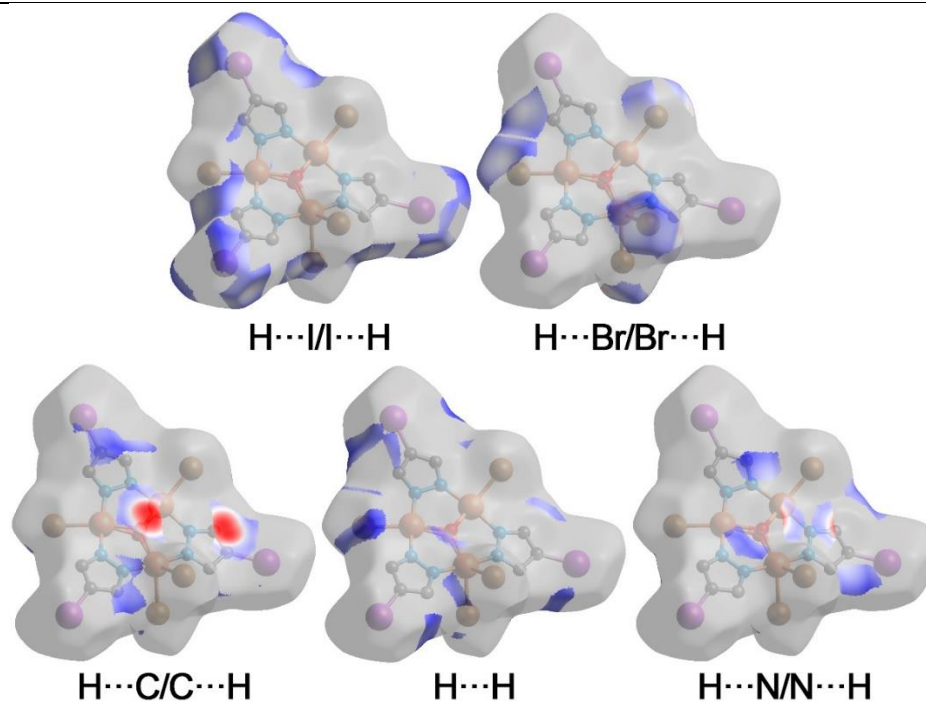


Fig. 12 Hirshfeld surface representations with the function  $d_{\text{norm}}$  plotted onto the surface for selected individual interactions in complex 2.

Рис. 12. Карта функції  $d_{\text{norm}}$ , нанесена на молекулярну поверхню Хіршфеля комплексу 2, для вибраних окремих взаємодій

