

Ю.М.Давиденко, С.Діхерт, С.О.Демешко, Ф.Майєр, В.О.Павленко, І.О.Фрицький

## СИНТЕЗ, БУДОВА ТА МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ КООРДИНАЦІЙНОГО ПОЛІМЕРУ МІДІ(II) З 1H-ПІРАЗОЛОМ

Встановлено, що при електрохімічному розчиненні нульвалентної міді в диметилформамідному розчині 1H-піразолу (PZ) утворюється координаційний полімер  $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$  азаметалокраунової будови на основі інвертованих тримідних фрагментів  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\kappa_2\text{-PZ})_3]^{2+}$ , про що свідчать дані рентгеноструктурного аналізу. Вимірювання магнітної сприйнятливості отриманого комплексу вище 95 К показали наявність ізотропного антиферомагнітного обміну з  $J = -117 \text{ cm}^{-1}$  ( $\hat{H} = -2JS_i \cdot S_j$ ), при пониженні температури спостерігається значний вплив антисиметричного обміну і міжмолекулярної антиферомагнітної взаємодії.

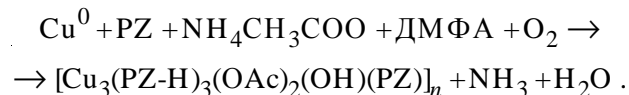
*ВСТУП.* В останні роки піразоли привертають значну увагу у зв'язку із своєю здатністю виступати містковими лігандами та утворювати поліядерні сполуки із специфічною молекулярною будовою і оригінальними властивостями [1—5]. Окрім того, в останні роки координаційні сполуки на основі піразолів знайшли широке використання в молекулярному магнетизмі, оскільки виявляють цікаві магнітні властивості [6—10]; у супрамолекулярній хімії — як конструкційні блоки для одержання поліядерних сполук та координаційних полімерів [11, 12]. При цьому одночасне застосування додаткових місткових лігандів може призводити до утворення сполук з більш складною топологією [13—16]. Координаційні сполуки на основі піразолів можуть слугувати прекурсорами для отримання ефективних електрокаталізаторів, створення паливних елементів, хімічних джерел струму та електрохімічних сенсорів [17].

Слід зазначити, що всі повідомлені до цього часу високоядерні комплекси на основі піразолів були отримані в результаті традиційного синтезу виходячи із солей металів. В останні роки продемонстровано великий потенціал методу окисного розчинення металу для отримання поліядерних сполук [18], тому розробка цих методів є досить перспективною задачею для отримання високоядерних піразоловмісних сполук, координаційних полімерів та дискретних супрамолекулярних архітектур з метою одержання нових функціональних матеріалів.

*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.* У ході наших досліджень взаємодії нуль-

валентної міді з піразольними лігандами у неводних розчинах при застосуванні електрохімічного методу синтезу нам вдалося отримати координаційний полімер  $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$  (PZ — 1H-піразол) азаметалокраунової будови та дослідити його магнітні властивості. Слід відмітити, що хоча структура отриманого комплексу є відомою і повідомлялася раніше [19], авторами зазначеної роботи не було проведено детальної характеристики сполуки з урахуванням її азаметалокраунової будови, а відтак, і повного магнетохімічного дослідження та аналізу даних із зазначенням особливостей будови сполуки. Також слід відмітити, що нами сполука була отримана альтернативним (електрохімічним) методом синтезу, що дозволило наблизитися до пояснення механізму формування досить розповсюдженого класу сполук азаметалокраунової будови [20], до якого входить і отримана нами та авторами роботи [19] сполука.

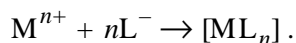
Реакція, що приводить до утворення зазначеного комплексу, може бути представлена наступною схемою:



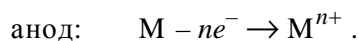
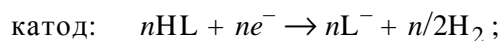
Сполука  $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$  була синтезована електрохімічним способом, суть якого полягає в анодному розчиненні пластинки металічної міді у неводному розчиннику (диметилформамід (ДМФА)) за присутності ліганду (1H-піразол) та солі амонію ( $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ), де катодом слугували пластинки з неіржавіючої сталі.

Вибір ДМФА як розчинника обумовлений тим, що він сприяє перебігу анодних реакцій, є стійким до відновлення і здатний лише незначною мірою реагувати з аніонами. В умовах електрохімічного синтезу для досягнення більшої електропровідності використовують фоновий електроліт. В нашому випадку застосовували ацетат амонію, який водночас входить до складу вихідних реагентів, адже завдяки наявності катіону амонію збільшується швидкість депротонації ліганду (що неодноразово було відмічено в ході наших досліджень), а карбоксильна група сприяє формуванню багатоядерних сполук із супрамолекулярною будовою.

