

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

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**БУЧКО ОЛЬГА ВІТАЛІЇВНА**

УДК 541.49:546.289:546.814:661.746.5:546.737

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ГОМО- ТА ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНІ  
ЦИТРАТОГЕРМАНАТИ(СТАНАТИ) РІЗНИХ ТИПІВ.  
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА І 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

\_\_\_\_\_ О.В. Бучко

Науковий керівник – *Марцінко Олена Едуардівна*, доктор хімічних наук, професор

Одеса – 2021

## 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 – нітрогенвмісні 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 нітрогенвмісними 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 нітрогенвмісними органічними молекулами: ізонікотинова кислота та бензімідазол – по нітрогену гетероциклу, гідразиди ізонікотинової та піколінової кислоти – по нітрогену  $\text{NH}_2$ -групи, 2-(4-піридилметил)ен)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  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$  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 кисень  $\text{C}=\text{O}$  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 кисену 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 (citrato)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 crystallize 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 C=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 полигликольмалеинатфталата 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., Шишкина С.В. *Модификация 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'-біпіридином.* 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., Шишкина 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.

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., Шишкіна 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  $Co(II)$  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., Шишкіна С.В., Дьяконенко В.В. *Продукты комплексообразования в системах  $GeO_2$ - лимонна кислота- $MX_2$  ( $M=Co, Ni$ ;  $X=Cl, CH_3COO$ ) –1,10-фенантролін.* 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 разнометально-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., Марцинка О.Е., Сейфулліна І.Й., Шишкіна С.В., Дьяконенко В.В. *Вплив різних аніонів солей Cu(II), Zn(II) на будову біс(цитрато)германатних комплексів з 1,10-фенантроліном*. XVIII наукова конференція «Львівські читання – 2021». Львів (Україна). 2021. 31 травня – 2 червня. С. Нб.

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

1. Гудзенко Е.В., Борзова Н.В., Варбанец Л.Д., Иваница В.А., Сейфулліна И.И., Марцинка Е.Э., Пирожок О.В., Чебаненко Е.А. *Гликозидазная активность бактерий рода BACILLUS, выделенных из Черного моря*. Мікробіол. 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>



## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ .....	11
ВСТУП.....	12
РОЗДІЛ 1. КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ ЛИМОННОЇ КИСЛОТИ ТА ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ НІТРОГЕНВМІСНИХ ОРГАНІЧНИХ МОЛЕКУЛ.....	17
1.1. Особливості будови, одержання та властивості лимонної кислоти .....	17
1.2. Гетероциклічні нітрогенвмісні сполуки, їх властивості та комплексоутворення.....	20
1.3. Змішанолігандні комплекси германію(IV) та стануму(IV) з лимонною кислотою та нітрогенвмісними органічними молекулами .....	30
1.4. Гетерометалічні цитратогерманати(станати).....	36
РОЗДІЛ 2. СИНТЕЗ СПОЛУК І МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ (Експериментальна частина) .....	43
2.1. Вихідні речовини та їх характеристика .....	43
2.2. Синтез координаційних сполук.....	45
2.3. Методи дослідження сполук.....	48
РОЗДІЛ 3. СУПРАМОЛЕКУЛЯРНІ СОЛІ З ЦИТРАТОГЕРМАНАТНИМИ АНІОНАМИ ТА НІТРОГЕНВМІСНИМИ ОРГАНІЧНИМИ КАТІОНАМИ .....	53
РОЗДІЛ 4. КОМПЛЕКСИ ГЕРМАНІЮ(IV) З ЛИМОННОЮ КИСЛОТОЮ ТА ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИМИ АМІНАМИ ГЕТЕРОЯДЕРНОГО ТА КАТІОН- АНІОННОГО ТИПІВ .....	62
4.1. Тривимірний Cu–Ge координаційний полімер на основі лимонної кислоти та ізоніазиду .....	62
4.2. Різнометально-різнолігандні комплекси германію(IV) з лимонною кислотою та 2,2'-біпіридином .....	66
4.3. Продукти комплексоутворення в системах $MX_2 - 1,10\text{-фенантролін} - GeO_2$ – лимонна кислота ( $M = Mn, Co, Ni, Zn, Cu; X = Cl, NO_3, CH_3COO$ ) .....	77

РОЗДІЛ 5. КАТІОН-АНІОННІ КОМПЛЕКСИ Sn(IV)-Mn(II) (Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II)) З ЛИМОННОЮ КИСЛОТОЮ ТА 1,10-ФЕНАНТРОЛІНОМ .....	102
РОЗДІЛ 6. ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ОДЕРЖАНИХ СПОЛУК.....	113
ВИСНОВКИ .....	124
ЛІТЕРАТУРА .....	127
ДОДАТОК А .....	140
ДОДАТОК Б.....	144

**ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ І УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ**

H <sub>4</sub> Cit	лимонна кислота
phen	1,10-фенантролін
bipy	2,2'-біпіридин
Inc	ізоніотинова (4-піридинкарбонова) кислота
INH	гідразид ізоніотинової кислоти (ізоніазид)
Pic	піколінова (2-піридинкарбонова) кислота
PIH	гідразид піколінової кислоти
Pminh	2-(4-піридилметиле)нігідразид ізоніотинової (4-піридинкарбоної) кислоти
Benz	бензімідазол
КЧ	координаційне число
М	метал
ДТА	диференційний термічний аналіз
ДТГ	диференційний термогравіметричний аналіз
ТГ	термогравіметрія
λ	молярна електропровідність
ІЧ спектроскопія	інфрачервона спектроскопія
РСА	рентгеноструктурний аналіз
СДВ	спектри дифузного відбиття

## ВСТУП

**Актуальність теми.** На сьогоднішній день створення різноманітних гібридних органіко-неорганічних структур з каталітичними та біологічними властивостями є одним з актуальних завдань для хіміків-дослідників. Це потребує розробки нових оригінальних та ефективних методів їх синтезу, заснованих на цілеспрямованому молекулярному дизайні структур з певними корисними для практики властивостями.

Саме до таких сполук належать супрамолекулярні солі, різнометальні та змішанолігандні комплекси металів з гідроксикарбоновими кислотами, зокрема, лимонною. Дана кислота, яка є проміжним продуктом метаболічного циклу трикарбонових кислот, поліпшує енергетичні процеси в організмі та застосовується у виробництві лікарських препаратів. Цитратні комплекси металів при потраплянні в організм можуть брати участь у механізмах обміну та транспорту, регулювати фізіологічні та біологічні процеси на клітинному рівні, вступаючи у взаємодію з біомолекулами.

Лимонна кислота здатна до утворення з іонами металів як міцних моноядерних хелатів, так і поліядерних комплексів, виконуючи місткову функцію. До теперішнього часу отримано значний обсяг наукової інформації, що свідчить про складну молекулярну та кристалічну структуру різнометальних біологічно-активних координаційних сполук германію(IV), стануму(IV), 3d-металів (Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) з лимонною кислотою, більшість з яких виявились нетоксичними та перспективними для створення лікарських препаратів, що характеризуються широким спектром фармакологічної дії [1-7]. Включення до структур таких комплексів нітрогенвмісних органічних молекул, таких як гетероароматичні аміни 1,10-фенантролін, 2,2'-біпіридин, а також гідразиди піколінової, ізонікотинової кислоти, 2-(4-піридилметилен)гідразид ізонікотинової кислоти і бензімідазол приведе до утворення нових супрамолекулярних архітектур з різноманітними функціональними можливостями.

**Зв'язок роботи з науковими темами.** Дисертаційну роботу виконано відповідно до напрямку науково-дослідної діяльності кафедри прикладної хімії та хімічної освіти ОНУ імені І.І. Мечникова в рамках науково-дослідних тем: «Структурно-функціональні принципи генерації нових матеріалів для технічного та біомедичного використання на основі металокомплексів органічних хелантів» (2016-2018, № держреєстрації 0116U001493), «Стратегія спрямованого синтезу різних типів біокоординаційних сполук – субстанцій лікарських засобів з широким спектром фармакологічної дії» (2019-2021, № держреєстрації 0119U002195), «Закономірності комплексоутворення та полімеризації як основа розробки сучасних хімічних матеріалів» (№ 01.9.10036875, координується з планом НАН України Наукової ради з проблеми «Неорганічна хімія»).

**Мета і завдання дослідження.** Мета роботи: синтез, встановлення будови та спектральних характеристик гомо- та гетерометалічних цитратогерманатів(станатів), визначення факторів, що впливають на формування різних типів їх молекулярної й кристалічної структури та функціональних властивостей.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- визначити умови протікання реакцій в різних системах:  $\text{GeO}_2$  – лимонна кислота – нітрогенвмісні органічні молекули;  $\text{GeO}_2/\text{SnCl}_4$  – лимонна кислота – сіль 3d-металу – 1,10-фенантролін/2,2'-біпіридин;
- розробити методики синтезу та виділення супрамолекулярних солей з цитратогерманатними аніонами й нітрогенвмісними органічними катіонами та різнометально-змішанолігандних  $\text{Ge(IV)/Sn(IV)}$  – ( $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ), комплексів з лимонною кислотою та гетероциклічними амінами;
- визначити склад, спектральні та термічні характеристики синтезованих комплексів, їхню молекулярну та кристалічну структуру;
- встановити вплив комплексоутворювачів, аніону солі 3d-металу та другого ліганду (1,10-фенантролін/2,2'-біпіридин) на формування певного типу, структури та супрамолекулярної організації координаційних сполук;

- для ряду цитратогерманатів дослідити їх вплив на біосинтез і активність  $\alpha$ -L-рамнозидаз різних штамів, протисудомну дію та модифікуючі властивості в реакціях одержання полімерних матеріалів.

**Об'єкти дослідження** – гомо-, гетерометалічні координаційні сполуки германію(IV), стануму(IV) і 3d-металів з лимонною кислотою та нітрогенвмісними гетероциклічними органічними лігандами.

**Предмет дослідження** – умови комплексоутворення, склад, молекулярна і кристалічна структура, спектральні характеристики, термічна стійкість, особливості функціональних властивостей синтезованих сполук.

**Методи дослідження** – елементний аналіз та мас-спектрометрія (ідентифікація й встановлення складу сполук), спектроскопія дифузного відбиття, ІЧ-спектроскопія (визначення поліедрів металів і способу координації лігандів), рентгеноструктурний аналіз монокристалу (молекулярна та кристалічна структура речовин), термогравіметричний аналіз (характер терморозкладу сполук), дилатометрія (для визначення швидкості кополімеризації на початкових стадіях).

**Наукова новизна отриманих результатів.** Розроблено оригінальні методики створення та встановлено будову 27 нових гомо- та гетерометалічних координаційних сполук: 5 супрамолекулярних солей з цитратогерманатними аніонами й протонованими нітрогенвмісними органічними молекулами в якості катіонів та 22 різнометально-різнолігандних Ge(IV)/Sn(IV) – (Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)) комплексів з лимонною кислотою та 1,10-фенантроліном (2,2'-біпіридином, гідразиди піколінової, ізонікотинової кислот, 2-(4-піридилметилен)гідрозид ізонікотинової кислоти і бензімідазол). Визначена та обґрунтована залежність типу різнометальних цитратогермантних сполук, що утворюються (катіон-аніонний, триядерний, гетероядерний полімерний), від 3d-металу, аніону його вихідної солі, а також від другого нітрогенвмісного органічного ліганду.

Наукову новизну отриманих результатів підтверджено депонуванням кристалічних структур нових металокомплексів в Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC).

**Практичне значення роботи.** В роботі одержані результати вивчення координаційно-хімічної поведінки полідентатної (лимонної кислоти), бідентатних хелатуючих гетероциклічних (2,2'-біпіридин, 1,10-фенантролін) та політопних місткових нітрогенвмісних лігандів по відношенню до р- та d-металів. Нова наукова інформація, щодо утворення різних типів різнометально-змішанолігандних комплексів суттєво розширює знання про реалізацію різних механізмів комплексоутворення, катіон-аніонного розпізнавання та організації супрамолекулярних систем прогнозованої будови з певним набором структурних фрагментів, топологією координаційних каркасів та поруватістю.

Виявлені здатність цитратогерманатів підвищувати активність  $\alpha$ -L-рамнозидаз *Bacillus sp. 19*, *C. albidus*, *E. erubescens* та *P. Tardum*, протисудомна активність по антагонізму з коразолом та модифікуючі властивості при отриманні полімерних матеріалів показали перспективність поглиблених досліджень у вказаних напрямках.

**Особистий внесок здобувача.** Вся синтетична робота, основний обсяг експериментальних досліджень, обробку та попередній аналіз отриманих результатів виконано здобувачем особисто на кафедрі прикладної хімії та хімічної освіти ОНУ імені І.І. Мечникова. Формулювання мети та основних задач, остаточну інтерпретацію одержаних результатів проведено спільно з науковим керівником, д.х.н., проф. Марцинко О.Е. Обговорення результатів дослідження та їх оформлення у вигляді наукових публікацій було виконано також спільно з д.х.н., проф. Сейфулліною І.Й., к.х.н. Чебаненко О.А, к.х.н., доц. Савіним С.М. Елементний та мас-спектрометричний аналіз виконано на базі Віденського університету (Австрія) в межах міжнародного співробітництва OeAD. Рентгеноструктурний аналіз виконано к.х.н. Дьяконенко В.В., к.х.н. Шишкіною С.В. (НТК «Інститут монокристалів», м. Харків), дослідження активності

ферментів проведено в Інституті мікробіології та вірусології імені Д.К. Заболотного НАН України (м. Київ) під керівництвом д.б.н. Варбанець Л.Д., скринінг сполук на прояв протисудомної активності виконано д.б.н., проф. Кравченко І.А. та к.б.н., доц. Нестеркіною М.В. на кафедрі органічних і фармацевтичних технологій Державного університету "Одеська політехніка".

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати доповідалися і обговорювалися на вітчизняних і міжнародних конференціях: XX Українська конференція з неорганічної хімії (2018, Дніпро); II Міжнародна (XII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених (2019, Вінниця); XVII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2019» (2019, Львів); XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds – 2019» (2019, Lviv); III Міжнародна (XIII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (2020, Вінниця); XXI Наукова молодіжна конференція «Проблеми і досягнення сучасної хімії» (2020, Одеса); XVIII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2021» (2021, Львів).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 9 статей у фахових журналах (5 з яких входять до наукометричних баз Scopus/WoS), 7 тез доповідей на конференціях та 2 статті, що додатково відображають наукові результати дисертації і стосуються визначення впливу синтезованих сполук на активність  $\alpha$ -L-рамнозидаз *Bacillus sp. 19*, *C. albidus*, *E. erubescens* та *P. Tardum*.

**Структура та об'єм дисертації.** Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновків, списку літератури (104 найменування), додатку А і Б. Роботу викладено на 148 сторінках машинописного тексту, вона містить 13 таблиць і 91 рисуноків.



## РОЗДІЛ 1

### КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ ЛИМОННОЇ КИСЛОТИ ТА ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ НІТРОГЕНВІСНИХ ОРГАНІЧНИХ МОЛЕКУЛ (Огляд літератури)

Основні переваги природних  $\alpha$ -гідроксикислот, зокрема лимонної, порівняно з іншими широко поширеними полідентатними лігандами є їх фізіологічна, фізична та біологічна сумісність з живими системами, відсутність токсичності та, як наслідок, можливість використання їх у медицині, фармакології, харчовій промисловості, та інших сферах діяльності людини. Гетероциклічні нітрогенвісні органічні ліганди на кшталт 1,10-фенантроліну та 2,2'-біпіридину, є іншими за природою функціональних груп, здатних до комплексоутворення. При одночасному використанні таких сполук в реакціях комплексоутворення можна очікувати утворення моно-, бі-, тетраядерних та полімерних структур з різноманітною супрамолекулярною архітектурою, що представляють практичний інтерес.

#### 1.1. Особливості будови, одержання та властивості лимонної кислоти

Лимонна кислота ( $H_4Cit$ ,  $pK_1=3.08$ ,  $pK_2=4.77$ ,  $pK_3=5.40$ ) – моногідрокситрикарбонова кислота (рис. 1.1) – одна з найважливіших органічних кислот, була відкрита та вперше запропонована для використання в якості підкислювача смаку шведським хіміком і фармацевтом Карлом Вільгельмом Шеєле у XVIII ст. [8]. У нашій країні її почали виробляти з експортного кальцій цитрату в Одесі у 1913 році на заводах виннокам'яної кислоти.

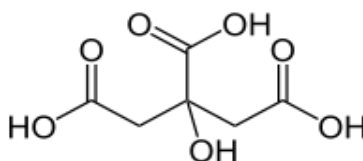


Рис. 1.1. Структурна формула лимонної кислоти

На сьогоднішній день лимонна кислота широко використовується у харчовій та фармацевтичній промисловості: продукти харчування, кондитерські вироби, напої, консерви, фармацевтичні та косметичні засоби та інше. Основним шляхом її промислового виробництва є біосинтез з цукру або цукристих речовин промисловими штамми вищих цвілевих грибів з роду *Aspergillus niger* [9, 10].

Як проміжний продукт у циклі Кребса, лимонна кислота присутня у кожній клітині в будь-якому аеробному організмі, включаючи людину [11]. При вживанні цитрусових, тобто регулярному прийомі всередину в невеликих дозах, лимонна кислота активує цикл Кребса та сприяє прискоренню метаболізму. З огляду на багатофункціональність та такі властивості, як біосумісність, гідрофільність, низька токсичність та біорозкладаність, ця органічна кислота є складовою біоматеріалів та невід'ємною частиною сучасної медицини [12, 13].

Суміші лимонної кислоти та її солей мають хорошу буферну здатність і широко використовуються як стабілізуючий агент у розчинних лікарських препаратах. Досить ефективним виявилось використання кальцій цитрату в комбінації з кальцій карбонатом та вітаміном D3 для лікування та профілактики остеопорозу. Такі препарати характеризуються більшою безпекою, зменшують утворення кальцій оксалату в організмі та каменів у нирках [12].

В сучасних фармацевтичних технологіях лимонна кислота застосовується, як зшиваючий агент, здатний стабілізувати гідрогелі на основі полівінілового спирту (PVA) [13]. В результаті реакції естерифікації між карбоксильними групами  $\text{H}_4\text{Cit}$  та гідроксильними групами PVA відбувається утворення розгалуженого біополімеру, збільшується його міцність на розрив, термічна стабільність, водостійкість та біосумісність. Цитрати знайшли своє використання у тканинній інженерії для створення біоматеріалів для регенерації кісток [12].

Завдяки здатності кислоти до хелатування важких металів постійно зростає її застосування для очищення стічних вод промислових об'єктів та ґрунтів, включаючи ядерні ділянки, забруднені радіонуклідами [13, 14].

Структура лимонної кислоти вперше визначена рентгеноструктурним аналізом у 1969 році [15]. В 2011 році [16] структури  $H_4Cit$  та її моногідрату були уточнені за допомогою методу терагерцевої спектроскопії (рис. 1.2).

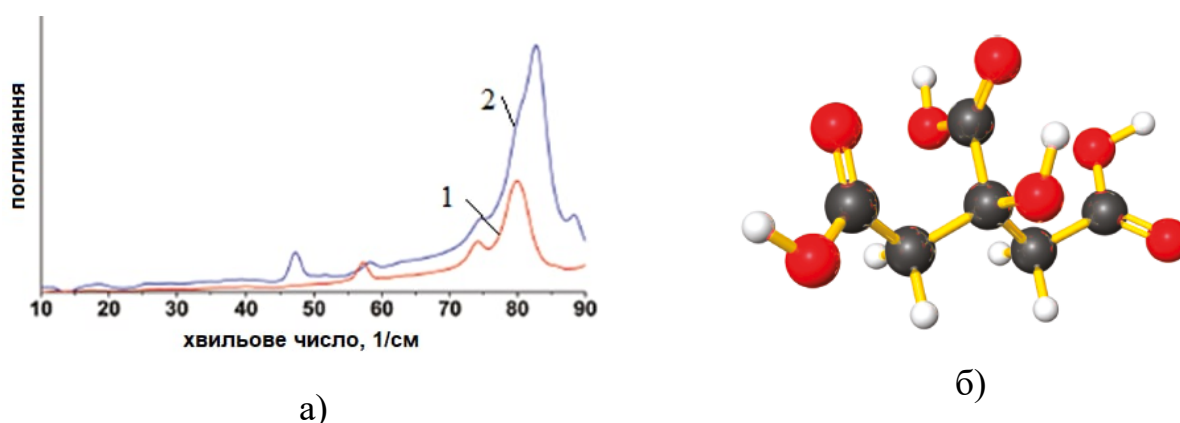
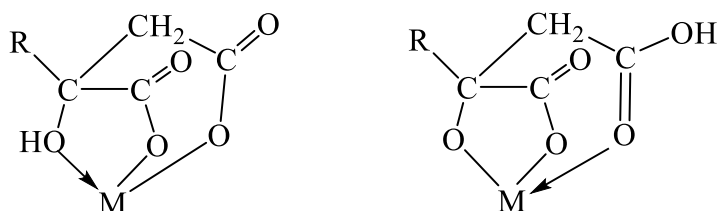


Рис. 1.2. а) - терагерцевий спектр лимонної кислоти (1) та її моногідрату (2);  
б) – розрахована структура  $H_4Cit$  [16]

При комплексоутворенні  $H_4Cit$  з одним іоном металу відбувається, як правило, замкнення декількох супряжених хелатних металоциклів, наприклад:



Слід зазначити, що для цієї гідрокситрикарбонкової кислоти є характерним утворення бі- та поліметалічних комплексів. На сьогоднішній день досить ґрунтовно вивчені координаційні сполуки лимонної кислоти з d-металами, структурно охарактеризовано комплекси молібдену, ванадію, купрум, цинку, кадмію, кобальту  $Na_2[Mo_2(H_2Cit)_2] \cdot 3H_2O$  ( $M=Mo, W$ ),  $Na_6[M_2O_5(HCit)_2] \cdot 10H_2O$  ( $M=Mo, W$ ),  $[Cu_2(Cit)_2(H_2O)_2]_n$ ,  $[Zn_3(HCit)_2(H_2O)_2]_n$ ,  $[Cd_3(HCit)_2(H_2O)_2]_n$ , [17]  $[Co(H_2Cit)(H_2O)]_n$ ,  $[Co(H_2O)_4]_n[Co_2(HCit)_2(H_2O)_4]_n \cdot 6nH_2O$ ,  $[Co(H_2O)_6]_n$ ,  $[Co(HCit)(H_2O)]_{2n} \cdot 2nH_2O$  [18].

Методом потенціометричного титрування у розчині в поєднанні з математичним моделюванням вивчено комплексоутворення в системах цирконій(IV)/гафній(IV) – лимонна кислота при співвідношеннях метал : ліганд = 1:1, 2:3, 1:2 і 1:3 в середовищі аргону. Виявлено, що при еквімолярних співвідношеннях реагентів утворюються ди-, три- і тетраядерні частинки, а при надлишку ліганду характерно домінування моноядерних комплексних форм  $[\text{Ti}(\text{H}_{4-n}\text{Cit})_3]^{4-3n}$  ( $n=2-4$ ) при  $\text{pH} \leq 8$  і  $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{Cit})_2]^{6-}$  при  $\text{pH} \geq 8$  [19, 20].