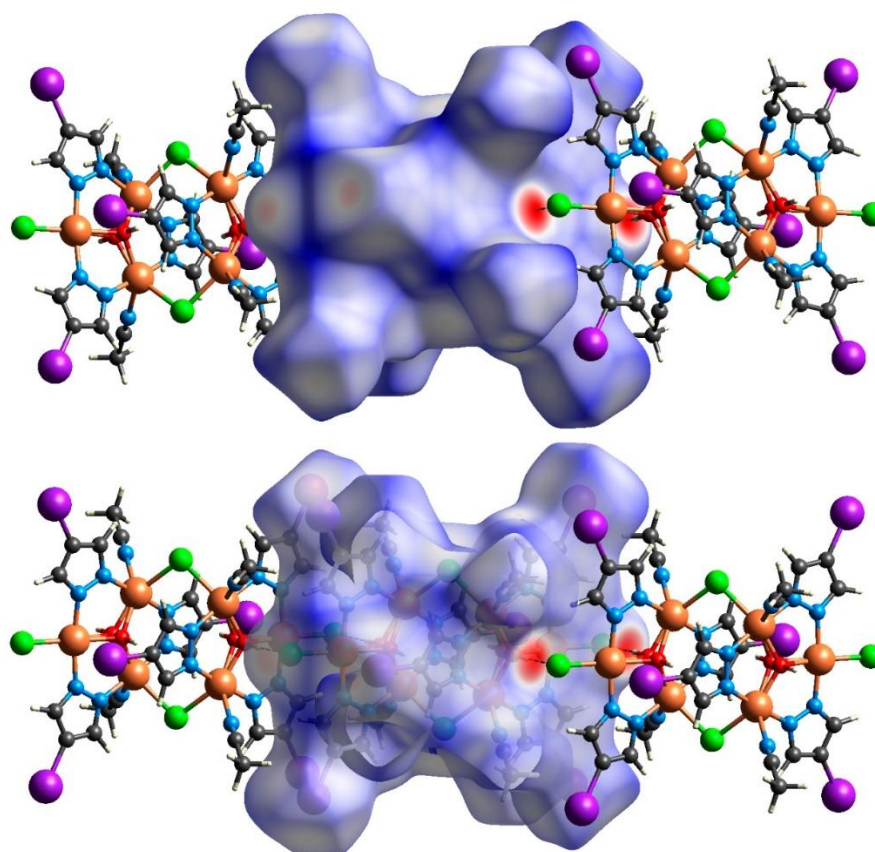


Fig. 13 The Hirshfeld surface mapped with the  $d_{\text{norm}}$  function for complex 1 illustrates the bonding of metallacyclic fragments by  $\text{OH}\cdots\text{Cl}$  hydrogen bonds within the chain along the crystallographic c-axis. Red spots indicate the sites of short interatomic contacts.

Рис.13. Карты  $d_{\text{norm}}$ , нанесені на поверхню Хіршфеля, з ілюстрацією зв'язування металоциклічних фрагментів водневими зв'язками  $\text{OH}\cdots\text{Cl}$  у межах ланцюга вздовж кристалографічної осі c. Червоними плямами позначено місця коротких міжатомних контактів

