

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИОЦИАНАТА МЕДИ(II) С N-АЛКИЛАЗОЛАМИ

С. В. ВОЙТЕХОВИЧ¹⁾, М. М. ДЕГТЯРИК¹⁾,
Л. С. ИВАШКЕВИЧ¹⁾, О. А. ИВАШКЕВИЧ¹⁾

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

Аннотация. В результате взаимодействия металлической меди, тиоцианата аммония и N-алкилазолов (L) получены новые комплексные соединения состава $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_2]_n$, где L – 1-*трет*-бутил-1,2,4-триазол, 1-этилтетразол и 2-*трет*-бутилтетразол. По данным рентгеноструктурного анализа монокристаллов, синтезированные комплексы являются полимерно-цепочечными координационными полимерами. В них азолы выступают в качестве монодентатных лигандов, координированных атомом N⁴ гетероцикла. Тиоцианат-анионы проявляют мостиковую N,S-координацию, связывая соседние катионы меди(II) в координационной цепи. Катион меди(II) имеет существенно вытянутое октаэдрическое окружение, при этом в экваториальных положениях октаэдра находятся два атома N⁴ двух азольных лигандов и два атома азота двух тиоцианат-анионов, в аксиальных положениях октаэдра – два атома серы двух тиоцианат-анионов.

Ключевые слова: 1,2,4-триазол; тетразол; комплексные соединения; рентгеноструктурный анализ.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 2.1.01.01 государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», № гос. регистрации 20210515).

Образец цитирования:

Войтехович СВ, Дегтярик ММ, Ивашкевич ЛС, Ивашкевич ОА. Синтез и строение комплексных соединений тиоцианата меди(II) с N-алкилазолами. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2025;1:22–30. EDN: JAQWUJ

For citation:

Voitekhovich SV, Degtyarik MM, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. Synthesis and structure of copper(II) thiocyanate complexes with N-alkylazoles. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2025;1:22–30. Russian. EDN: JAQWUJ

Авторы:

Сергей Владимирович Войтехович – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Михаил Михайлович Дегтярик – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Людмила Сергеевна Ивашкевич – кандидат химических наук, доцент; заведующий лабораторией физико-химических методов исследований.

Олег Анатольевич Ивашкевич – доктор химических наук, академик НАН Беларуси; главный научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

Authors:

Sergei V. Voitekhovich, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

voitekhovich@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-7015-5062>

Mikhail M. Degtyarik, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

monija@tut.by

<https://orcid.org/0000-0002-5924-5753>

Ludmila S. Ivashkevich, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory of physico-chemical investigations.

iva@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0001-5114-8628>

Oleg A. Ivashkevich, doctor of science (chemistry), academician of the National Academy of Sciences of Belarus; chief researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems.

ivashkevich@bsu.by

<https://orcid.org/0000-0002-5006-2715>

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF COPPER(II) THIOCYANATE COMPLEXES WITH N-ALKYLAZOLES

S. V. VOITEKHOVICH^a, M. M. DEGTYARIK^a,
L. S. IVASHKEVICH^a, O. A. IVASHKEVICH^a^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

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

Abstract. Complexes $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_2]_n$, where L is 1-*tert*-butyl-1,2,4-triazole, 1-ethyltetrazole and 2-*tert*-butyltetrazole, were obtained by the interaction of metallic copper, ammonium thiocyanate and N-alkylazoles (L). According to single crystal X-ray analysis, the synthesised complexes are 1D coordination polymers. In them, azoles act as monodentate ligands, coordinated at the N⁴ atom of the heterocycle. The thiocyanate anions exhibit bridging N,S-coordination to bind copper(II) cations in coordination chains. The copper(II) cations have essentially elongated octahedral environment, with two N⁴ atoms of azole ligands and two thiocyanate nitrogen atoms in the equatorial positions, and two thiocyanate sulfur atoms in the axial sites.

Keywords: 1,2,4-triazole; tetrazole; complex compounds; X-ray diffraction analysis.

Acknowledgements. The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (assignment 2.1.01.01 of the state programme of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry», state registration No. 20210515).

Введение

Рациональное моделирование координационных архитектур металлоорганических соединений, таких как моно-, олиго- и полиядерные комплексы, представляет интерес не только из-за разнообразных структурных топологий, но и из-за уникальных химических и физических свойств (люминесценция, магнетизм, биологическая активность) этих соединений и перспектив их применения в оптике, катализе, сорбции и др. [1–9]. В значительной степени на процесс сборки координационной сети влияют природа аниона и лиганда и условия синтеза, включающие молярное соотношение лиганд – металл, температурный режим, pH и используемые растворители.

