

CHAPTER «CHEMICAL SCIENCES»

COPPER COORDINATION COMPOUNDS BASED ON PYRIDYL-1,2,4-TRIAZOLES: STRUCTURE, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ КУПРУМУ НА ОСНОВІ ПІРИДИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛІВ: БУДОВА, ХАРАКТЕРИСТИКА ТА ЗАСТОСУВАННЯ

Ilona Raspertova¹
Rostyslav Lampeka²

DOI: <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-355-2-13>

Abstract. The functional properties of copper complexes strongly depend on the coordination environment of the central atom. There are many works devoted to the study of the properties of N,N-donor ligands. The substituted dipyridyls and phenanthrolines have become widely used. The disadvantage of these ligand systems is the difficulty of the synthesis of functionalized derivatives. Thus, they were replaced by pyridyl-azoles. A special place among them is occupied by pyridyl-1,2,4-triazoles. They have a number of advantages, in particular, the convenience of methods for the synthesis of 1,2,4-triazoles from available starting substances, the presence of four donor nitrogen atoms, existence in three tautomeric forms, the possibility of easy modification and regulation of the hydrophilic-lipophilic characteristics of these compounds. The importance of triazole ligands has grown especially noticeably in recent years due to the intensive development of molecular magnetism, bioinorganic modeling and crystal engineering. Polynuclear clusters based on triazolate ions occupy a significant place in bioinorganic chemistry as models for the active centers of metalloproteins. Polynuclear

¹ PhD in Chemistry, Research Associate,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ukraine

² Doctor of Sciences in Inorganic Chemistry, Professor of the Department of Inorganic Chemistry,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Ukraine

complexes of copper(II) with triazoles most often exhibit magnetic properties due to the direct dependence of intermolecular interactions on the geometry of the bridging unit $[\text{Cu}-(\text{N}=\text{N})_2-\text{Cu}]$. The phenomenon of magnetic-structural correlation for binuclear complexes of copper(II) with N-donor ligands is quite widespread and attracts attention due to the availability of compounds with predicted antiferromagnetic properties. Copper(II) coordination compounds are also widely used as catalysts in oxidation reactions. Among the large number of catalysts based on coordination compounds, only a small part helps to obtain products with high selectivity and high yield of reactions. At the same time, catalytic oxidation is a key technology for converting naturally available petroleum-based raw materials into more useful organic chemicals such as alcohols. The search for new complex compounds capable of selectively and effectively catalyzing the passage of reactions is an important task of modern coordination chemistry. Most of the reactions require high temperatures or pressure, an inert environment for their progress, which affects the cost of practical application in industry. For researchers all over the world, the biggest challenge is to carry out catalysis under moderate conditions with non-toxic reagents, which will give an impetus to making the process cheaper in industry. As of today a large number of mononuclear and polynuclear coordination compounds based on pyridyl-1,2,4-triazoles with interesting magnetic properties and a new topology have been synthesized and characterized. The purpose of this work is to analyze and systematize aspects of the coordination chemistry of pyridyl-1,2,4-triazole and the field of application of copper coordination compounds based on them.

1. Вступ

Перша згадка про 1,2,4-триазоли – ароматичні п'ятичленні гетероцикли – датується 1885 роком [1; 2]. Їх здатність зв'язувати різноманітні метали активно вивчається протягом останніх десятиріч [3–5]. Окрім монодентатного зв'язування, 1,2,4-триазольне кільце здатне утворювати місткові зв'язки з металами п'ятьма способами (рис. 1). Протоновані 1,2,4-триазоли можуть виступати як бідентатні ліганди з утворенням $\mu_{1,2}$ та $\mu_{2,4}$ зв'язків, тоді як в депротонованому стані вони можуть координувати два чи три йони металів ($\mu_{1,2}$, $\mu_{2,4}$, $\mu_{1,2,4}$ способи). Всі ці способи зв'язування відкривають простір для створення нескінченної кількості дивовижних сполук з різноманітною архітектурою.

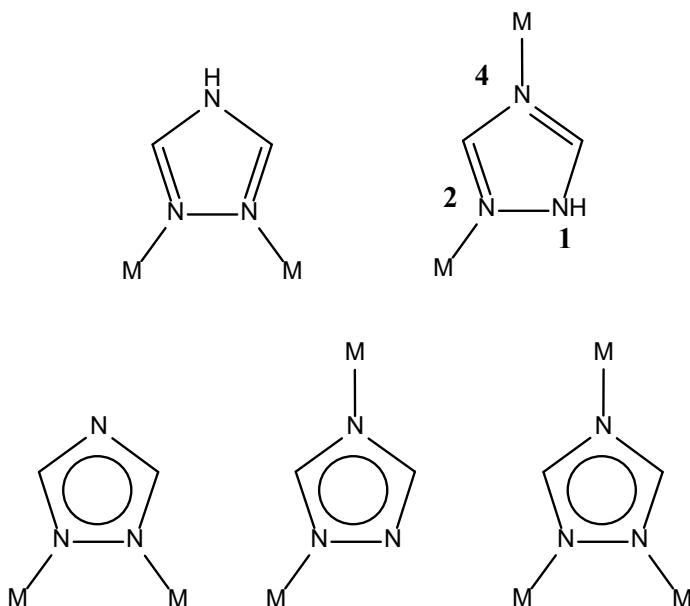


Рис. 1. Можливі способи утворення місткових зв'язків для 1,2,4-триазолів

Введення додаткових замісників, що містять атоми здатні до зв'язування металів, значно розширює коло можливих координаційних сполук. Найбільш поширеними серед заміщених триазолів є піридил-1,2,4-триазоли. Це викликано тим, що нітрогени піридилу та триазолу здатні утворювати стійкі п'ятичленні хелатні цикли. З міддю дані ліганди можуть утворювати комплекси різної ядерності. Залежно від відстані між йонами міді такі координаційні сполуки проявляють цікаві магнітні властивості.

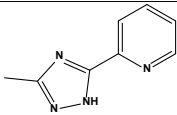
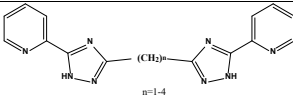
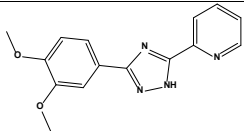
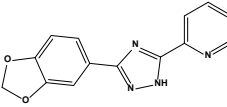
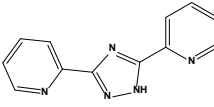
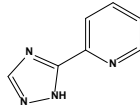
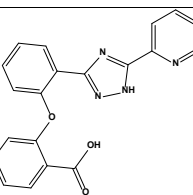
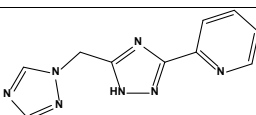
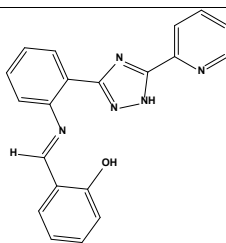
Дана робота має перед собою мету проаналізувати та систематизувати аспекти координаційної хімії піридил-1,2,4-триазолів та галузі застосування координаційних сполук міді на їх основі.

