Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЦИМБАЛЮК КИРИЛО КОСТЯНТИНОВИЧ

УДК 541.49:546.289:546.814:546.302:54.022

ДИСЕРТАЦІЯ

ГІБРИДНІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ АНСАМБЛІ НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСІВ p-, d-МЕТАЛІВ З ПОЛІДЕНТАТНИМИ КАРКАСОУТВОРЮЮЧИМИ ЛІГАНДАМИ: СИНТЕЗ, БУДОВА, ВЛАСТИВОСТІ

102 Хімія
10 Природничі науки
Подається на здобуття наукового ступеня доктор філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____ К.К. Цимбалюк

Науковий керівник – Марцинко Олена Едуардівна, доктор хімічних наук, професор

Одеса – 2026

АНОТАЦІЯ

Цимбалюк К.К. Гібридні органо-неорганічні ансамблі на основі комплексів p-, d-металів з полідентатними каркасоутворюючими лігандами: синтез, будова, властивості. – Кваліфікаційна праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 102 – Хімія. Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, МОН України, Одеса, 2026.

Дисертаційна робота присвячена розробці синтетичних підходів, встановленню структурних особливостей та дослідженню фізико-хімічних і функціональних властивостей гібридних органо-неорганічних ансамблів на основі комплексів германію(IV), стануму(IV) та d-металів з органічними полідентатними лігандами різного типу, а також оцінці їхнього потенціалу як ефекторів ферментів та сорбентів для твердофазної екстракції при визначенні високотоксичних поліхлорованих дибензо-*n*-діоксинів, дибензофуранів та біфенілів методом газової хроматографії з мас-спектрометрією високої роздільної здатності.

У **вступі** обґрунтовано актуальність дослідження, визначено мету та основні завдання роботи, сформульовано положення наукової новизни та практичне значення одержаних результатів.

Перший розділ містить огляд літературних джерел щодо дослідження гібридних органо-неорганічних ансамблів на основі координаційних сполук металів і комплементарних полідентатних органічних лігандів, які завдяки структурам з регульованим складом, наявності нанорозмірних порожнин, високій термічній та хімічній стабільності розглядаються як перспективні сенсори, каталізатори та сорбенти.

У **другому розділі** наведено характеристику вихідних реагентів, представлено методики синтезу та дослідження 14 нових координаційних сполук Ge(IV), Sn(IV) та d-металів з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою та 1,10-фенантроліном/2,2′-біпіридином, ксиларовою кислотою, 2-(4-бромфенокси)ацетогідразидом, а також MOF-177 – комплексу Zn з 1,3,5-трис(4-

карбоксифеніл)бензолом. Описано умови проведення експерименту з визначення впливу синтезованих сполук на активність ферментів та основні етапи підготовки зразків води з впровадженням одержаних гібридних органо-неорганічних ансамблів як сорбентів твердофазної екстракції для визначення стійких високотоксичних органічних забруднювачів хромато-мас-спектрометричним методом.

Третій розділ присвячений комплексному дослідженню гібридних органо-неорганічних ансамблів каркасного типу на основі координаційних сполук Ge(IV), Sn(IV) та 3d-металів, встановленню їхнього складу, будови та морфологічних особливостей. Показано, що комплекси Ge(IV) з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою та 1,10-фенантроліном або 2,2′-біпіридином належать до катіон-аніонного типу з гексаядерним циклічним германієвмісним аніоном, гетерометалічні комплекси Sn(IV) – Co(II)/Ni(II) з ксиларовою кислотою є пористими координаційними полімерами з високою термічною стабільністю, розвиненою ієрархічною пористістю та рівномірним розподілом металів у каркасі, а комплекси Co(II)/Ni(II) з 2-(4-бромфенокси)ацетогідразидом утворюють координаційні полімери шаруватої структури з містковими хлоридними лігандами. В результаті дослідження морфології поверхні синтезованих гібридних ансамблів визначено їх ламелярні, ієрархічно пористі або «квіткові» мікроструктури з розвиненою питомою поверхнею.

У **четвертому розділі** на прикладі α-L-рамнозидаз *Eupenicillium erubescens, Penicillium tardum, Penicillium restrictum, Cryptococcus albidus*, α-галактозидази *Penicillium restrictum* та протеаз (елестази та фібріногенази *Bacillus sp*. IMV B-7883) доведена можливість управління ферментативними процесами за рахунок використання синтезованих Ge(IV) – 3d-метал комплексів з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою та 1,10-фенантроліном/2,2’-біпіридином в якості ефекторів. Показано, що вплив комплексів на активність ферментів має складний механізм та залежить не тільки від їх складу та будови, а і від природи ферменту, концентрації сполуки та часу експозиції.

У **п’ятому розділі** запропоновано методику підготовки проб води для визначення поліхлордибензо-*п*-діоксинів (ПХДД), поліхлорованих дибензофуранів (ПХДФ), діоксиноподібних та недіоксиноподібних поліхлорованих біфенілів (ПХБ) методом газової хроматографії з мас-спектрометрією високої роздільної здатності шляхом твердофазної екстракції (ТФЕ) із застосуванням як сорбентів гібридних органо-неорганічних ансамблів на основі координаційних сполук p- та d-металів. Проведено оптимізацію умов екстракції та детекції. Показана аналітична ефективність олігомерного комплексу Ge(IV)-Zn з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою та 1,10-фенантроліном, координаційних полімерів MOF-177, Sn(IV) – Co(II) з ксиларовою кислотою, Ni(II) з 2-(4-бромфенокси)ацетогідразидом як ТФЕ сорбентів при хромато-мас-спектрометричному визначенні вказаних стійких високотоксичних органічних забруднювачів. Найбільш чутливим метод кількісного визначення ПХДД, ПХДФ та ПХБ із застосуванням запропонованої методики пробопідготовки виявився при використанні координаційного полімеру Ni(II) з 2-(4-бромфенокси)ацетогідразидом (LOQ 2.3-12.1 пг/л для ПХДД/Ф; 2.7-7.5 пг/л для ПХБ) та MOF-177 (LOQ 2.5-18.8 пг/л для ПХДД/Ф; 3.1-8.1 пг/л для ПХБ). Коефіцієнт вилучення для вказаного координаційного полімеру вищий за MOF-177 на 1.3-4.9% для ПХДД/Ф та 1.2-10.2% для ПХБ.

Окремі результати дисертаційної роботи використано у Випробувальному центрі ТОВ «БЮРО ВЕРІТАС КОММОДІТІЗ УКРАЇНА» при підготовці зразків поверхневих вод методом твердофазної екстракції для хромато-мас-спектрометричного визначення (ГХ-ВРМС) поліхлорованих дибензо-*п*-діоксинів, дибензофуранів та біфенілів.

Ключові слова: комплексоутворення, синтез, координаційні сполуки (комплекси), Германій(IV), Станум(IV), перехідні метали (Ферум, Кобальт, Нікель, Купрум, Цинк), хелати, координаційні полімери, ІЧ-спектроскопія, мас-спектрометрія, кристалічна структура, пробопідготовка, сорбція, сорбенти, газова хроматографія.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Марцинко, О.Е.; **Цимбалюк, К.К.** Гібридні органо-неорганічні ансамблі на основі координаційних метал-лігандних фрагментів: синтез, властивості, застосування у хроматографії. *Вісник Одеського національного університету. Серія Хімія* **2023**, *28*(2(85)), 5-23. https://doi.org/10.18524/2304–0947.2023.2(85).286598 (Фахове видання, Категорія Б)

2. Martsynko, O.; Nesterkina, M.; Finik, O.; **Tsymbaliuk, K.;** Dyakonenko, V.; Shishkina, S.; Kravchenko, I. Synthesis and Structure of a Coordination Polymer of Ni(II) with 2-(4-Bromophenoxy)acetohydrazide. *Molbank* **2024**, *2024*(2). M1819. https://doi.org/10.3390/M1819 (Scopus, Q4)

3. **Tsymbaliuk, K.;** Martsynko, O.; Dyakonenko, V.; Finik, O.; Seifullina, I.; Shishkina, S. Synthesis and structure of heterometallic multiligand Ge(IV) - 3d-metals complexes with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid and 1,10-phenanthroline. *Chemistry Journal of Moldova* **2024**, *19*(2), 28–35. https://doi.org/10.19261/cjm.2024.1247 (Scopus, Q4)

4. Martsynko, O.; Seifullina, I.; Finik O.; **Tsymbaliuk, K.** Structure features and pharmacological properties of Germanium(IV) complexes with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid. *Ukrainian Chemistry Journal* **2024**, *90*(9). 19-30. https://doi.org/10.33609/2708-129X.90.9.2024.19-30 (Фахове видання, Категорія Б)

5. **Tsymbaliuk, K.;** Snurnikova, O.; Martsynko, O.; Fadieiev, Y.; Finik, O.; Kordan, V.; Gladyshevskii, R. Application of Zn(II) coordination polymer with 1,3,5-tris(4-carboxyphenyl)benzene as a sorbent for solid-phase extraction in the determination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and biphenyls by the gas chromatography/high-resolution mass spectrometry. *Methods and Objects of Chemical Analysis* **2025**. *20*(4). 253-262. https://doi.org/10.17721/moca.2025.253-262 (Scopus, Q4)

праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Марцинко, О.Е.; **Цимбалюк, К.К.**; Чебаненко, О.А.; Сейфулліна, І.Й.; Пєсарогло, О.Г. Різнометально-змішанолігандні комплекси германію (IV) і 3d-

металів з 1-гідроксиетилідендифосфоновою кислотою та 2,2’-біпіридином. В *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспектив*и: Матеріали Всеукраїнської наукової конференції; Житомир, Україна, Квітень 19, 2023; ПП «Євро-Волинь»: Житомир, 2023; сс 120-121.

7. **Цимбалюк, К.**; Марцинко, О.; Чебаненко, О.; Сейфулліна, І.; Дьяконенко, В.; Шишкіна, С. Гібридні органо-неорганічні ансамблі на основі 1-гідроксиетилідендифосфонатогерманатів. В *Львівські хімічні читання – 2023:* Збірник наукових праць XIX Наукової конференції; Львів, Україна, Травень 29–31, 2023; ВЦ ЛНУ імені Івана Франка: Львів, 2023; с 79.

8. **Tsymbaliuk, K.**; Martsinko, O.; Chebanenko, O.; Snurnikova, O.; Fadieiev, Ye. Metal-Organic Frameworks for Solid-Phase Extraction of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans and PCBs from Water Samples. In *Dioxin 2023:* Book of Abstracts of the 43rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (POPs), Maastricht, The Netherlands, Sept 10-14, 2023; p 626.

9. Martsynko, O.; Seifullina, I.; Finik, O.; **Tsymbaliuk, K.** Structure features and pharmacological properties of Germanium(IV) complexes with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid. In *XXI ICICU:* Book of abstracts of XXI International Conference on Inorganic Chemistry Ukraine, Uzhhorod, Ukraine, June 3-6, 2024; Uzhhorod: Publishing House of UzhNU «Hoverla», 2024; pp 8-9.

10. **Tsymbaliuk, K.**; Martsynko, O.; Finik, O.; Nesterkina, M.; Kravchenko, I.; Dyakonenko, V.; Shishkina, S. Features of synthesis and structure of coordination polymer Ni(II) with 2-(4-bromophenoxy)acetohydrazide. В *Інноваційні напрями розвитку хімії - 2024:* Тези допов. І наук. конф. з міжнародою участю, Одеса, Україна, Вересень 9-11, 2024; ОНУ імені І.І. Мечникова: Одеса, 2024; с 49.

11. **Tsymbaliuk, K.K.;** Snurnikova, O.V.; Martsynko, O.E.; Fadieiev, Ye.M.; Finik, O.A.; Kordan, V.M. Application of coordination polymers with different structure as sorbents for solidphase extraction in the determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls by GC-HRMS. В *Сучасні тенденції 2024:* Збірка тез доповідей Київської конференції з аналітичної хімії, Київ, Україна, Жовтень 16-18, 2024; Інтерсервіс: Київ, 2024; сс 17-18.

12. **Цимбалюк, К.;** Марцинко, О.; Снурнікова, О.; Фінік, О.; Дьяконенко, В.; Шишкіна, С. Застосування 1-гідроксиетиліденди фосфонатогерманатів як сорбентів для твердофазної екстракції при визначенні поліхлорованих дибензо-р-діоксинів, дибензофуранів та біфенілів за методом ГХ-ВРМС. В *Львівські хімічні читання – 2025:* Збірник наукових праць XX Наукової конференції; Львів, Україна, Червень 2–4, 2025; ВЦ ЛНУ імені Івана Франка: Львів, 2025; с 150.

праці, що додатково відображають результати дисертації:

13. Gudzenko, O.V.; Varbanets, L.D.; Seifullina, I.I.; Martsynko, O.E.; **Tsymbaliuk, K.K.** Mixed-ligand complexes of germanium – 3d-metal with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid and 2,2′-bipyridine as modulators of Bacillus sp. IMV B-7883 elastase and fibrinogenase activity. *The Ukrainian Biochemical Journal* **2024**, *96*(1), 96–102. https://doi.org/10.15407/ubj96.01.096 (Scopus, Q4)

14. Gudzenko, O.V.; Varbanets, L.D.; Seifullina, I.I.; Martsynko, O.E.; Finik, O.A.; **Tsymbaliuk, K.K.** Influence of heterometallic Ge(IV) – 3d-metals complexes on microbial rhamnosidase, galactosidase and protease activity. *The Ukrainian Biochemical Journal* **2025**, *97*(3), 96–107. https://doi.org/10.15407/ubj97.03.096 (Scopus, Q4)

ABSTRACT

Tsymbaliuk K.K. Hybrid organo-inorganic ensembles based on complexes of p-, d-metals with polydentate framework-forming ligands: synthesis, structure, properties. – Qualification work on the rights of the manuscript.

The dissertation on competition for a scientific degree of the Doctor of Philosophy in the field of knowledge 10 Natural Sciences, specialty 102 Chemistry. Odesa I.I. Mechnikov National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Odesa, 2026.

The dissertation is aimed at developing of synthetic approaches, establishing of structural features and studying of the physicochemical and functional properties of hybrid organo-inorganic ensembles based on germanium(IV), tin(IV) and d-metal complexes with organic polydentate ligands of various types, as well as the assessment of their potential as enzyme effectors and sorbents for solid-phase extraction in the determination of highly toxic polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls by gas chromatography with high-resolution mass spectrometry.

The **introduction** provides the research's relevance, defines the aims and main tasks of the work, and outlines the scientific novelty and practical significance of the results.

The **first section** presents a literature review that analyses the current state of the study of hybrid organo-inorganic ensembles based on coordination metal compounds and complementary polydentate organic ligands, which, due to their adjustable composition, nanosized cavities, and high thermal and chemical stability, are considered promising sensors, catalysts, and sorbents.

The **second section** describes the starting reagents and outlines methods for the synthesis and investigation of 14 new coordination compounds of Ge(IV), Sn(IV) and d-metals with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid and 1,10-phenanthroline/2,2′-bipyridine, xylaric acid, 2-(4-bromophenoxy)acetohydrazide, as well as MOF-177 – a complex of Zn with 1,3,5-tris(4-carboxyphenyl)benzene. The conditions of the experiment to determine the effect of synthesized compounds on enzyme activity and the main stages of the determination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins,

polychlorinated dibenzofurans, dioxin-like and non-dioxin-like polychlorinated biphenyls by gas chromatography with high-resolution mass spectrometry, with the introduction of the resulting hybrid organo-inorganic ensembles as solid-phase extraction sorbents, are described.

The **third section** is devoted to a comprehensive study of hybrid organo-inorganic ensembles of the framework type based on coordination compounds of Ge(IV), Sn(IV) and 3d-metals, establishing their composition, structure and morphological features. It is shown that Ge(IV) complexes with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid and 1,10-phenanthroline or 2,2′-bipyridine belong to the cation-anion type with a hexanuclear cyclic germanium-containing anion, heterometallic complexes Sn(IV) – Co(II)/Ni(II) with xylarylic acid are porous coordination polymers with high thermal stability, developed hierarchical porosity and uniform distribution of metals in the framework, and complexes Co(II)/Ni(II) with 2-(4-bromophenoxy)acetohydrazide form coordination polymers of a layered structure with bridging chloride ligands. As a result of the study of the surface morphology of the synthesized hybrid ensembles, their lamellar, hierarchically porous or “flower” microstructures with a developed specific surface area were determined.

In the **fourth section**, the possibility of controlling enzymatic processes by using synthesized Ge(IV) – 3d-metal complexes with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid and 1,10-phenanthroline/2,2’-bipyridine as effectors is proven on the example of α-L-rhamnosidases *Eupenicillium erubescens, Penicillium tardum, Penicillium restrictum, Cryptococcus albidus*, α-galactosidase *Penicillium restrictum* and proteases (elastase and fibrinogenase *Bacillus sp.* IMV B-7883). It is shown that the effect of the compounds on enzyme activity has a complex mechanism and depends not only on their composition and structure, but also on the nature of the enzyme, the concentration of the complexes and the exposure time.

The **fifth section** proposes a method for water samples preparation for the determination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins (PCDDs), polychlorinated dibenzofurans (PCDFs), dioxin-like and non-dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography with high-resolution mass spectrometry by solid-phase

extraction (SPE) with applying hybrid organo-inorganic ensembles based on coordination compounds of p- and d-metals as sorbents. The extraction and detection conditions were optimized. The analytical efficiency of the oligomeric complex Ge(IV) – Zn with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid and 1,10-phenanthroline, coordination polymers MOF-177, Sn(IV) – Co(II) with xylaric acid, Ni(II) with 2-(4-bromophenoxy)acetohydrazide as TFE sorbents in the chromatographic-mass spectrometric determination of the indicated persistent highly toxic organic pollutants is shown. The most sensitive method for the quantitative determination of PCDDs, PCDFs and PCBs using the proposed sample preparation method was found to be when using the coordination polymer Ni(II) with 2-(4-bromophenoxy)acetohydrazide (LOQ 2.3-12.1 pg/L for PCDD/F; 2.7-7.5 pg/L for PCB) and MOF-177 (LOQ 2.5-18.8 pg/L for PCDD/F; 3.1-8.1 pg/L for PCB). The recovery coefficient for the specified coordination polymer is higher than MOF-177 by 1.3-4.9% for PCDD/F and 1.2-10.2% for PCB.

Certain results of the dissertation work were used in the Testing Center of LLC "BUREAU VERITAS COMMODITIES UKRAINE" in the preparation of surface water samples by solid-phase extraction for chromatographic-mass spectrometric determination (GC-MS) of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls.

Key words: complexation, synthesis, coordination compounds (complexes), germanium(IV), tin(IV), transition metals (ferrum, cobalt, nickel, copper, zinc), chelates, coordination polymers, IR spectroscopy, mass spectrometry, crystal structure, sample preparation, sorption, sorbents, gas chromatography.

LIST OF PUBLICATIONS

Articles in which the principal results of the PhD thesis were published:

1. Марцинко, О.Е.; **Цимбалюк, К.К.** Гібридні органо-неорганічні ансамблі на основі координаційних метал-лігандних фрагментів: синтез, властивості, застосування у хроматографії. *Вісник Одеського національного університету. Серія Хімія* **2023**, *28*(2(85)), 5-23. https://doi.org/10.18524/2304–0947.2023.2(85).286598 (Фахове видання, Категорія Б)
2. Martsynko, O.; Nesterkina, M.; Finik, O.; **Tsymbaliuk, K.;** Dyakonenko, V.; Shishkina, S.; Kravchenko, I. Synthesis and Structure of a Coordination Polymer of Ni(II) with 2-(4-Bromophenoxy)acetohydrazide. *Molbank* **2024**, *2024*(2). M1819. https://doi.org/10.3390/M1819 (Scopus, Q4)
3. **Tsymbaliuk, K.;** Martsynko, O.; Dyakonenko, V.; Finik, O.; Seifullina, I.; Shishkina, S. Synthesis and structure of heterometallic multiligand Ge(IV) - 3d-metals complexes with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid and 1,10-phenanthroline. *Chemistry Journal of Moldova* **2024**, *19*(2), 28–35. https://doi.org/10.19261/cjm.2024.1247 (Scopus, Q4)
4. Martsynko, O.; Seifullina, I.; Finik O.; **Tsymbaliuk, K.** Structure features and pharmacological properties of Germanium(IV) complexes with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid. *Ukrainian Chemistry Journal* **2024**, *90*(9). 19-30. https://doi.org/10.33609/2708-129X.90.9.2024.19-30 (Фахове видання, Категорія Б)
5. **Tsymbaliuk, K.;** Snurnikova, O.; Martsynko, O.; Fadieiev, Y.; Finik, O.; Kordan, V.; Gladyshevskii, R. Application of Zn(II) coordination polymer with 1,3,5-tris(4-carboxyphenyl)benzene as a sorbent for solid-phase extraction in the determination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and biphenyls by the gas chromatography/high-resolution mass spectrometry. *Methods and Objects of Chemical Analysis* **2025**. *20*(4). 253-262. https://doi.org/10.17721/moca.2025.253-262 (Scopus, Q4)

Works that additionally reflect the results of the PhD thesis:

6. Марцинко, О.Е.; **Цимбалюк, К.К.**; Чебаненко, О.А.; Сейфулліна, І.Й.; Пєсарогло, О.Г. Різнометально-змішанолігандні комплекси германію (IV) і 3d-

металів з 1-гідроксиетилідендифосфоновою кислотою та 2,2’-біпіридином. В *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспектив*и: Матеріали Всеукраїнської наукової конференції; Житомир, Україна, Квітень 19, 2023; ПП «Євро-Волинь»: Житомир, 2023; сс 120-121.

7. **Цимбалюк, К.**; Марцинко, О.; Чебаненко, О.; Сейфулліна, І.; Дьяконенко, В.; Шишкіна, С. Гібридні органо-неорганічні ансамблі на основі 1-гідроксиетилідендифосфонатогерманатів. В *Львівські хімічні читання – 2023:* Збірник наукових праць XIX Наукової конференції; Львів, Україна, Травень 29–31, 2023; ВЦ ЛНУ імені Івана Франка: Львів, 2023; с 79.

8. **Tsymbaliuk, K.**; Martsinko, O.; Chebanenko, O.; Snurnikova, O.; Fadieiev, Ye. Metal-Organic Frameworks for Solid-Phase Extraction of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans and PCBs from Water Samples. In *Dioxin 2023:* Book of Abstracts of the 43rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (POPs), Maastricht, The Netherlands, Sept 10-14, 2023; p 626.

9. Martsynko, O.; Seifullina, I.; Finik, O.; **Tsymbaliuk, K.** Structure features and pharmacological properties of Germanium(IV) complexes with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid. In *XXI ICICU:* Book of abstracts of XXI International Conference on Inorganic Chemistry Ukraine, Uzhhorod, Ukraine, June 3-6, 2024; Uzhhorod: Publishing House of UzhNU «Hoverla», 2024; pp 8-9.

10. **Tsymbaliuk, K.**; Martsynko, O.; Finik, O.; Nesterkina, M.; Kravchenko, I.; Dyakonenko, V.; Shishkina, S. Features of synthesis and structure of coordination polymer Ni(II) with 2-(4-bromophenoxy)acetohydrazide. В *Інноваційні напрями розвитку хімії - 2024:* Тези допов. І наук. конф. з міжнародою участю, Одеса, Україна, Вересень 9-11, 2024; ОНУ імені І.І. Мечникова: Одеса, 2024; с 49.

11. **Tsymbaliuk, K.K.;** Snurnikova, O.V.; Martsynko, O.E.; Fadieiev, Ye.M.; Finik, O.A.; Kordan, V.M. Application of coordination polymers with different structure as sorbents for solidphase extraction in the determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls by GC-HRMS. В *Сучасні тенденції 2024:* Збірка тез доповідей Київської конференції з аналітичної хімії, Київ, Україна, Жовтень 16-18, 2024; Інтерсервіс: Київ, 2024; сс 17-18.

12. **Цимбалюк, К.;** Марцинко, О.; Снурнікова, О.; Фінік, О.; Дьяконенко, В.; Шишкіна, С. Застосування 1-гідроксиетилідендифосфонатогерманатів як сорбентів для твердофазної екстракції при визначенні поліхлорованих дибензо-р-діоксинів, дибензофуранів та біфенілів за методом ГХ-ВРМС. В *Львівські хімічні читання – 2025:* Збірник наукових праць XX Наукової конференції; Львів, Україна, Червень 2–4, 2025; ВЦ ЛНУ імені Івана Франка: Львів, 2025; с 150.

13. Gudzenko, O.V.; Varbanets, L.D.; Seifullina, I.I.; Martsynko, O.E.; **Tsymbaliuk, K.K.** Mixed-ligand complexes of germanium – 3d-metal with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid and 2,2′-bipyridine as modulators of Bacillus sp. IMV B-7883 elastase and fibrinogenase activity. *The Ukrainian Biochemical Journal* **2024**, *96*(1), 96–102. https://doi.org/10.15407/ubj96.01.096 (Scopus, Q4)

14. Gudzenko, O.V.; Varbanets, L.D.; Seifullina, I.I.; Martsynko, O.E.; Finik, O.A.; **Tsymbaliuk, K.K.** Influence of heterometallic Ge(IV) – 3d-metals complexes on microbial rhamnosidase, galactosidase and protease activity. *The Ukrainian Biochemical Journal* **2025**, *97*(3), 96–107. https://doi.org/10.15407/ubj97.03.096 (Scopus, Q4)

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ 17
ВСТУП 18
РОЗДІЛ 1. ГІБРИДНІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ АНСАМБЛІ НА ОСНОВІ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК МЕТАЛІВ (огляд літератури) 25
1.1. Одержання та особливості будови металоорганічних каркасів 25
1.2. Органо-неорганічні каркасні структури на основі гомо- та гетерометалічних координаційних сполук Ge(IV), Sn(IV) та 3d-металів 34
1.2.1. Будова та властивості комплексів металів з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою 34
1.2.2. Комплекси германію(IV) та d-металів з органічними лігандами, що містять ароматичні фрагменти 37
1.2.3. Координаційний полімер Sn(IV)-Cu(II) з ксиларовою кислотою 42
1.2.4. Комплексні сполуки 3d-металів на основі гідразидів з ароматичними замісниками, їх властивості та особливості будови 44
1.3. Застосування MOF різних типів у хроматографії при визначенні небезпечних поліциклічних ароматичних вуглеводнів, біфенілів, дибензо-*n*-діоксинів та дибензофуранів 46
Висновки до розділу 1 55
РОЗДІЛ 2. СИНТЕЗ СПОЛУК ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ (експериментальна частина) 57
2.1. Вихідні речовини та їх характеристика 57
2.2. Синтез гібридних органо-неорганічних ансамблів на основі координаційних сполук металів 60
2.3. Методи дослідження одержаних сполук 62
2.4. Методика визначення ПХДД, ПХДФ, діоксиноподібних та недіоксиноподібних ПХБ у пробах води з використанням ТФЕ концентрування 68
Висновки до розділу 2 69

РОЗДІЛ 3. СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ГІБРИДНИХ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ АНСАМБЛІВ НА ОСНОВІ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК Ge(IV), Sn(IV) ТА 3d-МЕТАЛІВ 71
3.1. Різнометально-різнолігандні комплекси Ge(IV) та 3d-металів з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою та 1,10-фенантроліном 71
3.2. Координаційні сполуки Ge(IV) – 3d-метал з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою та 2,2’-біпіридином 79
3.3. Будова та властивості поверхні ксиларатних Sn(IV)-Co(II)/Ni(II) пористих координаційних полімерів 84
3.4. Особливості структури координаційних полімерів Co(II) та Ni(II) з 2-(4-бромфенокси)ацетогідразидом 91
3.5. Фізико-хімічна характеристика MOF на основі комплексу Zn(II) з 1,3,5-трис(4-карбоксифеніл)бензолом 96
Висновки до розділу 3 99
РОЗДІЛ 4. БІОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ КОМПЛЕКСІВ ГЕРМАНІЮ(IV) З 1-ГІДРОКСИЕТАН-1,1-ДИФОСФОНОВОЮ КИСЛОТОЮ ТА ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИМИ АМІНАМИ 100
4.1. Вплив гетерометалічних комплексів Ge(IV) - 3d-металів з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою та 1,10-фенантроліном на активність рамнозидаз, галактозидази та протеази 101
4.2. Змішанолігандні комплекси Ge(IV) – Co(II) (Ni(II), Cu(II)) з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою та 2,2'-біпіридином як ефектори активності еластази та фібриногенази Bacillus sp. IMV B-7883 106
Висновки до розділу 4 108
РОЗДІЛ 5. ЗАСТОСУВАННЯ СИНТЕЗОВАНИХ СПОЛУК ЯК СОРБЕНТІВ ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНОЇ ЕКСТРАКЦІЇ ПРИ ХРОМАТО-МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНОМУ ВИЗНАЧЕННІ ВИСОКОТОКСИЧНИХ ОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНЮВАЧІВ 109

5.1. Використання MOF-177 як функціонального сорбенту для ТФЕ-підготовки проб поліхлорованих біфенілів, дибензо-*п*-діоксинів та дибензофуранів 111
5.2. Порівняння аналітичної ефективності нових гібридних органо-неорганічних ансамблів як ТФЕ сорбентів при визначенні поліхлорованих біфенілів, дибензо-*п*-діоксинів та дибензофуранів у пробах води методом ГХ-ВРМС 119
Висновки до розділу 5 126
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ 128
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 130
ДОДАТОК А 149
ДОДАТОК Б 153
ДОДАТОК В 161

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

MOF	металоорганічні каркасні структури (metal-organic framework)
H_4hedp	1-гідроксиетан-1,1-дифосфонова (етідронова) кислота
H_5Xylar	ксиларова кислота
Bphah	2-(4-бромфенокси)ацетогідразид
phen	1,10-фенантролін
bipy	2,2’-біпіридин
DMF	диметилформамід
2-PrOH	ізопропанол
ДТА	диференційний термічний аналіз
ДТГ	диференційний термогравіметричний аналіз
ТГ	термогравіметрія
ІЧ спектроскопія	інфрачервона спектроскопія
РСА	рентгеноструктурний аналіз монокристалів
СЕМ	скануюча електрона мікроскопія
EDX	енергодисперсійний рентгенівський аналіз
ПАВ	поліциклічні ароматичні вуглеводні
ПХДД (PCDDs)	поліхроровані дибензо-*n*-діоксини
ПХДФ (PCDFs)	поліхлоровані дибензофурани
ПХБ (PCBs)	поліхлоровані біфеніли
ВЕРХ	високоефективна рідинна хроматографія
ГХ-ВРМС	газова хроматографія з мас-спектрометрією високої роздільної здатності
ТФЕ	твердофазна екстракція
ТФМЕ	твердофазна мікроекстракція
МТФЕ	магнітна твердофазна екстракція
LOD	межа виявлення аналітичного методу (Limit of Detection)
LOQ	межа визначення аналітичного методу (Limit of Quantitation)
RSD	відносне стандартне відхилення (Relative Standard Deviation)
S/N	відношення сигнал/шум
ESI-MS	мас-спектрометрія з електроспрей-іонізацією
EI-MS	мас-спектрометрія з іонізацією електронним ударом

ВСТУП

Актуальність теми. Значний теоретичний інтерес до гібридних органо-неорганічних ансамблів на основі комплексів металів різних електронних блоків з органічними лігандами пов'язаний з їх зростаючим застосуванням як функціональних матеріалів в різних областях біології, медицини та хімії, зокрема, аналітичної. До сполук перспективних в цьому плані можна віднести широке коло різних типів координаційних сполук металів, що утворюються в результаті їх взаємодії з органічними хелатуючими полідентатними лігандами, здатними бути лінкерами. Як наслідок відбувається формування каркасних структур органо-неорганічних гібридних ансамблів: супрамолекулярних сполук катіон-аніонного типу, координаційних оліго- та полімерів з одно-, дво- та тривимірною структурою, а також комплексів з лігандами, що містять в молекулах фрагменти з пласкою π-ароматичною системою.

Такі сполуки знаходять застосування як пористі матеріали для розділення та зберігання газів, каталізаторів, хемосенсорів. В залежності від розмірів пор та завдяки наявності бензольних кілець металоорганічні каркасні структури можуть виявляти сорбційну здатність по відношенню до поліароматичних вуглеводнів за рахунок π-π-стекінгових або катіон-π взаємодій.

Важливо зазначити, що матеріали на основі каркасних структур використовують також в біотехнології як носії для іммобілізації ферментів, які підвищують їх стабільність та каталітичну ефективність, в медицині як перспективні системи для спрямованої доставки лікарських засобів, в діагностиці як сенсори та контрастні агенти.

Для більш цілеспрямованого пошуку напрямів прикладного використання наведених вище типів координаційних сполук необхідно встановити закономірності їх просторової організації в залежності від наявності лігандів-лінкерів, каркасної структури, формування пор певного розміру, схильності до утворення невалентних міжмолекулярних взаємодій. Завдяки варіюванню металів-комплексоутворювачів та лігандів, хімічній модифікації сполук відкриваються можливості орієнтованого дизайну комплексів з певними

функціональними властивостями.

Актуальність теми дисертаційного дослідження зумовлена необхідністю хімічного конструювання та комплексного дослідження нових гібридних органо-неорганічних ансамблів на основі координаційних сполук різного типу – перспективних ефекторів ферментів та сорбентів для твердофазної екстракції при визначенні високотоксичних органічних забруднювачів (поліхлорованих дибензо-*п*-діоксинів, дибензофуранів і біфенілів) методом газової хроматографії з мас-спектрометрією високої роздільної здатності.

Зв'язок роботи з науковими темами, програмами, планами. Дисертаційну роботу виконано відповідно до напрямку науково-дослідної діяльності кафедри неорганічної хімії та хімічної освіти ОНУ імені І.І. Мечникова в рамках науково-дослідних тем: «Хімічне конструювання органо-неорганічних ансамблів координаційної, супрамолекулярної, полімерної природи для використання в якості новітніх матеріалів та фармпрепаратів (2022–2026 рр., № держреєстрації 0122U201403), «Закономірності комплексоутворення та полімеризації як основа розробки сучасних хімічних матеріалів» (координується з планом НАН України Наукової ради з проблеми «Неорганічна хімія»).

Мета і завдання дослідження. Метою роботи є розробка методів синтезу нових гібридних органо-неорганічних ансамблів на основі комплексів германію(IV), стануму(IV) та d-металів з органічними полідентатними лігандами різного типу, визначення їх молекулярної й кристалічної будови та корисних для практики властивостей.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

– розробити оптимальні методики синтезу та виділити в твердому стані нові гомо- та гетерометалічні, однорідно- та змішанолігандні координаційні сполуки Ge(IV), Sn(IV) та d-металів з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою та 1,10-фенантроліном/2,2′-біпіридином, ксиларовою кислотою, 2-(4-бромфенокси)ацетогідразидом;

- встановити склад, спектральні характеристики, термічну стійкість та морфологію поверхні одержаних речовин;
- визначити структуру та супрамолекулярну організацію гібридних органо-неорганічних ансамблів на основі різних типів синтезованих координаційних сполук p- та d-металів;
- дослідити вплив комплексів біогенного германію(IV) на активність ферментів α-L-рамнозидаз, α-галактозидази та протеаз з еластолітичною та фібриногенолітичною активністю;
- вивчити синтезовані сполуки в порівнянні з MOF-177 як сорбентів для твердофазної екстракції при визначенні високотоксичних поліхлорованих дибензо-*n*-діоксинів, дибензофуранів та біфенілів методом газової хроматографії з мас-спектрометрією високої роздільної здатності, розробити відповідну методику пробопідготовки та визначити аналітичну ефективність їх застосування.

Об’єкт дослідження – гібридні органо-неорганічні ансамблі на основі координаційних сполук p- та d-металів з полідентатними лігандами різного типу (комплексон, гетероциклічні аміни, гідроксикарбонова кислота, гідразид), їх властивості, що визначають перспективи застосування для вирішення прикладних задач.

Предмет дослідження – синтез, склад, структура, супрамолекулярна організація та властивості гібридних органо-неорганічних ансамблів – координаційних сполук Ge(IV), Sn(IV), 3d-металів з 1-гідрокиетан-1,1-дифосфоновою кислотою та 1,10-фенантроліном/2,2’-біпіридином, ксиларовою кислотою, 2-(4-бромфенокси)ацетогідразидом, 1,3,5-трис(4-карбоксифеніл)бензолом, їх дослідження в якості ефекторів ферментів та сорбентів твердофазної екстракції для визначення високотоксичних органічних забруднювачів хромато-мас-спектрометричним методом.

Методи дослідження – атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно зв'язаною плазмою ICP-OES, C,N,H-аналіз, мас-спектрометрія з електроспрей-

іонізацією ESI-MS**,** рентгенівська порошкова дифрактометрія (ідентифікація сполук, встановлення їх складу та співвідношення складових); ІЧ-спектроскопія, спектроскопія дифузного відбиття, рентгеноструктурний аналіз (визначення будови, молекулярної та кристалічної структури комплексів), термогравіметричний аналіз (визначення характеру терморозкладу сполук, їх гідратного та сольватного складу), кондуктометрія (вивчення молярної провідності комплексів), скануюча електрона мікроскопія (отримання СЕМ-зображення поверхні синтезованих сполук), енергодисперсійний рентгенівський аналіз EDX (розподіл елементів на поверхні зразка), газова хроматографія з мас-спектрометрією високої роздільної здатності з іонізацією електронним ударом EI-MS (визначення ПХДД, ПХДФ, ПХБ з впровадженням синтезованих сорбентів).

Наукова новизна одержаних результатів. Запропоновано синтетичні підходи та з’ясовано особливості будови 14 нових гомо- та гетерометалічних, однорідно- та змішанолігандних координаційних сполук p- та d-металів з низкою полідентатних лігандів (дифосфонова кислота, гетероциклічні аміни, гідроксикарбонова кислота, гідразид). Із застосуванням сукупності сучасних методів дослідження, включаючи рентгеноструктурний аналіз, показано, що одержані сполуки в твердому стані формують гібридні органо-неорганічні ансамблі каркасної будови різних типів. Комплекси Ge(IV) та 3d-металів з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою та 1,10-фенантроліном/2,2’-біпіридином належать до катіон-аніонного типу з гексамерним циклічним германієвмісним аніоном та комплексним катіоном. Сполуки Sn(IV)-Co(II)/Ni(II) з ксиларовою кислотою та Co(II)/Ni(II) з 2-(4-бромфенокси)ацетогідразидом є координаційними полімерами.

Кристалографічні дані 4 нових сполук депоновано до Кембриджського центру кристалографічних даних (https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/) та доступні за запитом із зазначенням номера CCDC 2324734, 2324735, 2324736, 2314158.

В результаті дослідження морфології поверхні гібридних органо-неорганічних ансамблів на основі синтезованих координаційних сполук визначено однорідність зразків, що характеризуються ієрархічно пористою мікроструктурою з розвиненою питомою поверхнею та рівномірним розподілом пор. Вперше показана перспективність синтезованих сполук для застосування як сорбентів та каталізаторів.

Розроблено методику підготовки проб води для визначення високотоксичних поліхлордибензо-*п*-діоксинів, поліхлорованих дибензофуранів, діоксиноподібних та недіоксиноподібних поліхлорованих біфенілів методом газової хроматографії з мас-спектрометрією високої роздільної здатності шляхом твердофазної екстракції із застосуванням ряду синтезованих сполук як сорбентів.

Практичне значення одержаних результатів. Результати роботи розширюють сучасні уявлення про хімію координаційних та супрамолекулярних сполук з каркасними структурами та демонструють перспективність їх використання в аналітичній хімії та біотехнології.

Запропонована методика твердофазної екстракції з використанням синтезованих сорбентів каркасної будови має ряд переваг порівняно з традиційним методом рідинно-рідинної екстракції: відсутність токсичних органічних розчинників для екстракції, зменшення об’єму проби води для аналізу завдяки концентруванню на картриджах та можливість автоматизації процесу підготовки зразків. Показана аналітична ефективність координаційних полімерів MOF-177, Sn(IV)-Co(II) з ксиларовою кислотою, Ni(II) з 2-(4-бромфенокси)ацетогідразидом як сорбентів для твердофазної екстракції при хромато-мас-спектрометричному визначенні поліхлорованих дибензо-*п*-діоксинів, дибензофуранів та біфенілів. Дані результати дисертаційної роботи використано у Випробувальному центрі ТОВ «БЮРО ВЕРІТАС КОММОДІТІЗ УКРАЇНА» при підготовці зразків поверхневих вод методом твердофазної екстракції для хромато-мас-спектрометричного визначення (ГХ-ВРМС) поліхлорованих дибензо-*п*-діоксинів, дибензофуранів та біфенілів.

Встановлено вплив синтезованих комплексів Ge(IV) – 3d-металу з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою та 1,10-фенантроліном/2,2'-біпіридином на активність біотехнологічно важливих ферментів (α-L-рамнозидази *E. erubescens, P. tardum, P. restrictum, C. albidus*, α-галактозидазу *P. restrictum* та протеази – елестазу та фібріногеназу *Bacillus sp*. IMV B-7883), що відкриває перспективи їх використання як ефекторів ферментативних процесів.

Особистий внесок здобувача. Експериментальні дослідження, включаючи синтез сполук та розробку методики підготовки проб води для хроматографічних досліджень, а також опрацювання літературних джерел, обробка та попередній аналіз отриманих результатів виконано здобувачем особисто. Формулювання мети та основних завдань дослідження, а також підсумкову інтерпретацію отриманих результатів здійснено спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Марцинко О.Е. Обговорення результатів та їх представлення у формі наукових публікацій також здійснювалось разом з д.х.н., проф. Сейфулліною І.Й., к.х.н. Фінік О.А, к.х.н. Снурніковою О.В. Енергодисперсійний рентгенівський аналіз та отримання СЕМ-зображень поверхні зразків проведено в Центрі колективного користування науковим обладнанням «Лабораторія матеріалознавства інтерметалічних сполук» Львівського національного університету імені Івана Франка, результати обговорено разом з д.х.н., проф. Гладишевським Р.Є. та к.х.н. Корданом В.М. Рентгеноструктурний аналіз виконано к.х.н. Шишкіною С.В., к.х.н. Дьяконенко В.В. (Інститут органічної хімії НАН України, НТК «Інститут монокристалів» НАН України, м. Харків). Дослідження впливу комплексів на активність ферментів проведено в Інституті мікробіології та вірусології імені Д.К. Заболотного НАН України (м. Київ) та обговорено сумісно з д.б.н. Варбанець Л.Д., к.б.н. Гудзенко О.В.

Апробація результатів дисертації. Основні результати доповідалися і обговорювалися на вітчизняних і міжнародних конференціях: Всеукраїнська наукова конференція VII «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (Житомир, 2023); XIX наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2023»

(Львів, 2023); 43rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (POPs) – Dioxin 2023 (Maastricht, The Netherlands, 2023); XXI International Conference on Inorganic Chemistry ICICU (2024, Uzhhorod, Ukraine); І наукова конференція з міжнародною участю «Інноваційні напрями розвитку хімії – 2024» (Одеса, 2024); Київська конференція з аналітичної хімії «Сучасні тенденції 2024» (Київ, 2024); ХХ наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2025» (Львів, 2025).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 5 статей у фахових журналах (3 з яких входять до наукометричних баз Scopus/WoS), 7 тез доповідей на конференціях та 2 статті, що додатково відображають наукові результати дисертації і стосуються біологічної активності синтезованих сполук.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку літератури (130 найменувань), додатків А, Б, В, містить 19 таблиць та 78 рисунків. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 161 сторінку.

РОЗДІЛ 1
ГІБРИДНІ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНІ АНСАМБЛІ НА ОСНОВІ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК МЕТАЛІВ
(огляд літератури)

В науковій літературі з 1990-х років було введено поняття металоорганічних каркасів (MOF, metal-organic framework) як класу гібридних органо-неорганічних матеріалів з пористою структурою, утворених за допомогою координаційних метал-лігандних зв'язків. Відтоді завдяки великій площі поверхні, однорідним нанорозмірним порожнинам, термічній та хімічній стабільності такі речовини все більше привертають увагу вчених з метою їх застосування в різних галузях. В даному розділі проведено огляд будови, властивостей та застосування гібридних органо-неорганічних ансамблів – координаційних оліго- та полімерів, в яких іони металів різних електронних блоків та органічні лінкери-ліганди (карбонові, фосфонові, гідроксикарбонові кислоти, гідразиди) об’єднані між собою координаційними зв'язками, утворюючи структури з порами різного розміру та форми, до яких, безумовно, належать і MOF.

1.1. Одержання та особливості будови металоорганічних каркасів

Об’єднуючи багаточисельні визначення MOF можна зазначити, що основними характеристиками цього класу кристалічних матеріалів є наявність іонів металу або металовмісних кластерів (наприклад, метал-карбоксилатних), що зв’язані між собою полідентатними органічними лінкерами за допомогою координаційних зв'язків, утворюючи тривимірні структури [1].

Ранні концепції MOF почали розвиватися на базі координаційної хімії з синтезу перших координаційних полімерів [2]. Омар Ягі та його колеги стали піонерами досліджень MOF у 1990-х роках [3], а в останні роки такі структури привертають до себе все більшу увагу.

В 2025 році Сусуму Кітагава, Річард Робсон та Омар М. Ягі стали лауреатами Нобелевської премії за “розробку металоорганічних каркасних

структур”. Протягом останніх десятиліть було продемонстровано, що поєднання солей металів з органічними лінкерами може створювати високопористі кристалічні структури з величезною площею поверхні та настроюваними властивостями, які демонструють різноманітні функціональні властивості [4]. Металоорганічні каркаси активно застосовуються у різних галузях, включаючи зберігання газів, перетворення енергії, іонний обмін, розділення ізомерів, доставку ліків, молекулярне розпізнавання та каталіз [5]. Крім того, MOF розглядаються як прекурсори для синтезу різних наноматеріалів та нових багатофункціональних нанокомпозитів/гібридів, характеристики яких перевершують вихідні компоненти [6].

Отже, розробка методів синтезу металоорганічних каркасів, стратегій контролю структури, розміру та форми порожнин, є важливою задачею для отримання впорядкованих гібридних матеріалів на їх основі. Еволюція методів синтезу MOF добре описана в огляді [4] та представлена на рис. 1.1.

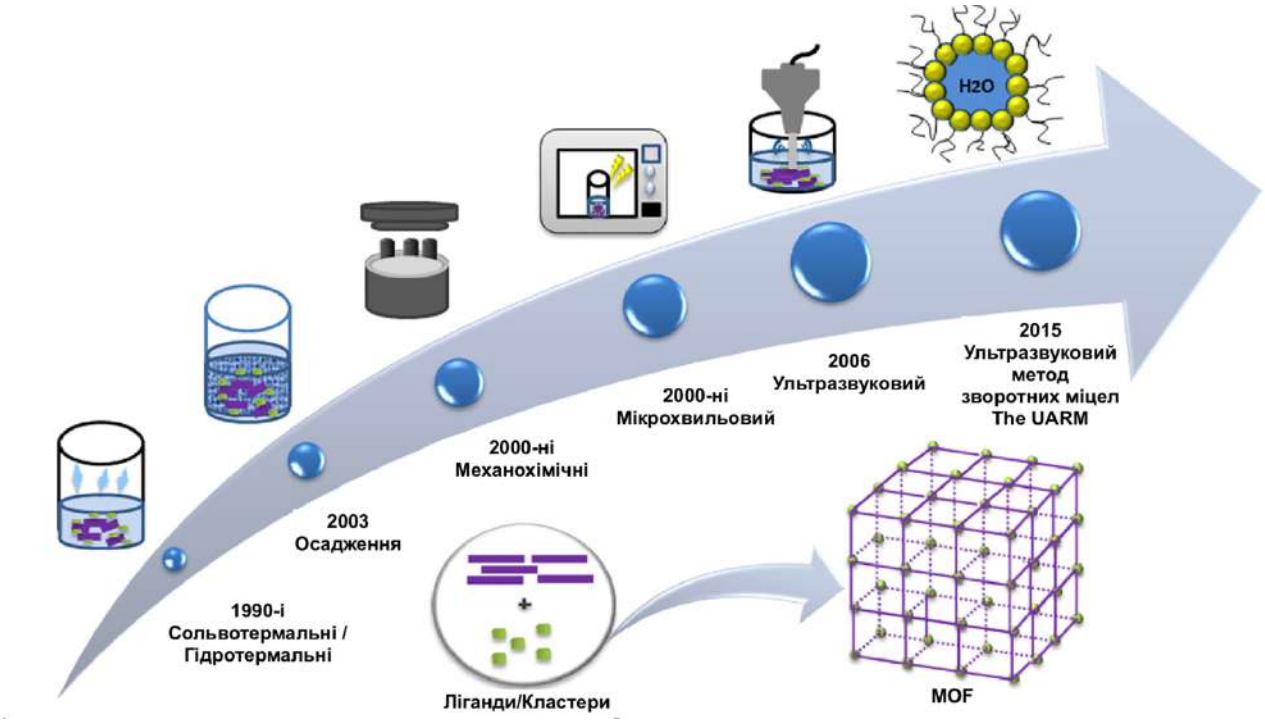


Рис. 1.1. Методи синтезу металоорганічних каркасів [4]

З теоретичної точки зору, існує майже нескінченна кількість MOF, які можна отримати шляхом поєднання іонів металів з органічними лінкерами в різних топологіях, саме тому і методів їх синтезу наразі існує багато [7].

На теперішній час для отримання MOF на основі координаційних сполук застосовують метод повільної дифузії [8, 9], гідротермальний (сольвотермальний) синтез [3, 10-12], електрохімічні [13, 14], механохімічні [15-17], мікрохвильові [18, 19] та ультразвукові методи [20, 21].

Метод повільної дифузії базується на контрольованому та поступовому змішуванні реагентів, розчинених у рідинах різної густини, або вихідних речовин та розчинника-осаджувача на поверхні розділу фаз «рідина-рідина». Наприклад, мікропористі координаційні полімери лантанідів з 2-амінотерефталевою кислотою одержано шляхом дифузійного перенесення розчину солей металів у 2-пропанолі через проміжний шар суміші 2-пропанол : вода (1:1) у водне середовище, що містило ліганд [7]. До варіацій цього підходу належать методи дифузії крізь фізичні обмежувачі, а також використання гелів як стабілізуючих середовищ для росту кристалів. Значною перевагою дифузійних методів є можливість формування високоякісних монокристалів, придатних для проведення рентгеноструктурного аналізу.

Гідро- та сольвотермальні підходи належать до ключових методів синтезу металоорганічних каркасів, хоча їх первинне застосування було пов’язане зі створенням цеолітних матеріалів (рис. 1.2). Сутність цих методів полягає у ініціюванні процесів самоорганізації координаційних полімерів у замкненому реакційному об’ємі. Залежно від природи реакційного середовища, синтез здійснюють у водних розчинах (гідротермальний режим) або в органічних розчинниках (сольвотермальний режим). Реакцію проводять в автоклавах, де під час нагрівання формується автогенний тиск, а температурний інтервал зазвичай охоплює значення від 80 до 260 °C. Після завершення стадії кристалізації суттєве значення має контрольований етап охолодження, який реалізують із наперед заданою швидкістю для стабілізації сформованої структури. Для окремих систем характерною є необхідність тривалого перебування в умовах підвищеної

температури та тиску, причому загальна тривалість синтезу може змінюватися від кількох діб до кількох тижнів.

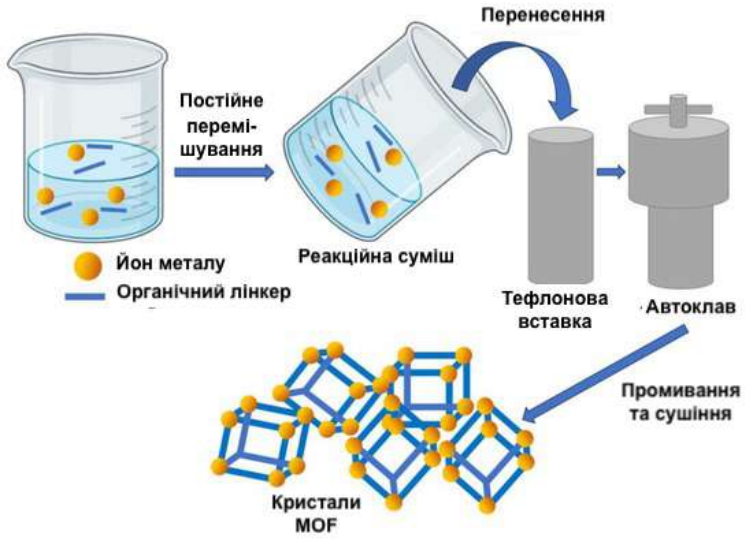


Рис. 1.2. Схематичне зображення сольвотермального/гідротермального підходу до синтезу MOF [7]

Мікрохвильовий метод в діапазоні частот 300–300000 МГц, який традиційно застосовують для одержання дрібнодисперсних металів і їх оксидів, має обмежене використання у синтезі металоорганічних каркасів, оскільки не дозволяє отримувати монокристали, придатні для рентгеноструктурного аналізу. Водночас цей метод характеризується надзвичайно високою швидкістю перебігу процесів, а форма та розмір частинок можуть ефективно регулюватися шляхом варіювання потужності та тривалості опромінення реакційної системи. До того ж цей підхід є енергоефективнішим та екологічнішим за методи з нагріванням, він забезпечує стабільне підвищення температури протягом усієї реакції.

Метод з використанням ультразвуку 20–10 000 кГц (рис. 1.3) пропонує швидкий, простий, низькотемпературний та ефективний підхід до розробки металоорганічних структур зі збільшеною питомою поверхнею [7]. Цей підхід базується на акустичній кавітації, де бульбашки утворюються та руйнуються в розчині, що призводить до утворення локалізованих гарячих точок. Порівняно з

гідро- та сольвотермальним підходами, підвищені температури в даному випадку сприяють швидкому утворенню кристалів.

Рис. 1.3. Схематичне зображення ультразвукового методу синтезу MOF [7]

Для одержання порошкоподібних металоорганічних каркасів, зокрема в напівпромисловому та промисловому виробництві, дедалі ширше запроваджують *електрохімічні методи синтезу* (рис. 1.4). На відміну від класичних розглянутих вище підходів, ці технології не потребують використання солей металів як джерела катіонів, що унеможливлює присутність супровідних аніонів у реакційному середовищі. Процеси електрохімічного формування MOF відбуваються за відносно низьких температур і характеризуються значно меншою тривалістю порівняно із сольвотермальним підходом. Особливістю методу є зниження ризику виникнення термічних напружень і мікротріщин під час охолодження завдяки м’яким температурним режимам. Отримані електрохімічним шляхом металоорганічні каркаси часто демонструють негативний коефіцієнт теплового розширення, що відкриває додаткові можливості для цілеспрямованого керування їх фізичними властивостями. У підсумку електрохімічні стратегії синтезу надають розширений інструментарій для регулювання характеристик MOF-матеріалів.