З р-елементами здебільше утворюються моноядерні комплекси. Наприклад, в сильнокислому середовищі з рН 1,5-2,5 зафіксовано утворення моноядерних цитратних комплексів Ga(III) складу  $[\text{Ga}(\text{H}_3\text{Cit})]^{2+}$ ,  $[\text{GaH}_2\text{Cit}]^+$ ,  $[\text{GaHCit}]$  [21], з алюмінієм утворюються різнолігандні комплексні сполуки з різним ступенем протонування цитратного аніону  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HCit})]$  і  $\text{K}[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cit})]$  [22]. Досліджено комплексоутворення іона  $\text{In}^{3+}$  з лимонною кислотою у водному розчині методом рН-метричного титрування при мольному співвідношенні реагентів  $[\text{In}^{3+}] : [\text{H}_4\text{Cit}] = 1:1, 1:2$  і  $1:3$  в діапазоні рН 2-10. Сполуки, що утворюються у водному розчині, рекомендовані як діагностичні агенти у сцинтиграфії внутрішніх органів і скелету [23]. З іонами s-металів, в залежності від рН, існують сполуки з аніоном різного складу:  $\text{MCit}^{3-}$ ,  $\text{M}_2\text{Cit}^{2-}$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) [24].

## **1.2. Гетероциклічні нітрогеновмісні сполуки, їх властивості та комплексоутворення**

Одними з найпоширеніших хелатуючих лігандів в супрамолекулярній хімії є 1,10-фенантролін і 2,2-біпіридин, до складу яких входять два атоми нітрогену з неподіленими парами електронів, що здатні утворювати міцні координаційні зв'язки з іонами металів. Супрамолекулярні ансамблі на їх основі застосовуються для молекулярного розпізнавання хіральних молекул, створення нових молекулярних матеріалів з люмінесцентними характеристиками для фотоніки, оптоелектроніки і електрохімічного аналізу [25-30].

1,10-фенантролін (phen, рис 1.3а) отримують взаємодією *o*-фенілендіаміну з гліцерином в присутності сірчаної кислоти і  $As_2O_5$ , його використовують як аналітичний реагент для фотометричного визначення металів, наприклад, феруму(II), з яким утворюється розчинна у воді сполука червоного кольору (рис 1.3б). 2,2'-Біпіридин (біру, рис 1.3в) також використовують в аналітичній хімії як реагент, який з солями металів,  $S_2Cl_2$ ,  $SO_3$ , органічними галогенідами, фенолами і амінами утворює забарвлені комплекси.

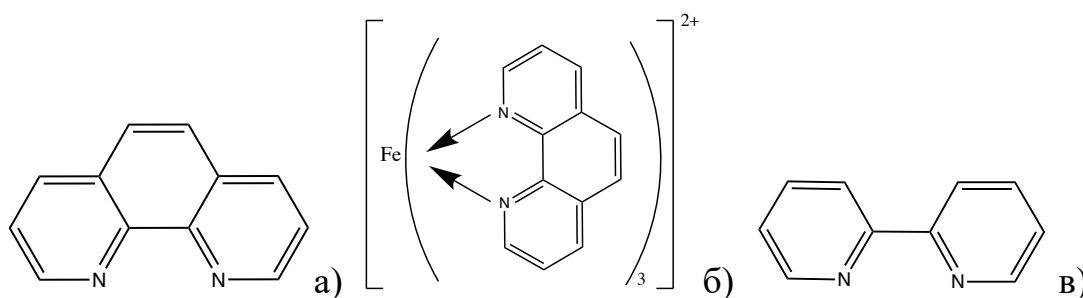


Рис. 1.3. Формули 1,10-фенантроліну (а), комплексу з ферумом (б) та 2,2'-біпіридину (в)

Отримано ряд сполук, в яких комплекс 3d-металу з 1,10-фенантроліном входить в якості катіону [25-30]. В роботі [25] показано, що координаційні сполуки купруму з 1,10-фенантроліном можуть застосовуватися в органічних реакціях, комплекси  $[Cu(phen)_2]Cl$ ,  $[Cu(phen)_2]BF_4$  виявилися активними в арилуванні дитоліламіну. Так, при взаємодії ацетату купруму з phen в ацетатному буфері (рН = 4,5; молярне співвідношення реагентів 1:3) і подальшою реакцією з  $Cs[Co(C_2B_9H_{11})_2]$  отримано сполуку  $[Cu(phen)_3][Co(C_2B_9H_{11})_2]$  [26] (рис. 1.4).

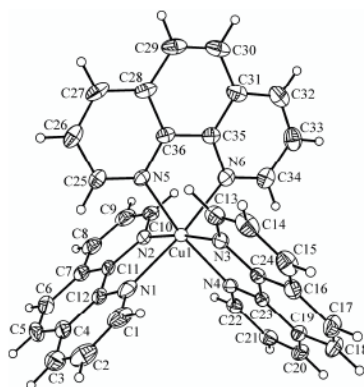


Рис. 1.4. Структура катіону  $[Cu(phen)_3]^{2+}$  в  $[Cu(phen)_3][Co(C_2B_9H_{11})_2]$  [26]

Катіон аналогічної будови присутній і в комплексі  $[\text{Cu}(\text{phen})_3][\text{Hg}_2\text{I}_6] \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{OS} \cdot \text{H}_2\text{O}$  [27]. Отримано також сполуку з кобальтом  $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{CoI}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$ , що містить два різних катіони [28] (рис. 1.5).

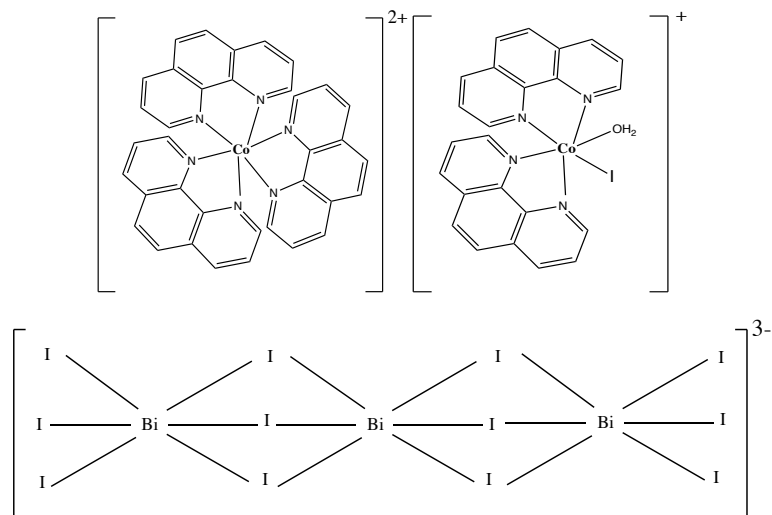


Рис. 1.5. Структура катіонів і аніону в  $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{CoI}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$  [28]

Залежно від умов синтезу (мольного співвідношення  $\text{M} : \text{phen} = 1:2$  або  $1:3$ , розчинника) утворюються також катіони різного складу  $[\text{M}(\text{phen})_3]^{2+}$ ,  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]^{2+}$ , де  $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$  [29-31] (рис. 1.6).

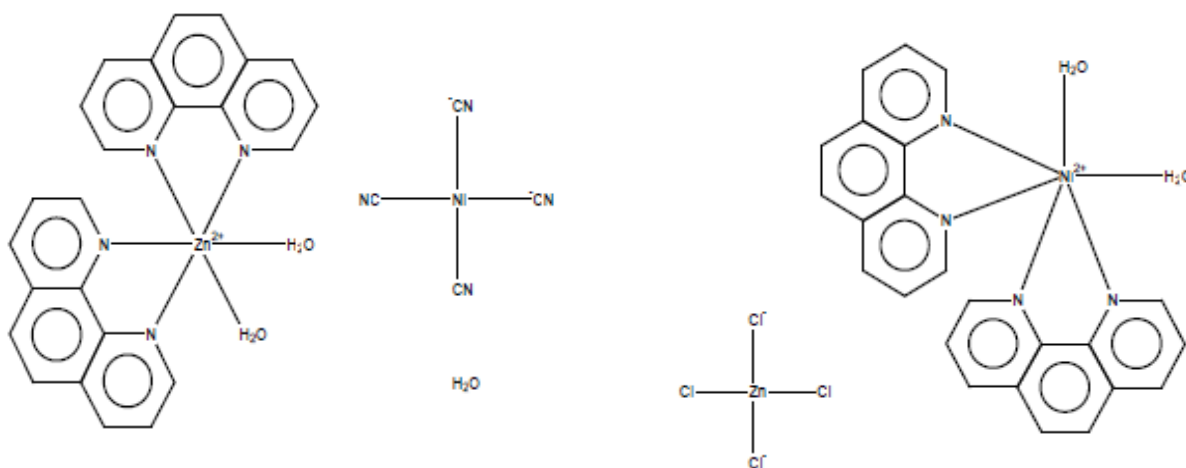


Рис. 1.6. Будова катіонів  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]^{2+}$  в відповідних комплексах [29]

Для 2,2'-біпіридину встановлено декілька основних типів координації до металів [32] (рис. 1.7), при цьому його координаційна поведінка подібна до 1,10-фенантроліну [29, 32, 33].

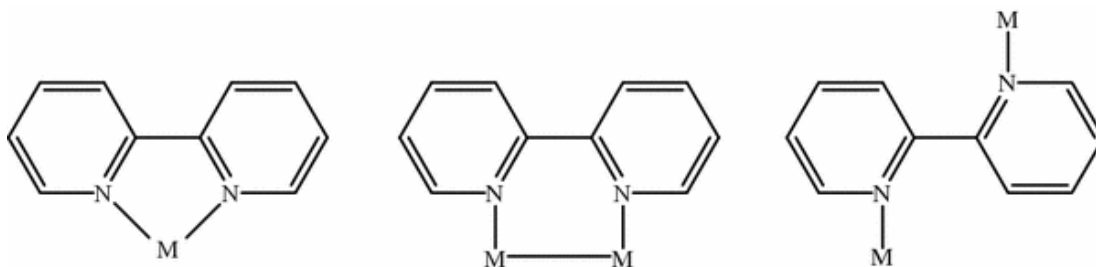


Рис. 1.7. Способи координації 2,2'-біпіридину

Встановлено, що на відміну від лігандів, координаційні сполуки на основі *bipy* та *phen* виявляють різноманітну біоактивність. Так, комплекси з 1,10-фенантроліном та його похідними  $[\text{Sr}(5\text{-NH}_2\text{-phen})_4(\text{NO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Sn}(\text{phen})(\text{NO}_3)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{Sn}(5\text{-NH}_2\text{-phen})(\text{OH})(\text{Cl})(\text{H}_2\text{O})]$ ,  $[\text{Pb}(5\text{-NH}_2\text{-phen})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$  проявляють протипухлинну активність та мають виражений цитотоксичний ефект на різних лініях ракових клітин [34]. Для координаційних сполук кобальту та нікелю з *bipy* та *phen* встановлено антиоксидантну активність [35]. Комплекси цинку з оцтовою кислотою та 2,2'-біпіридином  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{bipy})_2]$ ,  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_3(\text{bipy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  та  $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_2]$  можуть бути застосовані як моделі флуоресцентних міток для біологічних об'єктів [33]. Показано, що сполуки лантану та гадолінію з гетероциклическими амінами виявляють значний цитотоксичний ефект у ракових клітинах [36], а фенантролінові комплекси  $[\text{M}(\text{phen})_2\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})]$  ( $\text{M} = \text{Nd}, \text{Pr}$ ) демонструють зменшення флуоресценції при зв'язуванні з ДНК, при чому мають значно більшу спорідненість до ДНК порівняно з незв'язаними лігандами [37].

Найбільш цікавими, як з точки зору структурних особливостей, так і перспектив застосування, є змішанолігандні комплекси гідроксикарбонових кислот з гетероциклическими амінами. Так, комплексні сполуки купруму(II) з молочною ( $\text{H}_2\text{Laco}$ ), 2-метилмолочною ( $\text{H}_2\text{Mlaco}$ ) та мигдальною ( $\text{H}_2\text{Mand}$ ) кислотами  $[\text{Cu}(\text{HLaco})(\text{bipy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1.8a),  $[\text{Cu}(\text{HMLaco})(\text{bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{HMand})(\text{bipy})_2](\text{HMand})(\text{H}_2\text{Mand}) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (рис. 1.8б) [38] виявляють біокаталітичну активність. В сполуках з молочною та 2-метилмолочною кислотами гідроксильна група ліганду координується без депротонування. У випадку

мигдальної кислоти ОН-група не зв'язується з металом (рис. 1.8б) [38] або координується з депротонуванням, як у моно- та біядерних різнолігандних комплексах  $[\text{Cu}(\text{bipy})(\mu\text{-Mand})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{Mand}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  (рис. 1.9) [39].

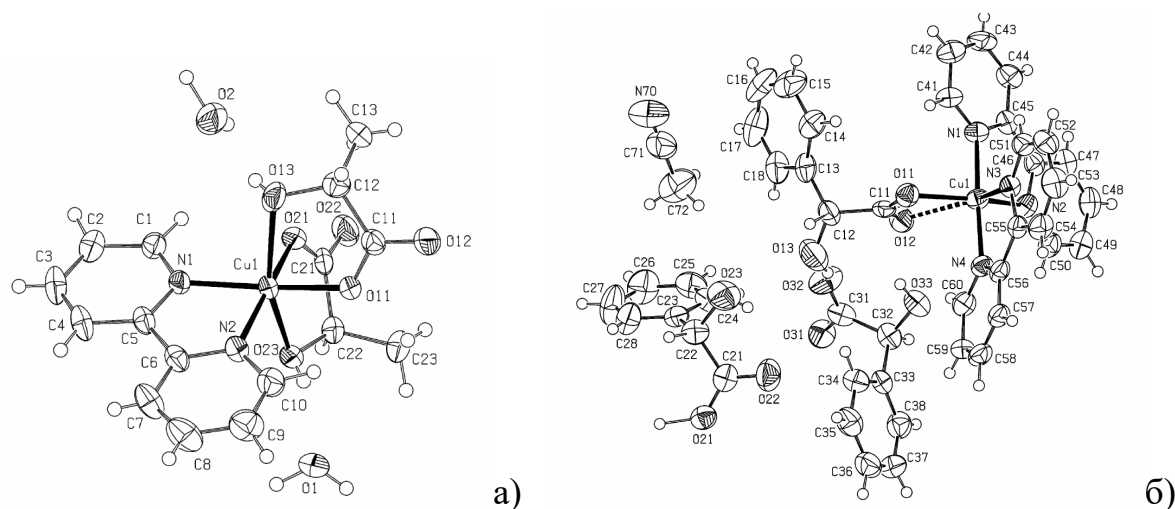


Рис. 1.8. Молекулярна структура комплексів  $[\text{Cu}(\text{HLaco})(\text{bipy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (а),  $[\text{Cu}(\text{HMand})(\text{bipy})_2](\text{HMand})(\text{H}_2\text{Mand}) \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  (б) [38]

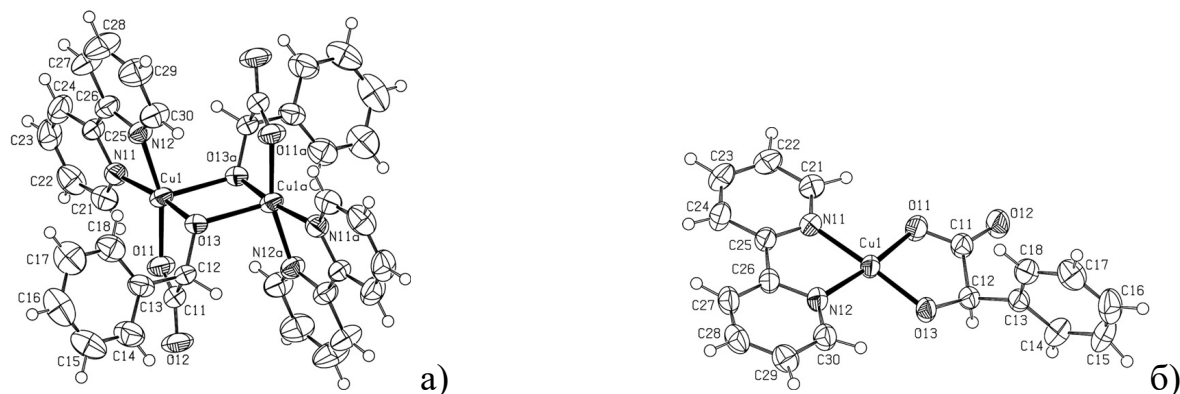


Рис. 1.9. Структура комплексів  $[\text{Cu}(\text{bipy})(\mu\text{-Mand})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (а) і  $[\text{Cu}(\text{bipy})(\text{Mand})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (б) [39]

Структурно вивчені також різнолігандні координаційні сполуки цинку  $[\text{Zn}(\text{HL})_2(\text{NN})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{HL} = \text{HMand}, \text{HBen}$ ),  $[\text{Zn}(\text{HL})(\text{NN})_2](\text{HL}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{HL} = \text{HMLaco}, \text{HMand}$ ),  $[\text{Zn}(\text{HBen})_2(\text{NN})_2]$  з  $\alpha$ -гідроксикарбоновими кислотами ( $\text{H}_2\text{L}$ ) та діамінами ( $\text{NN}$ ), які отримані взаємодією  $\text{ZnCO}_3$  з 2,2'-біпіридином або 1,10-фенантроліном і 2-метилмолочною, мигдальною або бензиловою ( $\text{H}_2\text{Ben}$ ) кислотами при різному співвідношенні реагентів [40]. В усіх сполуках  $\alpha$ -гідроксикарбонові кислоти є бідентатними, ОН-група координована до металу без депротонування. Цікавим є



факт, що ряд структур утворені катіонними комплексами, наприклад,  $[Zn(HMand)(NN)_2]$  і аніоном депротонованої кислоти в зовнішній координаційній сфері (рис. 1.10).

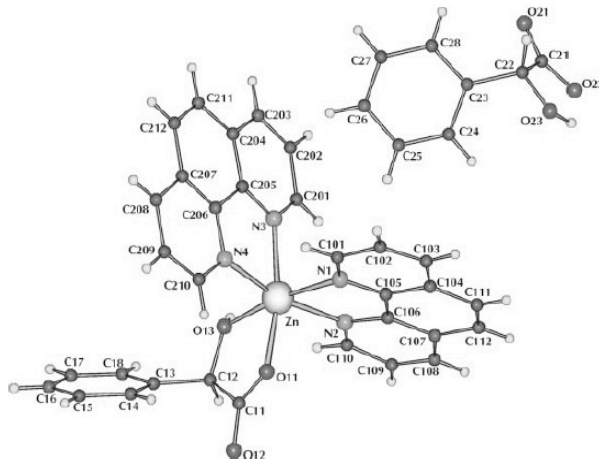


Рис. 1.10. Молекулярна структура комплексу  $[Zn(HMand)(phen)_2](HMand)$  [40]

В останні роки активно вивчаються комплекси 3d-металів з лимонною кислотою та 1,10-фенантроліном, оскільки вони виявляють сильну флуоресценцію при кімнатній температурі. Одержані сполуки відрізняються будовою (моно-, бі-, тетраядерні та полімерні) та типом координаційного поліедру комплексоутворювача [41-44].

В слабкокислих розчинах взаємодією цинк нітрату,  $H_4Cit$  та phen у мольному співвідношенні 3:2:3 були синтезовані сполуки  $[Zn(HCit)(phen)(H_2O)] \cdot 13.5H_2O$ ,  $[Zn_2(HCit)(phen)_2(H_2O)_3]$  (рис. 1.11). Координаційними поліедрами цинку в сполуках є викривлені октаедри, в яких атом комплексоутворювача оточений двома атомами нітрогену фенантроліну та чотирма атомами кисню цитратного ліганду і молекул координованої води [41].

Надлишок фенантроліну призводить до утворення одномірного координаційного полімеру із триядерною субодиницею  $[Zn_3(HCit)_2(phen)_4]_n \cdot 14nH_2O$  (2, рис. 1.12), що складається з димерних катіонів  $[Zn_2(HCit)(phen)_2(H_2O)_3]^+$  (1a) та мономерних аніонів  $[Zn(HCit)(phen)(H_2O)]^-$  (1b).

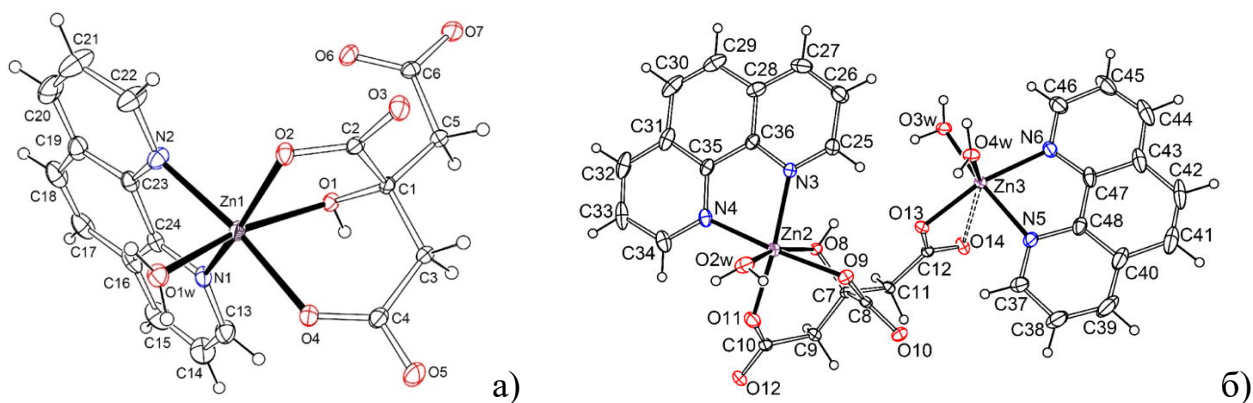


Рис. 1.11. Молекулярна структура  $[\text{Zn}(\text{HCit})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$  (а) та  $[\text{Zn}_2(\text{HCit})(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$  (б) [41]

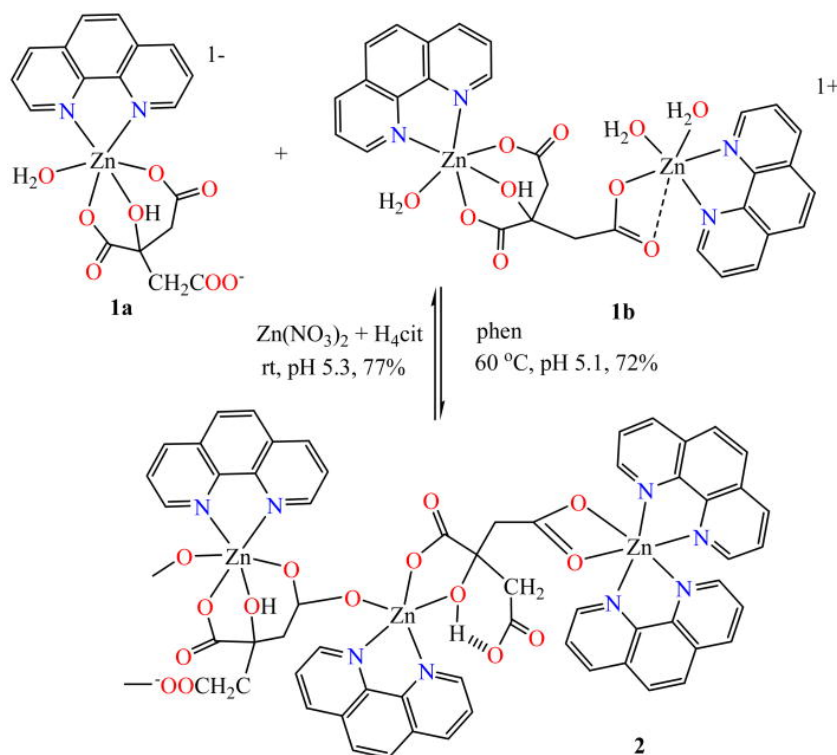


Рис. 1.12. Схема утворення координаційного полімеру  $[\text{Zn}_3(\text{HCit})_2(\text{phen})_4]_n$  [41]

Досліджено рН-залежне комплексоутворення в потрійних системах  $\text{ZnCl}_2 - \text{H}_4\text{Cit} - \text{bipy}/\text{phen}$ . Встановлено, що при рН 3.5 утворюються двоядерні координаційні сполуки складу  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{Cit})_2(\text{bipy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{Cit})_2(\text{phen})_2] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ , які містять двічі депротонований цитрат-аніон [42]. Тригонально-біпірамідальний поліедр кожного атому цинку в димері ( $\text{KЧ}=5$ )

формується за рахунок зв'язків з трьома атомами кисню двох місткових цитратних лігандів і двох атомів нітрогену однієї молекули гетероциклического аміну (рис. 1.13). Цитратний місток з'єднує два атоми комплексоутворювача в димер через  $\alpha$ -гідроксильну,  $\alpha$  і  $\beta$ -карбоксилатні групи.