Рентгенографічні дослідження були виконані для 82 комплексних сполук міді з піридин-триазолами. Так, на сьогоднішній день опубліковано близько 30 статей в яких описано такі структури

(CSD version 5.43; March 2022). В таблиці 1 зведено дані стосовно похідних 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолів, що були використані для синтезу координаційних сполук міді (таблиця 1)

Таблиця 1

Похідні 3-(2-піридил)-1,2,4-триазолів, що були використані для синтезу координаційних сполук міді

 <p>L1</p>	 <p>L2-L5</p>	 <p>L6</p>
 <p>L7</p>	 <p>L8</p>	 <p>L9</p>
 <p>L10</p>	 <p>L11</p>	 <p>L12</p>

2. Моноядерні комплекси

В зв'язку з тим, що 1,2,4-триазоли схильні до утворення містків, існує незначна кількість моноядерних координаційних сполук міді на основі піридилтриазолів. Існує всього чотири роботи в яких повідомляється про моноядерні комплекси. Так, комплекс міді з 3-метил-5-піридин-2-іл-1,2,4-триазолом (L1) є першим селективним каталізатором в реакціях окиснення стирулу до бензальдегіду та циклогексану до

КА оливи [6]. Сполука має молекулярну будову, яка формується з нейтральних часток $[\text{CuL}_1_2]$ (рис. 2), в яких атом міді є центром інверсії. Площинна будова комплексу додатково стабілізується за рахунок внутрішньомолекулярних водневих зв'язків С-Н \cdots Н.

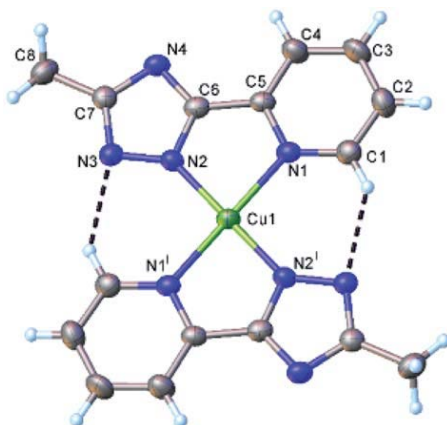


Рис. 2. Молекулярна будова комплексу $[\text{CuL}_1_2]$

В роботах Гусева та ін. [7; 8] повідомляється про біс[5-(2-піридил)-1,2,4-триазол-3-іл]-алкани. Це нові тетрадентатні ліганди в яких два бідентатних хелатуючих фрагменти зв'язані гнучким поліметиленовим ланцюжком: L2 (метилен-), L3 (етилен-), L4 (пропілен-), L5 (бутилен-). Наявність двох піридил-триазольних фрагментів збільшує кількість можливих способів координації. Різна довжина аліфатичного ланцюга впливає на спосіб координації та ядерність одержаних сполук. Наявність кислого атома водню також дозволяє варіювати склад і структуру цільових комплексів шляхом зміни кислотності середовища. На основі L2 отримано моноядерний комплекс складу $[\text{Cu}(\text{L}2)](\text{ClO}_4)_2$. На основі L3-L5 отримано моноядерні комплекси $[\text{Cu}(\text{L}3)\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{L}4)\text{Cl}]\text{Cl}\cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{L}5)\text{Cl}]\text{Cl}\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3).

В роботі [9] представлено синтез та вивчення протипухлинної активності двох груп піридилтриазольних мідних комплексів на основі L6 та L7. Було проведено структурні дослідження ряду комплексів (рис. 4). МТТ тест показав, що комплекси з 1,2-метилендіоксифеніл-заміщеним

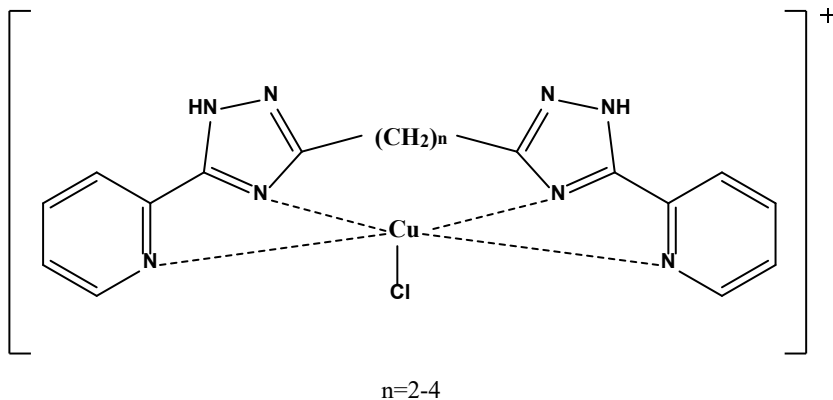


Рис. 3. Спосіб координації біс[5-(2-піридил)-1,2,4-триазол-3-іл]-алканів в моноядерних комплексах

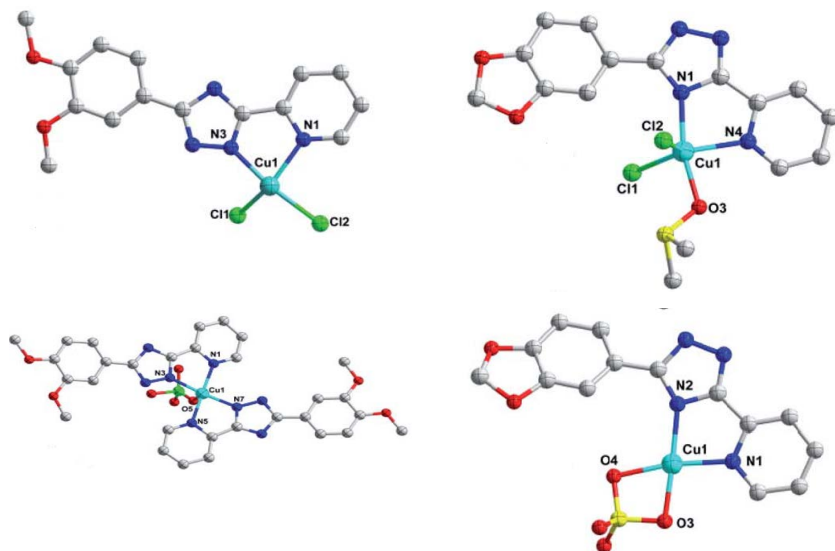


Рис. 4. Молекулярна будова комплексів на основі 1,2-диметоксифеніл- (ліворуч) та 1,2-метилendioксифеніл- (праворуч похідних піридилтриазолів

піридилтриазолом проявляють більш значну активність, ніж комплекси з 1,2-диметоксифенільним замісником щодо панелі ракових клітин людини незалежно від складу молекул розчинника чи іонних форм.

3. Біядерні комплекси

Біядерні комплекси міді(II) є зручними об'єктами для вивчення обмінних взаємодій між парамагнітними йонами. Також ці сполуки цікаві з точки зору їх вивчення в якості модельних сполук для природніх мідьвмісних ферментів. Похідні 1,2,4-триазолів при координації здатні виступати в якості як 2,4-, так і 1,2-місткових N-донорних лігандів. Вперше ряд біядерних комплексів міді з піридил-триазолами був охарактеризований Принсом у 1985 році [10]. В якості об'єкта дослідження було обрано 3,5-біс(піридин-2-іл)-1,2,4-триазол (L8). На основі даного ліганду отримано чотири біядерні комплекси складу: $\text{Cu}_2(\text{L8})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{Cu}_2(\text{L8})_2(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{Cu}_2(\text{L8})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_{2,5}$, $\text{Cu}_2(\text{L8})_2(\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3$. Всі комплекси ізоструктурні і побудовані з димерних часток $[\text{Cu}_2(\text{L8})_2]^{2+}$. Відстань мідь-мідь складає 4.085(1) Å. Кожен з атомів міді має викривлене октаедричне оточення, що формується чотирма атомами нітрогену від двох лігандів в екваторіальній площині та двома атомами кисню води та аніону в аксіальних позиціях. Ліганд депротонований та місткова функція реалізується через N1 та N2 атоми триазолу. В роботі отримано детальну інформацію про синглет-триpletне розщеплення в сполуках, магнітну сприйнятливість визначали як функцію температури. Ця пілотна робота відкрила шлях для майбутніх досліджень, що стосуватимуться споріднених лігандів, та дозволить більш детально вивчити структурно-магнітні кореляції.