Суттєвою перевагою *механохімічного методу* синтезу сполук є його екологічність [7]. Механохімічні реакції дозволяють уникнути органічних розчинників, реакції можна проводити при температурі навколишнього середовища. При отриманні металоорганічних каркасів даним методом в якості

вихідних сполук можна використовувати оксиди металів, які через низьку розчинність майже не застосовують в інших методах.

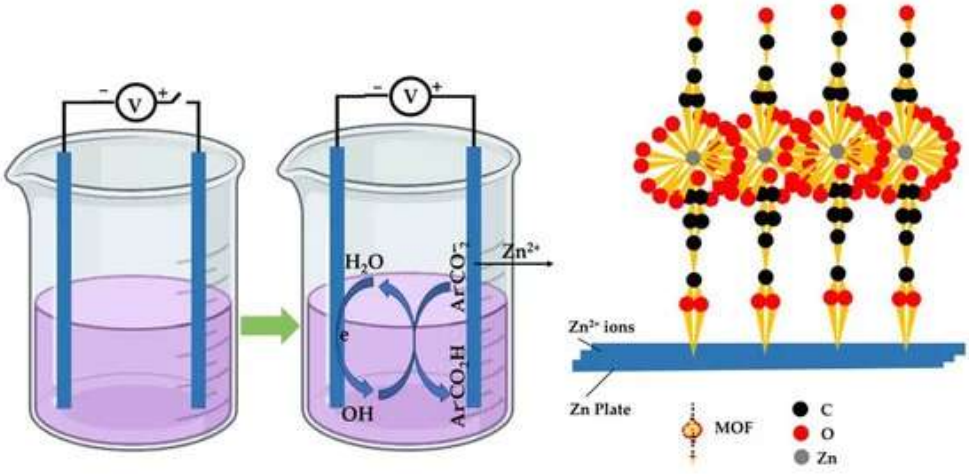


Рис. 1.4. Схематичне зображення електрохімічного підходу до синтезу MOF [7]

Механохімічний підхід можна розділити на три типи: сухе подрібнення, яке характеризується відсутністю розчинників (Neat Grinding, NG), подрібнення з використанням мінімальної кількості розчинників, що прискорює механохімічні реакції через збільшення рухливості молекул реагентів [22] (Liquid-Assisted Grinding, LAG) та подрібнення з використанням іонів та рідини Ionic Liquid-Assisted Grinding, ILAG) [23]. Використання невеликої кількості рідини в останніх чинить структуроутворюючу дію при виділенні координаційних сполук.

Наразі створюються точніші та ефективніші методи дизайну та синтезу металоорганічних каркасних структур із застосуванням сучасних комп'ютерних технологій, машинного навчання та штучного інтелекту, спрямовані на модифікацію їх функціональних властивостей [24].

Протягом останнього десятиліття було одержано та описано понад 20000 металоорганічних каркасів. В онлайн-бібліотеці [25] представлено дані відомих MOF, які мають вирішальне значення для розуміння їх властивостей та потенційного застосування. Бібліотека візуалізацій MOF містить посилання на відповідні статті дослідників, вона постійно зростає, регулярно додаються нові записи.

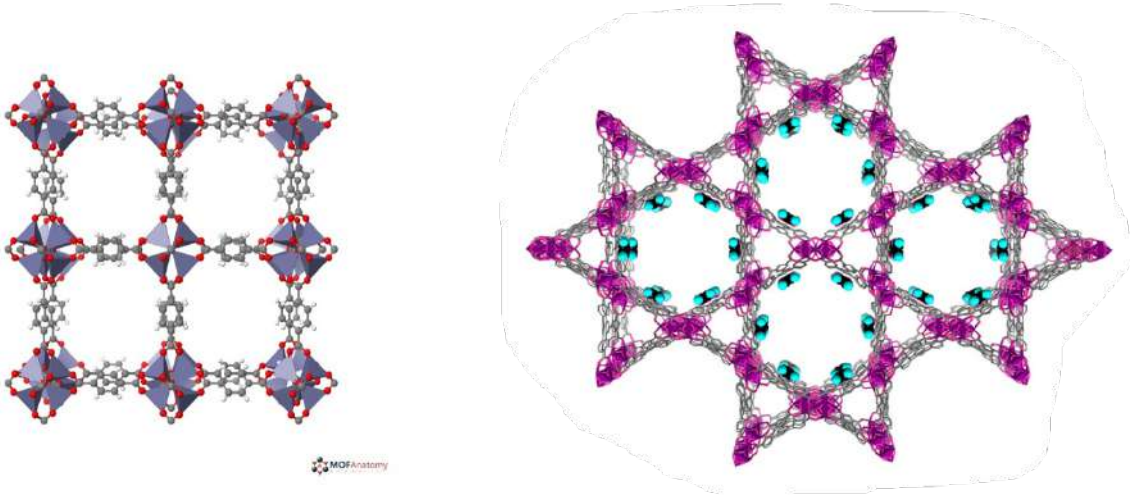
Обговорюючи структурні особливості металоорганічних каркасних структур з координаційними зв'язками необхідно визначити, що їхні металеві вузли складаються з металів різних електронних блоків, найбільш вивченими є сполуки d- [2, 9, 10, 17, 21-23] та f- [8, 14], менше – p-елементів [26, 27]. Вибір металевих вузлів суттєво впливає на структурну стабільність та властивості MOF.

Органічні ліганди, включаючи карбоксилати [2, 10, 21-23, 28-30], фосфонати [31-33], нітрогенвмісні молекули [34, 35], функціонують як сполучні ланки-лінкери між металевими вузлами та визначають конструкцію й характеристики каркаса. Різноманітність доступних лінкерів дозволяє точно налаштовувати властивості MOF, такі як пористість, площа поверхні та хімічна реакційна здатність.

Металоорганічні каркаси демонструють багату різноманітність топологій, що визначаються просторовим розташуванням вузлів та лінкерів. Деякі поширені топології MOF включають кубічні, тетрагональні та гексагональні структури, що демонструють різноманітні архітектурні можливості в цьому класі матеріалів [36].

MOF класифікуються на основі їхньої структури та складу як чисті MOF, їхні похідні та композити. Чисті MOF отримують безпосередньо в результаті синтезу та не піддають жодній постсинтетичній модифікації, тому їхня структура та склад чітко визначені [36]. Такі металоорганічні каркаси синтезуються за допомогою методів координаційної хімії та мають наступну класифікацію:

– *одновимірні 1D*, які мають стрижнеподібну структуру та зазвичай ростуть у визначеному напрямку [37]. Наприклад, MOF-5 (комплекс цинку з 1,4-бензолдикарбоновою (терефталевою) кислотою з кластером $[Zn_4(\mu_3\text{-}O)(COO)_6]$, рис. 1.5а) та BUT-17 (комплекс цирконію з мурашиною та 5′-(4-карбоксифеніл)-[1,1′:3′,1″-терфеніл]-3,4″,5-трикарбоновою кислотою H_4CPTTA складу $[Zr_6O_4(OH)_8(HCOO)_2(CPTTA)_2]$, рис. 1.5б), [38].



а) б)

Рис. 1.5. Просторова структура MOF-5 (а) [25] та BUT-17 (б) [38]

– *двовимірні 2D*, що мають товщину лише кілька нанометрів з шаруватою та лускатою структурою. Їх синтезують методами «зверху вниз» та «знизу вгору» [39]. Метод «зверху вниз» передбачає розшарування об'ємних MOF в один або декілька шарів нанолистів, тоді як метод «знизу вгору» передбачає отримання нанолистів з іонів металів та органічних лігандів за допомогою таких стратегій синтезу, як сольвотермальний метод. Таким методом одержано ICMM-9 (комплекс германію з 1,2-діаміноциклогексаном $[C_6H_{10}(NH_2)_2Ge_3O_6]$) шаруватої будови, подібної до структури мінералу піроксену [26]. В цій двовимірній структурі (рис. 1.6) атоми Германію ковалентно зв'язані з хелатними діамінами.

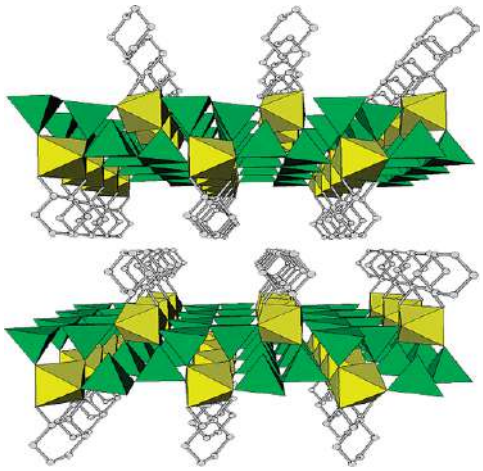
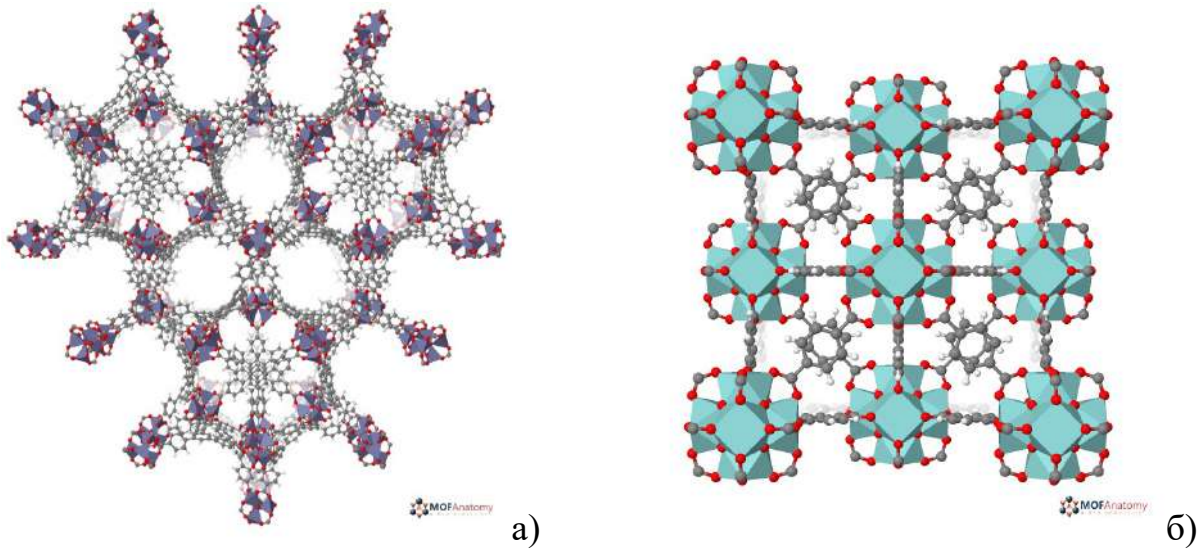


Рис. 1.6. Двовимірна структура ICMM-9 $[C_6H_{10}(NH_2)_2Ge_3O_6]$ [26]

– *тривимірні 3D,* до яких належать мікро/нанопросторові MOF [40]. Прикладами є MOF-177 (комплекс цинку з 1,3,5-трис(4-карбоксифеніл)бензолом з кластером $Zn_4(\mu_3\text{-}O)(COO)_6$, рис. 1.7а) [28] та UiO-66 (комплекс цирконію з терефталевою кислотою з кластером $Zr_6(\mu_3\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_4(COO)_{12}$, рис. 1.7 б) [41].



а) б)

Рис. 1.7. Просторова структура MOF-177 (а) та UiO-66 (б) з онлайн-бібліотеки [25]

Металоорганічний каркас на основі стануму такого типу з 1,3,5-бензолтрикарбоновою кислотою Sn-MOF-250 був синтезований гідротермальним методом та виявився перспективним для застосування в розробці високопродуктивних анодних матеріалів для літій-іонних акумуляторів [42].

Композити MOF складаються з комбінації чистих металоорганічних каркасів та полімерів, металів або навіть інших MOF. Носії можуть зробити MOF рівномірно розподіленим, відкрити більше активних центрів і стати опорною поверхнею для підвищення їхньої стабільності [36, 43]. Прикладами композитів є MOF@метали, такі як Ce-UiO-66-NH_2; MOF@оксиди металів, такі як Fe_3O_4@MOF-808 (комплекс цирконію з 1,3,5-бензолтрикарбоновою кислотою); та матеріали MOF@полімер, такі як Zn-MOF/PVA (полівініловий спирт).

Похідні MOF – це матеріали, які отримані з MOF шляхом постсинтетичної модифікації, тобто процесу хімічної модифікації MOF без руйнування їхньої загальної структури [36, 39]. Тому методи постобробки, такі як введення інших

металів або неметалів (наприклад, Сульфуру) повинні зберігати морфологію та пористу структуру первинних MOF. При модифікації зазвичай збільшується площа поверхні реагентів та покращується ефективність переносу речовин [44]. Прикладами є нанорозмірна похідна ферум@ZIF-67 (NZVI@ZD), модифікований залізом комплекс кобальту(II) з 2-метилімідазолом ZIF-67 [45].

В подальшому розглянемо більш детально структурно описані координаційні сполуки каркасної будови з використаними в дисертаційній роботі лігандами-лінкерами.

1.2. Органо-неорганічні каркасні структури на основі гомо- та гетерометалічних координаційних сполук Ge(IV), Sn(IV) та 3d-металів

В ході багаторічних досліджень, зокрема в межах наукової школи «Координаційна хімія металів з органічними молекулами» (керівник – д.х.н., проф. Сейфулліна І.Й.) на кафедрі неорганічної хімії та хімічної освіти ОНУ імені І.І. Мечникова, методами повільної дифузії та гідро(сольво)термальним синтезовано великий ряд гомо- та гетерометалічних комплексів Ge(IV), Sn(IV) та 3d-металів з гідроксикарбоновими, 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотами, гетероциклічними амінами, гідразидами та гідразонами – координаційних полімерів та супрамолекулярних ансамблів з унікальними каркасними структурами. Доведено, що зазначені ліганди разом з металами формують структуру, в якій окремі блоки додатково скріплені лігандами-лінкерами, що сприяє зміцненню каркасу в цілому.

1.2.1. Будова та властивості комплексів металів з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою

1-Гідроксиетан-1,1-дифосфонова (1-гідроксиетилідендифосфонова, етідронова) кислота (H_4hedp) – відомий комплексон фосфонового типу, який володіє різноманітними цінними для практики властивостями, широко вивчається та застосовується [46-49]. Так, на основі H_4hedp та епоксициклогексилетилтриметоксисилану було розроблено протонопровідні

неорганo-органічні гібридні мембрани, що характеризуються високою термічною стабільністю і переважною гнучкістю [46], та інгібіторні захисні плівки, які ефективно знижують швидкість корозії вуглецевої сталі в розчинах з хлорид-іонами [48]. Завдяки своїй специфічній стереохімії та наявності двох фосфонатних фрагментів, 1-гідроксиетан-1,1-дифосфонова здатна утворювати як мономерні комплекси з іонами s-, p-, d- та f-елементів, так і координаційні ди-, оліго- та полімерні структури [48-54], в тому числі з різноманітною біологічною активністю [53, 54].

Комплекси германію(IV) з H_4hedp, більшість з яких синтезована в ОНУ імені І.І. Мечникова, виявилися унікальними як з точки зору структури, так і фармацевтичних властивостей [55-57].

Спектрофотометричні дослідження довели, що у водному розчині при pH = 2 існує комплексна кислота з молярним співвідношенням Ge : ліганд = 1:1 [55]. Згодом були розроблені методи виділення координаційних сполук та показано, що взаємодія діоксиду германію та тетрахлориду германію з H_4hedp у воді призводить до утворення сполук з гексамерним аніоном.

За даними рентгеноструктурного аналізу комплексів з нікотиновою кислотою $(HNic)_6[Ge_6(\mu\text{-}OH)_6(\mu\text{-}hedp)_6]\cdot 12H_2O$, магнієм $[Mg(H_2O)_6]_2H_2[Ge_6(\mu\text{-}OH)_6(\mu\text{-}hedp)_6]\cdot 28H_2O$ та барієм $Ba_3[Ge_6(\mu\text{-}OH)_6(\mu\text{-}hedp)_6]\cdot 25H_2O$ основу їх структури складають гексаядерні циклічні комплексні аніони $[Ge_6(\mu\text{-}OH)_6(\mu\text{-}hedp)_6]^{6-}$ (рис. 1.8), в яких шість атомів Германію з'єднані між собою шістьма містковими молекулами лігандів (фосфонієві групи повністю депротоновані, кожна з них з'єднана з різними атомами германію), а також шістьма містковими гідроксогрупами. Координаційний поліедр комплексоутворювача – несиметричний октаедр, типовий для чотиривалентного германію. Катіони в сполуках – це катіони $NicH^+$ (протонована по атому Нітрогену гетероциклу нікотинова кислота) та гексаквакатіони s-металів [55].

Досліджено також низку комплексів з 3d-металами [55-57]. Після отримання структурних даних біметалевого комплексу з Ge(IV)-Zn з'ясувалося,

що під впливом другого металу відбуваються зміни в структурі гексаядерного аніону (2 з 6 гідроксо-містків перетворюються на оксо-містки).

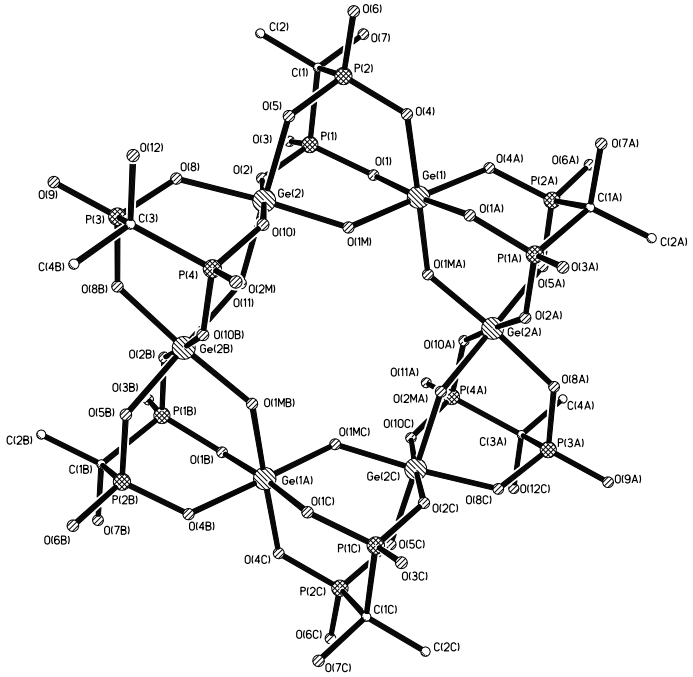


Рис. 1.8. Структура гексаядерного аніону $[Ge_6(\mu\text{-}OH)_6(\mu\text{-}hedp)_6]^{6-}$ [55]

Структура $Zn_4[Ge_6(\mu\text{-}OH)_4(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}hedp)_6]\cdot 38H_2O$ містить октаедричні комплексні катіони цинку з різним лігандним оточенням: гексаквакатіони та катіони, в яких дві з шести сусідніх (цис) вершин цинкового октаедра зайняті кінцевими атомами лігандів двох гексаядерних аніонів, а решта чотири вершини містять атоми кисню молекул води. Комплексні катіони та гексаядерні аніони з'єднані розгалуженою мережею водневих зв'язків в шари (рис. 1.9).

З іонами лантаноїдів (Ln) отримано координаційні полімери загальної формули $\{Ln_2[LnGe_6(\mu\text{-}hedp)_6(\mu\text{-}O)_3(\mu\text{-}OH)_3(H_2O)_4]\cdot xH_2O\}_n$ (Ln = Nd, x ~ 26; Er, x ~ 24; Tm, x ~20) (рис. 1.10) [55-57].

Базовим елементом структур є гексаядерний комплексний аніон $[Ge_6(\mu\text{-}hedp)_6(\mu\text{-}O)_3(\mu\text{-}OH)_3]^{9-}$, в якому місткові гідроксо- та оксоліганди статистично невпорядковані з однаковою ймовірністю. Гексамерні одиниці з'єднані фрагментами $Ln1(H_2O)_4$ у каркас. У структурах є канали, що вміщують невпорядковані атоми лантаноїдів та молекули води.

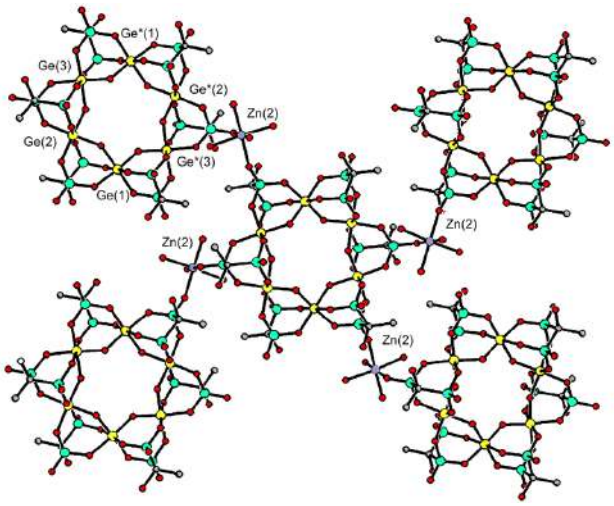


Рис. 1.9. Структура шару в $Zn_4[Ge_6(\mu\text{-}OH)_4(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}hedp)_6]\cdot 38H_2O$ [56]

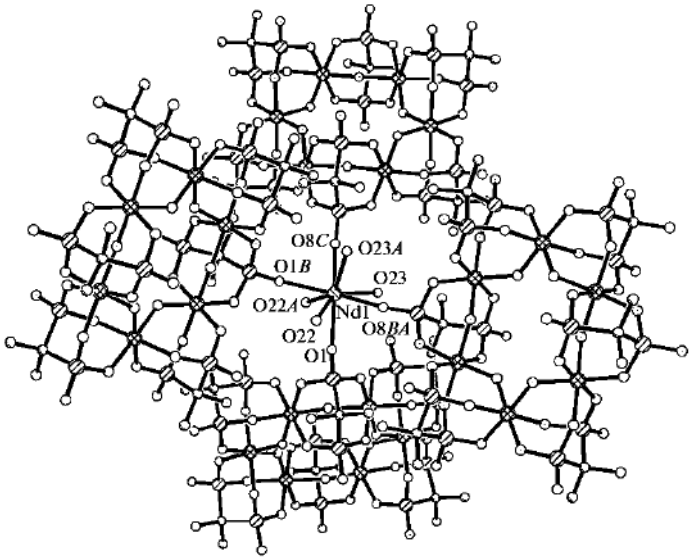
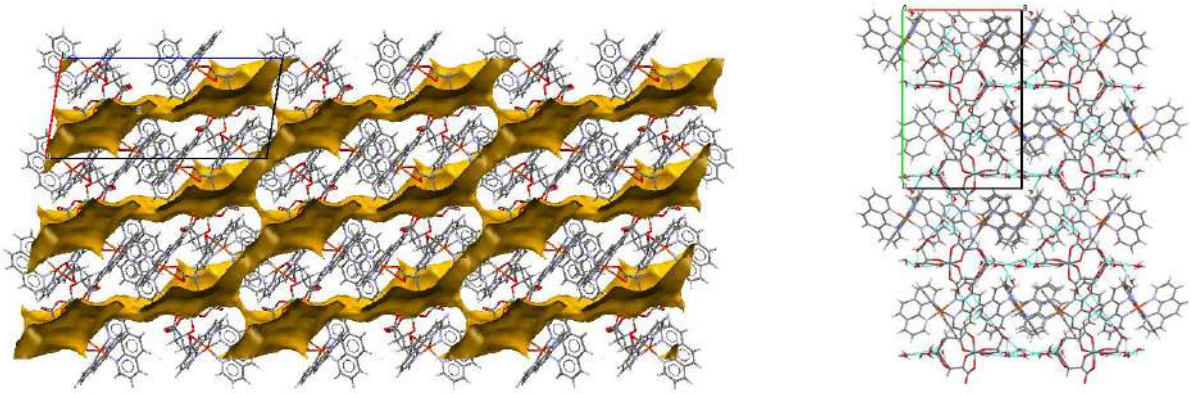


Рис. 1.10. Фрагмент структури $\{Nd_2[NdGe_6(\mu\text{-}hedp)_6(\mu\text{-}O)_3(\mu\text{-}OH)_3(H_2O)_4]\cdot 26H_2O\}_n$ [56]

1.2.2. Комплекси германію(IV) та d-металів з органічними лігандами, що містять ароматичні фрагменти

Для створення металоорганічних каркасів ефективним є введення лігандів-лінкерів, серед яких є такі молекули, як 1,10-фенантролін (phen), 4,4'- та 2,2'-біпіридин (bipy). Значну кількість таких сполук на основі лимонної та винної кислот досліджено науковцями ОНУ імені І.І. Мечникова, показано, що супрамолекулярні ансамблі – гетерометальні-змішанолігандні комплекси

германію(IV) з гідроксикарбоновими кислотами та гетероциклічними амінами мають каркасну структуру та канали й порожнини різного розміру [58, 59] (рис. 1.12).



а) б)

Рис. 2. Структури металоорганічних каркасів на основі комплексів германію(IV): $[Cu(phen)_2Ge(Cit)_2Cu(phen)_2]\cdot 13H_2O\cdot C_2H_5OH\cdot CH_3OH$ (*а*) (H_4Cit – лимонна кислота) [58]; $[Cu(phen)_3]_2[Ge_2(OH)(HTart)(\mu\text{-}Tart)_2]\cdot 11H_2O$ (*б*) (H_4Tart – винна кислота) [59]

Португальськими вченими [60] синтезовано гібридні органо-неорганічні матеріали на основі комплексів германію(IV) з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою $(HL)_6[Ge_6(\mu\text{-}OH)_6(\mu\text{-}hedp)_6]\cdot 2(L)\cdot nH_2O$, (L = hqn – 8-оксіхінолін, phen), аніон в яких подібний до описаного в [55, 56] (рис. 1.11).

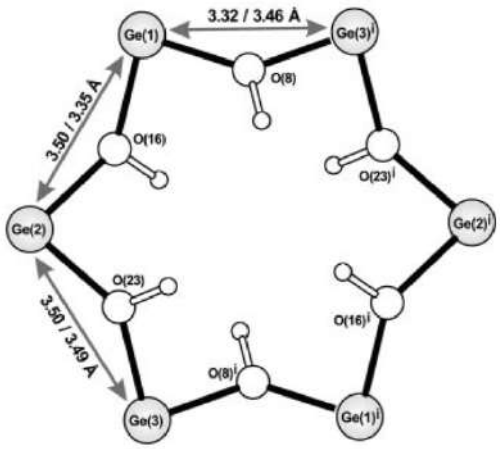
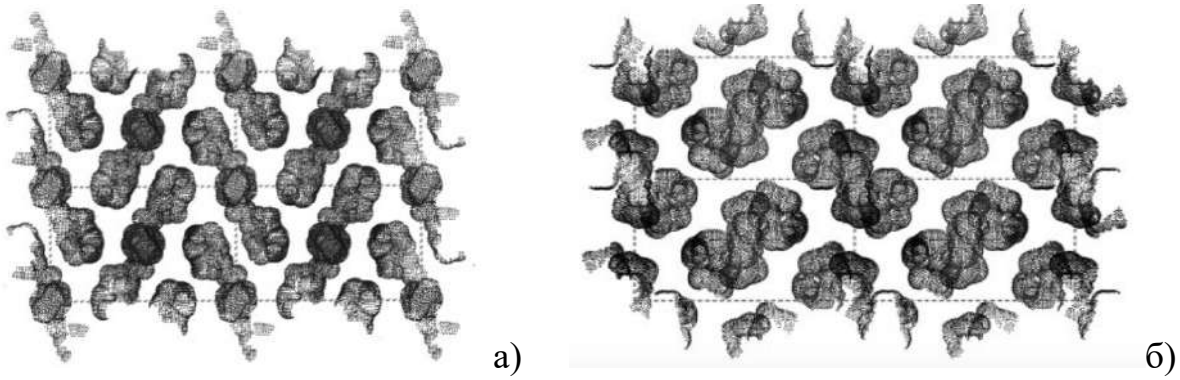


Рис. 1.11. Модель гексаядерного кільця $\{Ge_6(OH)_6\}$ в аніоні [60]

Негативний заряд гексамерного аніону нейтралізується за рахунок присутності протонованих молекул 8-оксихіноліну ($Hhqn^+$) або 1,10-фенантроліну ($Hphen^+$).

Кристалічна структура даних сполук є різною за рахунок π-π-стекінг взаємодій: в першому комплексі наявні фрагменти hqn та $Hhqn^+$, що чергуються, а в другому протоновані молекули phen вибудовуються у стержнеподібні колони (в молекулі чистого phen π-π-стекінг відсутній). Виникнення стекінг-взаємодій між органічними компонентами в обох сполуках зумовлене передусім наявністю масивної гексамерної аніонної одиниці, яка індукує відповідне пакування катіонів [60]. Відповідно до проведених розрахунків за допомогою програмного пакета Cerius2 сполуки належать до гібридних воднево-зв'язаних каркасів (рис. 1.12).



а) б)

Рис. 1.12. Перспективні зображення упаковки елементарної комірки вздовж кристалографічних напрямків [100] (а) та [010] (б), що підкреслюють форму двох ідентичних порожнин з центрами в точках (000) та (½½½) [60]

Одержана також супрамолекулярна сіль $[H_2pip]_3[Ge(hedp)_2]\cdot 14H_2O$ (H_2pip^{2+} - катіон піперазина $C_4H_{12}N_2^{2+}$, $hedp^{5-}$ – депротонована форма кислоти без протону ОН-групи) [61]. Структура складається з двох незалежних структур: з органічно-неорганічного гібридного нанопористого каркасу з водневими зв'язками, внутрішня поверхня якого багата акцепторами водневого зв'язку, та гідридної сітки, що будується тільки з молекул води (рис. 1.13).

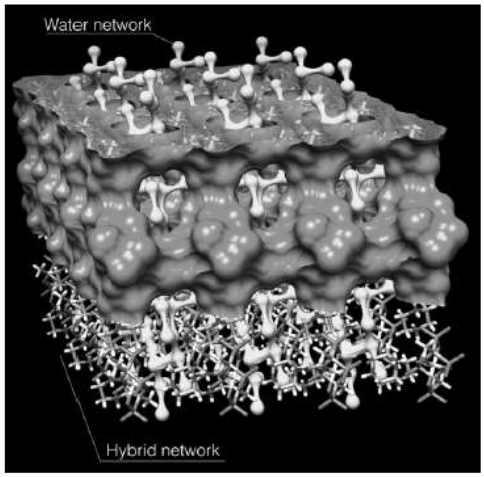


Рис. 1.13. Переплетені каркаси молекул води та гібриду в комплексі $[H_2pip]_3[Ge(hedp)_2]\cdot 14H_2O$ [61]

Матеріал виявився незвичайним, оскільки демонструє добре організований тривимірний каркас з водневими зв'язками між молекулами води, вбудованими в гібридну матрицю (рис. 1.14). Його термічне дослідження надало унікальну можливість експериментально простежити та раціоналізувати деконструкцію 3D-каркасу. В той же час структура гібридного каркасу супрамолекулярної солі не руйнується після дегідратації, а кінцевий матеріал є кристалічним.

На основі 1-гідроксиетан-1,1-дифосфонової кислоти досліджено гетерометалічні комплекси германію(IV) з f-металами [62], а також Cu(II), Co(II) з 1,10-фенантроліном та 2,2’-біпіридином, отримані з використанням відповідних хлоридів та нітратів 3d-металів [56]. Показана перспективність введення в систему GeO_2 – H_4hedp – сіль 3d-металу каркасного ліганду з ароматичним фрагментом для кристалізації сполук з унікальними структурами та цікавими властивостями.

Розроблено методики синтезу і виділено три координаційні сполуки Ge(IV)-Co(II) з описаним раніше аніоном $[Ge_6(\mu\text{-}OH)_6(\mu\text{-}hedp)_6]^{6-}$ (рис. 1.8) Простежено залежність складу та будови одержаних комплексів від аніону солі Co(II) і мольного співвідношення реагентів в синтезі [63].

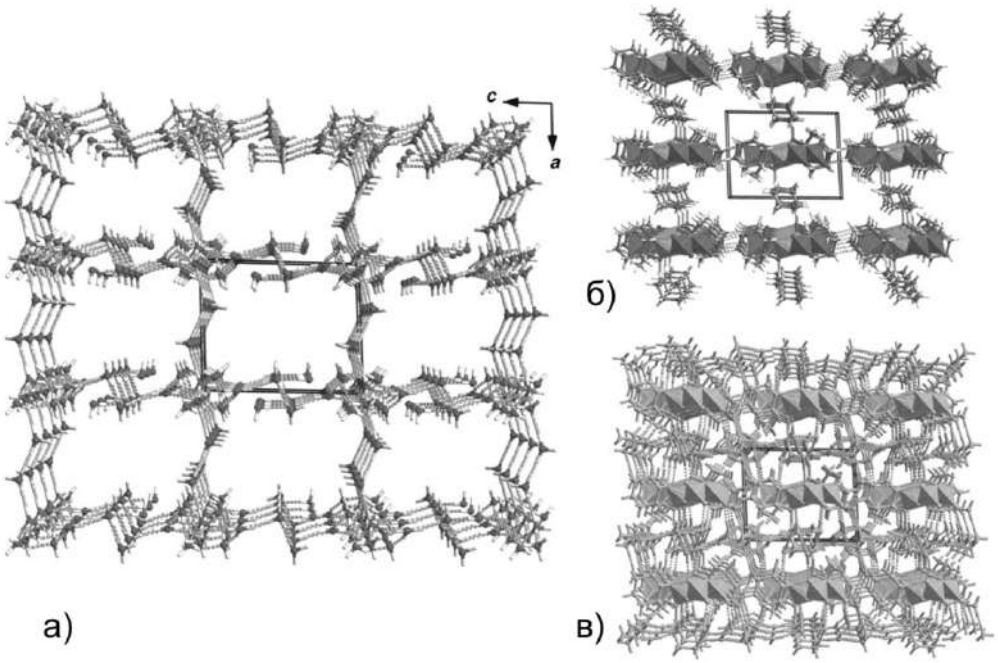
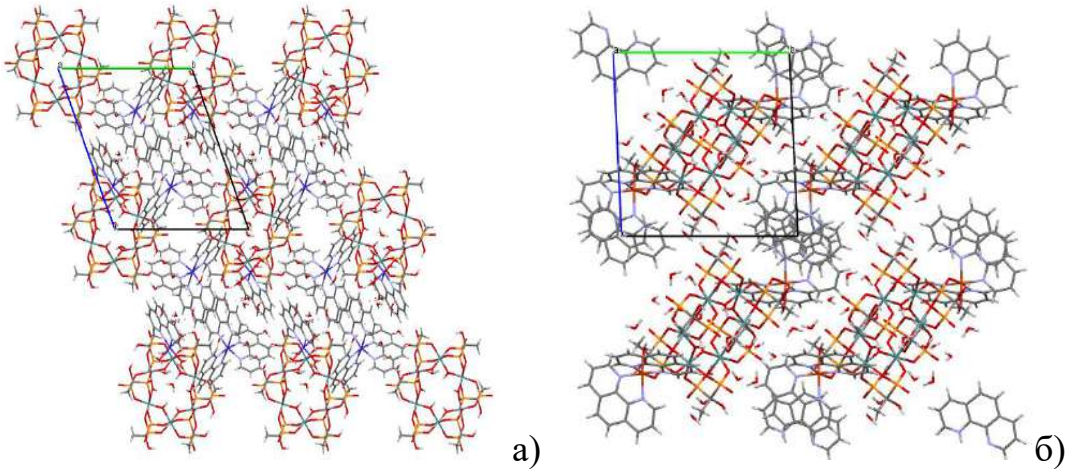


Рис. 1.14. Тривимірна організація переплетених каркасів: а) структура води; б) гібридна структура; в) взаємопроникнення структур [61]

Структури з phen, отримані з використанням хлоридів 3d-металів, також містять такий гексаядерний аніон та додатково хлорид-аніони, при цьому в них комбінуються катіони різного складу: $[\{Co(phen)_3\}_2\{Co(phen)(H_2O)_4\}_2][\{Ge(\mu\text{-}OH)(\mu\text{-}hedp)\}_6Cl_2]$, $[\{Cu(phen)_2(H_2O)\}_2(Hphen)_2][Ge(\mu\text{-}OH)(\mu\text{-}hedp)]_6\cdot 20H_2O$. У кристалах даних сполук катіони, аніони та молекули води з'єднані численними міжмолекулярними водневими зв'язками, внаслідок чого утворюється тривимірна сітка (рис. 1.15) [56].

Комплекси германію(IV) з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоною кислотою мають низьку токсичність та демонструють широкий спектр фармакологічної активності: антигіпертензивну, антиаритмічну, гепатопротекторну, церебропротекторну тощо, що забезпечується спільною дією біомікроелементу Германію та ліганду, які не конкурують, а проявляють синергетичну дію [55-57].



а) б)

Рис. 1.15. Кристалічна структура [{Co(phen)$_3$}$_2${Co(phen)(H$_2$O)$_4$}$_2$][{Ge(μ-OH)(μ-hedp)}$_6$Cl$_2$] (а) та [{Cu(phen)$_2$(H$_2$O)}$_2$(Hphen)$_2$][Ge(μ-OH)(μ-hedp)]$_6$·20H$_2$O (б) [56]

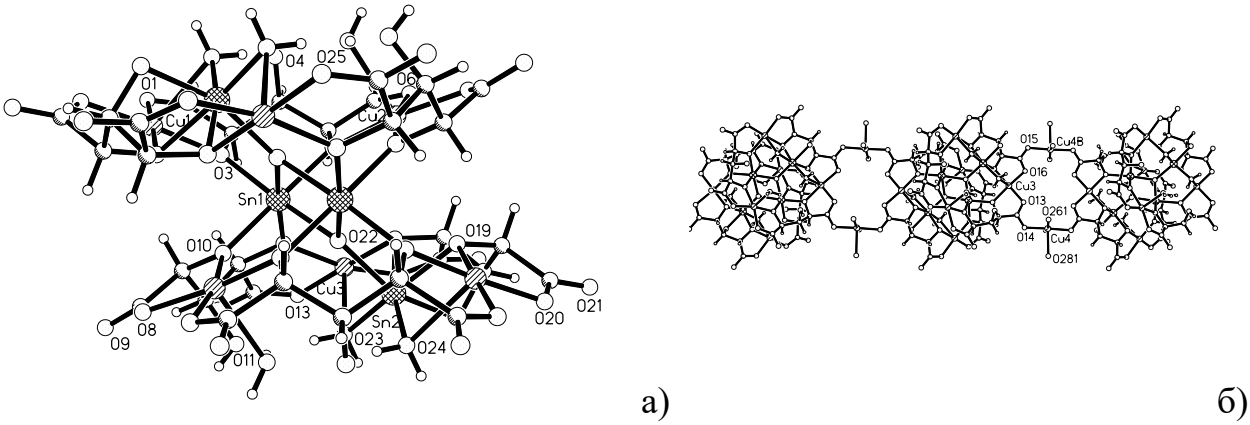
1.2.3. Координаційний полімер Sn(IV)-Cu(II) з ксиларовою кислотою

З використанням в якості ліганду-лінкеру тригідроксидикарбонової ксиларової кислоти HOOC-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-COOH методом самозбірки одержано пористий біметалевий Sn(IV)-Cu(II) координаційний полімер каркасної будови [57, 64]:

$$8SnCl_4+12H_5Xylar+17Cu(CH_3COO)_2+31H_2O \xrightarrow{pH=1} [Sn_4Cu_{8.5}(HXylar)_2(Xylar)_4O_2(OH)(H_2O)_{12.5}] + 32HCl+34CH_3COOH$$

$$[Sn_4Cu_{8.5}(HXylar)_2(Xylar)_4O_2(OH)(H_2O)_{12.5}]\cdot 17.2H_2O\}_n\downarrow$$

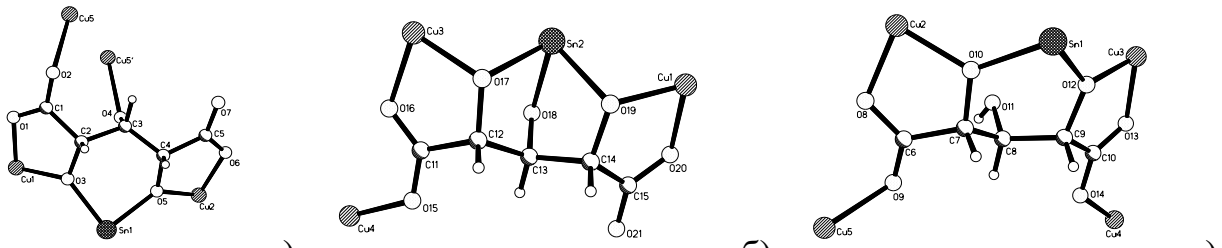
Каркас даної структури складається з гетерометалевих фрагментів [Sn$_4$Cu$_6$(HXylar)$_2$(Xylar)$_4$O$_2$(H$_2$O)$_6$] (А) (рис. 1.16 а), в які входять три атоми купруму Cu1-3 з тетрагонально-пірамідальною координацією (4+1) чотирма атомами О ліганду в екваторіальній площині й атомом О води в аксіальній позиції та два атоми стануму Sn1, Sn2 з октаедричною координацію чотирма для Sn1 та трьома для Sn2 атомами О ліганду й двома (трьома) атомами О води. Дані фрагменти з'єднані містками Cu4(OH)$_{0.5}$(H$_2$O)$_{2.5}$ в ланцюги (рис. 1.16 б).



а) б)

Рис. 1.16. Гетерометалеві фрагменти $[Sn_4Cu_6(HXylar)_2(Xylar)_4O_2(H_2O)_6]$ (а) та утворені ними ланцюги (б) [57]

Ліганд H_5Xylar у координаційному полімері існує в трьох формах, які по-різному зв'язані з металами: $Xylar(1)^{5-}$ (рис. 1.17 а), $HXylar(2)^{4-}$ (рис. 1.17 б) та $Xylar(3)^{5-}$ (рис. 1.17 в).



а) б) в)

Рис. 1.17. Аніони ксиларової кислоти та способи її координації в каркасі [57]

Лінкер $Xylar(1)^{5-}$ координується трьома різними способами: Sn1 + Cu1, Cu2; Sn1 + Cu1, Cu2 або Cu 5 (атом Cu5 координує спиртовий атом O4); Sn1 + Cu1, Cu2 або Cu 5 (атом Cu5 координує спиртовий атом O4). Лінкер $HXylar(2)^{4-}$ є гексадентатний трис(хелатно)-μ_5-містковий (Sn1 + Cu2-5) та пентадентатний трис(хелатно)-μ_4-містковий (Sn1 + Cu2-4). Функція лінкеру $Xylar(3)^{5-}$ гексадентатна пента(хелатно)-μ_4-мостикова (Sn2 + Cu1,3,4). В розглянутому каркасі присутні також оксоліганд, який виконує μ_3-місткову функцію та координується атомами Sn1, Sn1A і Sn2, та дві μ_2-місткові молекули води

(Sn+Cu). Кожен атом Cu координує від 1 до 3 молекул води, має координаційне число 5. Отже, формулу сполуки можна записати таким чином $\{[Sn_4Cu_{8.5}(\mu\text{-}HXylar)_2(\mu\text{-}Xylar)_4(\mu\text{-}O)_2(OH)(H_2O)_{12.5}]\cdot 17.2H_2O\}_n$.

Атоми купруму Cu4 та Cu5 спільно формують каркас, у порожнинах якого розташовані молекули кристалізаційної води. Аналіз порожнин показав 29 позицій з відстанями більше 1 Å до найближчої ван-дер-ваальсової сфери атомів каркасу (рис. 1.18). Кристалічна структура стабілізована водневими зв'язками за участю атомів полімерного каркасу і сольватних молекул води [57].

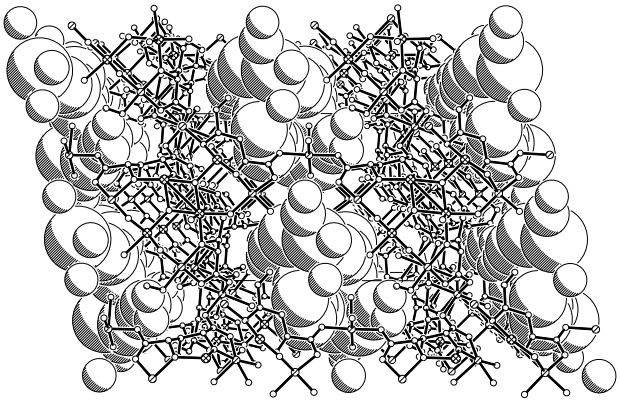


Рис. 1.18. Порожнини каркасу координаційного полімеру Sn(IV)-Cu(II) з ксиларовою кислотою [57]

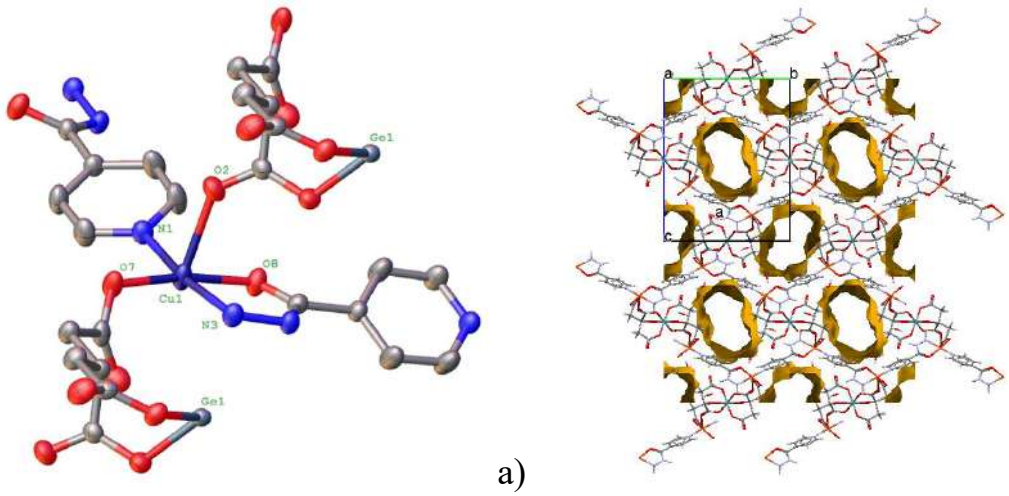
1.2.4. Комплексні сполуки 3d-металів на основі гідразидів з ароматичними замісниками, їх властивості та особливості будови

Гідразиди, що містять ароматичний фрагмент, вважаються ключовим проміжним продуктом та цінним вихідним матеріалом для створення на їх основі похідних та комплексів металів з різноманітними функціональними властивостями: фармакологічно активні речовини [65, 66], електропровідні матеріали [67], сорбенти для ультразвукової дисперсійної мікротвердофазної екстракції деяких важких металів у воді, молоці та фруктовому соку [68] та хемосорбенти для видалення іонів важких металів зі стічних вод [69].

Координація гідразидів до іонів металів зазвичай призводить до утворення моно- та біядерних комплексів, рідше – координаційних полімерів. Так, гомометалеві комплекси 3d-металів з найбільш відомим завдяки своїй

протитуберкульозній активності піридин-4-карбогідразидом (гідразидом ізонікотинової кислоти, ізоніазидом INH) мають мономерну або димерну будову $[M(INH)(ac)_2]$ (M = Co(II), Ni(II), Zn(II)), $[Cu(INH)(ac)_2]_2$ з координацією металом Оксигену карбонільної та Нітрогену аміногрупи [70].

В той же час, цей гідразид може виступати містковим лігандом-лінкером. Наприклад, у структурі тривимірного координаційного полімеру $\{[Cu_2Ge(\mu\text{-}Cit)_2(\mu\text{-}INH)_2]\cdot 4H_2O\}_n$ (Cit^{4-} – цитрат-аніон) гідразид ізонікотинової кислоти є містковим лігандом між двома атомами Cu, формуючи ланцюг. Один атом Купруму координує атом Нітрогену піридинового кільця, інший – Оксиген C=O та Нітроген NH_2-груп гідразидної частини (рис. 1.19 а). В кристалічній структурі існують порожнини з об'ємом 557 $Å^3$, які утворюють канали вздовж кристалографічного напрямку [100] (рис. 1.19 б) [71].

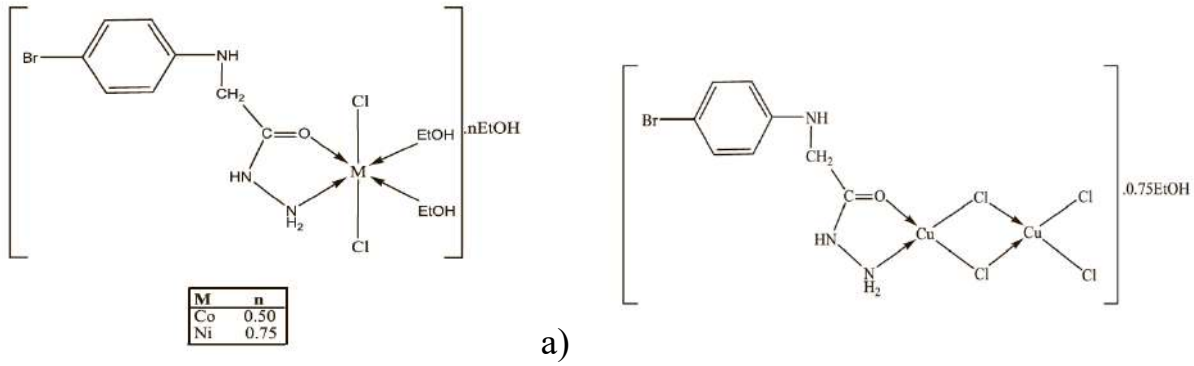


а) б)

Рис. 1.19. Координаційний вузол атому Купруму (а) та порожнини, що утворюють канали в координаційному полімері (б) $\{[Cu_2Ge(\mu\text{-}Cit)_2(\mu\text{-}INH)_2]\cdot 4H_2O\}_n$ [71]

Структури різного типу одержано з 2-(4-бромфеніламіно)ацетогідразидом (HL), сполукою, що містить ароматичний фрагмент без здатних до координації донорних атомів [72]. При використанні хлоридів 3d-металів з Co(II), Ni(II) одержано моноядерні сполуки $[Co(HL)Cl_2(EtOH)_2]\cdot 0.5EtOH$,

$[Co(HL)Cl_2(EtOH)_2]\cdot 0.75EtOH$ з бідентатним зв'язуванням гідразидного ліганду через карбонільний Оксиген та амінонітроген (рис. 1.20 а). Структура комплексу з Cu(II) $[Cu_2(HL)Cl_4]\cdot 0.75EtOH$ відрізняється, вона є димерною та містить місткові хлоридні ліганди (рис. 1.20 б).



а) б)

Рис. 1.20. Схема будови комплексів $[Co(HL)Cl_2(EtOH)_2]\cdot 0.5EtOH$, $[Co(HL)Cl_2(EtOH)_2]\cdot 0.75EtOH$ (а) та $[Cu_2(HL)Cl_4]\cdot 0.75EtOH$ (б) з 2-(4-бромфеніламіно)ацетогідразидом [72]

Таким чином, комплекси 3d-металів з гідразидами з ароматичними замісниками можуть складати основу для гібридних органо-неорганічних структур, що містять ланцюги, утворені за допомогою лігандів-лінкерів.

1.3. Застосування MOF різних типів у хроматографії при визначенні небезпечних поліциклічних ароматичних вуглеводнів, біфенілів, дибензо-*n*-діоксинів та дибензофуранів

Не дивлячись на те, що концепція металоорганічних каркасів була вперше запропонована ще у 90-х минулого століття, сьогодні металоорганічні каркаси завдяки своїм унікальним властивостям, включаючи велику площу поверхні, рівномірно структуровані нанорозмірні порожнини, регульовані розміри пор, адаптовані молекулярні властивості та термічну стабільність, є перспективними матеріалами для застосування, зокрема в аналітичній хімії [73, 74]. Вони знайшли застосування у відборі проб атмосферного повітря в польових умовах [75], у якості стаціонарної фази у хроматографії [76], сорбентів для твердофазної

екстракції (ТФЕ) [77], твердофазної мікроекстракції (ТФМЕ) [78] та магнітної твердофазної екстракції (МТФЕ) [79].

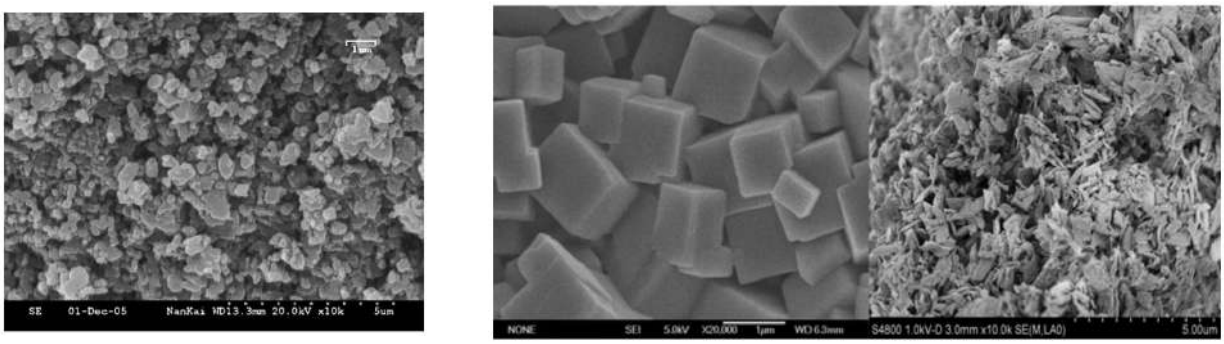
Залежно від структури лігандів MOF можуть забезпечувати різні типи взаємодії для визначення широкого спектру сполук, таких як поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ) [80], поліхлоровані біфеніли (ПХБ) [81], піретроїди [82], нітрозаміни [83] і парабени [84]. Наприклад, π-π-стекінг і гідрофобні взаємодії з органічними лінкерами дозволяють гідрофобним органічним сполукам (наприклад, ПАВ, ПХБ) адсорбуватися MOF [75]. Тоді як для органічних сполук з гідрофільними групами (наприклад, нітрозаміни), процес екстракції відбувається за рахунок електростатичної взаємодії та водневих зв'язків [83].