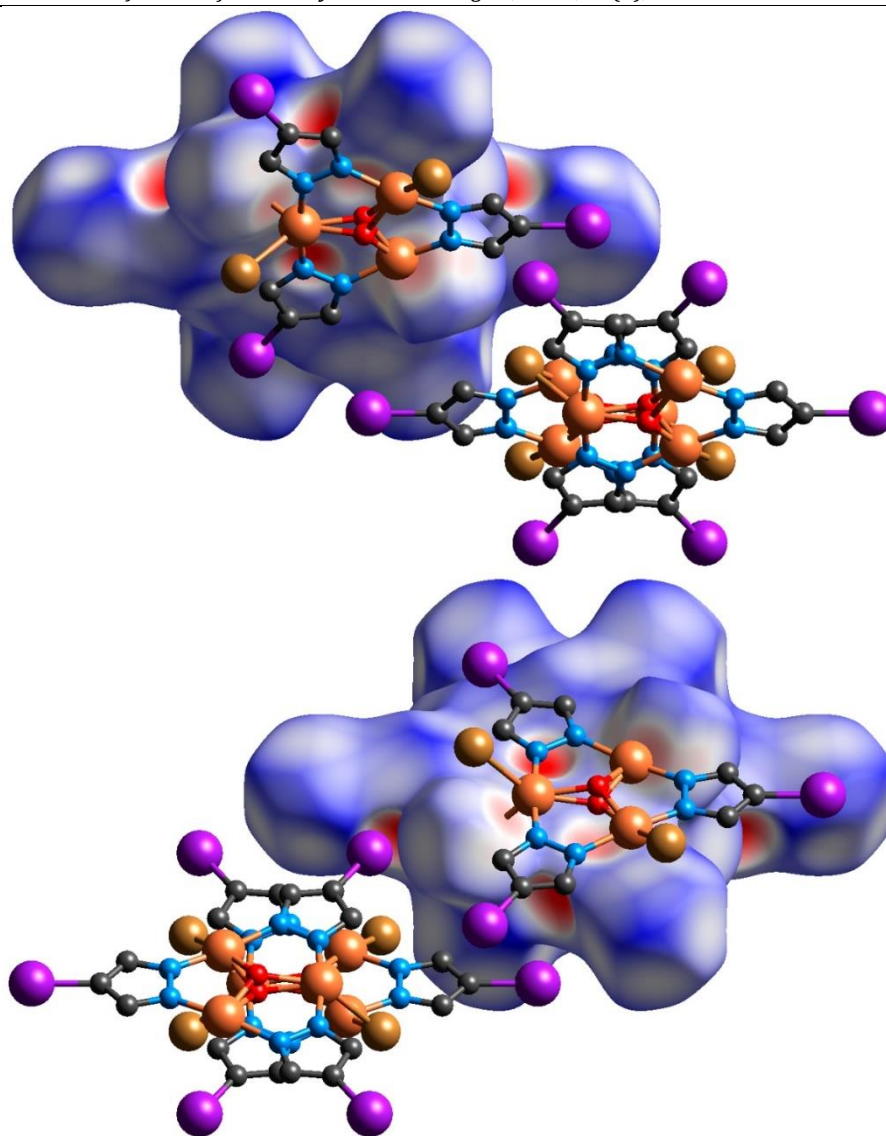


Fig. 14 The Hirshfeld surface mapped with the  $d_{\text{norm}}$  function for complex 2 illustrates the binding of metallacyclic fragments by bridging bromine atoms

Рис. 14. Карти  $d_{\text{norm}}$ , нанесені на поверхню Хіршфелда комплексу 2, з ілюстрацією зв'язування металоциклічних фрагментів містковими атомами бром

### Висновки

Методом окисного розчинення отримано два комплекси  $\text{Cu(II)}$  з 4-йодпіразолом. Йодзаміщений піразол був використаний для перевірки впливу об'ємного замісника на комплексоутворення. Встановлено, що наявність об'ємного замісника у положенні 4 п'ятичленного гетероциклічного ядра піразолу не створює стеричних перешкод при формуванні триядерної металоциклічної структури. Встановлено, що будова кристалічної ґратки комплексів залежить від природи аніона використаної вихідної солі купруму, але при цьому утворюються дві структурно-однотипні сполуки. За допомогою РСТА встановлено молекулярну будову отриманих речовин. Показано, що атоми купруму в комплексах утворюють плоску

дев'ятичленну триядерну структуру з ядром  $\text{Cu}_3(\mu\text{-Iprz})_3$ , центровану гідроксигрупою, в якій атом кисню помітно виходить із площини 9-членного металоциклу. При використанні  $\text{CuCl}_2$  спостерігається утворення полімеру, що складається з димерних фрагментів, у яких координаційне число одного з атомів купруму доповнюється до 5 за рахунок координації молекули розчинника. У системі  $\text{Cu-CuBr}_2\text{-IprzH}$  утворюється полімерна структура, де геометричне оточення одного з атомів купруму добувається за рахунок зв'язування структурних фрагментів містковими атомами бром. Формування саме такої структури полімерних комплексів частково можна пов'язати з меншим радіусом атома хлору порівняно з атомом бром. Розроблені методики можна використовувати

для синтезу подібних триядерних піразоловмісних структур. За результатами ДТА/ТГ аналізу встановлено, що молекулярна структура одержаних комплексів залишається стабільною на повітрі до 110 °С. Після цієї температури починається поступова деструкція та окиснення ліганду, видалення координованих молекул розчинника. Також можна висловити припущення, що розбіжності між теоретично розрахованими та експериментальними значеннями втрати маси є наслідком часткової сублімації галогенідів купруму. Згідно з результатами аналізу поверхні Хіршфельда, найбільший внесок у загальну площу поверхні комплексу **1** вносять Н...Н контакти (29.2%), а комплексу **2**

– Н...І/І...Н контакти (22.4 %). Зменшення внеску Н...Н контактів у загальну площу поверхні комплексу **2** можна пояснити особливостями формування полімерної будови цієї сполуки.