При зменшенні кислотності середовища до 5.5 змінюється як координаційне оточення атому цинку  $[\text{Zn}_2(\text{HCit})(\text{bipy})\text{Cl}]$  і  $[\text{Zn}_2(\text{HCit})(\text{phen})\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , так і просторова будова комплексів. В подібних за структурою сполуках реалізуються 1D ланцюги, в яких іони металів зв'язані тричі депротонованим цитратним аніоном [42].

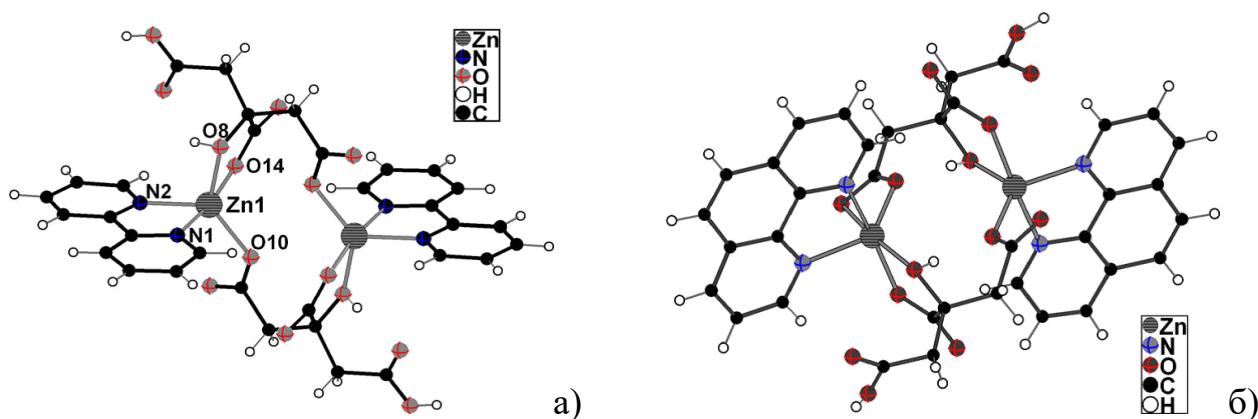


Рис. 1.13. Молекулярна структура комплексів  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{Cit})_2(\text{bipy})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (а),  $[\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{Cit})_2(\text{phen})_2]$  (б) [42]

Як приклад на рис. 1.14 наведено структуру сполуки з 2,2'-біпіридином, структурна одиниця якого містить атоми цинку з різним координаційним оточенням. Поліедр  $\text{Zn}(1)$  – тетраедер, що формується одним іоном хлору і трьома атомами кисню  $\alpha$ - і двох  $\beta$ -карбоксилатних груп. Тригонально-біпірамідальний поліедр  $\text{Zn}(2)$  реалізується за рахунок зв'язку з однією молекулою біпіридину і одного цитратного ліганду, як і  $\text{Zn}(1)$  (рис. 1.14).

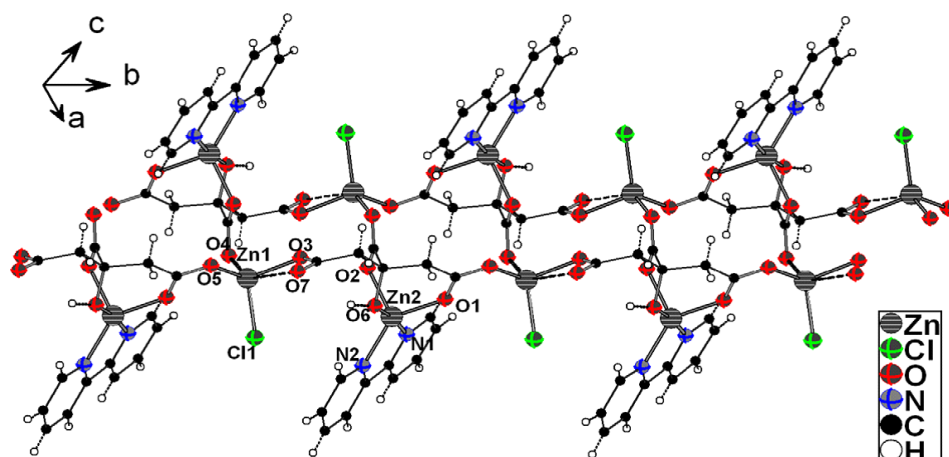


Рис. 1.14. 1D-ланцюгова  $[\text{Zn}_2(\text{HCit})(\text{bipy})\text{Cl}]$  [42]

В роботі [43] отримано тетрадерні комплекси  $[\text{Zn}_4(\text{HCit})_2(\text{phen})_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  і  $[\text{Zn}_4(\text{HCit})_2(\text{bipy})_4(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (рис. 1.15).

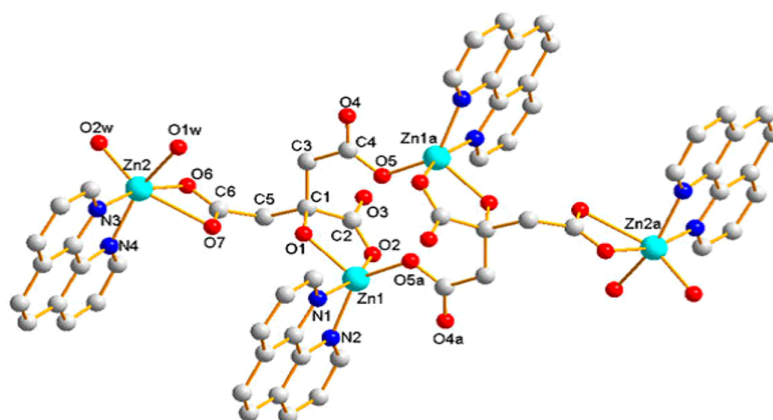


Рис. 1.15. Структура тетрадерного катіону комплексу  $[\text{Zn}_4(\text{HCit})_2(\text{phen})_4(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  [43]

При синтезі в системі  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{Na}_3\text{HCit} - \text{phen} - \text{CH}_3\text{OH}$  виділено комплекс  $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\mu\text{-Cit})] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , досліджений сукупністю фізико-хімічних методів, включаючи РСА (рис. 1.16). В сполуці цитратний ліганд виконує місткову функцію, з'єднуючи фрагменти  $\text{Cu}(\text{phen})$ , координаційний поліедр атому  $\text{Cu}$  – тригональна біпіраміда [44].

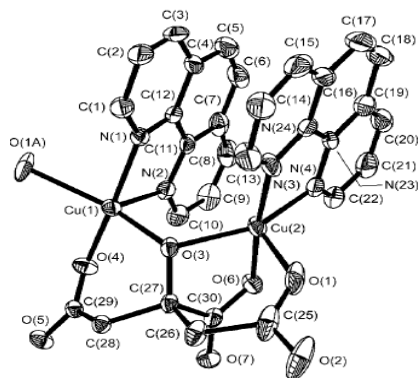


Рис. 1.16. Молекулярна структура комплексу  $[\text{Cu}_2(\text{phen})_2(\mu\text{-Cit})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [44]

Окрім 1,10-фенантроліну та 2,2'-біпіридину широке застосування знаходять інші гетероциклічні нітрогенвмісні молекули – бензімідазол, піридинкарбонові кислоти та їх похідні (рис. 1.17), а також їхні комплекси з металами різної електронної будови.

Бензімідазол зустрічається в безлічі природних сполуках і має велике значення в медичній хімії. Структура бензімідазолу дозволяє йому утворювати водневі зв'язки з біологічними ферментами і рецепторами, які діють як ліганди для іонів металів і беруть участь в  $\pi$ - $\pi$  і гідрофобній взаємодії. Ліки, які містять бензімідазольне ядро, проявляють широкий спектр біологічної активності, в тому числі протипухлинну, гіпотензивну, протівірусну, антибактеріальну та протипаразитарну, а також діють як інгібітори протонної помпи і антагоністи гістамінових рецепторів. Вони застосовуються для лікування алергічного риніту, хвороб шлунку та серцево-судинної системи [45, 46].

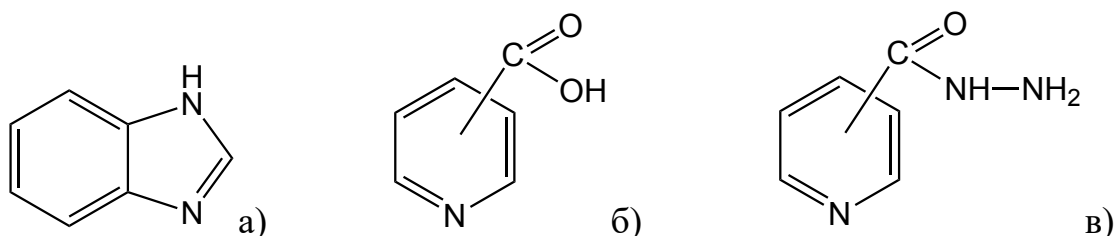


Рис. 1.17. Структурні формули бензімідазолу (а), піридинкарбонових кислот (б) та їх гідразидів (в)

Гідрозид ізонікотинової кислоти (ізоніазид) має виражену бактерицидну дію відносно *Mycobacterium tuberculosis* на етапі розмноження. На його основі виготовляють бактерицидні, антибактеріальні і протитуберкульозні засоби (тубазид, метаазид, салюзид, фтивазид). Ця активна речовина ефективна щодо внутрішньоклітинних та позаклітинних збудників, її застосування призводить до зниження продукції міколової кислоти, що є основою клітинної мембрани збудників туберкульозу [47]. Зареєстровано також протитуберкульозний ефект комплексу цинку з ізоніазидом [48]. Ізонікотинову (4-піридинкарбонову) кислоту використовують як сировину для отримання протитуберкульозних препаратів та у виробництві антидепресантів (іпроніазид, ніаламід) [49].

Піколінова (2-піридинкарбонова) кислота, піколінат натрію [50] і гідрозид піколінової кислоти [51] мають високу антимікробну дію. Активність цих сполук в інгібуванні/знищенні позаклітинного комплексу *Mycobacterium avium* в основному пов'язане з його хелатуванням феруму, який є важливою живильною речовиною для бактерій.

### **1.3. Змішанолігандні комплекси германію(IV) та стануму(IV) з лимонною кислотою та нітрогенвмісними органічними молекулами**

Комплексоутворення  $\text{GeO}_2$  з лимонною кислотою у водному розчині призводить до утворення біс(цитрато)германатної кислоти, більш сильної, ніж вихідні метагерманатна і  $\text{H}_4\text{Cit}$  (константи диссоціації  $K_1 = 2,4 \cdot 10^{-4}$ ;  $K_2 = 1,9 \cdot 10^{-5}$ ) [4]. В результаті взаємодії цієї комплексної кислоти з низкою органічних молекул, в тому числі гетероциклічних амінів, що здатні зв'язуватись з комплексною кислотою в N-протонованій формі [52]. В якості таких зовнішньосферних екзо-лігандів (L) досліджені нікотинова кислота (Nic), нікотинамід (Nad), дифенілгуанідин (Dphg), *трет*-бутиламін ( $\text{N}(n\text{-Bu})_3$ ), phen, bipy [53-58].

Одержані різнолігандні або онієві комплекси на основі лимонної кислоти являють собою однотипні сполуки з однаковим мольним співвідношенням  $\text{Ge} : \text{лимонна кислота} : \text{екзо-ліганд} = 1:2:2$ . Переважна частина сполук виділена

співробітниками факультету хімії та фармації ОНУ імені І.І. Мечникова -  $(HL)_2[Ge(HCit)_2] \cdot nH_2O$  ( $L = Nic, Nad, Dphg$ ) [52-54], в тому числі і здобувачем в межах дипломної роботи магістра –  $(Hbipy)_2[Ge(HCit)_2] \cdot 2H_2O$ ,  $(Hphen)_2[Ge(HCit)_2] \cdot 3H_2O$  [57-59].

В однаковому за будовою мономерному комплексному аніоні (рис. 1.18) одержаних комплексів атом Ge координований по вершинах викривленого октаедру трьома парами атомів оксигену від двох тридентатно-хелатних лігандів: гідроксильних (O(3), O(10)),  $\alpha$ -карбоксилатного (O(1), O(8)) і  $\beta$ -карбоксилатного (O(4), O(11)).

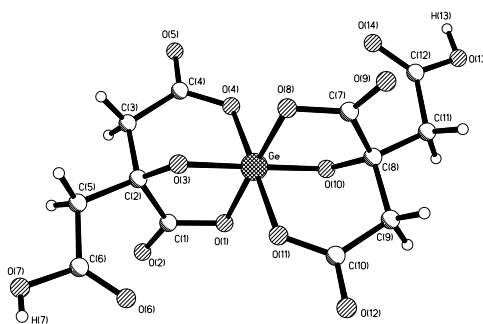


Рис. 1.18. Будова аніону  $[Ge(HCit)_2]^{2-}$  в  $(HL)_2[Ge(HCit)_2] \cdot nH_2O$

Друга - протонувана -  $\beta$ -гілка  $CCO_2H$  кожного з двох лігандів участі в координації з атомом Ge не бере. Відбувається замкнення двох п'яти- і шестичленних металоциклів.

Координаційні сполуки такої ж будови (рис. 1.19) були одержані при використанні в якості вихідного реагенту біс(цитрато)гідроксогерманатної кислоти  $(H_5O_2)[Ge(H_2Cit)(H_{2.5}Cit)(OH)]_2 \cdot 2CH_3COOH \cdot 2H_2O$ , виділеної в результаті взаємодії тетрахлориду германію з лимонною кислотою у 85% оцтовій кислоті [60].

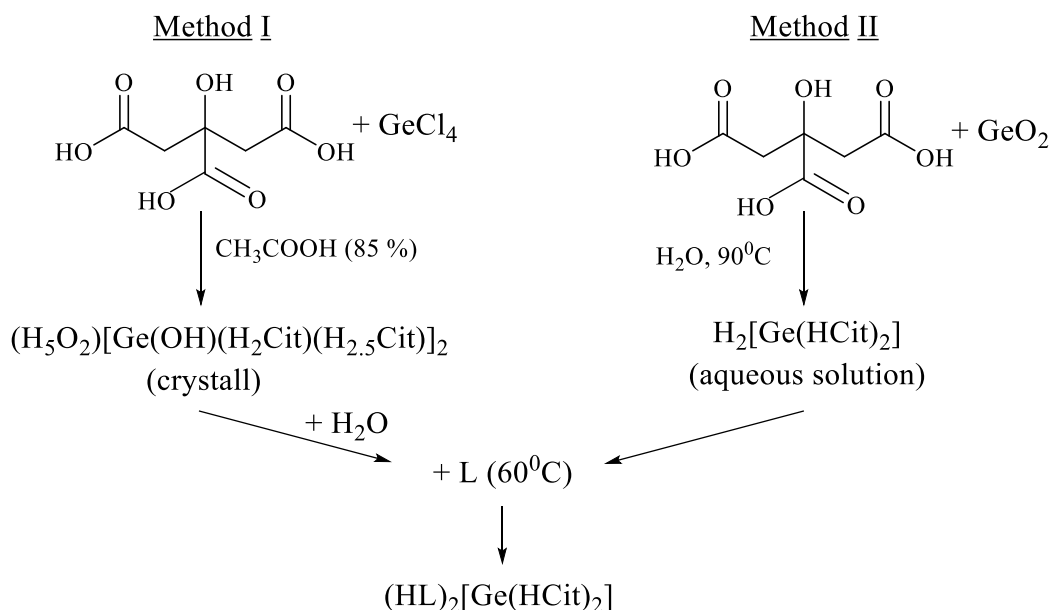


Рис. 1.19. Схема синтезу онієвих біс(цитрато)германатів двома способами

Вплив зовнішньосферних лігандів на будову комплексів було простежено на прикладі біс(цитрато)германатів з нікотиною кислотою і дифенілгуанідином. Виявилось, що заміна екзо-ліганду не призводить до зміни комплексного аніону, а основна відмінність структур полягає в розташуванні даного фрагмента C(5)C(6)O(6)O(7)H(7) щодо зв'язку C(2)-C(5). У протонованому катіоні HDphg<sup>+</sup> двогранний кут між площинами фенільних кілець становить 92.5 °. Всі атоми нітрогену мають приблизно рівну геометрію: відхилення атомів N(1), N(2), N(3) від площини трьох пов'язаних з ними атомів рівні відповідно 0.051, 0.039 і 0.042 Å.

Більш сильне зв'язування координованого ліганду Dphg в порівнянні з Nic послаблює вплив молекул кристалізаційної води, зменшується їх число, і в структурі з Dphg вони не беруть участь в утворенні водневих зв'язків. При цьому істотно змінюється кристалічна структура всього комплексу (рис. 1.20). Останнє є важливим для розробки концепції цілеспрямованого синтезу супрамолекулярних систем заданих будови і функціональності.



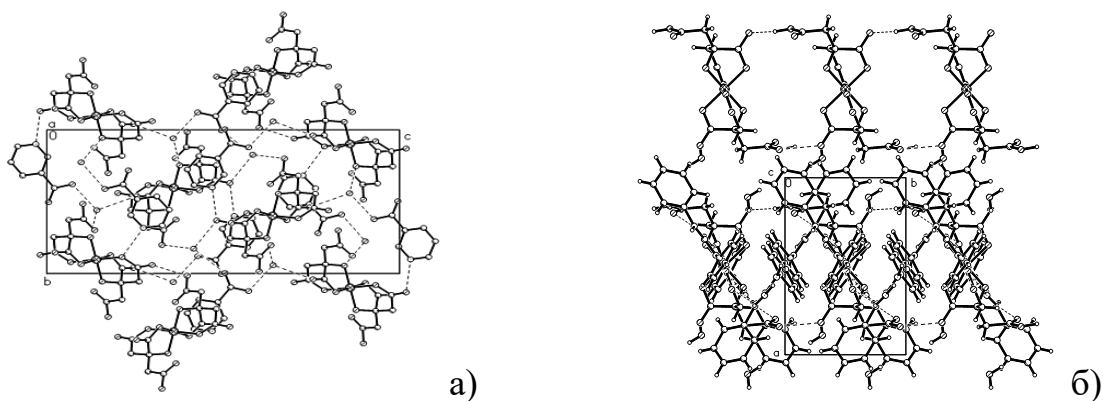


Рис. 1.20. Упаковка структурних елементів в кристалах  $(\text{HNic})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (а) і  $(\text{HDphg})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (б)

Аналогічна будова аніону (рис. 1.18) зафіксована авторами [56] в комплексних сполуках германію та силіцію з *трет*-бутиламіном в якості екзо-ліганду  $\{\text{HN}(n\text{-Bu})_3\}_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2]$  (рис. 1.21).

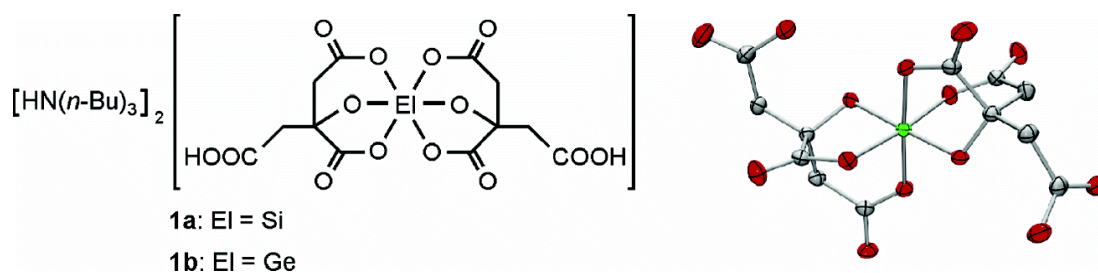


Рис. 1.21. Структура комплексу  $\{\text{HN}(n\text{-Bu})_3\}_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2]$  [56]

При такому ж аніоні в комплексних біс(цитрато)германатах з гетероциклічними амінами [57, 58] роль катіонів виконують протоновані за одним з гетероатомів нітрогену молекули 1,10-фенантроліну та 2,2'-біпіридину (рис. 1.22).

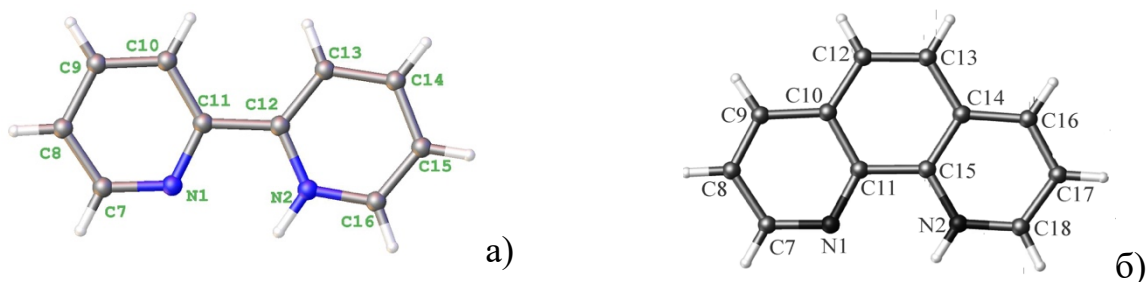


Рис. 1.22. Структура катіонів  $(\text{Hbipy})^+$  (а) та  $(\text{Hphen})^+$  (б) [57, 58]

З органічних розчинників виділено змішанолігандні цитратогерманати з морфолініометилом  $O(CH_2)_4NCH_2$  (Mfm)  $[Ge(H_2Cit)_2(Mfm)]$  [61] (рис. 1.23) та 2,2'-біпіридином  $[Ge(HCit)Cl(bipy)] \cdot 3.25 CH_3CN$  [62] (рис. 1.24).

В комплексі  $[Ge(H_2Cit)_2(Mfm)]$  реалізується бідентатно моно-хелатний спосіб координації лимонної кислоти через спиртовий і  $\alpha$ -карбоксильні атоми оксигену. Обидві  $\beta$ -гілки протоновані і розімкнуті, а атом карбону молекули Mfm доповнює координаційний поліедр германію(IV) до викривленої тригональної біпіраміди з карбоксильними атомами оксигену  $\alpha$ -гілок двох лігандів  $H_2Cit$  в аксіальних позиціях (кут  $OGeO$   $171.19(9)^\circ$ ).