Серед можливих шляхів застосування MOF як ТФЕ сорбенти в хімічному аналізі одним з найперспективніших є саме визначення ПАВ, ПХБ, дибензо-*n*-діоксинів та дибензофуранів. Оскільки дані забруднювачі містяться в слідових кількостях у матрицях навколишнього середовища, важливо розробити ефективні процедури попереднього концентрування, селективні, чутливі методи їх розділення та визначення.

Одним з перших прикладів *застосування металоорганічних каркасних структур у визначенні ПАВ* був координаційний полімер Купруму(II) з ізонікотиновою кислотою $[Cu(4\text{-}C_5H_4N\text{-}COO)_2(H_2O)_4]_n$ [85], який є порошкоподібним матеріалом з середнім діаметром пор ~2 нм і питомою площею поверхні 146 $м^2г^{-1}$ (рис. 1.21 а). Сполуку досліджено як ТФЕ сорбент для проточно-інжекційного концентрування ПАВ при їх визначенні у зразках води методом високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ). Для концентрування ПАВ використовували передколонку, заповнену 200 мг координаційного полімеру. Метод визначення із застосуванням синтезованого сорбенту є більш чутливим (LOD 2-14 нг/л) та прецизійним (RSD 2.3-5.6%, n=9) порівняно з октадецилсиликагелем C18 (LOD 5-195 нг/л; RSD 2.0-14.0%, n=9) та амберлітом XAD-4 (LOD 16-187 нг/л; RSD 2.4-9.6%, n=9), а також забезпечує

більш однорідні метрологічні характеристики для ПАВ з різною кількістю бензольних кілець.

Як ТФЕ сорбент для екстракції слідових кількостей ПАВ зі зразків природних вод був застосований координаційний полімер Zn(II) з терефталевою кислотою MOF-5 (див. рис. 1.5 а, розділ 1.1) [86]. Нанорозмірний пористий металоорганічний каркас MOF-5, що отриманий взаємодією ацетату цинку та терефталевої кислоти в середовищі N,N-диметилформаміду, складався з кубічних кристалів правильної форми з розмірами від 300 до 800 нм, площа поверхні Ленгмюра становила 1787 $м^2/г$. Дослідження рентгенографічним методом та методом скануючої електронної мікроскопії MOF-5 після взаємодії з водою показало, що сорбент переходить в іншу форму, яка складається з продовгуватих кристалів мікронних розмірів (рис. 1.21 б). Крім того, вимірювання адсорбції газу показали зменшення площі поверхні до 19 $м^2/г$ після впливу води (рис. 1.21 в).



а) б) в)

Рис. 1.21. Скануючі електронні мікрофотографії $[Cu(4\text{-}C_5H_4N\text{-}COO)_2(H_2O)_4]_n$ (а) [85], MOF-5 (б) та MOF-5 після взаэмодії з водою протягом 1 год (в) [86]

Як ТФЕ сорбент для наповнення картриджів був використаний матеріал, оброблений водою. Незважаючи на зменшення площі поверхні, оброблений сорбент виявляє добрі екстракційні властивості. Для ТФЕ-ВЕРХ-ФЛД (ФЛД – флуориметричне детектування) методу визначення ПАВ у природних водах були досягнуті хороші рівні чутливості з низькими лімітами детектування в діапазоні

від 0.4 до 4.0 нг/л та лінійністю 0.004-20 г/л ($R^2 > 0.996$). Метод перевірено в аналізі реальних проб води з вилученнями в діапазоні 80.2-120.2% і RSD в діапазоні 0.5–11.7%. Отримані дані свідчать, що у сорбції ПАВ ключову роль відіграють π-π-взаємодії між каркасними молекулами терефталевої кислоти та ПАВ, а також комплексоутворення між ПАВ та центральними іонами металу металоорганічного каркаса, а не фізична сорбція за рахунок великої поверхні та пористої структури.

Для визначення ПАВ у зразках води та ґрунтів методом ТФМЕ у поєднанні з ГХ-МС був застосований координаційний полімер на основі цирконію та таерефталевої кислоти UiO-66 (див. рис. 1.7 б, розділ 1.1), осаджений на основу з модифікованого силікагелю (рис. 1.22) [80].

Отриманий матеріал є стабільним у кислому, лужному середовищі та органічних розчинниках; при нагріванні порошок UiO-66 є стабільним до 350 °C, а температура розкладання волокна, покритого UiO-66, становить 500 °C. Можливо, завдяки тому, що кристал UiO-66 був закріплений на поверхні кремнеземного волокна шляхом формування хімічних зв'язків з аміногрупами, відбулося підвищення його термічної стабільності. Висока термічна стабільність отриманого матеріалу є сприятливою для термічної десорбції адсорбованих аналітів з волокна ТФМЕ в розділенні методом газової хроматографії.

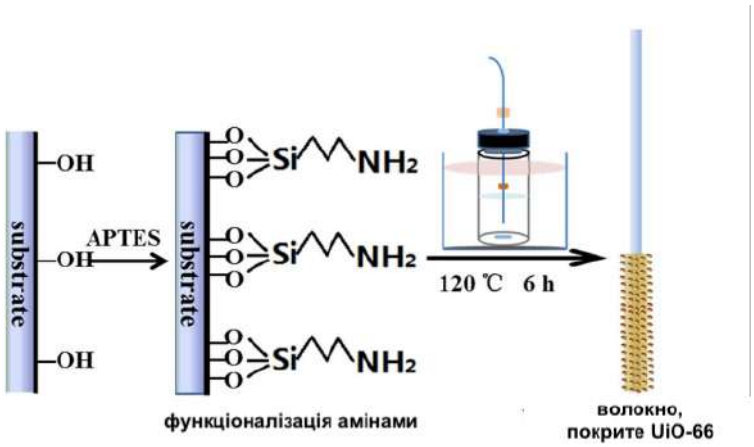


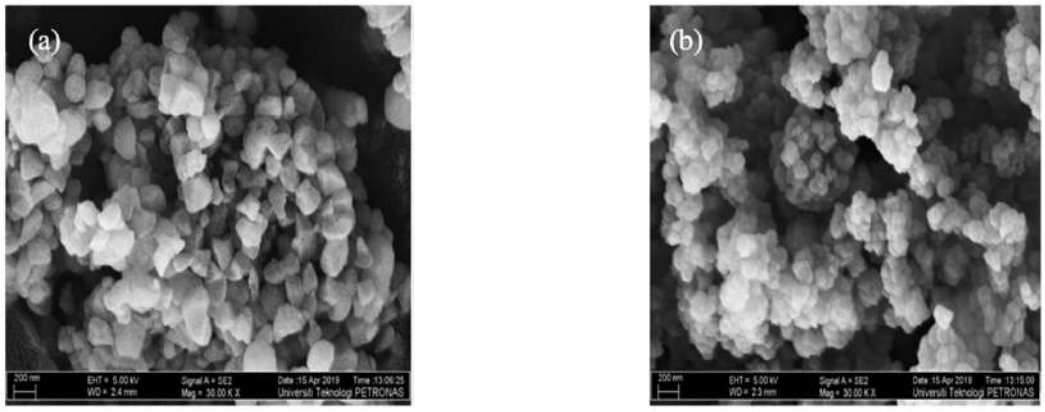
Рис. 1.22. Схема процесу виготовлення волокна з покриттям UiO-66 [80]

Запропонований ТФМЕ-ГХ-МС метод продемонстрував задовільну лінійність в діапазоні 1.0 – 5000.0 нг/л для десяти досліджених ПАВ. Нижні межі

виявлення становили від 0.28 нг/л до 0.60 нг/л (відношення сигнал/шум S/N=3). Волокна з покриттям UiO-66 продемонстрували хорошу повторюваність (RSD менше 8.2%, n=5) і задовільну відтворюваність між волокнами (RSD менше 8.9%, n=5). Цей метод був успішно використаний для одночасного визначення десяти ПАВ у зразках води та ґрунту із задовільними коефіцієнтами повернення від 87.0% до 113.6% та 83.8% до 116.7%, відповідно [80].

Довгий час металоорганічні каркасні структури використовували у визначенні ПАВ у об’єктах навколишнього середовища, але механізм їх сорбції залишався малодослідженим. Спроба з’ясувати такий механізм здійснена в роботі [87], в якій описана структура та потенційне застосування MOF UiO-66 та NH_2-UiO-66 (комплекс Zr(IV) з амінотерефталевою кислотою) як адсорбуючих матеріалів для вилучення антрацену та хризену з водних розчинів.

Дані координаційні полімери синтезовано сольватотермічним методом, виділено в твердому стані та досліджено морфологію їх поверхні. Показано наявність кубічних частинок на поверхні UiO-66 (рис. 1.23 а) та менших за розмірами та більш агломерованих частинок NH_2-UiO-66 (рис. 1.23 б).



а) б)

Рис. 1.23. Скануючі електронні мікрофотографії MOF UiO-66 (а), NH_2-UiO-66 (б) [87]

Проведено молекулярний докінг із визначенням найбільш енергетично вигідних комплексів типу «хазяїн–гість» (UiO-66-антрацен, UiO-66-хризен, NH_2-UiO-66-антрацен, NH_2-UiO-66-хризен) та оцінкою відповідних енергій

зв’язування. На основі побудованих структурних моделей обчислено значення енергій зв’язування ΔG_{bind} між ПАВ та MOF, які становлять -2.65 і -2.32 ккал/моль для антрацену і хризену на UiO-66, а також -2.24 і -2.17 ккал/моль для антрацену та хризену на NH_2-UiO-66. Отримані результати свідчать про узгодженість квантово-механічних розрахунків з експериментальними даними. Таким чином, молекулярний докінг може ефективно використовуватися для прогнозування сорбційних характеристик і супрамолекулярних взаємодій у металоорганічних каркасах.

Паралельно з чистими MOF для сорбції використовуються також їх композити. Так, композит на основі UiO-66, що отриманий сольвотермальним методом взаємодії з сульфідом молібдену MoS_2, був досліджений як покриття для ТФМЕ при визначенні ПАВ у зразках риб [88]. Метод був успішно застосований із задовільними коефіцієнтами повернення 80.2-101% та RSD менше 6%. Межі виявлення ПАВ становили 0.11-1.40 нг/кг. Отримані результати продемонстрували, що метод є простим, чутливим та робастним.

Відомо, що MOF використовуються як темплати для отримання пористих вуглецевих матеріалів, які також можуть застосовуватися у якості ТФМЕ сорбентів. Новий нанопористий вуглецевий композит (C-Al-MOF) був отриманий шляхом одноетапної прямої карбонізації металоорганічного каркасу на основі іонів Al(III) та 2-амінотерефталевої кислоти без використання будь-яких додаткових вуглецевих прекурсорів [89].

C-Al-MOF було успішно нанесено на волокна з нержавіючої сталі за допомогою золь-гель техніки. Твердофазну мікроекстракцію ПАВ проводили з парової фази з подальшою десорбцією в інжекторі ГХ (270 °C, 4 хв) та мас-спектрометричним детектуванням. Для зразків води діапазон лінійності спостерігався в діапазоні від 0.1 до 12.0 мкг/л з коефіцієнтами кореляції (r) в діапазоні від 0.9962 до 0.9979, для зразків ґрунту - від 0.6 до 30 мкг/кг із коефіцієнтами кореляції (r) від 0.9934 до 0.9985. Межа детектування методу складає 5.0-20.0 нг/л для зразків води і 30.0-90.0 нг/кг для проб ґрунту залежно від сполуки. Межа кількісного визначення при співвідношенні сигнал/шум=6

була 10.0-40.0 нг/л для проб води та 60.0-180.0 нг/кг для зразків ґрунту. Для досліджень повторюваності використовували те саме волокно для п’яти повторних екстракцій за однакових умов RSDs для повторюваності одного волокна були нижче 11.2 %, тоді як RSDs для різних волокон, отриманих описаним синтетичним методом, становили менше 12.3 % [89].

Отже, перевагами методу твердофазної мікроекстракції у поєднанні з ГХ-МС є його експресність, скорочення витрат токсичних розчинників та висока чутливість. При цьому металоорганічні каркаси, що застосовуються як сорбенти, мають забезпечувати селективну сорбцію ПАВ з проби, термодесорбцію ПАВ в інжекторі та стабільність протягом багатьох циклів нагрівання-охолодження.

Часто складність визначення ПАВ полягає у тому, що вони зв’язані з ліпофільними компонентами матриці. Наприклад, при визначенні даних аналітів у молоці та молочних продуктах, агропродукції, біологічних рідинах, тощо, необхідно розділити ПАВ від коекстрактивних сполук матриці. Для даних цілей можуть застосовуватися селективні сорбенти з магнітними властивостями.

Ефективність застосування магнітної твердофазної екстракції (МТФЕ) для виділення та концентрування ПАВ з проб молока була продемонстрована на прикладі багатошарового нанокомпозиту типу «ядро-оболонка» [90]. Сорбент готували шляхом модифікації поверхні магнітних наночасток $NiFe_2O_4$ (ядра) шаром SiO_2, а потім шаром полівінілпіролідону (PVP). Отриманий наногібрид $NiFe_2O_4$@SiO_2@PVP був імпренований комплексом Fe(III) з 2-амінотерефталевою кислотою NH_2-MIL-101(Fe) з отриманням функціонального гібридного матеріалу $NiFe_2O_4$@SiO_2@PVP@NH_2-MIL-101(Fe). Перевагами отриманого сорбенту є селективність відокремлення ПАВ від матриці, експресність підготовки проби для аналізу методом ВЕРХ з флуоресцентним детектуванням, можливість багаторазового застосування сорбенту, екологічність методу за рахунок зменшення витрат органічних розчинників та висока чутливість методу (LOQ 0.026-0.113 мкг/кг, S/N = 10).

Паралельно із застосуванням MOF в хроматографічних методах аналізу ПАВ досліджувалося їх запровадження *у визначення поліхлорованих біфенілів*

(ПХБ). MOF-177 (див. рис. 1.7 а, розділ 1.1) був використаний для покриття волокон для твердофазної мікроекстракції поліхлорованих біфенілів (PCB01, PCB05, PCB29, PCB47, PCB98, PCB154, PCB171, PCB201) та деяких ПАВ із зразків води навколишнього середовища методом ГХ-МС [91]. Результати показали, що покрите волокно забезпечує низькі LOD (0,69–4,42 нг/л) та хорошу повторюваність з RSD в діапазоні від 1,47% до 8,67% для ПХБ та ПАВ. Відновлення становило від 81,8% до 113% при рівні збагачення 10 нг/л для зразків реальної води. Крім того, волокно, покрите MOF-177, було достатньо стабільним протягом 100 циклів екстракції, а RSD для відтворюваності між волокнами було менше 9,82% під час експерименту [91].

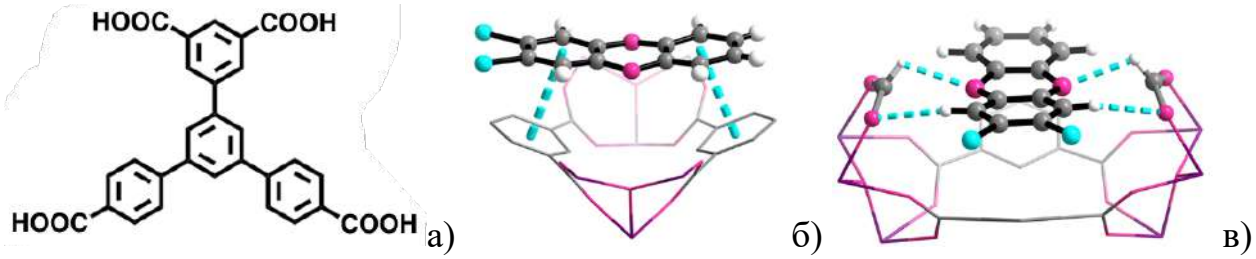
Похідні MOF, зокрема, на основі ZIF-67 (див. розділ 1.1), також знаходять застосування у визначенні ПХБ методом парофазної мікроекстракції (HS-SPME) з подальшим ГХ-МС детектуванням [92, 93], який демонструє високу чутливість з LOD 0,00038-0,0024 нг/л, а також задовільну повторюваність та відтворюваність. Ці дослідження не тільки пропонують високочутливий та надійний аналітичний інструмент для виявлення ПХБ, а й сприяють розробці ще ефективніших адсорбентів парофазної мікроекстракції на основі MOF для екологічних застосувань.

Для виявлення ПХБ знайшли застосування також MOF-композити. Наприклад, магнітні частинки на основі ферум(II,III) оксиду та металоорганічних каркасних структур (Fe_3O_4@MOF) використовуються як сорбенти для МТФЕ поліхлорованих біфенілів зі зразків води на рівнях залишкових концентрацій [94]. Метод ГХ-МС показав хорошу лінійність у діапазоні 5-4000 нг/л, низькі LOD (1,07-1,57 нг/л; S/N = 3:1) та хорошу повторюваність екстракції (RSD < 12%; n = 5). Отже, магнітні мікросфери Fe_3O_4@MOF є перспективними сорбентами МТФЕ ароматичних забруднювачів зі зразків води навколишнього середовища.

У роботі [95] досліджено магнітний матеріал Fe_3O_4-MOF-5(Fe) (MOF-5(Fe) – комплекс феруму з терефталевою кислотою) для визначення індикаторних ПХБ у пробах харчових продуктів методом ГХ-МС. Розроблений метод показав

наступні характеристики для шести індикаторних ПХБ у зразках риби: LOD 0.061–0.096 нг/г, діапазон лінійності 0.01–500 мкг/л, коефіцієнти повернення в діапазоні від 94,3% до 97,5%.

Останнім часом з'являється все більше робіт щодо застосування MOF як *сорбентів та сенсорів для іншої групи стійких органічних забруднювачів ароматичної природи – дибензодіоксинів* [96]. Одним з перших в якості флуоресцентного сенсору для визначення 2,3-дихлордибензо-*n*-діоксину та 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*n*-діоксину був досліджений стабільний металоорганічний каркас BUT-17 (див. рис. 1.5 , розділ 1.1) – комплекс цирконію з мурашиною та ароматичною карбоновою H_4CPTTA (рис. 1.24 а) кислотами [38].



а) б) в)

Рис. 1.24. Структура H_4CPTTA (а); π–π-стекінгові взаємодії BUT-17 з дибензо-*n*-діоксином (б); водневі зв'язки в асоціаті дибензо-*n*-діоксин@BUT-17 [38]

Матеріал має сітку одновимірних гексагональних каналів, утворених іонами металу та ароматичними лігандами. Встановлено, що зв'язування діоксинів відбувається за рахунок π-π-стекінгу з молекулами місткових лігандів та водневих зв'язків, у формуванні яких беруть участь координовані молекули мурашиної кислоти у кластерах Zr_6 (рис. 1.24 б, в). LOD методу флуоресцентного титрування з використанням BUT-17 складає 27 та 57 нг/г для 2,3-дихлордибензо-*n*-діоксину та 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*n*-діоксину, відповідно.

Даний Zr-MOF був використаний для синтезу сенсорного матеріалу, що складається з наночастинок Au, вбудованих в металоорганічну каркасну оболонку на основі цирконію (AuNP/Zr-MOF) [98]. Отриманий композит був використаний для виявлення 2,3,7,8-Тетрахлордибензо-*n*-діоксин (ТХДД) на

рівні ppt (parts per trillion 10^{-12}) у зразках харчових продуктів за допомогою підсиленої поверхнею раманівської спектроскопії (SERS). ТХДД виявляється з LOD =1.2 пг/г у зразках молока з множинними заважаючими речовинами. Методами раманівської спектроскопії, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) та квантово-механічними розрахунками (DFT) встановлено, що сорбція ТХДД відбувається за рахунок π-π-стекінг та Au-Cl взаємодій. При цьому, енергії адсорбції ТХДД-Au та ТХДД-Zr-MOF становлять 766,43 та 44,83 кДж·моль$^{-1}$, відповідно. Оболонки наночасток, що складаються з Zr-MOF з розмірами пор 12,7 та 20 Å, блокують доступність більших заважаючих біомолекул матриці.

Можна констатувати, що на сьогодні існує вже достатньо великий масив даних щодо застосування MOF як ТФЕ сорбентів для хроматографічних методів кількісного визначення ПАВ та ПХБ. В той же час для визначення діоксинів MOF досліджені лише як основи гібридних композитних сенсорних матеріалів для скринінгових методів. Існуючі дослідження демонструють ефективність деяких MOF для зв'язування діоксиноподібних сполук по типу «гість-хазяїн» за рахунок реалізації декількох типів взаємодій: гідрофобних, π-π-стекінгових, водневих та координаційних [99].

Висновки до розділу 1

Аналіз світової наукової літератури останніх років щодо характеристики гібридних органо-неорганічних ансамблів на основі різних типів координаційних сполук металів і комплементарних до них органічних полідентатних лігандів свідчить про те, що саме вони найбільш широко досліджуються як сенсори, каталізатори, сорбенти завдяки їх структурам з регульованим складом, наявності нанорозмірних порожнин, високій термічній та хімічній стабільності.

В зв'язку з цим зростає запит на хімічне конструювання каркасних структур такого типу і, насамперед, створення арсеналу різних методів їх синтезу в залежності від вихідних реагентів, складу, властивостей, особливостей

супрамолекулярної організації органо-неорганічних ансамблів, що утворюються в кожному конкретному випадку. В даному напряму досягнуто значних успіхів: проводиться пошук нових координаційних сполук металів як основи гібридних органо-неорганічних матеріалів, вивчаються їх властивості, структура, накопичуються факти, корисні для визначення галузей їх подальшого практичного використання, проте процес відбору має випадковий характер.

Цілеспрямований вибір об'єктів та визначення предмету дослідження дисертації зроблено на основі попередньо одержаних науковцями кафедри даних про склад та корисні властивості координаційних сполук Ge(IV), Sn(IV) та d-металів з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою, ксиларовою кислотами та гідразидами, їх здатність до утворення оліго- та полімерних каркасних структур.

Враховано, що наявність у комплексних сполуках ароматичних кілець та введення до їх складу таких лігандів, як 1,10-фенентролін та 2,2'-біпіридин, забезпечить утворення додаткових π-π-стекінг взаємодій, що є важливим для зв'язування молекул поліароматичних вуглеводнів, поліхлорованих біфенілів та діоксинів та визначає перспективність застосування таких органо-неорганічних ансамблів у якості ТФЕ сорбентів для визначення високотоксичних органічних забруднювачів: поліхлордибензо-*n*-діоксинів, поліхлорованих дибензофуранів, діоксиноподібних та недіоксиноподібних поліхлорованих біфенілів у зразках природних вод методом газової хроматографії з мас-спектрометрією високої роздільної здатності.

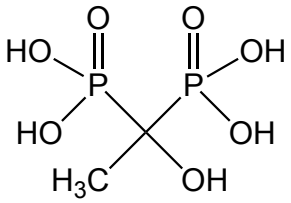
Крім того, передбачається розширення ряду біокоординаційних супрамолекулярних сполук германію(IV) – перспективних засобів медико-біологічного призначення шляхом синтезу та всебічного вивчення фізико-хімічних і біологічних властивостей нових гетерометально-різнолігандних 1-гідроксиетан-1,1-дифосфонатогерманатів, обраних як об'єкти дослідження.

РОЗДІЛ 2
СИНТЕЗ СПОЛУК ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ
(експериментальна частина)

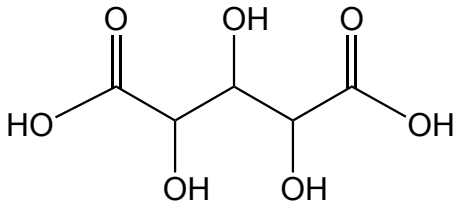
2.1. Вихідні речовини та їх характеристика

В якості вихідних речовин в роботі використані наступні комерційно доступні реактиви кваліфікації «for synthesis» фірми Merck Millipore без додаткового очищення (вміст основної речовини 95% - 99.5%) – GeO_2 (M=104.6 г/моль, біла кристалічна речовина, обмежено розчинна у воді, нерозчинна в органічних розчинниках); $SnCl_4$ (M=260.5 г/моль, безбарвна рідина, димить на повітрі), ацетати, хлориди та нітрати 3d-металів, а також ліганди:

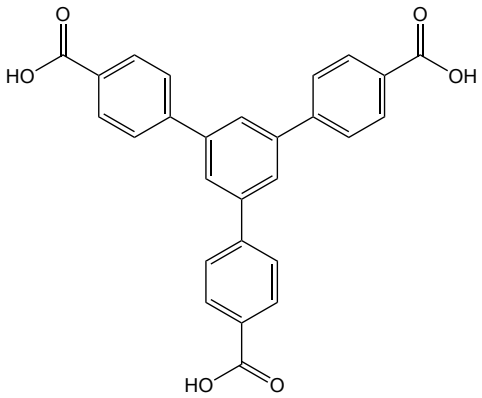
1-гідроксиетан-1,1-дифосфонова кислота (H_4hedp, $C_2H_7P_2O_6$, M=206 г/моль; кристалічна сполука білого кольору).



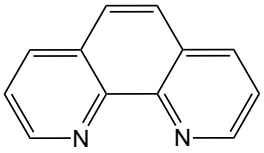
Ксиларова кислота (H_5Xylar, $C_6H_8O_6$, M=180 г/моль, порошок сірого кольору, розчинна у воді, етанолі, нерозчинна в діетиловому етері).



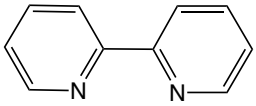
1,3,5-Трис(4-карбоксифеніл)бензол (H_3BTB, $C_{27}H_{18}O_6$, M=438.6 г/моль, біла кристалічна речовина).



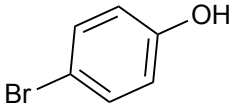
1,10-Фенантролін (phen, $C_{12}H_8N_2$, M=180.2 г/моль, біла кристалічна речовина).



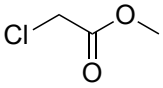
2,2'-Біпіридин (bipy, $C_{10}H_8N_2$, M=156.2 г/моль, біла кристалічна речовина).



4-Бромфенол (BrC_6H_4OH, M= 156.2 г/моль,



Метил-2-хлорацетат (M = 108.5 г/моль, безбарвна рідина).



В роботі використано ряд розчинників: толуол, дихлорметан, ацетон, метанол, ацетонітрил, ізопропанол (2-PrOH) кваліфікації «for HPLC»; н-нонан кваліфікації «reagent grade», диметилформамід (DMF) кваліфікації «puriss. p.a.», н-гексан кваліфікації «for pesticide residue analysis, ≥99%»; деіонізована вода, отримана за допомогою системи очищення води Simplicity UV, Millipore™.

2-(4-Бромфенокси)ацетогідразид (Bphah), використаний як ліганд, синтезовано за методикою [100]. 4-Бромфенол (1 екв.) розчиняли в ацетонітрилі (30 мл) та додавали K_2CO_3 (1.2 екв.), перемішували при кімнатній температурі протягом 12 год, після чого поступово додавали надлишок метил-2-хлорацетату через крапельну воронку. Отриману суміш кип'ятили зі зворотним холодильником 10 год, додавали насичений розчин NaCl, екстрагували CH_2Cl_2, промивали, концентрували за допомогою роторного випарника та сушили над $MgSO_4$. Отриманий з виходом 89% 2-(4-бромфенокси)ацетат використовували на наступному етапі без подальшого очищення. Естер (1 екв.) та $N_2H_4 \cdot H_2O$ (5 екв.) розчиняли в метанолі і кип'ятили зі зворотним холодильником 12 год. Розчинник видалили під зниженим тиском, продукт екстрагували CH_2Cl_2. Об'єднані органічні шари промивали насиченим водним розчином Na_2CO_3,

сушили над Na_2SO_4 та отримували Bphah з виходом 83% (рис. 2.1). Фізико-хімічні властивості сполуки відповідають описаним в [101].

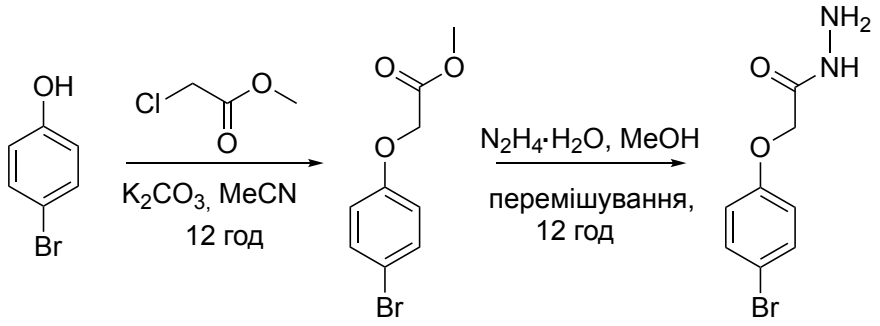


Рис. 2.1. Схема синтезу 2-(4-бромфенокси)ацетогідразиду (Bphah)

У роботі використані стандартні розчини $^{13}C_{12}$-ізотопно-мічених та природних ПХДД, ПХДФ та ПХБ з похибкою вмісту кожного конгенеру не більше ± 5 % виробництва Wellington Laboratories (Ontario, Canada):

ПХДД (PCDDs): тетрахлордибензо-*n*-діоксин 2378-TCDD, пентахлордибензо-*n*-діоксин 12378-PeCDD, гексахлордибензо-*n*-діоксини 123478-HxCDD, 123678-HxCDD та 123789-HxCDD, гептахлордибензо-*n*-діоксин 1234678-HpCDD, октахлордибензо-*n*-діоксин OCDD;

ПХДФ (PCDFs): тетрахлордибензофуран 2378-TCDF, пентахлордибензофурани 12378-PeCDF, 23478-PeCDF, гексахлордибензофурани 123478-HxCDF, 123678-HxCDF, 234678-HxCDF, 123789-HxCDF, гептахлордибензофурани 1234678-HpCDF, 1234789-HpCDF, октахлордибензофуран OCDF;

ПХБ (PCBs): діоксиноподібні поліхлоровані біфеніли PCB77, PCB81, PCB126, PCB169, PCB105, PCB114, PCB118, PCB123, PCB156, PCB157, PCB167, PCB189 та недіоксиноподібні (індикаторні) PCB28, PCB52, PCB101, PCB138, PCB153, PCB180.

При визначенні впливу комплексів на активність ферментів використано α-L-рамнозидази *Eupenicillium erubescens*, *Penicillium tardum*, *Penicillium restrictum*, *Cryptococcus albidus*, α-галактозидаза *Penicillium restrictum* та протеази штаму *Bacillus sp.* ІМВ В-7883 з Української колекції мікроорганізмів.

2.2. Синтез гібридних органо-неорганічних ансамблів на основі координаційних сполук металів

Синтез Ge(IV)-3d-метал супрамолекулярних ансамблів на основі 1-гідроксиетан-1,1-дифосфонової кислоти та 1,10-фенантроліну **1-5**.

До розчину H_4hedp (0.412 г, 2 ммоль) в 200 мл води (100°C) додавали наважку GeO_2 (0.209 г, 2 ммоль), нагрівали до кипіння та концентрували при 80°C протягом 6 год до 20 мл та охолоджували при кімнатній температурі (*робочий розчин*). Розчин розділяли на 5 частин, кожна з яких містила по 0.4 ммоль комплексної 1-гідроксиетан-1,1-дифосфонатогерманатної кислоти [55]. Окремо готували розчини, що містили 0.2 ммоль солі металу ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ або $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) та phen у співвідношенні 1:3 в 10 мл 95% етанолу. Дані розчини додавали до частини робочого розчину та перемішували. Через 2 доби в реакційному середовищі утворювалися кристалічні осади жовтого (комплекси **1** - Fe, **2** - Co), рожевого (**3** - Ni), блакитного (**4** - Cu) та білого (**5** - Zn) кольору. Монокристали сполук **2**, **4** та **5** для РСА вирощували шляхом повільної дифузії парів ацетонітрилу в розчин відповідного комплексу. Вихід 64-72%.

Синтез Ge(IV)-3d-метал супрамолекулярних ансамблів на основі 1-гідроксиетан-1,1-дифосфонової кислоти та 2,2'-біпіридину **6-10**.

Робочий розчин розділяли на 5 частин з вмістом по 0.4 ммоль комплексної кислоти, як описано в синтезі сполук **1-5**. До кожної частини додавали розчини, що містили 0.2 ммоль відповідної солі металу та біру у співвідношенні 1:3 в 10 мл 95% етанолу та перемішували. Осади комплексів (**6** - Fe - темно-жовтий, **7** - Co - жовтий, **8** - Ni - рожевий, **9** - Cu - блакитний, **10** - Zn - білий) випадали через 30 год. Вихід становив 62-70%.

Синтез пористих координаційних полімерів Sn(IV)-Co(II)/Ni(II) з ксиларовою кислотою **11, 12**.

Даний синтез проводили відповідно до методики одержання Sn(IV)-Cu(II) сполуки $\{[Sn_4Cu_{8.5}(\mu\text{-HXylar})_2(\mu\text{-Xylar})_4(\mu\text{-O})_2(OH)(H_2O)_{12.5}] \cdot 17.2H_2O\}_n$, описаної в [57] з дотриманням співвідношення реагентів, що реалізується в комплексі.

Наважку H_5Xylar 10.800 г (0.06 моль) ксиларовой кислоты розчиняли в 40 мл води (80 °С), доливали 4.680 мл (0.04 моль) тетрахлориду стануму і доводили 25%-вим розчином аміаку pH до 1 (при pH>1 відбувається гідроліз $SnCl_4$). Отриманий прозорий розчин нагрівали протягом 10 хв при 60-70 °С, охолоджували до 20 °С та розділяли на дві частини. На наступному етапі додавали насичений водний розчин, що містив 10.586 г (0.0425 моль) $Co(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ (комплекс **11**) або $Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ (комплекс **12**). Через декілька годин випадали рожевий (**11**) та бірюзово-зелений (**12**) осади комплексів. Вихід становив 73 та 76% для **11** та **12**, відповідно. Для порівняння синтезували комплекс з купрумом(II), структура якого була визначена [57], доведена відповідність його складу: $C_{30}H_{80}Co_{8.5}O_{74.5}Sn_4$ розраховано/знайдено (%): C 13.59/13.61, H 3.06/3.03, Cu 20.37/20.35, Sn 17.91/17.79.

Синтез координаційних полімерів Co(II)/Ni(II) з 2-(4-бромфенокси)ацетогідразидом **13, 14**.

До 35 мл нагрітого до 50 °С ізопропанолу додавали по 1.25 ммоль Bphah (0.306 г) та $CoCl_2{\cdot}6H_2O$ (0.297 г) – комплекс **13** або $NiCl_2{\cdot}6H_2O$ (0.297 г) – комплекс **14**. Розчини випарювали при 70 °С на магнітній мішалці протягом 3 год до об’єму 10 мл (рис. 2.2). Через 24 год отримані рожевий (**13**) та світло-зелений (**14**) осади промивали ізопропанолом, відокремлювали на фільтрі Шотта та сушили у вакуумному ексикаторі. Вихід комплексів: 65% (**13**), 62% (**14**). З реакційного середовища виділяли монокристали сполуки **14**, придатні для РСА.

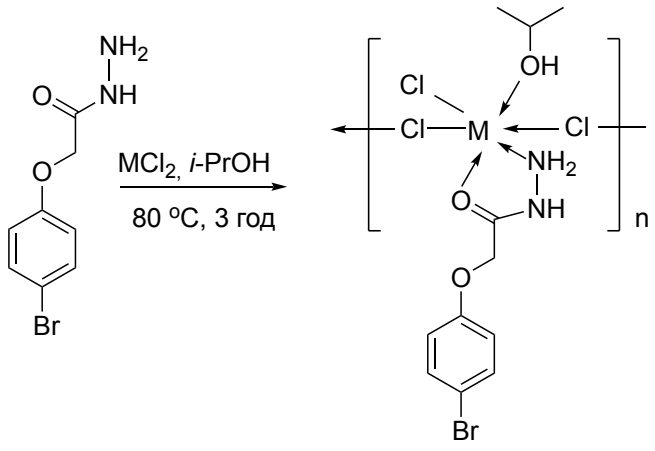


Рис. 2.2. Схема синтезу координаційних сполук **13**, **14** (M=Co(II), Ni(II))

Синтез координаційного полімеру Zn(II) з 1,3,5-трис(4-карбоксифеніл)бензолом H_3BTB (MOF-177) **15**.

Одержання MOF-177 проведене за методикою [102] з деякими модифікаціями. Порцію H_3BTB (0.449 г, 1.025 ммоль), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.573 г, 1.928 ммоль) та 50 мл DMF змішували в мензурці. Мензурку поміщали в ультразвукову ванну та витримували під ультразвуком протягом 15 хв для отримання однорідного розчину. Вміст мензурки переносили у п'ять скляних флаконів об’ємом 20 мл, оснащених горловиною під газовий фільтр діаметром 18 мм, заповнюючи їх реакційною сумішшю наполовину. Флакони закривали гвинтовими металевими кришками з PTFE/силіконовими септами (PTFE – політетрафторетилен, тефлон), розміщали в автоклаві та витримували при 100 °C протягом 24 год. Після зазначеного часу реакційну суміш повільно охолоджували до кімнатної температури. Супернатант декантирували та замінювали ацетоном (10 мл). Ацетон декантирували та знову додавали тричі протягом трьох днів. Отриманий осад сушили при 60 °C протягом 3 год. Вихід отриманого продукту становив 42%.

2.3. Методи дослідження одержаних сполук

Елементний аналіз виконували на C,N,H-аналізаторі Elemental Analyzer CE-440, галогени визначали меркурометрично [103]. Вміст фосфору, германію, стануму та інших металів визначали на оптичному емісійному спектрометрі з індуктивно зв'язаною плазмою Optima 8000 PerkinElmer. Отримані результати наведено нижче.

$[Fe(phen)_3]_4[Ge_6(\mu\text{-}OH)_4(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}hedp)_6] \cdot 20H_2O$ (1)

$C_{156}H_{164}Fe_4Ge_6N_{24}O_{68}P_{12}$ (M_r=4492) – розраховано (%): C 41.67, H 3.65, Fe 4.99, Ge 9.69, N 7.48, P 8.28; знайдено (%): C 41.29, H 3.57, Fe 4.82, Ge 9.72, N 7.39, P 8.19.

$[Co(phen)_3]_4[Ge_6(\mu\text{-}OH)_4(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}hedp)_6] \cdot 2CH_3COOH \cdot 30H_2O$ (2)

$C_{160}H_{192}Co_4Ge_6N_{24}O_{82}P_{12}$ (M_r=4806) – розраховано (%): C 39.95, H 3.40, Co 4.91, Ge 9.03, N 6.99, P 7.75; знайдено (%): C 39.58, H 3.34, Co 4.85, Ge 9.03, N 6.87, P 7.66.

$[Ni(phen)_3]_4[Ge_6(\mu\text{-}OH)_4(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}hedp)_6]\cdot 2CH_3COOH\cdot 26H_2O$ (3)

$C_{160}H_{184}Ge_6N_{24}Ni_4O_{78}P_{12}$ (M_r=4734) – розраховано (%): C 40.56, H 3.89, Ni 4.99, Ge 9.20, N 7.10, P 7.86; знайдено (%): C 40.45, H 3.78, Ni 4.87, Ge 9.14, N 7.17, P 7.79.

$[Cu(phen)_2(H_2O)]_2[Cu(phen)(H_2O)_3]_2[Ge_6(\mu\text{-}OH)_4(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}hedp)_6]\cdot 16H_2O$ (4)

$C_{84}H_{124}Cu_4Ge_6N_{12}O_{72}P_{12}$ (M_r=3515) – розраховано (%): C 28.67, H 3.53, Cu 7.28, Ge 12.39, N 4.78; знайдено (%): C 28.45, H 3.44, Cu 7.38, Ge 12.40, N 4.69.

$[Zn(phen)_2(H_2O)_2]_2[Zn(phen)(H_2O)_4]_2[Ge_6(\mu\text{-}OH)_4(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}hedp)_6]\cdot 18H_2O$ (5)

$C_{84}H_{136}Ge_6N_{12}O_{78}P_{12}Zn_4$ (M_r=3631) – розраховано (%): C 27.76, H 3.75, Zn 7.16, Ge 12.00, N 4.63; знайдено (%): C 27.69, H 3.78, Zn 7.23, Ge 12.04 N 4.56.

$[Fe(bipy)_3]_4[Ge_6(\mu\text{-}OH)_4(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}hedp)_6]\cdot 44H_2O$ (6)

$C_{132}H_{212}Fe_4Ge_6N_{24}O_{92}P_{12}$ (M_r=4636) – розраховано (%): C 28.47, H 4.57, Fe 4.83, Ge 9.40, N 7.24, P 8.02; знайдено (%): C 28.09, H 4.48, Fe 4.79, Ge 9.46, N 7.30, P 8.14.

$[Co(bipy)_3]_4[Ge_6(\mu\text{-}OH)_4(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}hedp)_6]\cdot 20H_2O$ (7)

$C_{132}H_{164}Co_4Ge_6N_{24}O_{68}P_{12}$ (M_r=4216) – розраховано (%): C 37.57, H 3.89, Co 5.60, Ge 10.34, N 7.97, P 8.82; знайдено (%): C 37.40, H 3.78, Co 5.51, Ge 10.28, N 7.85, P 8.76.

$[Ni(bipy)_3]_4[Ge_6(\mu\text{-}OH)_4(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}hedp)_6]\cdot 12H_2O$ (8)

$C_{132}H_{148}Ge_6N_{24}Ni_4O_{60}P_{12}$ (M_r=4072) – розраховано (%): C 38.89, H 3.63, Ge 10.71, N 8.25, Ni 5.80, P 9.14; знайдено (%): C 38.47, H 3.54, Ge 10.64, N 8.15, Ni 5.73, P 9.06.

$[Cu(bipy)_2(H_2O)]_4[Ge_6(\mu\text{-}OH)_4(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}hedp)_6]\cdot 14H_2O$ (9)

$C_{92}H_{128}Cu_4Ge_6N_{16}O_{63}P_{12}$ (M_r=3528) – розраховано (%): C 31.29, H 3.63, Cu 7.26, Ge 11.36, N 6.35, P 10.54; знайдено (%): C 31.18, H 3.55, Cu 7.17, Ge 11.27, N 6.28, P 10.46.

$[Zn(bipy)_2(H_2O)_2]_4[Ge_6(\mu\text{-}OH)_4(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}hedp)_6]\cdot 22H_2O$ (10)

$C_{92}H_{152}Ge_6N_{16}O_{75}P_{12}Zn_4$ (M_r=3748) – розраховано (%): C 29.45, H 4.01, Ge 11.63, N 5.60, P 9.93, Zn 6.94; знайдено (%): C 30.02, H 4.08, Ge 11.57, N 5.54, P 9.99, Zn 6.78.

$\{[Sn_4Co_{8.5}(\mu\text{-}HXylar)_2(\mu\text{-}Xylar)_4(\mu\text{-}O)_2(OH)(H_2O)_{21}]\cdot 25H_2O\}_n$ (11)

$C_{30}H_{113}Co_{8.5}O_{91}Sn_4$ (M_r=2905) – розраховано (%): C 12.39, H 3.89, Co 17.26, Sn 16.34; знайдено (%): C 12.40, H 3.86, Co 17.29, Sn 16.22.

$\{[Sn_4Ni_{8.5}(\mu\text{-}HXylar)_2(\mu\text{-}Xylar)_4(\mu\text{-}O_2)(OH)(H_2O)_{21}]\cdot 21H_2O\}_n$ (12)

$C_{30}H_{105}Ni_{8.5}O_{87}Sn_4$ (M_r=2833) – розраховано (%): C 12.71, H 3.71, Ni 17.70, Sn 16.76; знайдено (%): C 12.57, H 3.68, Ni 17.65, Sn 16.68.

[CoCl(μ-Cl)(Bphah)(2-PrOH)]$_n$ (13)

$C_{11}H_{17}BrCl_2CoN_2O_3$, ($M_r$=435) – розраховано (%): C 30.36, H 3.91, Br 18.39, Cl 16.32, Co 13.57, N 6.44; знайдено (%): C 30.24, H 3.82, Br 18.26, Cl 16.41, Co 13.48, N 6.35.

[NiCl(μ-Cl)(Bphah)(2-PrOH)]$_n$ (14)

$C_{11}H_{17}BrCl_2N_2NiO_3$, ($M_r$=435) – розраховано (%): C 30.36, H 3.91, Br 18.39, Cl 16.32, N 6.44, Ni 13.57; знайдено (%): C 30.07, H 3.79, Br 18.46, Cl 16.30, N 6.36, Ni 13.50.

{[Zn$_4$(μ-O)(μ-BTB)$_2$]·H$_2$O}$_n$ (15)

$C_{54}H_{32}O_{14}Zn_4$ (M_r=1166) – розраховано (%): C 55.57, H 2.74, Zn 22.30; знайдено (%): C 55.49, H 2.69, Zn 22.38.

ІЧ-спектри поглинання комплексів та лігандів записували у вигляді таблеток з KBr на спектрофотометрі Frontier PerkinElmer в діапазоні 400–4000 см$^{-1}$, характеристичні смуги ідентифікували згідно з [55, 57, 62-64, 104, 105].

Термогравіметричний аналіз проводили на дериватографі Q-1500D Paulik–Paulik–Erdey, швидкість нагрівання зразків – 10 град/хв, еталон – прожарений оксид алюмінію, платиновий тигель, атмосфера статична повітряна, інтервал температур 20-1000 °C.

Порошкові дифрактограми записували на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (CuKα1-випромінювання). Значення *молярної провідності* комплексу вимірювали за кімнатної температури за допомогою кондуктометра MU 6100L VWR. *Спектри дифузного відбиття* одержані на спектрофотометрі UV VIS NIR Lambda 9 Perkin Elmer (стандарт MgO, діапазон 5000-27000 см$^{-1}$).

Мас-спектри (ESI-MS) координаційних сполук реєстрували з використанням потрійного квадрупольного мас-спектрометру TSQ Fortis (ThermoFisher Scientific, США). Розчини сполук у метанолі з концентрацією 20-50 мкг/мл інжектували до камери іонізації спектрометра за допомогою шприцевого насоса Chemyx Fusion 100T2, який обладнано газонепроникним шприцем 500 мкл Hamilton № 81265 (1750RNR) зі швидкістю потоку 20 мкл/хв. Електричний потенціал для ініціювання ESI становив від 3,5 кВ у режимі

позитивної іонізації та від 2,5 кВ у режимі негативної іонізації. Мас-спектри записували в діапазоні m/z 50-1500.

Скануючі електронні мікрофотографії (СЕМ) поверхні гідридних органо-неорганічних ансамблів та уточнення складу деяких сполук отримували на електронному мікроскопі TESCAN VEGA3 з елементним мікроаналізатором Oxford Instruments Aztec ONE з дрейфовим Si-напівпровідниковим детектором X-MaxN20. Перед електронно-мікроскопічним дослідженням комплекс наносили тонким шаром на провідну графітизовану плівку та продували інертним газом. СЕМ-зображення та результати енергодисперсійного рентгенівського аналізу отримували при напрузі 21-25 кВ та в атмосфері високого вакууму ($9.0 \cdot 10^{-3}$ Па). Робоча відстань становила 15-18 мм, інтенсивність електронного пучка знижувалася до 70% через низьку електропровідність зразків.

Рентгеноструктурний аналіз. Рентгеноструктурні дані сполук **2, 4, 5, 14** виміряно на дифрактометрі «Xcalibur-3» (MoKα-випромінювання, CCD-детектор, графітовий монохроматор, ω-сканування). Структури розшифровано за допомогою програми SHELXT [106] і уточнено по F^2 повноматрічним МНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів з використанням програми SHELXL [107], інкорпорованих в оболонку Olex2 [108]. Положення атомів Гідрогену виявлено з карт електронної густини та уточнено з використанням моделі «вершника» U_{iso} = nU_{eq} (n = 1.5 для метильних груп усіх сполук, гідроксильних груп та молекул води в **2**, **4**, **5**; n = 1.2 для інших атомів Гідрогену). Атом Гідрогену гідроксильної групи в **14** уточнювали з використанням ізотропного наближення.

Кристали сполуки **2**: триклінна сингонія, просторова група $P\bar{1}$, a = 17.2233(9) Å, b = 17.9095(10) Å, c = 19.3145(7) Å, α = 115.115(4)°, β = 100.339(4)°, γ = 91.448(4)°, V = 5272.4(5) Å^3, M = 4806.26 г/моль, Z = 1, T = 103 K, μ(MoKα) = 1.334 мм$^{-1}$, $D_{обч}$ = 1.514 г/см^3, виміряно 48618 відбиттів, 20676 незалежних (R_{int} = 0.0775). Фінальні значення wR_2 = 0.2010 (для всіх відбиттів), R_1 = 0.0790 (для відбиттів з інтенсивністю I > 2σ(I)), S = 1.019.

Кристали сполуки **4**: триклінна сингонія, просторова група $P\bar{1}$, a = 14.9868(14) Å, b = 15.8140(18) Å, c = 17.7867(18) Å, α = 115.549(10)°, β = 94.136(8)°, γ = 98.905(9)°, V = 3711.5(7) Å^3, M =3515.28 г/моль, Z = 1, T = 110 K, μ(MoKα) = 1.981 мм$^{-1}$, $D_{обч}$ = 1.573 г/см^3, виміряно 29835 відбиттів, 13031 незалежних (R_{int} = 0.1232). Фінальні значення wR_2 = 0.2441 (для всіх відбиттів), R_1 = 0.0875 (для відбиттів з інтенсивністю I > 2σ(I)), S = 0.970.

Кристали сполуки **5**: триклінна сингонія, просторова група $P\bar{1}$, a = 15.1141(19) Å, b = 15.8119(17) Å, c = 19.842(3) Å, α = 106.821(11)°, β = 103.148(12)°, γ = 97.728(10)°, V = 4316.7(10) Å^3, M =3630.70 г/моль, Z = 1, T = 110.00 K, μ(MoKα) = 1.771 мм$^{-1}$, $D_{обч}$ = 1.397 г/см^3, виміряно 34485 відбиттів, 15168 незалежних (R_{int} = 0.1061). Фінальні значення wR_2 = 0.2386 (для всіх відбиттів), R_1 =0.0876 (для відбиттів з інтенсивністю I > 2σ(I)), S = 0.973.

Кристали сполуки **14**: моноклінна сингонія, просторова група P21/c, a = 18.0033(10) Å, b = 10.9202(7) Å, c = 8.6309(4) Å, β = 100.774(5)°, V = 1666.93(16) Å^3, M = 434.78, Z = 4, T = 294 K, μ(MoKα) = 3.887 мм$^{-1}$, виміряно 16034 відбиттів, 3821 незалежних (R_{int} = 0.1596). Фінальні значення wR_2 = 0.2033 (для всіх відбиттів), R_1 = 0.0783 (для відбиттів з інтенсивністю I > 2σ(I)), S = 0.984.

Координати атомів, а також повні таблиці довжин зв'язків і валентних кутів депоновано до Кембриджського банку кристалографічних даних https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/ та доступні за номерами CCDC 2324734 (**2**), 2324735 (**4**), 2324736 (**5**) та 2314158 (**14**).

Для визначення активності *α-L-галактозидаз* 0.1 мл розчину ферменту з комплексом змішували з 0.2 мл 0.1 М фосфатно-цитратного буфера (РСВ) з pH 5.2 та 0.1 мл 0.01 М розчину субстрату (*p*-нітрофеніл-α-D-галактопіранозид, Sigma, США) в РСВ. Реакційну суміш інкубували протягом 10 хв. при 37 °С, реакцію зупиняли додаванням 2 мл 1 М натрій карбонату. Кількість нітрофенолу, що вивільнявся в результаті гідролізу, визначали при 400 нм. Одну одиницю активності ферменту визначали як кількість ферменту, що вивільняє 1 мкмоль *p*-нітрофенолу за хв при 37 °С у 0.1 М РСВ з pH 5.2. При визначенні активності *α-L-рамнозидази* суміш з 0.2 мл 0,1% розчину нарингіну (Sigma, США) у 0.1 М

РСВ з pH 5.2, 0.2 мл розчину ферменту з комплексом. Після інкубації при 37 °С протягом 30 хв, реакцію зупиняли додаванням 5 мл діетиленгліколю (90%) та 0.1 мл 4 М NaOH. Залишковий наринґін вимірювали при 420 нм. Одну одиницю активності α-L-рамнозидази визначали як кількість ферменту, що вивільняє 1 мкмоль наринґіну за хв в розчині.

Активність *еластази Bacillus sp.* IMV B-7883 визначали спектрофотометрично. Реакційну суміш (2,5 мл 0,01 М буфера Tris-HCl з pH 7.5, 5 мг еластину, забарвленого 0,002% розчином конго червоного, 1 мл культуральної рідини з комплексом) інкубували протягом 5 год при 37 °С. Після зупинки реакції витримували на крижаній бані 30 хв. Негідролізований еластин відокремлювали центрифугуванням. Поглинання вимірювали при 515 нм на спектрофотометрі SF-26. За одиницю активності еластази приймали кількість ферменту, що каталізує гідроліз 1 мг субстрату за год.

Для визначення *фібриногенолітичної* активності *Bacillus sp.* IMV B-7883 як субстрат використовували фібриноген. Реакційну суміш (1 мг фібриногену, 1,8 мл буфера Tris-HCl з pH 7,5 та 0,2 мл культуральної рідини з комплексом) інкубували 30-45 хв при 37°С, реакцію зупиняли додаванням 2 мл 10% трихлороцтової кислоти. Зразки витримували при кімнатній температурі 20 хв, потім центрифугували. Поглинання вимірювали при 275 нм. За одиницю активності приймали кількість ферменту, що збільшує поглинання на 0.01 за 1 хв.

При вивченні впливу комплексів **1-5, 7-9** на активність ферментів використовували їх розчини в диметилсульфоксиді з концентраціями 0.1 та 0.01% та час експозиції 0.5 год та 24 год. Експерименти проводили у 3-5 повторностях; для проведення статистичного аналізу використовували t-критерій Стьюдента. Дані представлені у вигляді середнього значення ± стандартна похибка (M ± m) та вважаються значущими при $p < 0,05$.