Лі та співавтори присвячують ряд робіт синтезу та вивченню магнітних властивостей координаційних сполук міді(II) з найпростішим представником піридил-триазолів, а саме з 3-(піридил-2-іл)-1,2,4-триазолом (L9) [11–14]. Ними було отримано комплекси складу $[\text{Cu}(\text{L9})(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Cu}(\text{L9})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$. Варіювання аніону не суттєво впливає на будову синтезованих комплексів. Також було отримано змішанолігандний комплекс $[\text{Cu}(\text{L9})(\text{MBVA})(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, де MBVA – 2-(4-метилбензоїл) бензойна кислота. В усіх випадках піридилтриазольний ліганд виступає як тридентатний лі-

ганд з містковою функцією N1, N2. Також на основі L9 було отримано комплекс складу $[\text{Cu}_2(\text{L9-H})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [15].

В роботі [16] отримано димерний комплекс з (2-(5-(піридин-2-іл)-1,2,4,-триазол-3-іл)фенокі)бензойною кислотою. Атоми міді мають дещо викривлене октаедричне оточення. Воно формується трьома атомами нітрогену піридил-триазольного фрагменту, двома атомами кисню депротонованої бензойної кислоти та одним атомом кисню метанолу. Геометричні параметри в комплексі та спосіб координації піридил-триазольного фрагмента знаходяться у відповідності до раніше повідомлених.

Синтез та кристалічна будова біядерного комплексу міді з 2-[5-(1,2,4-триазол-1-іл)-метил-1,2,4-триазол-3-іл]піридином вивчалася в роботі [17]. Структура складається з димерних часток з відстанню мідь-мідь 4.0408(3) Å, яка узгоджується з даними для μ -триазо-

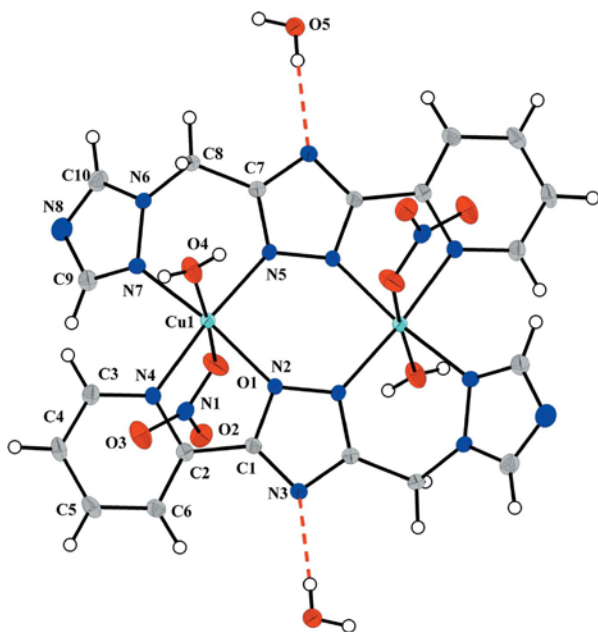


Рис. 5. Молекулярна будова $[\text{Cu}_2(\text{L11})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

ліл-місткових комплексів. Атоми міді мають викривлене октаедричне оточення та зв'язані між собою містково за допомогою центрального триазольного кільця, утворюючи майже плоске ядро Cu_2N_4 .

В попередньому розділі ми згадували про роботу [6], в якій автори вивчали каталітичні властивості мідних комплексів з 3-метил-5-піридин-2-іл-1,2,4-триазолом (L1). Разом з моноядерним комплексом також було одержано біядерний комплекс складу $[\text{Cu}_2(\text{L1})_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. На утворення того чи іншого комплексу впливає мольне співвідношення сіль металу:ліганд. Так у випадку співвідношення 1:1 утворюється біядерний комплекс, а у випадку 1:2 – моноядерний. Будова біядерного комплексу встановлювалась за допомогою РСТА (рис. 5). Кристалічна структура складається з дискретних двоядерних часток, що з'єднуються навколо центра інверсії, розташованого посередині між атомами міді. Відстань Cu-Cu дорівнює 3.976(9) Å. Кожен атом Cu(II) є п'ятикоординаним та знаходиться у дещо спотвореному квадратно-пірамідальному оточенні N_3O_2 . Як було сказано вище, в раніше описаних димерних триазольних комплексах внутрішнє ядро Cu_2N_4 має майже плоску конформацію. У випадку $[\text{Cu}_2(\text{L1})_2(\text{OAc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ утворюється неплаский шестичленний металоцикл, який має конформацію «twist-boat».

В роботі [18] в якості піридил-триазольних лігандів було використано 3-(піридин-2-іл)-5-(2-саліциліденімінофеніл)-1,2,4-триазол (L12) та 1,3-біс(5-піридин-2-іл)-1,2,4-триазол-3-іл)пропаном (L4). На їх основі було отримано біядерні комплекси міді(II) (рис. 6). Дослідження маг-

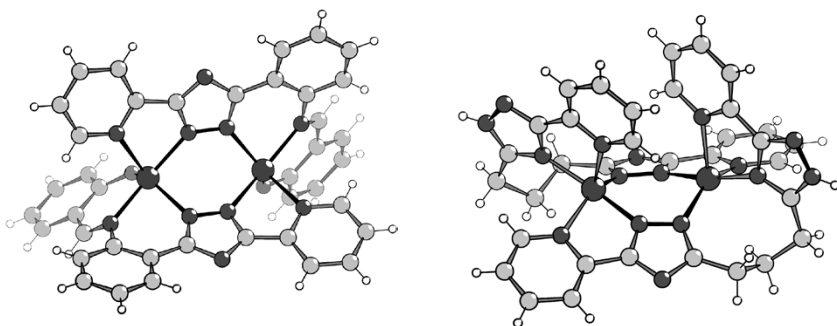


Рис. 6. Молекулярна будова $[\text{Cu}_2(\text{L12})_2] \cdot 2\text{Diox} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ліворуч) та будова комплексного аніону $[\text{Cu}_2(\text{L4})_2] \cdot 2\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (праворуч)

нітної поведінки показало, що викривлення хелатного кільця не має помітного впливу на параметри обмінної взаємодії.

Аналогічно роботі Петренко [6], в роботах Гусева [7; 8] поруч з моноядерними комплексами утворюються біядерні. Для отримання біядерних комплексів на основі ліганду з трьома метиленовими групами (L4) було використано реагенти $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{L}_4 \cdot \text{K}_2\text{Ox}$ (Ox-оксалат-аніон) у мольному співвідношенні 2:2:1. Виявилось, що оксалат-аніон за даних умов не зв'язується з йонами міді, а виступає лише як основа для депротонування ліганду. В результаті синтезу було отримано комплекс складу $[\text{Cu}_2(\mu\text{-L}_4)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 7, ліворуч). Додавання двох еквівалентів основи несуттєво впливає на склад синтезованого комп-