Тиоцианат-анионы, существующие в виде двух резонансных форм ($\text{N}\equiv\text{C}-\text{S}^- \leftrightarrow \text{S}=\text{C}=\text{N}^-$), являются эффективными амбидентатными лигандами, способными координироваться с катионами металлов либо через атом азота, либо через атом серы, или через оба атома, что приводит к образованию комплексов различных типов [10–12]. Согласно принципу жестких и мягких кислот и оснований [13] тиоцианат-анион координируется с жесткими кислотами, такими как ионы Mn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} , через атом азота, а некоординированный атом серы участвует в водородных связях и иногда во взаимодействиях $\text{S}\cdots\text{S}$. В случае с мягкими кислотами Льюиса, например ионами Cd^{2+} , Cu^+ , Hg^{2+} , тиоцианатные лиганды связываются через атом серы. Ионы Cu^{2+} ведут себя как промежуточная кислота Льюиса и связываются с обоими донорными атомами тиоцианатного лиганда, но склонность к координации по атому азота является более сильной [11]. Благодаря поляризующейся π -системе комплексы тиоцианат-анионов интересны для создания магнитных материалов при реализации мостиковой координации между парамагнитными центрами, а также играют важную роль в качестве лиганда среднего поля для исследования термической обратимости спиновых состояний в комплексах, проявляющих спин-кроссовер [14–21].

В продолжение наших исследований в области координационной химии азолов [22–25] в рамках настоящей работы осуществлен синтез комплексов тиоцианата меди(II) с 1-*т*-бутил-1,2,4-триазолом (1-*t*-BuTr), 1-этилтетразолом (1-EtTz) и 2-*т*-бутилтетразолом (2-*t*-BuTz) и охарактеризованы их структуры. Структурные формулы лигандов представлены на рис. 1. Необходимо отметить, что комплексообразование азолов по отношению к тиоцианатам металлов изучено главным образом на примере 4-замещенных 1,2,4-триазолов, и лишь несколько комплексов тиоцианатов металлов с 1-замещенными 1,2,4-триазиолами и N-замещенными тетразолами описаны в работах [26–28].

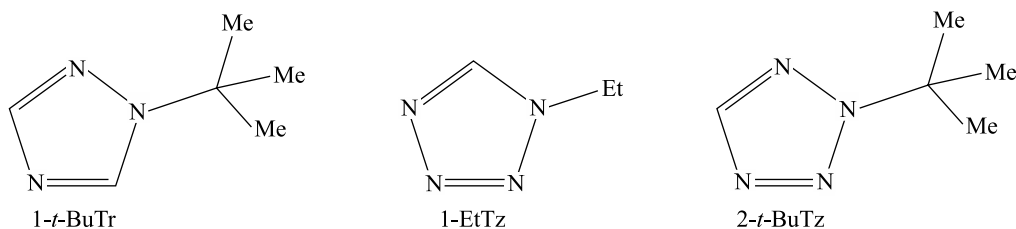


Рис. 1. Структурные формулы лигандов

Fig. 1. Structural formulas of ligands

Материалы и методы исследования

Исходные лиганды синтезировали по известным методикам: 1-*t*-BuTr синтезировали алкилированием 1,2,4-триазола *трет*-бутанолом в среде хлорной кислоты [25], 1-EtTz – гетероциклизацией этиламина гидрохлорида с триэтилортоформиатом и азидом натрия в уксусной кислоте [29], 2-*t*-BuTz – алкилированием тетразола *трет*-бутанолом в среде серной кислоты [30]. В синтезе комплексных соединений использовали порошок металлической меди (содержание меди составило приблизительно 99,5 %; размер частиц составил $(5,7 \pm 0,8)$ мкм). Содержание металла в комплексах определяли методом комплексонометрического титрования трилоном Б с мурексидом в качестве индикатора после минерализации образцов в концентрированных серной и хлорной кислотах [31]. Комплексный термический анализ проводили с использованием термоанализатора STA429 (Netzsch, Германия). Образцы нагревали со скоростью 10 К/мин в токе азота.

Рентгеновские дифракционные данные монокристаллов синтезированных комплексов регистрировали на дифрактометре Smart Apex II (Bruker AXS GmbH, Германия) с использованием излучения MoK_α (графитовый монохроматор). Кристаллическую структуру соединений решали прямыми методами с помощью программы *SIR2014* [32] и уточняли по коэффициенту F^2 полноматричным методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов в программе *SHELXL-2014* [33]. Положения атомов водорода рассчитывали геометрически и уточняли в рамках модели «наездника» с тепловым параметром $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,5U_{\text{eq}}(\text{C})$ для метильных групп и с тепловым параметром $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{C})$ для остальных групп. Молекулярную графику выполняли в программном пакете *PLATON* [34].

Синтез $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(1\text{-}t\text{-BuTr})_2]_n$ (комплекс 1). К перемешиваемому раствору 0,23 г (0,0018 моль) 1-*t*-BuTr в 5 мл диметилсульфоксида добавляли 0,059 г (0,00092 моль) порошка металлической меди и 0,14 г (0,00184 моль) тиоцианата аммония. Реакционную смесь нагревали до 70–75 °С и перемешивали при этой температуре до полного растворения металлической меди (приблизительно 2 ч). Далее реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, фильтровали и оставляли стоять на воздухе при комнатной температуре. Через 14 дней выдерживания смеси образовались зеленые кристаллы, которые отделяли фильтрованием, промывали охлажденным этанолом и сушили на воздухе. Выход комплекса 1 составил 70 % (0,28 г). Для $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(1\text{-}t\text{-BuTr})_2]_n$ экспериментально найденное и теоретически вычисленное содержание меди составило 15,01 и 14,78 % соответственно.