2.4. Методика визначення ПХДД, ПХДФ, діоксиноподібних та недіоксиноподібних ПХБ у пробах води з використанням ТФЕ концентрування

Для розробки та тестування методики визначення ПХДД, ПХДФ, ПХБ з впровадженням синтезованих сорбентів були використані проби деіонізованої води в якості бланку, деіонізованої води з додаванням стандартних розчинів ПХДД, ПХДФ та ПХБ, а також природних вод з масовою часткою завислих речовин менше 1%, які були відібрані в місцях водозабору з річки Дністер в Одеській області та зберігалися у емностях з темного скла при температурі 4 °С. Всі реактиви, що використовувалися у визначенні ПХДД, ПХДФ та ПХБ були перевірені на відсутність контамінації шляхом «холостого досліду».

Синтезований сорбент (150,0±0,1 мг), що досліджувався, щільно пресували в поліпропіленовий картридж між двома PTFE-фриттами та поміщали у вакуумний маніфолд. У зразок води (500,0±0,1 г) додавали розчин $^{13}C_{12}$-мічених внутрішніх стандартів у тетрагідрофурані, змішували на шейкері протягом 1 год для встановлення рівноваги та пропускали через картридж під вакуумом зі швидкістю 1 крапля за 2-3 с. Потім картридж висушували під вакуумом, а аналіти елюювали ацетоном і толуолом.

Для проб природних вод застосовували промивання картриджу двома порціями деіонізованої води об’ємом 4 мл перед елююванням органічними розчинниками. Отриманий розчин пропускали через паперовий фільтр з шаром натрій сульфату. Об’єм розчинника зменшували до кількох мілілітрів, переносили у флакон, випарювали в струмі азоту та додавали 20 мкл стандарту відновлення в ізооктані. ПХДД і ПХДФ (17 забруднювачів), діоксиноподібні ПХБ (12 аналітів) і недіоксиноподібні ПХБ (6 сполук) аналізували методом ізотопного розведення за допомогою газової хроматографії в поєднанні з мас-спектрометрією високої роздільної здатності.

Розробку процедури ТФЕ було проведено на основі зразків води з добавкою на рівні нг/л для ПХБ та пг/л для діоксинів та діоксиноподібних сполук. Вплив матриці також оцінювали за допомогою дослідження реальних водних матриць.

Коефіцієнти вилучення для проб із добавкою розраховували зі співвідношення між отриманими концентраціями та теоретичною концентрацією в трьох повторних пробах (n = 3). Встановлено аналітичні показники ефективності оптимізованого методу такі як лінійність, чутливість та точність, а також межі виявлення (LOD, S/N > 3) і кількісного визначення (LOQ, S/N > 10) для кожного конгенера. Для кількісного визначення використовували метод ізотопного розведення. Щоб обговорити токсичність зразків, результати були виражені як концентрації в пг/л, так і пг-TEQ WHO/л.

Зразки поверхневих вод були досліджені двома методами: ТФЕ, який розроблено з впровадженням синтезованих сорбентів, та рідинно-рідинної екстракції згідно стандартизованих методів визначення ПХДД, ПХДФ та ПХБ [109,110].

Хромато-мас-спектрометричні вимірювання ГХ-ВРМС виконано за допомогою хроматографічної системи, яка складається з хроматографу газового TRACE™ 1310 GC (Thermo Fisher Scientific, США) та мас-спектрометра високої роздільної здатності DFS™ Magnetic Sector GC-HRMS System (Thermo Fisher Scientific, США), та оснащена капілярною колонкою довжиною 60 м, діаметром 0.25 мм зі спеціальною стаціонарною фазою товщиною 0.20 мкм, що дозволяє хроматографічно розділити ізомери гексазаміщених діоксинів. Мас-спектрометричні вимірювання проводили в режимі моніторингу обраних іонів (SIM) з використанням перфлуоротрибутиламіну (FC-43) в якості стандарту для калібрування мас. Ідентифікацію та визначення ПХДД, ПХДФ та ПХБ проводили шляхом порівняння часів утримування і співвідношення сигналів двох вибраних іонів із відповідними сигналами внутрішніх ізотопно-мічених стандартів.

Висновки до розділу 2

1. Підібрано комбінацію металів та лігандів, а також умови реакцій комплексоутворення (мольне співвідношення реагентів, pH, температура,

розчинник), за якими отримано 15 гібридних органо-неорганічних ансамблів, побудованих на основі метал-лігандних координаційних блоків.

2. Реалізовано методики синтезу та виділення в твердому стані 14 нових координаційних сполук Ge(IV), Sn(IV) та d-металів з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою та 1,10-фенантроліном/2,2′-біпіридином, ксиларовою кислотою, 2-(4-бромфенокси)ацетогідразидом, а також MOF-177 – комплексу Zn з 1,3,5-трис(4-карбоксифеніл)бензолом.

3. Обрано методи, за допомогою яких підтверджено індивідуальність, встановлено будову та властивості одержаних сполук, на підставі яких визначено напрями їх практичного застосування.

РОЗДІЛ 3
СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ГІБРИДНИХ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ АНСАМБЛІВ НА ОСНОВІ КООРДИНАЦІЙНИХ СПОЛУК Ge(IV), Sn(IV) ТА 3d-МЕТАЛІВ

3.1. Різнометально-різнолігандні комплекси Ge(IV) та 3d-металів з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою та 1,10-фенантроліном

Згідно даних елементного аналізу (див. розділ 2.2), з усіх реакційних систем незалежно від початкового співвідношення реагентів були виділені продукти постійного складу, що відповідають мольному співвідношенню Ge : hedp : Fe(Co,Ni) : phen = 3:3:2:6 (**1, 2, 3**), Ge : hedp : Cu(Zn) : phen = 3:3:2:3 (**4, 5**) [56, 111]. Сольватні молекули оцтової кислоти були присутні у сполуках **2** та **3**, що підтвердила реакція з $K_2S_2O_7$, в результаті якої утворюються калій гідросульфат та оцтовий ангідрид. Реакція відбувається при ретельному перемішуванні і супроводжується інтенсивним оцтовим запахом.

Інформацію про форми функціональних груп та зв'язки в **1-5** отримано на основі аналізу ІЧ-спектрів отриманих сполук у порівнянні з вихідними лігандами H_4hedp, phen (табл. 3.1). Смуги в області валентних коливань зв'язків P=O при 1176-1199 $см^{-1}$, P–O ~1050 та 970-985 $см^{-1}$ вказують на наявність у комплексах виключно повністю депротонованих фосфонових груп PO_3^{2-}.

Ці групи зв’язані з германієм, тому що смуга $\nu(Ge–O_{фосф})$ спостерігається в спектрах усіх сполук при ~ 670 $см^{-1}$. Германій знаходиться в складі комплексів у гідролізованій формі, оскільки в спектрах **1-5** присутня смуга деформаційних коливань δ(Ge-OH), що характерна для комплексонатів германію [55]. Про наявність координованих молекул фенантраліну в комплексах свідчать смуги ν(C-N) та ν(C-C) гетероциклу, а також δ(CH).

Інтенсивні та широкі смуги при ~ 3390 $см^{-1}$ в ІЧ-спектрах сполук пов’язані з наявністю в їх складі молекул кристалізаційної води. Це також було підтверджено термогравіметричним аналізом. Сполуки **4** та **5** також містять молекули води, координовані з d-металом, оскільки в їхніх спектрах

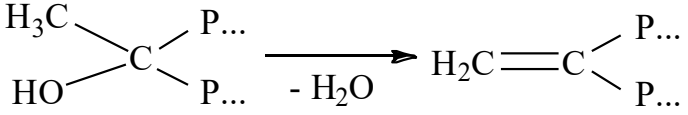
відзначаються смуги $\delta(H_2O)$ при 1625 $см^{-1}$ та $\nu(M–O)$. Характерна смуга коливань карбоксильних груп при 1720 $см^{-1}$ у спектрах сполук **2** та **3** вказує на наявність у їхньому складі сольватних молекул оцтової кислоти.

Таблиця 3.1

Характеристичні смуги поглинання в ІЧ-спектрах комплексів **1-5**

Віднесення смуг	ν, $см^{-1}$				
	1	**2**	**3**	**4**	**5**
$\nu(OH)$	3379	3380	3399	3252	3391
$\nu(C–H_{аром})$	2918	2930	2929	3062	2998
$\delta(H_2O)$	-	-	-	1627	1625
$\nu(COOH)$	-	1720	1715	-	-
$\nu(C–C_{аром})$	1598, 1518	1598, 1517	1597, 1517	1585, 1519	1584, 1519
$\delta_{as}(CH_3)$	1448, 1425	1452, 1425	1450, 1426	1428	1449, 1428
$\delta_{s}(CH_3)$	1342	1340	1341	1341	1343
$\nu(C–N)$	1308	1307	1307	1310	1307
$\nu(P=O)$	1176	1199	1194	1183	1190
$\nu_{as}(PO_3)$	1050	1053	1051	1053	1054
$\nu_{s}(PO_3)$	973	970	969	985	974
$\delta(C–H)$	850	849	849	851	851
$\delta(Ge–OH)$	814	816	815	813	815
$\nu(Ge–O_{фосф})$	674	677	673	668	673
$\nu(M–O)$	-	-	-	487	480

Термічний розклад сполук **1-5** є подібним (табл. 3.2). Ендо-ефекти на термогравіграмах спостерігаються в широкому діапазоні температур 80-220 °С (до 250 °С для **4** та **5**), під час яких виділяється в газову фазу певна кількість молекул води (кристалізаційна для **1-5** та кристалізаційна і координована для **4**, **5**), а також оцтової кислоти для **2** та **3** (на рис. 3.1 представлена термогравіграма комплексу **1**), що узгоджується з даними ІЧ-спектроскопії. Крім того, ендо-ефекти були зафіксовані при нагріванні всіх комплексів у діапазоні 250-310°С, що призводять до утворення вініліденди фосфонієвого фрагменту з видаленням молекули води, і є характерними для комплексів германію з H_4hedp [55]:



Таблиця 3.2

Термічний розклад комплексів **6-10**

№	Характер та температурні інтервали процесів				
	Δt (t_{max}),°C Продукт елімінації	$\Delta m_{ТГ}$, %	$\Delta m_{розр}$,%	Термодеструкція Δt(t_{max}),°C	Залишок, % $\Delta m_{ТГ}$ / $\Delta m_{розр}$ Кінцеві продукти
1	100-220 (140↓) $-20H_2O$ 270-300 (290↓) $-6H_2O$	7.8 2.2	8.0 2.4	300-470 (400↑) 470-560 (520↑)	65.0 / 60.6 $6GeP_2O_7+4FeO$
2	70-200 (120↓) $-30H_2O$, $-2CH_3COOH$ 260-290 (280↓) $-6H_2O$	14.0 2.1	13.7 2.3	460-610 (500↑) 680-800 (760↑)	64.0 / 62.3 $6GeP_2O_7+2Co_2O_3$
3	80-200 (125↓) $-26H_2O$, $-2CH_3COOH$ 250-300 (290↓) $-6H_2O$	12.3 2.1	12.4 2.3	410-660 (555↑) 680-820 (780↑)	64.0 / 62.4 $6GeP_2O_7+4NiO$
4	100-250 (150↓) $-18H_2O$ 270-310 (290↓) $-6H_2O$	9.2 3.0	9.2 3.1	320-480 (410↑) 480-600 (540↑)	51.1 / 51.2 $6GeP_2O_7+4CuO$
5	100-260 (150↓) $-22H_2O$ 260-310 (280↓) $-6H_2O$	11.0 3.0	10.9 3.0	320-490 (400↑) 490-670 (540↑)	50.0 / 49.7 $6GeP_2O_7+4ZnO$

Подальше нагрівання зразків супроводжується кількома екзо-ефектами, під час яких відбувається окисна термодеструкція органічної частини молекул та утворення кінцевих продуктів при 1000°C – суміші GeP_2O_7 та відповідних оксидів, що узгоджується з розрахунками за термогравіметричними кривими, та раніше отриманими даними для сполук такого типу, включаючи рентгенофазовий аналіз залишків [55].

В результаті РСА комплексів **2, 4, 5** визначено, що дані сполуки надежать до катіон-аніонного типу з центросиметричним гексамерним циклічним різнолігандним комплексним аніоном $[Ge_6(\mu\text{-}OH)_4(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}hedp)_6]^{8-}$ (рис. 3.2), в якому атоми Ge попарно зв'язані гідроксо- (або оксо-) та 1-гідроксиетан-1,1-дифосфонатними лігандами-лінкерами.

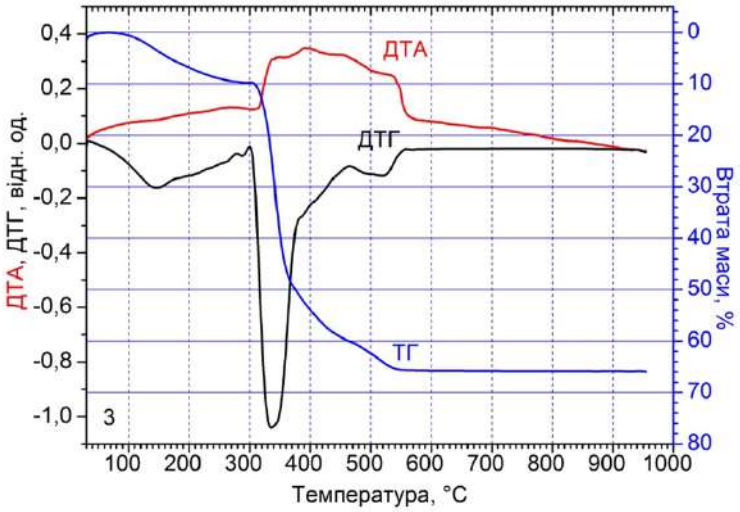


Рис. 3.1. Термогравіграма комплексу **1**

Координаційні поліедри атомів Ge являють собою несиметричні октаедри, структура яких дещо відрізняється для трьох симетрично незалежних атомів Ge. Кожен атом Ge координується чотирма атомами Оксигену чотирьох фосфонатних груп двох hedp-лігандів. Координація атомів Ge доповнюється до октаедра або двома гідроксо-лігандами (для атома Ge1), або гідроксо- та оксо-лігандами (для Ge2 та Ge3).

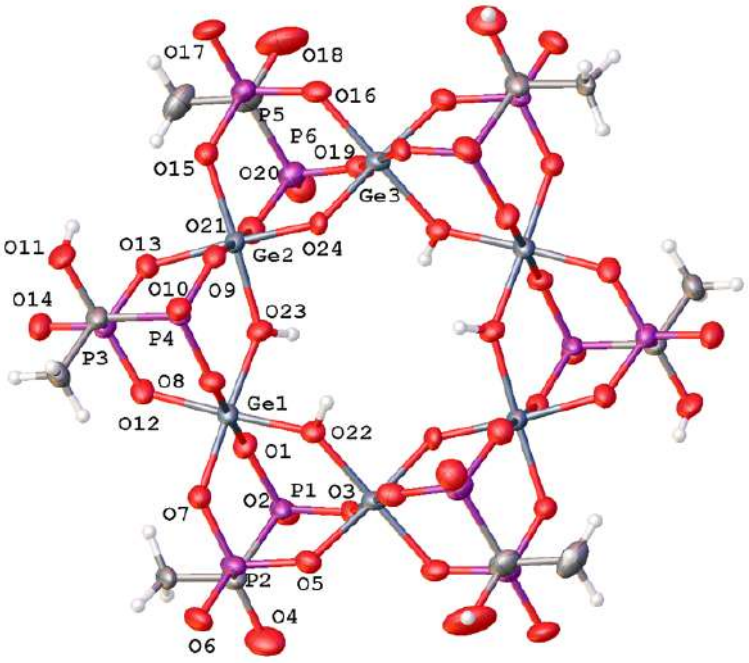


Рис. 3.2. Молекулярна структура аніону $[Ge_6(\mu\text{-}OH)_4(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-hedp})_6]^{8-}$ в **2, 4, 5** (нумерація атомів наведена для симетрично незалежної частини)

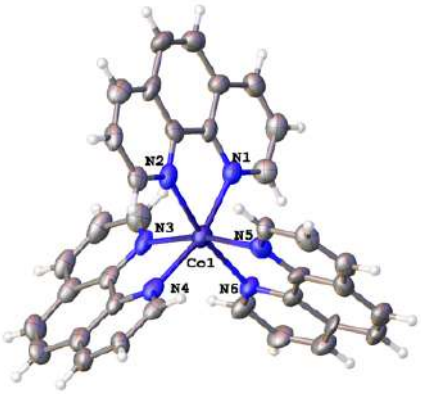
Довжини зв'язків Ge–O (hedp) у сполуках **2, 4, 5** змінюються в діапазоні 1,847(4)÷1,912(5) Å, а для Ge–$O(OH)_2$ та Ge–$O(O)_2$ – в діапазоні 1,872(6)÷1,908(5) Å та 1,796(7)÷1,829(7) Å відповідно (Додаток Б, табл. Б1-Б3). Валентні кути O–Ge–O знаходяться в межах 86,06(17)÷95,83(16)º.

В структурі **2** заряд аніону компенсується комплексним катіоном, в якому атом Кобальту бідентатно-хелатно координує три молекули 1,10-фенантроліну $[Co(phen)_3]^{2+}$ (рис. 3 а), утворюючи октаедричний координаційний поліедр. Довжини зв'язків Co–N варіюються в межах 2,122(5)÷2,157(5) Å, а валентні кути N–Co–N знаходяться в межах 77,5(2)÷100,0(2)º (Додаток Б, табл. Б1).

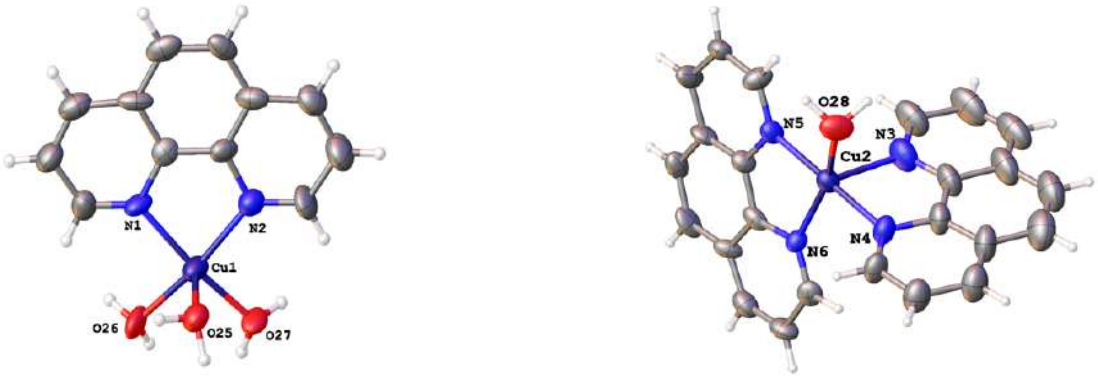
В структурі **4** виявлено два катіони, що містять різну кількість координованих Купрумом фенантролінових лігандів та молекул води $[Cu(phen)(H_2O)_3]^{2+}$ та $[Cu(phen)_2(H_2O)]^{2+}$. Таким чином, атом Cu1 зв'язуєть з двома атомами Нітрогену молекули фенантроліну та трьома молекулами води, тоді як атом Cu2 – з чотирма атомами N двох молекул phen та однією молекулою води (рис. 3 б). Координаційні поліедри атомів Cu – квадратні піраміди. Її основа в катіоні $[Cu(phen)_2(H_2O)]^{2+}$ утворена атомами N4, N5, N6 фенантролінових лігандів та атомом O28 молекули води, а вершина – атомом N3 одного з лігандів. Обидва атоми Нітрогену фенантролінового ліганду та дві координовані молекули води (атоми O26, O27) в другому катіоні $[Cu(phen)(H_2O)_3]^{2+}$ розташовані в основі піраміди, а атом O25 третьої молекули води – у вершині. Довжини зв'язків Cu–N, Cu–O в основі піраміди варіюються в межах 1,927(6)÷1,982(4) Å, а Cu–O, Cu–N у вершинах значно більші та дорівнюють 2,217(8) Å та 2,142(11) Å відповідно (Додаток Б, табл. Б2).

Структура **5** також містить два різні за складом катіони. Атом Zn1 у катіоні $[Zn(phen)_2(H_2O)_2]^{2+}$ координує один phen-ліганд та чотири молекули води, тоді як атом Zn2 у катіоні $[Zn(phen)(H_2O)_4]^{2+}$ координує два phen-ліганди та дві молекули води. Їх координаційні поліедри – викривлені октаедри. Атом Zn1 координує в екваторіальному напрямку атоми N1, N2 phen та атоми O26, O28, а в аксіальному – атоми O25, O27. Атом Zn2 координує в екваторіальному напрямку три атоми N3, N4, N6 двох phen-лігандів та атом O30, а в аксіальному

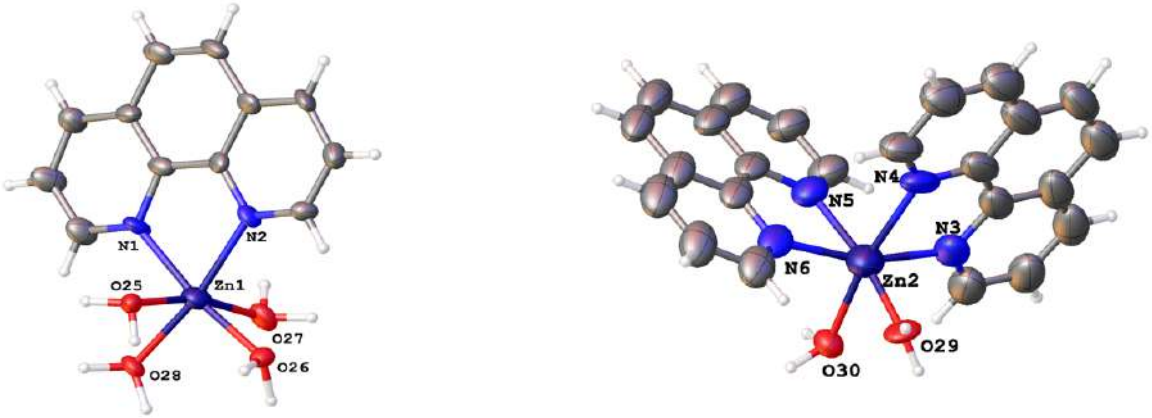
– атоми N5 та O29 (рис. 3 в). Довжини зв'язків Zn–N та Zn–O у координаційному поліедрі знаходяться в межах 2,075(7)÷2,183(8) Å, а валентні кути O–Zn–O, N–Zn–N та O–Zn–N змінюються в межах 77,8(3)÷98,4(3)º (Додаток Б, табл. Б3).



а)



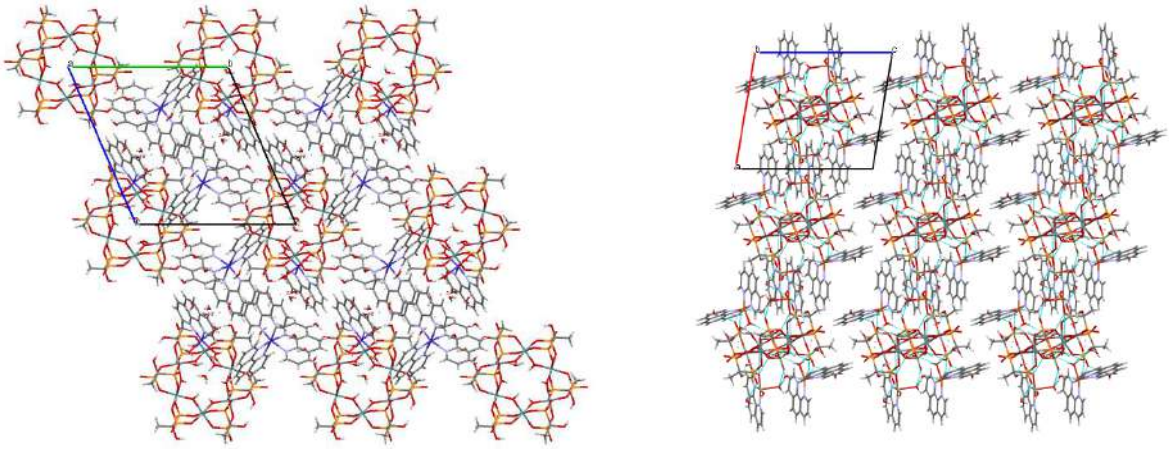
б)



в)

Рис. 3.3. Молекулярна структура катіонів: $[Co(phen)_3]^{2+}$ в **2** (а), $[Cu(phen)_2(H_2O)]^{2+}$ та $[Cu(phen)(H_2O)_3]^{2+}$ в **4** (б), $[Zn(phen)_2(H_2O)_2]^{2+}$ та $[Zn(phen)(H_2O)_4]^{2+}$ в **5** (в).

Аніони, катіони та молекули розчинника (оцтова кислота та вода у **2**, або вода у **4** та **5**) з'єднані в кристалі численними водневими зв'язками (Додаток Б, табл. Б4-6) та утворюють 3D-сітку у структурі **2**, або шари, паралельні кристалографічній площині [010] у структурах **4** та **5** (рис. 3.4).



а) б)

Рис. 3.4. Кристалічна структура сполуки **2** (а) та сполук **4, 5** (б)

Для опису поведінки складних комплексних катіонів та аніонів у розчині було використано мас-спектрометричне дослідження. Мас-спектри ESI(+) усіх отриманих сполук **1-5** у позитивній полярності містять сигнал фенантроліну (m/z= 181), а комплексів **1, 2, 3** містять сигнали двозарядних катіонів $[M(phen)_3]^{2+}$ (M - Fe, Co, Ni) з m/z = 298.18, 299.79, 299.08 та менш інтенсивні сигнали іонів $[M(phen)_2]^{2+}$ з m/z= 208.15, 209.60, 209.05 для сполук **1, 2, 3** відповідно (рис. 3.5, Додаток Б, рис. Б1, 2).

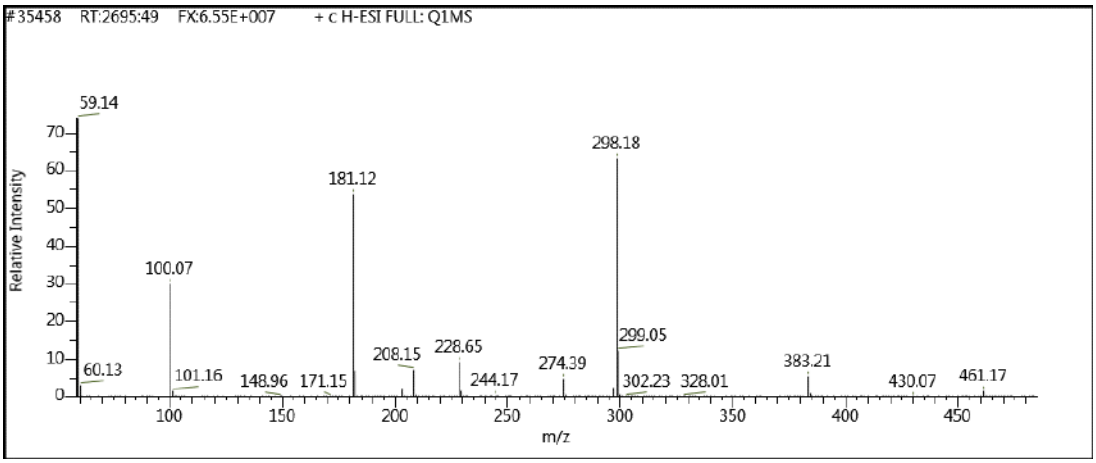


Рис. 3.5. ESI(+)-мас-спектр розчину сполуки **1**

Для сполук **2** та **3** були також зареєстровані катіони $[M(phen)_2(HCOO)]^+$, що утворюються при електроспрей-іонізації і додаванні мурашиної кислоти в концентрації 0,1% об. як агенту для покращення іонізації ESI. Таким чином, мас-спектри вказують на подібну структуру комплексних катіонів в **1, 2, 3**. Можна припустити, що в кристалічному стані для Fe(II), Co(II), Ni(II) реалізується співвідношення M : phen = 1:3, а утворення вільних молекул фенантроліну та частинок складу M : phen = 1:2 відбувається під час дисоціації в розчині.

В позитивній полярності мас-спектрів сполук Cu(II) та Zn(II) виявляються рівні за інтенсивністю сигнали частинок $[M(phen)(HCOO)]^+$ та $[M(phen)_2(HCOO)]^+$ (Додаток Б, рис. Б3, 4). Утворення катіонів складу Cu(Zn) : phen = 1:3 не спостерігається. Така поведінка відповідає даним РСА цих сполук, згідно з якими частинки складу M : phen = 1:2 та 1:1 присутні в кристалах в рівних кількостях.

Мас-спектри ESI(-) усіх сполук у негативній полярності подібні та містять сигнал аніона 1-гідроксиетан-1,1-дифосфонової кислоти (m/z = 205) та велику кількість неідентифікованих сигналів, які можуть утворюватися під час фрагментації комплексного аніону або продуктів його дисоціації у водному розчині (рис. 3.6).

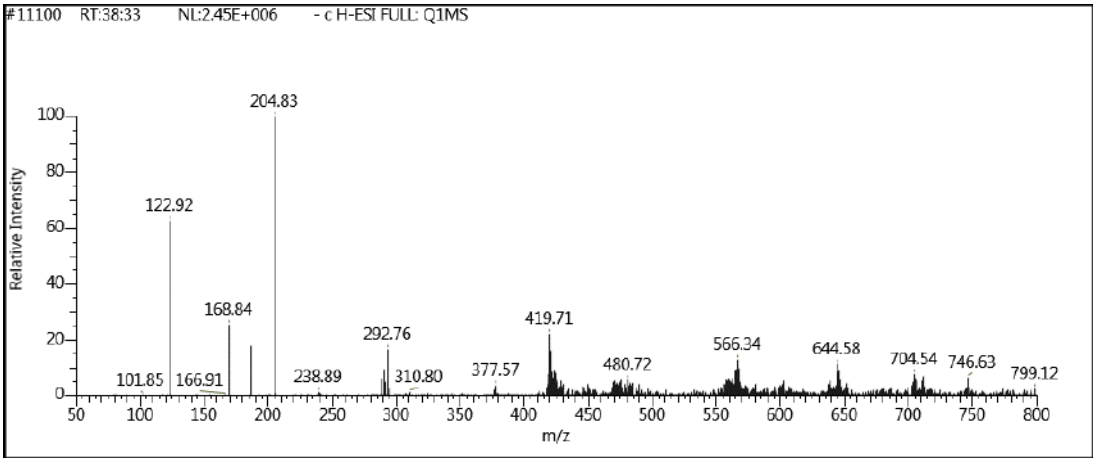
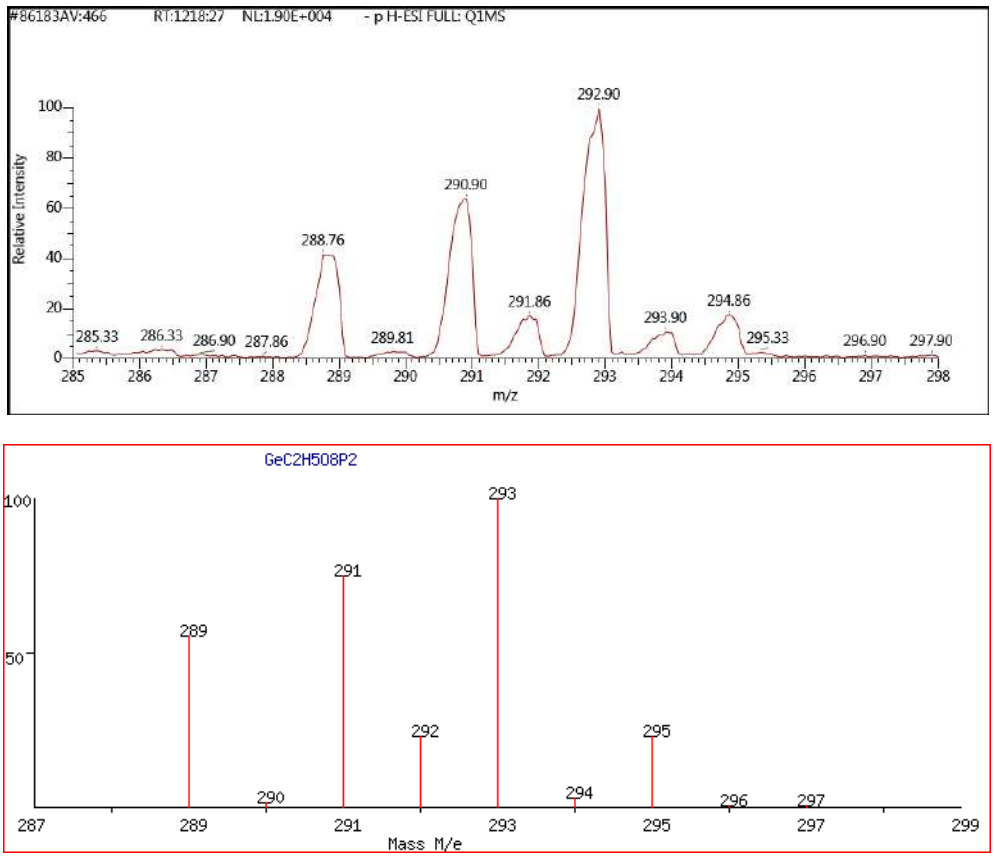


Рис. 3.6. ESI(-)-мас-спектр розчину сполуки **5**

Сигнал з m/z = 293 відповідає однозарядженому аніону $[Ge(OH)C(CH_3)(OH)(PO_3)_2]^-$, який, ймовірно, утворюється під час дисоціації

$[Ge_6(\mu\text{-}OH)_4(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}hedp)_6]^{8-}$ у розчині. Ізотопний розподіл цього сигналу відповідає теоретично розрахованій частинці з формулою $GeC_2H_5O_8P_2$ (рис. 3.7).



а)

б)

Рис. 3.7. Виміряна (а) та розрахована (б) ізотопна картина фрагменту $[GeC_2H_5O_8P_2]^-$

Порівняльний аналіз даних щодо складу та структури комплексів **1-5**, отриманих комбінацією різних методів дослідження, та характеристика структур сполук **2, 4, 5**, які розглядалися як моделі, показав, що **1-5** являють собою гетерометалеві змішанолігандні координаційні сполуки катіон-аніонного типу.

3.2. Координаційні сполуки Ge(IV) – 3d-метал з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою та 2,2’-біпіридином

Одержані комплекси Ge(IV) – 3d-метал з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою та 2,2’-біпіридином – це стабільні на повітрі кристалічні сполуки з мольним співвідношенням Ge : hedp : Fe(Co, Ni) : bipy = 3:3:2:6 (комплекси **6-8**) та Ge : hedp : Cu(Zn) : bipy = 3:3:2:4 (комплекси **9, 10**).

Термічний розклад **6-10** розпочинається з ендотермічного ефекту в діапазоні 70–220 °C, який супроводжується видаленням відповідної кількості молекул води (табл. 3.3).

Таблиця 3.3

Термічний розклад комплексів **6-10**

№	Характер та температурні інтервали процесів				
	Δt (t_{max}),°C продукт елімінації	$\Delta m_{ТГ}$, %	$\Delta m_{розр}$,%	Термодеструкція $\Delta t(t_{max})$,°C	Залишок, % $\Delta m_{ТГ}$ / $\Delta m_{розр}$ кінцеві продукти
6	60-200 (100↓) -44H_2O 200-260 (240↓) -6H_2O	17.0 2.4	17.1 2.3	400-500 (480↑) 550-660 (640↑) 650-730 (710↑) 710-800 (775↑)	39.0 / 38.1 6GeP_2O_7+4FeO
7	60-200 (100↓) -20H_2O 210-290 (260↓) -6H_2O	9.0 2.5	8.5 2.6	420-620 (510↑) 670-780 (740↑) 780-860 (800↑)	44.0 / 43.0 6GeP_2O_7+2Co_2O_3
8	60-190 (100↓) -12H_2O 200-280 (100↓) -6H_2O	5.5 3.0	5.3 2.7	400-650 (580↑) 660-720 (700↑) 790-890 (810↑)	45.0 / 43.7 6GeP_2O_7+4NiO
9	70-200 (100↓) -18H_2O 220-290 (240↓) -6H_2O	9.3 3.0	9.2 3.1	390-500 (470↑) 670-800 (780↑)	53.0 / 51.0 6GeP_2O_7+4CuO
10	70-200 (110↓) -30H_2O 200-290 (220↓) -6H_2O	14.5 3.0	14.4 2.9	410-650 (590↑) 690-790 (740↑) 790-870 (800↑)	49.0 / 48.1 6GeP_2O_7+4ZnO

Широкий температурний інтервал цього процесу вказує на те, що комплекси містять кристалізаційні, а можливо, і координовані молекули води, залучені до системи водневих зв'язків (рис. 3.8) [55]. При цьому наявність координованої води чітко підтверджується в сполуках **9, 10** вираженою смугою $\delta(H_2O)$ в області 1640 $см^{-1}$ (рис. 3.9).

ІЧ-спектри **6-10** демонструють набір смуг ν(OH), $\nu(C–H_{Ar})$, $\nu(C–C_{Ar})$, $\delta_{as}(CH_3)$, $\delta_s(CH_3)$, ν(C–N), ν(P=O), $\nu_{as}(PO_3)$, $\nu_s(PO_3)$, δ(C–H), δ(Ge–OH), ν(Ge–O), що підтверджує присутність у структурах цих комплексів зв'язку Ge–O, гідролізованої форми $GeOH^{3+}$, депротонованих фосфонових груп hedp та

координованих молекул bipy. Слід зауважити, що значення хвильових чисел цих смуг близькі до таких в комплексах **1-5**.

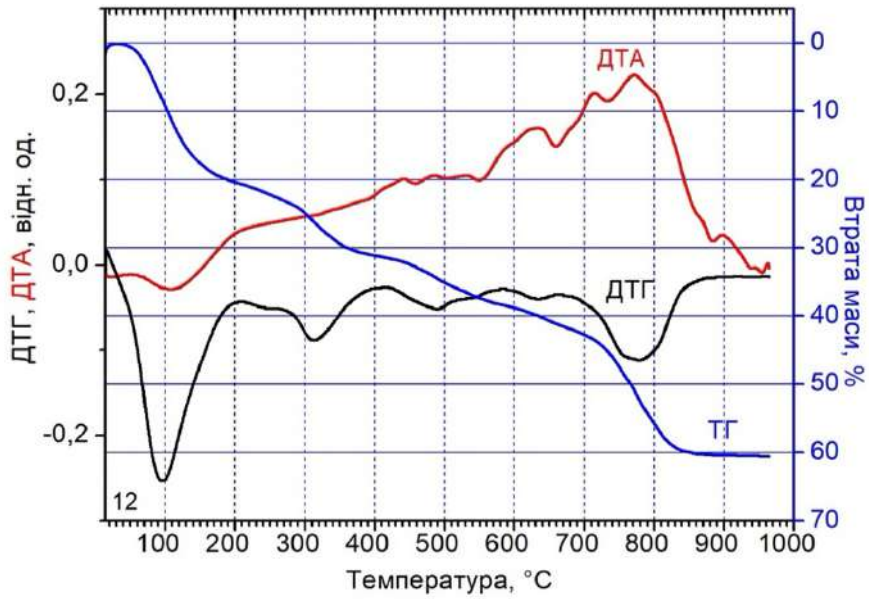
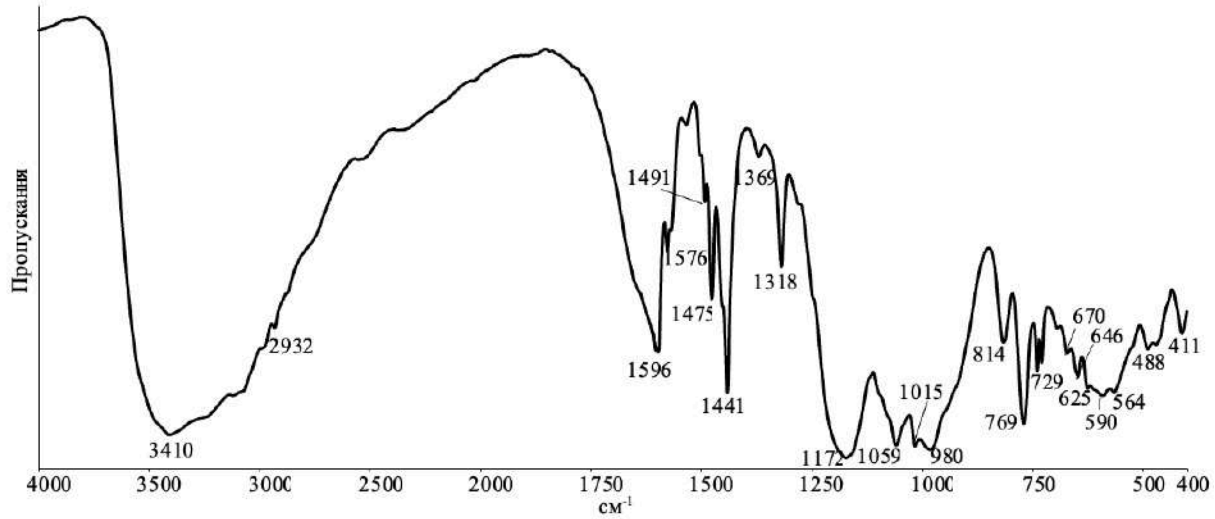


Рис. 3.8. Термогравіграма комплексу **6**

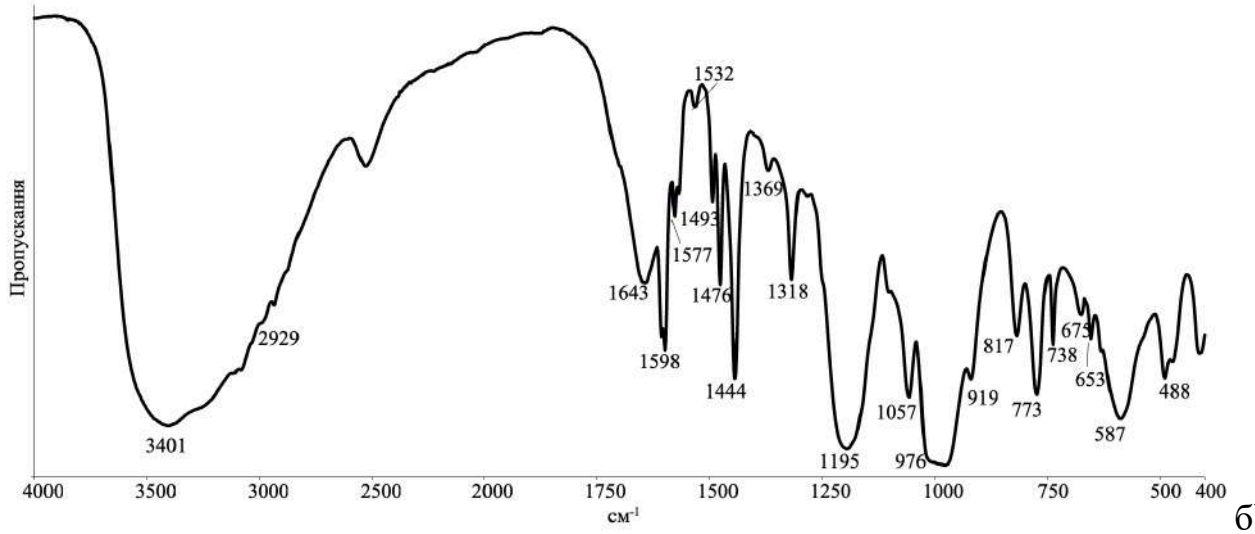
Мас-спектри ESI(-) **6-10** у негативній полярності мають такий самий набір піків, що й сполуки **1-5**, а саме сигнали з m/z = 205 (аніон 1-гідроксиетан-1,1-дифосфонової кислоти), m/z = 293 (аніон $[Ge(OH)C(CH_3)(OH)(PO_3)_2]^-$) та декілька неідентифікованих сигналів фрагментації вихідного комплексного аніону (рис. 3.10 та Додаток Б, рис. Б).

Мас-спектри ESI(+) **7-10** у позитивній полярності мають значно менший набір піків, ніж **1-5**, що полегшує їх інтерпретацію (рис. 3.11). Зафіксовано сигнал іону 2,2'-біпіридину $Hbipy^+$ (m/z = 157,5), катіонів $[M(bipy)_3]^{2+}$ з m/z = 263.05, 263.34, 263.41 в сполуках **6-8**, відповідно (рис. 3.11 а), а також сигнали катіонів $[M(bipy)_2]^{2+}$ з m/z= 188.01, 188.26 для **9, 10**, відповідно (рис. 3.11 б).

Аналіз результатів розглянутих методів дослідження сполук **6-10** та їх порівняння з таким для **1-5** дозволяє констатувати, що комплекси належать до катіон-аніонного типу та складаються з гексаядерних циклічних аніонів $[Ge_6(\mu\text{-}OH)_4(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}hedp)_6]^{8-}$ (рис. 3.12), комплексних катіонів $[M(bipy)_3]^{2+}$, де M = Fe (**6**), Co (**7**), Ni (**8**), $[Cu(bipy)_2(H_2O)]^{2+}$ (**9**), $[Zn(bipy)_2(H_2O)_2]^{2+}$ (**10**) (рис. 3.13) та молекул кристалізаційної води.



а)



б)

Рис. 3.9. ІЧ-спектр комплексів **7** (а) та **10** (б)

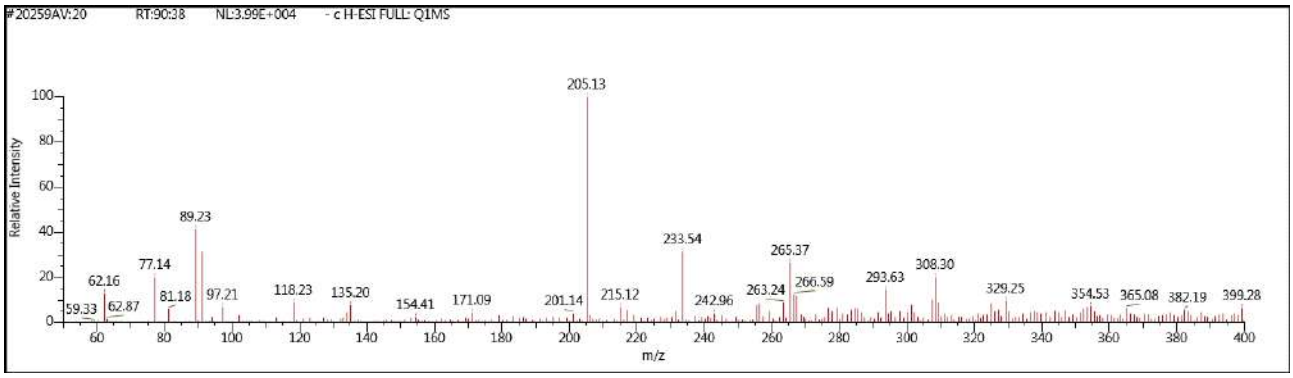
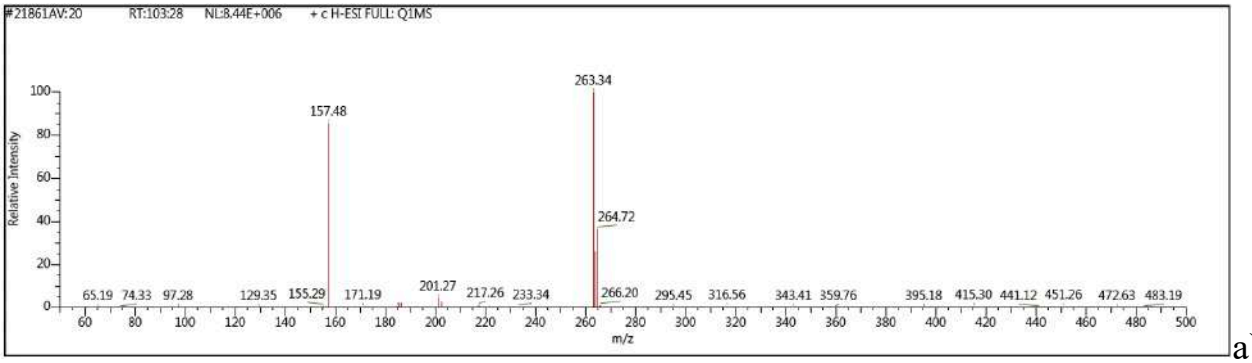
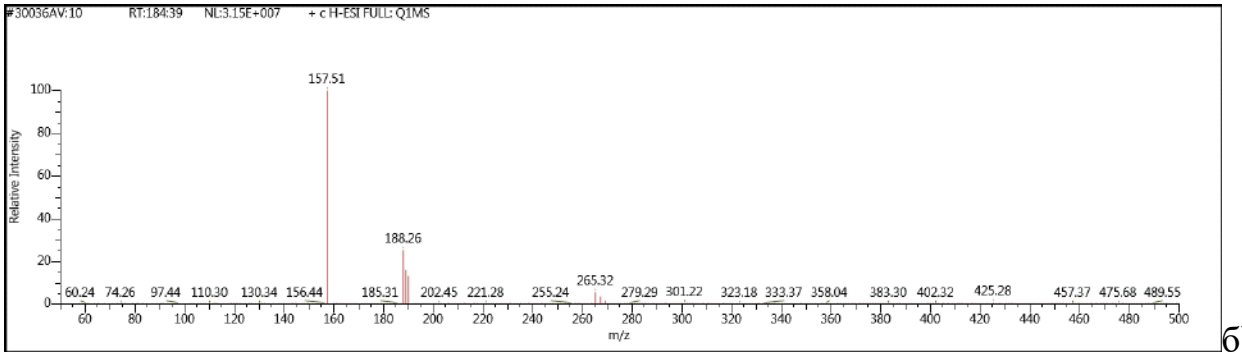


Рис. 3.10. ESI(-)-мас-спектр розчину сполуки **6**



а)



б)

Рис. 3.11. ESI(+)-мас-спектр розчину сполуки **7** (а) та **10** (б)

В катіонах комплексів **6-8** октаедричний координаційний поліедр Fe(II), Co(II), Ni(II) утворений шістьма атомами Нітрогену трьох молекул 2,2’-біпіридину. Координаційне число атома Cu в комплексі **9** дорівнює п’яти, поліедр утворений чотирма атомами Нітрогену двох молекул біру та атомом Оксигену молекули води. Координаційне число атому Zn в сполуці **10** дорівнює 6, його поліедр утворений чотирма атомами N двох біру та атомами O двох молекул води.

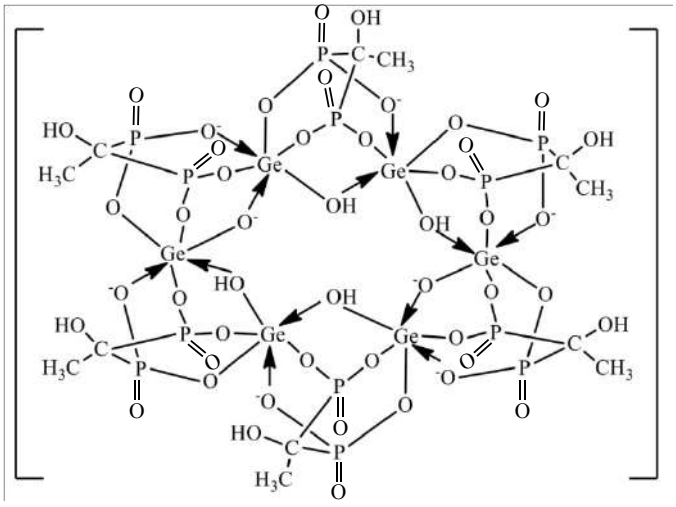


Рис. 3.12. Схема будови аніону $[Ge_6(\mu\text{-}OH)_4(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}hedp)_6]^{8-}$ в **6-10**

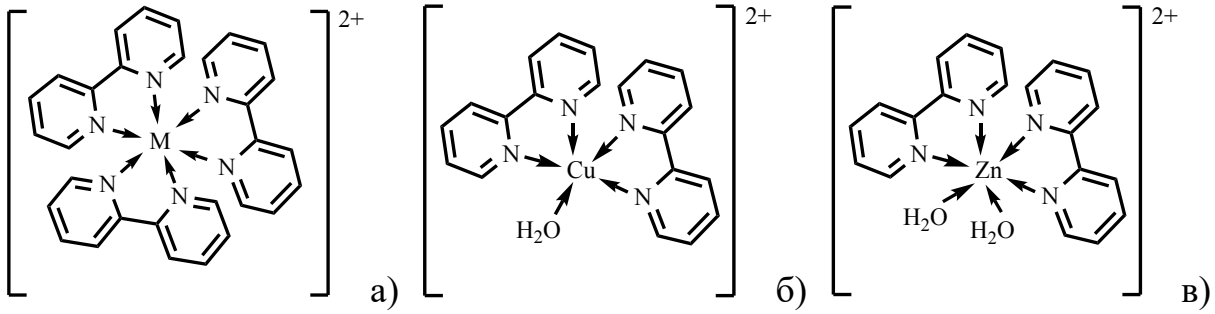


Рис. 3.13. Схема будови катіонів $[M(bipy)_3]^{2+}$ (M = Fe, Co, Ni) (а), $[Cu(bipy)_2(H_2O)]^{2+}$ (б), $[Zn(bipy)_2(H_2O)_2]^{2+}$ (в)

3.3. Будова та властивості поверхні ксиларатних Sn(IV)-Co(II)/Ni(II) пористих координаційних полімерів

Оскільки різнометальні координаційні сполуки на основі ксиларової кислоти **11, 12** є рентгеноаморфними (рис. 3.14), визначити їх структуру методом РСА неможливо. Тому при інтерпретації результатів дослідження різними методами (елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії, мас-спектрометрії та термогравіметрії) на кожному етапі проводили порівняння з аналогічними даними для сполуки $[Sn_4Cu_{8.5}(\mu\text{-HXylar})_2(\mu\text{-Xylar})_4(\mu\text{-O})_2(OH)(H_2O)_{12.5}]\cdot 17.2H_2O$ [57], що має унікальний склад та каркасну будову.

За результатами елементного аналізу мольное співвідношення Sn : Co(Ni) = 1 : 2.14, яке також було встановлено і для комплексу з Cu(II) [57].