У ході процесу електрохімічного синтезу йони міді, що виникають при анодному розчиненні, зв'язуються з аніонами 1*H*-піразолу з утворенням зв'язків Cu–N:



У свою чергу депротонація ліганду 1*H*-піразолу при електросинтезі значно підвищується і заміщення протону NH-групи на метал відбувається досить легко. При цьому процеси, що відбуваються на електродах, можна представити наступними схемами:



Синтез сполуки  $[Cu_3(PZ-H)_3(OAc)_2(OH)(PZ)]_n$  проводили в плоскодонному циліндричному реакторі на 50 мл. У реактор вносили ацетат амонію (0.79 г, 0.01 моль), 1*H*-піразол (0.68 г, 0.01 моль), приливали ДМФА у кількості 15 мл. У розчин занурювали катод із неіржавіючої сталі (пластина 1×5 см) та мідний анод (площа зануреної у розчин частини за масою відповідала 0.64 г, 0.01 моль). Відстань між електродами становила 2.5 см. Напруга між електродами 4 В. Електроліз продовжували до повного розчинення мідної пластинки в розчині (17 діб). У результаті синтезу було отримано темно-синій розчин, який залишали на повільну кристалізацію за кімнатної температури при вільному доступі повітря. Придатні для рентгеноструктурного аналізу сині кристали було одержано через 7 діб. Вихід 0.448 г (70 %). Розраховано, %: С 32.27, Н 3.36, N 18.82.  $C_{16}H_{20}Cu_3N_8O_5$ . Знайдено, %: С 32.25, Н 3.35, N 18.80.

Аналіз на вміст вуглецю, азоту та водню про-

водили з використанням аналізатора Perkin–Elmer 2400 CHN, на вміст міді визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Електронні спектри дифузного відбиття (ЕСДВ) полікристалічних зразків в УФ та видимому діапазоні були записані на спектрометрі Varian 5000. Інтенсивність вимірювали відносно MgO. Електронні спектри поглинання (ЕСП) диметилформамідного розчину синтезованої сполуки отримували за допомогою приладу Varian Cary 50 в діапазоні 200–1000 нм при температурі 293 К. ІЧ-спектри записували на Фур'є ІЧ-спектрометрі Perkin–Elmer BX в області 400–4000  $cm^{-1}$  із використанням таблеток KBr.

Магнітну сприйнятливості вимірювали в інтервалі температур 2–295 К на автоматичному магнетометрі Quantum-Design MPMS-5 SQUID при напруженості зовнішнього поля 0.2 та 0.5 Тл. Перед вимірюванням зразок ретельно розтирали у порошок, після чого вміщували у пластикову капсулу. При перерахунку масових на молекулярні сприйнятливості зроблено поправки на діамagnetизм (константи Паскаля [21]) та температурно-незалежний парамагнетизм іонів 3*d*-металів [21], також урахувалися сприйнятливості капсули та утримувача зразка.

Рентгеноструктурний аналіз проводили на автоматичному дифрактометрі Карра CCD AD4 методом  $\Psi$ -сканування на  $MoK_{\alpha}$ -випромінюванні. Структура була розшифрована прямим методом з використанням програми SHELXS-97 [22] та уточнена в повноматричному варіанті в анізотропному режимі для неводневих атомів за допомогою програми SHELXL-97 [23]. Атоми водню визначено об'єктивно за результатами диференційних Фур'є-синтезів, їх позиційні та ізотропні термічні параметри враховувалися на подальших стадіях уточнення кристалічної структури комплексу.

Методом РСТА встановлено, що сполука  $[Cu_3(PZ-H)_3(OAc)_2(OH)(PZ)]_n$  має полімерну будову. Структурними блоками комплексу виступають азаметалокраунові (azaMC) фрагменти  $[Cu_3(\mu_3-OH)(\kappa_2-PZ)_3]^{2+}$ , які асиметрично зв'язуються в зигзагоподібний полімерний ланцюг вздовж осі *у* за допомогою бідентатно-містково 2-*син-анти* (до одного атома кисню докоординовані два атоми металу з різним просторовим розташуванням по відношенню до атомів кисню ацетатної групи) та тридентатно-містково