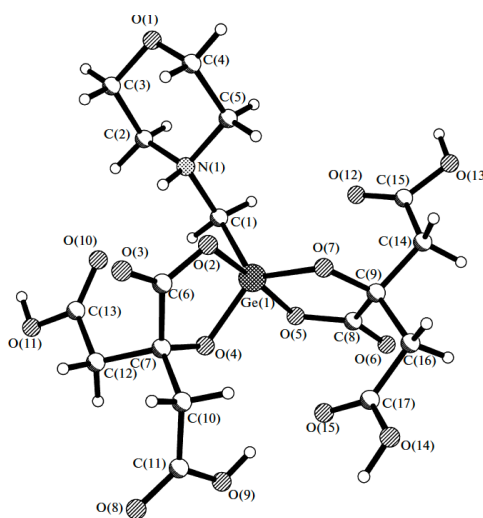


Рис. 1.23. Структура змішанолігандного комплексу  $[Ge(H_2Cit)_2(Mfm)]$  [61]

В комплексі  $[Ge(HCit)Cl(bipy)] \cdot 3.25CH_3CN$  поліедр атому германію – викривлений октаедр (граневий ізомер), а ліганд  $HCit^{3-}$  координований тридентатно-хелатним способом.

В літературі відсутні дані щодо отримання різнолігандних комплексів стануму(IV) з лимонною кислотою та гетероциклічними нітрогенвмісними лігандами. Однак авторами [63] взаємодією  $SnCl_2$  з лимонною кислотою в лужному середовищі отримано цитрати різного складу (рис. 1.25).

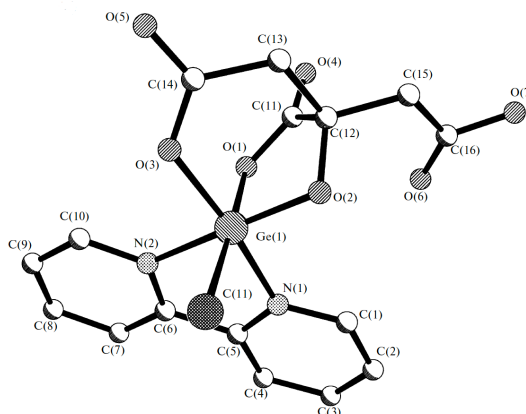


Рис. 1.24. Структура сполуки  $[\text{Ge}(\text{HCit})\text{Cl}(\text{bipy})]\cdot 3.25 \text{CH}_3\text{CN}$  [62]

Кристалічний комплекс **5**  $(\text{NMe}_4)[\text{Sn}(\text{HCit})]$  вдалося виділити з еквімолярної суміші  $\text{SnCl}_2$  і лимонної кислоти ( $\text{H}_4\text{Cit}$ ) при додаванні в водний розчин метанолу. Цікавим виявився той факт, що при витримуванні на повітрі вихідного водного розчину **5**, він перетворювався в в'язку рідину, з якої кристалізувався продукт іншого складу.

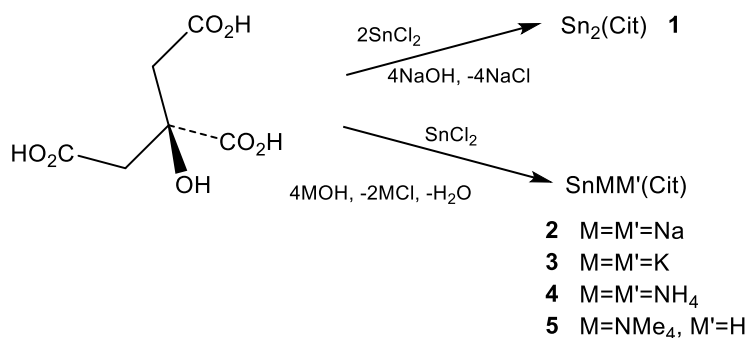


Рис. 1.25. Схема одержання комплексів стануму з лимонною кислотою

При розшифровці структури отриманих кристалів методом рентгеноструктурного аналізу, встановлено, що дана сполука є продуктом окиснення і являє собою бісцитратний комплекс чотиривалентного стануму  $[\text{NMe}_4]_2[\text{Sn}(\text{HCit})_2]\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ , що складається з катіонів тетраметиламонію і аніонів  $[\text{Sn}(\text{HCit})_2]^{2-}$ , подібних за будовою до біс(цитрато)германатних, розглянутих вище (рис. 1.18).

#### 1.4. Гетерометалічні цитратогерманати(станати)

Кислотний характер та наявність в біс(цитрато)германатній кислоті  $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2]$  вільних донорних центрів, здатних до утворення зв'язків з іншими металами, визначили можливість використання даного комплексу в якості конструкційного блоку для синтезу гетерометалічних координаційних сполук з низкою s- і d-металів. Так, був отриманий гетероядерний барій біс(цитрато)германат. Це координаційна сполука полімерної будови -  $\{[\text{Ge}(\mu\text{-HCit})_2\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ , що охарактеризована методами елементного аналізу, термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу [64].

В структурі комплексу два кристалографічно незалежних октаедричних аніони  $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$ , що пов'язані між собою іонами  $\text{Ba}^{2+}$  в полімерний ланцюг, координаційне число атому барію дорівнює 9. Ланцюги об'єднані між собою та з кристалізаційними молекулами води водневими зв'язками (рис. 1.26).

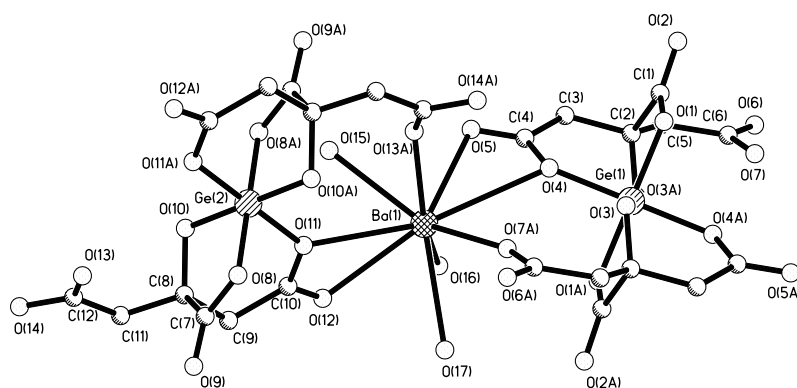


Рис. 1.26. Структура комплексу  $\{[\text{Ge}(\mu\text{-HCit})_2\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ . [64]

Широкий ряд комплексів катіон-аніонного типу одержано з 3d-металами та магнієм  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) [65, 66]. В результаті рентгеноструктурного аналізу розшифровано молекулярні і кристалічні структури вказаних біс(цитрато)германатів. Встановлено, що вони містять комплексний германієвмісний аніон, однаковий за будовою з розглянутим раніше

в онієвих сполуках (рис. 1.18). Катіон в усіх сполуках представляє собою гексааквакомплекс відповідного металу (рис. 1.27).

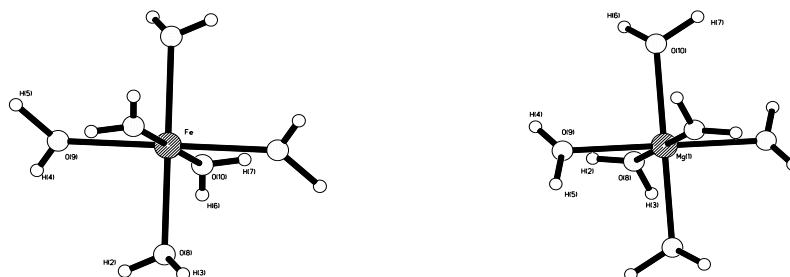
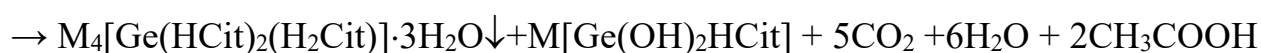
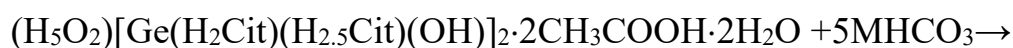


Рис. 1.27. Будова комплексних катіонів  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  і  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  [65, 66]

В центросиметричних катіонах  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  іон металу координований по вершинах злегка викривленого октаедру атомами оксигену шести молекул води. Довжини зв'язків М-О та кути ОМО знаходяться в інтервалах 2.096(3)-2.141(3) Å і 91.15(11)°-93.96(12)° [65, 66].

В ІЧ-спектрах різнометальних біс(цитрато)германатах є наявними смуги поглинання валентних коливань зв'язків  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1704\text{-}1710 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O}) = 1249\text{-}1255 \text{ см}^{-1}$ , двох  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  (1672-1677; 1597-1601  $\text{см}^{-1}$ ) та двох  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  (1416-1421; 1357-1361  $\text{см}^{-1}$ ), трьох  $\nu(\text{Ge}-\text{O})$ , а також деформаційних  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ , маятникових  $\rho(\text{H}_2\text{O})$  и віялових  $\omega(\text{H}_2\text{O})$  коливань, характерних для гексааквакомплексів металів та  $\nu(\text{C}-\text{O})$  алкоголятного типу в області 1069-1073  $\text{см}^{-1}$  [4].

При взаємодії біс(цитрато)гідроксогерманатної кислоти  $(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Cit})(\text{H}_{2.5}\text{Cit})(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , одержаної з 85% оцтової кислоти [60] з гідрокарбонатами лужних металів комплексна кислота за рахунок часткового гідролізу перетворюється в два комплекси: випадає в осад трисцитрат і другий, з більш гідролізованою формою германію, який залишається в розчині:



Розшифровано структуру калій трис(цитрато)германату  $\text{K}_4[\text{Ge}(\text{HCit})_2(\text{H}_2\text{Cit})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [67], в якому реалізується бідентатний моно(хелатний)

спосіб координації лимонної кислоти через спиртовий та  $\alpha$ -карбокільний атоми оксигену (рис. 1.28).

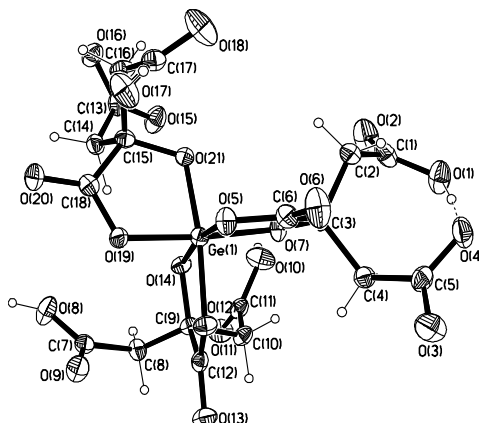
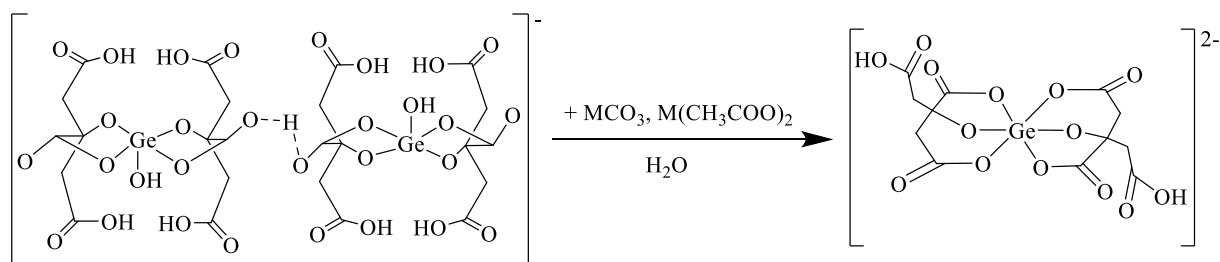


Рис. 1.28. Структура аніону комплексу  $K_4[Ge(HCit)_2(H_2Cit)] \cdot 3H_2O$  [67]

Показано, що в реакціях біс(цитрато)гідроксигерманатної кислоти з карбонатами лужноземельних і ацетатами 3d-металів утворюються сполуки з біс(цитрато)германатними аніонами, будова яких була розглянута вище [7]:



Комплекс з аргентумом  $\{[Ag_2Ge(HCit)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$  [68] є координаційним полімером, основу структури якого складає центросиметричний триядерний фрагмент  $[GeAg_2(\mu_3-HCit)_2]$  (рис. 1.29а) з хелатно-містковими атомами O1 і O4, що замикають два чотиричленних гетероцикли  $AgOGeO$ . При координації ліганду  $HCit^{3-}$  з германієм утворюються два металоцикли – п'ятичленний  $GeO1C2O2$  і семичленний  $GeO2C4O4$ . Триядерні фрагменти, в свою чергу, з'язані з двома аналогічними одиницями через два симетричні атоми O5 (рис. 1.29).

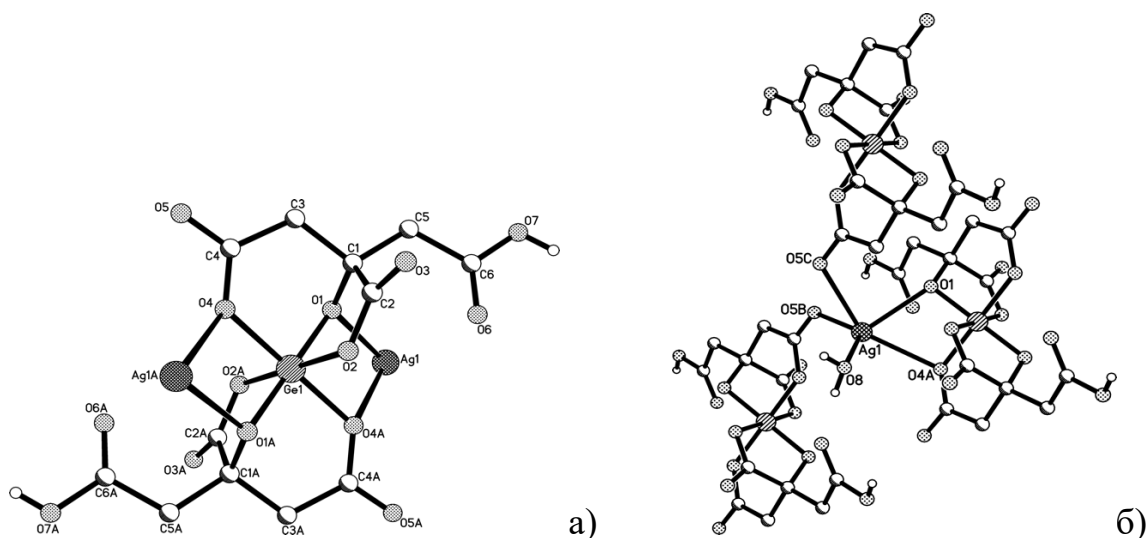


Рис. 1.29. Будова фрагменту  $[\text{GeAg}_2(\mu\text{-HCit})_2]$  (а) та частини молекули, що містить координаційний поліедр аргентуму (б) в  $\{[\text{Ag}_2\text{Ge}(\text{HCit})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  [68]

З використанням в якості вихідного тетраклориду стануму авторами [66] було одержано та всебічно вивчено біс(цитрато)станати(IV)  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ), що є комплексними сполуками катіон-аніонного типу. Комплекси побудовані з центросиметричних октаедричних катіонів  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  і аніонів  $[\text{Sn}(\text{HCit})_2]^{2-}$  (рис. 1.30) і кристалізаційних молекул води.

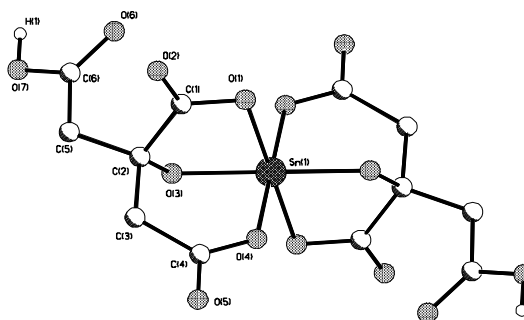


Рис. 1.30. Будова комплексного аніону  $[\text{Sn}(\text{HCit})_2]^{2-}$  [66]

У мономерному комплексному аніоні атом Sn координований по вершинах злегка викривленого октаедру (граневий ізомер) трьома парами атомів оксигену трьох сортів двох тридентатно-біс(хелатних) лігандів  $\text{HCit}^{3-}$ : гідроксильним  $\text{O}(3)$ ,

$\alpha$ -карбоксилатним O(1) і  $\beta$ -карбоксилатним O(4). Друга - протонувана  $\beta$ -карбоксилатна гілка  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  в координації з атомом Sn участі не приймає.

У центросиметричному катіоні  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  біс(цитрато)станатів координаційний поліедр металу – октаедр, сформований атомами кисню шести молекул води.

У кристалах комплексні катіони  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  і аніони  $[\text{Sn}(\text{HCit})_2]^{2-}$  об'єднані безпосередньо між собою і через кристалізаційні молекули води водневими зв'язками в тривимірний каркас. В утворенні водневих зв'язків беруть участь всі 11 наявних донорних атоми гідрогену - п'яти молекул води і гідроксильної групи некоординованої протонуваної  $\beta$ -карбоксилатної гілки  $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ .

Показано, що гетерометалічні біс(цитрато)германати(станати) магнію, кобальту, феруму та аргентуму характеризуються широким спектром фармакологічної активності (нейротропна, антистафілококова, протівірусна, антигіпоксична, церебропротекторна) [69]. Встановлено, що ступінь і характер того чи іншого виду фармакологічної дії вивчених сполук визначають іони металів, що входять до складу комплексного катіону (Mg, Co) і аніону (Ge, Sn), а також їх поєднання. Так, при однаковій низькій токсичності відповідних комплексів германію та стануму, нейротропна і антибактеріальна активність істотно вища у сполук германію.

Здобувачем в межах дипломної роботи магістра [59] було одержано та визначено структуру чотирьох різнолігандно-різнометальних комплексів германію(IV) з лимонною кислотою та 1,10-фенантроліном й 2,2'-біпіридином з використанням як вихідного реагенту хлоридів Cu(II), Co(II) та сульфату Fe(II)  $[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [57],  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [58],  $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  і  $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [70].

В усіх сполуках роль аніону виконує  $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$ , координаційний поліедр германію – викривлений октаедр, аналогічний за структурою розглянутому в онієвих та різнометальних біс(цитрато)германатах.



Координаційний поліедр купруму в катіонах різнометальних комплексів  $[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]^+$  та  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]^+$  представляє собою викривлену тригональну біпіраміду. Атоми N(1), N(3), Cl(1) локалізовані в екваторіальній позиції, а атоми N(2) і N(4), координовані до купруму в аксіальній позиції (рис. 1.31).

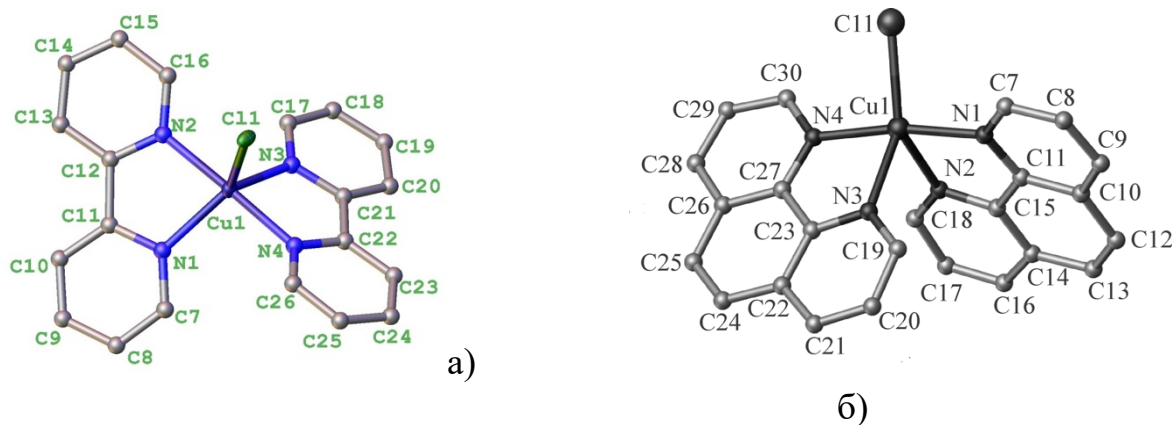


Рис. 1.31. Структура катіонів  $[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]^+$  (а) та  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]^+$  (б) [57, 58]

При цьому в комплексах з Fe(II), Co(II) поряд з таким самим біс(цитрато)германатним аніоном реалізуються катіони іншого складу (рис. 1.32), в яких комплексоутворювачі зв'язані з трьома молекулами фенантроліну. Визначено катіони двох типів: катіон А, в якому положення молекули 1,10-фенантроліну визначено однозначно, та катіон В, де молекула 1,10-фенантроліну розташована на осі 2 симетрії і невпорядкована над двома площинами з однаковою ймовірною заповнюваністю.

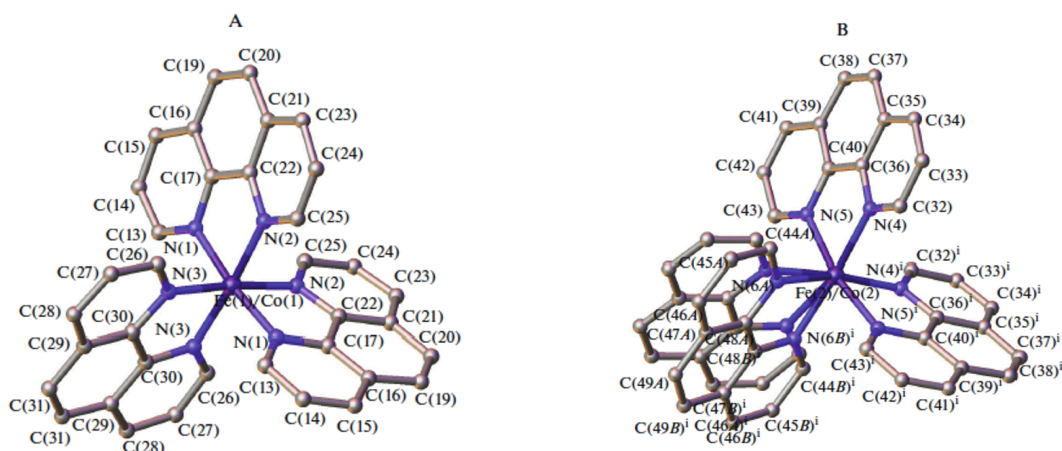


Рис. 1.32. Молекулярна структура катіонів  $[\text{Fe}/\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$  типу А і В [70]

## Висновки до розділу 1

Аналіз літературних даних показав, що дослідження будови і властивостей комплексів біогенних металів з лимонною кислотою, представляє інтерес в зв'язку з можливістю їх використання в фармації, медицині, косметології та інших галузях. Звертає на себе увагу той факт, що в публікаціях останніх років розглянуто змішанолігандні комплекси d-металів з лимонною кислотою та гетероциклічними амінами. Показано, що на основі розглянутих хелатуючих лігандів, варіюючи рН середовища, комплексоутворювач, мольне співвідношення реагентів, умови синтезу, можна цілеспрямовано отримувати комплексні сполуки, що розрізняються за складом, структурою та володіють заданими властивостями.

Основну інформацію щодо комплексоутворення полівалентних германію і стануму одержано науковцями факультету хімії та фармації ОНУ імені І.І. Мечникова. Встановлено, що цитратогерманатні(станатні) аніони можуть виступати в ролі будівельних блоків – металотектонів, які асоціюються у розчинах з катіонами різних типів. Синтезовано ряд гомо- та гетерометалічних комплексів германію(IV) та стануму(IV) з лимонною кислотою, більшість з яких відносяться до низькотоксичних і характеризуються фармакологічною активністю різного типу. Отримані здобувачем в межах дипломної роботи магістра дані щодо можливості одержання та структури різнолігандно-різнометальних комплексів германію(IV) з лимонною кислотою та 1,10-фенантроліном/2,2'-біпіридином свідчать про те, що біс(цитрато)германатні аніони досить стабільні в розчині і не руйнуються при додаванні до реакційного середовища гетероциклічних амінів.