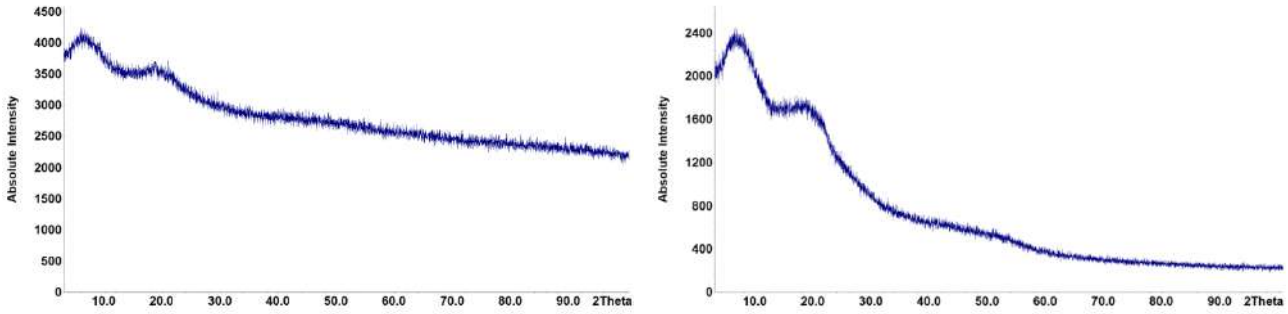
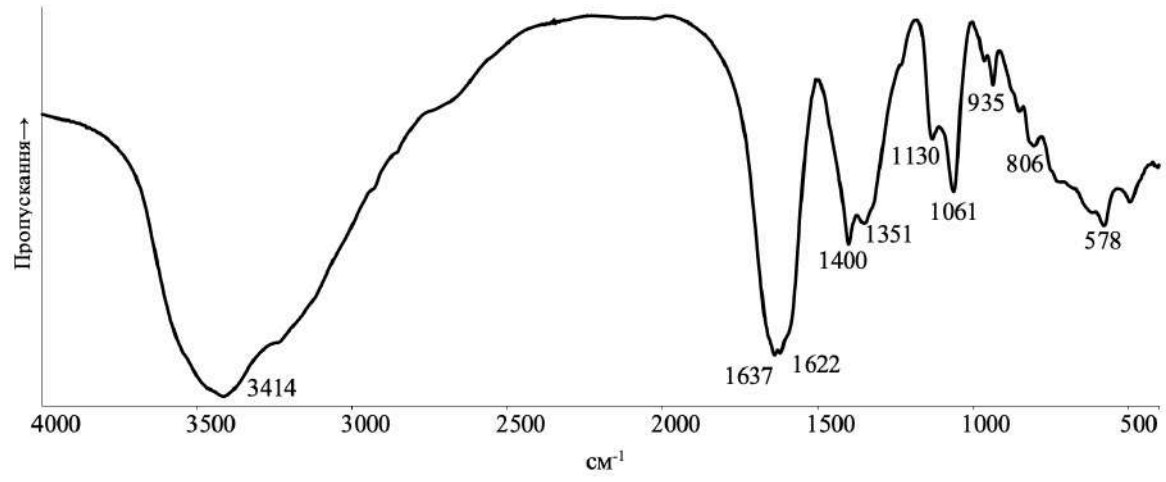
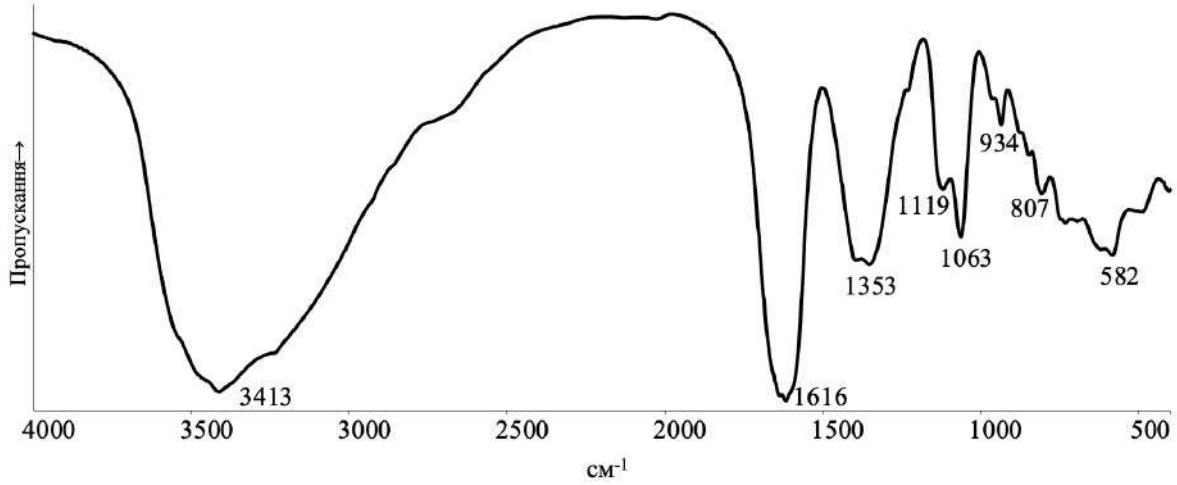


Рис. 3.14. Порошкова рентгенівська дифрактограма комплексів **11** (а) та **12** (б)

Аналіз ІЧ-спектрів комплексів **11, 12** (рис. 3.15) виявив їхню подібність між собою та зі спектром сполуки з Cu(II) (рис. 3.16).



а)



б)

Рис. 3.15. ІЧ-спектри комплексів **11** (а) та **12** (б)

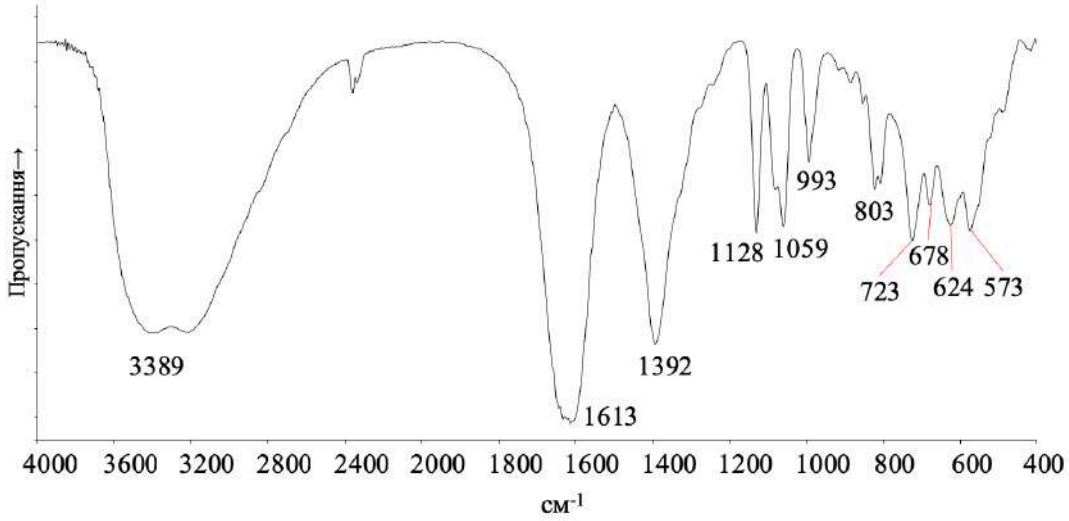


Рис. 3.16. ІЧ-спектр сполуки $[Sn_4Cu_{8.5}(HXylar)_2(Xylar)_4O_2(OH)(H_2O)_{12.5}]\cdot 17.2H_2O$ [57]

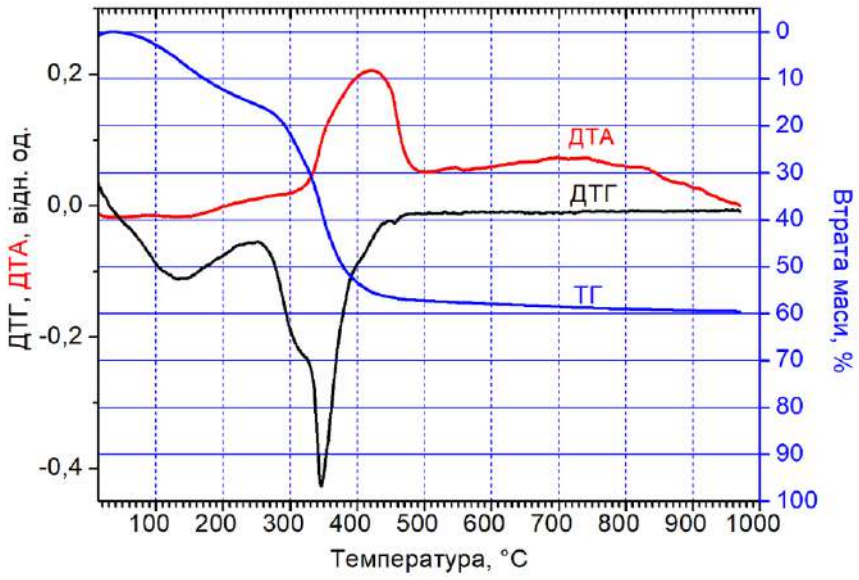
В ІЧ-спектрах комплексів спостерігається інтенсивна та широка смуга валентних коливань ν(OH) при 3413 $см^{-1}$, що свідчить про наявність у їх складі молекул води, гідроксильних груп та їх участь в утворенні сітки внутрішньо- та міжмолекулярних водневих зв'язків. В області 1639-1616 $см^{-1}$ спостерігається смуга з декількома піками, наявність якої може бути пояснена накладанням смуг $\nu_{as}(COO^-)$ та $\delta(H_2O)$ та присутністю в структурі комплексів координованих молекул води та карбоксилатних груп. Це підтверджується також смугою $\nu_s(COO^-)$ ~ 1351 $см^{-1}$. Смуги середньої інтенсивності в діапазоні 1130-934 $см^{-1}$ можна віднести до валентних коливань ν(C-O) карбоксилатних і депротонованих гідроксогруп, зв'язаних з металами [104]. Смуга ~ 807 $см^{-1}$ належить до деформаційних коливань δ(O-C=O) [104], а низка смуг ~ 580 $см^{-1}$ відповідальна за коливання зв'язків Sn-O-Sn і Sn-O [105].

В спектрі дифузного відбиття сполуки **11** відзначена наявність трьох смуг 8780 $см^{-1}$ ($^3A_{2g}\rightarrow{}^3T_{2g}$), 15000 $см^{-1}$ ($^3A_{2g}\rightarrow{}^3T_{1g}$) і 23500 $см^{-1}$ ($^3A_{2g}\rightarrow{}^3T_{1g}(P)$), що чітко вказує на реалізацію октаедричного поліедру кобальту в даній сполуці [112]. В спектрі комплексу **12** є наявними дві смуги 7900 $см^{-1}$ ($^4T_{1g}(F)\rightarrow{}^4T_{2g}$), 18570 $см^{-1}$ ($^4T_{1g}(F)\rightarrow{}^4T_{1g}(P)$), що є характерним для октаедричного поліедру нікелю [112].

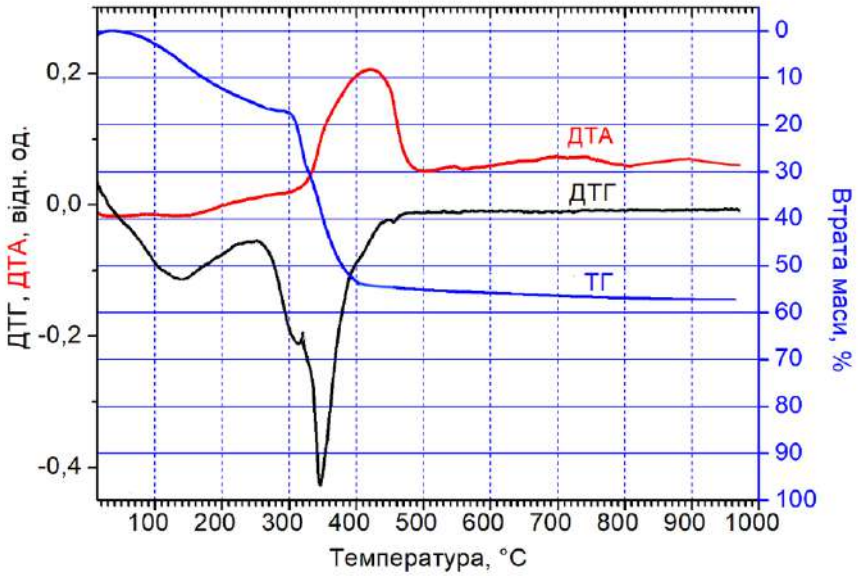
З огляду на подібність ІЧ-спектрів отриманих сполук Sn(IV)-Co(II)/Ni(II) з ксиларовою кислотою **11, 12** до спектру сполуки з Cu(II) (рис. 3.16 [57]) можна засвідчити реалізацію в сполуках однакових зв'язків та подібної будови. Оскільки у структурно охарактеризованій сполуці [57] Cu(II) координує від однієї до трьох молекул води та має координаційне число 5 (розділ 1.2.3), а для Co(II) та Ni(II) реалізується координаційне число 6, можна припустити, що ці комплексоутворювачі в своєму оточенні мають на одну молекулу води більше. Для підтвердження цього було проведено термогравіметричне дослідження.

При розгляді подібних між собою термогравіграм **11, 12** (рис. 3.17) можна відзначити, що в інтервалі температур 80-240 °C відбувається видалення відповідно 25 ($\Delta m_{розр}$=15.49%, $\Delta m_{ТГ}$=16.00%) та 21 ($\Delta m_{розр}$=13.34%, $\Delta m_{ТГ}$=14.00%) молекул кристалізаційної води для **11** та **12**. При підвищенні

температури в межах 240-320 °С видаляється однакова кількість води – 21 молекула на формульну одиницю (для **11** – $\Delta m_{розр}$=13.01%, $\Delta m_{ТГ}$=13.00%; для **12** – $\Delta m_{розр}$=13.34%, $\Delta m_{ТГ}$=13.50%), враховуючи дані елементного аналізу та утворення полімерного фрагменту як і в комплексі Cu(II).



а)



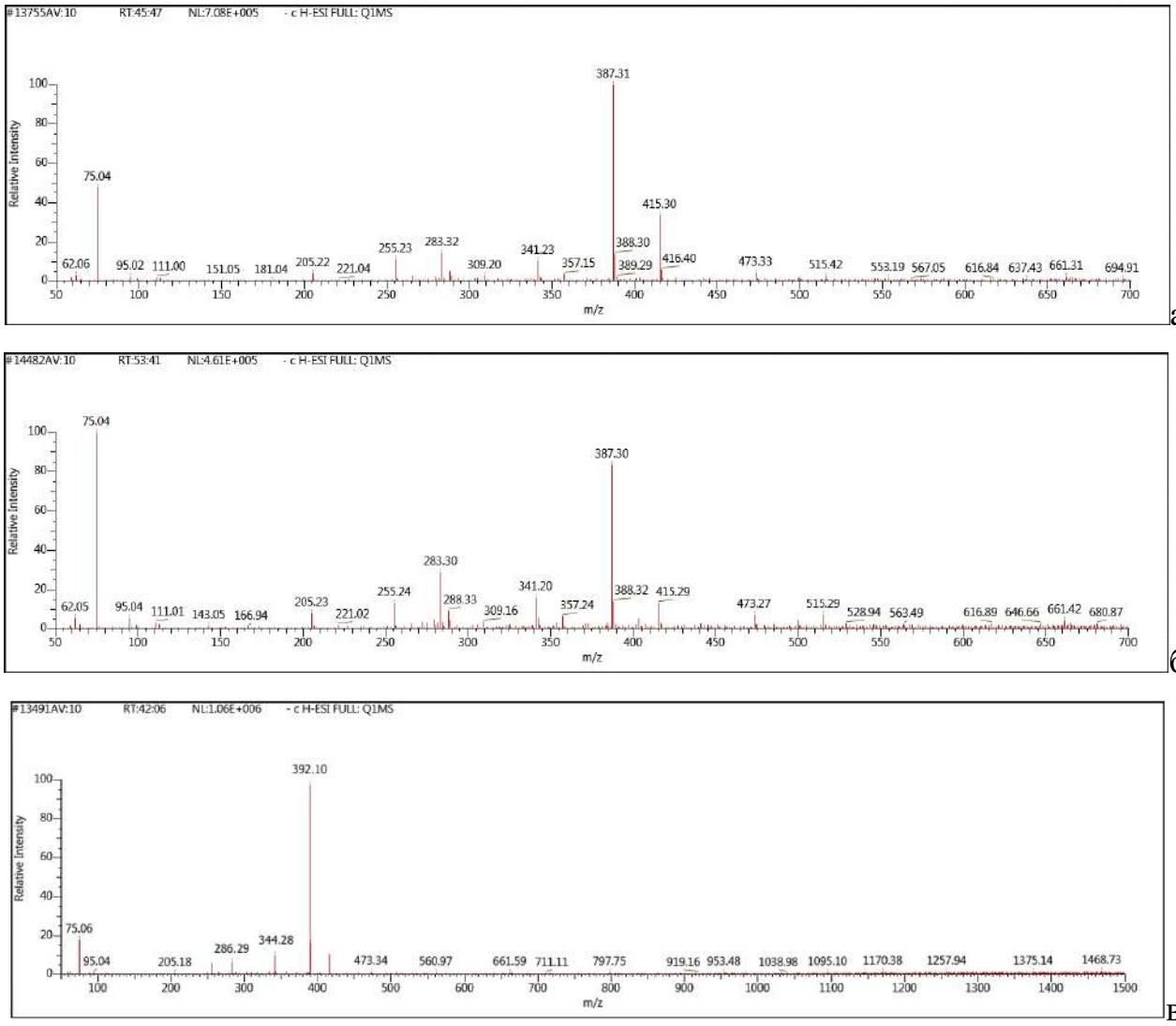
б)

Рис. 3.17. Термогравіграми комплексів **11** (а), **12** (б)

Таким чином, ІЧ-спектроскопічне, СДВ та термогравіметричне дослідження показали, що за співвідношенням металів та лігандів, а також будовою, комплекси Co(II) та Ni(II) подібні до комплексу Cu(II) з різницею в

кількості координованої до d-металу води, кожен з них координує ще одну молекулу H_2O.

В процесі подальшого дослідження було знято мас-спектри розчинів нових сполук та синтезованого за методикою [57] (розділ 2.2) комплексу з Cu(II), оскільки раніше таке дослідження не проводилось. Встановлена подібність загального виду спектрів та найінтенсивніших сигналів (рис. 3.18).



а)

б)

в)

Рис. 3.18. ESI(-)-мас-спектри розчинів сполук **11** (а), **12** (б) $[Sn_4Cu_{8.5}(\mu\text{-HXylar})_2(\mu\text{-Xylar})_4(\mu\text{-O})_2(OH)(H_2O)_{12.5}]\cdot 17.2H_2O$ (в)

В ESI(-)-спектрах в негативній полярності спостерігається єдиний (за винятком піку з m/z = 75, що зумовлений впливом розчинника) інтенсивний пік з m/z = 387.31, 387.30 та 392.10 для **11, 12** та комплексу Cu(II), відповідно. Він

може бути ідентифікований як сигнал іону $[Sn_4M_6(\mu\text{-HXylar})(\mu\text{-Xylar})_4(\mu\text{-O})_2]^{5-}$, який утворюється при розкладанні фрагменту $[Sn_4M_6(\mu\text{-HXylar})_2(\mu\text{-Xylar})_4(\mu\text{-O})_2(H_2O)_{12}]$ для **11, 12** (аналогічний фрагмент був визначений в результаті РСА комплексу купруму(II) $[Sn_4Cu_6(\mu\text{-HXylar})_2(\mu\text{-Xylar})_4(\mu\text{-O})_2(H_2O)_6]$ [57]).

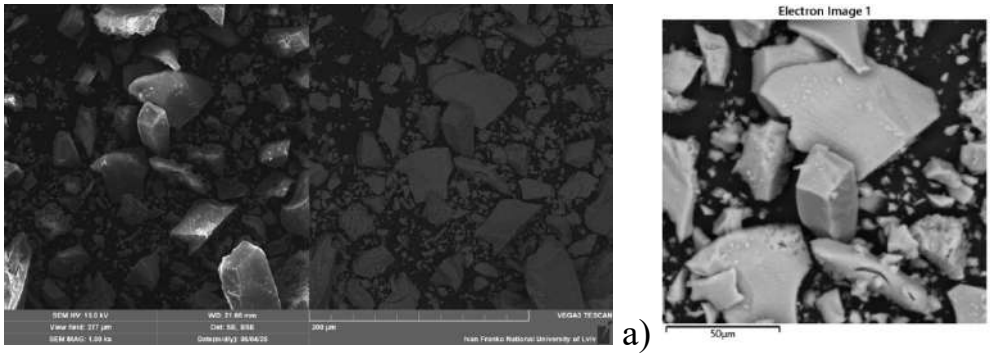
В ESI(+)-спектрах в позитивній полярності інтенсивні піки відсутні, що свідчить про складну та міцну каркасну структуру сполук.

На підставі результатів сукупності проведених досліджень **11, 12** та їх порівняння з такими для структурно вивченої сполуки можна заключити, що нові комплекси є координаційними полімерами каркасної будови з молекулярними формулами:

$\{[Sn_4Co_{8.5}(\mu\text{-HXylar})_2(\mu\text{-Xylar})_4(\mu\text{-O})_2(OH)(H_2O)_{21}]\cdot 25H_2O\}_n$ **(11)**

$\{[Sn_4Ni_{8.5}(\mu\text{-HXylar})_2(\mu\text{-Xylar})_4(\mu\text{-O})_2(OH)(H_2O)_{21}]\cdot 21H_2O\}_n$ **(12)**.

З метою пошуку сфер подальшого застосування даних сполук було зроблено скануючі електронно-мікроскопічні (СЕМ) фотографії та на прикладі комплексу Co(II) (**11**) (рис. 3.19) проаналізовано морфологію поверхні синтезованих гібридних органо-неорганічних ансамблів згідно з оглядом [113].



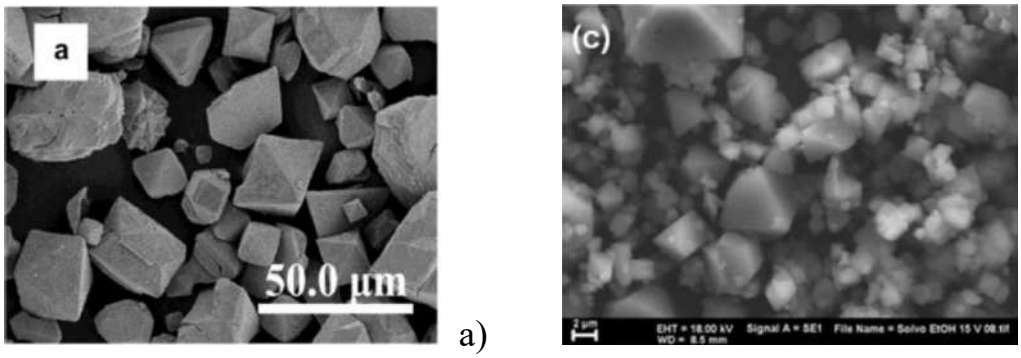
а) б)

Рис. 3.19. СЕМ-зображення комплексу **11** при збільшенні в 1000 (а) та 2000 разів (б)

СЕМ-аналіз показав, що дана речовина характеризується полідисперсним розподілом частинок із домінуванням пластинчастої (ламелярної) морфології. Поверхня частинок характеризується жорсткою текстурою з мікронерівностями, локальними дефектами та тріщинами, що може свідчити про крихкість матеріалу. Розміри великих пластинчастих частинок варіюються у діапазоні 50–

200 мкм, тоді як середні фрагменти мають розміри 5–50 мкм. Дрібнодисперсна фракція представлена частинками субмікронного та мікронного діапазону (0.5–5 мкм), які утворюють щільний порошкоподібний шар між більшими за розміром частинками.

Така морфологія є типовою для 2D-MOF, наприклад, для HKUST-1 – комплексу Cu(II) з 1,3,5-бензолтрикарбоновою кислотою (H_3BTC) $\{[Cu_3(BTC)]_2\}_n$ (рис. 3.20 а [114], 3.20 б [115]) та свідчить про формування ієрархічної пористої структури з міжагломератними порожнинами.



а) б)

Рис. 3.20. СЕМ-зображення MOF HKUST-1 згідно роботам [114] (а) та [115] (б)

Картування елементів методом енергодисперсійного рентгенівського аналізу EDX показало рівномірний розподіл Sn, Co та O по поверхні зразка без ознак фазової сегрегації, що свідчить про високу хімічну однорідність зразку (рис. 3.21).

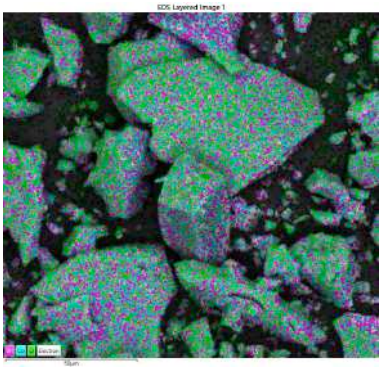


Рис. 3.21. Картування елементів на поверхні **11** методом EDX

Такий рівномірний розподіл компонентів є сприятливим для формування однорідної пористої структури та забезпечення потенційно ефективних сорбційних властивостей.

3.4. Особливості структури координаційних полімерів Co(II) та Ni(II) з 2-(4-бромфенокси)ацетогідразидом

Синтезовані комплексні сполуки Co(II), Ni(II) з 2-(4-бромфенокси)ацетогідразидом **13, 14** [116] є стабільними на повітрі, негігроскопічними, добре розчинними у DMF та ацетонітрилі. Результати кондуктометричного дослідження розчинів комплексів **13, 14** з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л показали, що вони є неелектролітами у DMF, величини молярної провідності λ дорівнюють 6.3 $Ом^{-1}см^2моль^{-1}$ (**13**), 6.2 $Ом^{-1}см^2моль^{-1}$ (**14**) [117, 118]. Згідно з даними елементного аналізу, комплекси мають однакове молярне співвідношення Ni(Co) : гідразид = 1:1.

Згідно з РСА кристалів комплексу **14**, координаційна сполука Ni(II) з 2-(4-бромфенокси)ацетогідразидом має полімерну структуру. Поліедр атома Ni1 являє собою неправильний октаедр, в якому два атоми Cl 1 беруть участь в створенні полімерного ланцюга, атом Cl 2 та атом N1 гідразидної групи розташовані в екваторіальних положеннях, а карбонільний атом O1 ліганду та атом O3 молекули ізопропанолу займають аксіальні положення (рис. 3.22).

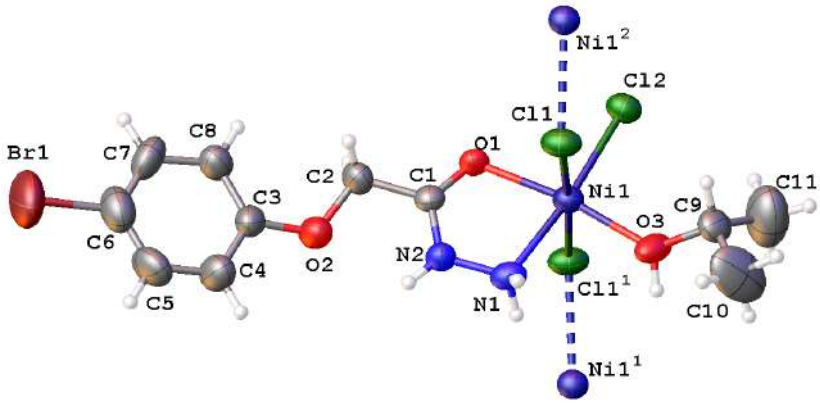


Рис. 3.22. Молекулярна структура комплексу $[NiCl(\mu\text{-}Cl)(Bphah)(2\text{-}PrOH)]_n$ (**14**) за даними РСА (еплові еліпсоїди показані з рівнем ймовірності 50%)

Довжини зв'язків Ni–Cl варіюються в межах 2,374(2) ÷ 2,463(2) Å, тоді як зв'язки Ni1–O3 та Ni1–O1 становлять 2,037(5) Å та 2,064(4) Å відповідно Значення кутів зв'язків O–Ni–Cl, O–Ni–N, Cl–Ni–N, Cl–Ni–Cl варіюються в межах 79,56(15) – 96,24(15)° (Додаток Б, табл. Б7). Молекулярна структура

ліганду добре узгоджується з раніше описаною структурою 2-(4-бромфенокси)пропаногідразиду [119], оскільки структура синтезованого в даній роботі ліганду не була визначена методом РСА через труднощі кристалізації.

У кристалічній фазі досліджуваний комплекс утворює полімерний ланцюг у кристалографічному напрямку [001], в якому аніон Cl 1 виконує роль містка між атомами нікелю (рис. 3.23).

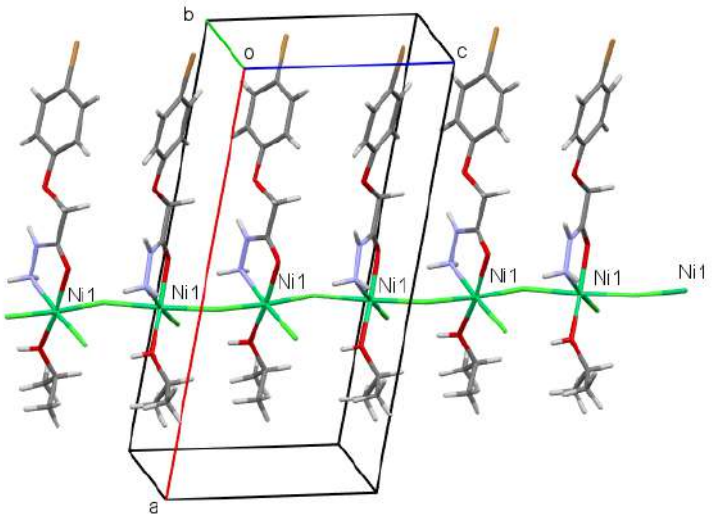


Рис. 3.23. Полімерний ланцюг у кристалографічному напрямку [001] в кристалі комплексу $[NiCl(\mu\text{-}Cl)(Bphah)(2\text{-}PrOH)]_n$ (**14**)

Ліганди всередині ланцюга додатково поєднані водневими зв'язками O3–H…Cl2' (операція симетрії x,1.5-y,0.5+z; відстань H…Cl становить 2.26 Å, кут O–H…Cl – 158°) та N1–H…Cl2' (операція симетрії x,1.5-y,0.5+z; відстань H…Cl становить 2.73 Å, кут N–H…Cl – 138°). Водневі зв'язки N2–H3...Cl2' (операція симетрії 1-x,-1/2+y,1.5-z; відстань H…Cl становить 2.49 Å; кут N–H…Cl – 149°) знаходяться між сусідніми ланцюгами, утворюючи шари, паралельні кристалографічній площині [100] (рис. 3.24).

Аналіз результатів подальших досліджень сполуки **13** був проведений в порівнянні з такими для структурно охарактеризованого комплексу **14**. Методом термогравіметрії встановлено, що термоліз комплексів є подібним, він починається в діапазоні 100−250°C (пік 180°C, втрата маси $\Delta m_{ТГ}$=13.60% (**13**), 13.50% (**14**)), при цьому комплекси втрачають одну молекулу координованого

ізопропанолу, що видаляється у газову фазу ($\Delta m_{розр}$=13.8% для **13** та **14**) (рис. 3.25).

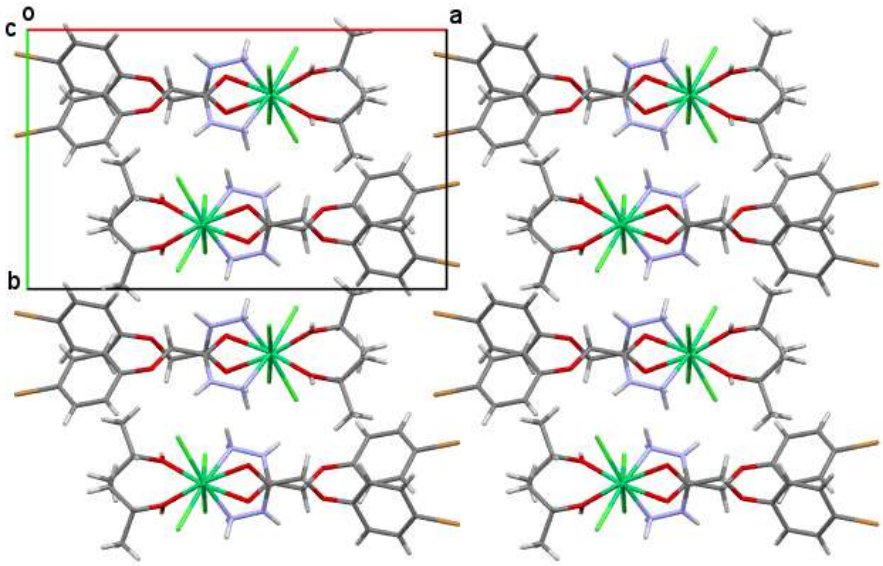


Рис. 3.24. Шари полімерних ланцюгів, що формуються у кристалі сполуки **14**

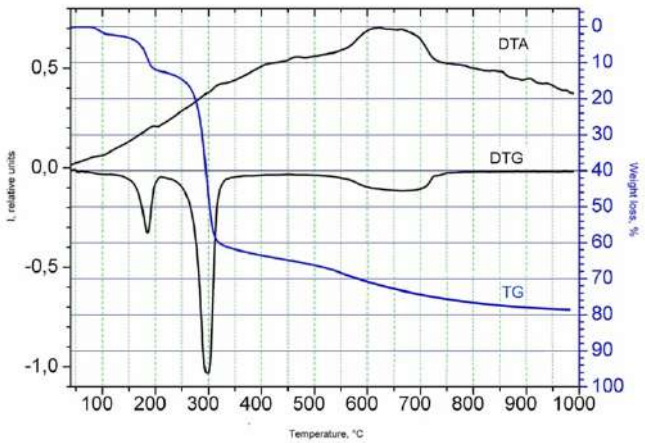


Рис. 3.25. Термогравіграма комплексу **13**

За вищої температури сполуки зазнають окисного термічного розкладу органічної частини молекул, що супроводжується кількома екзотермічними ефектами та значною втратою маси. Кінцевим продуктом термолізу є оксиди 3d-металів (маса залишку $m_{ТГ}$=81.65% (**13**), 82.10% (**14**); $m_{розр}$=82.75% для **13** та **14**).

Смуги в ІЧ-спектрах ліганду (Додаток Б, рис. Б9) та комплексів (рис. 3.26) були віднесені відповідно до літературних даних для гідразидів та їх координаційних сполук з 3d-металами [65, 120-122]. ІЧ-спектр ліганду містить

три характерні смуги поглинання при 3420, 3322 та 3205 $см^{-1}$, що відповідають валентним коливанням $\nu_{as}(NH_2)$, $\nu_s(NH_2)$ та ν(NH). Крім того, зафіксовано смугу деформаційних коливань $\delta(NH_2)$ при 1580 $см^{-1}$, та три смуги при 1698, 708, 606 $см^{-1}$, що належать коливанням ν(C=O), δ(C=O) та γ(C=O), відповідно.

Спектри комплексів **13, 14** подібні та демонструють зміщення смуг карбонільного фрагменту в бік менших частот порівняно зі спектром ліганду: ν(C=O) = 1653 $см^{-1}$ на 45 $см^{-1}$; δ(C=O) = 701 $см^{-1}$ на 7 $см^{-1}$; γ(C=O) = 589 $см^{-1}$ на 17 $см^{-1}$. Спостерігаються зміни положення смуг валентних коливань $\nu_{as}(NH_2)$, $\nu_s(NH_2)$, ν(NH) та їх інтенсивності в результаті координації до Co(II)/Ni(II).

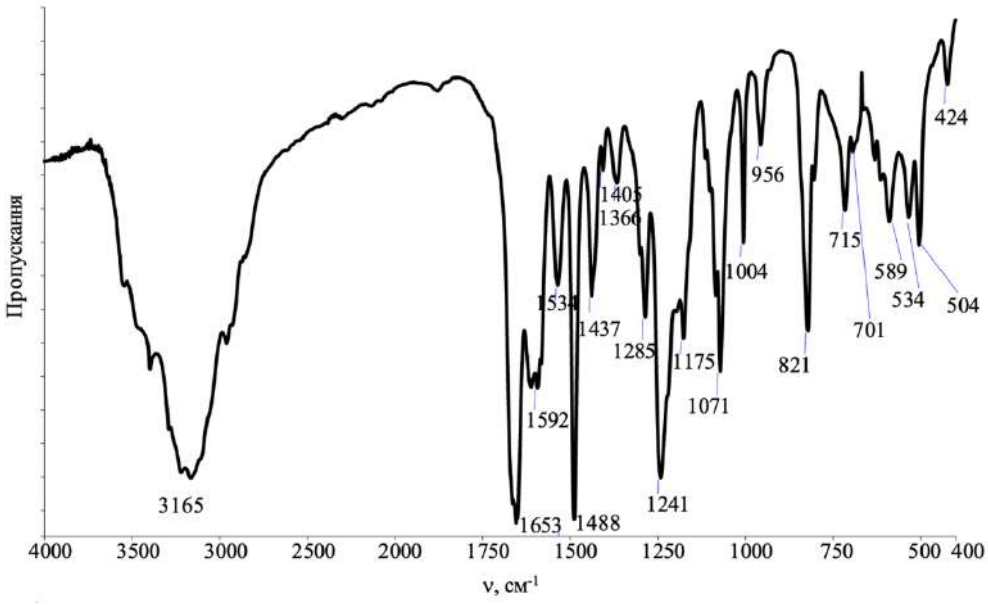


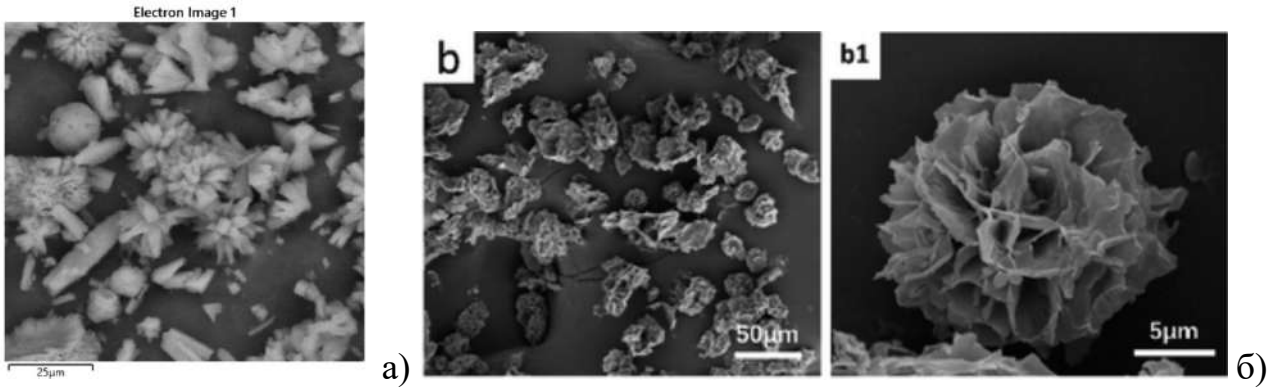
Рис. 3.26. ІЧ-спектр комплексу **14**

Зазначені зміни в ІЧ-спектрі комплексів вказують на зв’язування гідразиду внаслідок координації груп C=O та NH_2. Це підтверджується появою в спектрі комплексу нових смуг ~ 504 та ~ 424 $см^{-1}$, що відносяться до ν(M–O) та ν(M–N), відповідно.

Таким чином, 2-(4-бромфенокси)ацетогідразид в комплексах **13, 14** є бідентатним лігандом, що координований через карбонільний Оксиген та Нітроген гідразидної групи; координаційне число Co(II)/Ni(II) доповнюється до 6 атомом Оксигену молекули ізопропанолу, одним атомом Хлору та ще одним містковим атомом Хлору. При цьому формуються координаційні полімери, що

відрізняє синтезовані сполуки від раніше отриманих моно- та димерних комплексів 3d-металів з різними гідразидами [65, 120-122].

СЕМ-зображення комплексу **14** (рис. 3.27 а) демонструє агломерати, що складаються з пластинчастих частинок на фоні дрібнодисперсної субмікронної матриці. Можна чітко розрізнити дискретні тривимірні агломерати сферичної або напівсферичної форми з радіально орієнтованими пластинчастими субчастинками, що формують ієрархічну «квіткову» морфологію.



а) б)

Рис. 3.27. СЕМ-зображення **14** при збільшенні в 1000 разів (а) та квітоподібна структура MOF Cu(II) з тетракіс(4-карбоксифеніл)порфірином (б) [123]

Розміри агломератів знаходяться в діапазоні 20–80 мкм, тоді як окремі пластинчасті субчастинки мають розміри 1–10 мкм. Між агломератами присутня дрібнодисперсна фракція субмікронних частинок (0.2–2 мкм), яка формує суцільний пористий шар. Така багаторівнева структура свідчить про ієрархічну пористість та значну питому поверхню матеріалу.

Таку морфологію поверхні (тонкі 2D нанолисти, зібрані у квітоподібну структуру) мають синтезовані одностадійним гідротермальним методом MOF на основі Cu, Co та Zn з тетракіс(4-карбоксифеніл)порфірином, що мають високу фотокаталітичну активність (рис. 3.26 б) [123].

3.5. Фізико-хімічна характеристика MOF на основі комплексу Zn(II) з 1,3,5-трис(4-карбоксифеніл)бензолом

В одержаному згідно [102] комплексі Zn(II) з 1,3,5-трис(4-карбоксифеніл)бензолом (H_3BTB) **15** встановлене мольне співвідношення елементів Zn : C = 1:13.5, отже, реалізується склад Zn : BTB = 2:1 [124].

Рентгенограма порошку (рис. 3.28) вказує на те, що комплекс є рентгеноаморфним. Один чіткий інтенсивний пік при 2θ ~5.46° демонструє впорядковану структуру з відстанню між кристалічними шарами 15.929 Å. Ця дифракційна картина типова для металоорганічних каркасів з однорідною пористою структурою [125].

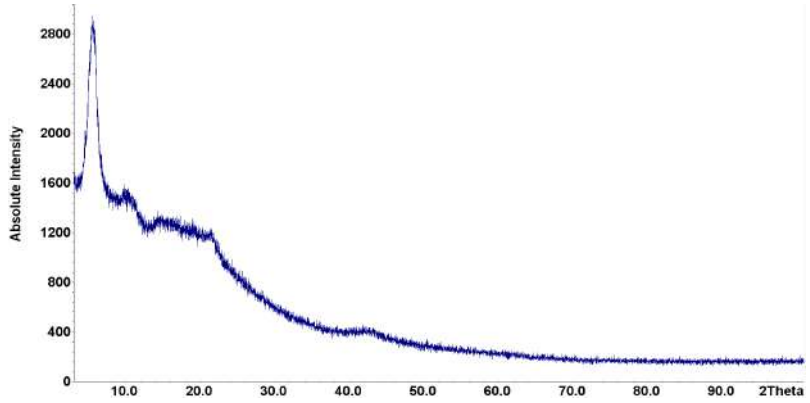


Рис. 3.28. Рентгенівська дифрактограма порошку комплексу **15**

Згідно з результатами термогравіметричного аналізу, сполука **15** являє собою кристалогідрат (рис. 3.29).

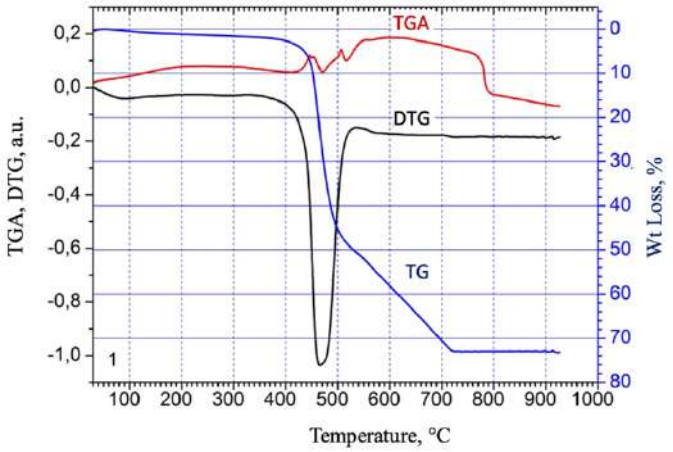


Рис. 3.29. Термогравіграма комплексу **15**

В результаті діапазоні температур 80-200 °С одна молекула кристалізаційної води видаляється в газову фазу ($\Delta m_{ТГ}$=1.50%, $\Delta m_{теор}$=1.54%), після чого не відбувається втрати маси до 400 °С. В інтервалі від 450 до 720 °С відбувається розклад органічної частини молекули **15**. Кінцевим продуктом терморозкладу, що формується вже при 720°С, є ZnO ($\Delta m_{ТГ}$=72.50%, $\Delta m_{теор}$=72.04%). Отримані дані свідчать про термічну стабільність каркасної структури до ~400 °С. Таким чином, цей матеріал можна регенерувати, видаляючи воду та органічні розчинники з пор при нагріванні до 200 °С.

В ІЧ-спектрі комплексу **15** (рис. 3.30) присутні смуги коливань, що характеризують зв'язки в координаційному поліедрі цинку. Смуги ν_{as}(COO) = 1607 см$^{-1}$ та ν_s(COO) = 1407 см$^{-1}$, характерні для карбоксилатних йонів, та відсутність смуги карбоксильної групи в області 1725 см$^{-1}$, чітко вказують на те, що карбоксилатні групи ліганду координовані. Це також підтверджується наявністю в спектрі смуги валентних коливань зв'язку Zn-O при 482 см$^{-1}$ [105].

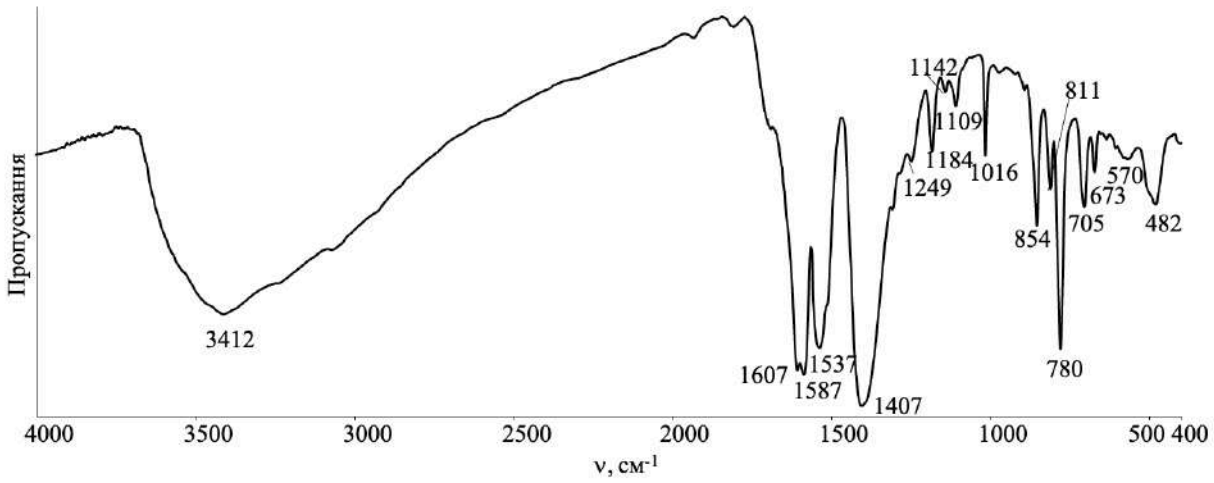
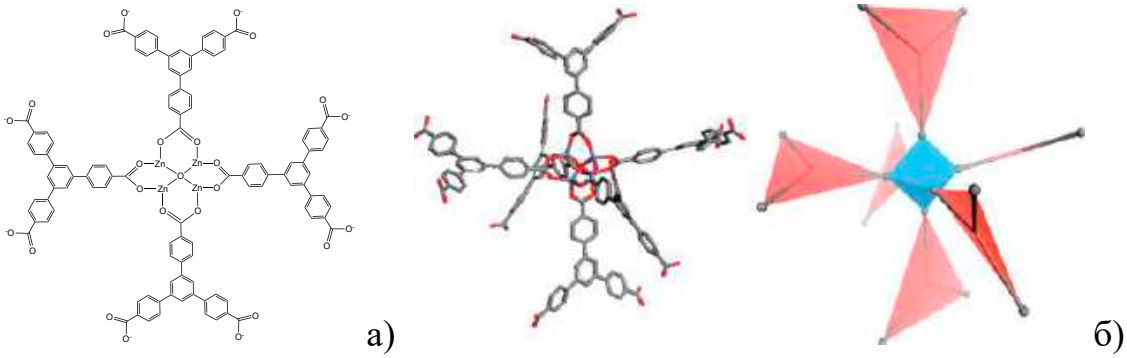


Рис. 3.30. ІЧ-спектр комплексу **15**

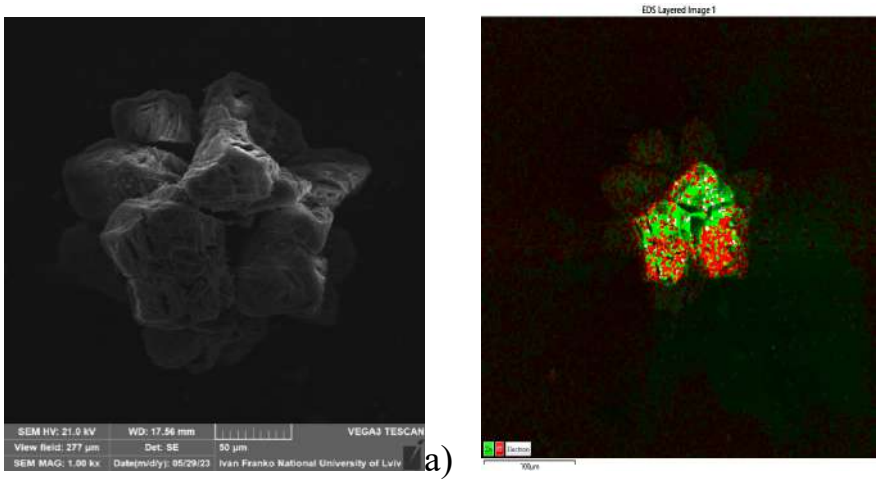
Таким чином, комплексу **15** відповідає формула $\{[Zn_4O(BTB)_2]\cdot H_2O\}_n$ з координаційним сайтом $[Zn_4O(CO_2)_6]$. Пласку та просторову структуру **15** представлено на рис. 3.31 [102].



а) б)

Рис. 3.31. Структура плаского фрагменту (а) та просторова організація комплексу **15** (MOF-177) (б) [102]

Як видно з СЕМ-зображення (рис. 3.31 а), отримана сполука являє собою агломерати нанолистів зі складною системою розгалужених внутрішніх порожнин та хаотично сформованих поверхневих дефектів. Розвинена високопориста морфологія, мікро- та мезопорожнини зумовлюють значну питому поверхню, яка є характерною для координаційних полімерів – пористих каркасних матеріалів.



а) б)

Рис. 3.31. СЕМ-зображення комплексу **15** (а) при збільшенні в 1000 разів; енергодисперсійний рентгенівський спектр **15** (б)

Розподіл елементів (рис. 3.31 б) доводить однорідність зразка, рівномірний розподіл пор та потенціал для його використання як сорбенту.

Висновки до розділу 3

1. Синтезовано гібридні органо-неорганічні ансамблі каркасної структури на основі координаційних сполук Ge(IV), Sn(IV) та 3d-металів різних типів: катіон-аніонні комплекси з гексамерним змішанолігандним аніоном та комплексними катіонами, координаційні полімери. Їхній склад і будова підтверджені елементним аналізом, ІЧ-спектроскопією, мас-спектрометрією, термогравіметрією та рентгеноструктурним аналізом.
2. Встановлено, що комплекси Ge(IV) з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою та 1,10-фенантроліном/2,2’-біпіридином містять однакові гексаядерні циклічні аніони $[G_6(\mu\text{-}OH)_4(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}hedp)_6]^{8-}$, в яких координаційний поліедр германію – несиметричний октаедр, а катіони 3d-металів формують октаедричні або квадратно-пірамідальний поліедри в залежності від комплексоутворювача та його лігандного оточення.
3. Показано, що Sn(IV)–Co(II)/Ni(II) комплекси з ксиларовою кислотою є пористими координаційними полімерами, які характеризуються високою термічною стабільністю, розвиненою ієрархічною пористою морфологією та рівномірним розподілом металів у структурі.
4. Доведено, що Co(II) та Ni(II) з 2-(4-бромфенокси)ацетогідразидом утворюють координаційні полімери, в яких ліганд координується бідентатно через карбонільний Оксиген і Нітроген гідразидної групи, а полімерний ланцюг формується завдяки місткової функції хлоридних лігандів. Ланцюги з’єднані між собою в шари водневими зв’язками.
5. Одержано та досліджено MOF-177 на основі Zn(II) та 1,3,5-трис(4-карбоксифеніл)бензолу, який має каркасну структуру з координаційним вузлом $[Zn_4O(COO)_6]$, високу пористість і термічну стабільність до ~400 °C.
6. Дослідження морфології поверхні гібридних органо-неорганічних ансамблів на основі синтезованих координаційних сполук показали, що вони характеризуються ламелярною, ієрархічно пористою або «квітковою» мікроструктурою з розвиненою питомою поверхнею, що робить їх перспективними сполуками для застосування в якості сорбентів та каталізаторів.

РОЗДІЛ 4
БІОЛОГІЧНА АКТИВНІСТЬ КОМПЛЕКСІВ ГЕРМАНІЮ(IV) З 1-ГІДРОКСИЕТАН-1,1-ДИФОСФОНОВОЮ КИСЛОТОЮ ТА ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИМИ АМІНАМИ

Ферменти відіграють важливу роль у житті людини, використовуються у виробництві ліків, харчових продуктів, мийних засобів, біопалива тощо. Наприклад, α-L-рамнозидази різних штамів є широко поширеними у природі та містяться в тканинах тварин, рослин, дріжджах, грибах та бактеріях. Це біотехнологічно важливі ферменти для очищення соків цитрусових, посилення ароматів вина, ферментації природних продуктів, що містять термінальну α-L-рамнозу, до фармацевтично активних сполук [126]. Мікробні протеази каталізують гідроліз білків і широко застосовуються у харчовій, шкіряній, текстильній промисловості, сільському господарстві, косметології та фармацевтиці. Вони мають високу каталітичну активність, специфічність, стабільність в широкому діапазоні pH і температур, а також економічну ефективність виробництва за допомогою мікроорганізмів-продуцентів [127].