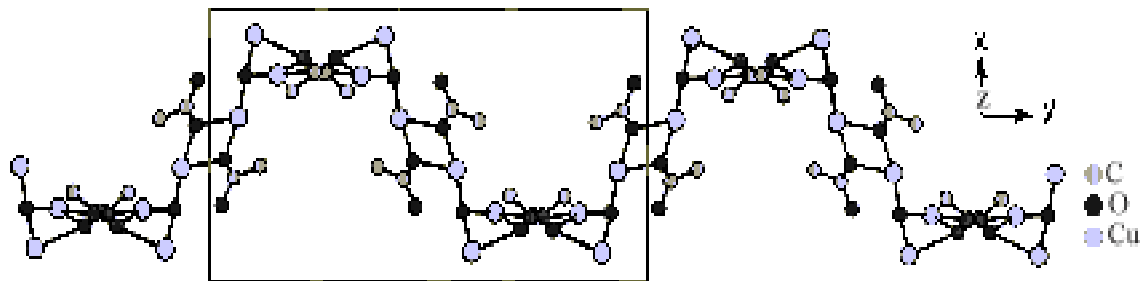


Рис. 1. Інтеграція тримерних фрагментів  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\kappa_2\text{-PZ})_3]^{2+}$  комплексу  $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$  у зигзагоподібний полімерний ланцюг вздовж осі  $y$  ( $i$ :  $1-x, 1-y, 1-z$ ;  $ii$ :  $x, -y+1/2, z-1/2$ ).

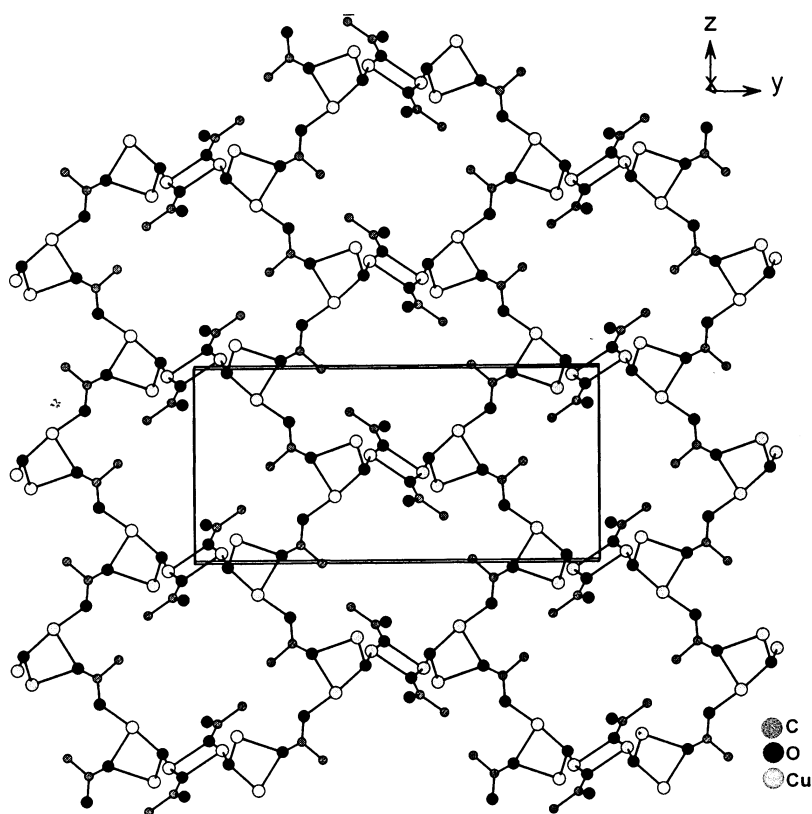


Рис. 2. Формування 2D каркасу в структурі  $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$  за рахунок поєднання зигзагоподібних полімерних ланцюгів ацетатними містками ( $i$ :  $1-x, 1-y, 1-z$ ;  $ii$ :  $x, -y+1/2, z-1/2$ ).

*анти-3-син-анти* (до одного атома кисню приєднаний один атом металу з конформацією зв'язку  $\text{Me-O}$  *анти*, до іншого — два, з конформацією зв'язків  $\text{Me-O}$  *син-анти*) координуваних ацетатних груп (рис. 1). Останні, в свою чергу, забезпечують подальшу інтеграцію зигзагоподібних полімерних ланцюгів у двовимірну сітку (рис. 2).