Таким чином, продовження дослідження гомо- та гетерометалічних цитратогерманатів(станатів) з біогенними нітрогенвмісними органічними молекулами є актуальним, як з точки зору одержання нових структур різних типів, так і створення перспективних субстанцій лікарських засобів та біоактивних сполук.

## РОЗДІЛ 2

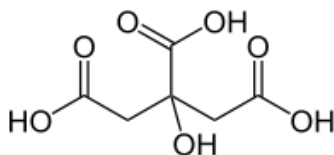
### СИНТЕЗ СПЛУК І МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

(Експериментальна частина)

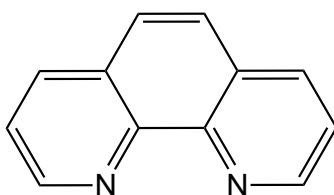
#### 2.1. Вихідні речовини та їх характеристика

В якості вихідних речовин в роботі використані  $\text{GeO}_2$  ( $M=104,6$  г/моль) біла кристалічна речовина, розчинна у воді і практично нерозчинна в оцтовій кислоті);  $\text{SnCl}_4$  (безбарвна рідина, димить на повітрі),  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (біла кристалічна речовина, розчинна у воді). Ацетати, хлориди, сульфати і нітрати 3d-металів марки «х.ч.», а також реактиви фірм Sigma-Aldrich і Merck (вміст основної речовини 99% - 99.5%):

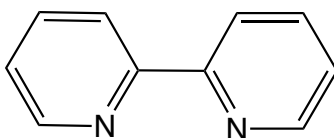
*Лимонна кислота* ( $\text{H}_4\text{Cit}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ). Для синтезу використовували моногідрат  $\text{H}_4\text{Cit} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $M = 210,1$  г/моль. Безводна лимонна кислота – моноклінні кристали з  $t_{\text{пл}} = 153^\circ\text{C}$ ; гідрат плавиться  $\sim 100^\circ\text{C}$ .



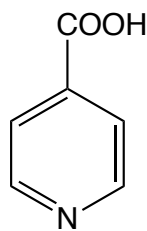
*1,10'-Фенантролін* (phen) ( $M=180.2$  г/моль)  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ ; біла кристалічна речовина.



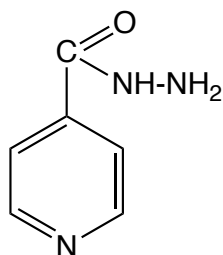
*2,2'-Біпіридин* (bipy) ( $M= 156.2$  г/моль)  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ ; біла кристалічна речовина.



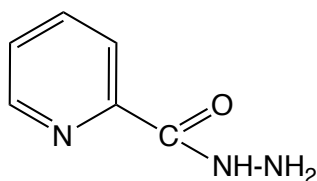
*Ізонікотинова (4-піридинкарбонова) кислота* (Inc) ( $M= 123.1$  г/моль)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ; кристали без кольору.



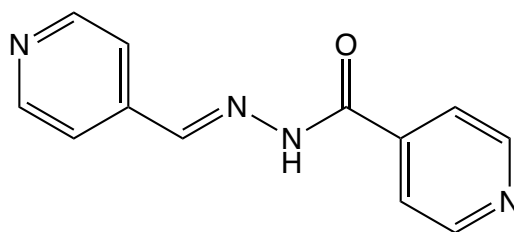
Гідразид ізонікотинової кислоти (ізоніазид) (INH) (M= 137.1 г/моль)  $C_6H_7N_3O$ ; біла кристалічна речовина.



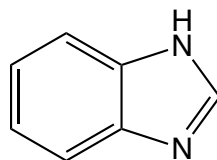
Гідразид піколінової кислоти (PIH) (M= 137.1 г/моль)  $C_6H_7N_3O$ ; біла кристалічна речовина.



2-(4-Піридилметилен)гідразид ізонікотинової (4-піридинкарбонової) кислоти (Pminh) (M= 226.2 г/моль)  $C_{12}H_{10}N_4O$ ; біла кристалічна речовина.



Бензімідазол (Benz) (M= 118.1 г/моль)  $C_7H_6N_2$ ; кристали без кольору.



При визначенні активності  $\alpha$ -L-рамнозидазы *Vacillus sp. 19* у роботі були використані мікроорганізми, отримані з колекції живих культур кафедри мікробіології, вірусології та біотехнології ОНУ імені І.І. Мечникова. Культури мікроорганізмів були виділені з проб донних осадів Чорного моря. Використано

також  $\alpha$ -L-рамнозидази трьох продуцентів: *Cryptococcus albidus*, *Eupenicillium erubescens* та *Penicillium tardum* IMB F-100074.

## 2.2. Синтез координаційних сполук

Для синтезу координаційних сполук **1-21** на першому етапі готували робочий розчин: наважки  $\text{GeO}_2$  (0,0523 г, 0,5 ммоль) і  $\text{H}_4\text{Cit}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (0,21 г, 1 ммоль) розчиняли при кип'ятінні в 100 мл води, випаровували при температурі  $50^\circ\text{C}$  до об'єму 10 мл та охолоджували до  $25\text{-}27^\circ\text{C}$ .

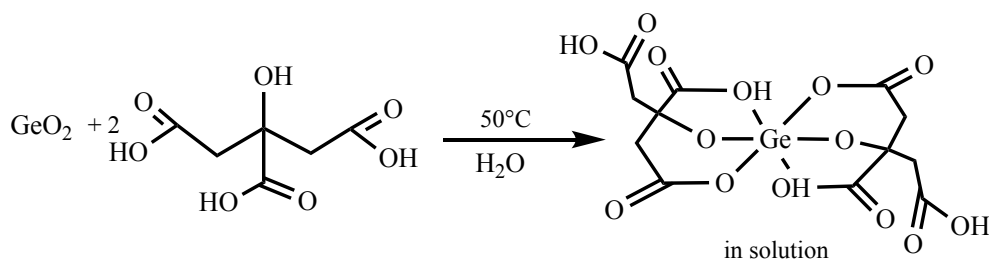


Рис. 2.1. Перший етап синтезу координаційних сполук **1-21**

**Синтез супрамолекулярних солей з протонованими органічними нітрогенвмісними молекулами в якості катіонів 1-5.** До робочого розчину додавали 1 ммоль Inc, INH, PИH, Pminh, Benz, розчинені в 2-5 мл води. Через добу з розчинів випадали осаді відповідних сполук  $(\text{HInc})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1),  $(\text{HINH})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2]$  (2),  $(\text{HPIH})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3),  $(\text{HPminh})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2]\cdot \text{Pminh}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (4),  $(\text{HBenz})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (5), що містили монокристали придатні для рентгеноструктурного аналізу. Вихід продуктів – 60-70%.

**Синтез гетероядерного координаційного полімеру  $\{[\text{Cu}_2\text{Ge}(\mu\text{-Cit})_2(\mu\text{-INH})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  (6).** До робочого розчину додавали 0,5 ммоль  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , перемішували до повного розчинення реагенту. Через 30 хв додавали водний розчин гідрозиду ізонікотинової кислоти (0,5 ммоль INH в 5 мл води). Кристалічний осад, з якого були відібрані монокристали придатні для РСА, утворювався через 2 доби. Вихід продукту становив 60%.

**Синтез цитратогерманатів з 3d-металами та 2,2'-біпіридином 7-13.** До робочого розчину додавали розчин, який містив в 10 мл етанолу 1 ммоль відповідної солі 3d-металу  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $[\text{Mn}(\text{bipy})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - 7),  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})_2\}_2\text{Ge}(\mu\text{-Cit})_2 \cdot \text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - 8)  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  або  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $[\text{Co}(\text{bipy})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  - 9),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  або  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $[\text{Ni}(\text{bipy})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  - 10),  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  або  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $[\text{Zn}(\text{bipy})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - 11),  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\{\text{Cu}(\text{bipy})_2\}_2\text{Ge}(\mu\text{-Cit})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  - 12),  $\text{FeSO}_4$  ( $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]_2[\{\text{Ge}(\text{HCit})_2\}(\text{HSO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - 13) та 2,2'-біпіридин у мольних співвідношеннях  $\text{M} : \text{bipy} = 1:2$  та  $1:3$ . Розчини нагрівали протягом 10 хвилин і охолоджували до кімнатної температури, перемішували і фільтрували. Через одну-дві доби утворювались осади 7-13. Осади 8, 10, 12 та 13 містили монокристали, придатні для РСА. Вихід 60-69%.

**Синтез цитратогерманатів з 3d-металами та 1,10-фенантроліном 14-21.**  
 Сполуки  $[\text{Mn}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (14),  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]_2[\{\text{Ge}(\text{HCit})_2\}(\text{NO}_3)_2]$  (16),  $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (18),  $[\text{Zn}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (19),  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2]_2[\{\text{Ge}(\text{HCit})_2\}(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (20) синтезували додаванням до робочого розчину 20 мл попередньо підготовленого етанольного розчину, що містив 1,10-фенантролін (1 або 1,5 ммоль) і 0,5 ммоль  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  або  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (14),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (16),  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  або  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (18),  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  або  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (19),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (20).

Синтез з використанням ацетатів 3d-металів здійснювали за іншою методикою. До робочого розчину додавали 0,5 ммоль  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{Cit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - 15),  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{Cit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  - 17),  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (комплекс 18),  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (комплекс 19),  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\{\text{Cu}(\text{phen})_2\}_2\text{Ge}(\mu\text{-Cit})_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  - 21) і перемішували до повного розчинення, а потім додавали 10 мл розчину 1,10-фенантроліну в етанолі (мольне співвідношення  $\text{M} : \text{phen} = 1:2$  та  $1:3$ ). Через одну-дві доби випадали осади відповідних комплексів

**14-20.** З реакційного середовища збирали придатні для рентгеноструктурного аналізу монокристали сполук **15-20**. Додавання спиртової суміші (10 мл  $C_2H_5OH$  та 10 мл  $CH_3OH$ ) ініціювало утворення кристалічного осаду комплексу **21**, що містив монокристали комплексу, придатні для рентгеноструктурного аналізу.

**Синтез цитратостанатів з 3d-металами та 1,10-фенантроліном 22-27.** Сполуки  $[Mn(phen)_3][Sn(HCit)_2] \cdot 3H_2O$  (**22**),  $[Co(phen)_3][Sn(HCit)_2] \cdot 2H_2O$  (**24**),  $[Ni(phen)_3][Sn(HCit)_2] \cdot 3H_2O$  (**25**),  $[Zn(phen)_3][Sn(HCit)_2] \cdot 2H_2O$  (**26**) синтезували за наступною методикою. До 20 мл киплячого водного розчину лимонної кислоти (0,01 моль, 4,2 г  $H_4Cit \cdot H_2O$ ) додавали  $SnCl_4$  (0,005 моль, 0,625 мл), доводили розчин до кипіння, кип'ятили протягом 10 хв і охолоджували. Після додавання тетрахлориду олова до розчину кислоти рН доводили до 1 додаванням гідроксиду амонію. Це було зроблено, оскільки комплексоутворення не відбувається у сильнокислому середовищі, тоді як подальше підвищення рН призводить до гідролізу.

На другому етапі додавали розчин  $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  (**22**),  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  (**24**),  $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  (**25**),  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  (**26**) у воді (5 мл), суміш перемішували та залишали на 3 години при кімнатній температурі до повної кристалізації гексааквакомплексів  $[M(H_2O)_6][Sn(HCit)_2] \cdot 4H_2O$  [66]. Осади відфільтровували на скляному фільтрі Шотта, промивали холодною водою і сушили при кімнатній температурі (20°C).

На третьому етапі наважки  $[M(H_2O)_6][Sn(HCit)_2] \cdot 4H_2O$  (0,5 ммоль) і 1,10-фенантроліну (0,27 г, 1,5 ммоль) перемішували в 20 мл теплої дистильованої води до отримання суспензії. Через добу випадали осади комплексів. Осади сполук **24** і **25** містили монокристали, придатні для рентгеноструктурного аналізу.

**Синтез  $[Fe(phen)_3][Sn(HCit)_2] \cdot 2H_2O$  (23).** Наважки  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  (7.02 г) і  $H_4Cit \cdot H_2O$  (8.4 г) розчиняли при кип'ятінні в 100 мл води і випаровували при температурі 50 °C до об'єму 50 мл. Потім до отриманого розчину додавали 10 мл 95% -го спиртового розчину, що містить 5.56 г  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  і 10.8 г phen. Через добу

з даного розчину випав кристалічний осад червоного кольору, з якого були відібрані монокристали, придатні для рентгеноструктурного аналізу. Вихід 65%.

Синтез  $[\text{Cu}_4(\mu\text{-HCit})_2(\text{phen})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (27). До 20 мл гарячого водного розчину лимонної кислоти (0,01 моль) додавали  $\text{SnCl}_4$  (0,005 моль), доводили розчин до кипіння, кип'ятили протягом 10 хв, охолоджували, доводили до  $\text{pH}=1$  гідроксидом амонію і додавали 0,005 моль  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . У даному випадку гексааквакомплекс купруму не виділяли, а одразу додавали 0,01 моль 1,10-фенантроліну. Осад, що містив монокристали для рентгеноструктурного аналізу, випадав через дві доби.

### 2.3. Методи дослідження сполук

Сполуки аналізували на вміст карбону, гідрогену та нітрогену на аналізаторі Elemental Analyzer CE-440. Вміст германію, стануму та інших металів визначали методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою на приладі Optima – 2100 DV фірми Perkin – Elmer.

Для одержаних комплексів нижче наведено брутто-формули, результати елементного аналізу - розраховано/знайдено (у %) та колір:

**1** -  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{GeN}_2\text{O}_{20}$  (735.08) – C 39.17/38.90; H 3.53/3.25; N 3.08/2.89; Ge 9.93/9.77 (жовтий);

**2** -  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{GeN}_6\text{O}_{16}$  (727.12) – C 39.61/38.33; H 3.58/3.30; N 11.55/11.28; Ge 10.04/9.83 (жовтий);

**3** -  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{GeN}_6\text{O}_{18}$  (763.15) – C 37.74/37.50; H 3.93/3.77; N 11.01/10.88; Ge 9.57/9.13 (білий);

**4** -  $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{GeN}_{12}\text{O}_{20}$  (1185.59) – C 48.58/48.11; H 4.05/3.85; N 14.17/14.05; Ge 6.16/5.90 (жовтий);

**5** -  $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{GeN}_4\text{O}_{16}$  (725.13) – C 43.03/42.83; H 3.86/3.60; N 7.72/7.48; Ge 10.07/9.69 (білий);

**6** -  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Cu}_2\text{GeN}_6\text{O}_{20}$  (921.67) - C 31.24/31.45; H 3.26/3.10; N 9.10/8.90; Cu 13.78/13.62; Ge 7.87/7.60 (синій);



- 7** –  $C_{42}H_{38}GeN_6MnO_{16}$  (1009.6) – C 49.92/49.48; H 3.76/3.29; N 7.13/6.88; Mn 5.45/5.15; Ge 7.23/7.10 (жовтий);
- 8** –  $C_{62}H_{56}GeMn_2N_{10}O_{18}$  (1411.66) – C 52.70/52.37; H 3.97/3.69; N 9.92/9.70; Mn 7.79/7.49; Ge 5.17/4.87 (жовтий);
- 9** –  $C_{42}H_{44}GeN_6CoO_{19}$  (1067.6) – C 47.21/47.05; H 4.12/3.65; N 7.87/7.55; Co 5.53/5.17; Ge 6.84/6.37 (жовтий);
- 10** –  $C_{42}H_{40}GeN_6NiO_{17}$  (1031.6) – C 48.86/48.52; H 3.75/3.35; N 8.14/7.90; Ni 5.72/5.52; Ge 7.08/6.81 (рожевий);
- 11** –  $C_{42}H_{38}GeN_6ZnO_{16}$  (1016.6) – C 49.58/49.16; H 3.74/3.51; N 8.26/7.98; Zn 6.39/6.09; Ge 7.18/6.87 (рожевий);
- 12** -  $C_{52}H_{64}Cu_2GeN_8O_{26}$  (1415.67) - C 44.05/53.85; H 2.82/2.68; N 7.90/7.76; Cu 9.04/8.88; Ge 5.12/4.99 (синій);
- 13** -  $C_{72}H_{64}Fe_2GeN_{12}O_{24}S_2$  (1729.78) – C 49.95/48.88; H 3.69/3.25; N 9.71/9.36; Fe 6.46/6.10; Ge 4.20/3.89; S 3.71/3.50 (червоний);
- 14** -  $C_{48}H_{42}GeMnN_6O_{18}$  (1117.3) - C 51.55/50.95; H 3.76/3.28; Mn 4.92/4.98; Ge 6.50/6.25; N 7.52/7.29 (жовтий);
- 15** -  $C_{60}H_{52}GeMn_2N_8O_{20}$  (1322.47) - C 51.89/51.80; H 3.75/3.69; N 8.07/7.95; Mn 7.81; Ge 5.23/5.18 (жовтий);
- 16** -  $C_{60}H_{50}Co_2GeN_{10}O_{24}$  (1485.57) - C 48.47/48.25; H 3.37/3.26; Co 7.94/7.88; Ge 4.49/4.35; N 9.42/9.40 (жовтий);
- 17** -  $C_{60}H_{56}Co_2GeN_8O_{22}$  (1430.45) - C 50.29/50.25; H 3.91/3.88; N 7.82/7.75; Co 8.24/8.20; Ge 5.07/4.95 (жовтий);
- 18** -  $C_{48}H_{38}GeN_6NiO_{16}$  (1086.14) - C 53.03/52.78; H 3.50/3.29; Ge 6.68/6.57; N 7.73/7.63; Ni 5.43/5.38 (рожевий);
- 19** -  $C_{48}H_{40}GeN_6O_{17}Zn$  (1109.96) - C 51.85/51.67; H 3.60/3.55; Ge 6.54/6.48; N 7.56/7.88; Zn 5.85/5.74 (рожевий);
- 20** -  $C_{60}H_{54}Cu_2GeN_{10}O_{26}$  (1529.67) - C 47.03/46.85; H 3.53/3.28; Cu 8.36/7.98; Ge 4.74/4.90; N 9.15/9.00 (синій);

- 21** -  $C_{63}H_{76}Cu_2GeN_8O_{29}$  (1607.67) –С 46.99/46.22; Н 4.72/4.58; Cu 7.96/7.77; Ge 4.51/4.29; N 6.96/7.08 (синій);
- 22** -  $C_{48}H_{40}MnN_6O_{17}Sn$  (1145.64)- С 50.28/50.00; Н 3.49/3.22; Mn 4.80/4.55; Sn 10.36/10.10; N 7.33/7.00 (жовтий);
- 23** -  $C_{48}H_{38}FeN_6O_{16}Sn$  (1128.55) - С 51.02/50.89; Н 3.37/3.30; Fe 4.96/5.00; Sn 10.54/10.19; N 7.44/7.32 (червоний);
- 24** -  $C_{48}H_{38}CoN_6O_{16}Sn$  (1131.63) - С 50.90/50.45; Н 3.36/3.15; Co 5.21/5.10; Sn 10.49/10.25; N 7.42/7.15 (жовтий);
- 25** -  $C_{48}H_{40}N_6NiO_{17}Sn$  (1149.41) - С 50.12/50.00; Н 3.39/3.11; N 7.31/7.58; Ni 5.13/5.10; Sn 10.35/10.24 (рожевий);
- 26** -  $C_{48}H_{38}ZnN_6O_{16}Sn$  (1138.07)- С 50.61/50.35; Н 3.34/3.05; N 7.38/7.10; Zn 5.74/5.53; Sn 10.43/10.23 (рожевий);
- 27** -  $C_{96}H_{94}N_{12}Cu_4O_{42}Sn$  (2458.86)- С 46.85/46.61; Н 3.82/3.69; N 6.83/6.27; Cu 10.34/10.02; Sn 4.83/4.32 (синій).

**ІЧ-спектри поглинання** ( $400-4000\text{ см}^{-1}$ ) лігандів і комплексів у вигляді таблеток KBr записували на спектрофотометрі Frontier фірми Perkin Elmer. Інтерпретацію ІЧ-спектрів здійснювали згідно літературних даних [4, 71-74].

**Термогравіметричний аналіз** (ТГА) виконували на дериватографі Q-1500Д (повітряна атмосфера, інтервал температур  $20-1000^\circ\text{C}$ , швидкість нагрівання  $10\text{ град/хв}$ ).

**Спектри дифузного відбиття** (СДВ) ( $5000-27000\text{ см}^{-1}$ ) записували на спектрофотометрі UV VIS NIR Lambda 9 фірми Perkin Elmer, в якості стандарту використовували MgO. Інтерпретацію даних здійснювали відповідно до [75].

**Мас-спектрометричний аналіз** (DIMS – direct infusion mass spectrometry) виконували на приладі Bruker Daltonics DataAnalysis 3.3.

**Рентгеноструктурний аналіз** проводили на дифрактометрі «Xcalibur-3» ( $MoK_\alpha$  випромінювання, CCD-детектор, графітовий монохроматор,  $\omega$ -сканування). Структури розшифровані прямим методом та уточнені по  $F^2$  повноматричним МНК

в анізотропному наближенні для негідрогенових атомів за допомогою комплексу програм SHELXTL [76, 77] (Додаток Б).

**Поверхні Хіршфельда**, 2D-графіки відбитків пальців та поверхні порожнин було створено за допомогою програми CrystalExplorer 17.5 [78].

**$\alpha$ -L-Рамнозидазну активність визначали** двома методами. Перший - метод Davis, використовуючи як субстрат нарингін. За одиницю активності ензиму приймали таку його кількість, яка гідролізує 1 мкмоль субстрату за 1 хв в умовах досліду. Реакційна суміш містила 0,1 мл розчину ензиму в 0,1 М фосфат-цитратному буфері (ФЦБ, рН 5,2), 0,1 мл 2,5 мМ розчину субстрату. Суміш інкубували протягом 30 хв при 37°C. Реакцію зупиняли додаванням 3 мл 4 М розчину NaOH. Через 30 хв вимірювали інтенсивність фарбування реакційної суміші при довжині хвилі 310 нм на спектрофотометрі СФ-26. Питому активність розраховували, як кількість одиниць активності віднесене до 1 мг білка.

Другий метод – Romero: до 0,1 мл супернатанту культуральної рідини додавали 0,2 мл 0,1 М ФЦБ і 0,1 мл 0,01 М розчину відповідного субстрату в ФЦБ. Реакційну суміш інкубували протягом 10 хв при температурі 37°C. Реакцію зупиняли додаванням 2 мл 1 М розчину натрій бікарбонату. До контрольної проби додавали ті ж компоненти, проте в зворотньому напрямку. Кількість п-нітрофенолу, який утворюється внаслідок гідролізу, визначали колориметричним методом по поглинанню при 400 нм. За одиницю активності ферменту (од.) приймали таку його кількість, яка гідролізує 1 мкмоль відповідного субстрату за 1 хв в умовах досліду.

При дослідженні синтезованих сполук **в якості модифікаторів полімерів** поліглікольмалеїнатфталат (ПГМФ) отримували поліконденсацією малеїнового (МА) і фталевого (ФА) ангідриду з етиленгліколем (ЕГ) на масляній бані при 180°C з використанням насадки Діна-Старка за методикою [79]. Для вивчення кополімеризації отриманих олігомерів з дитриєтиленглікольдиметакрилатфталатом (МГФ-9), триєтиленглікольдиметилметакрилатом (ТГМ-3) і моноєтиленгліколю (МеГ)

використовували їх 50% розчини, як ініціатор виступав пероксид бензоїлу (ПБ). Кополімеризацію проводили у водяному термостаті при інтервалі температур 30-60°C. Кінетику кополімеризації вивчали методом дилатометрії з використанням катетометра КМ-6, центрифуги ЦУМ-1 і розбірних дилатометрів за методикою [80]. В'язкість м-ПГМФ визначали за допомогою віскозиметра Хеплера, еталон - гліцерин. Фізико-механічні характеристики отриманих кополімерів (густина, твердість і ударну в'язкість) визначали за стандартними методиками [80].