Синтез $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(1\text{-EtTz})_2]_n$ (комплекс 2). К перемешиваемому раствору 0,860 г (0,0088 моль) 1-EtTz в 10 мл этанола добавляли 0,064 г (0,001 моль) порошка металлической меди и 0,152 г (0,002 моль) тиоцианата аммония. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Затем реакционную смесь нагревали до 60–65 °С и выдерживали при этой температуре до полного растворения металла (приблизительно 5 ч). Далее реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, фильтровали и оставляли стоять на воздухе при комнатной температуре. Через 2 дня выдерживания смеси образовались светло-зеленые кристаллы, которые отделяли фильтрованием, промывали охлажденной смесью этанола и диэтилового эфира (1 : 3) и сушили на воздухе. Выход комплекса 2 составил 55 % (0,19 г). Для $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(1\text{-EtTz})_2]_n$ экспериментально найденное и теоретически вычисленное содержание меди составило 17,61 и 16,90 % соответственно.

Синтез $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(2\text{-}t\text{-BuTz})_2]_n$ (комплекс 3). В колбу, содержащую 2,3 г (0,018 моль) 2-*трет*-бутилтетразола, добавляли 0,12 г (0,0018 моль) порошка металлической меди и 0,27 г (0,0036 моль) тиоцианата аммония. Реакционную смесь при перемешивании нагревали до температуры приблизительно 60 °С и выдерживали при этой температуре около 4 ч. Затем смесь охлаждали до комнатной температуры и оставляли на воздухе на 17 ч. Полученный мелкодисперсный осадок серого цвета отделяли фильтрованием. Через 14 дней выдерживания фильтрата при комнатной температуре образовались темно-зеленые монокристаллы призматической формы, которые отделяли фильтрованием, промывали охлажденным этанолом, сушили на воздухе. Выход комплекса 2 составил 50 % (0,39 г). Для $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(2\text{-}t\text{-BuTz})_2]_n$ экспериментально найденное и теоретически вычисленное содержание меди составило 14,90 и 14,71 % соответственно.

Результаты и их обсуждение

Комплексные соединения 1–3 получали методом прямого синтеза [35] в системах $\text{Cu}^0\text{LNH}_4\text{NCS}$, где тиоцианат аммония выступал в качестве протонно- и анионодонорного агента. Этот подход не предполагает использования тиоцианата меди(II), который недостаточно стабилен и в обычных условиях переходит в тиоцианат меди(I) и диородан. Ранее метод прямого синтеза успешно применялся нами для получения комплексов тиоцианата меди(II) с 1-метилтетразолом [36], 2-*трет*-бутил-5-(2-пиридил)-2H-тетразолом [37] и 1-*трет*-бутил-1H-1,2,4-триазолом [24].

В рамках настоящей работы удалось получить комплексы $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_2]_n$ с достаточно высокими выходами (50–70 %) по схеме, представленной на рис. 2. Необходимо отметить, что синтез комплекса 2 с 1-EtTz проводили при нагревании в среде этанола, тогда как синтез комплекса 3 с 2-*t*-BuTz осуществлен в отсутствие растворителя. Ранее для 1-*t*-BuTr методом прямого синтеза в толуоле в зависимости от соотношения реагентов удалось получить молекулярные комплексы $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(1-t\text{-BuTr})_3]$ и $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(1-t\text{-BuTr})_4](1-t\text{-BuTr})$ [24]. В настоящей работе замена растворителя на диметилсульфоксид позволила синтезировать кристаллический комплекс 1 состава $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(1-t\text{-BuTr})_2]_n$.

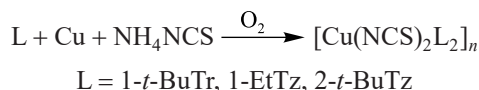


Рис. 2. Схема синтеза комплексов тиоцианата меди(II)

Fig. 2. Scheme for the synthesis of copper(II) thiocyanate complexes

Отметим, что синтезированные комплексы 1–3 стабильны в условиях воздушной стационарной атмосферы, достаточно термостабильны при обычных условиях и устойчивы к удару и трению, что расширяет круг их возможного использования в качестве материалов специального назначения. При этом особый интерес представляет комплекс 2, в состав которого входит 1-EtTz, с наиболее высоким содержанием азота в ряду лигандов, исследованных в данной работе. Поэтому для указанного соединения осуществлен комплексный термический анализ. На рис. 3 для него представлены кривые термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Комплекс 2 плавится при температуре около 100 °С, чему соответствует эндотермический пик с максимальным значением при 104 °С. При дальнейшем нагревании соединение стабильно в расплаве до приблизительно 180 °С, при этом потеря массы, наблюдаемая в отсутствие термических эффектов, может быть обусловлена улетучиванием образца в токе азота. Затем при повышении температуры происходит термическое разложение в экзотермическом режиме с выделением максимальной энергии при 194 °С.