Кожен фрагмент  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\kappa_2\text{-PZ})_3]^{2+}$  яв-

ляє собою дев'ятичленний 9-azaMC-3 цикл  $\text{Cu}_3\text{N}_6$ , в якому атоми міді (II) послідовно зв'язані бідентатно-містково координуваними молекулами 1*H*-піразолу, формуючи площину  $\text{Cu1-Cu2-Cu3}$  (рис. 3). Додаткове зв'язування трьох атомів міді в тримірний кластер забезпечується тридентатно-містково координуваною гідроксогрупою. Величина виходу атома кисню  $\mu_3\text{-OH}$  групи з середньоквадратичної площини, визначеної трьома йонами міді, становить 0.567 Å. У площині розміщення циклу  $\text{Cu}_3\text{N}_6$  можна помітити вихід одного піразольного кільця ( $\text{N4-N3}$ ) з площини в бік  $\mu_3\text{-OH}$  групи, в той час як інші два ( $\text{N1-N2}$  та  $\text{N5-N6}$ ) чітко розміщені в її межах.

Геометрія координаційного поліедру для всіх атомів міді характеризується як квадратна піраміда. Так, в екваторіальній площині атома  $\text{Cu1}$  знаходяться два атоми нітрогену від бідентатно-містково координованого 1*H*-піразолу ( $\text{Cu1-N1}$  1.954(6) Å,  $\text{Cu1-N6}$  1.957(5) Å) та два атоми кисню: один від  $\mu_3\text{-OH}$  групи ( $\text{Cu1-O1}$  1.953(5) Å), інший від бідентатно-містково 2-*син-анти* координованої ацетатної групи ( $\text{Cu1-O2}$  1.969(4) Å).

Аналогічно координований ацетатний аніон, що умовно належить іншому тримерному циклу  $\text{Cu1}^i\text{-Cu2}^i\text{-Cu3}^i$ , забезпечує завдяки координації атома кисню  $\text{O2}^i$  аксильну позицію піраміди атома  $\text{Cu1}$  ( $\text{Cu1-O2}^i$  2.354(3) Å). Таким чином, дві асиметрично координовані ацетатні

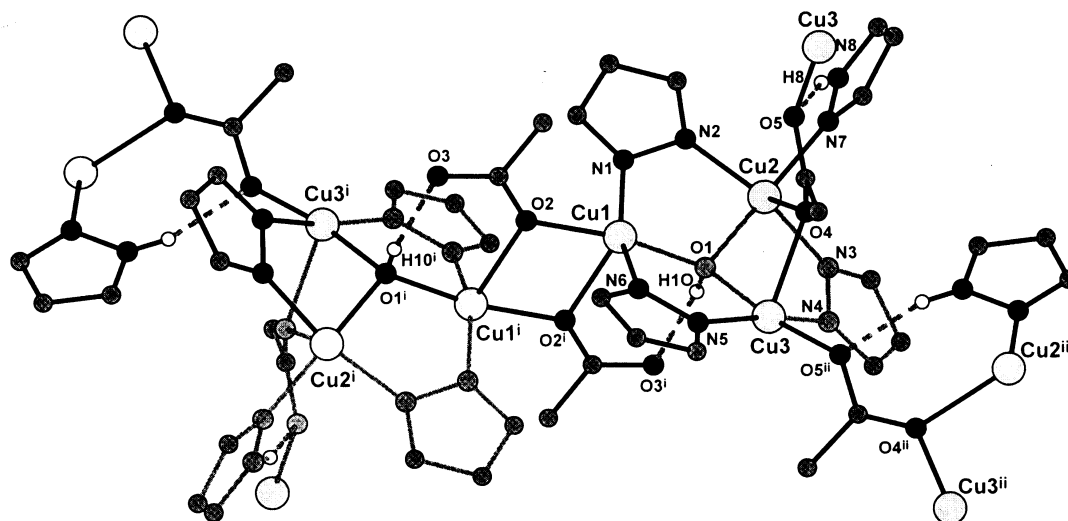


Рис. 3. Будова триядерних фрагментів  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\kappa_2\text{-PZ})_3]^{2+}$  комплексу  $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$  (i: 1-x, 1-y, 1-z; ii: x, -y+1/2, z-1/2).

групи (одна за допомогою атома кисню O2, інша — O2<sup>i</sup>) забезпечують подвійне поєднання двох атомів міді Cu1 та Cu1<sup>i</sup>, що належать двом різним тримідним циклам. Кожна бідентатно-містково 2-син-анти координувана ацетатна група за допомогою атома кисню (O3 чи O3<sup>i</sup>), що не задіяний у зв'язуванні металів між тримідними циклами, бере участь в утворенні водневого зв'язку з атомом гідрогену  $\mu_3\text{-OH}$  групи (O1<sup>i</sup>-H10<sup>i</sup>...O3 1.915(17) Å). Водневий зв'язок даного типу утворює шестичленний цикл з атомів міді, кисню, гідрогену та вуглецю.