Ефективність мікробіологічного виробництва тісно пов’язана з необхідністю підвищення життєздатності мікроорганізмів-продуцентів, а також із розробленням підходів до інтенсифікації їх росту та збільшення продуктивності. До ключових чинників, що визначають перебіг цих процесів, належать фізико-хімічні умови культивування, склад поживного середовища та застосування регуляторів, здатних не лише стимулювати ріст клітин, а й підвищувати вихід ферментів і їх каталітичну активність. Перспективними в цьому плані виявилися координаційні сполуки германію(IV) з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою [128, 129], розглянуті в цьому розділі. Для них, спираючись на властивості, можна прогнозувати здатність одночасно бути ефектором та носієм. Імобілізовані ферменти, на відміну від вільних, легко відділяються від реакційної суміші, не втрачають свою каталітичну активність та можуть використовуватися багаторазово, що забезпечує високу економічність сучасних біотехнологій.

4.1. Вплив гетерометалічних комплексів Ge(IV) - 3d-металів з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою та 1,10-фенантроліном на активність рамнозидаз, галактозидази та протеази

Досліджено вплив сполук Ge(IV) – Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою та 1,10-фенантроліном **1-5** (розділ 3.1) як ефектори активності α-L-рамнозидаз *Eupenicillium erubescens, Penicillium tardum, Penicillium restrictum, Cryptococcus albidus*, α-галактозидази *P. restrictum* та протеаз – елестази та фібріногенази *Bacillus sp*. IMV B-7883 [129].

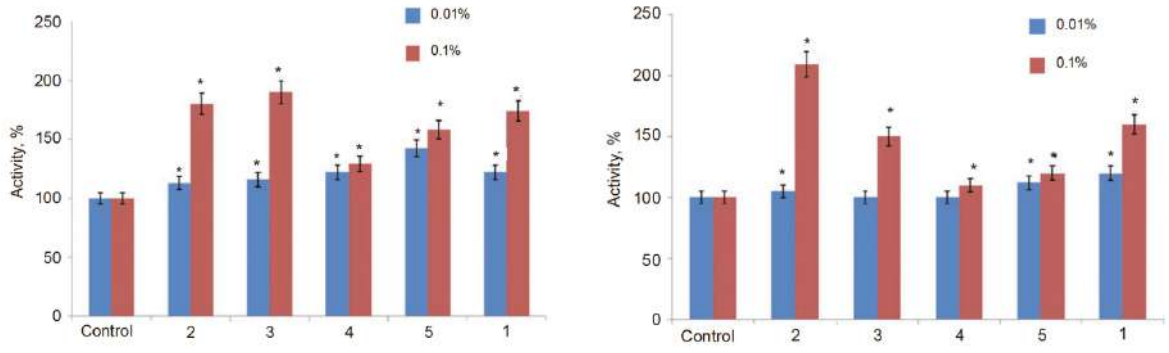
Показано, що **1-5** активують α-L-рамнозидазу *E. erubescens*, в деяких випадках їх активність була на контрольному рівні (рис. 4.1).

Максимальне збільшення активності спостерігалося за дії всіх сполук у концентрації 0.1%. На активність α-L-рамнозидази *P. tardum* (рис. 4.2) дані сполуки мали більш різноманітний вплив. В більшості випадків, особливо при концентрації (0.1%) та тривалішому часі експозиції (24 год), спостерігалося збільшення активності. Найбільша активація зафіксована сполуками **5** (200%), **3** (61-67%) та **1** (55-60%) при концентрації речовин 0.1%.

Сполуки **1-4** (0.1%) підвищили активність α-L-рамнозидази *P. restrictum* на 6-67% (рис. 4.3). Найвища активність (167%) спостерігалася при дії **3** в концентрації 0,1% та часі інкубації 24 год. В концентрації 0.01% всі протестовані комплекси мали незначний вплив на фермент *P. restrictum*.

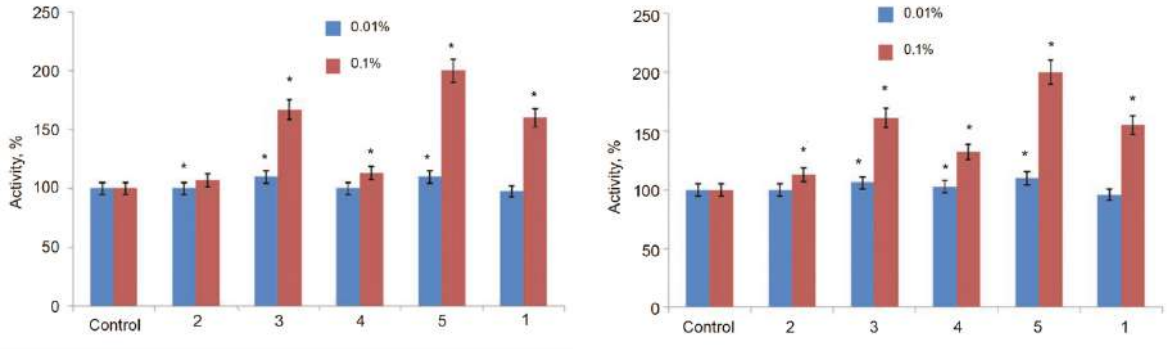
Дослідження впливу на α-L-рамнозидазу *C. albidus* показало, що вища концентрація (0.1%) та час інкубації (24 год) сприяли збільшенню активності ферменту (рис. 4.4). В концентрації 0.01% сполуки **1, 3, 4** підвищували активність ферменту на 16, 42 та 14% відповідно. Вплив інших сполук у цій концентрації був на рівні контролю.

Жодна з досліджуваних сполук не впливала на активність α-галактозидази *P. restrictum*, яка була на рівні контрольних значень незалежно від концентрації сполук чи часу експозиції.



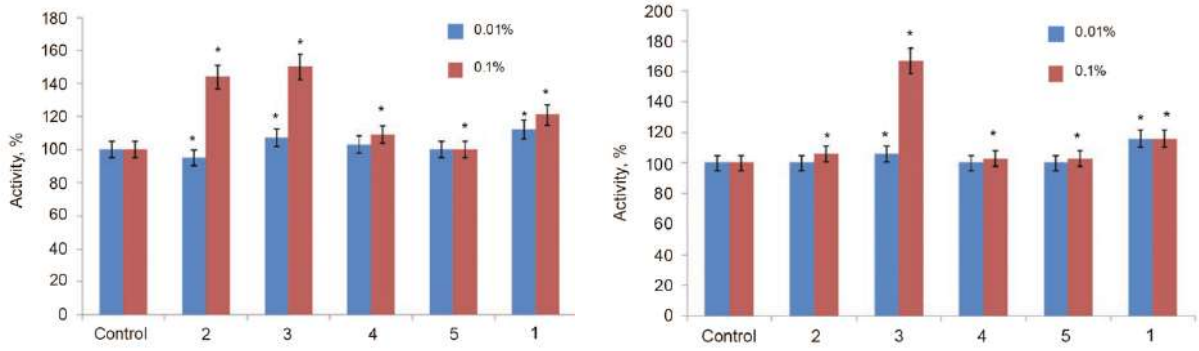
а) б)

Рис. 4.1. Вплив сполук **1-5** на активність α-L-рамнозидази E. *erubescens*, час експозиції 1 год (а), 24 год (б)



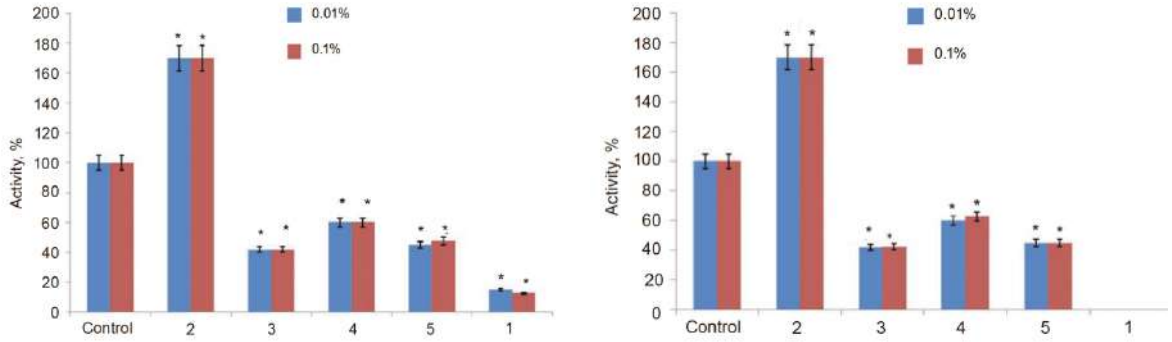
а) б)

Рис. 4.2. Вплив сполук **1-5** на активність α-L-рамнозидази *P. tardum.,* час експозиції 1 год (а), 24 год (б)



а) б)

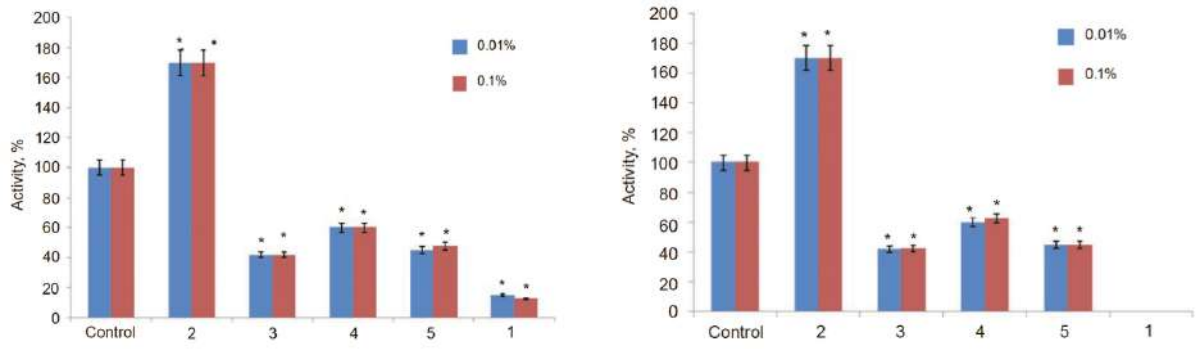
Рис. 4.3. Вплив сполук **1-5** на активність α-L-рамнозидази *P. restrictum.,* час експозиції 1 год (а), 24 год (б)



а) б)

Рис. 4.4. Вплив сполук **1-5** на активність α-L-рамнозидази *C. albidus.,* час експозиції 1 год (а), час експозиції 24 год (б)

Дослідження впливу **1-5** на еластазну активність *Bacillus sp.* IMV B-7883 показало (рис. 4.5), що лише комплекс **2** проявив активуючий ефект (70%) в обох досліджуваних концентраціях та часах експозиції. Всі інші сполуки пригнічували активність ферменту.



а) б)

Рис. 4.5. Вплив сполук **1-5** на еластазну активність *Bacillus sp.* IMV B-7883*,* час експозиції 1 год (а), 24 год (б)

Найбільший інгібуючий ефект (100%), що зростає з часом виявляла сполука **1** при часі експозиції 24 год в обох концентраціях (рис. 4.6). Так, якщо після 20 хв інкубації активність зменшувалася на 30 та 40%, відповідно, то після 90 хв інкубації спостерігалося повне інгібування. Для визначення характеру інгібування еластази *Bacillus sp.* IMV B-7883 сполукою **1** було проведено діаліз

реакційної суміші проти 0.01 М Tris-HCl буфера, pH 7.8 протягом однієї доби. Спостерігалося повне відновлення активності, що свідчить про конкурентний характер інгібування.

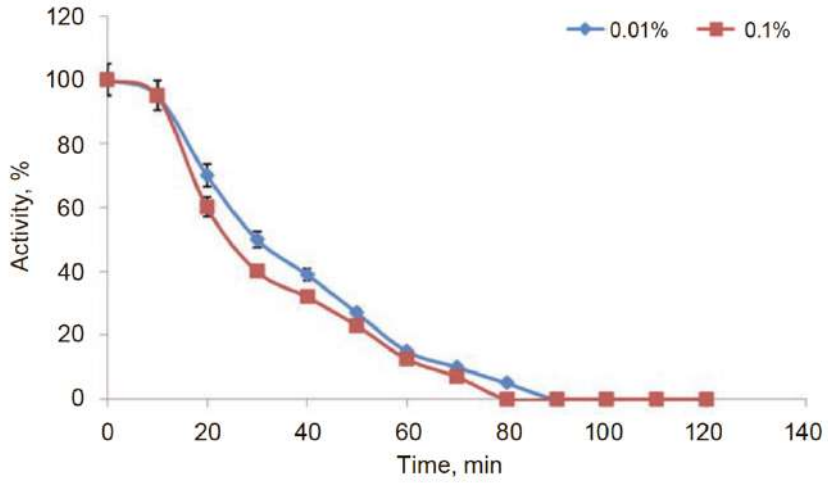
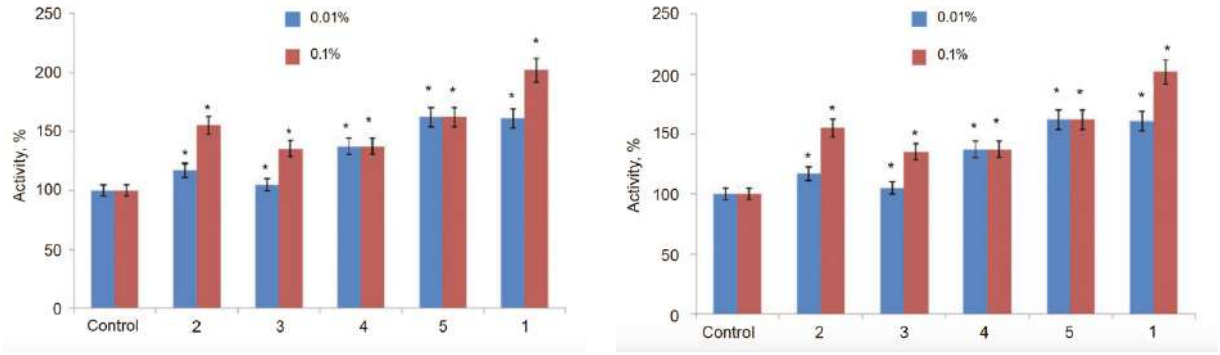


Рис. 4.6. Вплив сполуки **1** на еластазну активність *Bacillus sp.* IMV B-7883 у динаміці (pH 7.8; 20 °C)

Більш цікавим виявився вплив досліджуваних сполук германію на фібриногенолітичну активність протеази *Bacillus sp.* IMV B-7883. Жоден з досліджуваних комплексів не виявив інгібуючого впливу. Усі сполуки підвищували активність ферменту більшою чи меншою мірою (рис. 4.7). Найбільшу активацію продемонстрували сполуки **1** (на 100%, 0.1%, час експозиції 24 год) та **5** (на 100%, 0.1%, час експозиції 1 год). Дещо нижча активація (81%) спостерігалася за дії сполуки **1**, час експозиції 1 год та концентрації 0.10% та 62% за дії речовини **5**, час експозиції 1 год та 24 год, концентрація 0.01%. Усі сполуки в концентрації 0.01%, незалежно від часу експозиції, показали менший вплив на активність фібриногенази *Bacillus sp.* IMV B-7883.

Таким чином, сполуки **1-5** є ефективними модуляторами активності рамнозидаз та протеаз, що здатні як інгібувати, так і активувати ферменти, залежно від їхнього складу, а також структурних особливостей ферментів

досліджуваних штамів мікроорганізмів, але не впливають на активність α-галактозидази.



а) б)

Рис. 4.7. Вплив сполук **1-5** на фібриногенолітичну активність *Bacillus sp.* IMV B-7883*,* час експозиції 1 год (а), час експозиції 24 год (б)

Показано, що активність α-L-рамнозидази *E. erubescens* стимулюється комплексом Ge(IV)-Co(II) **2** (на 100%, концентрація 0.1%, час експозиції 1 год), *P. tardum* – комплексом Ge(IV)-Zn **5** (на 100%, 0.1%, 24 год), *P. restrictum* – комплексом Ge(IV)-Ni(II) **3** (на 67%, 0.01%, 24 год), а *C. albidus* – також комплексом Ge(IV)-Co(II) **2** (на 40%, 0.1%, 24 год). Активність α-галактозидази *P. restrictum* не зазнала впливу досліджуваних координаційних сполук.

Еластазну активність *Bacillus sp*. IMV B-7883 комплекс Ge(IV)-Co(II) **2** збільшив на 70% (при обох концентраціях та часі експозиції), тоді як комплекс Ge(IV)-Fe(II) **1** пригнічував на 100% (при обох концентраціях, при часі експозиції 24 год). Цікавим є факт, що та сама сполука **1** має найбільший стимулюючий вплив на фібриногенолітичну активність *Bacillus sp* IMV B-7883 (на 100%, 0.1%, 24 год), як і комплекс **5** (на 100%, 0.1%, 1 год). Така різноманітна дія сполуки 1 може свідчити про те, що важливу роль відіграють особливості структури каталітичного центру двох ферментів, оскільки всі інші фактори впливу були однаковими.

4.2. Змішанолігандні комплекси Ge(IV) – Co(II) (Ni(II), Cu(II)) з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою та 2,2'-біпіридином як ефектори активності еластази та фібриногенази *Bacillus* sp. IMV B-7883

Вивчення впливу комплексів Ge(IV) – Co(II), Ni(II), Cu(II) з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою і 2,2’-біпіридином **7-9** на еластазну активність *Bacillus sp.* IMV B-7883 (рис. 4.8) показало [128], що найбільша активація еластази (на 30%) відбувається під впливом сполуки **9**. При цьому активуючий ефект не залежить від часу інкубації та концентрації досліджуваної речовини. Сполуки **7** та **8** пригнічували еластазну активність *Bacillus sp.* IMV B-7883. Найбільша інактивація (72%) спостерігалася під впливом сполуки **8**.

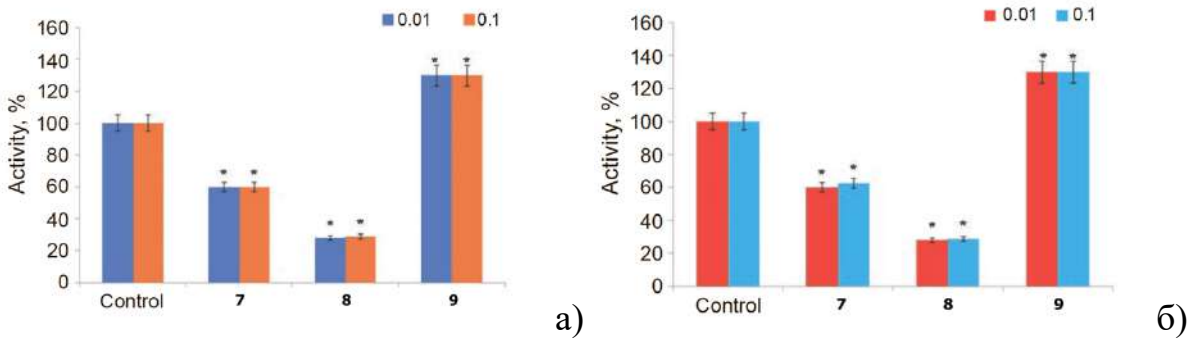


Рис. 4.8. Вплив сполук **7**, **8** та **9** на еластазну активність *Bacillus sp.* IMV B-7883, час експозиції 1 год (а) та 24 год (б)

Вивчення впливу на фібриногенолітичну активність протеази *Bacillus sp.* IMV B-7883 показало активуючий ефект усіх комплексів **7-9** (рис. 4.9). Найбільша активація спостерігалася під впливом сполуки **7** у концентрації 0.1% та за часу експозиції 1 год (71%), при збільшенні часу до 24 год відзначалося зниження активації на 17%. Активуючий ефект **7** у концентрації 0.01% залишався на тому ж рівні незалежно від часу дії.

Сполука **8** показала максимальну активацію (62%) при концентрації 0.1% та часі експозиції 1 год. Зниження концентрації, а також збільшення часу дії, призвело до зниження (11%) активуючого ефекту. Сполука **9** показала

максимальну активацію (19%) при часі експозиції 24 год в обох концентраціях. Зі зменшенням часу експозиції активуючий ефект **9** зменшувався на 15-16%.

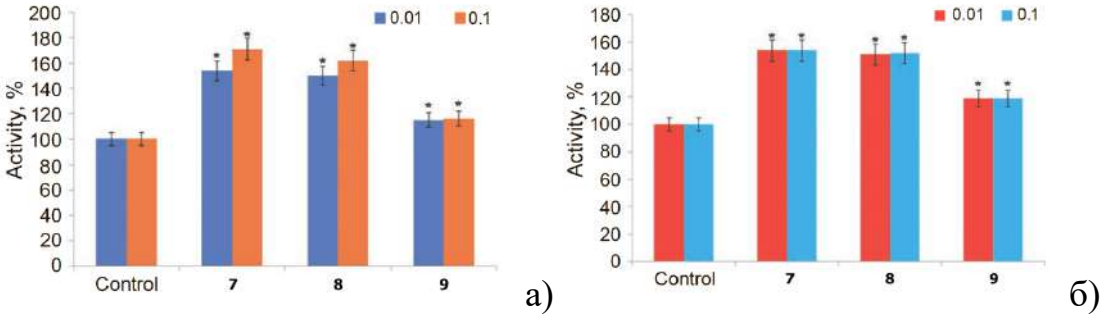


Рис. 4.9. Вплив сполук **7**, **8** та **9** на фібриногенолітичну активність *Bacillus sp.* IMV B-7883, час експозиції 1 год (а), час експозиції 24 год (б)

Таким чином, біметалеві комплекси Ge(IV)–Co(II) (**7**) та Ge(IV)–Ni(II) (**8**) виявили себе як інгібітори елестизної активності *Bacillus sp.* IMV B-7883, тоді як Ge(IV)–Cu(II) (**9**) – як активатор. У випадках **7** та **8** спостерігається конкурентне гальмування дії ферменту, частина якого витрачається на утворення комплексу фермент-інгібітор, тоді як кількість фермент-субстрату зменшується. Оскільки в молекулах цих комплексів склад і структура аніонів комплексу однакові, катіони подібні, можна зробити висновок, що саме заміщення Co на Ni впливає на збільшення інгібування. Склад сполуки **9** містить інший за складом і структурою катіон. Його вплив, навпаки, призводить до активації субстрату та багатьох функціональних груп ферменту, до їх більш повної конформаційної відповідності.

При цьому вплив на фібриногенолітичну активність *Bacillus sp.* IMV B-7883 був однаковий, сполуки виявили себе як активатори в ряді **9** < **8** < **7**. Отримані дані свідчать про складний механізм дії ефекторів, що залежить як від їхнього складу, так і від структури та природи ферменту.

Висновки до розділу 4

1. На прикладі α-L-рамнозидаз *Eupenicillium erubescens, Penicillium tardum, Penicillium restrictum, Cryptococcus albidus*, α-галактозидази *Penicillium restrictum* та протеаз – елестази та фібріногенази *Bacillus sp*. IMV B-7883 доведена можливість управління ферментативними процесами за рахунок використання синтезованих Ge(IV) – 3d-метал комплексів з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою та 1,10-фенантроліном/2,2'-біпіридином як ефекторів.

2. Встановлено, що характер впливу залежить від сумісної дії складових досліджених координаційних сполук: аніону, комплексних катіонів, 3d-металів (Fe, Co, Ni, Cu, Zn) та лігандів (1,10-фенантроліну, 2,2'-біпіридину). Так, сполука $[Co(bipy)_3]_4[Ge_6(\mu\text{-}OH)_4(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}hedp)_6]$ на 40% інгібує активність елестази *Bacillus sp*. IMV B-7883, при заміні кобальту на купрум комплекс починає діяти як активатор (збільшує активність на 30%), а заміна ліганду bipy на phen дозволяє підвищити активність на 70%.

3. Показано, що дія ефекторів має складний механізм та залежить не тільки від складу та будови комплексів, а й від природи ферменту, концентрації комплексів та часу експозиції. Так, усі сполуки активують або інгібують α-L-рамнозидази та протеази, але не впливають на активність α-галактозидази. В концентрації 0.1% комплекс $[Co(phen)_3]_4[Ge_6(\mu\text{-}OH)_4(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}hedp)_6]$ підвищує активність α-L-рамнозидази *P. Restrictum*, а в концентрації 0.01% ефект активації зникає, як і при збільшенні часу експозиції з 1 до 24 год. Більше того, одна і та ж сполука $[Fe(phen)_3]_4[Ge_6(\mu\text{-}OH)_4(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}hedp)_6]$ на 100% пригнічує активність елестази *Bacillus sp*. IMV B-7883, водночас збільшуючи на 100% активність фібріногенази *Bacillus sp*. IMV B-7883.

РОЗДІЛ 5
ЗАСТОСУВАННЯ СИНТЕЗОВАНИХ СПОЛУК ЯК СОРБЕНТІВ ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНОЇ ЕКСТРАКЦІЇ ПРИ ХРОМАТО-МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНОМУ ВИЗНАЧЕННІ ВИСОКОТОКСИЧНИХ ОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНЮВАЧІВ

Всебічним дослідженням складу, будови, властивостей органо-неорганічних ансамблів на основі синтезованих сполук, включно з відомим як ефективний сорбент MOF-177 (розділ 3), підтверджено їх координаційну, супрамолекулярну природу та каркасну структуру. Між тим, виявлено значну різницю у структурно-функціональних особливостях супрамолекулярних систем, їх стійкості та інших фізико-хімічних властивостях, що визначають функції, напрямки та ефективність практичного використання сполук, як основи відповідних матеріалів. Тому доцільно було провести порівняльне дослідження синтезованих сполук як сорбентів.

Оскільки визначення мікрокількостей високотоксичних стійких органічних забруднювачів поліхлордибензо-*n*-діоксинів (ПХДД), поліхлорованих дибензофуранів (ПХДФ), діоксиноподібних та недіоксиноподібних поліхлорованих біфенілів (ПХБ) є актуальним в наш час, а їхній вміст у продуктах харчування та кормах наразі чітко регулюється директивами Європейського Союзу та законодавством України, проведено випробування ряду синтезованих сполук в якості сорбентів твердофазної екстракції даних забруднювачів у стандартних зразках та зразках природних вод методом газової хроматографії з мас-спектрометрією високої роздільної здатності (ГХ-ВРМС).

Розроблено методику підготовки проб із застосуванням ряду синтезованих гібридних органо-неорганічних ансамблів як ТФЕ сорбентів. Для поріняння аналітичної ефективності застосування нових сорбентів було оптимізовано умови хромато-мас-спектрометричного визначення низки поліхлорованих дибензо-*n*-діоксинів, дибензофуранів, біфенілів та спочатку протестовано

отриманий відомий MOF-177 – координаційний полімер Zn(II) з 1,3,5-трис(4-карбоксифеніл)бензеном (сполука **15**) [91, 102]. Ліганд, використаний у даному MOF, має чотири бензольні кільця, що дозволяє здійснювати π–π взаємодії з ароматичними аналітами, а сам координаційний полімер має високопористу морфологію, рівномірний розподіл пор, розгалужену площу поверхні (розділ 3.5).

Окрім структурних характеристик та морфології поверхні потенційних сорбентів для твердофазної екстракції, важливими, а в окремих випадках визначальними, є їх фізико-хімічні властивості, зокрема розчинність і дисперсність. Сорбенти повинні бути практично нерозчинними у воді, толуолі та бензолі, а також стійкими до вимивання під час проведення процедур екстракції та елюювання. Крім того, ключовими є їх механічна стабільність, хімічна інертність щодо матриці зразка та аналітів, а також здатність до рівномірного диспергування, що забезпечує відтворювану сорбційну ефективність.

Серед синтезованих сполук **1-10** з олігомерним 1-гідроксиетан-1,1-дифосфонатогерманатним аніоном (розділ 3.1) більш перспективними можна вважати комплекси з 1,10-фенантроліном **1-5**, оскільки phen має три супряжені ароматичні цикли, що може забезпечити π-π-стекінгові взаємодії з дибензо-*n*-діоксинами, дибензофуранами та біфенілами, які є копланарними, просторово близькими до нього структурами. Серед сполук **1-5** для подальших досліджень було обрано комплекс $[Zn(phen)_2(H_2O)_2]_2[Zn(phen)(H_2O)_4]_2[Ge_6(\mu\text{-}OH)_4(\mu\text{-}O)_2(\mu\text{-}hedp)_6]\cdot 18H_2O$ (**5**), оскільки інші виявилися частково розчинними у воді.

За структурними параметрами потенційно ефективними ТФЕ сорбентами є металоорганічні каркаси Sn(IV)-Co(II)/Ni(II) з ксиларовою кислотою (**11**, **12**), що мають пористу структуру (розділ 3.3), та координаційні полімери Co(II)/Ni(II) з 2-(4-бромфенокси)ацетогідразидом (**13**, **14**), які додатково містять ароматичний фрагмент (розділ 3.4). Але комплекси **12** та **13** у випробуванні виявилися схильними до вимивання, що, скоріше за все, обумовлено значно більшим порівняно з **11** та **14** вмістом дрібнодисперсної фази. Тому для подальшого

дослідження обрано комплекси $[Sn_4Co_{8.5}(\mu\text{-HXylar})_2(\mu\text{-Xylar})_4(\mu\text{-O})_2(OH)(H_2O)_{21}]\cdot 25H_2O$ (**11**), $[NiCl(\mu\text{-Cl})(Bphah)(2\text{-PrOH})]_n$ (**14**).

5.1. Використання MOF-177 як функціонального сорбенту для ТФЕ-підготовки проб поліхлорованих біфенілів, дибензо-*п*-діоксинів та дибензофуранів

Пробопідготовка, розділення ПХБ і ПХДД, ПХДФ, а також відокремлення аналітів та інтерферентних сполук матриці є важливими проблемами при розробці газо-хроматографічних методів визначення даних сполук. Було оптимізовано умови, що дозволяють провести ефективне розділення та визначення цільових сполук (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Експериментальні умови, використані для ГХ-ВРМС

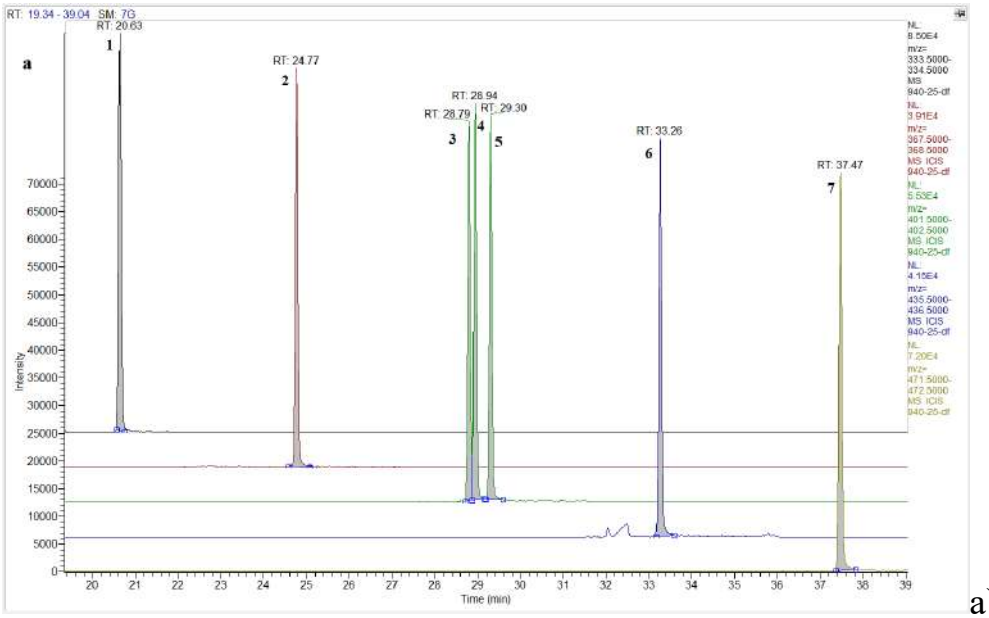
Параметр		ПХДД/Ф	ПХБ
ГХ	Режим інжекції	Без ділення потоку	Без ділення потоку
	Температура інжекції	280°C	280°C
	Газ-носій	Гелій, 0.8 мл/хв	Гелій, 0.8 мл/хв
	Колонка	Zebron ZB-Dioxin© 60м×0.25мм, 0.2 мкм	
	Температурна прогамма термостату	180°C (утримування 2 хв) → нагрів зі швидкістю 8°C/хв до 240°C (утримування 0 хв) → нагрів зі швидкістю 2°C/хв до 320°C (утримування 8 хв)	160°C (утримування 2 хв) → нагрів зі швидкістю 6°C/хв до 240°C (утримування 8 хвилин) → нагрів зі швидкістю 6°C/хв до 320°C (утримування 8 хв)
МС	Режим іонізації	Електронний удар (EI)	
	Режим детекції	Моніторинг вибраних іонів (SIM)	
	Іонізуючий струм	0.6 mA	
	Енергія електронного удару	45 eV	
	Роздільна здатність	> 10 000 (10% спад)	

З метою розділення позиційних ізомерів ПХБ і ПХДД/Ф використовували капілярну колонку довжиною 60 м діаметром 0.25 мм зі спеціальною стаціонарною фазою (ZB-Dioxin©) товщиною 0.20 мкм. Отримані хроматограми наведені на рис. 5.1. Мас-спектрометричні вимірювання проводилися у режимі роздільної здатності R>10 000 на 10% висоти піку, що дозволяє селективно детектувати аналіти та зменшити інтенсивність фону.

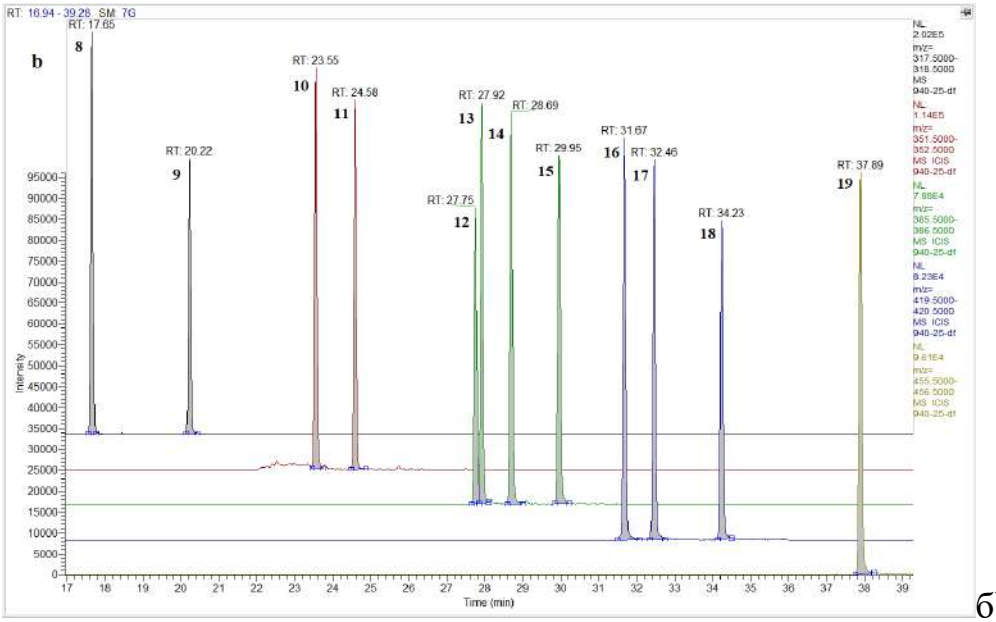
Валідаційні характеристики методики (межа кількісного визначення LOQ, повторюваність RSD, коефіцієнт вилучення R), вимірювали шляхом екстракції серії проб деіонізованої води (бланку) з додаванням стандартних розчинів, що містять усі досліджувані аналіти, методом «введено-знайдено».

Значення LOQ розраховували для кожного конгенера на основі співвідношень сигнал/шум (S/N) виміряних сигналів. LOQ розраховується як концентрація, що відповідає сигналу (S), який у 3 рази перевищує висоту шуму N. Встановлено, що межа кількісного визначення (LOQ) діоксинів знаходиться в межах 2.5-18.8 пг/л і 3.2-14.0 для діоксинів та дибензофуранів, відповідно (табл. 5.2). Більші значення для октазаміщених сполук пов’язані як з нижчими значеннями коефіцієнтів вилучення, порівнянно з конгенерами з меншою кількістю атомів хлору, так і з меншою чутливістю обладнання для октапохідних.

Лінійність методу для ПХДД/Ф була досліджена в межах від 5 до 4000 пг/л. Коефіцієнти кореляції (r) були між 0.993 і 0.999. Показники повторюваності, отримані з шести повторних тестувань зразку води з додаванням 500 пг/л ПХДД/ДФ, коливалися від 2.2% до 9.7% та від 2.7% до 10.8% для дибензодіоксинів та дибензофуранів, відповідно (табл. 5.2).



а)



б)

Рис. 5.1. Хроматографічне розділення найбільш токсичних конгенерів ПХДД/Ф (1 нг/мл для октазаміщених сполук та 0,5 нг/мл для інших). Ідентифікація піків: (1) 2,3,7,8-TCDD; (2) 1,2,3,7,8-PeCDD; (3) 123478-HxCDD; (4) 123678-HxCDD; (5) 123789-HxCDD; (6) 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD; (7) OCDD - (а); (8) 1368-TCDF (стандарт рекавері); (9) 2,3,7,8-TCDF; (10) 12378-PeCDF; (11) 23478-PeCDF; (12) 123478-HxCDF; (13) 123678-HxCDF; (14) 234678-HxCDF; (15) 123789-HxCDF; (16) 1234678-HpCDF; (17) 1234689-HpCDF (стандарт рекавері); (18) 1234789-HpCDF; (19) OCDF - (б)

Таблиця 5.2

Аналітичні показники методу визначення діоксинів та дибензофуранів для сполуки **15**

Конгенер	Межа кількісного визначення LOQ (пг/л)	Лінійний діапазон (пг/л)	Повторюваність (RSD, n = 6, 500 пг/л) (%)	Коефіцієнт вилучення $R_{середнє}$ (%) (n=5)
2378-TCDD	2.5	5-4000	2.2	72.1±2.3
12378-PeCDD	3.7	5-4000	3.1	68.8±0.5
123478-HxCDD	5.0	5-4000	4.4	70.1±1.2
123678-HxCDD	4.6	5-4000	5.8	65.5±3.1
123789-HxCDD	3.5	5-4000	4.2	69.5±0.8
1234678-HpCDD	3.3	5-4000	3.7	71.5±2.5
OCDD	18.8	20-4000	9.7	61.5±1.3
2378-TCDF	3.2	5-4000	2.7	84.9±1.2
12378-PeCDF	4.0	5-4000	2.9	72.4±0.6
23478-PeCDF	4.2	5-4000	5.5	73.5±2.4
123478-HxCDF	7.2	10-4000	6.0	68.9±3.3
123678-HxCDF	8.0	10-4000	5.8	65.7±0.7
234678-HxCDF	5.4	10-4000	5.4	70.8±1.5
123789-HxCDF	5.5	10-4000	5.7	80.5±2.0
1234678-HpCDF	6.5	10-4000	6.1	82.4±1.3
1234789-HpCDF	6.8	10-4000	6.3	78.4±1.8
OCDF	14.0	20-4000	10.8	61.0±1.6

Межа кількісного визначення (LOQ) для діоксиноподібних та недіоксиноподібних ПХБ знаходиться в межах 3.1-8.1 нг/л та 4.9-7.5 нг/л, відповідно (табл. 5.3). Лінійність методу для ПХБ була досліджена в межах від 5 до 5000 нг/л. Отримані градуювальні залежності характеризувалися коефіцієнтами кореляції (r) в межах 0.994-0.997. Показники повторюваності, отримані з шести повторних тестувань зразку води з додаванням 100 пг/л ПХБ, коливалися від 5.6% до 9.4% для діоксиноподібних ПХБ та від 7.5% до 11.8% для недіоксиноподібних ПХБ.

Таблиця 5.3

Аналітичні показники методу визначення ПХБ для сполуки **15**

Конгенер	Межа кількісного визначення LOQ (пг/л)	Лінійний діапазон (пг/л)	Повторюваність (RSD, n = 6, 100 пг/л) (%)	Коефіцієнт вилучення $R_{середнє}$ (%)
Діоксиноподібні ПХБ				
PCB77	3.8	5-5000	8.3	74.2±3.1
PCB81	6.9	10-5000	5.6	81.1±2.4
PCB126	5.7	10-5000	7.2	62.5±0.8
PCB169	3.3	5-5000	6.4	72.0±1.7
PCB105	3.1	5-5000	5.8	82.7±1.2
PCB114	6.1	10-5000	8.2	61.6±2.6
PCB118	3.6	5-5000	7.2	74.0±1.4
PCB123	3.4	5-5000	9.4	69.1±0.9
PCB156	6.1	10-5000	8.6	62.5±2.3
PCB157	7.0	10-5000	7.9	66.2±1.7
PCB167	8.1	10-5000	7.3	64.8±0.8
PCB189	7.6	10-5000	8.6	61.8±1.4
Недіоксиноподібні ПХБ				
PCB28	4.9	10-5000	7.5	64.1±0.9
PCB52	7.5	10-5000	8.1	64.5±1.7
PCB101	5.2	10-5000	9.0	57.8±2.0
PCB138	7.2	10-5000	8.7	53.8±2.6
PCB153	7.5	10-5000	11.8	59.6±1.6
PCB180	5.0	10-5000	9.4	54.4±2.4

Проби природних поверхневих вод (зразок 1-3, розділ. 2.4) було проаналізовано з використанням розробленої методики пробопідготовки та методу рідинно-рідинної екстракції з використанням органічних розчинників згідно [109, 110] (табл. 5.4).

В обох випадках для розрахунку використовували метод ізотопного розведення, для чого стандартний розчин $^{13}C_{12}$-мічених аналітів додавали до зразків перед проведенням випробувань. Даний підхід дозволяє нівелювати втрати аналітів та вплив матриці, оскільки фізико-хімічні властивості аналітів та внутрішніх стандартів ідентичні.

Таблиця 5.4

Визначення діоксинів та діоксиноподібних сполук у зразках природних поверхневих вод із застосуванням сполуки **15** як ТФЕ сорбенту

Конгенер	Зразок 1 $C_{сер}\pm\Delta_C$ (95%; m-1=4)		Зразок 2 $C_{сер}\pm\Delta_C$ (95%; m-1=4)		Зразок 3 $C_{сер}\pm\Delta_C$ (95%; m-1=4)	
	рідинна екстракція	ТФЕ	рідинна екстракція	ТФЕ	рідинна екстракція	ТФЕ
2378-TCDD	ND*	ND	ND	ND	ND	ND
12378-PeCDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND
123478-HxCDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND
123678-HxCDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND
123789-HxCDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1234678-HpCDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND
OCDD	26.4±1.7	28.0±2.4	ND	ND	37.5±2.0	38.4±2.9
2378-TCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND
12378-PeCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND
23478-PeCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND
123478-HxCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND
123678-HxCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND
234678-HxCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND
123789-HxCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1234678-HpCDF	ND	ND	ND	ND	8.6±1.8	8.1±2.8
1234789-HpCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND
OCDF	ND	ND	ND	ND	20.7±1.3	19.4±2.1
PCB77	6.7±0.6	5.9±0.4	5.3±0.6	4.7±0.5	7.9±1.4	7.3±0.9
PCB81	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB126	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB169	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB105	9.7±1.8	9.4±1.3	8.4±1.5	7.7±2.1	12.6±2.4	13.2±1.9
PCB114	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB118	22.8±1.5	23.4±3.6	19.1±2.4	18.5±4.7	32.4±4.1	31.2±3.6
PCB123	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB156	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB157	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB167	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB189	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Сумарний вміст ПХДД/ДФ та ПХБ, пг/л	65.6±8.3	66.7±9.5	32.8±6.4	30.9±5.2	119.7 ±12.5	118.1 ±9.7

* ND – не знайдено (менше межі детектування)

Результати показали незначне забруднення зразків 1 та 3 октадіоксином. У зразку 3 також були виявлені 1234678-HpCDF та OCDF. В усіх зразках виявлені діоксиноподібні PCB77, PCB105, PCB118, найбільш розповсюджені серед даного класу контамінантів, що свідчить про незначний ступінь забруднення, пов'язаний зі спалюванням деревини та вугілля [130]. Сумарна концентрація ПХДД/ДФ та діоксиноподібних ПХБ, виражена в одиницях WHO-TEQ 2005, становила 0.009, 0.001, 0.105 пг-TEQ WHO/л для зразків 1, 2 та 3, відповідно. Всі дані, отримані за двома методами дослідження, добре узгоджуються між собою.

Правильність методики аналізу можна оцінити методом «введено-знайдено» шляхом аналізування реальних проб двома незалежними методами. Було проаналізовано пробу 1 з додаванням аналітів двома методами (табл. 5.5).

З метою порівняння двох методів застосовували статистичний критерій *F*-розподілу Фішера, який дозволяє порівнювати величини вибіркових дисперсій двох рядів даних, та *t*-критерій Стьюдента для перевірки збіжності середніх значень. Критерій $F_{екс}$ розраховували за рівнянням: $F_{екс}=\frac{S^2_{max}}{S^2_{min}}$. Розрахований *F*-критерій для кожного аналіту за експериментальними даними ($F_{екс}$, табл. 5.5) порівнювали з табличним значенням $F_{табл} = 6.39$ (число ступенів свободи 4, рівень значущості α=0.05%). Оскільки $F_{екс} < F_{табл}$, можна зробити висновок, що розбіжність між дисперсіями для двох рядів даних є статистично незначущою з ймовірністю 95%.

Для порівняння середніх значень виборок використовували *t*-критерий Стьюдента, розрахований за формулою: $t_{екс}= \frac{|\bar{x}_1-\bar{x}_2|}{S_0}$.

Об'єднане стандартне відхилення дорівнює $S_0= \sqrt{\frac{S_1^2}{N_1}+\frac{S_2^2}{N_2}}$, де $\bar{x}_1$ та $\bar{x}_2$ – середні арифметичні двох вибірок, S_1 та S_2 – стандартне відхилення, а N_1, N_2 – розміри вибірок.

Таблиця 5.5

Визначення діоксинів та діоксиноподібних сполук у зразку 1 з доданим вмістом конгенерів із застосуванням як сорбенту сполуки **15**

Конгенер	Початкове значення	Добавка «введено», пг/л	Зразок 1 з додаванням стандартів «знайдено» $C_{сер}\pm\Delta_C$ (95%; m-1=4)				$F_{екс}$	$t_{екс}$
			рідинна екстракція	S_r,%	ТФЕ	S_r,%		
2378-TCDD	0	100	98.8±2.7	2.2	97.1±1.8	1.5	2.17	1.45
12378-PeCDD	0		101.1±3.0	2.4	102.3±3.9	3.1	1.65	0.67
123478-HxCDD	0		97.2±3.1	2.6	101.0±2.6	2.1	1.53	2.58
123678-HxCDD	0		98.7±1.9	1.5	101.2±2.2	1.7	1.28	2.46
123789-HxCDD	0		101.5±1.4	1.1	104.4±1.9	1.5	1.74	3.33
1234678-HpCDD	0		98.7±1.7	1.4	99.6±2.0	1.6	1.36	0.95
OCDD	26.4	200	228.9±5.1	1.8	231.8±4.7	1.6	1.21	1.17
2378-TCDF	0	100	101.0±3.3	2.6	99.3±2.7	2.2	1.44	1.11
12378-PeCDF	0		98.6±4.7	3.8	100.3±5.0	4.0	1.09	0.69
23478-PeCDF	0		100.9±6.2	4.9	98.8±4.9	4.0	1.54	0.74
123478-HxCDF	0		98.7±3.4	2.8	99.7±2.9	2.3	1.40	0.62
123678-HxCDF	0		100.8±4.1	3.3	98.1±1.9	1.6	4.41	1.64
234678-HxCDF	0		102.2±3.6	2.8	101.9±2.1	1.7	2.92	0.20
123789-HxCDF	0		102.4±3.5	2.7	99.8±2.9	2.3	1.38	1.62
1234678-HpCDF	0		100.4±2.9	2.3	99.8±2.2	1.8	1.72	0.46
1234789-HpCDF	0		101.9±3.0	2.4	102.9±2.6	2.0	1.36	0.70
OCDF	0	200	200.6±6.3	2.5	199.1±5.1	2.1	1.50	0.51
PCB77	6.7	100	107.5±2.4	1.8	108.3±1.8	1.3	1.80	0.75
PCB81	0		99.7±1.2	1.0	98.1±1.4	1.1	1.41	2.44
PCB126	0		98.3±1.0	0.8	96.6±2.3	1.9	5.48	1.90
PCB169	0		99.4±3.5	2.8	101.1±3.3	2.6	1.16	0.99
PCB105	9.7		111.2±2.5	1.8	113.3±3.8	2.7	2.23	1.45
PCB114	0		98.4±4.2	3.4	102.1±3.7	2.9	1.39	0.67
PCB118	22.8		124.4±4.8	3.1	127.0±5.1	3.2	1.08	2.58
PCB123	0		101.6±6.1	4.8	97.3±5.7	4.7	1.05	2.46
PCB156	0		100.8±3.7	3.0	98.4±3.1	2.5	1.36	3.37
PCB157	0		99.1±4.0	3.2	101.7±4.2	3.3	1.05	0.95
PCB167	0		97.7±3.7	3.0	101.3±2.8	2.2	1.88	1.17
PCB189	0		98.3±4.8	3.9	97.5±3.5	2.9	1.80	1.11

Розраховані *t*-критерії ($t_{екс}$, табл. 5.5) порівнювали з табличним значенням $t_{табл}$ = 3.36 (число ступенів свободи 8, *P*=90%). Оскільки $t_{екс} < t_{табл}$, розбіжність між середніми значеннями двох виборок є статистично незначущою з вірогідністю 90%. Аналіз отриманих даних вказує на задовільну збіжність результатів, які одержані із застосуванням розробленої методики та стандартного методу пробопідготовки.

Таким чином, встановлено, що розроблена методичка підготовки проб MOF-177 (**15**) може бути рекомендована для застосування як ТФЕ сорбенту у газохроматографічному визначенні не лише ПХБ, а й поліхлорованих дибензодіоксинів та дибензофуранів із модельних водних розчинів та реальних проб природних вод.

5.2. Порівняння аналітичної ефективності нових гібридних органо-неорганічних ансамблів як ТФЕ сорбентів при визначенні поліхлорованих біфенілів, дибензо-*п*-діоксинів та дибензофуранів у пробах води методом ГХ-ВРМС

При тестуванні синтезованих координаційних сполук **5**, **11**, **14** як ТФЕ сорбентів для концентрування поліхлорованих діоксинів та дибензофуранів у водних розчинах встановлено, що межі кількісного визначення методу складають 5.3-36.2, 3.6-17.3, 2.3-12.1 пг/л для сполук **5**, **11**, **14**, відповідно (табл. 5.6). Таким чином, LOQ у випадку використання сорбентів **5** та **11**, вищі за аналогічні дані для MOF **15** (табл. 5.2), в той час як у випадку **14** відповідні значення на одному рівні або дещо нижчі. Тобто, метод визначення ПХДД/Ф є менш чутливим при використанні сорбентів **5** та **11**, порівняно з координаційними полімерами **15** та **14**.

Коефіцієнти вилучення (рекавері), визначені методом «введено-знайдено» на модельних розчинах з додаванням стандартів аналітів, складають 25.5-33.3%, 40.1-51.0%, 62.7-84.0% для **5**, **11**, **14**, відповідно. Коефіцієнти вилучення ПХДД/Ф порівняно з комплексом **5** для сполук **11** та **14** вище в 1.3-1.9 та 2.2-3.0

рази, відповідно. Коефіцієнт вилучення для координаційного полімеру **14** вищий за **15** на 1.3-4.9%.

Таблиця 5.6

Аналітичні показники методу визначення діоксинів та дибензофуранів для сорбентів **5**, **11**, **14**

Конгенер	Межа кількісного визначення LOQ (пг/л)			Коефіцієнт вилучення $R_{середнє}$ (%) (n=5)		
	5	**11**	**14**	**5**	**11**	**14**
2378-TCDD	5.3	3.7	2.3	31.0±0.9	40.1±1.0	76.4±1.2
12378-PeCDD	7.8	4.8	3.3	31.0±0.6	44.1±0.7	71.3±0.9
123478-HxCDD	9.6	5.0	4.5	30.3±1.4	49.4±1.8	68.7±1.1
123678-HxCDD	10.2	5.8	4.5	27.2±1.4	40.4±2.1	66.8±1.9
123789-HxCDD	7.3	3.6	3.0	27.1±1.2	44.3±1.8	70.4±1.1
1234678-HpCDD	5.8	3.0	3.0	27.8±1.5	44.5±1.5	73.1±1.8
OCDD	33.2	14.6	12.1	26.8±2.4	48.1±2.3	65.7±2.0
2378-TCDF	7.8	4.8	3.0	33.3±0.7	47.4±1.0	88.1±0.9
12378-PeCDF	9.1	4.7	3.5	30.1±1.1	49.4±1.4	75.1±1.8
23478-PeCDF	9.0	5.6	3.8	33.3±1.4	47.2±2.1	78.4±1.2
123478-HxCDF	16.3	7.5	7.0	27.7±2.6	48.6±1.9	70.9±3.2
123678-HxCDF	14.6	7.7	7.5	28.7±1.9	45.4±1.7	68.7±2.9
234678-HxCDF	11.4	6.4	5.1	32.7±0.6	50.9±1.1	73.4±1.4
123789-HxCDF	11.5	6.0	5.1	28.9±0.8	46.3±1.7	82.5±1.2
1234678-HpCDF	11.2	5.5	5.8	28.2±1.0	47.2±1.6	84.0±1.2
1234789-HpCDF	17.6	5.9	6.0	29.5±0.9	51.0±1.3	80.1±0.9
OCDF	36.2	17.3	12.0	25.5±0.7	48.7±1.7	62.7±1.1

Аналогічні тенденції для значень LOQ та коефіцієнтів вилучення для сполук **5**, **11**, **14** спостерігалися при визначенні ПХБ. Межі кількісного визначення ПХБ 6.9-19.2 та 4.1-12.3 пг/л (табл. 5.7) для **5** та **11**, відповідно, вище порівнянно з **14** (2.7-7.5 пг/л) та **15** (3.1-8.1 пг/л, табл. 5.3). Коефіцієнти вилучення ПХБ для сполуки **11** вище у 1.4-1.6 рази за комплекс **5**, а для полімеру **14**, в свою чергу, у 1.4-2.0 рази вище за **11** та для більшості аналітів вище за **15** на 1.2-10.2%.

Таблиця 5.7.