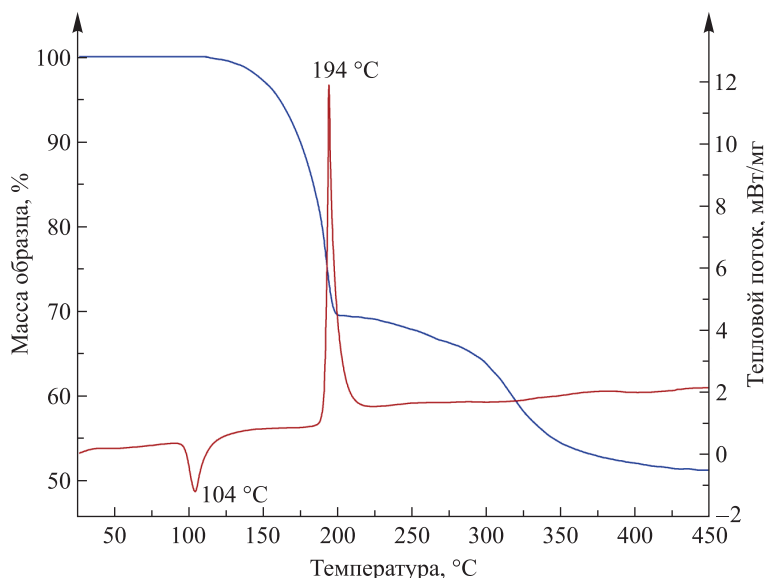


Рис. 3. Кривые ТГА и ДСК комплекса 2 $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(1\text{-EtTz})_2]_n$

Fig. 3. Thermogravimetric and differential scanning calorimetry curves for complex 2 $[\text{Cu}(\text{NCS})_2(1\text{-EtTz})_2]_n$

В результате рентгеноструктурного анализа комплексов монокристаллов $[\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_2]_n$ выявлен мостиковый характер координации тиоцианатных групп. Кристаллографические данные для комплексов представлены в табл. 1. Комплексы 1 и 3 кристаллизуются в моноклинной пространственной группе $P2_1/c$, комплекс 2 – в моноклинной группе $P2_1/n$. Асимметрические ячейки комплексов 1 и 3 включают атом меди, два азольных лиганда и два тиоцианатных лиганда, все атомы находятся в общих положениях. Асимметрическая ячейка комплекса 2 содержит атом меди в центре симметрии, один азольный лиганд и один тиоцианатный лиганд с атомами в общих позициях. Следует отметить, что в кристаллической структуре комплекса 1 *трет*-бутильная группа с центральным атомом C26 разупорядочена по двум позициям с факторами заселенности 0,586(14) и 0,414(14). Все комплексы являются 1D координационными полимерами с аналогичным строением полимерных цепей (рис. 4).