Аксіальні позиції квадратних пірамід атомів Cu2 і Cu3 забезпечує зв'язками (Cu2-O4 2.474(4) Å, Cu3-O4 2.266(4) Å) тридентатно-містково анти-3-син-анти координувана ацетатна група. В екваторіальній площині атома Cu2 знаходяться два атоми нітрогену від бідентатно-містково координованого 1H-піразолу (Cu2-N2 1.956(5) Å, Cu2-N3 1.960(6) Å), один атом нітрогену від монодентатно координованого ліганду (Cu2-N7 1.992(6) Å) та атом кисню від  $\mu_3\text{-OH}$  групи (Cu2-O1 1.984(6) Å). Екваторіальна площина атома Cu3 зайнята двома нітрогенами від бідентатно-містково координованого 1H-піразолу (Cu3-N4 1.967(4) Å, Cu3-N5 1.957(4) Å) та двома киснями: один від  $\mu_3\text{-OH}$  групи (Cu3-O1 1.981(3) Å), інший від тридентатно-містково анти-3-син-анти координованої ацетатної групи (Cu3-O5<sup>i</sup> 1.966(3) Å), яка формально належить іншому тримідному фрагменту.

У сполуці тридентатно-містково анти-3-син-анти координувана ацетатна група одним атомом кисню (O4) поєднує два атоми міді Cu2 і Cu3 одного тримідного циклу, а іншим (O5) — зв'язує тримідні цикли між собою та бере участь в утворенні водневого зв'язку з атомом гідрогену від протонованої монодентатно координованої до атома міді Cu2 молекули ліганду (N8-H8...O5 1.973(5) Å). Водневий зв'язок даного типу утворює семичленний цикл з атомів міді, кисню, нітрогену, гідрогену та вуглецю.

Основні довжини зв'язків та валентні кути в структурі  $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$  наведені в таблиці.

Міжметальні відстані в тримідних кластерах становлять Cu1...Cu2 3.328(8) Å, Cu2...Cu3 3.083(8) Å, Cu1...Cu3 3.376(8) Å. Зв'язки Cu...Cu між тримідними циклами дорівнюють 3–6 Å.

Як зазначалося вище, незважаючи на той факт, що структура  $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$  була відома раніше [19], криомагнетохімічне дослідження цієї сполуки не проводили. В роботі [19] повідомляли лише значення магнітного моменту даної сполуки (2.156 М.Б.), отримане при кімнатній температурі.

Інтерес до вивчення магнітних властивостей піразолів зумовлений як можливістю поєднання парамагнітних катіонів d-металів (Mn(II), Co(II), Ni(II), Fe(II), Cu(II)) на відносно коротких відстанях у різноманітні оліго- та поліядерні ан-

