

## АНОТАЦІЯ

**Бучко О.В. Гомо- та гетерометалічні цитратогерманати(станати) різних типів. Синтез, структура і властивості. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктор філософії за спеціальністю 102 «Хімія». – Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, Одеса, 2021.

В роботі розроблено новий підхід до синтезу різних типів координаційних супрамолекулярних структур, що кристалізуються в системах  $\text{GeO}_2$  – лимонна кислота – нітрогеномісні органічні молекули та  $\text{GeO}_2/\text{SnCl}_4$  – лимонна кислота – сіль 3d-металу – 1,10-фенантролін/2,2'-біпіридин. Постадійною взаємодією окремих компонентів між собою створюються умови для існування в розчині блоків, на основі яких за рахунок іон-іонних, ковалентних, донорно-акцепторних, водневих зв'язків відбувається подальше формування гомо- та гетерометалічних цитратогерманатів (станатів).

Створено оптимальні методи, вперше одержано 27 нових координаційних сполук, серед яких супрамолекулярні солі з цитратогерманатними аніонами та протонованими нітрогеномісними органічними молекулами в якості катіонів, а також різнометально-різнолігандні комплекси германію(IV)/стануму(IV) та 3d-металів з лимонною кислотою та гетероциклічними амінами. Їх всебічно охарактеризовано сукупністю методів: елементний аналіз, ІЧ, ДВ спектроскопії, термогравіметрія, мас-спектрометрія, рентгеноструктурний аналіз монокристалів.

Доведено здатність існуючої у розчині цитратогерманатної кислоти утворювати супрамолекулярні солі з протонованими нітрогеномісними органічними молекулами: ізонікотинова кислота та бензімідазол – по нітрогену гетероциклу, гідрозиди ізонікотинової та піколінової кислоти – по нітрогену  $\text{NH}_2$ -групи, 2-(4-піридилметил)гідрозид ізонікотинової

кислоти – один по нітрогену гетероциклу, другий – нітрогену азометинової групи. Їх структура відноситься до катіон-аніонного типу з розгалуженою системою водневих зв'язків.

Простежено вплив різних факторів на склад та будову продуктів комплексоутворення в системах  $\text{MX}_2$  – 2,2'-біпіридин/1,10-фенантролін –  $\text{GeO}_2$  – лимонна кислота ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu}; \text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{CH}_3\text{COO}; \text{M}=\text{Fe}, \text{X}=\text{SO}_4$ ). Для  $\text{Ni}(\text{II}), \text{Zn}$  незалежно від аніону вихідної солі і 2,2'-біпіридин/1,10-фенантролін склад і будова комплексів, що утворюються, не змінюється. Суттєва різниця простежена на прикладі комплексів  $\text{Mn}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})$  в залежності від аніону вихідної солі утворюються сполуки різного типу – катіон-аніонні або гетероядерні. Виявлена особливість  $\text{Cu}(\text{II})$ , як комплексоутворювача, що пов'язана з її електронною будовою ( $d^9$ ) і здатністю утворювати комплекси з координаційним числом 6 і 5. Встановлено, що заміна гетероциклічного аміна на гідрозид ізонікотинової кислоти призводить до утворення гетерометалічного координаційного полімеру, в якому цитрат у повністю депротонованій формі  $\text{Cit}^{4-}$  є містковим між германієм та купрумом, а гідрозид – містково зв'язує два атоми купруму: з одним – через атом нітрогену піридинового кільця, а з іншим – через оксиген  $\text{C}=\text{O}$  та нітроген  $\text{NH}_2$ -груп гідрозидної групи.

Визначено, що всі одержані цитратостананти є катіон-аніонними з комплексним аніоном, в якому координаційний поліедр стануму – викривлений октаедр, утворений трьома парами атомів оксигену двох монопротонованих цитратних лігандів, подібний до існуючих в цитратогерманатних комплексах.

Виявлено здатність цитратогерманатів підвищувати активність  $\alpha$ -L-рамнозидаз *Bacillus sp. 19, C. albidus, E. erubescens* та *P. Tardum*, їх протисудомна активність по антагонізму з коразолом та модифікуючі властивості при отриманні полімерних матеріалів.

*Ключові слова:* координаційні сполуки (комплекси), германій, станум, 3d-метали (манган, залізо, кобальт, нікель, купрум, цинк), лимонна кислота, 1,10-фенантролін, 2,2-біпіридин, нітрогенвмісні органічні молекули, спектральні характеристики, кристалічна структура.

## ANOTATION

**Buchko O.V. Different types of homo- and heterometallic (citrate)germanates (stannates). Synthesis, structures and properties. – Manuscript.**

The dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of philosophy by specialty 102 “Chemistry”. – Odessa National Mechnikov University, Odesa, 2021.

A new approach in the synthesis of different types of coordination supramolecular structures, that crystalize from the systems  $\text{GeO}_2$  – citric acid – nitrogen-containing organic molecules and  $\text{GeO}_2/\text{SnCl}_4$  – citric acid – 3d metal salt – 1,10-phenanthroline/2,2'-bipyridine. The stepwise interaction of individual components between each other creates conditions for existence of special blocks that become the basis for formation of homo- and heterometallic citratogermanates(stannates) with ion-ionic, covalent, donor-acceptor and hydrogen bonds.