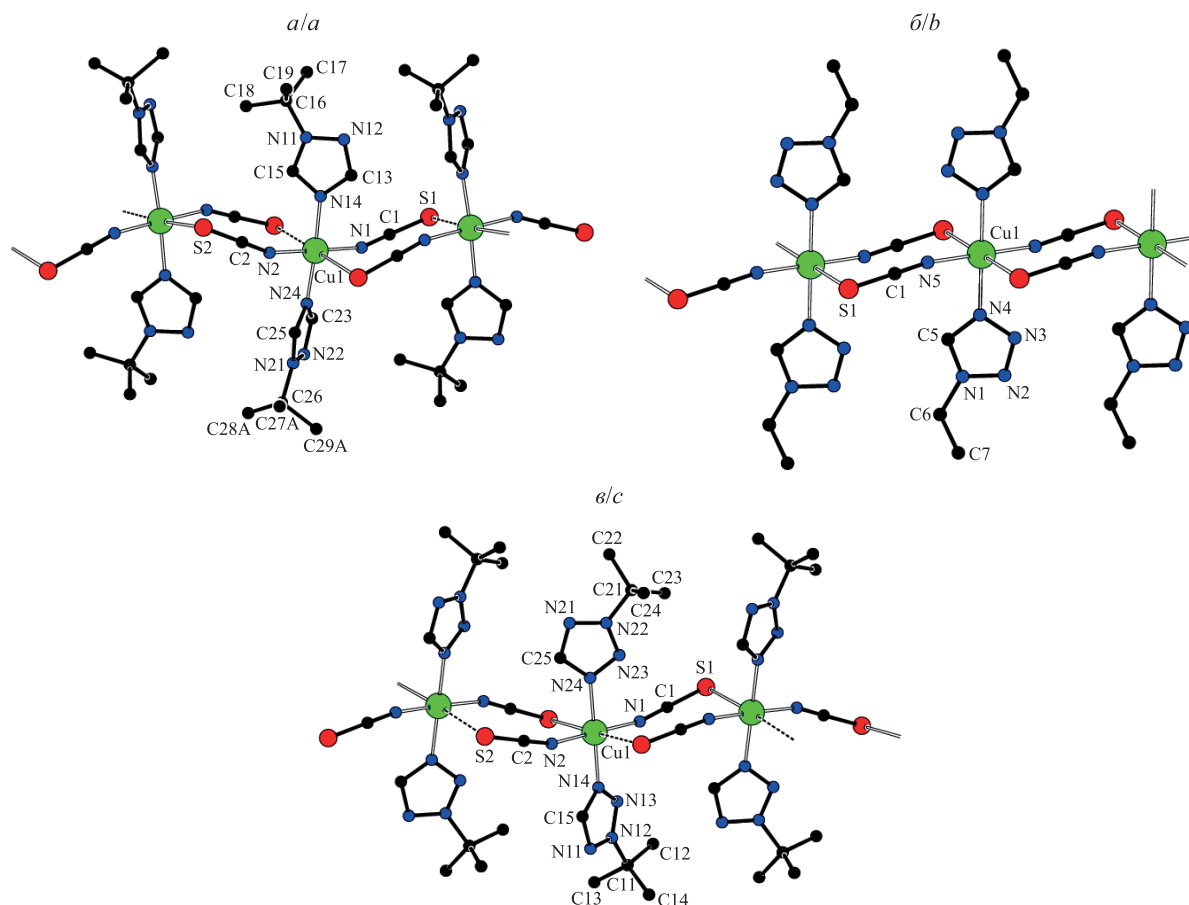


Рис. 4. Фрагменты полимерных цепей в комплексах 1 (а), 2 (б) и 3 (в) с нумерацией атомов асимметрических ячеек (атомы водорода не показаны; для комплекса 1 разупорядоченная *tert*-бутильная группа представлена в положении с наибольшей заселенностью)

Fig. 4. Fragments of polymeric chains in complexes 1 (a), 2 (b) and 3 (c) with atom numbering for the asymmetric units (the hydrogen atoms are omitted; for complex 1, disordered *tert*-butyl group is shown in position with high occupancy factor)

Таблица 1

Основные кристаллографические данные
и параметры уточнения структуры комплексов 1–3

Table 1

Main crystallographic data and structure refinement details for complexes 1–3

Параметры	Комплекс		
	1	2	3
Формула	$C_{14}H_{22}CuN_8S_2$	$C_8H_{12}CuN_{10}S_2$	$C_{12}H_{20}CuN_{10}S_2$
Формульный вес	430,05	375,94	432,04
Температура, К	100(2)	100(2)	100(2)
Длина волны излучения, Å	0,71073	0,71073	0,71073
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a , Å	11,8568(2)	5,56423(7)	11,6957(2)
b , Å	16,3693(2)	8,78748(12)	16,2739(2)

Окончание табл. 1
Ending of the table 1

Параметры	Комплекс		
	1	2	3
c , Å	11,0654(2)	15,2459(2)	11,1971(2)
β , град	110,8984(6)	95,1865(7)	116,9718(6)
V , Å ³	2006,37(6)	742,407(17)	1899,39(5)
Z	4	2	4
$d_{\text{расч}}$, г · см ⁻³	1,424	1,682	1,511
μ , мм ⁻¹	1,311	1,762	1,388
Размеры кристалла, мм	0,290 × 0,240 × 0,220	0,240 × 0,140 × 0,120	0,460 × 0,380 × 0,340
Количество: рефлексов всего независимых рефлексов уточняемых параметров	33 725 3941 [$R_{\text{int}} = 0,0186$] 263	6914 1461 [$R_{\text{int}} = 0,0122$] 98	22 338 5817 [$R_{\text{int}} = 0,0164$] 232
Goof	1,063	1,178	1,023
R_1 , wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0195$, $wR_2 = 0,0526$	$R_1 = 0,0235$, $wR_2 = 0,0588$	$R_1 = 0,0228$, $wR_2 = 0,0597$
R_1 , wR_2 (все данные)	$R_1 = 0,0212$, $wR_2 = 0,0535$	$R_1 = 0,0240$, $wR_2 = 0,0590$	$R_1 = 0,0267$, $wR_2 = 0,0615$
CCDC	2384308	2384323	2384324

Примечание. V – объем элементарной ячейки; Z – число формульных единиц в элементарной ячейке; $d_{\text{расч}}$ – кристаллографическая плотность; μ – линейный коэффициент поглощения; R_1 , wR_2 – факторы расогласования; goof – критерий качества уточнения; CCDC – номер депозита структурных данных в Кембриджской базе структурных данных.