### Подяка

Автори висловлюють подяку дослідницькій програмі Горизонт-Європа, грант № 101120397 APPROACH «Передові фотонні процеси для новітніх технологій збирання сонячної енергії» за сприяння та підтримку в проведенні досліджень. Фінансування цього дослідження забезпечено Міністерством освіти і науки України (грант № 22БФ037-09, Київський національний університет імені Тараса Шевченка).

### References

- [1] Corrochano-Monsalve, M., González-Murua, C., Bozal-Leorri, A., Lezama, L., Artetxe, B. (2021). Mechanism of action of nitrification inhibitors based on dimethylpyrazole: A matter of chelation. *Science of The Total Environment*, 752, 141885. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141885>
- [2] Roy, M., Pal, A. K., Adhikary, A., Datta, A., Mondal, R. (2020). Paradoxical design of a serendipitous pyrazolate bridging mode: a pragmatic strategy for inducing ineluctable ferromagnetic coupling. *Dalton Transactions*, 49(39), 13704–13716. <https://doi.org/10.1039/D0DT02468F>
- [3] Davydenko, Yu. M., Vitske, V. A., Pavlenko, V. A., Haukka, M., Vynohradov, O. S., Fritsky, I. O. (2022). Synthesis, crystal structure and properties of coordination polymers based on (3,5-dimethyl-1H-pyrazole-4-yl)-acetic acid. *Journal of Chemistry and Technologies*, 30(2), 174–183. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v30i2.252517>
- [4] Davydenko, Y., Pavlenko, V., Fritsky, I., Vynohradov, O. (2022). Synthesis, x-ray crystal structure, spectroscopic characterization and hirshfeld surface analysis of dichloro-bis (3,5-dimethyl-4-amino-1h-pyrazole) cobalt (II). *Ukrainian Chemistry Journal*, 88(6), 127–136. <https://doi.org/10.33609/2708-129X.88.06.2022.127-136>
- [5] Mandal, N. K., Nandi, S., Souilamas, S. B., Garcia, C. J. G., Acharya, K., Naskar, J. P. (2024). Design, synthesis and structure of a trinuclear copper (II) complex having Cu<sub>3</sub>OH core with regard to aspects of antiproliferative activity and magnetic properties. *New Journal of Chemistry*. doi: [10.1039/D3NJ04859D](https://doi.org/10.1039/D3NJ04859D)
- [6] Cañón-Mancisidor, W., Hermosilla-Ibáñez, P., Spodine, E., Paredes-García, V., Gómez-García, C. J., & Venegas-Yazigi, D. (2023). Spin Frustrated Pyrazolato Triangular CuII Complex: Structure and Magnetic Properties, an Overview. *Magnetochemistry*, 9(6), 155. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9060155>