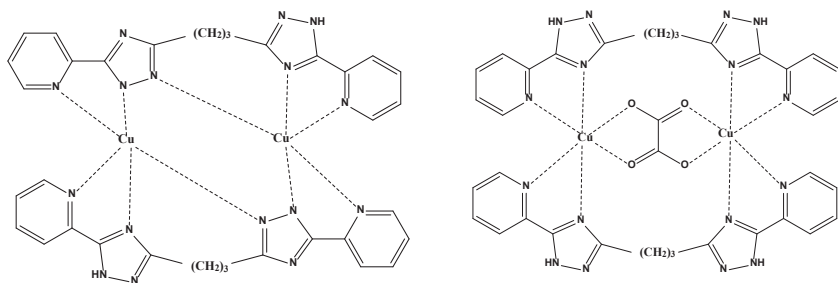


Рис. 7. Способи координації L4 в димерних комплексах

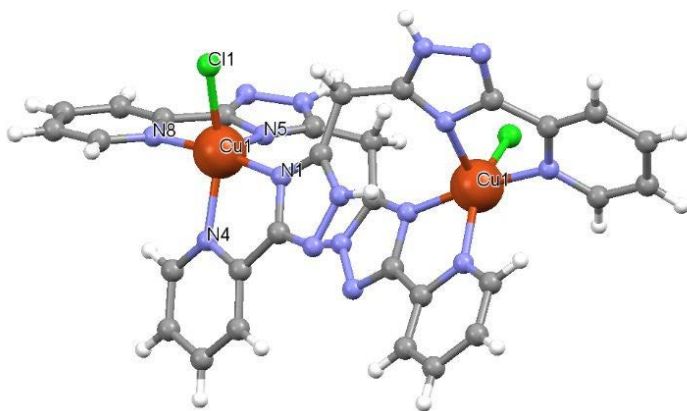


Рис. 8. Молекулярна будова комплексу $[\text{Cu}_2(\text{L}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$

лексу. При заміні оксалата калію на кислоту було отримано комплекс $[\text{Cu}_2(\mu\text{-L4})_2(\mu\text{-ox})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MeOH}$ (рис. 7, праворуч).

Комплекс $[\text{Cu}_2(\text{L2})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ отримано за реакцією між $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та L2 у мольному співвідношенні 1:1 (рис. 8). На відміну від попередніх досліджень L2 в даному випадку виступає в якості біс-бідентатного місткового ліганду з утворенням подвійної спіралі. Тобто два ліганди спіралью закручені навколо двох йонів міді. Завдяки довжині та гнучкості метиленового спейсера ліганду L2 відстань мідь-мідь дорівнює 6.083(2) Å. Було вивчено магнітні властивості даної сполуки, між атомами міді спостерігаються антиферромагнітні взаємодії.

4. Триядерні комплекси

Існує всього два триядерних комплекси міді на основі піридил-триазолів [7; 8]. Реакція між $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та L2 в лужному середовищі призводить до утворення триядерного комплексу $[\text{Cu}_3(\mu^3\text{-L2})_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (рис. 9). Одной метиленової групи недостатньо для того, щоб один ліганд огорнувся навколо йону металу. Три атоми міді розташовуються в лінію з кутом $139.32(1)^\circ$. Відстань між сусідніми атомами міді складає 4.011(3) Å, що є типовим при утворенні μ -триазольних містків.

Несподівані результати було отримано при вивченні комплексоутворення L3 з солями міді в лужному середовищі [8]. Було цікаво дослідити способи координації цього ліганду при депротонуванні.

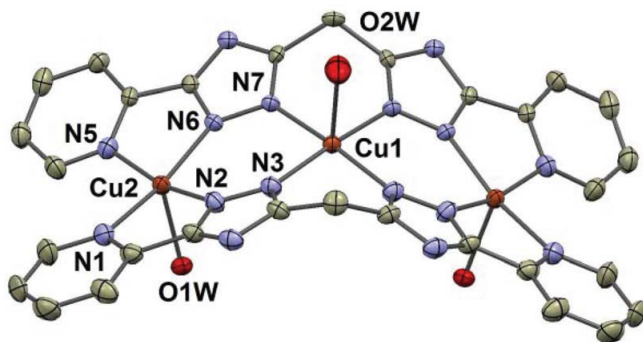


Рис. 9. Молекулярна будова комплексу $[\text{Cu}_3(\mu^3\text{-L2})_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Для досягнення поставленої задачі було використано різні солу міді ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) та різні основи (NaOH , MeONa , Et_3N). В усіх випадках утворювались суміші продуктів непридатні для ідентифікації. Але при довготривалому кип'ятінні ліганду L3 з двома еквівалентами $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в надлишку луку було отримано сполуку приблизного складу $[\text{Cu}_3(\text{OH})\text{Na}_2(\text{X})_6](\text{ClO}_4)$, де X – 3,5-біс-(піридин-2-іл)-1,2,4-триазол. Тобто за даних умов відбувається перегрупування *in situ* L3 в X. Склад сполуки встановлювали за допомогою елементного аналізу, мас-спектрометрії, термогравіметричних досліджень. Для з'ясування остаточної будови одержаного комплексу було проведено РСтА (рис. 10). Так, кристалічна решітка складається з $[\text{Cu}_3(\mu^3\text{-OH})\text{Na}_2(\text{X})_6]^+$ комплексних йонів та перхлорат-протийонів. Три катіони купруму і два катіони натрію утворюють тригонально-біпірамідальний поліедр, у якому середні відстані $\text{Cu} \cdots \text{Na}$, $\text{Cu} \cdots \text{Cu}$ і $\text{Na} \cdots \text{Na}$ становлять 4.564, 3.510 і 8.177 Å відповідно. Шість 3,5-біс-(піридин-2-іл)-1,2,4-триазолатів розташовуються навколо складного пентагетероядерного кластера. Дві $[\text{Na}(\text{X})_3]$ одиниці розміщені в апікальних

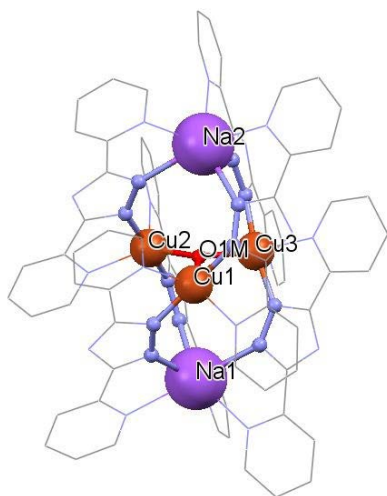


Рис. 10. Молекулярна будова комплексу $[\text{Cu}_3(\text{OH})\text{Na}_2(\text{X})_6](\text{ClO}_4)$

позиціях молекули, і вони одночасно координуються до центрального ядра $\{(\mu^3\text{-OH})\text{Cu}_3\}^{5+}$. Таким чином, ліганди координуються до одиниці Cu_3Na_2 зі спіральним розташуванням, тоді як весь кластер не має внутрішньої симетрії D_3 .

Для цього комплексу було проведено дослідження магнітної поведінки та встановлено наявність антиферромагнітних взаємодій між атомами $\text{Cu}(\text{II})$ різної сили.

5. Тетраядерні комплекси

Тетраядерні кластери міді(II) привертають до себе увагу завдяки своїм магнітним властивостям. Такі комплекси міді(II) на основі піразолів та 1,2,4-триазолів є най-

поширенішим типом сполук, що вивчалася [19–21]. В роботі [21] автори вивчали координаційну поведінку 4-аміно-3,5-біс(піридин-2-іл)-1,2,4-триазола. Виявилося, що в присутності йонів міді відбувається дезамінування останнього та його перетворення в процесі координації на 3,5-біс(піридин-2-іл)-1,2,4-триазолат (L8-H). Було отримано два комплекси міді(II) складу $[\text{Cu}_4(\text{L8-H})_4(\text{N}_3)_4] \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Cu}_4(\text{L8-H})(\mu\text{-btcH})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (btcH₃ – 1,3,5-бензентрикарбонова кислота). Перший комплекс являє собою нейтральний тетраядерний сітчастий комплекс, в якому азиди виступають в якості монодентатних лігандів. Подібна сітчаста одиниця $[\text{Cu}_4(\text{L8-H})_4]^{4+}$ була знайдена також і у другому комплексі, в той час як додатковий ліганд координується містково зв'язуючи пару атомів міді відповідно до симетрії. Дослідження магнітних властивостей полікристалічних зразків вищезгаданих комплексів міді(II) показали наявність помірних антиферомагнітних взаємодій.