### Висновки до розділу 2

1. Визначено умови (рН середовища, температура, мольне співвідношення реагуючих речовин, їх концентрація) протікання реакцій в системах  $\text{GeO}_2$  – лимонна кислота – нітрогенвмісні органічні молекули та  $\text{GeO}_2 / \text{SnCl}_4$  – лимонна кислота – сіль 3d-металу – 1,10-фенантролін/2,2'-біпіридин.
2. Вперше запропоновано методики синтезу та виділення в твердому стані супрамолекулярних солей з цитратогерманатними аніонами та протонованими нітрогенвмісними органічними молекулами в якості катіонів, а також різнометально-різнолігандних комплексів германію(IV)/стануму(IV) та 3d-металів з лимонною кислотою та гетероциклічними амінами.
3. Використано методи, за допомогою яких підтверджено індивідуальність, встановлено будову та властивості синтезованих координаційних сполук: елементний аналіз, ІЧ, ДВ спектроскопії, термогравіметрія, мас-спектрометрія, рентгеноструктурний аналіз.

### РОЗДІЛ 3

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНІ СОЛІ З ЦИТРАТОГЕРМАНАТНИМИ АНІОНАМИ ТА НІТРОГЕНВМІСНИМИ ОРГАНІЧНИМИ КАТІОНАМИ

Дані елементного аналізу стійких на повітрі сполук **1-5** показали реалізацію в них однакових мольних співвідношень Ge : цитрат : Inc (INH, PIN, Pminh, Benz) = 1:2:2.

Аналіз ІЧ-спектрів **1-5** (для прикладу на рис. 3.1 наведено ІЧ-спектри сполук **1, 2 і 5**) виявив їх спільні риси: присутність смуг  $\nu(\text{C}=\text{O})$  при 1715-1725  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}) = 1693-1667 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}) = 1396-1383 \text{ cm}^{-1}$ , які свідчать про наявність як карбоксильних так і зв'язаних з германієм карбоксилатних груп лимонної кислоти, що корелює з появою смуги валентних коливань  $\nu(\text{Ge}-\text{O}) \sim 660 \text{ cm}^{-1}$ . На депротонування ОН-групи ліганду вказує смуга  $\nu(\text{C}-\text{O})$  алкоголятного типу при  $\sim 1089 \text{ cm}^{-1}$

Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів сполук  $(\text{HInc})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $(\text{HBenz})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**5**) і вихідних ізонікотинової кислоти та бензімідазолу показав, що утворення супрамолекулярних солей відбувається за рахунок протонування атому нітрогену гетероциклу, оскільки спостерігається підвищення частоти коливання  $\nu(\text{C}-\text{N})$  на 14 та 38  $\text{cm}^{-1}$  (1560  $\text{cm}^{-1}$  для Inc та 1574  $\text{cm}^{-1}$  для **1**, 1550 для Benz та 1588 для **5**). В комплексах з гідрозидами **2 і 3** частота валентних коливань C-N кільця залишається без змін (1577  $\text{cm}^{-1}$  для INH та 1580  $\text{cm}^{-1}$  для PIN), проте відбувається зсув до низькочастотної області  $\nu(\text{NH}_2)$  3304 та 3307  $\text{cm}^{-1}$  у INH та PIN, відповідно та з'являється  $\nu(\text{NH}_3^+)$  при 3268 і 3273  $\text{cm}^{-1}$  в **2 і 3**, відповідно.

ІЧ-спектр сполуки **4** в порівнянні зі спектром 2-(4-піридилметилен)гідрозидом ізонікотинової кислоти ускладнюється, з'являється більша кількість смуг.

Термічний розклад сполук **1, 3-5** починається з ендотермічного ефекту в інтервалі температур 80-150°C (максимум  $\sim 120^\circ\text{C}$ ), при якому відбувається відділення двох (для **1, 3 і 5**) або трьох (для **4**) молекул кристалізаційної води в

розрахунку на одну молекулу комплексу ( $\Delta m = 4.9, 4.7, 4.6$  та  $5.0$  % для **1**, **3**, **4** і **5**, відповідно; для прикладу на рис. 3.2 наведено термогравіграму сполуки **1**).

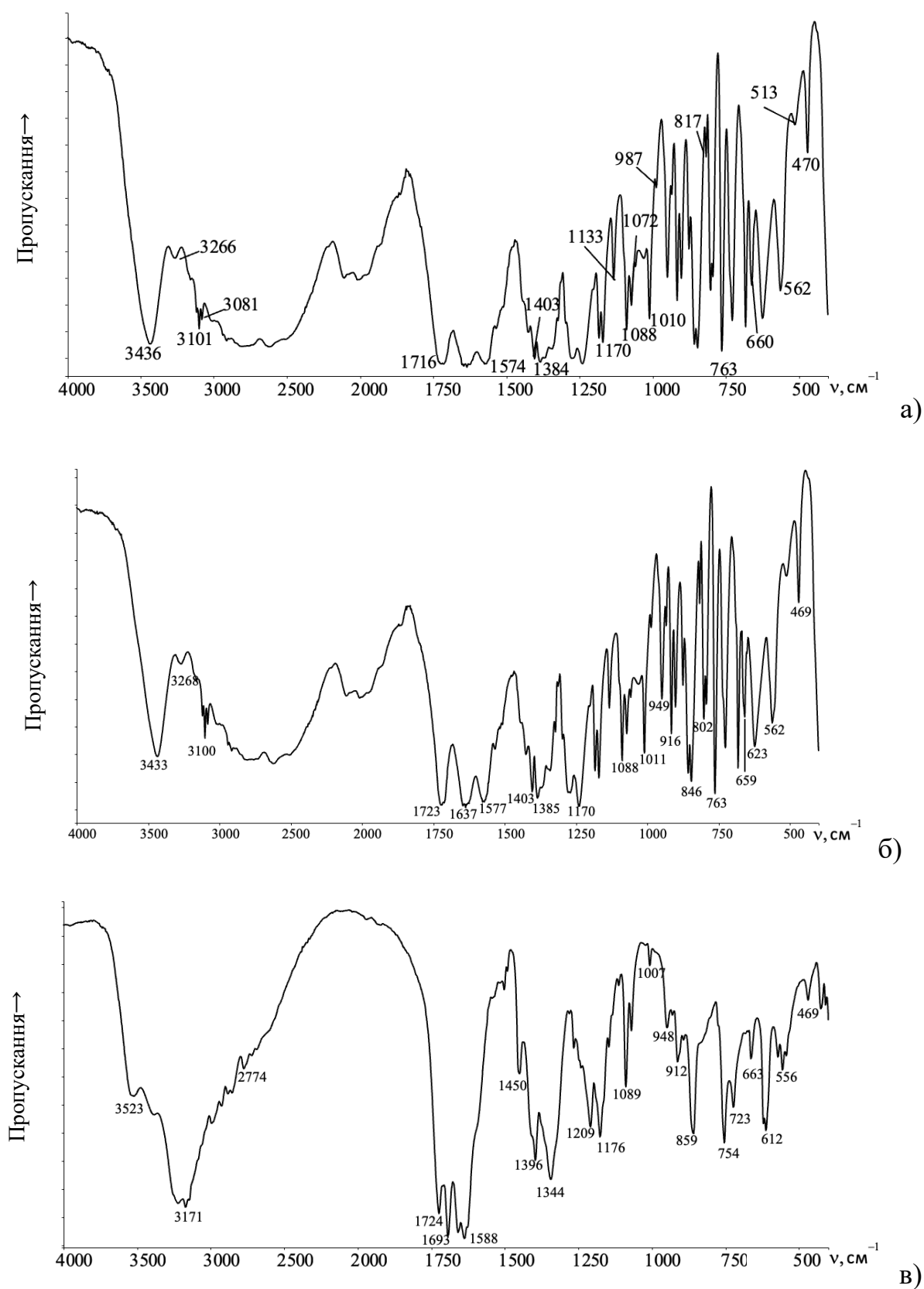


Рис. 3.1. ІЧ-спектри супрамолекулярних солей **1** (а), **2** (б) і **5** (в)

Про наявність в молекулах вказаних сполук кристалізаційної води свідчать і смуги валентних коливань  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  в області  $3500\text{-}3430\text{ cm}^{-1}$  в їх ІЧ-спектрах.

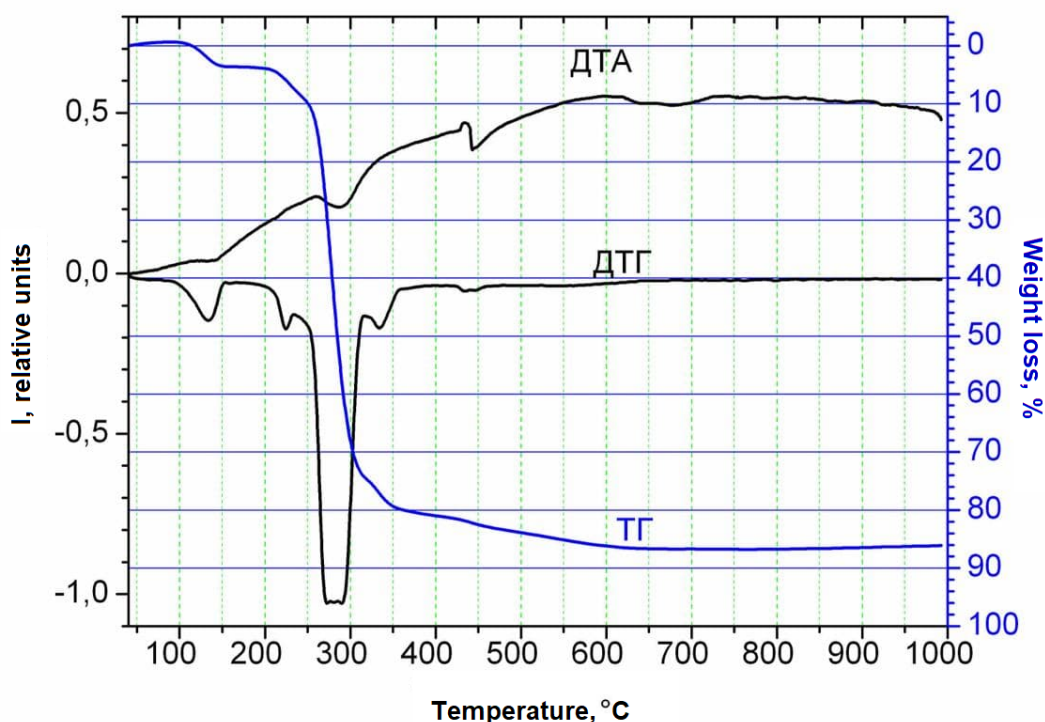


Рис. 3.2. Термогравіграма комплексу  $(\text{HInc})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**)

Особливістю терморозкладу **2** є відсутність низькотемпературного ендоефекту, при його нагріванні до  $230^\circ\text{C}$  не відбувається втрати маси (рис. 3.3).

В інтервалі температур  $230\text{-}1000^\circ\text{C}$  розклад комплексів відбувається подібно: спостерігається ендоефект, що супроводжується видаленням молекул  $\text{Inc}$ ,  $\text{INH}$ ,  $\text{PIN}$ ,  $\text{Pminh}$ ,  $\text{Benz}$  та початком окисного терморозкладу комплексів, який продовжується рядом екзоефектів. Кінцевим продуктом при  $1000^\circ\text{C}$  у всіх випадках є діоксид германію (маса залишку = 14.2, 14.0, 13.7, 8.8 та 14.4% для **1-5**, відповідно).

За даними рентгеноструктурного аналізу структур **1-5** є комплексними сполуками катіон-аніонного типу, в яких роль катіону виконує протонувана органічна молекула, а аніон – біс(цитрато)германат  $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$  (рис.3.4), подібний за будовою до таких аніонів, зафіксованих раніше в цитратогерманатах [4], в тому

числі і в молекулах з протонованими нітрогенвмісними молекулами – нікотиною кислотою та нікотинамідом [53, 54].

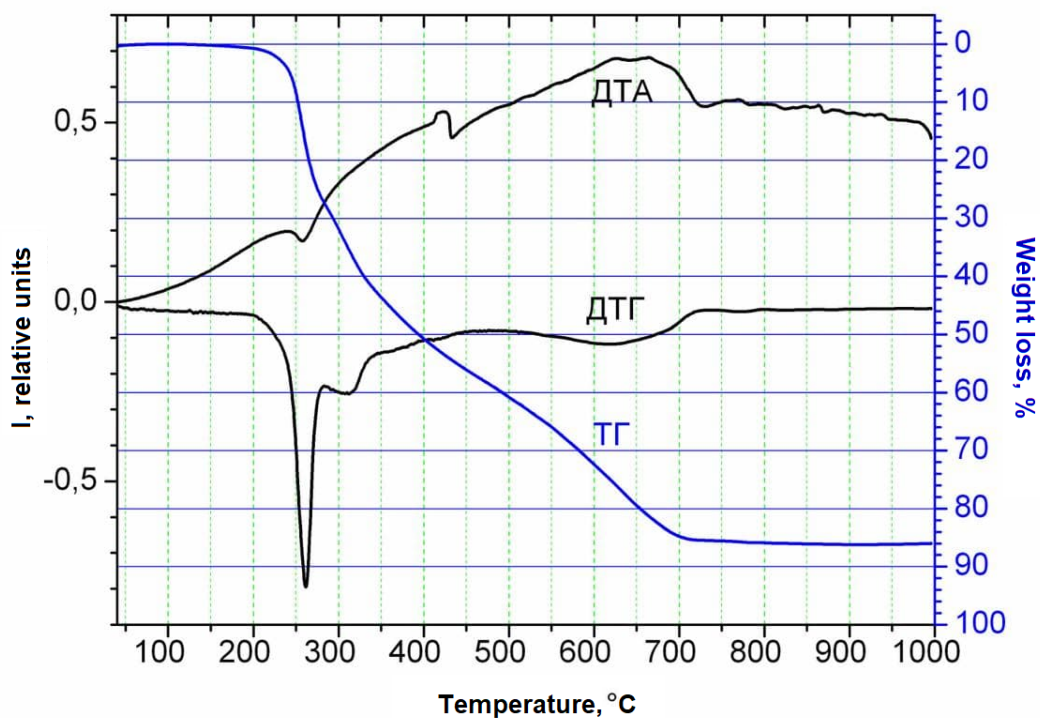


Рис. 3.3. Термогравіграма комплексу  $(\text{H1NH})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2]$  (**2**)

Будова комплексного аніону в цілому схожа для структур **1-5** та не залежить від катіону. Координаційний поліедр атому Ge – викривлений октаедр, утворений атомами оксигену трьох типів двох тридендантно-хелатних цитратних лігандів  $\text{HCit}^{3-}$ : гідроксильний (атом O3),  $\alpha$ - (атом O1) та  $\beta$ -карбоксилатний (атом O4) (рис. 3.4). Спостерігається нееквівалентність довжин зв'язків Ge–O: Ge1–O1 змінюються в інтервалі  $1.874(3) \div 1.902(16)$  Å, Ge1–O3  $1.801(2) \div 1.820(3)$  Å, Ge1–O4  $1.918(2) \div 1.948(2)$  Å, тобто зв'язки з гідроксильним оксигеном коротші ніж з карбоксилатними, а зв'язки з  $\alpha$ -карбоксилатним оксигеном коротші, ніж з  $\beta$ -карбоксилатним. Валентні кути O–Ge–O в координаційних поліедрах змінюються в інтервалі  $87.28(2) \div 92.72(2)^\circ$  (табл. 3.1). Така будова аніону добре узгоджується з описаними раніше сполуками [4].



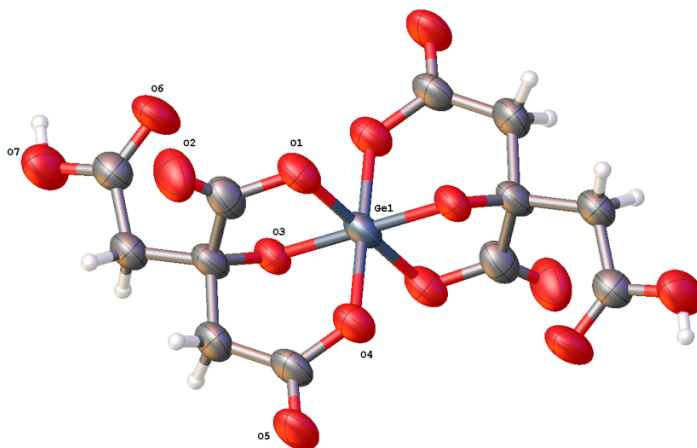


Рис. 3.4. Молекулярна будова аніону в структурах **1-5**

В якості катіонів в **1-5** присутні молекули Inc, INH, PИH, Pminh, Benz, що протоновані по різним атомам нітрогену. Так, в молекулах ізонікотинової кислоти та бензімідазолу протон приєднується до гетероциклічного атому (рис. 3.5). В молекулах гідрозидів ізонікотинової та піколінової кислоти протонується нітроген NH<sub>2</sub>-групи (рис. 3.6).

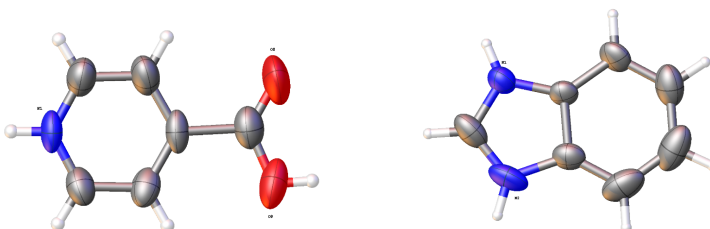


Рис.3.5. Структура катіонів HInc<sup>+</sup> і HBenz<sup>+</sup> в **1 і 5**

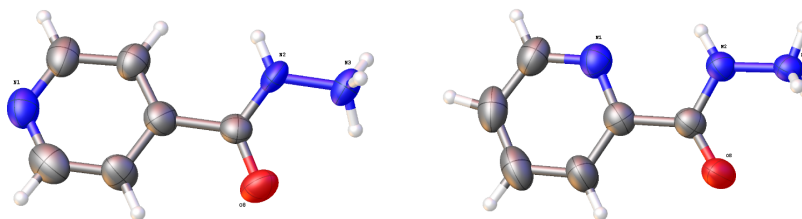


Рис.3.6. Структура катіонів HINH<sup>+</sup> і HPИH<sup>+</sup> в **2 і 3**

Окреме місце займає сполука **4** з 2-(4-піридилметилєн)гідрозидом ізонікотинової кислоти. В ній присутні два катіони HPminh<sup>+</sup> з різним типом протонування: в одному – нітроген гетероциклу, в другому – нітроген

азометинової групи (рис. 3.7). Крім того, до складу комплексу **4** входить сольватна нейтральна молекула Pminh.

Таблиця 3.1

**Вибрані довжини зв'язків (Å) та кути (град.) в структурах 1-5**

<b>Структура 1</b>					
Ge1—O4	1.9485 (16)	Ge1—O1	1.9023 (16)	Ge1—O3	1.8043 (17)
O3 <sup>i</sup> —Ge1—O1 <sup>i</sup>	89.29 (7)	O3 <sup>i</sup> —Ge1—O4 <sup>i</sup>	87.98 (7)	O4 <sup>i</sup> —Ge1—O1	90.58 (7)
O3 <sup>i</sup> —Ge1—O1	90.71 (7)	O3—Ge1—O4 <sup>i</sup>	92.02 (7)	O4 <sup>i</sup> —Ge1—O1 <sup>i</sup>	89.42 (7)
O3—Ge1—O1	89.29 (7)	O3—Ge1—O4	87.98 (7)	O4—Ge1—O1 <sup>i</sup>	90.58 (7)
O3—Ge1—O1 <sup>i</sup>	90.71 (7)	O3 <sup>i</sup> —Ge1—O4	92.02 (7)	O4—Ge1—O1	89.42 (7)
<b>Структура 2</b>					
Ge1—O3	1.808 (8)	Ge1—O4	1.918 (8)	Ge1—O1	1.891 (8)
O3 <sup>iii</sup> —Ge1—O1	91.8 (3)	O3 <sup>iii</sup> —Ge1—O4 <sup>iii</sup>	91.1 (3)	O1—Ge1—O4	91.1 (3)
O3—Ge1—O1	88.2 (3)	O3—Ge1—O4	91.1 (3)	O1 <sup>iii</sup> —Ge1—O4 <sup>iii</sup>	91.1 (3)
O3 <sup>iii</sup> —Ge1—O1 <sup>iii</sup>	88.2 (3)	O3 <sup>iii</sup> —Ge1—O4	88.9 (3)	O1—Ge1—O4 <sup>iii</sup>	88.9 (3)
O3—Ge1—O1 <sup>iii</sup>	91.8 (3)	O3—Ge1—O4 <sup>iii</sup>	88.9 (3)	O1 <sup>iii</sup> —Ge1—O4	88.9 (3)
<b>Структура 3</b>					
Ge1—O1	1.884 (2)	Ge1—O4	1.9248 (19)	Ge1—O3	1.8007 (19)
O1 <sup>ii</sup> —Ge1—O4	90.36 (9)	O3 <sup>ii</sup> —Ge1—O1 <sup>ii</sup>	87.51 (8)	O3 <sup>ii</sup> —Ge1—O4 <sup>ii</sup>	90.33 (9)
O1—Ge1—O4 <sup>ii</sup>	90.37 (9)	O3—Ge1—O1 <sup>ii</sup>	92.49 (8)	O3—Ge1—O4	90.33 (9)
O1—Ge1—O4	89.64 (9)	O3—Ge1—O1	87.51 (8)	O3—Ge1—O4 <sup>ii</sup>	89.67 (9)
O1 <sup>ii</sup> —Ge1—O4 <sup>ii</sup>	89.64 (9)	O3 <sup>ii</sup> —Ge1—O1	92.49 (8)	O3 <sup>ii</sup> —Ge1—O4	89.67 (9)
<b>Структура 4</b>					
Ge1—O1	1.874 (3)	Ge1—O3	1.820 (3)	Ge1—O4	1.935 (3)
O8—Ge1—O4	89.99 (13)	O10—Ge1—O8	88.28 (13)	O3—Ge1—O8	90.98 (13)
O8—Ge1—O11	88.85 (13)	O10—Ge1—O1	91.98 (14)	O3—Ge1—O1	88.76 (14)
O1—Ge1—O4	89.92 (14)	O10—Ge1—O4	89.78 (12)	O3—Ge1—O4	89.57 (13)
O1—Ge1—O11	91.24 (14)	O10—Ge1—O11	90.66 (12)	O3—Ge1—O11	89.97 (12)
<b>Структура 5</b>					
Ge1—O1	1.883 (4)	Ge1—O4	1.937 (3)	Ge1—O3	1.808 (3)
O1 <sup>iv</sup> —Ge1—O4	89.79 (16)	O3 <sup>iv</sup> —Ge1—O1 <sup>iv</sup>	87.28 (15)	O3 <sup>iv</sup> —Ge1—O4	89.41 (15)
O1—Ge1—O4 <sup>iv</sup>	89.79 (16)	O3—Ge1—O1 <sup>iv</sup>	92.72 (15)	O3—Ge1—O4	90.59 (15)
O1—Ge1—O4	90.21 (16)	O3—Ge1—O1	87.28 (15)	O3—Ge1—O4 <sup>iv</sup>	89.41 (15)
O1 <sup>iv</sup> —Ge1—O4 <sup>iv</sup>	90.21 (16)	O3 <sup>iv</sup> —Ge1—O1	92.72 (15)	O3 <sup>iv</sup> —Ge1—O4 <sup>iv</sup>	90.59 (15)

операції симетрії (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$ , (ii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ , (iii)  $-x+1, -y, -z+2$ , (iv)  $-x+1, -y+1, -z+1$

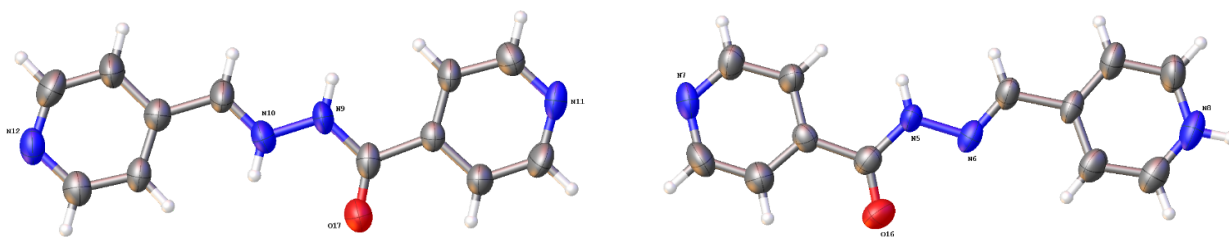


Рис. 3.7. Структура катіонів  $\text{HN}^+\text{minh}$  із різним типом протонування в 4

Цікавою є супрамолекулярна організація сполук **1-5**. Загалом в кристалах **1-5** аніони, катіони та молекули води пов'язані між собою міжмолекулярними водневими зв'язками та утворюють трьохвимірну сітку. Простежується різниця в розташуванні фрагментів в кристалі, а також у функціональних групах органічних катіонів, що приймають участь в водневих зв'язках. Так, сполука **1** має шарувату кристалічну будову, в якій між шарами аніонів розташовані катіони  $\text{HN}^+$  (рис. 3.8 а). При цьому в утворенні міжмолекулярних зв'язків беруть участь тільки атоми гідрогену протонованого фрагменту  $\text{N}_{\text{Ar}}\text{-H}$  та карбоксильної групи ізонікотинової кислоти (рис. 3.8 б), що поєднуються з оксигенами карбоксилатних груп цитратного ліганду.