В комплексах 1–3 катионы меди имеют существенно удлиненное октаэдрическое окружение. В экваториальных положениях октаэдра находятся атомы азота N⁴ двух азольных циклов и атомы азота двух тиоцианатных лигандов, в аксиальных позициях – два атома серы двух других тиоцианатных лигандов. Длины координационных связей представлены в табл. 2. Следует отметить, что координационные связи Cu—N имеют обычные длины, в то время как связи Cu—S существенно удлинены. Несмотря на то что эти удлиненные связи имеют преимущественно электростатический характер, они рассматриваются как структурообразующие и, как правило, включаются в координационное окружение атомов меди [38].

Таблица 2

**Длины координационных связей
в кристаллической структуре комплексов 1–3**

Table 2

**Coordination bond lengths
in the crystal structure of complexes 1–3**

Комплекс 1		Комплекс 2		Комплекс 3	
Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å	Связь	Длина, Å
Cu1—N1	1,9671(12)	Cu1—N5	1,9385(16)	Cu1—N1	1,9400(9)
Cu1—N2	1,9767(12)	Cu1—N5 ^{b1}	1,9385(16)	Cu1—N2	1,9502(10)
Cu1—N24	1,9949(11)	Cu1—N4	2,0362(16)	Cu1—N14	2,0278(9)
Cu1—N14	1,9981(11)	Cu1—N4 ^{b1}	2,0362(16)	Cu1—N24	2,0337(10)
Cu1—S2 ^{a1}	2,9311(4)	Cu1—S1 ^{b2}	2,9077(5)	Cu1—S1 ^{c1}	2,8092(5)
Cu1—S1 ^{a2}	3,0102(5)	Cu1—S1 ^{b3}	2,9077(5)	Cu1—S2 ^{c2}	3,0510(5)

Примечание. Преобразования симметрии: $x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$ (^{a1}); $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ (^{a2}); $-x, -y, 1 - z$ (^{b1}); $x - 1, y, z$ (^{b2}); $1 - x, -y, 1 - z$ (^{b3}); $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$ (^{c1}); $x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$ (^{c2}).

В кристаллической структуре комплексов 2 и 3 водородные связи отсутствуют. В комплексе 1 имеют место только неклассические водородные связи $C23 \cdots N22^a$ (преобразование симметрии: $-x, -y, -z$ (a)) между двумя триазольными циклами с образованием водородно-связанных циклов $R_2^2(6)$. Эти водородные связи объединяют координационные цепи, простирающиеся вдоль кристаллографической оси c , в слои, параллельные плоскости bc (рис. 5).

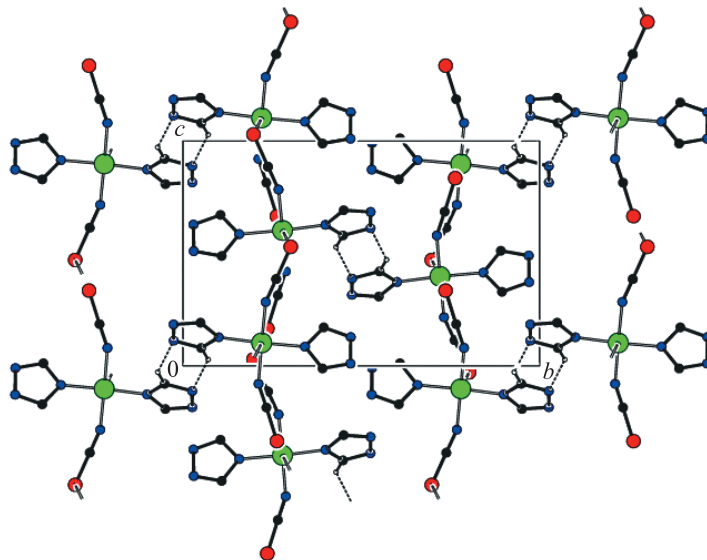


Рис. 5. Фрагмент водородно-связанного полимерного слоя в кристаллической структуре комплекса 1 (вид вдоль оси a ; *tert*-бутильные группы и атомы водорода, не участвующие в водородных связях, не показаны)

Fig. 5. Fragment of a hydrogen-bonded polymeric layer in the crystal structure of complex 1 (a view along the axis a ; the *tert*-butyl groups and the hydrogen atoms not participating in hydrogen bonds are omitted)

Заключение

Найдены условия простого и эффективного синтеза комплексов тиоцианата меди(II) с полиазотистыми гетероциклами. По данным рентгеноструктурного анализа, эти комплексы имеют полимерно-цепочечное строение за счет N, S -бидентатно-мостиковой координации тиоцианат-иона. Такое строение комплексов делает их привлекательными объектами для магнетохимических исследований в области теории одномерных молекулярных магнетиков.

Установленные кристаллические структуры комплексов депозитированы в Кембриджской базе структурных данных под номерами 2384308, 2384323, 2384324 для комплексов 1, 2, 3 соответственно.