Гусев та співавтори послідовно вивчають координаційну поведінку піридилтриазолів по відношенню до йонів міді(II). Реакція між еквімолярними кількостями перхлорату міді та L2 веде до утворення чотирядерного комплексу складу $[\text{Cu}_4(\text{L2})_4](\text{ClO}_4)_8 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 11) [7]. Кристалічна структура формується з дискретних комплексних катіонів $[\text{Cu}_4(\text{L2})_4]^{4+}$ та восьми перхлорат-аніонів. Комплекс являє собою гомолептичну $[2 \times 2]$ сітку з чотирма мідними центрами, які сполучаються μ -координованими триазольними циклами.

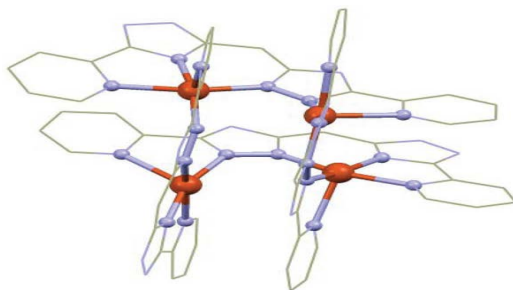


Рис. 11. Молекулярна будова комплексу $[\text{Cu}_4(\text{L2})_4](\text{ClO}_4)_8 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ з виділенням тетраядерним фрагментом (протиіони та молекули розчинників, видалені для наочності)

У випадку реакції перхлорату міді та L2 в етиловому спирті у мольному співвідношенні 2:3 відбувається часткове депротонування ліганду та утворюється сполука $[\text{Cu}_4(\text{L2-H})_4](\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [22], тобто надлишок ліганду виступає як основа. У випадку використання ацетату міді та мольному співвідношенні 1:1 було отримано комплекс складу $[\text{Cu}_4(\text{L2-2H})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2.8\text{MeOH}$, в якому ліганд повністю депротонований [8]. Всі три комплекси виявляють відносно сильні антиферомагнітні взаємодії в тетраядерному вузлі.

При зміні стехіометрії співвідношення Cu:L9 з 1:1 до 2:3 було одержано центросиметричний тетраядерний кластер $[\text{Cu}_4(\text{L9})_2(\text{L})_4(\text{DMF})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot \text{DMF}$ [15]. Відстані $\text{Cu1} \cdots \text{Cu1i}$, $\text{Cu1} \cdots \text{Cu2i}$, $\text{Cu2} \cdots \text{Cu2i}$ дорівнюють 6.492(2), 4.105(1) та 4.835(2) Å, відповідно (рис. 12). Два триазоли виконують роль містка між двома металоцентрами, а сульфат-аніон зв'язує два таких біметалічних фрагменти. Слід зазначити, що в аксіальній площині ліганд координується в протонованій формі, а в екваторіальних – в депротонованому вигляді. Таким чином атом Cu1 збільшує координаційне число до 6, створюючи сильно викривлений октаедричний N5O поліедр.

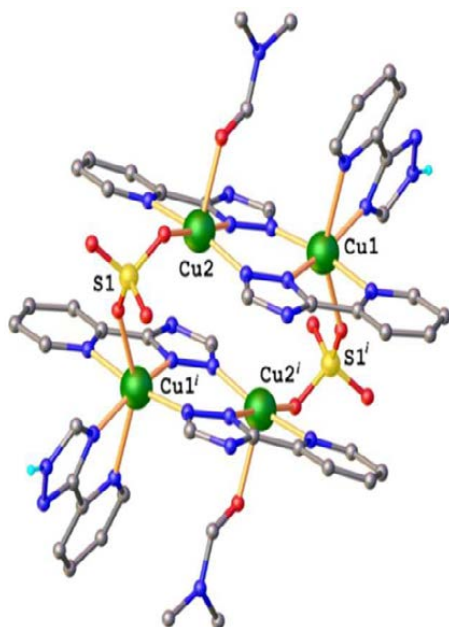


Рис. 12. Чотириядерний кластер в кристалічній структурі $[\text{Cu}_4(\text{L9})_2(\text{L9-H})_4(\text{DMFA})_2(\text{SO}_4)_2] \cdot \text{DMFA}$, показано лише NH атоми гідрогену

6. Полімерні комплекси

Останні три десятиріччя особливу увагу дослідників привертають координаційні полімери. Завдяки направленості координаційних зв'язків метал-ліганд і регулярній геометрії металевих центрів мож-

на контролювати будову координаційних полімерів шляхом продуманого вибору іонів металу та дизайну органічних місткових лігандів. На основі цієї стратегії створено сполуки, що мають цікаву полімерну будову та незвичайну топологію. Кристалічна природа та значна площа поверхні координаційних полімерів роблять їх потенційно придатними для застосування в якості гетерогенних каталізаторів, «контейнерів» для зберігання різних газів, хімічному розділенні, іонному обміні, люмінесценції та інших галузях. Зокрема, двовимірні (2D) координаційні сполуки мають такі переваги, як висока швидкість масопередачі, регульована пористість і чудова здатність до перенесення електронів. Розробка швидкого та ефективного методу отримання координаційних полімерів має велике значення. У переважній більшості випадків координаційні полімери на даний час зазвичай синтезують гідротермальним або сольвотермальним методами.

Автори робіт [22–26] гідротермальним методом отримали ряд координаційних полімерів складу $[\text{Cu}(\text{L9})]_n$, $[\text{Cu}(\text{L9})(3,5\text{-DMBA})]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{L9})_2(3\text{-PCA})_2]_n$, $[\text{Cu}_2\text{I}(\text{L9})_2]_n$, $[\text{Cu}_3(\text{L9})_5(\text{H}_2\text{O})_2(2,3\text{-PCA})_2]_n \cdot 12n\text{H}_2\text{O}$. В пілотній роботі отримано 3D координаційний полімер, вивчено його спектральні та електрохімічні властивості. Координаційне оточення атомів міді(II) – спотворений тетраедр, який формується чотирма атомами нітрогену 3-(піридин-2-іл)-1,2,4-тріазолів. Сполука має пористу будову. У випадку використання йодиду міді [25] як вихідної солі було отримано 2D координаційний полімер. Два йони міді з'єднуються містково 3-(піридин-2-іл)-1,2,4-тріазол-аніоном. Координаційне оточення йонів міді: CuN5 (квадратно-пірамідальне) та CuN2I2 (квадратно-тригональне). В решті випадків, для побудови полімерних каркасів, було застосовано додаткові ліганди, що потенційно можуть виконувати роль містків, а саме 3,5-диметилбензойну кислоту (3,5-DMBA), 3-піридинкарбонову кислоту (3-PCA), 2,3-дипіридинкарбонову кислоту (2,3-PCA)₂. У всіх комплексах спостерігається 1D ланцюгова будова.