Аналітичні показники методу визначення діоксиноподібних та недіоксиноподібних ПХБ для сорбентів **5**, **11**, **14**

Конгенер	Межа кількісного визначення LOQ (пг/л)			Коефіцієнт вилучення $R_{середнє}$ (%) (n=5)		
	5	**11**	**14**	**5**	**11**	**14**
Діоксиноподібні ПХБ						
PCB77	9.9	6.0	3.5	31.7±1.2	43.2±0.4	78.1±0.9
PCB81	19.2	12.3	5.4	31.7±0.8	44.0±1.8	85.5±0.7
PCB126	9.5	7.7	4.5	28.0±0.6	44.6±1.1	65.8±1.1
PCB169	8.4	4.5	3.0	27.4±1.0	42.2±0.9	74.2±0.8
PCB105	6.9	4.1	2.7	29.4±1.1	42.6±1.4	85.9±0.9
PCB114	14.0	8.2	5.5	30.1±0.9	44.3±1.0	67.9±1.4
PCB118	8.7	5.0	3.2	29.7±0.6	44.6±0.9	78.4±1.6
PCB123	8.2	4.7	3.0	29.2±0.8	43.6±0.4	71.9±2.1
PCB156	13.1	7.6	5.5	27.8±1.0	41.0±0.9	65.4±1.8
PCB157	15.1	9.0	6.5	28.1±1.4	40.1±1.0	70.2±0.7
PCB167	19.0	11.1	7.5	27.9±1.3	40.7±1.1	65.1±1.2
PCB189	15.8	8.8	6.8	26.9±0.9	40.4±1.5	60.8±1.3
Недіоксиноподібні ПХБ						
PCB28	9.7	6.1	4.1	38.4±1.4	46.2±1.0	60.2±0.6
PCB52	16.5	9.4	6.3	35.7±0.9	45.3±1.1	65.7±1.1
PCB101	12.8	7.4	4.8	30.9±1.8	46.4±0.9	67.8±0.9
PCB138	15.7	9.2	6.5	28.2±2.0	41.0±0.7	56.9±1.3
PCB153	17.8	10.2	7.0	28.3±1.6	42.0±0.5	64.0±1.0
PCB180	10.5	5.7	3.5	26.5±1.4	40.3±0.8	62.8±0.7

Повторюваність методу (RSD) для ПХДД/Ф з використанням досліджуваних сорбентів (табл. 5.8) складає 3.5 - 11.9% (середнє значення 6.6%), 2.8 - 8.5% (середнє значення 5.8%), 2.2% до 9.4% (середнє значення 4.8%) для сполук **5**, **11**, **14**, відповідно. Аналогічна закономірність зберігається і для поліхлорованих біфенілів. Середні значення RSD складають 8.9% (діапазон від 6.4% до 10.5%) для сорбенту **5**, 7.5% (діапазон від 5.7% до 9.9%) для **11**, 6.0% (діапазон від 3.4% до 9.0%) для **14**.

Найбільший розкид даних (найгірша повторюваність) зафіксований для окта-хлорованих сполук (OCDD та OCDF) для сполуки **5**, з RSD вище 11%. Для більш

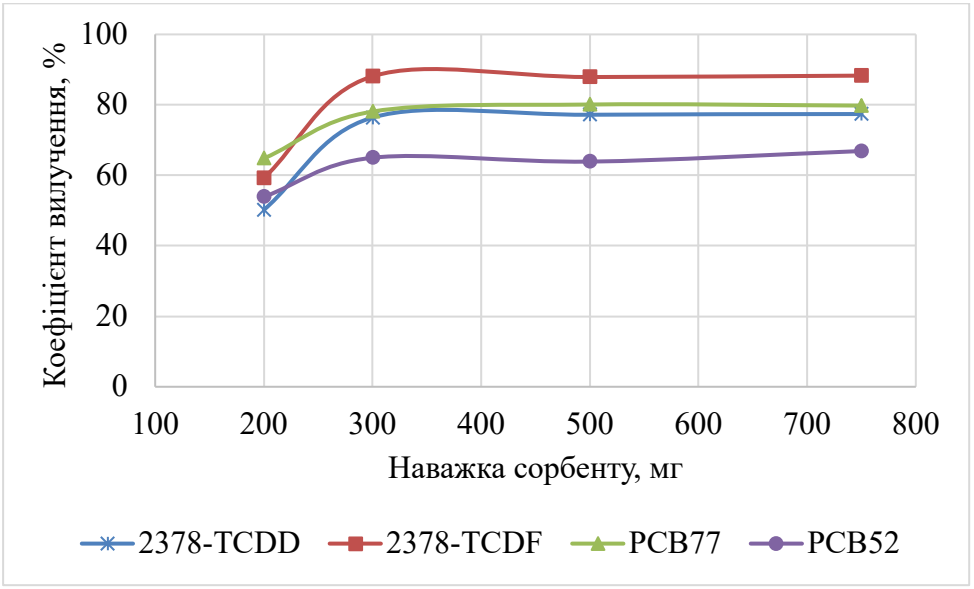
легких конгенерів (наприклад, 2,3,7,8-TCDD) повторюваність висока та стабільна у всіх трьох випадках (3.5% для **5**, 3.1% для **11**, 2.6% для **14**).

Таблиця 5.8

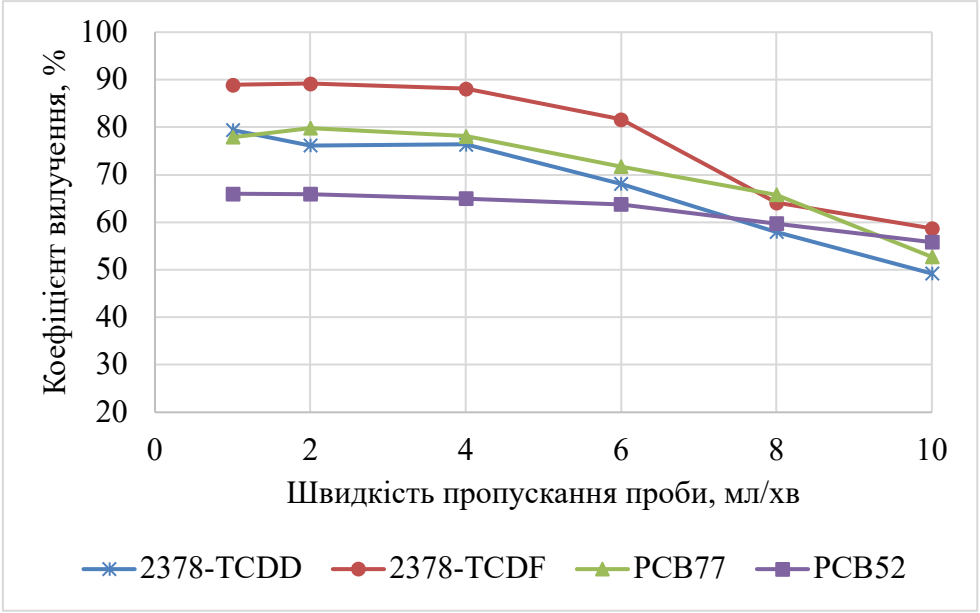
Повторюваність методу для сорбентів **5**, **11**, **14**

Конгенер	Повторюваність (RSD, n = 6, 500 пг/л) (%)			Конгенер	Повторюваність (RSD, n = 6, 100 пг/л) (%)		
	5	**11**	**14**		**5**	**11**	**14**
2378-TCDD	3.5	3.1	2.6	PCB77	10.5	8.8	7.1
12378-PeCDD	3.7	3.5	2.9	PCB81	9.1	5.7	4.8
123478-HxCDD	4.0	4.7	3.1	PCB126	9.2	8.2	7.7
123678-HxCDD	4.8	4.0	3.2	PCB169	7.2	8.5	4.1
123789-HxCDD	5.2	4.4	3.8	PCB105	6.4	6.1	4.0
1234678-HpCDD	4.8	5.9	4.1	PCB114	9.7	6.8	5.2
OCDD	11.4	8.5	8.3	PCB118	8.5	7.0	3.4
2378-TCDF	6.7	5.4	4.2	PCB123	10.2	6.2	7.4
12378-PeCDF	4.9	2.8	2.2	PCB156	9.2	6.7	5.1
23478-PeCDF	7.6	4.6	4.1	PCB157	8.0	7.6	8.2
123478-HxCDF	8.1	7.5	4.7	PCB167	7.9	5.8	6.4
123678-HxCDF	7.5	6.2	5.4	PCB189	9.7	8.4	6.8
234678-HxCDF	6.2	7.4	5.1	PCB28	7.8	7.1	6.6
123789-HxCDF	7.3	6.1	5.0	PCB52	8.2	7.9	7.0
1234678-HpCDF	8.3	6.0	6.7	PCB101	9.4	7.8	5.6
1234789-HpCDF	6.5	6.7	5.3	PCB138	9.1	5.8	6.2
OCDF	11.9	8.5	9.4	PCB153	10.3	9.9	8.2
				PCB180	9.7	7.8	9.0

Таким чином, спостерігається чітка тенденція до покращення повторюваності (зниження показника RSD, %) при переході від сполуки **5** до сполуки **14** як для більшості діоксинів/фуранів, так і ПХБ. Отже, підготовка проби із застосуванням координаційного полімеру **14** забезпечує найменший випадковий розкид результатів для переважної більшості досліджуваних аналітів. На прикладі найбільш ефективного сорбенту – координаційного полімеру **14** було проведено дослідження умов екстракції ПХДД/Ф та ПХБ, таких як наважка сорбенту та швидкість пропускання проби, на ефективність методики (рис. 5.2).



а)

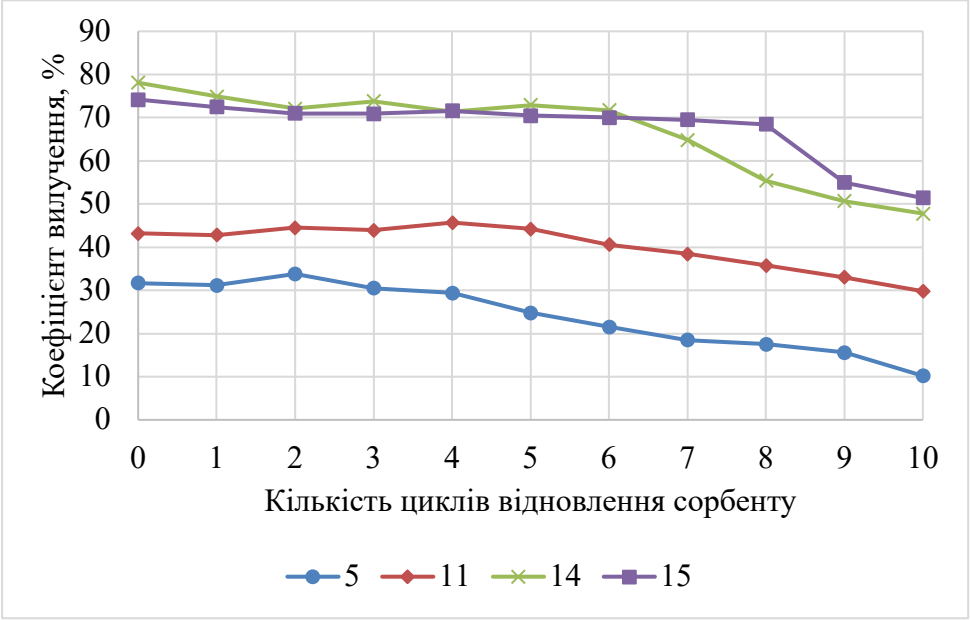


б)

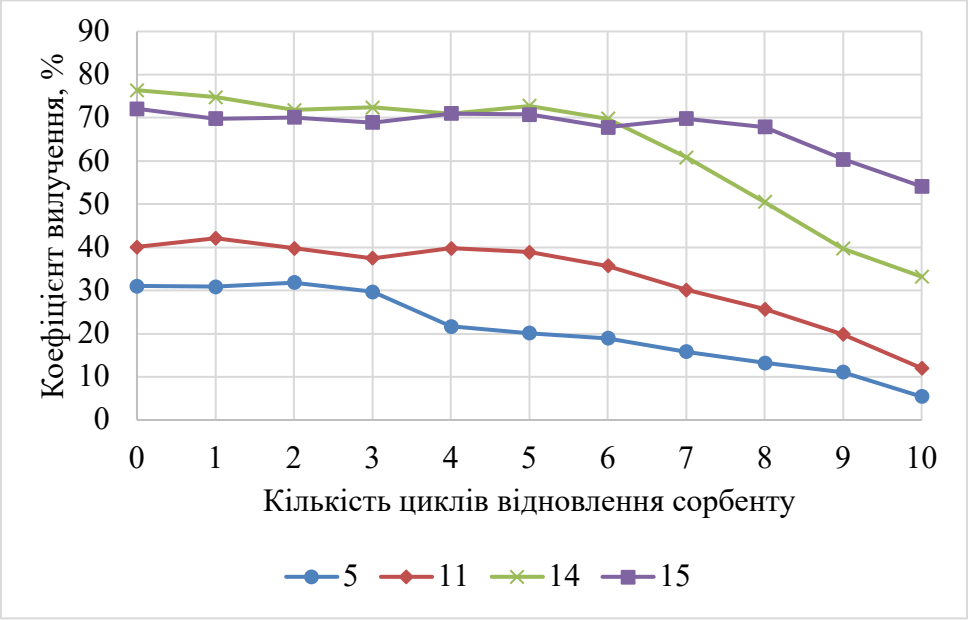
Рис. 5.2. Оптимізація умов екстракції для ТФЕ сорбенту **14**: а – кількість сорбенту; б – швидкість прокапування проби

Кількість сорбенту досліджували в межах 200–750 мг. У випадку наважки сорбенту 200 мг коефіцієнти повернення усіх досліджуваних сполук нижчі, тоді як для наважок 300, 500 та 750 мг вони практично незмінні. Швидкість пропускання проби варіювали в межах 1-10 мл/хв, регулюючи краном потік проби на виході з ТФЕ-картриджу і вимірюючи об'єм рідини, що пройшла через картридж за 1 хв, градуйованим циліндром. Оптимальною швидкістю є 1-4 мл/хв, що забезпечує час, необхідний для дифузії та сорбції аналітів.

Однією з вагомих переваг використання координаційних полімерів як сорбентів є їх стабільність та можливість регенерування без втрати корисних властивостей. Здатність координаційних сполук **5**, **11**, **14**, **15** зберігати свою ефективність щодо концентрування ПХДД/Ф та ПХБ була досліджена протягом 10 циклів регенерування (рис. 5.3). Відновлення сорбенту проводили після змивання аналітів та промивання метанолом і водою шляхом просушування при температурі 115 °С протягом 6 годин.



а)



б)

Рис. 5.3. Вплив регенерації сорбенту на коефіцієнт вилучення ПХБ77 (а) та тетрахлордибензо-*n*-діоксину (б)

Таблиця 5.9

Визначення діоксинів та діоксиноподібних сполук у зразках природних поверхневих вод

Конгенер	Зразок 1 $C_{сер}\pm\Delta_C$ (95%; m-1=4)		Зразок 2 $C_{сер}\pm\Delta_C$ (95%; m-1=4)		Зразок 3 $C_{сер}\pm\Delta_C$ (95%; m-1=4)	
	11	**14**	**11**	**14**	**11**	**14**
2378-TCDD	ND*	ND	ND	ND	ND	ND
12378-PeCDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND
123478-HxCDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND
123678-HxCDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND
123789-HxCDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1234678-HpCDD	ND	ND	ND	ND	ND	ND
OCDD	24.5±1.2	25.7±1.8	ND	ND	36.4±1.9	35.4±2.2
2378-TCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND
12378-PeCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND
23478-PeCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND
123478-HxCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND
123678-HxCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND
234678-HxCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND
123789-HxCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1234678-HpCDF	ND	ND	ND	ND	7.9±1.4	8.4±2.1
1234789-HpCDF	ND	ND	ND	ND	ND	ND
OCDF	ND	ND	ND	ND	22.0±1.2	21.4±1.8
PCB77	7.1±0.5	6.2±0.7	6.1±1.8	5.5±1.6	8.4±1.2	7.5±1.5
PCB81	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB126	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB169	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB105	10.1±1.3	9.8±1.1	8.1±1.5	7.9±1.0	12.8±1.8	12.6±1.7
PCB114	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB118	22.6±1.1	22.9±2.2	19.4±2.0	19.5±1.9	31.8±2.3	32.5±2.3
PCB123	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB156	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB157	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB167	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB189	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Сумарний вміст ПХДД/ДФ та ПХБ, пг/л	64.3±3.6	64.6±4.2	33.6±5.1	32.9±4.3	119.3 ±10.2	117.8 ±8.4

* ND – не знайдено (менше межі детектування)

Встановлено, що сорбент **5** не втрачає своїх властивостей протягом 3-4 циклів, сполука **11** – до 5-ти циклів. Координаційні полімери **14** та **15** зберігають здатність вилучати ПХДД/Ф та ПХБ на початковому рівні до 6 та 8 циклів, відповідно.

Сорбенти **11** та **14** були протестовані для визначення ПХДД/Ф та ПХБ в зразках природних вод (табл. 5.9). Сполуку **5** не тестували, оскільки вміст OCDD в зразку №1, 1234678-HpCDF і OCDF в зразку №3 та PCB77 в зразках №1-3 нижче межі кількісного визначення методу.

Результати аналізу зразків природних поверхневих вод, які були отримані з використанням двох сорбентів **11** та **14**, демонструють задовільну сходимість між собою, та результатами, наведеними в розділі 5.1 для металоорганічного каркасу **15**. Робастність методу визначення із застосуванням розробленої методики пробопідготовки, в тому числі незалежність від коефіцієнту повернення аналітів в зазначених межах, забезпечує використання ізотопного розведення із використанням $^{13}C_{12}$-мічених стандартів аналітів, дозволяє нівелювати втрати аналітів.

Висновки до розділу 5

1. Розроблено методику підготовки проб води для визначення поліхлордибензо-*n*-діоксинів (ПХДД), поліхлорованих дибензофуранів (ПХДФ), діоксиноподібних та недіоксиноподібних поліхлорованих біфенілів (ПХБ) методом газової хроматографії з мас-спектрометрією високої роздільної здатності (ГХ-ВРМС) шляхом твердофазної екстракції із застосуванням нових сорбентів – гібридних органо-неорганічних ансамблів на основі координаційних сполук p- та d-металів. Проведено оптимізацію умов екстракції та детекції. Показано, що перевагами запропонованої методики твердофазної екстракції порівняно з традиційним методом рідинно-рідинної екстракції є відсутність токсичних органічних розчинників для екстракції, зменшення об’єму проби води

для аналізу завдяки концентруванню на картриджах та можливість автоматизації процесу підготовки зразків за допомогою процедури ТФЕ.

2. Показана аналітична ефективність олігомерного комплексу Ge(IV)-Zn з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою та 1,10-фенантроліном, координаційних полімерів MOF-177, Sn(IV)-Co(II) з ксиларовою кислотою, Ni(II) з 2-(4-бромфенокси)ацетогідразидом як ТФЕ сорбентів при хромато-мас-спектрометричному визначенні поліхлорованих дибензо-*п*-діоксинів, дибензофуранів та біфенілів.

3. Найбільш чутливим метод кількісного визначення ПХДД, ПХДФ та ПХБ із застосуванням запропонованої методики пробопідготовки води виявився при використанні координаційного полімеру Ni(II) з 2-(4-бромфенокси)ацетогідразидом (LOQ 2.3-12.1 пг/л для ПХДД/Ф; 2.7-7.5 пг/л для ПХБ) та MOF-177 (LOQ 2.5-18.8 пг/л для ПХДД/Ф; 3.1-8.1 пг/л для ПХБ). При цьому коефіцієнт вилучення для вказаного координаційного полімеру вищий за MOF-177 на 1.3-4.9% для ПХДД/Ф та 1.2-10.2% для ПХБ. Крім того, використання синтезованого комплексу Ni(II) з 2-(4-бромфенокси)ацетогідразидом забезпечує найкращу повторюваність методу (RSD) для переважної більшості досліджуваних аналітів.

4. На прикладі синтезованих координаційних сполук різного складу та будови показано, що висока чутливість методу визначення досягається завдяки селективній взаємодії між супрамолекулярними сполуками та поліхлорованими дибензо-*п*-діоксинами, дибензофуранами та біфенілами за рахунок π-π-стекінгу, водневих зв'язків та множинних невалентних взаємодій. Встановлено, що досліджувані сорбенти підлягають повторному використанню після регенерації від 5 до 8 циклів.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В роботі розроблено загальний метод конструювання гібридних органо-неорганічних ансамблів на основі нових координаційних сполук Ge(IV), Sn(IV) та 3d-металів з 1-гідроксиетан-1,1-дифосфоновою кислотою та 1,10-фенантроліном/2,2′-біпіридином, ксиларовою кислотою, 2-(4-бромфенокси)ацетогідразидом, встановлено умови їх формування, особливості структурної організації та морфології поверхні, а також функціональні властивості, що визначають напрями їх практичного застосування як ефекторів ферментів та сорбентів.

1. Реалізовано теоретично-експериментальний підхід, що дозволяє уникнути конкуренції Ge(IV) – 3d-метал при комплексоутворенні та поєднати їх у складі супрамолекулярних катіон-аніонних кластерів, що містять гексаядерний 1-гідроксиетан-1,1-дифосфонатогерманатний аніон та фенантролінові або біпіридинові катіони 3d-металу, геометрія координаційного поліедру та склад лігандного оточення якого змінюється в залежності від металу (Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn), що обумовлює варіативність структурної організації гетерометалічних систем.

2. Показано, що формування різноманітних типів супрамолекулярних каркасних структур синтезованих комплексів забезпечується застосуванням лігандів-хелантів, стереохімічна архітектура та гнучкість яких сприяють відповідній самоорганізації з іонами Ge(IV), Sn(IV) та 3d-металів, в яку включаються місткові оксо-, гідроксо- та хлоридні аніони-лінкери. Полідентатні органічні ліганди координуються бідентатно до перехідного металу (2-(4-бромфенокси)ацетогідразид), або виконують роль містка, зв’язуючи однакові (1-гідроксиетан-1,1-дифосфонова кислота) чи різні метали (ксиларова кислота).

3. Встановлено, що ключову роль у стабілізації гібридних органо-неорганічних ансамблів на основі синтезованих координаційних сполук в твердому стані відіграють чисельні невалентні взаємодії: електростатичні, π-π-стекінгові та водневі. Це сприяє утворенню каркасних структур з розвиненою ієрархічною морфологією, для яких характерні достатньо висока термічна

стабільність та формування пористих мікроструктур зі значною питомою поверхнею, що визначає функціональні властивості синтезованих сполук.

4. Доведено, що гетерометалічні комплекси Ge(IV) – 3d-металів можуть виступати ефекторами ферментативних процесів, а характер їхнього впливу визначається сукупною дією складових комплексів, природи центрального атому металу, лігандного оточення та структури аніонного фрагменту. Показано, що навіть зміни у складі комплексу (заміна металу або гетероциклічного ліганду) можуть призводити до переходу від інгібування до активації ферментів. Встановлено, що дія комплексів є селективною щодо типу ферменту та залежить від концентрації сполук і часу експозиції, що свідчить про складний механізм їх взаємодії з ензимами.

5. Розроблено та запропоновано методику підготовки проб води твердофазною екстракцією із застосуванням як сорбентів синтезованих гібридних органо-неорганічних ансамблів на основі координаційних сполук p- та d-металів для визначення поліхлордибензо-*n*-діоксинів, поліхлорованих дибензофуранів, діоксиноподібних та недіоксиноподібних поліхлорованих біфенілів методом газової хроматографії з мас-спектрометрією високої роздільної здатності. Відзначено найбільшу аналітичну ефективність координаційного полімеру Ni(II) з 2-(4-бромфенокси)ацетогідразидом. Показано, що підвищена чутливість хромато-мас-спектрометричного визначення вказаних стійких високотоксичних органічних забруднювачів досягається завдяки селективним міжмолекулярним взаємодіям ароматичних фрагментів молекул сорбентів і аналітів, зокрема π–π-стекінгу та водневим зв’язкам.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Samanidou, V. F.; Deliyanni, E. A. Metal Organic Frameworks: Synthesis and Application. *Molecules* **2020**, *25*(4), 960. https://doi.org/10.3390/molecules25040960
2. Yaghi, O. M.; Jernigan, R.; Li, H.; Davis, C. E.; Groy, T. L. Construction of a new open-framework solid from 1,3,5-cyclohexanetricarboxylate and zinc(II) building blocks. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1997**, (14), 2383–2384. https://doi.org/10.1039/a702287e
3. Yaghi, O. M.; Li, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*(41), 10401–10402. https://doi.org/10.1021/ja00146a033
4. Zeggai, F. Z.; Ait-Touchente, Z.; Bachari, K.; Elaissari, A. Investigation of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Synthesis, Properties, and Applications - An In-Depth Review. *Chemical Physics Impact* **2025**, 100864. https://doi.org/10.1016/j.chphi.2025.100864
5. Wen, X.; Lin, L.; Li, S. Current Trends in MOF (Metal-Organic Framework) and Metal X-ides. *International Journal of Molecular Sciences* **2023**, *24*(13), 11188. https://doi.org/10.3390/ijms241311188
6. Hu, M.-L.; Masoomi, M. Y.; Morsali, A. Template strategies with MOFs. *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, *387*, 415–435. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.021
7. Gatou, M.-A.; Vagena, I.-A.; Lagopati, N.; Pippa, N.; Gazouli, M.; Pavlatou, E. A. Functional MOF-Based Materials for Environmental and Biomedical Applications: A Critical Review. *Nanomaterials* **2023**, *13*(15), 2224. https://doi.org/10.3390/nano13152224
8. Chen, X.-Y.; Zhao, B.; Shi, W.; Xia, J.; Cheng, P.; Liao, D.-Z.; Yan, S.-P.; Jiang, Z.-H. Microporous Metal−Organic Frameworks Built on a Ln_3Cluster as a Six-Connecting Node. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*(11), 2866–2874. https://doi.org/10.1021/cm050526o

9. Wu, J.-Y.; Chao, T.-C.; Zhong, M.-S. Influence of Counteranions on the Structural Modulation of Silver–Di(3-pyridylmethyl)amine Coordination Polymers. *Crystal Growth & Design* **2013**, *13*(7), 2953–2964. https://doi.org/10.1021/cg400363e

10. Qiu, S.; Zhu, G. Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal–organic frameworks with multifunctional properties. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*(23-24), 2891–2911. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.07.020

11. Serre, C.; Millange, F.; Thouvenot, C.; Noguès, M.; Marsolier, G.; Louër, D.; Férey, G. Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or $Cr^{III}(OH)\cdot\{O_2C{-}C_6H_4{-}CO_2\}\cdot\{HO_2C{-}C_6H_4{-}CO_2H\}_x\cdot H_2O_y$. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*(45), 13519–13526. https://doi.org/10.1021/ja0276974

12. Zhang, Y.; Bo, X.; Nsabimana, A.; Han, C.; Li, M.; Guo, L. Electrocatalytically active cobalt-based metal–organic framework with incorporated macroporous carbon composite for electrochemical applications. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3*(2), 732–738. https://doi.org/10.1039/C4TA04411H

13. Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastré, J. Metal–organic frameworks–prospective industrial applications. *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*(7), 626–636. https://doi.org/10.1039/B511962F

14. Campagnol, N.; Souza, E. R.; De Vos, D. E.; Binnemans, K.; Fransaer, J. Luminescent terbium–containing metal–organic framework films: new approaches for the electrochemical synthesis and application as detectors for explosives. *Chemical Communications* **2014**, *50*(83), 12545–12547. https://doi.org/10.1039/C4CC05742B

15. Pichon, A.; Lazuen-Garay, A.; James, S. L. Solvent-free synthesis of a microporous metal–organic framework. *CrystEngComm* **2006**, *8*(3), 211. https://doi.org/10.1039/B513750K

16. James, S. L.; Adams, C. J.; Bolm, C.; Braga, D.; Collier, P.; Friščić, T.; Grepioni, F.; Harris, K. D. M.; Hyett, G.; Jones, W.; Krebs, A.; Mack, J.; Maini, L.; Orpen, A. G.; Parkin, I. P.; Shearouse, W. C.; Steed, J. W.; Waddell, D. C. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*(1), 413–447. https://doi.org/10.1039/C1CS15171A

17. Masoomi, M. Y.; Morsali, A.; Junk, P. C. Rapid mechanochemical synthesis of two new Cd(II)-based metal–organic frameworks with high removal efficiency of Congo red. *CrystEngComm* **2015**, *17*(3), 686–692. https://doi.org/10.1039/C4CE01783H

18. Ni, Z.; Masel, R. I. Rapid Production of Metal−Organic Frameworks via Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*(38), 12394–12395. https://doi.org/10.1021/ja0635231

19. Sabouni, R.; Kazemian, H.; Rohani, S. Microwave Synthesis of the CPM-5 Metal Organic Framework. *Chemical Engineering & Technology* **2012**, *35*(6), 1085–1092. https://doi.org/10.1002/ceat.201100626

20. Haque, E.; Khan, N.; Park, J.; Jhung, S. H. Synthesis of a Metal-Organic Framework Material, Iron Terephthalate, by Ultrasound, Microwave, and Conventional Electric Heating: A Kinetic Study. *Chemistry - A European Journal* **2009**, *16*(3), 1046–1052. https://doi.org/10.1002/chem.200902382

21. Son, W.-J.; Kim, J.; Kim, J.; Ahn, W.-S. Sonochemical synthesis of MOF-5. *Chemical Communications* **2008**, (47), 6336. https://doi.org/10.1039/B814740J

22. Friščić, T.; Fábián, L. Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquid-assisted grinding (LAG). *CrystEngComm* **2009**, *11*(5), 743. https://doi.org/10.1039/B822934C

23. Friščić, T.; Reid, D.; Halasz, I.; Stein, R.; Dinnebier, R.; Duer, M. Ion- and Liquid-Assisted Grinding: Improved Mechanochemical Synthesis of Metal-Organic Frameworks Reveals Salt Inclusion and Anion Templating.

Angewandte Chemie International Edition **2009**, *49*(4), 712–715. https://doi.org/10.1002/anie.200906583

24. Han, Z.; Yang, Y.; Rushlow, J.; Huo, J.; Liu, Z.; Hsu, Y.-C.; Yin, R.; Wang, M.; Liang, R.; Wang, K.-Y.; Zhou, H.-C. Development of the design and synthesis of metal–organic frameworks (MOFs) – from large scale attempts, functional oriented modifications, to artificial intelligence (AI) predictions. *Chemical Society Reviews* **2025**, *54*, 367–395. https://doi.org/10.1039/D4CS00432A
25. Каталог металоорганічних каркасних структур MOF Anatomy: https://mofanatomy.com
26. Gándara, F.; Medina, M. E.; Snejko, N.; Gómez-Lor, B.; Iglesias, M.; Gutiérrez-Puebla, E.; Monge, M. A. Two-Dimensional Hybrid Germanium Zeotype Formed by Selective Coordination of thetrans-1,2-Diaminocyclohexane Isomer to the Ge Atom: Heterogeneous Acid−Base Bifunctional Catalyst. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*(15), 6791–6795. https://doi.org/10.1021/ic8004097
27. Tsangarakis, C.; Azmy, A.; Tampaxis, C.; Zibouche, N.; Klontzas, E.; Tylianakis, E.; Froudakis, G. E.; Steriotis, T.; Spanopoulos, I.; Trikalitis, P. N. Water-Stable *etb*-MOFs for Methane and Carbon Dioxide Storage. *Inorganic Chemistry* **2023**, *62*(14), 5496–5504. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c04483
28. Chae, H. K.; Siberio-Pérez, D. Y.; Kim, J.; Go, Y.; Eddaoudi, M.; Matzger, A. J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. *Nature* **2004**, *427*(6974), 523–527. https://doi.org/10.1038/nature02311
29. Furukawa, H.; Go, Y. B.; Ko, N.; Park, Y. K.; Uribe-Romo, F. J.; Kim, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Isoreticular Expansion of Metal–Organic Frameworks with Triangular and Square Building Units and the Lowest Calculated Density for Porous Crystals. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*(18), 9147–9152. https://doi.org/10.1021/ic201376t

30. Jin, L.-N.; Liu, Q.; Sun, W.-Y. An introduction to synthesis and application of nanoscale metal–carboxylate coordination polymers. *CrystEngComm* **2014**, *16*(19), 3816. https://doi.org/10.1039/C3CE41962B

31. Firmino, A. D. G.; Figueira, F.; Tomé, J. P. C.; Paz, F. A. A.; Rocha, J. Metal–Organic Frameworks assembled from tetraphosphonic ligands and lanthanides. *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, *355*, 133–149. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.08.001

32. Chakraborty, D.; Ghorai, A.; Chowdhury, A.; Banerjee, S.; Bhaumik, A. A Tetradentate Phosphonate Ligand-based Ni-MOF as a Support for Designing High-performance Proton-conducting Materials. *Chemistry – An Asian Journal* **2021**, *16*(12), 1562–1569. https://doi.org/10.1002/asia.202100270

33. Zheng, T.; Tan, W.; Zheng, L.-M. Porous Metal Phosphonate Frameworks: Construction and Physical Properties. *Accounts of Chemical Research* **2024**. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.4c00337

34. Troyano, J.; Carné-Sánchez, A.; Avci, C.; Imaz, I.; Maspoch, D. Colloidal metal–organic framework particles: the pioneering case of ZIF-8. *Chemical Society Reviews* **2019**, *48*(23), 5534–5546. https://doi.org/10.1039/c9cs00472f

35. Willans, C. E.; French, S.; Anderson, K. M.; Barbour, L. J.; Gertenbach, J.-A.; Lloyd, G. O.; Dyer, R. J.; Junk, P. C.; Steed, J. W. Tripodal imidazole frameworks: Reversible vapour sorption both with and without significant structural changes. *Dalton Trans.* **2011**, *40*(3), 573–582. https://doi.org/10.1039/C0DT01011A

36. Kiteto, M.; Vidija, B.; Mecha, C. A.; Mrosso, R.; Chollom, M. N. Advances in metal–organic frameworks as adsorbents, photocatalysts and membranes: a new frontier in water purification. *Discover Water* **2024**, *4*(1). https://doi.org/10.1007/s43832-024-00119-4

37. Dai, Y.; Zhang, G.; Peng, Y.; Li, Y.; Chi, H.; Pang, H. Recent progress in 1D MOFs and their applications in energy and environmental fields. *Advances in Colloid and Interface Science* **2023**, 103022. https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.103022

38. Wang, B.; Wang, P.; Xie, L.-H.; Lin, R.-B.; Lv, J.; Li, J.-R.; Chen, B. A stable zirconium based metal-organic framework for specific recognition of representative polychlorinated dibenzo-p-dioxin molecules. *Nature Communications* **2019**, *10*(1). https://doi.org/10.1038/s41467-019-11912-4

39. Zhao, M.; Lu, Q.; Ma, Q.; Zhang, H. Two-Dimensional Metal-Organic Framework Nanosheets. *Small Methods* **2016**, *1*(1-2), 1600030. https://doi.org/10.1002/smtd.201600030

40. Wei, Y.; Zou, L.; Wang, H.; Wang, Y.; Xu, Q. Micro/Nano-Scaled Metal-Organic Frameworks and Their Derivatives for Energy Applications. *Advanced Energy Materials* **2021**, 2003970. https://doi.org/10.1002/aenm.202003970

41. Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*(42), 13850–13851. https://doi.org/10.1021/ja8057953

42. Fu, H.; Shi, C.; Nie, J.; Xie, J.; Yao, S. Lithium storage performance of Sn-MOF-derived SnO_2 nanospheres as anode material. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2022**. https://doi.org/10.1007/s10008-022-05298-5

43. Peng, Y.; Zhou, T.; Ma, J.; Bai, Y.; Cao, S.; Pang, H. Metal-organic framework (MOF) composites as promising materials for energy storage applications. *Advances in Colloid and Interface Science* **2022**, 102732. https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102732

44. Wei, H.; Zhang, H.; Song, B.; Yuan, K.; Xiao, H.; Cao, Y.; Cao, Q. Metal–Organic Framework (MOF) Derivatives as Promising Chemiresistive Gas Sensing Materials: A Review. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **2023**, *20*(5), 4388. https://doi.org/10.3390/ijerph20054388

45. Wang, K.; Ding, J.; Yang, S.; Wu, L.; Ding, Z. A mini review on the removal of aqueous metal(loid) oxyanions and uranyl ion by carrier-supported zero valent iron. *Environmental Pollutants and Bioavailability* **2025**, *37*(1), 2528708. https://doi.org/10.1080/26395940.2025.2528708

46. Kong, G.; Guo, Z.; Shen, C.; Chen, C. Preparation conditions of inorganic–organic hybrid membranes synthesized from Epoxycyclohexylethyltrimethoxysilane and 1-hydroxyethane-1, 1-diphosphonic acid. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2013**, *66*(1), 84–90. https://doi.org/10.1007/s10971-013-2970-4

47. Arali, V.; Rapala, H.; Vemagiri, C. T.; Kallakuri, M.; Supraja, A. N.; Kumar, G. L. P. Evaluation of Antimicrobial Efficacy of Etidronic Acid against Enterococcus faecalis in Primary Teeth: An In Vivo Study. *International Journal of Clinical Pediatric Dentistry* **2024**, *17*(4), 433–436. https://doi.org/10.5005/jp-journals-10005-2834

48. Reznik, L. Y.; Sathler, L.; Cardoso, M. J. B.; Albuquerque, M. G. Experimental and theoretical structural analysis of Zn(II)-1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid corrosion inhibitor films in chloride ions solution. *Materials and Corrosion* **2008**, *59*(8), 685–690. https://doi.org/10.1002/maco.200804108

49. Ma, K.-R.; Yin, J.-Z.; Hu, H.-Y.; Kan, Y.-H. Syntheses, Structures and Fluorescent Properties of Two Zn(II)-Diphosphonate Coordination Polymers. *Journal of Cluster Science* **2021**, *32*, 875–886. https://doi.org/10.1007/s10876-020-01854-z

50. Wang, W.-N.; Sun, Z.-G.; Zhu, Y.-Y.; Dong, D.-P.; Li, J.; Tong, F.; Huang, C.-Y.; Chen, K.; Li, C.; Jiao, C.-Q.; Wang, C.-L. Hydrothermal synthesis, structures, and luminescent properties of four new zinc(ii) diphosphonate hybrids with mixed ligands. *CrystEngComm* **2011**, *13*(20), 6099–6106. https://doi.org/10.1039/c1ce05291h

51. Liu, B.; Ding, T.; Hua, W.-J.; Liu, X.-M.; Hu, H.-M.; Li, S.-H.; Zheng, L.-M. Diruthenium(III,III) diphosphonate with a spin ground state S = 2. *Dalton Transactions* **2013**, *42*(10), 3429–3433. https://doi.org/10.1039/c2dt32306k

52. Liao, Z.; Ling, J.; Reinke, L. R.; Szymanowski, J. E. S.; Sigmon, G. E.; Burns, P. C. Cage clusters built from uranyl ions bridged through peroxo and 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid ligands. *Dalton Transactions* **2013**, *42*(19), 6793. https://doi.org/10.1039/c3dt33025g

53. Koudelkova, M.; Jedinakovakiova, V. Capillary electrophoretic and thin-layer chromatographic characterization of rhenium complexation with 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid. *Journal of Chromatography A***2003**, *990*(1-2), 317–323. https://doi.org/10.1016/s0021-9673(02)01798-3

54. Lam, M. G. E. H.; de Klerk, J. M. H.; van Rijk, P. P. 186Re-HEDP for metastatic bone pain in breast cancer patients. *European Journal of Nuclear Medicine and Molecular Imaging* **2004**, *31*(S1), S162—S170. https://doi.org/10.1007/s00259-004-1539-4

55. Марцинко О.Е., Сейфулліна І.Й. *Дизайн і синтез молекулярних комплексів та комплексонатів германію(IV) з широким спектром фармакологічної дії.* Одеса: ОНУ, **2018**. 144 с.

56. Martsynko, O.; Seifullina, I.; Finik, O.; Tsymbaliuk, K. Structure features and pharmacological properties of germanium(iv) complexes with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid. *Ukrainian Chemistry Journal* **2024**, *90*(9), 19–30. https://doi.org/10.33609/2708-129x.90.9.2024.19-30

57. Марцинко, О.Е. *Координаційна та супрамолекулярна хімія комплексних аніонів германію(IV), стануму(IV) з комплексонами та гідроксикарбоновими кислотами*. Дис. докт. хім. наук. 02.00.01. Київ, **2014**. 399 с.

58. Martsinko, E.; Buchko, O.; Chebanenko, E.; Seifullina, I.; Dyakonenko, V.; Shishkina, S. Different structural types of hetero-metal bis(citrato)germanates with 1,10-phenanthroline: Targeted synthesis, spectral, thermal properties and Hirshfeld surface analysis. *Journal of Molecular Structure* **2021**, *1237*, 130297. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130297

59. Seifullina, I.; Martsinko, E.; Afanasenko, E. *Biocoordination compounds of Germanium (IV): formation of supramolecular salts with tartratogermanate anions.* Chapter in book: Selected Topics in Germanium, New York, Nova Science Publishers Inc. **2022**, 93–126.

60. Mafra, L.; Almeida Paz, F. A.; Shi, F.-N.; Sá Ferreira, R. A.; Carlos, L. D.; Trindade, T.; Fernandez, C.; Klinowski, J.; Rocha, J. Crystal Structure, Solid-

State NMR Spectroscopic and Photoluminescence Studies of Organic-Inorganic Hybrid Materials $(HL)_6[Ge_6(OH)_6(hedp)_6]\cdot 2(L)\cdot nH_2O$, L = hqn or phen. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, *2006*(23), 4741–4751. https://doi.org/10.1002/ejic.200600680

61. Rocha, J.; Shi, F.-N.; Paz, F. A.; Mafra, L.; Sardo, M.; Cunha-Silva, L.; Chisholm, J.; Ribeiro-Claro, P.; Trindade, T. 3D-2D-0D Stepwise Deconstruction of a Water Framework Templated by a Nanoporous Organic-Inorganic Hybrid Host. *Chemistry - A European Journal* **2010**, *16*(26), 7741–7749. https://doi.org/10.1002/chem.201000431
62. Марцинко, О.Е.; Сейфулліна, І.Й. Чебененко, О.А.; Пєсарогло, О.Г. Змішанолігандні германій–лантанідні комплекси з 1-гідроксіетилідендифосфоновою кислотою та 2,2′-біпіридином. *Вісник Одеського національного університету. Серія Хімія* **2023**, *27*(3(83)), 53–62. https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.3(83).268690
63. Марцинко, О.Е.; Сейфулліна, І.Й. Подвійні Ge(IV)-Co(II) комплекси з 1-гідроксіетилідендифосфоновою кислотою та 2,2’-біпіридином. *Вісник Одеського національного університету. Серія Хімія* **2022**, *27*(1(81)), 31-38. https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).255828
64. Чебаненко, О.А. *Синтез, будова, властивості продуктів комплексоутворення тетрахлоридів германію та олова з лимонною, винною та ксиларовою кислотами*. Дис. канд. хім. наук. 02.00.01. Одеса, **2013**. 191 с.
65. Emara, E.; El-Sayed, W.; Khalaf-Allah, A.; Alminderej, F.; Abdel-Monem, Y.; Abd-Rabou, A. Spectral studies, thermal investigations and anticancer activity of some divalent metal complexes derived from 2-(4-bromophenylamino)acetohydrazide ligand. *Applied Organometallic Chemistry* **2022**, *36*, e6657. https://doi.org/10.1002/aoc.6657.
66. Ribeiro, N.; Correia, I. A review of hydrazide-hydrazone metal complexes’ antitumor potential. *Frontiers in Chemical Biology* **2024**, *3*. https://doi.org/10.3389/fchbi.2024.1398873

67. Shit, M.; Karan, A. K.; Sahoo, D.; Manik, N. B.; Dutta, B.; Sinha, C. Strategy for the improvement of electrical conductivity of a 3D Zn(II)-coordination polymer doubly bridging by mesaconato and pyridyl-isonicotinoyl hydrazide Schottky diode device. *New Journal of Chemistry* **2023**. https://doi.org/10.1039/d2nj05455h

68. Mumcu, T.; Öncüoğlu, S.; Hızlıateş, C. G.; Bozkurt, S. S. Utilization of hydrazide-based silica sorbent for ultrasound-assisted dispersive micro solid phase extraction of some heavy metals in water, milk, and fruit juice. *Journal of Food Composition and Analysis* **2025**, *143*, 107638. https://doi.org/10.1016/j.jfca.2025.107638

69. Shi, T.; Xie, Z.; Mo, X.; Shi, W.; Qiu, H.; Lan, G.; Yucheng, L. Adsorption behaviors of heavy metal ions by different hydrazone-modified sodium alginate in aqueous medium: Experimental and DFT studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2022**, 130754. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130754

70. Kriza, A.; Ababei, V.; Cioatera, N.; Rău, I.; Stănică, N. Synthesis and structural studies of complexes of Cu, Co, Ni and Zn with isonicotinic acid hydrazide and isonicotinic acid (1-naphthylmethylene)hydrazide. *Journal of the Serbian Chemical Society* **2010**, *75*(2), 229–242. https://doi.org/10.2298/jsc1002229k

71. Бучко О.В. *Гомо- та гетерометалічні цитратогерманати(станати) різних типів. Синтез, структура і властивості.* Дис. докт. філос.: 102 Хімія. Одеса, **2021**. 148 с.

72. Emara, E. M.; El-Sayed, W. A.; Khalaf-Allah, A. S. A.; Alminderej, F. M.; Abdel-Monem, Y. K.; Abd-Rabou, A. A. Spectral studies, thermal investigations, and anticancer activity of some divalent metal complexes derived from 2-(4-bromophenylamino)acetohydrazide ligand. *Applied Organometallic Chemistry* **2022**. *36*(5), e6657. https://doi.org/10.1002/aoc.6657

73. Bazargan, M.; Ghaemi, F.; Amiri, A.; Mirzaei, M. Metal–organic framework-based sorbents in analytical sample preparation. *Coordination Chemistry Reviews* **2021**, *445*, 214107. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214107

74. Li, X.; Ma, W.; Li, H.; Bai, Y.; Liu, H. Metal-organic frameworks as advanced sorbents in sample preparation for small organic analytes. *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, *397*, 1–13. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.06.014

75. Gu, Z.-Y.; Yang, C.-X.; Chang, N.; Yan, X.-P. Metal–Organic Frameworks for Analytical Chemistry: From Sample Collection to Chromatographic Separation. *Accounts of Chemical Research* **2012**, *45*(5), 734–745. https://doi.org/10.1021/ar2002599

76. Van der Perre, S.; Liekens, A.; Bueken, B.; De Vos, D. E.; Baron, G. V.; Denayer, J. F. M. Separation properties of the MIL-125(Ti) Metal-Organic Framework in high-performance liquid chromatography revealing cis/trans selectivity. *Journal of Chromatography A* **2016**, *1469*, 68–76. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.09.057

77. Liu, X.; Wang, C.; Wang, Z.; Wu, Q.; Wang, Z. Nanoporous carbon derived from a metal organic framework as a new kind of adsorbent for dispersive solid phase extraction of benzoylurea insecticides. *Microchimica Acta* **2015**, *182*(11-12), 1903–1910. https://doi.org/10.1007/s00604-015-1530-8

78. Rocío-Bautista, P.; Pino, V.; Ayala, J. H.; Pasán, J.; Ruiz-Pérez, C.; Afonso, A. M. A magnetic-based dispersive micro-solid-phase extraction method using the metal-organic framework HKUST-1 and ultra-high-performance liquid chromatography with fluorescence detection for determining polycyclic aromatic hydrocarbons in waters and fruit tea infusions. *Journal of Chromatography A* **2016**, *1436*, 42–50. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.067

79. Salarian, M.; Ghanbarpour, A.; Behbahani, M.; Bagheri, S.; Bagheri, A. A metal-organic framework sustained by a nanosized Ag12 cuboctahedral node for solid-phase extraction of ultra traces of lead(II) ions. *Microchimica Acta* **2014**, *181*(9-10), 999–1007. https://doi.org/10.1007/s00604-014-1200-2

80. Gao, J.; Huang, C.; Lin, Y.; Tong, P.; Zhang, L. In situ solvothermal synthesis of metal–organic framework coated fiber for highly sensitive solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A* **2016**, *1436*, 1–8. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.051

81. Lv, F.; Gan, N.; Huang, J.; Hu, F.; Cao, Y.; Zhou, Y.; Dong, Y.; Zhang, L.; Jiang, S. A poly-dopamine based metal-organic framework coating of the type PDA-MIL-53(Fe) for ultrasound-assisted solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls prior to their determination by GC-MS. *Microchimica Acta* **2017**, *184*(8), 2561–2568. https://doi.org/10.1007/s00604-017-2208-1

82. Lu, N.; He, X.; Wang, T.; Liu, S.; Hou, X. Magnetic solid-phase extraction using MIL-101(Cr)-based composite combined with dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of a floating organic droplet for the determination of pyrethroids in environmental water and tea samples. *Microchemical Journal* **2018**, *137*, 449–455. https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.12.009

83. Huang, Z.; Liu, S.; Xu, J.; Yin, L.; Sun, F.; Zhou, N.; Ouyang, G. Fabrication of 8-aminocaprylic acid doped UIO-66 as sensitive solid-phase microextraction fiber for nitrosamines. *Talanta* **2018**, *178*, 629–635. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.090

84. Rocío-Bautista, P.; Martínez-Benito, C.; Pino, V.; Pasán, J.; Ayala, J. H.; Ruiz-Pérez, C.; Afonso, A. M. The metal–organic framework HKUST-1 as efficient sorbent in a vortex-assisted dispersive micro solid-phase extraction of parabens from environmental waters, cosmetic creams, and human urine. *Talanta* **2015**, *139*, 13–20. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.02.032

85. Zhou, Y.-Y.; Yan, X.-P.; Kim, K.-N.; Wang, S.-W.; Liu, M.-G. Exploration of coordination polymer as sorbent for flow injection solid-phase extraction on-line coupled with high-performance liquid chromatography for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental materials. *Journal of Chromatography A* **2006**, *1116*(1-2), 172–178.

https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.03.061

86. Yang, S.; Chen, C.; Yan, Z.; Cai, Q.; Yao, S. Evaluation of metal-organic framework 5 as a new SPE material for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental waters. *Journal of Separation Science* **2013**, *36*(7), 1283–1290. https://doi.org/10.1002/jssc.201200983
87. Zango, Z. U.; Sambudi, N. S.; Jumbri, K.; Abu Bakar, N. H. H.; Abdullah, N. A. F.; Negim, E.-S. M.; Saad, B. Experimental and molecular docking model studies for the adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons onto UiO-66(Zr) and NH2-UiO-66(Zr) metal-organic frameworks. *Chemical Engineering Science* **2020**, *220*, 115608. https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115608
88. Yuan, Y.; Lin, X.; Li, T.; Pang, T.; Dong, Y.; Zhuo, R.; Wang, Q.; Cao, Y.; Gan, N. A solid phase microextraction Arrow with zirconium metal–organic framework/molybdenum disulfide coating coupled with gas chromatography–mass spectrometer for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in fish samples. *Journal of Chromatography A* **2019**, *1592*, 9–18. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.01.066
89. Zhang, X.; Zang, X. H.; Wang, J. T.; Wang, C.; Wu, Q. H.; Wang, Z. Porous carbon derived from aluminum-based metal organic framework as a fiber coating for the solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from water and soil. *Microchimica Acta* **2015**, *182*(13-14), 2353–2359. https://doi.org/10.1007/s00604-015-1566-9
90. Zhou, P.; Wang, R.; Fan, R.; Yang, X.; Mei, H.; Chen, H.; Wang, H.; Wang, Z.; Wang, X. Magnetic amino-functionalized metal-organic frameworks as a novel solid support in ionic liquids-based effervescent tablets for efficient extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in milks. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2021**, *222*, 112482. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112482
91. Wang, G.; Lei, Y.; Song, H. Exploration of metal-organic framework MOF-177 coated fibers for headspace solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Talanta* **2015**, *144*, 369–374.

https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.06.058

92. Song, Z.; Zhou, H.; Liu, Z.; Xia, M; Lv, Q; Yuan, Y; Lu, M. MOF-on-MOF Derived Nitrogen-Doped Carbon-Graphitic Carbon/Carbon Nanotubes as Solid-Phase Microextraction Coating for Extraction of Polychlorinated Biphenyls. *Microchemical Journal* **2025**, *216*, 114818. https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.114818
93. Bai, D.; Li, X.; Jiang, X.; Luo, Y.; Zhao, L.; Chen, T.; Zhang, Y.; Wang, X.; Zhang, S.; Zhou, W.; Zhang, W. Headspace solid-phase microextraction of polychlorinated biphenyls in environmental water using a porous dithienylethyne-tetrahedral-based reusable covalent organic framework. *Microchemical Journal* **2025**, 112867. https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.112867
94. Chen, X.; Ding, N.; Zang, H.; Yeung, H.; Zhao, R.-S.; Cheng, C.; Liu, J.; Chan, T. W. D. Fe_3O_4@MOF core–shell magnetic microspheres for magnetic solid-phase extraction of polychlorinated biphenyls from environmental water samples. *Journal of Chromatography A* **2013**, *1304*, 241–245. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.06.053
95. Lin, S.; Gan, N.; Qiao, L.; Zhang, J.; Cao, Y.; Chen, Y. Magnetic metal-organic frameworks coated stir bar sorptive extraction coupled with GC–MS for determination of polychlorinated biphenyls in fish samples. *Talanta* **2015**, *144*, 1139–1145. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.07.084
96. Banshidhar; Paladhi, S.; Shah, K.; Singh, L. Recent potential application of metal organic framework as a sensor for the detection of dioxin and dioxin-like organic pollutants. *Chemosphere* **2025**, *379*, 144428. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2025.144428
97. Wang, B.; Wang, P.; Xie, L.-H.; Lin, R.-B.; Lv, J.; Li, J.-R.; Chen, B. A stable zirconium based metal-organic framework for specific recognition of representative polychlorinated dibenzo-p-dioxin molecules. *Nature Communications* **2019**, *10*(1), 3861. https://doi.org/10.1038/s41467-019-11912-4

98. Cheng, J.; Li, B.-e.; He, J.; Wang, P. Zr-MOF-Induced Smart Accumulation Enables Surface-Enhanced Raman Spectroscopic Detection of Dioxin at ppt Level in Food Samples. *ACS Sensors* **2023**, *8*(5), 2115–2123. https://doi.org/10.1021/acssensors.3c00639

99. Марцинко, О.Е.; Цимбалюк, К.К. Гібридні органо-неорганічні ансамблі на основі координаційних метал-лігандних фрагментів: синтез, властивості, застосування у хроматографії. *Вісник Одеського нацонального університету. Серія Хімія* **2023**, *28*(2(85)), 5-23. https://doi.org/10.18524/2304–0947.2023.2(85).286598

100. Maingot, L.; Elbakali, J.; Dumont, J.; Bosc, D.; Cousaert, N.; Urban, A.; Deglane, G.; Villoutreix, B.; Nagase, H.; Sperandio, O.; Leroux, F.; Deprez, B.; Deprez-Poulain, R. Aggrecanase-2 inhibitors based on the acylthiosemicarbazide zinc-binding group. *European journal of medicinal chemistry* **2013**, *69*, 244–261. https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2013.08.027.