**Основні довжини зв'язків та величини кутів у структурі  $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$  \***

Зв'язок	Довжина зв'язку, Å	Зв'язок	Величина кута, °
Cu(1)–O(1)	1.953(3)	O(1)–Cu(1)–N(1)	89.10(15)
Cu(1)–N(1)	1.955(4)	O(1)–Cu(1)–N(6)	89.39(14)
Cu(1)–N(6)	1.956(4)	N(1)–Cu(1)–N(6)	156.72(17)
Cu(1)–O(2)	1.969(3)	O(1)–Cu(1)–O(2)	168.19(13)
Cu(1)–O(2) <sup>i</sup>	2.354(3)	N(1)–Cu(1)–O(2)	93.93(15)
Cu(2)–N(2)	1.956(4)	N(6)–Cu(1)–O(2)	92.26(15)
Cu(2)–N(3)	1.960(4)	O(1)–Cu(1)–O(2) <sup>i</sup>	88.45(11)
Cu(2)–O(1)	1.983(3)	N(1)–Cu(1)–O(2) <sup>i</sup>	105.49(15)
Cu(2)–N(7)	1.991(4)	N(6)–Cu(1)–O(2) <sup>i</sup>	97.69(15)
Cu(2)–O(4)	2.474(4)	O(2)–Cu(1)–O(2) <sup>i</sup>	79.74(12)
Cu(3)–N(5)	1.956(4)	N(2)–Cu(2)–N(3)	158.70(17)
Cu(3)–O(5) <sup>ii</sup>	1.966(3)	N(2)–Cu(2)–O(1)	89.08(14)
Cu(3)–N(4)	1.967(4)	N(3)–Cu(2)–O(1)	87.22(14)
Cu(3)–O(1)	1.981(3)	N(2)–Cu(2)–N(7)	91.98(16)
Cu(3)–O(4)	2.266(3)	N(3)–Cu(2)–N(7)	97.17(16)
		O(1)–Cu(2)–N(7)	164.41(15)
Cu(1)–Cu(2)	3.3288(8)	N(5)–Cu(3)–O(5) <sup>ii</sup>	94.48(15)
Cu(1)–Cu(3)	3.3766(8)	N(5)–Cu(3)–N(4)	169.01(17)
Cu(2)–Cu(3)	3.0834(8)	O(5) <sup>ii</sup> –Cu(3)–N(4)	91.00(15)
Cu(1)–Cu(1) <sup>i</sup>	3.3276(12)	N(5)–Cu(3)–O(1)	89.56(14)
Cu(3)–Cu(3) <sup>ii</sup>	6.1553(8)	O(5) <sup>ii</sup> –Cu(3)–O(1)	172.08(14)
		N(4)–Cu(3)–O(1)	86.19(14)
O(1)–H(10)••O(3) <sup>i</sup>	2.662(5)	N(5)–Cu(3)–O(4)	99.69(15)
N(8)–H(8N)••O(5)	2.813(5)	O(5) <sup>ii</sup> –Cu(3)–O(4)	91.68(13)
∠O(1)–H(10)••O(3) <sup>i</sup>	155.8(15)	N(4)–Cu(3)–O(4)	89.64(14)
∠N(8)–H(8N)••O(5)	164.9(15)	O(1)–Cu(3)–O(4)	80.90(12)

\* *i* — Операція симетрії для генерування еквівалентних атомів: (*i*: 1–*x*, 1–*y*, 1–*z*; *ii*: *x*, –*y*+1/2, *z*–1/2).

самблі, а також властивостями самого піразольного циклу (виступає в ролі ефективного містка –N–N–, який сприяє опосередкуванню обмінних взаємодій між зв'язаними ним металами).

У зв'язку з тим, що  $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$  за своєю будовою є полімером, який побудований з інвертованих  $\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3$  азаметалокраунових фрагментів, цікаво було дослідити криомагнетохімічну поведінку отриманого комплексу, оскільки такі дані є цінними в плані їх порівняння з магнітними властивостями ін-

ших нещодавно опублікованих комплексів на основі таких фрагментів та з'ясувати неоднозначні причини виникнення розбіжностей між експериментально виміряними та теоретично розрахованими даними.

Вивчення магнітної сприйнятливості комплексу  $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$  проводили в температурному діапазоні 2.0—295 К. Температурна залежність  $\chi_M T$  розрахована для одного триядерного фрагменту полімерного комплексу  $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$ . Його магнітна поведінка продемонстрована на рис. 4 у вигляді графіку залежності  $\chi_M T$  від *T*. При кімнатній температурі добуток  $\chi_M T$  рівний  $0.78 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ , що значно нижче за очікувану величину для трьох неспарених електронів Cu(II) (*S* = 1/2) (розрахований  $\chi_M T = 1.18 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  для *g* = 2.05), та поступово зменшується при охолодженні (досить інтенсивно при високих температурах і більш плавно — в діапазоні 100—50 К) і при 2 К досягає величини  $0.35 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Магнітна поведінка  $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$  у діапазоні високих температур свідчить про антиферромагнітний обмін для триядерних  $\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-PZ})_3$  фрагментів комплексу. У випадку лише ізотропно обміну при низьких температурах величина  $\chi_M T$  повинна дорівнювати  $0.39 \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{моль}^{-1}$  для одного неспареного електрона триядерного фрагменту (*g* = 2.07).

Така розбіжність спостерігається в багатьох магнетохімічних дослідженнях  $[\text{Cu}_3-$

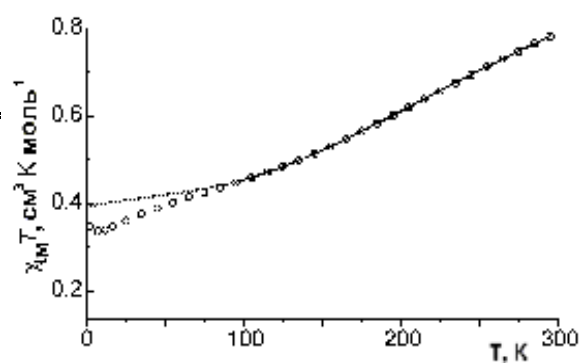


Рис. 4. Графік залежності  $\chi_M T$  від *T* для комплексу  $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$ . Експериментальні точки позначені кружечками, розраховані величини представлені пунктирною лінією.