- [7] Di Nicola, C., Karabach, Y. Y., Kirillov, A. M., Monari, M., Pandolfo, L., Pettinari, C., & Pombeiro, A. J. L. (2007). Supramolecular assemblies of trinuclear triangular copper (II) SBUs through hydrogen bonds. Generation of different MOFs, valuable catalysts for peroxidative oxidation of alkanes. *Inorganic chemistry*, 46, 221–230. <https://doi.org/10.1021/ic061595n>
- [8] Mezei, G., Rivera-Carrillo, M., Raptis, R. G. (2004). Effect of copper-substitution on the structure and nuclearity of Cu (II)-pyrazolates: from trinuclear to tetra-, hexa- and polynuclear complexes. *Inorganica chimica acta*, 357(12), 3721–3732. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.05.022>
- [9] Solomon, E. I., Sundaram, U. M., Machonkin, T. E. (1996). Multicopper oxidases and oxygenases. *Chemical reviews*, 96(7), 2563–2606. <https://doi.org/10.1021/cr950046o>
- [10] Mezei, G., McGrady, J. E., Raptis, R. G. (2005). First Structural Characterization of a Delocalized, Mixed-Valent, Triangular Cu<sup>3+</sup> Species: Chemical and Electrochemical Oxidation of a CuII3 (μ<sub>3</sub>-O) Pyrazolate and Electronic Structure of the Oxidation Product. *Inorganic chemistry*, 44(21), 7271–7273. <https://doi.org/10.1021/ic050729e>
- [11] Rivera-Carrillo, M., Chakraborty, I., Mezei, G., Webster, R. D., & Raptis, R. G. (2008). Tuning of the [Cu<sub>3</sub> (μ<sub>3</sub>-O)]<sup>4+/5+</sup> redox couple: Spectroscopic evidence of charge delocalization in the mixed-valent [Cu<sub>3</sub> (μ<sub>3</sub>-O)]<sup>5+</sup> species. *Inorganic chemistry*, 47(17), 7644–7650. <https://doi.org/10.1021/ic800531y>
- [12] Scatena, R., Massignani, S., Lanza, A. E., Zorzi, F., Monari, M., Nestola, F., Pandolfo, L. (2021). Synthesis of Coordination Polymers and Discrete Complexes from the Reaction of Copper (II) Carboxylates with Pyrazole: Role of Carboxylates Basicity. *Crystal Growth & Design*, 22(2), 1032–1044. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00861?urlappend=%3Fref%3DPDF&jav=VoR&rel=cite-as>
- [13] Zaleski, C. M. (Ed.). (2022). *Advances in metallacrown chemistry*. Springer Nature.
- [14] Zhang, H. G., Du, Y. C., Yang, H., Zhuang, M. Y., Li, D. C., Dou, J. M. (2019). A new family of {Co<sub>4</sub>Ln<sub>8</sub>} metallacrowns with a butterfly-shaped structure. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 6(7), 1904–1908. <https://doi.org/10.1039/C9QI00661C>
- [15] Elguero, J., Alkorta, I. (2020). A computational study of metallacycles formed by pyrazolate ligands and the coinage metals M= Cu (I), Ag (I) and Au (I):(pzM)<sub>n</sub> for n= 2, 3, 4, 5 and 6. Comparison with structures reported in the Cambridge Crystallographic Data Center (CCDC). *Molecules*, 25(21), 5108. <https://doi.org/10.3390/molecules25215108>