Optimal synthesis methods have been developed and allowed to obtain 27 new coordination compounds including supramolecular salts with citratogermanate anions and protonated nitrogen-containing organic molecules as cations and different-metal mixed-ligand complexes of Germanium(IV)/Tin(IV) and 3d-metals with citric acid and heterocyclic amines. They have been fully characterized with elemental analysis, IR-, Diffuse reflection spectroscopy, thermogravimetry, mas-spectroscopy, X-Ray.

An ability of existing in the solution citratogermanate acid to form supramolecular salts with the protonated nitrogen-containing organic molecules was proved. Among such molecules there are isonicotinic acid and benzimidazole that coordinate with nitrogen of heterocycle, hydrazides of isonicotinic and picolinic acid that coordinate with nitrogen of  $\text{NH}_2$ -group, hydrazide of 2-(4-pyridylmethylene) while isonicotinic acid – with one nitrogen of heterocycle,

second – with the nitrogen of azomethine group. Their structures are of cation-anionic type with the branched system of hydrogen bonds.

The influence of different factors on the composition and structure of the complexation products in the systems  $\text{MX}_2 - 2,2'$ -bipyridine/1,10-phenanthroline –  $\text{GeO}_2$  – citric acid ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{CH}_3\text{COO}$ ;  $\text{M}=\text{Fe}, \text{X}=\text{SO}_4$ ) has been established. For Ni(II) and Zn(II) composition and structure of complexes remain the same regardless the anion of the initial salt and influence of 2,2'-bipyridine/1,10-phenanthroline. The significant difference is observed in case of Mn(II), Co(II), Cu(II) that form compounds of dissimilar types – cation-anionic or heteronuclear depending from the anion. A special property of Cu(II) as complexing agent connected with its electronic configuration ( $d^9$ ) and ability to form complexes with coordination numbers 6 and 5 have been revealed. It has been also established that the replacement of heterocyclic amine for the hydrazide of isonicotinic acid leads to the formation of heterometallic coordination polymer, in which citrate is in the fully deprotonated form of  $\text{Cit}^{4-}$  and acts as a bridge between copper and germanium, while hydrazide bonds with two copper atoms: one through the nitrogen of pyridine ring, another one – through the oxygen  $\text{C}=\text{O}$  and nitrogen of  $\text{NH}_2$ -group in the hydrazide fragment.

It has been established that all citratostannates are compounds of cation-anionic type with complex anion in which coordination polyhedron of tin is distorted octahedron formed by three pairs of oxygen atoms of two monoprotonated citric ligands, similar to the ones that exist in the citratogermanate complexes.

An ability of citratogermanates to increase the activity of  $\alpha$ -L-rhamnosidase *Bacillus sp. 19*, *C. albidus*, *E. erubescens* and *P. Tardum*, their anticonvulsant activity with antagonism to corazol and modifying properties in the production of polymeric materials have been studied.

*Key words:* coordination compounds (complexes), germanium, tin, 3d-metals (manganese, iron, cobalt, nickel, copper, zinc), citric acid, 1,10-

phenanthroline, 2,2'-bipyridine, nitrogen-containing organic ligands, spectral properties, crystal structure.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

### Статті в фахових журналах:

1. Савин С.Н., Мазур О.О., Лупашко А.В., Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., **Пирожок О.В.** *Влияние разнометалльно-разнолигандных комплексов германия(IV) с лимонной кислотой и фенантролином на синтез полиглицольмалеинатфталата и свойства его сополимеров.* Вісник ОНУ. Хімія. 2017. Т. 22, № 4. С. 37-44. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115921](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115921)
2. Martsinko E., Seifullina I., Chebanenko E., **Pirozhok O.**, Dyakonenko V., Shishkina S. *Synthesis and crystal structure of bis(citrato)germanate and stannate with tris(phenanthroline)nickel(II) cation.* Chem. J. Mold. 2018. Vol. 13, N 2. P. 56-62. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2018.513> (SCOPUS Q4)
3. Марцинко Е.Є., Чебаненко Е.А., **Пирожок О.В.**, Сейфуллина И.И., Дьяконенко В.В., Шишкіна С.В. *Модифікація бис(цитрато)германатов с гексааквакатионами кобальта(II) и марганца(II) 1,10-фенантролином.* Питання хімії та хім. технології. 2018. №6. С. 49-55. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2018-121-6-49-55> (SCOPUS Q4)
4. **Пирожок О.В.**, Марцинко О.Е., Чебаненко О.А., Дьяконенко В.В., Сейфулліна І.Й., Шишкіна С.В. *Синтез і структура гетерометалічного комплексу купруму(II)–германію(IV) з лимонною кислотою та 2,2'-бініридином.* Питання хімії та хім. технології. 2019. № 6. С. 164-169. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-164-169> (SCOPUS Q3)
5. **Бучко О.В.**, Марцинко Е.Є., Чебаненко Е.А., Дьяконенко В.В., Сейфуллина И.И., Шишкіна С.В. *Трис(фенантролин)железо(II)бис(цитрато)-станат(IV): синтез, молекулярная и кристаллическая структура.* Вісник ОНУ. Хімія. 2019. Т. 24, № 4. С. 72. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4\(72\).185516](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.4(72).185516).
6. Чебаненко О.А., **Бучко О.В.**, Афанасенко Е.В., Сейфулліна І.Й., Марцинко О.Е. *Визначення ролі водневих зв'язків у формуванні кристалів*