101. Zabiulla; Al-Ostoot, F. H.; Khamees, H. A.; MN, N. P.; Zameer, F.; Khanum, S. A. In-silico docking, synthesis, structure analysis, DFT calculations, energy frameworks, and pharmacological intervention of [1,2,3]-thiadiazoles analogous as XO inhibitor and on multiple molecular inflammatory targets COX and LOX. *Journal of Molecular Structure* **2022**, *1270*, 133963. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133963.

102. Caskey, S. R.; Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J. Phase Selection and Discovery among Five Assembly Modes in a Coordination Polymerization. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*(17), 7751–7756. https://doi.org/10.1021/ic800777r

103. Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Crouch, S.R. *Fundamentals of Analytical Chemistry.* 9th ed. Belmont: Brooks/Cole, **2014**.

104. Bellamy, L. J. *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*; Springer Netherlands: Dordrecht, **1975**. https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9

105. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*; John Wiley: New York, **2009**.

106. Sheldrick, G. M. SHELXT–Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A Foundations and Advances* **2015**, *71*(1), 3–8. https://doi.org/10.1107/S2053273314026370

107. Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement withSHELXL. *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry* **2015**, *71*(1), 3–8. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218

108. Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography* **2009**, *42*(2), 339–341. https://doi.org/10.1107/S0021889808042726

109. ISO 18073:2004. *Water quality – Determination of tetra- to octa-chlorinated dioxins and furans – Method using isotope dilution HRGC/HRMS*

110. ISO 17858:2007. *Water quality – Determination of dioxin-like polychlorinated biphenyls – Method using gas chromatography/mass spectrometry*

111. Tsymbaliuk, K.; Martsynko, O.; Dyakonenko, V.; Finik, O.; Seifullina, I.; Shishkina, S. Synthesis and structure of heterometallic multiligand Ge(IV) - 3d-metals complexes with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid and 1,10-phenanthroline. *Chemistry Journal of Moldova* **2024**, *19*(2), 28–35. https://doi.org/10.19261/cjm.2024.1247

112. Barnes, C. E. Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy. Volume 1: Methodology; Volume 2: Applications and Case Studies (ed. Solomon, E. I.; Lever, A. B. P.). *Journal of Chemical Education* **2000**, *77*(10), 1283. https://doi.org/10.1021/ed077p1283

113. Łuczak, J.; Kroczewska, M.; Baluk, M.; Sowik, J.; Mazierski, P.; Zaleska-Medynska, A. Morphology control through the synthesis of metal-organic frameworks. *Advances in Colloid and Interface Science* **2023**, *314*, 102864. https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.102864

114. Wang, F.; Guo, H.; Chai, Y.; Li, Y.; Liu, C. The controlled regulation of morphology and size of HKUST-1 by “coordination modulation method”.

Microporous and Mesoporous Materials **2013**, *173*, 181–188. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.02.023

115. Lestari, W. W.; Adreane, M.; Purnawan, C.; Fansuri, H.; Widiastuti, N.; Rahardjo, S. B. Solvothermal and electrochemical synthetic method of HKUST-1 and its methane storage capacity. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **2016**, *107*, 012030. https://doi.org/10.1088/1757-899x/107/1/012030
116. Martsynko, O.; Nesterkina, M.; Finik, O.; Tsymbaliuk, K.; Dyakonenko, V.; Shishkina, S.; Kravchenko, I. Synthesis and Structure of a Coordination Polymer of Ni(II) with 2-(4-Bromophenoxy)acetohydrazide. *Molbank* **2024**, *2024*(2). M1819. https://doi.org/10.3390/M1819
117. Geary W.J. The Use of Conductivity Measurements In Organic Solvents For The Characterisation Of Coordination Compounds. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7(1)*, 81–122. https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80009-0
118. Khedr, M.; Saad, F.A. Synthesis, structural characterization and antimicrobial efficiency of sulfadiazine azo-azomethine dyes and their bi-homonuclear uranyl complexes for chemotherapeutic use. *Turkish Journal of Chemistry* **2015**, *39*, 267–280. https://doi.org/10.3906/kim-1409-21
119. Akhtar, T.; Khawar Rauf, M.; Ebihara, M.; Hameed, S. 2-(4-Bromophenoxy)propanohydrazide. *Acta Crystallographica Section E,* **2009**, *65*, o441. https://doi.org/10.1107/S1600536809003134
120. Emara, E.M.; Khalaf-Allah, A.S.A.; El-Sawaf, M.A. Efficacy of 2-(p-tolylamino)acetohydrazide and its Co(II), Ni(II) complexes on the shell of Eobania vermiculata under laboratory conditions. *Egyptian Journal of Agricultural Research* **2023**, *101*(4), 1019-1026 https://doi.org/10.21608/ejar.2023.226363.1422
121. Fouad Ibrahim, R.; Shaaban, I.; Ali, T.; Assiri, M.; Shenouda, S. Co(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II)-thiocarbonohydrazone complexes: spectroscopic, DFT, thermal, and electrical conductivity studies. *RSC Advances* **2021**, *11*, 37726-37743. https://doi.org/10.1039/D1RA06902K

122. Genc, Z.; Tekin, S.; Sandal, S.; Şekerci, M.; Genc, M. Synthesis and DFT studies of structural and some spectral parameters of nickel(II) complex with 2-(2-hydroxybenzoyl)-N-(1-adamantyl) hydrazine carbothioamide. *Research on Chemical Intermediates* **2014**, *41*, 4477–4488. https://doi.org/10.1007/s11164-014-1545-5

123. Qin, L.; Zhao, S.; Fan, C.; Ye, Q. A photosensitive metal–organic framework having a flower-like structure for effective visible light-driven photodegradation of rhodamine B. *RSC Advances* **2021**, *11*(30), 18565–18575. https://doi.org/10.1039/d1ra02746h

124. Tsymbaliuk, K.; Snurnikova, O.; Martsynko, O.; Fadieiev, Y.; Finik, O.; Kordan, V.; Gladyshevskii, R. Application of Zn(II) coordination polymer with 1,3,5-tris(4-carboxyphenyl)benzene as a sorbent for solid-phase extraction in the determination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and biphenyls by the gas chromatography/high-resolution mass spectrometry. *Methods and Objects of Chemical Analysis* **2025**. *20*(4). 253-262. https://doi.org/10.17721/moca.2025.253-262

125. Perry IV, J. J.; Perman, J. A.; Zaworotko, M. J. Design and synthesis of metal–organic frameworks using metal–organic polyhedra as supermolecular building blocks. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*(5), 1400. https://doi.org/10.1039/b807086p

126. Yadav, V.; Yadav, P. K.; Yadav, S.; Yadav, K. D. S. α-l-Rhamnosidase: A review. *Process Biochemistry* **2010**, *45*(8), 1226–1235. https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.05.025

127. Solanki, P.; Putatunda, C.; Kumar, A.; Bhatia, R.; Walia, A. Microbial proteases: ubiquitous enzymes with innumerable uses. *3 Biotech* **2021**, *11*(10). https://doi.org/10.1007/s13205-021-02928-z

128. Gudzenko, O.V.; Varbanets, L.D.; Seifullina, I.I.; Martsynko, O.E.; Tsymbaliuk, K.K. Mixed-ligand complexes of germanium – 3d-metal with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid and 2,2′-bipyridine as modulators of Bacillus sp. IMV B-7883 elastase and fibrinogenase activity. *The Ukrainian*

Biochemical Journal **2024**, *96*(1), 96–102. https://doi.org/10.15407/ubj96.01.096

129. Gudzenko, O.V.; Varbanets, L.D.; Seifullina, I.I.; Martsynko, O.E.; Finik, O.A.; Tsymbaliuk, K.K. Influence of heterometallic Ge(IV) – 3d-metals complexes on microbial rhamnosidase, galactosidase and protease activity. *The Ukrainian Biochemical Journal* **2025**, *97*(3), 96–107. https://doi.org/10.15407/ubj97.03.096
130. Zhang, Q.; Gao, L.; Zheng, M.; et al. Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins (PCDDs) and Dibenzofurans (PCDFs) and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Water Samples from the Middle Reaches of the Yangtze River, China. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* **2014**, *92*(5), 585–589. https://doi.org/10.1007/s00128-013-1189-y

ДОДАТОК А
СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

праці, в яких опубліковані основні результати дисертації:

1. Марцинко, О.Е.; **Цимбалюк, К.К.** Гібридні органо-неорганічні ансамблі на основі координаційних метал-лігандних фрагментів: синтез, властивості, застосування у хроматографії. *Вісник Одеського національного університету. Серія Хімія* **2023**, *28*(2(85)), 5-23. https://doi.org/10.18524/2304–0947.2023.2(85).286598 (Фахове видання, Категорія Б) *Особистий внесок здобувача: обробка даних досліджень, участь у написанні та підготовці статті до друку.*

2. Martsynko, O.; Nesterkina, M.; Finik, O.; **Tsymbaliuk, K.;** Dyakonenko, V.; Shishkina, S.; Kravchenko, I. Synthesis and Structure of a Coordination Polymer of Ni(II) with 2-(4-Bromophenoxy)acetohydrazide. *Molbank* **2024**, *2024*(2). M1819. https://doi.org/10.3390/M1819 (Scopus, Q4) *Особистий внесок здобувача: синтез комплексної сполуки, отримання та обробка експериментальних даних, участь у написанні статті та її підготовці до друку.*

3. **Tsymbaliuk, K.;** Martsynko, O.; Dyakonenko, V.; Finik, O.; Seifullina, I.; Shishkina, S. Synthesis and structure of heterometallic multiligand Ge(IV) - 3d-metals complexes with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid and 1,10-phenanthroline. *Chemistry Journal of Moldova* **2024**, *19*(2), 28–35. https://doi.org/10.19261/cjm.2024.1247 (Scopus, Q4) *Особистий внесок здобувача: синтез комплексних сполук, отримання та обробка експериментальних даних, участь у написанні статті та її підготовці до друку.*

4. Martsynko, O.; Seifullina, I.; Finik O.; **Tsymbaliuk, K.** Structure features and pharmacological properties of Germanium(IV) complexes with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid. *Ukrainian Chemistry Journal* **2024**, *90*(9). 19-30. https://doi.org/10.33609/2708-129X.90.9.2024.19-30 (Фахове видання, Категорія Б) *Особистий внесок здобувача: синтез комплексних сполук, отримання та обробка експериментальних даних, участь у написанні статті та її підготовці до друку.*

5. **Tsymbaliuk, K.;** Snurnikova, O.; Martsynko, O.; Fadieiev, Y.; Finik, O.; Kordan, V.; Gladyshevskii, R. Application of Zn(II) coordination polymer with 1,3,5-tris(4-carboxyphenyl)benzene as a sorbent for solid-phase extraction in the determination of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans and biphenyls by the gas chromatography/high-resolution mass spectrometry. *Methods and Objects of Chemical Analysis* **2025**. *20*(4). 253-262. https://doi.org/10.17721/moca.2025.253-262 (Scopus, Q4) *Особистий внесок здобувача: проведення синтезу сполуки та хроматографічних досліджень, обробка експериментальних даних, участь у написанні та підготовці статті до друку.*

праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

6. Марцинко, О.Е.; **Цимбалюк, К.К.**; Чебаненко, О.А.; Сейфулліна, І.Й.; Пєсарогло, О.Г. Різнометально-змішанолігандні комплекси германію (IV) і 3d-металів з 1-гідроксиетиліденди фосфоновою кислотою та 2,2’-біпіридином. В *Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи*: Матеріали Всеукраїнської наукової конференції; Житомир, Україна, Квітень 19, 2023; ПП «Євро-Волинь»: Житомир, 2023; сс 120-121. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці тез доповіді.*

7. **Цимбалюк, К.**; Марцинко, О.; Чебаненко, О.; Сейфулліна, І.; Дьяконенко, В.; Шишкіна, С. Гібридні органо-неорганічні ансамблі на основі 1-гідроксиетиліденди фосфонатогерманатів. В *Львівські хімічні читання – 2023:* Збірник наукових праць XIX Наукової конференції; Львів, Україна, Травень 29–31, 2023; ВЦ ЛНУ імені Івана Франка: Львів, 2023; с 79. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці тез доповіді.*

8. **Tsymbaliuk, K.**; Martsinko, O.; Chebanenko, O.; Snurnikova, O.; Fadieiev, Ye. Metal-Organic Frameworks for Solid-Phase Extraction of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans and PCBs from Water Samples. In *Dioxin 2023:* Book of Abstracts of the 43rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic

Pollutants (POPs), Maastricht, The Netherlands, Sept 10-14, 2023; p 626. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів, підготовці тез доповіді.*

9. Martsynko, O.; Seifullina, I.; Finik, O.; **Tsymbaliuk, K.** Structure features and pharmacological properties of Germanium(IV) complexes with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid. In *XXI ICICU:* Book of abstracts of XXI International Conference on Inorganic Chemistry Ukraine, Uzhhorod, Ukraine, June 3-6, 2024; Uzhhorod: Publishing House of UzhNU «Hoverla», 2024; pp 8-9. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів, підготовці тез доповіді.*

10. **Tsymbaliuk, K.**; Martsynko, O.; Finik, O.; Nesterkina, M.; Kravchenko, I.; Dyakonenko, V.; Shishkina, S. Features of synthesis and structure of coordination polymer Ni(II) with 2-(4-bromophenoxy)acetohydrazide. В *Інноваційні напрями розвитку хімії - 2024:* Тези допов. І наук. конф. з міжнародою участю, Одеса, Україна, Вересень 9-11, 2024; ОНУ імені І.І. Мечникова: Одеса, 2024; с 49. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів, підготовці тез доповіді.*

11. **Tsymbaliuk, K.K.;** Snurnikova, O.V.; Martsynko, O.E.; Fadieiev, Ye.M.; Finik, O.A.; Kordan, V.M. Application of coordination polymers with different structure as sorbents for solidphase extraction in the determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls by GC-HRMS. В *Сучасні тенденції 2024:* Збірка тез доповідей Київської конференції з аналітичної хімії, Київ, Україна, Жовтень 16-18, 2024; Інтерсервіс: Київ, 2024; сс 17-18. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів, підготовці тез доповіді.*

12. **Цимбалюк, К.;** Марцинко, О.; Снурнікова, О.; Фінік, О.; Дьяконенко, В.; Шишкіна, С. Застосування 1-гідроксиетиліденди фосфонатогерманатів як сорбентів для твердофазної екстракції при визначенні поліхлорованих дибензо-р-діоксинів, дибензофуранів та біфенілів за методом ГХ-ВРМС. В *Львівські хімічні читання – 2025:* Збірник наукових праць XX Наукової конференції; Львів,

Україна, Червень 2–4, 2025; ВЦ ЛНУ імені Івана Франка: Львів, 2025; с 150. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів, підготовці тез доповіді.*

праці, що додатково відображають результати дисертації:

13. Gudzenko, O.V.; Varbanets, L.D.; Seifullina, I.I.; Martsynko, O.E.; **Tsymbaliuk, K.K.** Mixed-ligand complexes of germanium – 3d-metal with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid and 2,2′-bipyridine as modulators of Bacillus sp. IMV B-7883 elastase and fibrinogenase activity. *The Ukrainian Biochemical Journal* **2024**, *96*(1), 96–102. https://doi.org/10.15407/ubj96.01.096 (Scopus, Q4). *Особистий внесок здобувача: розробка методів та одержання сполук для проведення біологічних досліджень, обробка експериментальних даних, участь у написанні та підготовці статті до друку.*

14. Gudzenko, O.V.; Varbanets, L.D.; Seifullina, I.I.; Martsynko, O.E.; Finik, O.A.; **Tsymbaliuk, K.K.** Influence of heterometallic Ge(IV) – 3d-metals complexes on microbial rhamnosidase, galactosidase and protease activity. *The Ukrainian Biochemical Journal* **2025**, *97*(3), 96–107. https://doi.org/10.15407/ubj97.03.096 (Scopus, Q4). *Особистий внесок здобувача: розробка методів та одержання сполук для проведення біологічних досліджень, обробка експериментальних даних, участь у написанні та підготовці статті до друку.*

ДОДАТОК Б

Таблиця Б1

Вибрані довжини зв'язків (Å) та кути зв'язків (°) у структурі **2** (операції симетрії (i) -*x*+2, -*y*+2, -*z*+2)

Bond type	*Bond length, Å*	*Bond type*	*Bond length, Å*
Ge1—O1	1.881(3)	Ge3—O24	1.816(4)
Ge1—O7	1.864(4)	Ge3—O20	1.891(3)
Ge1—O12	1.865(4)	Ge3—O16	1.890(4)
Ge1—O22	1.855(4)	Co1—N1	2.152(5)
Ge1—O23	1.891(4)	Co1—N2	2.137(5)
Ge1—O8	1.902(3)	Co1—N3	2.157(5)
Ge2—O23	1.891(3)	Co1—N4	2.122(5)
Ge2—O13	1.905(4)	Co1—N5	2.136(5)
Ge2—O9	1.884(3)	Co1—N6	2.144(5)
Ge2—O21	1.881(4)	Co2—N7	2.136(5)
Ge2—O15	1.893(4)	Co2—N8	2.135(5)
Ge2—O24	1.813(4)	Co2—N9	2.123(5)
Ge3—O3^{i}	1.897(4)	Co2—N10	2.153(5)
Ge3—O5^{i}	1.884(4)	Co2—N11	2.134(5)
Ge3—O22^{i}	1.882(3)	Co2—N12	2.157(5)
Type of angle	*Bond angles, °*	*Type of angle*	*Bond angles, °*
N7—Co2—N10	93.0(2)	N1—Co1—N3	90.81(19)
N7—Co2—N12	94.22(18)	N2—Co1—N1	77.79(19)
N8—Co2—N7	78.84(19)	N2—Co1—N3	95.44(19)
N8—Co2—N10	100.0(2)	N4—Co1—N2	92.25(19)
N8—Co2—N12	91.5(2)	N4—Co1—N3	77.87(19)
N9—Co2—N8	95.0(2)	N4—Co1—N5	95.09(18)
N9—Co2—N10	78.0(2)	N4—Co1—N6	97.88(18)
N9—Co2—N11	93.29(19)	N5—Co1—N1	97.93(18)
N9—Co2—N12	96.1(2)	N5—Co1—N2	95.27(19)
N11—Co2—N7	94.70(19)	N5—Co1—N6	77.80(19)
N11—Co2—N10	91.7(2)	N6—Co1—N1	93.51(19)
N11—Co2—N12	77.5(2)	N6—Co1—N3	92.68(18)
O7—Ge1—O1	91.85(16)	O15—Ge2—O13	88.86(16)
O7—Ge1—O12	91.33(18)	O24—Ge2—O23	89.44(17)
O7—Ge1—O8	88.87(15)	O24—Ge2—O9	87.89(16)
O12—Ge1—O1	89.29(16)	O24—Ge2—O21	94.98(17)
O12—Ge1—O23	90.67(18)	O24—Ge2—O15	93.77(16)
O12—Ge1—O8	91.30(16)	O5^{i}—Ge3—O3^{i}	88.75(16)
O22—Ge1—O1	92.18(16)	O5^{i}—Ge3—O20	86.27(17)
O22—Ge1—O7	91.21(17)	O5^{i}—Ge3—O16	90.02(17)
O22—Ge1—O23	86.80(17)	O22^{i}—Ge3—O3^{i}	93.70(15)
O22—Ge1—O8	87.21(16)	O22^{i}—Ge3—O5^{i}	89.12(16)
O23—Ge1—O8	91.43(15)	O22^{i}—Ge3—O20	86.06(16)
O23—Ge2—O13	88.03(17)	O24—Ge3—O3^{i}	89.13(16)
O9—Ge2—O23	92.83(15)	O24—Ge3—O22^{i}	87.50(16)
O9—Ge2—O13	89.84(16)	O24—Ge3—O20	95.83(16)
O9—Ge2—O15	89.72(15)	O24—Ge3—O16	93.47(17)
O21—Ge2—O23	85.89(16)	O16—Ge3—O3^{i}	89.15(15)
O21—Ge2—O13	87.23(17)	O16—Ge3—O20	91.03(16)
O21—Ge2—O15	91.40(16)		

Таблиця Б2

Вибрані довжини зв'язків (Å) та кути зв'язків (°) у структурі **4** (операції симетрії (i) -*x*+2, -*y*+2, -*z*+2)

Bond type	*Bond length, Å*	*Bond type*	*Bond length, Å*
Ge1—O16^{i}	1.881(6)	Ge3—O24	1.829(7)
Ge1—O20^{i}	1.871(7)	Ge3—O9	1.882(6)
Ge1—O23	1.880(6)	Ge3—O13	1.875(6)
Ge1—O1	1.867(7)	Ge3—O22^{i}	1.904(6)
Ge1—O5	1.887(6)	Cu1—O25	2.217(8)
Ge1—O22	1.872(6)	Cu1—O27	1.927(6)
Ge2—O24	1.796(7)	Cu1—O26	1.977(7)
Ge2—O12	1.886(6)	Cu1—N1	2.017(8)
Ge2—O8	1.863(6)	Cu1—N2	2.025(9)
Ge2—O23	1.897(6)	Cu2—O28	1.958(8)
Ge2—O6	1.928(6)	Cu2—N3	2.142(11)
Ge2—O2	1.888(6)	Cu2—N4	1.964(10)
Ge3—O19	1.870(7)	Cu2—N5	1.982(9)
Ge3—O15	1.908(7)	Cu2—N6	2.019(9)
Type of angle	*Bond angles, °*	*Type of angle*	*Bond angles, °*
O16^{i}—Ge1—O5	178.6(3)	O8—Ge2—O12	92.0(3)
O20^{i}—Ge1—O16^{i}	91.8(3)	O8—Ge2—O6	86.7(3)
O20^{i}—Ge1—O5	87.2(3)	O8—Ge2—O2	89.9(3)
O20^{i}—Ge1—O22	89.3(3)	O23—Ge2—O6	91.9(3)
O23—Ge1—O16^{i}	88.8(3)	O2—Ge2—O23	87.4(3)
O23—Ge1—O5	92.2(3)	O2—Ge2—O6	89.8(3)
O1—Ge1—O16^{i}	87.2(3)	O19—Ge3—O15	89.0(3)
O1—Ge1—O20^{i}	92.0(3)	O19—Ge3—O9	92.2(3)
O1—Ge1—O23	90.7(3)	O19—Ge3—O13	86.5(3)
O1—Ge1—O5	91.8(3)	O19—Ge3—O22^{i}	87.2(3)
O22—Ge1—O16^{i}	94.0(3)	O24—Ge3—O15	88.5(3)
O22—Ge1—O23	88.0(3)	O24—Ge3—O9	93.9(3)
O22—Ge1—O5	87.0(3)	O24—Ge3—O13	96.0(3)
O24—Ge2—O12	97.2(3)	O24—Ge3—O22^{i}	86.8(3)
O24—Ge2—O8	94.0(3)	O9—Ge3—O15	87.4(3)
O24—Ge2—O23	88.7(3)	O13—Ge3—O9	92.0(3)
O24—Ge2—O6	86.9(3)	O13—Ge3—O22^{i}	87.5(3)
O12—Ge2—O23	89.3(3)	O22^{i}—Ge3—O15	93.1(3)
O12—Ge2—O2	86.2(3)		

Таблиця Б3

Вибрані довжини зв'язків (Å) та кути зв'язків (°) у структурі **5** (операції симетрії (i) -*x*+2, -*y*+2, -*z*+2)

Bond type	*Bond length, Å*	*Bond type*	*Bond length, Å*
Ge1—O23	1.890(4)	Ge3—O5^{i}	1.912(6)
Ge1—O12	1.916(6)	Ge3—O20	1.877(5)
Ge1—O22	1.861(5)	Ge3—O3^{i}	1.890(5)
Ge1—O8	1.847(5)	Zn1—O25	2.135(6)
Ge1—O7	1.888(6)	Zn1—O27	2.075(7)
Ge1—O1	1.876(5)	Zn1—O28	2.087(6)
Ge2—O24	1.825(5)	Zn1—O26	2.097(5)
Ge2—O23	1.908(5)	Zn1—N1	2.154(7)
Ge2—O13	1.908(5)	Zn1—N2	2.127(7)
Ge2—O9	1.862(5)	Zn2—O30	2.097(7)
Ge2—O15	1.912(5)	Zn2—O29	2.086(8)
Ge2—O19	1.883(5)	Zn2—N5	2.202(6)
Ge3—O24	1.845(5)	Zn2—N6	2.141(7)
Ge3—O16	1.911(6)	Zn2—N4	2.183(8)
Ge3—O22^{i}	1.866(5)	Zn2—N3	2.121(8)
Type of angle	*Bond angles, °*	*Type of angle*	*Bond angles, °*
O23—Ge1—O12	91.8(2)	O22^{i}—Ge3—O3^{i}	89.8(2)
O22—Ge1—O23	86.7(2)	O20—Ge3—O16	90.6(3)
O22—Ge1—O12	87.2(2)	O20—Ge3—O5^{i}	87.8(3)
O22—Ge1—O7	92.5(2)	O20—Ge3—O3^{i}	90.4(2)
O22—Ge1—O1	90.7(2)	O3^{i}—Ge3—O16	86.7(3)
O8—Ge1—O23	90.1(2)	O3^{i}—Ge3—O5^{i}	89.4(3)
O8—Ge1—O12	91.9(2)	O25—Zn1—N1	95.0(3)
O8—Ge1—O7	88.4(3)	O27—Zn1—O28	85.2(2)
O8—Ge1—O1	92.4(2)	O27—Zn1—O26	84.7(3)
O7—Ge1—O23	88.0(2)	O27—Zn1—N1	97.4(3)
O1—Ge1—O12	88.0(2)	O27—Zn1—N2	95.4(3)
O1—Ge1—O7	92.2(2)	O28—Zn1—O25	87.3(2)
O24—Ge2—O23	87.1(2)	O28—Zn1—O26	98.4(2)
O24—Ge2—O13	86.9(2)	O28—Zn1—N1	90.3(3)
O24—Ge2—O15	95.1(2)	O26—Zn1—O25	84.2(2)
O24—Ge2—O19	92.7(2)	O26—Zn1—N2	93.2(3)
O23—Ge2—O13	92.5(2)	N2—Zn1—O25	94.5(3)
O23—Ge2—O15	87.1(2)	N2—Zn1—N1	78.1(3)
O9—Ge2—O23	89.7(2)	O30—Zn2—N5	91.7(3)
O9—Ge2—O13	91.4(2)	O30—Zn2—N6	97.7(3)
O9—Ge2—O15	86.6(2)	O30—Zn2—N3	93.5(4)
O9—Ge2—O19	90.6(3)	O29—Zn2—O30	84.7(3)
O19—Ge2—O13	88.6(2)	O29—Zn2—N6	94.6(4)
O19—Ge2—O15	91.9(2)	O29—Zn2—N4	90.8(3)
O24—Ge3—O16	94.3(2)	O29—Zn2—N3	98.4(3)
O24—Ge3—O22^{i}	87.3(2)	N6—Zn2—N5	77.8(3)
O24—Ge3—O5^{i}	89.6(2)	N6—Zn2—N4	91.4(4)
O24—Ge3—O20	92.5(2)	N4—Zn2—N5	94.0(3)
O22^{i}—Ge3—O16	87.6(2)	N3—Zn2—N5	89.9(3)
O22^{i}—Ge3—O5^{i}	94.0(2)	N3—Zn2—N4	78.5(4)

Таблиця Б4

Геометричні характеристики водневих зв’язків у структурі **2**

D—*H*···*A*	*Symmetry operations*	*H*···*A*, Å	*D*···*A*, Å	*D*–*H*···*A*, °
O22—H9*A*···O32	-*x*+2, -*y*+1, -*z*+2	1.90	2.688(5)	161
O23—H10···O32	*x*, *y*+1, *z*	1.88	2.670(5)	161
O11—H15···O29	-*x*+1, -*y*+1, -*z*+2	2.00	2.807(7)	160
O26—H26···O2	-*x*+1, -*y*+1, -*z*+1	1.82	2.601(5)	147
O39—H39*A*···O14	*x*, *y*, *z*	2.06	2.812(7)	146
O35—H35*A*···O21	*x*, *y*, *z*	2.44	3.028(8)	127
O35—H35*B*···O34	*x*, *y*+1, *z*	1.94	2.780(7)	164
O37—H37*A*···O27	*x*, *y*, *z*	2.00	2.833(10)	160
O37—H37*B*···O38	*x*, *y*, *z*	2.16	2.886(13)	141
O33—H33*A*···O30	*x*, *y*, *z*	1.98	2.784(7)	156
O33—H33*B*···O19	*x*, *y*-1, *z*	1.96	2.800(6)	166
O32—H32*A*···O33	*x*, *y*, *z*	2.02	2.824(6)	154
O32—H32*B*···O24	-*x*+2, -*y*+1, -*z*+2	1.91	2.731(5)	157
O27—H27*A*···O28	*x*, *y*, *z*	1.85	2.715(10)	174
O27—H27*B*···O25	*x*, *y*, *z*	1.94	2.774(7)	160
O34—H34*A*···O33	*x*, *y*, *z*	1.88	2.735(7)	169
O34—H34*B*···O2	*x*, *y*-1, *z*	1.91	2.752(6)	166
O36—H36*A*···O34	*x*, *y*, *z*	1.84	2.701(8)	152
O36—H36*B*···O37	*x*, *y*, *z*	2.00	2.777(9)	152
O29—H29*A*···O15	-*x*+1, -*y*+1, -*z*+2	2.04	2.901(7)	179
O29—H29*B*···O28	*x*, *y*, *z*	2.08	2.779(8)	138
O38—H38*A*···O27	-*x*+1, -*y*, -*z*+1	2.08	2.862(11)	150
O30—H30*A*···O40	-*x*+1, -*y*+1, -*z*+2	2.02	2.798(5)	151
O30—H30*B*···O10	-*x*+2, -*y*+1, -*z*+2	1.87	2.720(6)	176
O40—H40*A*···O8	*x*-1, *y*, *z*	2.06	2.914(6)	172
O40—H40*B*···O20	-*x*+1, -*y*+2, -*z*+2	2.25	3.002(6)	146
O31—H31*A*···O9	-*x*+2, -*y*+1, -*z*+2	2.15	2.926(6)	150
O31—H31*B*···O3	*x*, *y*-1, *z*	2.03	2.889(6)	175
O41—H41*A*···O6	*x*, *y*, *z*	1.99	2.794(6)	158
O41—H41*B*···O40	*x*+1, *y*, *z*	2.20	2.961(6)	149

Таблиця Б5

Геометричні характеристики водневих зв'язків у структурі **4**

D—*H*···*A*	*Symmetry operations*	*H*···*A*, Å	*D*···*A*, Å	*D*—*H*···*A*, °
O18—H18···O31	-*x*+1, -*y*+1, -*z*+1	2.17	2.742(18)	126
O23—H23···O36	-*x*+1, -*y*+1, -*z*+1	1.90	2.643(8)	154
O4—H4···O3	-*x*+1, -*y*, -*z*+1	2.22	2.826(13)	130
O22—H22···O36	*x*, *y*, *z*	1.84	2.683(9)	167
O25—H25*A*···O35	*x*, *y*, *z*	2.07	2.917(10)	147
O27—H27*B*···O15	*x*, *y*, *z*	1.88	2.744(9)	149
O26—H26*A*···O17	*x*, *y*, *z*	1.85	2.659(10)	153
O28—H28*A*···O3	*x*, *y*, *z*	2.08	2.693(12)	121
O28—H28*B*···O29	*x*, *y*, *z*	2.09	2.73(2)	123
O28—H28*B*···O30	*x*, *y*, *z*	1.80	2.55(2)	134
O36—H36*A*···O24	*x*, *y*, *z*	1.89	2.677(9)	151
O36—H36*B*···O35	*x*, *y*, *z*	1.87	2.667(10)	151
O35—H35*A*···O32	-*x*+1, -*y*+1, -*z*+1	1.85	2.703(16)	168
O37—H37*A*···O17	*x*, *y*, *z*	1.95	2.760(11)	157
O33—H33*A*···O13	*x*, *y*, *z*	2.08	2.851(11)	147
O33—H33*B*···O5	-*x*+1, -*y*+1, -*z*+1	2.14	2.947(11)	155
O32—H32*A*···O33	*x*, *y*, *z*	1.90	2.70(2)	152
O32—H32*B*···O14	*x*, *y*, *z*	2.00	2.743(14)	143
O34—H34*A*···O14	*x*, *y*, *z*	1.91	2.768(14)	177
O30—H30*B*···O11	*x*, *y*, *z*	2.17	3.02(2)	168

Таблиця Б6

Геометричні характеристики водневих зв'язків у структурі **5**

D—*H*···*A*	*Symmetry operations*	*H*···*A*, Å	*D*···*A*, Å	*D*—*H*···*A*, °
O23—H23···O39	-*x*+1, -*y*+1, -*z*+1	1.86	2.660(6)	163
O22—H22···O39	*x*, *y*, *z*	1.87	2.673(8)	165
O39—H39*A*···O34	-*x*+1, -*y*+1, -*z*+1	1.88	2.749(9)	171
O39—H39*B*···O24	*x*, *y*, *z*	1.92	2.668(7)	144
O25—H25*A*···O14	*x*+1, *y*, *z*	1.79	2.664(7)	162
O25—H25*B*···O34	-*x*+2, -*y*+1, -*z*+1	1.93	2.814(8)	167
O27—H27*A*···O36	*x*, *y*, *z*	1.86	2.821(11)	176
O28—H28*A*···O12	*x*+1, *y*, *z*	1.86	2.825(8)	165
O28—H28*B*···O16	-*x*+2, -*y*+1, -*z*+1	1.90	2.749(7)	144
O26—H26*A*···O17	-*x*+2, -*y*+1, -*z*+1	1.73	2.741(8)	173
O26—H26*B*···O37	*x*, *y*, *z*	1.97	2.737(11)	132
O30—H30*A*···O32	*x*, *y*, *z*	1.94	2.738(11)	137
O30—H30*B*···O31	*x*, *y*, *z*	1.73	2.661(11)	156
O35—H35*A*···O15	*x*, *y*, *z*	2.10	2.947(10)	175
O35—H35*B*···O7	*x*, *y*, *z*	2.21	2.923(9)	142
O37—H37*A*···O17	*x*, *y*, *z*	1.94	2.772(8)	161
O37—H37*B*···O36	-*x*+2, -*y*+1, -*z*+1	2.11	2.981(13)	174
O29—H29*A*···O14	*x*, *y*, *z*	1.87	2.734(9)	172
O29—H29*B*···O38	*x*-1, *y*, *z*	1.89	2.752(12)	168
O32—H32*A*···O5	-*x*+1, -*y*+1, -*z*+1	2.09	2.867(8)	152
O32—H32*B*···O13	*x*, *y*, *z*	1.92	2.731(9)	158
O34—H34*A*···O35	*x*, *y*, *z*	2.12	2.956(11)	161
O34—H34*B*···O33	*x*, *y*, *z*	1.80	2.568(16)	146
O11—H11···O10	-*x*+1, -*y*, -*z*+1	2.08	2.866(9)	155
O36—H36*A*···O35	*x*, *y*, *z*	1.98	2.806(12)	157
O31—H31*A*···O21	*x*, *y*, *z*	1.89	2.753(10)	174
O33—H33*A*···O32	-*x*+1, -*y*+1, -*z*+1	1.80	2.648(19)	169
O33—H33*B*···O6	*x*, *y*, *z*	1.84	2.693(13)	169

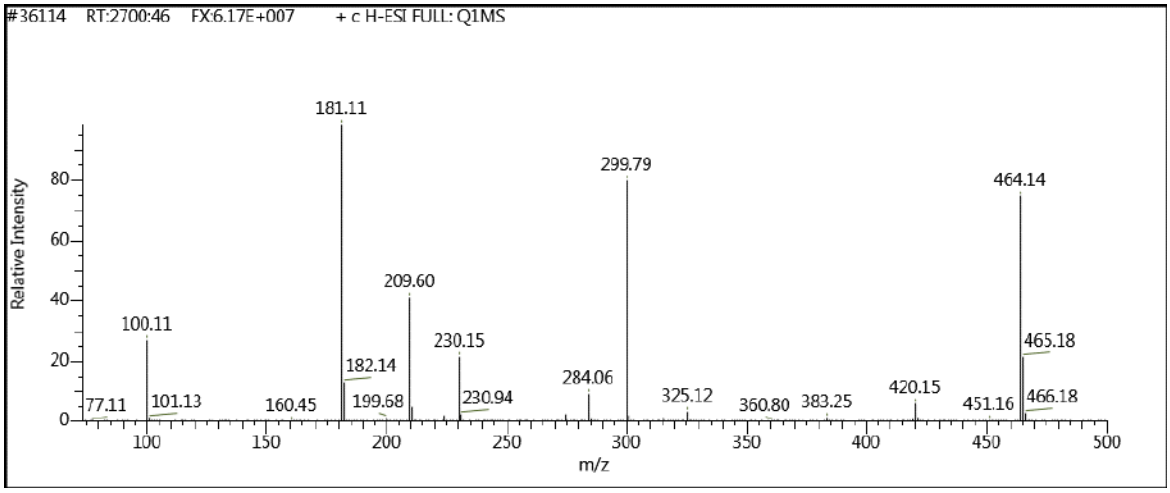


Рис. Б1. ESI(+)-мас-спектр розчину сполуки **2**

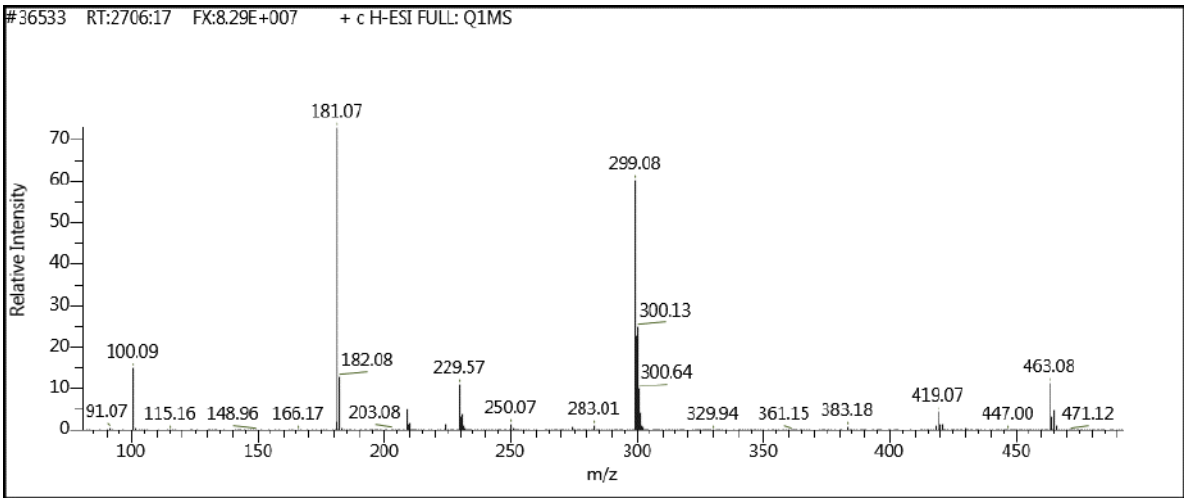


Рис. Б2. ESI(+)-мас-спектр розчину сполуки **3**

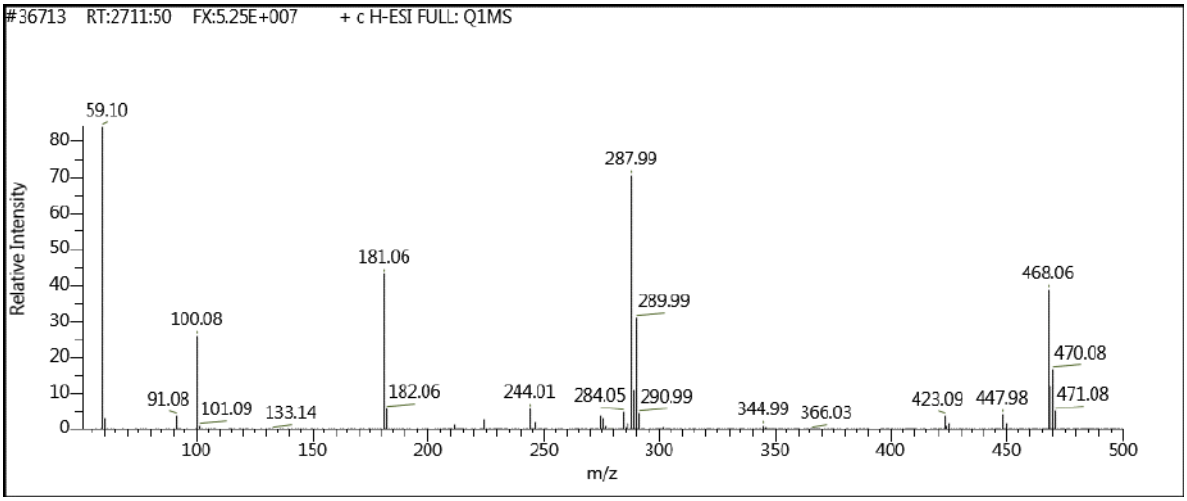


Рис. Б3. ESI(+)-мас-спектр розчину сполуки **4**

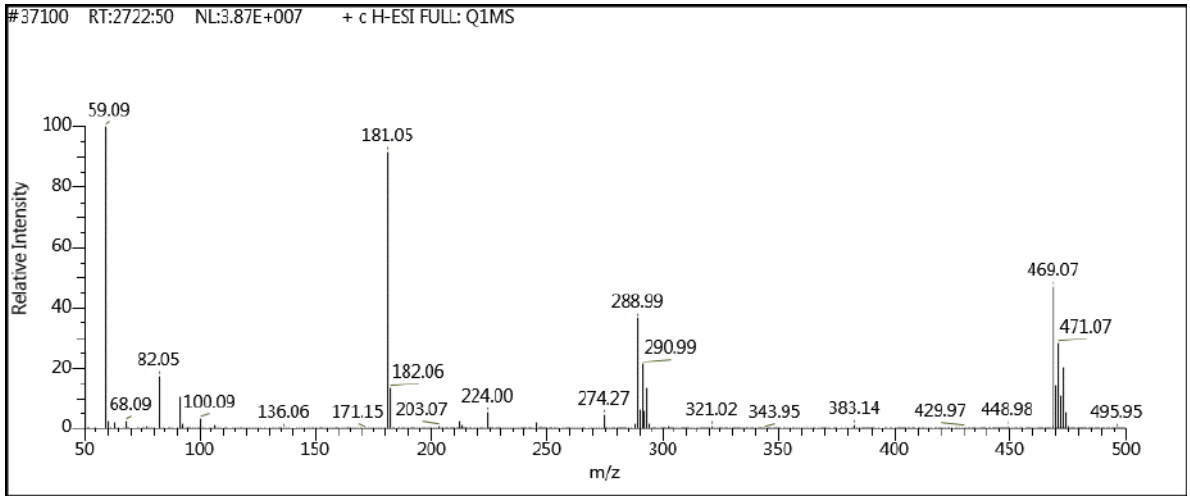


Рис. Б4. ESI(+)-мас-спектр розчину сполуки **5**

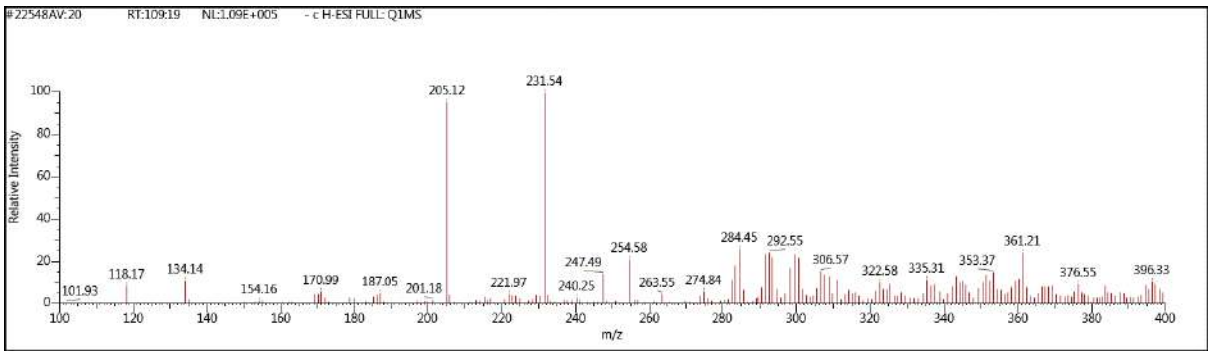


Рис. Б5. ESI(+)-мас-спектр розчину сполуки **7**

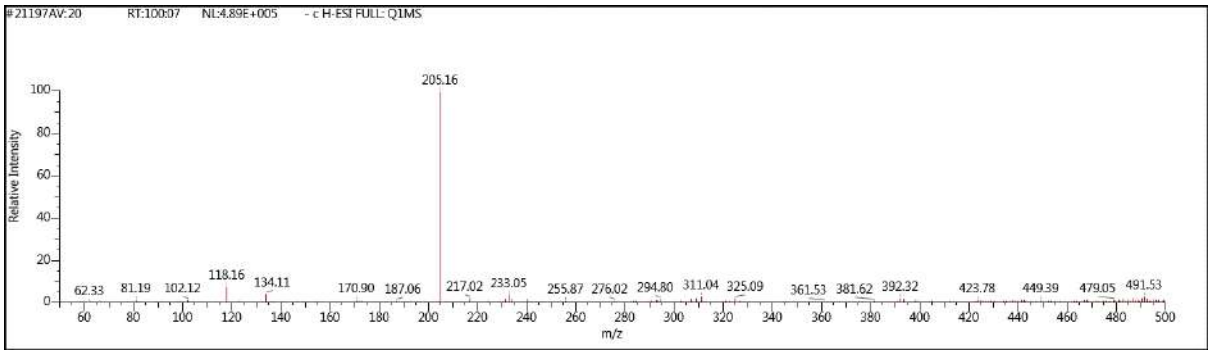


Рис. Б6. ESI(+)-мас-спектр розчину сполуки **8**

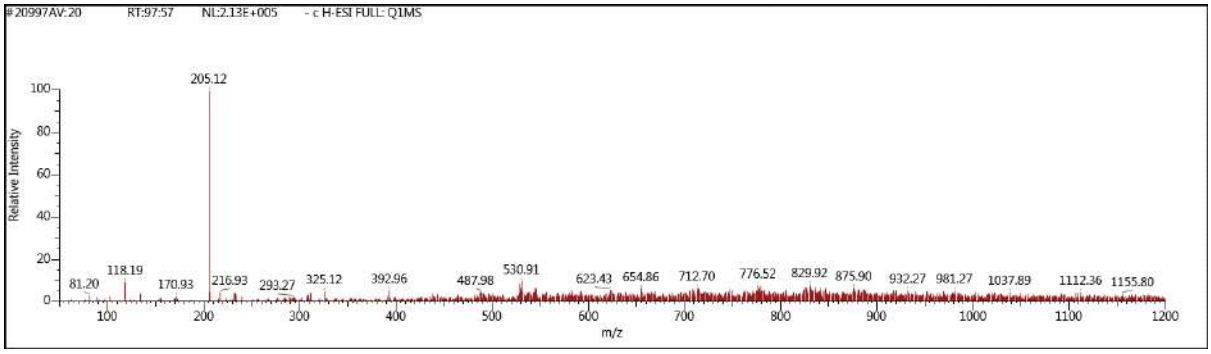


Рис. Б7. ESI(+)-мас-спектр розчину сполуки **9**

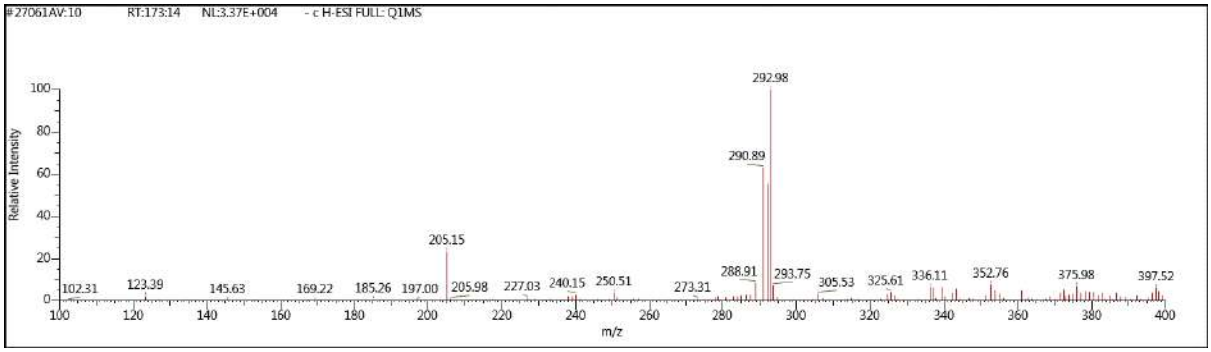


Рис. Б8. ESI(+)-мас-спектр розчину сполуки **10**

Таблиця Б7

Вибрані геометричні параметри (довжини зв'язків /Å, кути зв'язків/°) для $[NiCl(\mu\text{-}Cl)(Bphah)(2\text{-}PrOH)]_n$ (**14**) (код симетрії: (i) x, -y+3/2, z+1/2)

Ni1—Cl1^{i}	2.459 (2)	Ni1—O1	2.064 (4)
Ni1—Cl1	2.463 (2)	Ni1—O3	2.037 (5)
Ni1—Cl2	2.374 (2)	Ni1—N1	2.105 (5)
Cl2—Ni1—Cl1	93.89 (6)	O3—Ni1—Cl1^{i}	90.57 (15)
Cl2—Ni1—Cl1^{i}	90.11 (6)	O3—Ni1—Cl1	90.81 (16)
O1—Ni1—Cl1	87.90 (13)	O3—Ni1—Cl2	96.24 (18)
O1—Ni1—Cl1^{i}	90.04 (14)	O3—Ni1—N1	90.7 (2)
O1—Ni1—Cl2	93.52 (13)	N1—Ni1—Cl1	87.32 (15)
O1—Ni1—N1	79.56 (19)	N1—Ni1—Cl1^{i}	88.49 (15)

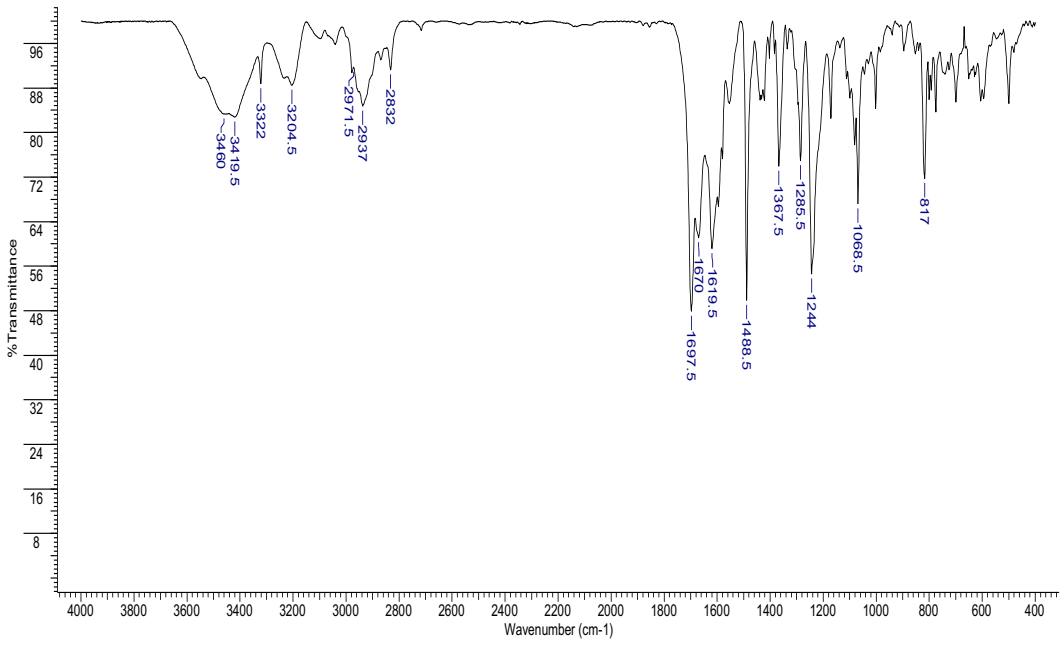


Рис. Б9. ІЧ-спектр

ДОДАТОК В

ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ
“ БЮРО ВЕРІТАС КОММОДІТІЗ УКРАЇНА ”

провулок Удільний, будинок, 1, м. Одеса, 65044, тел/факс +38 048 7777 810
e-mail: general.ua@bureauveritas.com, web: www.bureauveritas.com.ua

Код ЄДРПОУ 25948585

20.02.2026 № 009

Г ┐

АКТ ПРО ВИКОРИСТАННЯ

результатів дисертаційного дослідження

Випробувальний центр ТОВ «БЮРО ВЕРІТАС КОММОДІТІЗ УКРАЇНА» підтверджує використання наукових та науково-практичних результатів дисертаційної роботи Цимбалюка К.К. «Гібридні органо-неорганічні ансамблі на основі комплексів p-, d-металів з полідентатними каркасоутворюючими лігандами: синтез, будова, властивості» при підготовці зразків поверхневих вод методом твердофазної екстракції для хромато-мас-спектрометричного визначення (ГХ-ВРМС) поліхлорованих дибензо-*n*-діоксинів, дибензофуранів та біфенілів.

Методика з поєднанням твердофазної екстракції та ГХ-ВРМС визначення вирізняється високою чутливістю, експресністю та селективністю, дозволяє визначати поліхлоровані дибензо-*n*-діоксини, дибензофурани та біфеніли у пробах води із масовою часткою завислих речовин менше 1%.

Генеральний директор Костянтин МЕЛЬНИК