В результаті заміни додаткового ліганду NaN_3 на 1,3,5-трибензойну кислоту ($\text{H}_3\text{-btc}$) було отримано комплекс, що має 2D полімерну будову [20]. В сполуці $[\text{Cu}_2(\text{L8-H})(\text{btc})(\text{H}_2\text{O})]_n$ чотириядерні ланцюги $\{\text{Cu}_4(\text{bpt-3H})_2(\mu^3\text{-карбоксилат})_2\}^{4+}$ з'єднані містками $\mu^6\text{-btc-H}$, утворюючи двовимірну ступінчасту шарувату структуру (рис. 13). Дослідження магнітних властивостей вищезгаданого комплексу показали співіс-

Використовуючи 1,3-біс(5-(піридин-2-іл)-1,2,4-тріазол-3-іл) пропан (L4) як ліганд, автори успішно синтезували сім координаційних сполук у сольвотермальних умовах з різними металами (Fe, Co, Cu, Zn) [29]. Комплекси мають різні каркаси з різноманітною зв'язаністю від 0D до 2D. Так як огляд присвячений сполукам міді, зупинимося детально лише на них. Було отримано комплекс складу $[\text{Cu}_2(\text{II})\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}_4(\text{L4})]_n$ в якому присутні атоми міді різних ступенів окиснення. Оскільки центри міді(I) $[\text{Cu3}]$ і міді(II) $[\text{Cu1}, \text{Cu2}]$ мають різні геометрії та стереохімії, асиметрична одиниця містить два незалежні центри $\text{Cu}(\text{II})$, один центр $\text{Cu}(\text{I})$, один ліганд L4 і чотири хлоридні ліганди (рис. 14). Cu1 координується двома атомами азоту L4 ліганду і двома хлоридними лігандами у конфігурації CuCl_2N_2 ; Cu2 координується трьома атомами азоту L4 ліганду і двома хлоридними лігандами з утворенням тригонально-біпірамідної конфігурації CuCl_2N_3 ; Cu3 координується одним атомом азоту L4 ліганду і трьома хлоридними лігандами, утворюючи спотворену тетраедричну конфігурацію CuCl_3N . Сусідні Cu1 і Cu2 з'єднані двома атомами азоту триазольних кілець і одним атомом $\mu^2\text{-Cl2}$, тоді як сусідні Cu2 і Cu3 з'єднані атомом $\mu^2\text{-Cl3}$ утворюючи триядерну частку. Сусідні триядерні частки об'єднуються одним атомом азоту триазольного ліганду та $\mu^2\text{-Cl4}$, $\mu^2\text{-Cl4A}$ утворенням одновимірного лінійного ланцюгу. Сусідні одновимірні лінійні ланцюги розташовані паралельно один одному.

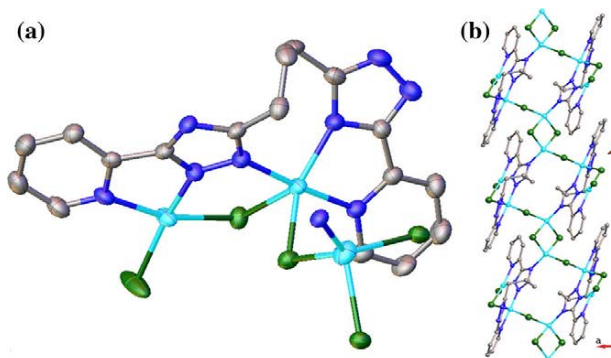


Рис. 14. Координаційне оточення іонів міді та утворення місткових зв'язків в сполуці $[\text{Cu}_2(\text{II})\text{Cu}(\text{I})\text{Cl}_4(\text{L4})]_n$

7. Висновки

В роботі продемонстровано багатогранність координаційних сполук міді на основі піридил-1,2,4-триазолів як з точки зору архітектури розглянутих сполук, так і з наявності корисних фізичних властивостей. Огляд допомагає обрати стратегію синтезу координаційних сполук з заданими властивостями, зокрема магнітними. Показано, що значна кількість наукових груп займається дизайном, синтезом та вивченням властивостей координаційної хімії 1,2,4-триазолів. В той же час, слід відмітити, що координаційні сполуки міді отримані лише з дванадцятьма представниками піридил-1,2,4-триазолів. Було отримано моно-, бі-, три-, тетра- та поліядерні сполуки міді (II). Найбільш поширеними виявились ди- та полімерні комплекси. На ядерність сполук значною мірою впливають як, будова самої лігандної системи, так і співвідношення метал : ліганд, а також рН середовища. Менший вплив створюють додаткові ліганди та аніони солей міді (II), що було використано в синтезі. Для більшості розглянутих сполук міді (II) проведено дослідження щодо їх магнітних властивостей. Показано, що 1,2,4-триазольні містки сприяють антиферромагнітному зв'язку між двома металевими центрами. Слід відмітити, що комплекси з 3-метил-5-піридин-2-іл-1,2,4-триазолом є першими представниками, що здатні вибірково каталізувати окислення стирулу до бензальдегіду та циклогексану до КА оливи. Сподіваємось, що цей огляд буде сприяти зростанню інтересу науковців до створення нових сполук на основі триазольного фрагменту з оригінальною архітектурою та корисними властивостями.

Список літератури:

1. Bladin J. (1885). Ueber von Dicyanphenylhydrazin abgeleitete Verbindungen. *Berichte*, 18: 1544–1551.
2. Potts K. (1961). The Chemistry of 1,2,4-Triazoles. *Chem Rev.* 61: 87–127.
3. Haasnoot J. (2000). Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands. *Coord. Chem. Rev.* 200: 131–185.
4. Aromí G., Barrios L., Roubeau O., Gamez P. (2011). Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials. *Coord. Chem. Rev.* 255: 485–546.
5. Jarvis J. (1962). The crystal structure of a complex of cupric chloride and 1:2:4-triazole. *Acta Crystallogr.* 15: 964–966.

6. Petrenko Y., Piasta K., Khomenko D., Doroshchuk R., Shova S., Novitchi G., Toporivska Y., Gumienna-Kontecka E., Martins L., Lampeka R. (2021). An investigation of two copper(II) complexes with a triazole derivative as a ligand: magnetic and catalytic properties. *RSC Adv.* 11: 23442–23449.
7. Gusev A., Nemeč I., Herchel R., Bayjyev E., Nyshchimenko G., Alexandrov G., Eremenko I., Trávníček Z., Hasegawad M., Linert W. (2014). Versatile coordination modes of bis[5-(2-pyridine-2-yl)-1,2,4-triazole-3-yl]alkanes in Cu(II) complexes. *Dalton Trans.* 43: 7153–7165.
8. Gusev A., Nemeč I., Herchel R., Shul'gin V., Ryush I., Kiskin M., Efimov N., Ugolkova E., Minin V., Lyssenko K., Eremenko I., Linert W. (2019). Copper(II) self-assembled clusters of bis((pyridin-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl)alkanes. Unusual rearrangement of ligands under reaction conditions. *Dalton Trans.* 48: 3052–3060.
9. Hong Z., Zheng C., Luo B., You X., Bian H., Liang H., Chen Z., Huang F. (2020). Two groups of copper(II) pyridine–triazole complexes with "open or close" pepper rings and their in vitro antitumor activities. *RSC Adv.* 10: 6297–6305.
10. Prins R., Birker P., Haasnoot J., Verschoor G., Reedijk J. (1985). Magnetic Properties of Dimeric Disubstituted-Triazole Copper(II) Compounds. X-ray Structure of Bis[μ -3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazolato- N^1, N^2, N^2' -bis[aqua (trifluoromethanesulfonato-O)copper(II)]. *Inorg. Chem.* 24: 4128–4133.
11. Li Ch.-H., Tan X.-W., Li W., Yang, Y.-Q. (2011). Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of a Binuclear Copper(II) Complex with 3-(Pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole. *Chin. J. Struct. Chem.* 30: 289–292.
12. Li Ch.-H., Li W., Hu H.-X., Hu B.-N. (2015). Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure, Thermal Stability and Magnetic Properties of a Dinuclear Copper(II) Complex. *Chin. J. Struct. Chem.* 10: 1553–1557.
13. Li Ch.-H. & Yu P. (2021). Solvothermal Synthesis, Crystal Structure and Characterization of a New Binuclear Copper(II) Complex with $K_3:N1:N2:N4$ -3-(Pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole (HPT). *Chin. J. Struct. Chem.* 4: 453–458.
14. Li W., Zhang J., Li C., Yang Y. (2010). Crystal structure of aqua-[$K_3:N1:N2:N4$ -3-(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole]-acetatocopper(II) hydrate, $Cu(H_2O)(C_7H_5N_3)(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$. *Z. Kristallogr.* 225: 181–182.
15. Petrenko Y., Khomenko D., Doroshchuk R., Shova S., Novitchi G., Piasta K., Gumienna-Kontecka E., Lampeka R. (2020). Synthesis, crystal structure and magnetic properties of new copper(II) complexes based on 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole. *Inorg. Chim. Acta.* 500: 119316.
16. Li W., He J., Hui C., Hu Q. (2016). Crystal structure of dimethanol-bis [μ -(2-(5-(pyridin-2-yl)-1*H*-1,2,4-triazol-3-yl)phenoxy)benzoato)- $\kappa^3 O, O', N, N', N''$]-dicopper(II) methanol (1/2), $C_{48}H_{48}Cu_2N_8O_{12}$. *Z. Kristallogr.* 231: 1127–1129.
17. Doroshchuk R. (2016). Crystal structure of bis{12-3-(pyridin-2-yl)-5-[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]-1,2,4-triazolato}bis[aquanitratocopper(II)] dihydrate. *Acta Cryst. E* 72: 486–488.
18. Gusev A., Shul'gin V., Ugolkova E., Efimov N., Alexandrov G., Minin V., Eremenko I. (2014). Binuclear Copper(II) Complexes of Functionalized 1,2,4-Triazoles: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties. *Russ. J. Inorg. Chem.* 59: 699–705.