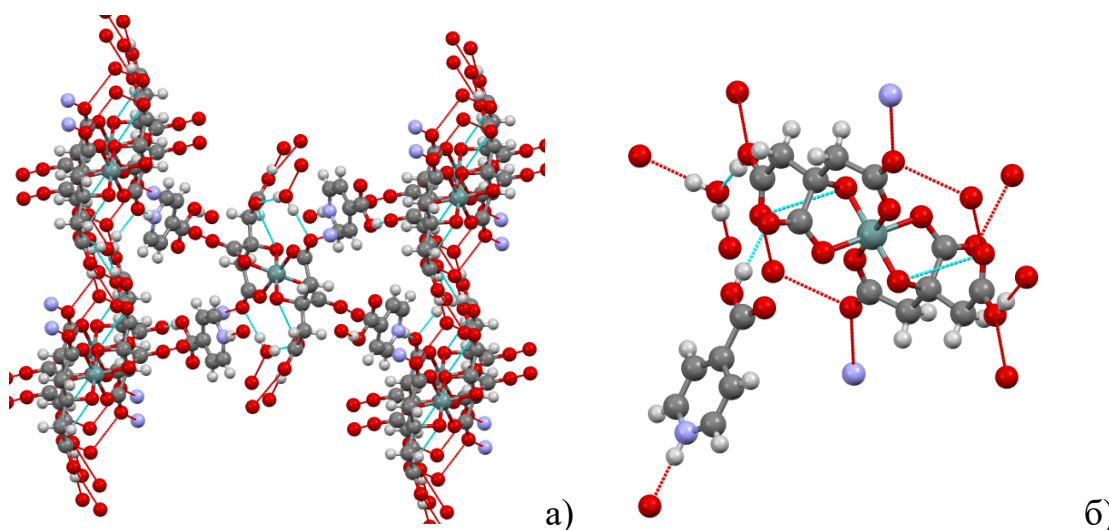


Рис. 3.8. Упаковка молекул в кристалі **1** (а) та окремі водневі зв'язки в ньому (б)

Супрамолекулярні солі з гідрازیдами також мають шарувату просторову організацію. Відмінність полягає в тому, що в катіоні  $\text{HNH}^+$  у водневих зв'язках приймають участь усі гідрогенові атоми гідразидного фрагменту  $\text{-NH-NH}_3^+$  і

нітроген гетероциклу (рис. 3.9 а), який не є задіяним у міжмолекулярному зв'язуванні катіону  $\text{HPIH}^+$  (рис. 3.9 б). Це можна пояснити екрануванням гетероциклічного нітрогену гідрозидною групою в орто-положенні в РІН.

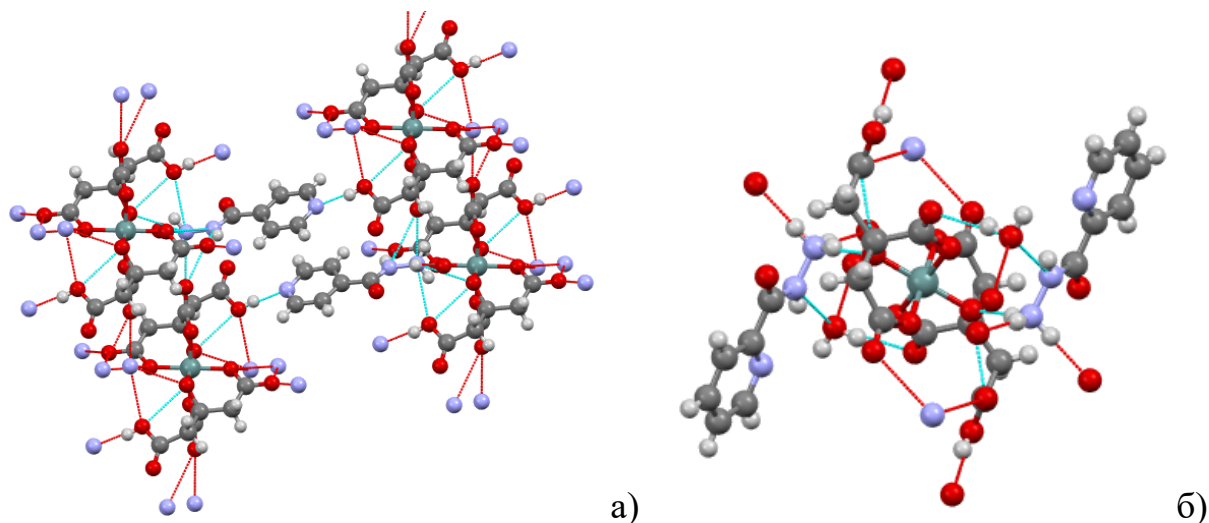


Рис. 3.9. Водневі зв'язки в кристалах сполук 2 і 3

Кристалічна упаковка сполук 4 і 5 інша: спостерігається відсутність шарів, катіони і аніони чергуються, формуючи щільну кристалічну ґратку (рис. 3.10).

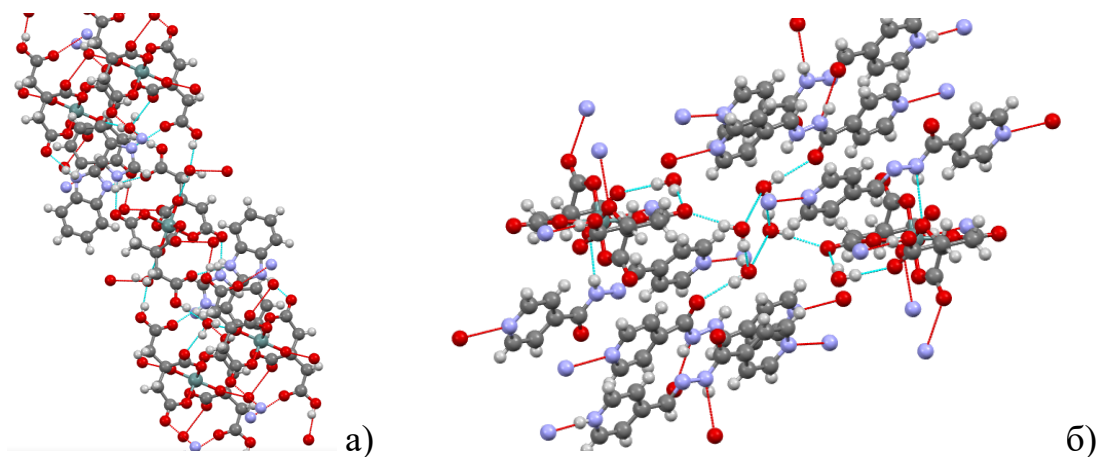


Рис. 3.10. Упаковка молекул в кристалах сполук 4 (а) і 5 (б)

У водневих зв'язках приймають участь обидва гідрогени  $\text{NH}$ -груп бензімідазолу, а також усі гетероциклічні нітрогени та гідрогени  $\text{NH}$ -груп протонованих та нейтральних молекул 2-(4-піридилметилен)гідрозиду ізонікотинової кислоти.

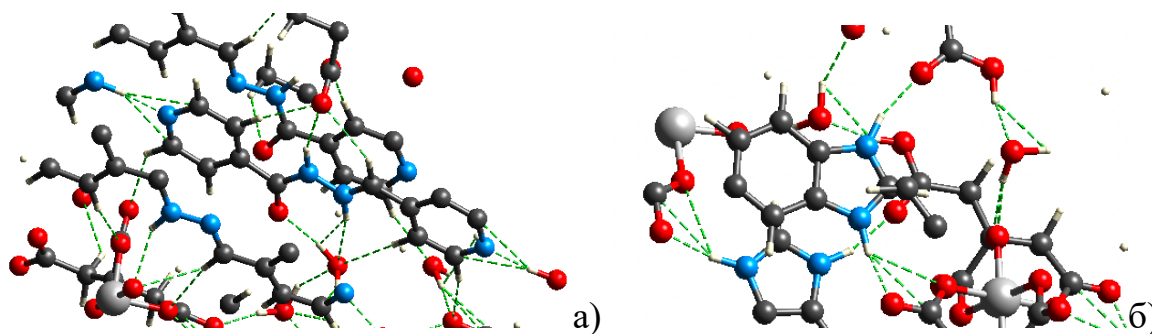


Рис. 3.11. Водневі зв'язки, утворені катіонами  $\text{HPminh}^+$  (а) і  $\text{HBenz}^+$  (б) в 4 і 5

### Висновки до розділу 3

1. Синтезовано, визначено склад, спектральні характеристики, молекулярну та кристалічну структуру координаційних сполук  $(\text{HInc})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{HINH})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2]$ ,  $(\text{HPiH})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{HPminh})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot \text{Pminh} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{HBenz})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
2. Методом термогравіметрії встановлено гідратний склад комплексів, ІЧ-спектроскопічно – координаційний поліедр германію та спосіб протонування органічних нітрогенвмісних молекул.
3. Доведено, що структура сполук катіон-аніонного типу сформована з біс(цитрато)германатних аніонів та протонованих органічних молекул: ізонікотинова кислота та бензімідазол – по нітрогену гетероциклу, гідразиди ізонікотинової та піколінової кислоти – по нітрогену  $\text{NH}_2$ -групи, 2-(4-піридилметил)гідразид ізонікотинової кислоти – один по нітрогену гетероциклу, другий – нітрогену азометинової групи.
4. Показано, що просторова організація сполук та наявність розгалуженої системи водневих зв'язків характеризує їх як супрамолекулярні солі із різним типом упаковки кристалів – шарувата та щільна кристалічна ґратка з катіонів і аніонів, що чергуються.

## РОЗДІЛ 4

### КОМПЛЕКСИ ГЕРМАНІЮ(IV) З ЛИМОННОЮ КИСЛОТОЮ ТА ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИМИ АМІНАМИ ГЕТЕРОЯДЕРНОГО ТА КАТІОН- АНІОННОГО ТИПІВ

#### 4.1. Тривимірний Cu–Ge координаційний полімер на основі лимонної кислоти та ізоніазиду

В результаті елементного аналізу встановлено, що в комплексі **6** реалізується мольне співвідношення Ge : Cu : цитрат : INH = 1:2:2:2.

При порівнянні ІЧ-спектрів вихідного гідразиду ізонікотинової кислоти, лимонної кислоти та комплексу **6** основну увагу було приділено смугам поглинання функціональних груп, відповідальних за зв'язування лігандів з германієм та купрумом. Встановлено, що смуги поглинання  $\nu(\text{C}=\text{O})$  при  $1730 \text{ cm}^{-1}$ , характерні для вільних карбоксильних груп, відсутні в ІЧ-спектрі комплексу, що вказує на депротонування цих груп та наявність координованої форми лимонної кислоти  $\text{Cit}^{4-}$  у сполучі. Наявність двох пар смуг  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1685 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1549 \text{ cm}^{-1}$  та  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1426 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1392 \text{ cm}^{-1}$  свідчить про координацію карбоксилатних груп різними комплексоутворювачами (германієм та купрумом) [4, 71]. Це також підтверджується появою нових смуг  $\nu(\text{Ge}-\text{O}) = 651 \text{ cm}^{-1}$  та  $\nu(\text{Cu}-\text{O}) = 480 \text{ cm}^{-1}$ . Більш того, два значення  $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 259 \text{ cm}^{-1}$  та  $157 \text{ cm}^{-1}$  свідчать про різний характер зв'язування карбоксилатних груп (моно- та бідентатний) [74].

У той же час відбувається зсув до низькочастотного діапазону  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1637 \text{ cm}^{-1}$  (в INH  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1668 \text{ cm}^{-1}$ ) та  $\nu(\text{NH}_2) = 3255 \text{ cm}^{-1}$  (у INH  $\nu(\text{NH}_2) = 3304 \text{ cm}^{-1}$ ), а також збільшення частоти коливань  $\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{py}} = 1597 \text{ cm}^{-1}$  (у INH  $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1590 \text{ cm}^{-1}$ ). Це можна розглядати, як результат місткової функції INH з координацією різних донорних атомів цього ліганду. Остаточний висновок щодо структури комплексу було зроблено на основі даних РСА його монокристалу.

Згідно з даними РСА монокристалу, сполука **6** є гетероядерним Cu–Ge координаційним полімером  $\{[\text{Cu}_2\text{Ge}(\mu\text{-Cit})_2(\mu\text{-INH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ , що існує у вигляді

тетрагідрату (рис. 4.1). Поліедр атома Ge – викривлений октаедр, утворений трьома парами трьох типів атомів кисню двох повністю депротонованих тридентатно-хелатних лігандів  $\text{Cit}^{4-}$  (рис. 4.2), що є відмінністю від сполук 1-5, в яких цитратний ліганд координується у формі  $\text{HCit}^{3-}$ . Як і в раніше розглянутих комплексах **1-5**, довжини зв'язків Ge – O є нееквівалентними (табл. 4.1). В цілому, координаційний поліедр германію подібний до визначеного в комплексах **1-5** (рис. 3.4).

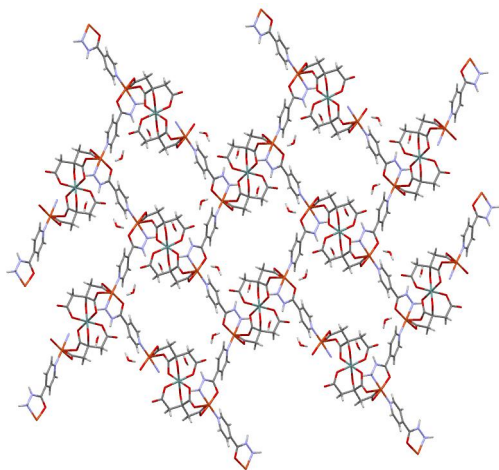
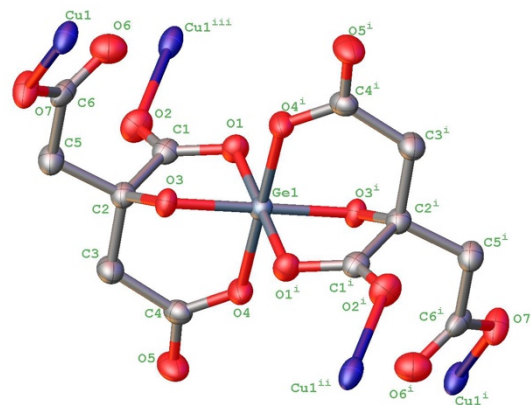
Рис. 4.1. Кристалічна структура **6**

Рис. 4.2. Найближче оточення атому Ge1

Таблиця 4.1

Деякі довжини зв'язків ( $d$ , Å) та валентні кути ( $\omega$ , град.) в структурі **6**

Связь	$d$ , Å	Угол	$\omega$ , град.	Угол	$\omega$ , град.
Ge1-O3	1.821(2)	O31-Ge1-O4	89.34(9)	O1-Ge1-O4	88.93(9)
Ge1-O4	1.940(2)	O3 <sup>1</sup> -Ge1O4 <sup>1</sup>	90.66(9)	O1 <sup>1</sup> -Ge1-O4 <sup>1</sup>	88.93(9)
Ge1-O1	1.896(2)	O3-Ge1-O4	90.66(9)	O8 <sup>2</sup> -Cu1-O2 <sup>3</sup>	89.56(9)
Cu1-O2 <sup>2</sup>	2.354(2)	O3-Ge1-O4 <sup>1</sup>	89.34(9)	O8 <sup>2</sup> -Cu1-N3 <sup>2</sup>	81.78(9)
Cu1-O8 <sup>3</sup>	1.987(2)	O3 <sup>1</sup> -Ge1-O1	93.23(9)	O7-Cu1-O2 <sup>3</sup>	96.79(9)
Cu1-O7	1.943(2)	O3 <sup>1</sup> -Ge1-O1 <sup>1</sup>	86.77(9)	O7-Cu1-N1	95.73(10)
Cu1-N1	1.981(3)	O3-Ge1-O1 <sup>1</sup>	93.23(9)	O7-Cu1-N3 <sup>2</sup>	91.13(10)
Cu1-N3 <sup>3</sup>	2.012(3)	O3-Ge1-O1	86.77(9)	N1-Cu1-O2 <sup>3</sup>	86.40(10)
O2-Cu1 <sup>4</sup>	2.354(2)	O1-Ge1-O4 <sup>1</sup>	91.07(9)	N1-Cu1-O8 <sup>2</sup>	91.92(10)
O8-Cu1 <sup>5</sup>	1.987(2)	O1 <sup>1</sup> -Ge1-O4	91.07(9)	N3 <sup>2</sup> -Cu1-O2 <sup>3</sup>	88.04(10)
N3-Cu1 <sup>5</sup>	2.012(3)				

<sup>1</sup>2-x, -y, 1-z; 2-1+x, +y, +z; 3/2-x, -1/2+y, 3/2-z; 41+x, +y, +z; 5/2-x, 1/2+y, 3/2-z

В результаті координації германієм цитратних лігандів утворюються дві пари п'яти- і шестичленних металоциклів. Шестичленний цикл Ge1–O3–C2–C3–C4–O4 має конформацію викривленої софи (атоми O3 та Ge1 відхиляються на 0,97Å і 0,31Å, відповідно, від середньоквадратичної площини, проведеної через атоми O4, C2, C3 та C4 з точністю до 0,02Å; параметри складчатості [81]  $S = 0,98$ ,  $\theta = 36,2^\circ$ ,  $\psi = 26^\circ$ ). П'ятичленний цикл Ge1–O3–C2–C1–O1 має конформацію конверту. Атом O3 відхиляється на 0,5Å від середньоквадратичної площини, проведеної через атоми Ge1, O1, C1, C2 з точністю до 0,02Å.

Кожний цитратний аніон проявляється як тридентатний по відношенню до германію, утворюючи зв'язки через гідроксильний (O3),  $\alpha$ - (O1) і  $\beta$ -карбоксилатні (O4) атоми оксигену. Другий  $\alpha$ -карбоксилатний атом O2 координується до атому сусіднього купруму, а атом карбоксильної групи O7, не зв'язаний з германієм, знаходиться в координаційному поліедрі іншого атому купруму (рис. 4.3). Одна з гідратних молекул води утворює водневі зв'язки (табл. 4.2) з двома атомами оксигену (O5 та O6) цитратних аніонів, які не беруть участі в координації з металами.

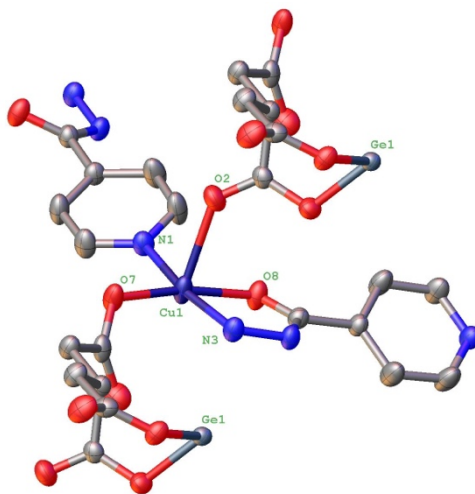


Рис. 4.3. Найближче оточення атома Cu1.

У комплексі гідразид ізонікотинової кислоти є містковим лігандом між двома атомами купруму: з одним зв'язується через атом нітрогену піридинового кільця, а з іншим – через оксиген C=O та нітроген NH<sub>2</sub>-груп гідразидної частини.



Координаційний поліедр атома купруму – квадратна піраміда з атомами N1, O7, O8', N3' в основі (Cu–N і довжини зв'язків Cu–O коливаються в межах 1.943 (2) - 2.011 (3) Å) та з атомом O2'' у вершині (довжина зв'язку Cu–O дорівнює 2,355 (2) Å).

Таблиця 4.2

### Геометричні характеристики водневих зв'язків в структурі 6

D-H...A	d(H...A), Å	d(D...A), Å	D-H...A(град)°
O9-H9B...O3	2.09	2.749(3)	133.1
N2-H2...O9 <sup>1</sup>	2.02	2.739(4)	141.0
N3-H3A...O9 <sup>2</sup>	2.29	3.125(4)	156.4
N3-H3B...O4 <sup>3</sup>	2.30	2.988(3)	134.1
N3-H3B...O6 <sup>2</sup>	2.44	3.051(4)	125.9
O10-H10A...O6	1.90	2.687(4)	154.3
O10-H10B...O5 <sup>1</sup>	1.99	2.791(4)	156.7
C7-H7...O8 <sup>4</sup>	1.38	2.895(4)	114.9

<sup>1</sup>-1/2+x,1/2-y,1/2+z; <sup>2</sup>1/2-x,1/2+y,3/2-z; <sup>3</sup>-3/2+x,1/2-y,1/2+z; <sup>4</sup>1/2-x,-1/2+y,3/2-z

Така топологія гетероядерного комплексу призводить до утворення координаційного полімеру, в якому порожнини з об'ємом 557 Å<sup>3</sup> або 26,7% елементарної комірки – це канали вздовж кристалографічного напрямку [100] (рис. 4.4).