$(\mu_3\text{-O/OH})^{4+/5+}$  комплексів [7, 24—27] та походить від внутрішньомолекулярного антисиметричного обміну між двома виродженими  $S = 1/2$  станами [28].

Для визначення величини ізотропної обмінної взаємодії експериментальні дані комплексу  $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$  було апроксимовано в діапазоні 295—95 К [29], з урахуванням Зеемановського розщеплення, базуючись на гамільтоніані Гейзенберга–Дірака–Ван-Флека:

$$\hat{H} = -2J \left( \hat{S}_1 \hat{S}_2 + \hat{S}_1 \hat{S}_3 + \hat{S}_2 \hat{S}_3 \right) + g \mu_B B \sum_{i=1}^3 \hat{S}_{zi},$$

де  $J$  — внутрішньомолекулярний обмін між йонами міді. Параметр  $TIP$  (температурно незалежний парамагнетизм) був включений у відповідності з  $\chi_{\text{calc}} = \chi + TIP$ . Теоретична крива найліпше наближається до експериментальної за наступних значень параметрів:  $g = 2.05$ ,  $J = -117 \text{ см}^{-1}$ ,  $TIP = 500 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Отже, вимірювання магнітної сприйнятливості комплексу  $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$  вище 95 К показали наявність ізотропного антиферромагнітного обміну з  $J = -117 \text{ см}^{-1}$  ( $\hat{H} = -2JS_i S_j$ ), при пониженні температури спостерігається значний вплив антисиметричного обміну і міжмолекулярної антиферромагнітної взаємодії.

У роботі [30] досліджено вплив місткових лігандів з  $\mu_3\text{-O}$  фрагментами на величину константи антиферромагнітного обміну між трьома  $\text{Cu(II)}$  магнітними центрами і знайдено лінійну залежність між константою обмінної взаємодії  $J$  та відстанню  $\mu_3\text{-O}$  ліганду від  $\text{Cu}_3$  трикутного тримітного центру. Для інвертованих дев'ятичленних 9-азаМС-3 циклів  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\kappa_2\text{-PZ})_3]^{2+}$ , з яких побудована отримана сполука, ця відстань становить 0.567 Å, а величина  $J_1 = -117 \text{ см}^{-1}$ . Порівняння даних магнітних вимірювань сполуки  $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$  з іншими нещодавно опублікованими комплексами з інвертованими  $\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\mu\text{-pz})_3$  [31—32] показали, що отриманий нами результат лежить у верхньому діапазоні повідомлених значень  $J$  від  $-67$  до  $-141 \text{ см}^{-1}$ .

**РЕЗЮМЕ.** Установлено, що при взаємодії металічної міді з 1*H*-піразолом в диметилформамидном розстворі в умовах електрохімічного синтезу утворюється координаційний полімер

$[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$  по типу азаметаллокраунов, в основі якого лежать інвертовані фрагменти  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\kappa_2\text{-PZ})_3]^{2+}$ , о чому свідчать дані рентгеноструктурного аналізу. Вимірювання магнітної восприимчивості отриманого комплексу показали наявність ізотропного антиферромагнітного обміну з  $J = -117 \text{ см}^{-1}$  ( $\hat{H} = -2JS_i S_j$ ) вище 95 К, при пониженні температури спостерігається значне вплив антисиметричного обміну і міжмолекулярного антиферромагнітного взаємодія.