- [16] Tian, Y., Wang, Z. Y., Zang, S. Q., Li, D., Mak, T. C. (2019). Luminescent cyclic trinuclear coinage metal complexes with aggregation-induced emission (AIE) performance. *Dalton Transactions*, 48(7), 2275–2279. <https://doi.org/10.1039/C8DT04898C>
- [17] Davydenko, Y. M., Vynohradov, O. S., Pavlenko, V. A., & Fritsky, I. O. (2023). Synthesis, structural and spectroscopic characterizations, hirshfeld surface analysis of two coordination compounds assembled from copper and carboxylates, 3, 5-dimethyl-1h-pyrazole. *Journal of Chemistry and Technologies*, 31(3), 468–476. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i3.276647>
- [18] Vynohradov, O. S., Davydenko, Y. M., Pavlenko, V. O., Naumova, D. D., Fritsky, I. O., Shova, S., & Prysiazna, O. V. (2023). CuBr<sub>2</sub> as a bromination agent of pyrazole-based ligand: synthesis of copper (II) coordination compounds by oxidative dissolution of copper powder in organic solvents. *Journal of Chemistry and Technologies*, 31(3), 493–506. <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i3.281190>
- [19] Szymańska, I. B., Madajska, K., Butrymowicz, A., Barwiołek, M. (2021). Copper (II) Perfluorinated Carboxylate Complexes with Small Aliphatic Amines as Universal Precursors for Nanomaterial Fabrication. *Materials*, 14(23), 7451. <https://doi.org/10.3390/ma14237451>
- [20] Shi, K., Mathivathanan, L., Boudalis, A. K., Turek, P., Chakraborty, I., Raptis, R. G. (2019). Nitrite Reduction by Trinuclear Copper Pyrazolate Complexes: An Example of a Catalytic, Synthetic Polynuclear NO Releasing System. *Inorganic Chemistry*, 58(11), 7537–7544. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00748>
- [21] Domasevitch, K. V., Lysenko, A. B. (2019). Crystal structure of poly [[[μ<sub>3</sub>-hydroxido-κ<sub>3</sub>O: O: O](μ<sub>3</sub>-selenato-κ<sub>3</sub>O1: O2: O3) tris [μ<sub>3</sub>-2-(1, 2, 4-triazol-4-yl) acetato-κ<sub>3</sub>N1: N2: O] tricopper (II)] dihydrate]. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 75(8), 1185–1189. <https://doi.org/10.1107/S2056989019009812>
- [22] Chen, J. H., Wei, D., Yang, G., Ma, J. G., Cheng, P. (2020). A systematic investigation of structural transformation in a copper pyrazolato system: a case study. *Dalton Transactions*, 49(4), 1116–1123. <https://doi.org/10.1039/C9DT04263F>
- [23] 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>
- [24] Casarin, M., Corvaja, C., Di Nicola, C., Falcomer, D., Franco, L., Monari, M., Piccinelli, F. (2005). One-dimensional and two-dimensional coordination polymers from self-assembling of trinuclear triangular Cu (II) secondary building units. *Inorganic chemistry*, 44(18), 6265–6276. <https://doi.org/10.1021/ic050678l>
- [25] Casarin, M., Cingolani, A., Di Nicola, C., Falcomer, D., Monari, M., Pandolfo, L., Pettinari, C. (2007). The different supramolecular arrangements of the triangular [Cu<sub>3</sub> (μ<sub>3</sub>-OH)(μ<sub>3</sub>-pz)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> SBUs. Synthesis of a porous coordination polymer with permanent hexagonal channels. *Crystal growth & design*, 7, 676–685. <https://doi.org/10.1021/cg060501h>
- [26] Massignani, S., Scatena, R., Lanza, A., Monari, M., Condello, F., Nestola, F., Pandolfo, L. (2017). Coordination polymers from mild condition reactions of copper (II) carboxylates with pyrazole (Hpz). Influence of carboxylate basicity on the self-assembly of the [Cu<sub>3</sub> (μ<sub>3</sub>-OH)(μ<sub>3</sub>-pz)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> secondary building unit. *Inorganica Chimica Acta*, 455, 618–626. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2016.05.009>
- [27] Ahmed, B. M., Mezei, G. (2016). From ordinary to extraordinary: Insights into the formation mechanism and pH-dependent assembly/disassembly of nanojars. *Inorganic Chemistry*, 55(15), 7717–7728. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01172>
- [28] Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
- [29] Dolomanov, O. V., Bourhis, L. J., Gildea, R. J., Howard, J. A., Puschmann, H. (2009). OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of applied crystallography*, 42(2), 339–341. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
- [30] Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Crystallogr., Sect. C. Struct. Chem.*, 71, 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
- [31] Addison, A. W., Rao, T. N., Reedijk, J., van Rijn, J., Verschoor, G. C. (1984). Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper (II) compounds containing nitrogen–sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua [1, 7-bis (N-methylbenzimidazol-2'-yl)-2, 6-dithiaheptane] copper (II) perchlorate. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (7), 1349–1356. <https://doi.org/10.1039/dt9840001349>
- [32] Llunell, M., Casanova, D., Cirera, J., Alemany, P., Alvarez, S. (2013). *SHAPE, version 2.1*. Universitat de Barcelona, Barcelona, Spain, 2103.
- [33] Spackman, P. R., Turner, M. J., McKinnon, J. J., Wolff, S. K., Grimwood, D. J., Jayatilaka, D., Spackman, M. A. (2021). It CrystalExplorer: A Program for Hirshfeld Surface Analysis, Visualization and Quantitative Analysis of Molecular Crystals. *Journal of Applied Crystallography*, 54(3), 1006–1011. <https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>