купрум(II) 1,10-фенантролін гідроксикарбоксилатогерманатів методом поверхонь Хіршфельда. Вісник ОНУ. Хімія. 2021. Т. 26, № 1. С. 85-96. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1\(77\).226142](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1(77).226142)

7. 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.* J. Mol. Struct. 2021. Vol. 1237, N 2. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130297> (SCOPUS Q2)

8. **Бучко О.В.** Аналіз поверхонь Хіршфельда кристалів комплексів – продуктів взаємодії в системах  $MX_2$ –1,10-фенантролін –  $GeO_2$ – лимонна кислота ( $M = Ni, Co; X = Cl, CH_3COO$ ). Вісник ОНУ. Хімія. 2021. Т. 26, № 2. С. 89-100. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2\(78\).235506](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.2(78).235506)

9. **Buchko O.**, Dyakonenko V., Martsinko E., Chebanenko E. *Crystal structure of bis-[cis-diaquabis(phenanthroline)cobalt(II)] bis(citrato)germanate(IV) dinitrate.* Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online. 2021. Vol. 77, N 9. P. E77. <https://doi.org/10.1107/S205698902100846X> (SCOPUS)

#### **Тези доповідей на конференціях:**

1. Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., **Пирожок О.В.**, Дьяконенко В.В., Шишкина С.В. *Особенности синтеза разнометалльно-разнолигандных бис(цитрато)германатных и бис(цитрато)станнатных комплексов.* Тези доповідей XX Української конференції з неорганічної хімії. - Дніпро (Україна). 2018. С. 34.

2. **Пирожок О.В.**, Чебаненко А.А. *Влияние различных анионов солей Со(II) на строение бис(цитрато)германатных комплексов.* Тези доповідей II Міжнародної (XII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих вчених. Вінниця (Україна). 2019. С. 58.

3. **Пирожок О.В.**, Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Шишкина С.В., Дьяконенко В.В. *Продукты комплексообразования в системах  $GeO_2$ -лимонная кислота- $MX_2$  ( $M=Co, Ni; X=Cl, CH_3COO$ ) –1,10-фенантролин.*



Тези доповідей XVII наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2019». Львов (Україна). 2019. С. 72.

4. **Pirozhok O.**, Martsinko E., Seifullina I., Chebanenko E., Dyakonenko V., Shishkina S. *Synthesis and structure of Ge(IV) and Cu(II) complexes with citric acid and 2,2'-bipyridine*. XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds – 2019». -Lviv (Ukraine). – 2019. – P. 160 .

5. **Бучко О.В.** *Особенности синтеза и структуры комплексов Ge(IV) с лимонной кислотой и гидразидом изоникотиновой кислоты различного типа*. III Міжнародна (XIII Української) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (ХПС 2020). Вінниця (Україна). 2020. С.48.

6. **Бучко О.В.** *Синтез, структура и свойства разнометалльно-смешаннолигандных бис(цитрато)германатов различного типа*. XXI Наукова молодіжна конференція «Проблеми і досягнення сучасної хімії». Одеса (Україна). 2020. С.13.

7. **Бучко О.В.**, Чебаненко О.А., Марцинко О.Е., Сейфулліна І.Й., Шишкіна С.В., Дьяконенко В.В. *Влияние разных анионов солей Cu(II), Zn(II) на будову бис(цитрато)германатних комплексів з 1,10-фенантроліном*. XVIII наукова конференція «Львівські читання – 2021». Львів (Україна). 2021. 31 травня – 2 червня. С. Н6.

#### **Статті, які додатково відображають наукові результати дисертації:**

1. Гудзенко Е.В., Борзова Н.В., Варбанец Л.Д., Иваница В.А., Сейфулліна И.И., Марцинко Е.Э., Пирожок О.В., Чебаненко Е.А. *Гликозидазная активность бактерий рода BACILLUS, выделенных из Черного моря*. Микробиол. журн. 2019. Т. 31, № 3. С. 14-26. <https://doi.org/10.15407/microbiolj81.03.014> (SCOPUS Q4)

2. Gudzenko O.V., Varbanets L.D., Seifullina I.I., Martsinko E.E., **Pirozhok O.V.**, Chebanenko E.A. *Germanium coordination compounds for increasing of  $\alpha$ -L-rhamosidases activity*. *Biotechnologia Acta*. 2019. Vol. 12, N 4. P. 19-26.

<https://doi.org/10.15407/biotech12.04.019>