Библиографические ссылки

1. Zakrzewski JJ, Liberka M, Wang J, Chorazy S, Ohkoshi S-I. Optical phenomena in molecule-based magnetic materials. *Chemical Reviews*. 2024;124(9):5930–6050. DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00840.
2. Li T-Y, Zheng S-J, Djurovich PI, Thompson ME. Two-coordinate thermally activated delayed fluorescence coinage metal complexes: molecular design, photophysical characters, and device application. *Chemical Reviews*. 2024;124(7):4332–4392. DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00761.
3. Zhang Y, Doan B-T, Gasser G. Metal-based photosensitizers as inducers of regulated cell death mechanisms. *Chemical Reviews*. 2023;123(16):10135–10155. DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00161.
4. Docherty JH, Lister TM, Mcarthur G, Findlay MT, Domingo-Legarda P, Kenyon J, et al. Transition-metal-catalyzed C—H bond activation for the formation of C—C bonds in complex molecules. *Chemical Reviews*. 2023;123(12):7692–7760. DOI: 10.1021/acs.chemrev.2c00888.
5. Gao Y, Zheng L, Duan L, Bi J. Separable metal-organic framework-based materials for the adsorption of emerging contaminants. *Langmuir*. 2024;40(30):15365–15388. DOI: 10.1021/acs.langmuir.4c01308.