**SUMMARY.** Reaction of copper metal with 1*H*-pyrazole in dimethylformamid solution by electrochemical synthesis formed copper (II) coordination polymer  $[\text{Cu}_3(\text{PZ-H})_3(\text{OAc})_2(\text{OH})(\text{PZ})]_n$  azametallacrown structural types based on inverted fragments  $[\text{Cu}_3(\mu_3\text{-OH})(\kappa_2\text{-PZ})_3]^{2+}$ , which is evident from the complete X-ray analysis. According to cryomagnetochemical measurements results the magnetic susceptibility of the complex above 95 K showed isotropic antiferromagnetic exchange with  $J = -117 \text{ см}^{-1}$  ( $\hat{H} = -2JS_i S_j$ ) and at low temperatures there is a significant impact antisymmetric exchange and intermolecular antiferromagnetic interactions.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Mezei G., Zaleski C.M., Pecoraro V.L. // Chem. Rev. -2007. -**107**, №11. -P. 4933—5003.
2. Ferrer S., Lloret F., Bertomeu I. et al. // Inorg. Chem. -2002. -**41**, № 22. -P. 5821—5830.
3. Malinkin S.O., Moroz Y.S., Penkova L. et al. // Polyhedron. -2012. -**37**, № 1. -P. 77—84.
4. Penkova L., Demeshko S., Pavlenko V.A. et al. // Inorg. Chim. Acta. -2010. -**363**, № 12. -P. 3036—3040.
5. Casarin M., Corvaja C., Di Nicola C. et al. // Inorg. Chem. -2005. -**44**, № 18. -P. 6265—6276.
6. Boca R., Dlhán L., Mezei G. et al. // Ibid. -2003. -**42**, № 19. -P. 5801—5803.
7. Angaridis P.A., Baran P., Boca R. et al. // Ibid. -2002. -**41**, № 8. -P. 2219—2228.
8. Hulsbergen F.B., Tenhoedt R.W.M., Verschoor G.C. et al. // J.Chem.Soc., Dalton Trans. -1983. -P. 539—545.
9. Liu X.M., De Miranda M.P., McInnes E.J. L. et al. // Dalton Trans. -2004. -P. 59—64.
10. Kramer R. // Coord. Chem. Rev. -1999. -**182**. -P. 243.
11. Kramer R., Fritsky I.O., Pritzkow H., Kowbasyuk L.A. // J. Chem. Sos., Dalton Trans. -2002. -№ 7. -P. 1307—1314.
12. Seredyuk M., Haukka M., Fritsky I.O. et al. // Dalton Trans. -2007. -P. 3183—3194.
13. Halcrow M.A. // Angew. Chem., Int. Ed. -2001. -**40**. -P. 346—349.
14. Jain S.L., Bhattacharyya P., Milton H.L. et al. // Dalton Trans. -2004. -P. 862—871.
15. Скопенко В.В., Лампека Р.Д., Фрицький І.О. // Докл.

- АН СССР. -1990. -**312**, № 1. -С. 123—128.
16. *Fritsky I.O., Lampeka R.D., Kravtsov V.Kh., Simonov Yu.A.* // Acta. Cryst. -1993. -№ 6. -P. 1041—1044.
17. *Пирский Ю.К., Давиденко Ю.М., Ткаченко А.В. и др.* // Укр. хим. журн. -2011. -**77**, № 11—12. -С. 50—53.
18. *Скопенко В.В., Гарновский А.Д., Козозей В.Н.* Прямой синтез координационных соединений. - Киев: Вентури, 1997.
19. *Casarin M., Corvaja C., Nicola C. et al.* // Inorg. Chem. -2004. -**43**, № 19. -P. 5865—5876.
20. *Давиденко Ю., Павленко В., Фрицький І., Іскендеров І.* // Вісн. Київ. націон. ун-ту ім. Тараса Шевченка. Сер. Хімія. -2010. -**48**. -С. 9—11.
21. *Kahn O.* Molecular Magnetism. -New York: VCH, 1994.-P. 403.
22. *Sheldrick G.M.* SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution. -University of Gottingen, Germany, 1997.
23. *Sheldrick G.M.* SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement. -University of Gottingen, Germany, 1997.
24. *Sakai K., Yamada Y., Tsubomura T. et al.* // Inorg. Chem. -1996. -**35**, № 2. -P. 542—544.
25. *Mezei G., Raptis R.G.* // Inorg. Chim. Acta. -2004. -**357**, № 11. -P. 3279—3288.
26. *Nicola C., Karabach Y.Y., Kirillov A.M. et al.* // Inorg. Chem. -2007. -**46**, № 1. -P. 221—230.
27. *Pinero D., Baran P., Boca R. et al.* // Ibid. -2007. -**46**. -P. 10981—10989.
28. *Boca R., Herchel R.* // Coord.Chem.Rev. -2010. -**254**. -P. 2973—3025.
29. *Azuah R.T., Kneller L.R., Qiu Y.M. et al.* // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. -2009. -**114**. -P. 341—358.
30. *Escuer A., Vlahopoulou G., Perlepes S. P. et al.* // Inorg.Chem. -2011. -**50**. -P. 2468—2478.
31. *Zhou Q.-J., Liu Y.-Z., Wang R.-L. et al.* // J.Coord.Chem. -2009. -**62**. -P. 311—318.
32. *Zheng L.-L., Leng J.-D., Zheng S.-L. et al.* // Cryst Eng Comm. -2008.-**10**. -P. 1467—1473.

Київський національний університет  
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 06.02.2013