19. Hu T.-L., Li J.-R., Liu C.-S., Shi X.-S., Zhou J.-N., Bu X.-H., Ribas J. (2006). Syntheses, Crystal Structures, and Magneto–Structural Correlations of Novel Cu^{II} Complexes Containing a Planar [Cu(μ-L')₂(HL¹=3-(2-Pyridyl)pyrazole) Unit: From Dinuclear to Tetranuclear and Then to One-Dimensional Compounds. *Inorg. Chem.* 45: 162–173.
20. Mann K., Psillakis E., Jeffery J., Rees L., Harden N., McCleverty J., Ward M., Gatteschi D., Totti F., Mabbs F., McInnes E., Riedi P., Smith G. (1999). Tetranuclear grid-like copper(II) complexes with pyrazolate bridges: syntheses, structures, magnetic and EPR spectroscopic properties. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 339–348.
21. Meng Z.-Sh., Yun L., Zhang W.-X., Hong Ch.-G., Herchel R., Ou Y.-C., Leng Ji.-D., Peng M.-X., Lin Zh.-J., Tong M.-L. (2009). Reactivity of 4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole, structures and magnetic properties of polynuclear and polymeric Mn(II), Cu(II) and Cd(II) complexes. *Dalton Trans.* 10284–10295.
22. Gusev A., Shul'gin V., Ryush I., Hasegawa M., Kiskin M., Efimov N., Lyssenko K., Eremenko I., Linert W. (2017). Copper(II), Nickel(II), and Cobalt(II)/(III) Self-Assembled Polynuclear Complexes of Bis[(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl]methane. *Eur. J. Inorg. Chem.* 704–712.
23. Li Ch-H., Li W., Li Yu-L., Kuang Yu-W. (2012). Hydrothermal synthesis, crystal structure, spectrum and electrochemical analysis of the copper(II) coordination polymer. *Chin. J. Struct. Chim.* 31:1373–1377.
24. Tan X-W., Li Ch-H., Chen Z-H., Li H-W., Li W. (2016). Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Properties of a 1D Chain Copper(II) Polymer with 3-(2-Pyridinyl)-1H-1,2,4-triazole(Hpt). *Chin. J. Struct. Chim.* 35:1967–1971.
25. Tan X-W., Li Ch-H., Chen Z-H., Li H-W., Li W. (2017). Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Properties of a New Copper(II) Coordination Polymer with 3-(2-Pyridinyl)-1H-1,2,4-triazole (Hpt). *Chin. J. Struct. Chim.* 36:324–328.
26. Yan J-J., Li Ch-H., Li W., Yang Z-N., Li L., Liu H-B. (2019). Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Properties of a New Copper Coordination Polymer [Cu₂(C₇H₅N₄)₂]_n with 3-(Pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole) Ligand. *Chin. J. Struct. Chim.* 38:1823–1827.
27. Li W., Liu Y., Li Ch-H., Yang Y-Q. (2019). Crystal Structure, Electrochemical and Fluorescent Properties of a New Copper(II) Coordination Polymer with 2,3-Pyridinedi-carboxylic Acid. *Chin. J. Struct. Chim.* 38:1940–1946.
28. Li W., Li Ch-H., Yang Y-Q., Li H-F. (2015). Crystal structure, magnetic, fluorescent, electrochemical properties and thermal stability of a new copper(II) coordination polymer [Cu₂(C₅H₄N₂COO)₂(C₇H₅N₄)₂]_n. *Z. Naturforsch.* 70(4)b: 215–219.
29. Li Ch., Gao H., Li L., Wei W., Tan Y. (2020). Intermolecular forces regulated the dimensions of CoII, CuII complexes with 2-(1H-1,2,4-Triazol-3-yl)pyridine. *Inorg. Chem. Com.* 111: 107613.
30. Pang X., Shu Ch., Li H., Bian H., Liu H., Huang F.-P. (2017). Coordination assemblies of rigid–flexible 1,3-bis(5-(pyridine-2-yl)-1,2,4-triazole-3-yl)propane ligands with MCl₂ (M = Fe, Co, Cu or Zn): structural diversity and mass spectra. *Transit Met Chem.* 42: 533–542.

References:

1. Bladin J. (1885). Ueber von Dicyanphenylhydrazin abgeleitete Verbindungen. *Berichte*, 18: 1544–1551.
2. Potts K. (1961). The Chemistry of 1,2,4-Triazoles. *Chem Rev.*, 61: 87–127.
3. Haasnoot J. (2000). Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands. *Coord. Chem. Rev.*, 200: 131–185.
4. Aromí G., Barrios L., Roubeau O., Gamez P. (2011). Triazoles and tetrazoles: Prime ligands to generate remarkable coordination materials. *Coord. Chem. Rev.*, 255: 485–546.
5. Jarvis J. (1962). The crystal structure of a complex of cupric chloride and 1:2:4-triazole. *Acta Crystalogr.*, 15: 964–966.
6. Petrenko Y., Piasta K., Khomenko D., Doroshchuk R., Shova S., Novitchi G., Toporivska Y., Gumienna-Kontecka E., Martins L., Lampeka R. (2021). An investigation of two copper(II) complexes with a triazole derivative as a ligand: magnetic and catalytic properties. *RSC Adv.*, 11: 23442–23449.
7. Gusev A., Nemeč I., Herchel R., Bayjyev E., Nyshchimenko G., Alexandrov G., Eremenko I., Trávníček Z., Hasegawad M., Linert W. (2014). Versatile coordination modes of bis[5-(2-pyridine-2-yl)-1,2,4-triazole-3-yl]alkanes in Cu(II) complexes. *Dalton Trans.*, 43: 7153–7165.
8. Gusev A., Nemeč I., Herchel R., Shul'gin V., Ryush I., Kiskin M., Efimov N., Ugolkova E., Minin V., Lyssenko K., Eremenko I., Linert W. (2019). Copper(II) self-assembled clusters of bis((pyridin-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl)alkanes. Unusual rearrangement of ligands under reaction conditions. *Dalton Trans.*, 48: 3052–3060.
9. Hong Z., Zheng C., Luo B., You X., Bian H., Liang H., Chen Z., Huang F. (2020). Two groups of copper(II) pyridine–triazole complexes with "open or close" pepper rings and their in vitro antitumor activities. *RSC Adv.*, 10: 6297–6305.
10. Prins R., Birker P., Haasnoot J., Verschoor G., Reedijk J. (1985). Magnetic Properties of Dimeric Disubstituted-Triazole Copper(II) Compounds. X-ray Structure of Bis[μ -3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazolato- N' , N^1 , N^2 , N'']-bis[aqua(trifluoromethanesulfonato-O)copper(II)]. *Inorg. Chem.*, 24: 4128–4133.
11. Li Ch.-H., Tan X.-W., Li W., Yang, Y.-Q. (2011). Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of a Binuclear Copper(II) Complex with 3-(Pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole. *Chin. J. Struct. Chem.*, 30: 289–292.
12. Li Ch.-H., Li W., Hu H.-X., Hu B.-N. (2015). Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure, Thermal Stability and Magnetic Properties of a Dinuclear Copper(II) Complex. *Chin. J. Struct. Chem.*, 10: 1553–1557.
13. Li Ch.-H. & Yu P. (2021). Solvothermal Synthesis, Crystal Structure and Characterization of a New Binuclear Copper(II) Complex with $K_3:N_1:N_2:N_4$ -3-(Pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole (HPT). *Chin. J. Struct. Chem.*, 4: 453–458.
14. Li W., Zhang J., Li C., Yang Y. (2010). Crystal structure of aqua-[$K_3:N_1:N_2:N_4$ -3-(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole]-acetatocopper(II) hydrate, $Cu(H_2O)(C_7H_5N_4)(CH_3CO_2)H_2O$. *Z. Kristallogr.*, 225: 181–182.
15. Petrenko Y., Khomenko D., Doroshchuk R., Shova S., Novitchi G., Piasta K., Gumienna-Kontecka E., Lampeka R. (2020). Synthesis, crystal structure and mag-

netic properties of new copper(II) complexes based on 3-(2-pyridyl)-1,2,4-triazole. *Inorg. Chim. Acta*, 500: 119316.

16. Li W., He J., Hui C., Hu Q. (2016). Crystal structure of dimethanolo-bis[μ -(2-(5-(pyridin-2-yl)-1H-1,2,4-triazol-3-yl)phenoxy)benzoato)- $\kappa^5O, O', N: N', N''$]-dicopper(II) methanol (1/2), $C_{46}H_{48}Cu_2N_8O_{12}$. *Z. Kristallogr.*, 231: 1127–1129.

17. Doroschuk R. (2016). Crystal structure of bis{12-3-(pyridin-2-yl)-5-[(1,2,4-triazol-1-yl)methyl]-1,2,4-triazolato}bis[aquanitratocopper(II)] dihydrate *Acta Cryst.*, E72: 486–488.

18. Gusev A., Shul'gin V., Ugolkova E., Efimov N., Alexandrov G., Minin V., Eremenko I. (2014). Binuclear Copper(II) Complexes of Functionalized 1,2,4-Triazoles: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 59: 699–705.

19. Hu T.-L., Li J.-R., Liu C.-S., Shi X.-S., Zhou J.-N., Bu X.-H., Ribas J. (2006). Syntheses, Crystal Structures, and Magneto–Structural Correlations of Novel Cu^{II} Complexes Containing a Planar $[Cu(\mu-L')]_2(HL^1=3-(2-Pyridyl)pyrazole)$ Unit: From Dinuclear to Tetranuclear and Then to One-Dimensional Compounds. *Inorg. Chem.*, 45: 162–173.

20. Mann K., Psillakis E., Jeffery J., Rees L., Harden N., McCleverty J., Ward M., Gatteschi D., Totti F., Mabbs F., McInnes E., Riedi P., Smith G. (1999). Tetranuclear grid-like copper(II) complexes with pyrazolate bridges: syntheses, structures, magnetic and EPR spectroscopic properties. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 339–348.

21. Meng Z.-Sh., Yun L., Zhang W.-X., Hong Ch.-G., Herchel R., Ou Y.-C., Leng Ji.-D., Peng M.-X., Lin Zh.-J., Tong M.-L. (2009). Reactivity of 4-amino-3,5-bis(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole, structures and magnetic properties of polynuclear and polymeric Mn(II), Cu(II) and Cd(II) complexes. *Dalton Trans.*, 10284–10295.

22. Gusev A., Shul'gin V., Ryush I., Hasegawa M., Kiskin M., Efimov N., Lyssenko K., Eremenko I., Linert W. (2017). Copper(II), Nickel(II), and Cobalt(II)/(III) Self-Assembled Polynuclear Complexes of Bis[(pyridin-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl]methane. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 704–712.

23. Li Ch-H., Li W., Li Yu-L., Kuang Yu-W. (2012). Hydrothermal synthesis, crystal structure, spectrum and electrochemical analysis of the copper(II) coordination polymer. *Chin. J. Struct. Chim.*, 31:1373–1377.

24. Tan X-W., Li Ch-H., Chen Z-H., Li H-W., Li W. (2016). Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Properties of a 1D Chain Copper(II) Polymer with 3-(2-Pyridyl)-1H-1,2,4-triazole(Hpt). *Chin. J. Struct. Chim.*, 35:1967–1971.

25. Tan X-W., Li Ch-H., Chen Z-H., Li H-W., Li W. (2017). Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Properties of a New Copper(II) Coordination Polymer with 3-(2-Pyridyl)-1H-1,2,4-triazole (Hpt). *Chin. J. Struct. Chim.*, 36: 324–328.

26. Yan J-J., Li Ch-H., Li W., Yang Z-N., Li L., Liu H-B. (2019). Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure and Properties of a New Copper Coordination Polymer $[Cu_2(C_7H_5N_4)_2]_n$ with 3-(Pyridin-2-yl)-1,2,4-triazole) Ligand. *Chin. J. Struct. Chim.*, 38: 1823–1827.

27. Li W., Liu Y., Li Ch-H., Yang Y-Q. (2019). Crystal Structure, Electrochemical and Fluorescent Properties of a New Copper(II) Coordination Polymer with 2,3-Pyridinedi-carboxylic Acid. *Chin. J. Struct. Chim.*, 38: 1940–1946.

28. Li W., Li Ch-H., Yang Y-Q., Li H-F. (2015). Crystal structure, magnetic, fluorescent, electrochemical properties and thermal stability of a new copper(II) coordination polymer $[\text{Cu}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{NCOO})_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_4)_2]_n$. *Z. Naturforsch.*, 70(4)b: 215–219.

29. Li Ch., Gao H., Li L., Wei W., Tan Y. (2020). Intermolecular forces regulated the dimensions of CoII, CuII complexes with 2-(1H-1,2,4-Triazol-3-yl)pyridine. *Inorg. Chem. Com.*, 111: 107613.

30. Pang X., Shu Ch., Li H., Bian H., Liu H., Huang F.-P. (2017). Coordination assemblies of rigid-flexible 1,3-bis(5-(pyridine-2-yl)-1,2,4-triazole-3-yl)propane ligands with MCl_2 (M = Fe, Co, Cu or Zn): structural diversity and mass spectra *Transit Met Chem.*, 42: 533–542.