6. Zhao M, Tong S. Recent progress and perspectives on metal-organic framework-based electrode materials for metal-ion batteries and supercapacitors. *Energy & Fuels*. 2024;38(15):13796–13818. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.4c02337.
7. Debsharma K, Dutta B, Dey S, Sinha C. Metal-organic coordination polymers: a review of electrochemical sensing of environmental pollutants. *Crystal Growth & Design*. 2024;24(15):6503–6530. DOI: 10.1021/acs.cgd.4c00421.
8. Chen G-Y, Chai T-Q, Zhang H, Yang F-Q. Applications of mild-condition synthesized metal complexes with enzyme-like activity in the colorimetric and fluorescence analysis. *Coordination Chemistry Reviews*. 2024;508:215761. DOI: 10.1016/j.ccr.2024.215761.
9. Abdolmaleki S, Aliabadi A, Khaksar S. Riding the metal wave: a review of the latest developments in metal-based anticancer agents. *Coordination Chemistry Reviews*. 2024;501:215579. DOI: 10.1016/j.ccr.2023.215579.
10. Kabešová M, Gažo J. Structure and classification of thiocyanates and the mutual influence of their ligands. *Chemické zvesti*. 1980;34(6):800–841.
11. Kabešová M, Boca R, Melnik M, Valigura D, Dunaj-Jurčo M. Bonding properties of thiocyanate groups in copper(II) and copper(I) complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 1995;140:115–135. DOI: 10.1016/0010-8545(94)01121-Q.
12. Wang Z, Liu T, Long X, Li Y, Bai F, Yang S. Understanding the diverse coordination modes of thiocyanate anion on solid surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2019;123(14):9282–9291. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b01457.
13. Пирсон РД. Жесткие и мягкие кислоты и основания. *Успехи химии*. 1971;40(7):1259–1282. DOI: 10.1070/RC1971v040n07ABEH003854.
14. Serebyuk M, Znovjyak K, Valverde-Muñoz FJ, Carmen Muñoz M, Amirkhanov VM, Fritsky IO, et al. Order-disorder, symmetry breaking, and crystallographic phase transition in a series of bis(*trans*-thiocyanate)iron(II) spin crossover complexes based on tetradentate ligands containing 1,2,3-triazoles. *Inorganic Chemistry*. 2023;62(23):9044–9053. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.3c00830.
15. Houari T, Cuza E, Pinkowicz D, Marchivie M, Yefsah S, Triki S. Iron(II) spin crossover (SCO) materials based on dipyriddy-*N*-alkylamine. *Crystals*. 2018;8(11):401. DOI: 10.3390/cryst8110401.
16. Tereba N, Muzioł TM, Wiśniewska J, Podgajny R, Bieńko A, Wrzeszcz G. Structural diversity, XAS and magnetism of copper(II) – nickel(II) heterometallic complexes based on the $[\text{Ni}(\text{NCS})_6]^{4-}$ unit. *Materials*. 2023;16(2):731. DOI: 10.3390/ma16020731.
17. Wan Q, Arczyński M, Wakizaka M, Gupta S, Funakoshi N, Yamashita M. Single-ion magnetism in a three-dimensional thiocyanate-bridged dysprosium(III) framework. *Chemistry*. 2023;5(2):987–995. DOI: 10.3390/chemistry5020067.
18. Świtlicka A, Czerwińska K, Machura B, Penkala M, Bieńko A, Bieńko D, et al. Thiocyanate copper complexes with pyrazole-derived ligands – synthesis, crystal structures, DFT calculations and magnetic properties. *CrystEngComm*. 2016;18(47):9042–9055. DOI: 10.1039/C6CE01739H.
19. Machura B, Wolff M, Palion J, Świtlicka A, Nawrot I, Michalik K. Cu(II), Ni(II), and Hg(II) thiocyanate complexes incorporating 4,5-diazafluoren-9-one: synthesis, spectroscopic characterization, X-ray studies, and magnetic properties. *Structural Chemistry*. 2011;22:1053–1064. DOI: 10.1007/s11224-011-9800-5.
20. Małecki JG, Groń T, Duda H. Structural, spectroscopic and magnetic properties of thiocyanate complexes of Mn(II), Ni(II) and Cu(II) with the 1-methylimidazole ligand. *Polyhedron*. 2012;36(1):56–68. DOI: 10.1016/j.poly.2012.01.026.
21. Machura B, Świtlicka A, Mroziński J, Kalińska B, Kruszynski R. Structural diversity and magnetic properties of thiocyanate copper(II) complexes. *Polyhedron*. 2013;52:1276–1286. DOI: 10.1016/j.poly.2012.06.019.
22. Serebryanskaya TV, Belavusava HA, Grigoriev YV, Voitekhovich SV, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. Synthesis, structure and characterisation of late transition metal complexes with 2-(tetrazol-1-yl)pyridine. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2022;2:38–51. DOI: 10.33581/2520-257X-2022-2-38-51.
23. Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Degtyarik MM, Grigoriev YV, Shiman DI, Klose J, et al. Dicopper(II) complexes with N^3, N^4 -bridging 1-alkyltetrazoles: synthesis, crystal structure, magnetic and thermodynamic properties. *Journal of Solid State Chemistry*. 2023; 321:123876. DOI: 10.1016/j.jssc.2023.123876.
24. Дегтярик ММ, Ляхов АС, Григорьева ИМ, Ивашкевич ЛС, Григорьев ЮВ, Ивашкевич ОА. Синтез и строение комплексных соединений тиоцианата и нитрата меди(II) с 1-*трет*-бутил-1*H*-1,2,4-триазолом. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2022;1:83–95. DOI: 10.33581/2520-257X-2022-1-83-95.
25. Voitekhovich SV, Degtyarik MM, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. Copper(II) halide complexes with 1-*tert*-butyl-1*H*-1,2,4-triazole and 1-*tert*-butyl-1*H*-tetrazole. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2018;644(2):100–108. DOI: 10.1002/zaac.201700363.
26. Aromí G, Barrios LA, Roubeau O, Gamez P. Triazoles and tetrazoles: prime ligands to generate remarkable coordination materials. *Coordination Chemistry Reviews*. 2011;255(5–6):485–546. DOI: 10.1016/j.ccr.2010.10.038.
27. Haasnoot JG. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands. *Coordination Chemistry Reviews*. 2000;200–202:131–185. DOI: 10.1016/S0010-8545(00)00266-6.
28. Гапоник ПН, Войтехович СВ, Ивашкевич ОА. Металлопроизводные тетразолов. *Успехи химии*. 2006;75(6):569–603.
29. Gaponik PN, Karavai VP, Grigor'ev YuV. Synthesis of 1-substituted tetrazoles by heterocyclization of primary amines, orthoformic ester, and sodium azide. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1985;21:1255–1258. DOI: 10.1007/BF00515224.
30. Koren' AO, Gaponik PN. Selective N_{20} alkylation of tetrazole and 5-substituted tetrazoles by alcohols. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 1990;26:1366–1370. DOI: 10.1007/BF00473965.
31. Крешков АП. *Основы аналитической химии. Том 2*. 3-е издание. Москва: Химия; 1971. 456 с.
32. Burla MC, Caliendo R, Carrozzini B, Cascarano GL, Cuocci C, Giacovazzo C, et al. Crystal structure determination and refinement via *SIR2014*. *Journal of Applied Crystallography*. 2015;48:306–309. DOI: 10.1107/S1600576715001132.
33. Sheldrick GM. Crystal structure refinement with *SHELXL*. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*. 2015; 71(part 1):3–8. DOI: 10.1107/S2053229614024218.
34. Spek AL. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography*. 2009;65(part 2):148–155. DOI: 10.1107/S090744490804362X.
35. Kokozay VN, Shevchenko DV. Direct synthesis as a new approach to heteronuclear complexes. *Materials Science – Poland*. 2005; 23(1):287–312.

36. Богати́ков АН, Дегтя́рик ММ, Ива́шкевич ОА. Комплексные соединения меди(II) с 1-метилтетразолом: новый способ синтеза и свойства. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2017;1:50–57.

37. Mosalkova AP, Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Lach J, Kersting B, et al. 2-*tert*-Butyl-5-(2-pyridyl)-2H-tetrazole as chelating ligand in the direct synthesis of novel Cu(II) and heterobimetallic Cu(II)/Mn(II) complexes. *Dalton Transactions*. 2013;42(8):2985–2997. DOI: 10.1039/c2dt32512h.

38. Ananyev IV, Bokach NA, Kukushkin VYu. Structure-directing sulfur metal noncovalent semicoordination bonding. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 2020;76(3):436–449. DOI: 10.1107/S2052520620005685.

Получена 30.09.2024 / исправлена 05.11.2024 / принята 05.11.2024.
Received 30.09.2024 / revised 05.11.2024 / accepted 05.11.2024.