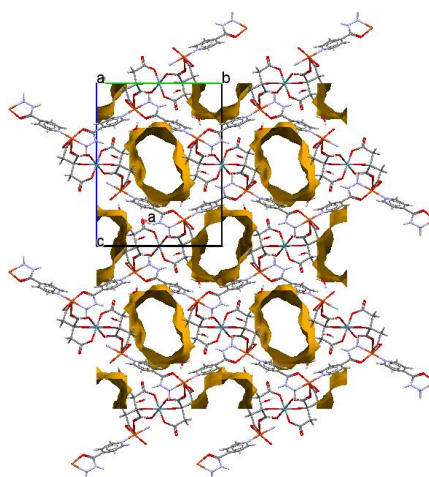


Рис. 4.4. Порожнини, що утворюють канали в координаційному полімері 6

Згідно з даними термогравіметрії, термоліз комплексу починається з ендотермічного ефекту в діапазоні температур 80-180°C (100↓°C), а потім спостерігаються послідовні екзоефекти: 200-280°C (230↑°C), 280-320°C (310↑°C), 320-580°C(530↑°C). Вони супроводжуються поступовим зменшенням маси сполуки, що можна віднести до певних процесів (дегідратація, видалення молекул лігандів, декарбоксілювання), які є характерними для термічного розкладу біс(цитрато)германатів 3d-металі [4]. Кінцевим продуктом термічного окисного руйнування **6** є суміш двох оксидів ( $\text{GeO}_2 + 2\text{CuO}$ ), що відповідає загальній втраті маси 70,8%.

В порівнянні з раніше вивченими біс(цитрато)германатами 3d-металів [4, 66], в комплексі **6** є повністю депротонувана форма лимонної кислоти  $\text{Cit}^{4-}$ , при цьому ліганд є в сукупності пентадентатним по відношенню до двох металів. Одна з карбоксилатних груп аніону є бідентатно зв'язаною, що раніше спостерігалось лише в гетерометалічному Ge–Ag координаційному полімері [68]. На відміну від отриманих раніше комплексів катіон-аніонного типу з 2,2'-біпіридином і 1,10-фенантроліном  $[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [57] та  $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [58] сполука **6** є тривимірним координаційним полімером завдяки присутності дитопного нітрогенвмісного ліганду INH іншого типу.

#### 4.2. Різнометально-різнолігандні комплекси германію(IV) з лимонною кислотою та 2,2'-біпіридином

Згідно даних елементного аналізу в комплексах **7-13** реалізується різне мольне співвідношення Ge : цитрат : Mn (Co, Ni, Zn) : bipy = 1:2:1:3 (сполуки **7, 9, 10, 11**) та Ge : цитрат : Mn (Cu, Fe) : bipy = 1:2:1:3 (сполуки **8, 12, 13**), незалежно від вихідного мольного співвідношення реагентів.

Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів **7-13** виявив, що в усіх сполуках за винятком **8** і **12** наявні вільні карбоксильні групи –COOH, про що свідчить смуга  $\nu(\text{C}=\text{O})$  при  $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$  (табл. 4.3). У порівнянні з ІЧ-спектрами лимонної кислоти та 2,2'-

біпіридином, спектри комплексів демонструють характеристичні смуги  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  та  $\nu_s(\text{COO}^-)$ ,  $\nu(\text{C-O})$  та  $\nu(\text{Ge-O})$ , які однозначно вказують на депротонування та координацію до германію карбоксилатних та гідроксильної групи цитратного ліганду.

Таблиця 4.3

## Характеристичні смуги поглинання в ІЧ-спектрах сполук 7-13

Комплекс/ смуги, $\text{cm}^{-1}$	7	8	9	10	11	12	13
$\nu(\text{OH})$	3405	3421	3422	3415	3431	3409	3409
$\nu(\text{C-H})$ аром кільця	3066, 2906	3062, 2912	3065, 2905	3069, 2906	3064, 2907	3058, 2911	3061, 2911
$\nu(\text{C=O})$	1700	-	1705	1705	1700	-	1703
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	1644	1672	1642	1644	1651	1667	1646
$\nu(\text{C-C})$ аром кільця	1582, 1490	1580, 1477	1582, 1491	1583, 1489	1580, 1490	1587, 1494	1581, 1479
$\nu_s(\text{COO}^-)$	1400	1409	1398	1399	1389	1410	1388
$\nu(\text{C-N})$	1341	1350	1340	1342	1342	1355	1345
$\nu(\text{C-O})$	1080	1087	1086	1085	1086	1086	1087
$\delta(\text{C-H})$	1144, 944, 845	1163, 941, 842	1105, 962, 839	1113, 948, 811	1123, 925, 856	1172, 910, 860	1157, 940, 856
$\nu(\text{Ge-O})$	640	641	640	640	641	638	642
$\nu(\text{M-N})$	420	432	416	419	420	421	421

Відомо, що спектри ароматичних сполук бензольного типу мають два-чотири характеристичні коливання С-С фенільних кілець в області 1300-1600  $\text{cm}^{-1}$ . Некоординований 2,2'-біпіридин має три подібні смуги поглинання при частотах 1553, 1448 і 1410  $\text{cm}^{-1}$  [83]. У спектрах 7-13 ці смуги зміщуються в бік високих частот. Наявність смуг в зазначених діапазонах частот, а також смуг валентних

коливань  $\nu(\text{C-N})$  і  $\nu(\text{M-N})$  підтверджує присутність в складі комплексів віру та його координацію до 3d-металу.

Термоліз **7-13** розпочинається з ендотермічного ефекту в інтервалі температур  $\sim 80-150$  °C (пік  $\sim 100$ ↓ °C), який супроводжуються елімінацією в газову фазу відповідної кількості молекул кристалізаційної води (табл. 4.4).

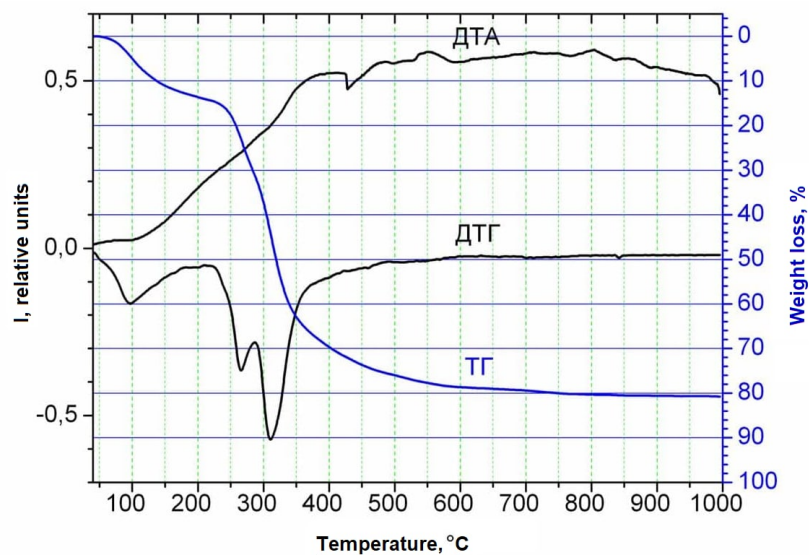
Таблиця 4.4

### Характер терморозкладу сполук 7-13

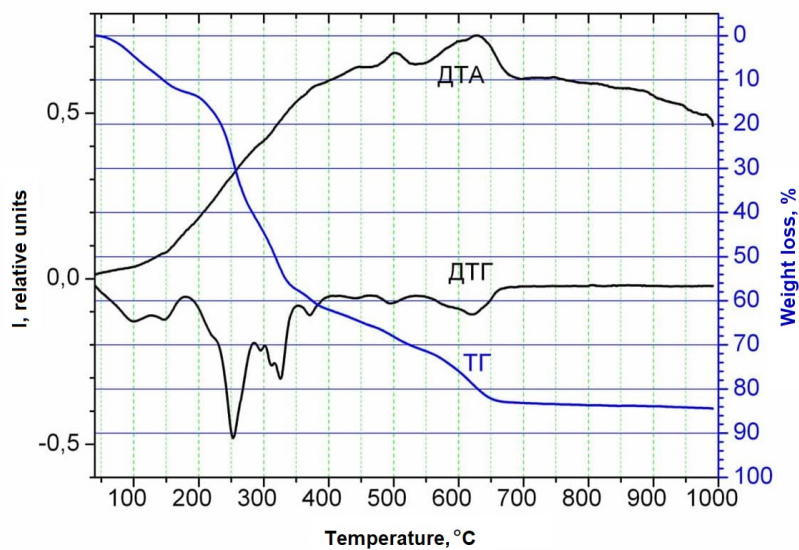
№	Характер і температурні інтервали процесів				
	- n H <sub>2</sub> O		Термічна деструкція		Залишок
	$t_{\text{max}}^*$ (ДТА), °C	$\Delta m$ ТГ, %	$t_{\text{max}}$ (ДТА), °C	$\Delta m$ ТГ, %	m ТГ, %
<b>7</b>	90-130 (100↓)	3.6, n=2	220-450 (330↑) 440-600 (470↑)	79.0	17.4 MnGeO <sub>3</sub>
<b>8</b>	90-150 (110↓)	2.5, n=2	230-470 (350↑) 350-650 (550↑)	80.0	17.5 MnGeO <sub>3</sub> + MnO
<b>9</b>	80-140 (100↓)	8.4, n=5	230-440 (360↑) 440-600 (490↑)	72.6	19.0 CoGeO <sub>3</sub>
<b>10</b>	70-140 (100↓)	5.2, n=3	240-450 (360↑) 360-550 (500↑) 550-650 (620↑)	78.0	16.8 NiGeO <sub>3</sub>
<b>11</b>	80-150 (110↓)	3.5, n=2	220-420 (350↑) 490-650 (550↑)	78.3	18.2 ZnGeO <sub>3</sub>
<b>12</b>	80-150 (100↓)	15.8, n=12	270-370 (280↑) 370-600 (530↑)	65.9	18.3 CuGeO <sub>3</sub> + CuO
<b>13</b>	80-140 (100↓)	2.0, n=2	240-390 (330↑) 330-620 (550↑)	84.0	14.0 FeGeO <sub>3</sub> + FeO

\*↓ ендо-, ↑ екзотермічний ефект

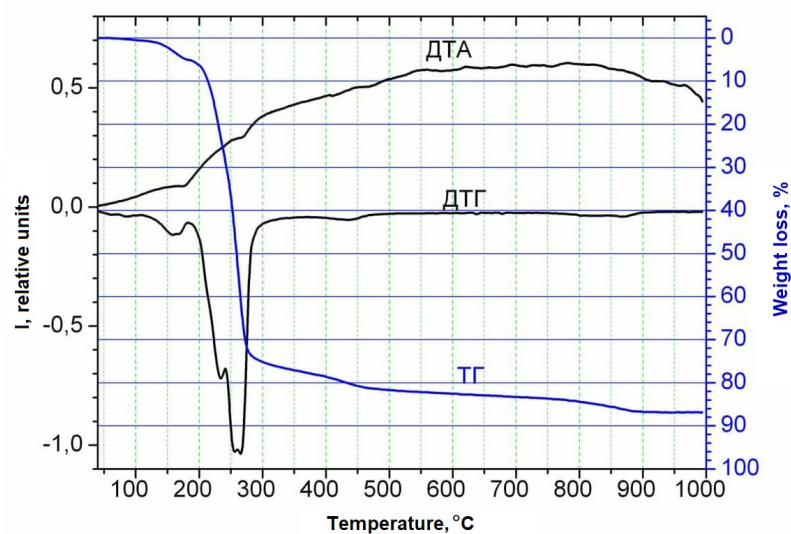
Далі на термогравіграмах комплексів спостерігається ряд екзоєфектів з убутком маси (рис. 4.5, табл. 4.4), при яких починається окисна термодеструкція сполук. Кінцевими продуктами терморозкладання при 1000 °C є метагерманати, а у випадку **8**, **12** і **13** – суміші метагерманату та оксиду відповідного 3d-металу.



a)



б)



в)

Рис. 4.5. Термогравіграми комплексів 9 (а), 10 (б), 13 (в)

Мас-спектрометричне дослідження сполук **9** і **11** показало, що в катіонних спектрах наявні піки уламкових іонів  $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$  ( $m/z$  263.55) та  $\text{Hbipy}^+$  ( $m/z$  156.95) (комплекс **9**, рис. 4.6 а),  $\text{Hbipy}^+$  ( $m/z$  156.93) (комплекс **11**, рис. 4.6 б). Аніонні мас-спектри в сполуках подібні, в них спостерігається піки з уламкових іонів  $\text{H}_3\text{Cit}^-$  ( $m/z$  190,66) та  $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$  ( $m/z$  225,98) (рис. 4.6 в).

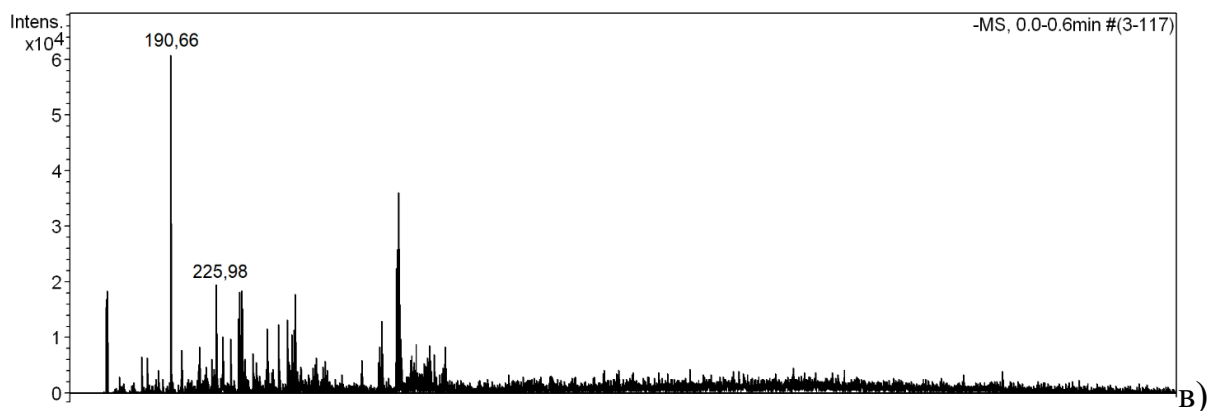
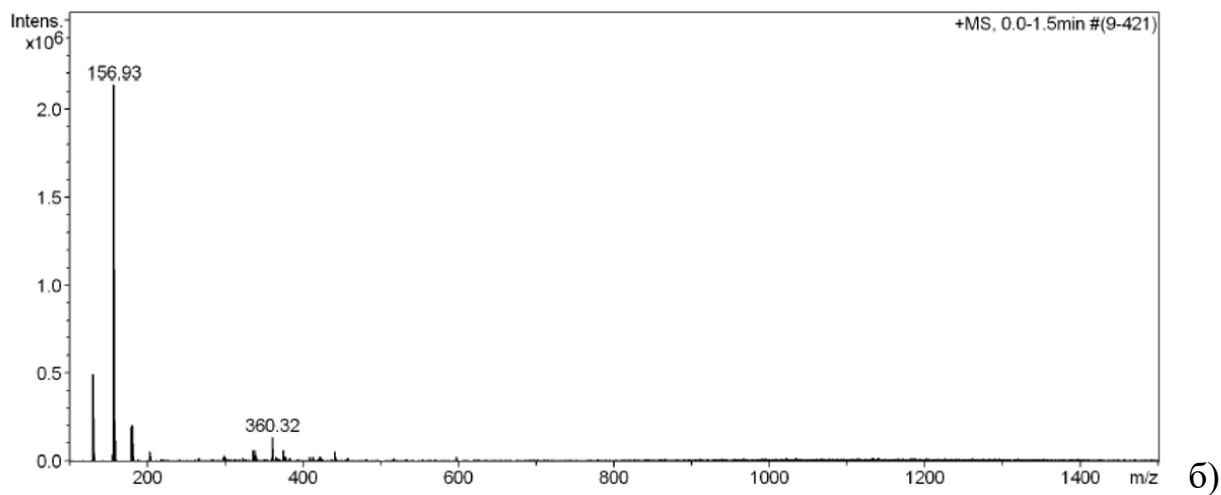
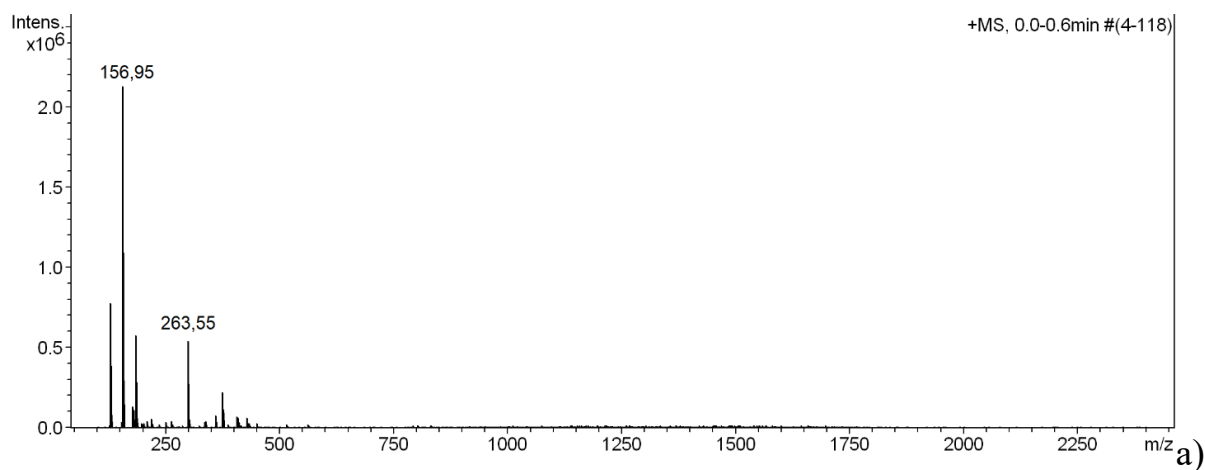


Рис. 4.6. Катіонні (а – **9**, б – **11**) та аніонний (в) мас-спектри сполук **9**, **11**

Структуру сполук **8**, **10**, **12** і **13** розшифровано методом PCA монокристалу. З них  $[\text{Ni}(\text{bipy})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**10**) і  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]_2[\{\text{Ge}(\text{HCit})_2\}(\text{HSO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**13**) належать до катіон-аніонного, а  $[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})_2\}_2\text{Ge}(\mu\text{-Cit})_2] \cdot \text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**8**) і  $[\{\text{Cu}(\text{bipy})_2\}_2\text{Ge}(\mu\text{-Cit})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (**12**) – до гетероядерного типу.

В **10**, **13** аніон за своєю будовою  $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$  ідентичний описаному вище для структур **1-5** (рис. 3.4). В різнометально-різнолігандному Ge(IV)-Fe(II) комплексі **13** є наявними ще два аніони  $\text{HSO}_4^-$ , що пояснюється використанням в якості вихідного реагенту ферум(II) сульфату.

Координаційні поліедри 3d-металів в катіонах  $[\text{M}(\text{bipy})_3]^{2+}$  – викривлені октаедри, утворені шістьма атомами нітрогену трьох молекул біпіридину (рис. 4.7). Довжини зв'язків M–N змінюються в інтервалі  $1.952(5) \div 2.092(4)$  Å, а валентні кути N–M–N знаходяться в межах  $78.4(2) \div 98.6(2)^\circ$  (табл. 4.5).

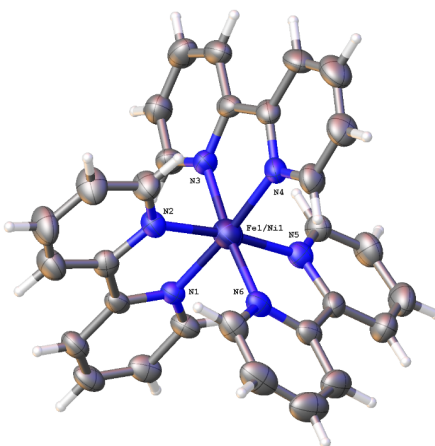


Рис. 4.7. Структура катіону  $[\text{Fe}/\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$

Структури **10** і **13** мають різну кристалічну будову. Так, в кристалі **10** аніони та молекули води пов'язані міжмолекулярними водневими зв'язками і утворюють зигзагоподібні шари вздовж кристалографічної площини (110) з порожнинами, в яких розташовано катіони (рис. 4.8 а). В кристалі **13** аніони пов'язані між собою міжмолекулярними водневими зв'язками та утворюють зигзагоподібні шари паралельні кристалографічній площині (101), що чергуються з шарами катіонів (рис. 4.7 б).

Таблиця 4.5

Вибрані довжини зв'язків (Å) та кути (град.) в 10 і 13 (операції симетрії (i)  $-x-3/2, -y-3/2, -z+2$ , (ii)  $-x+2, -y+2, -z+1$ ; (iii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ , (iv)  $-x+1, -y+2, -z+1$ )

Структура 10			
Ge2—O8	1.892 (4)	Ni1—N6	2.080 (4)
Ge2—O10	1.817 (3)	Ni1—N1	2.063 (4)
Ge2—O11	1.902 (4)	Ni1—N2	2.078 (4)
Ge1—O3	1.820 (4)	Ni1—N4	2.092 (4)
Ge1—O4	1.957 (4)	Ni1—N5	2.087 (4)
Ge1—O1	1.899 (4)	Ni1—N3	2.091 (5)
O8—Ge2—O11 <sup>ii</sup>	90.46 (16)	O3—Ge1—O1 <sup>iii</sup>	92.53 (18)
O8 <sup>ii</sup> —Ge2—O11 <sup>ii</sup>	89.54 (16)	O3 <sup>iii</sup> —Ge1—O1 <sup>iii</sup>	87.47 (18)
O8—Ge2—O11	89.54 (16)	O1—Ge1—O4 <sup>iii</sup>	89.37 (17)
O8 <sup>ii</sup> —Ge2—O11	90.46 (16)	O1 <sup>iii</sup> —Ge1—O4	89.37 (17)
O10 <sup>ii</sup> —Ge2—O8	93.26 (15)	O1—Ge1—O4	90.63 (17)
O10—Ge2—O8 <sup>ii</sup>	93.27 (15)	O1 <sup>iii</sup> —Ge1—O4 <sup>iii</sup>	90.63 (17)
O10—Ge2—O8	86.74 (15)	N6—Ni1—N4	91.88 (18)
O10 <sup>ii</sup> —Ge2—O8 <sup>ii</sup>	86.74 (15)	N6—Ni1—N5	79.15 (17)
O10 <sup>ii</sup> —Ge2—O11 <sup>ii</sup>	91.30 (15)	N1—Ni1—N6	95.08 (16)
O10—Ge2—O11 <sup>ii</sup>	88.70 (15)	N1—Ni1—N2	79.05 (17)
O10 <sup>ii</sup> —Ge2—O11	88.70 (15)	N1—Ni1—N4	98.60 (17)
O10—Ge2—O11	91.30 (15)	N1—Ni1—N3	91.76 (17)
O3 <sup>iii</sup> —Ge1—O4	89.93 (17)	N2—Ni1—N6	95.69 (16)
O3—Ge1—O4	90.07 (17)	N2—Ni1—N5	94.70 (17)
O3—Ge1—O4 <sup>iii</sup>	89.93 (17)	N2—Ni1—N3	94.2 (2)
O3 <sup>iii</sup> —Ge1—O4 <sup>iii</sup>	90.07 (17)	N5—Ni1—N4	88.41 (17)
O3—Ge1—O1	87.47 (18)	N5—Ni1—N3	95.01 (19)
O3 <sup>iii</sup> —Ge1—O1	92.53 (18)	N3—Ni1—N4	78.4 (2)
Структура 13			
Fe1—N1	1.975 (5)	Fe1—N6	1.975 (5)
Fe1—N2	1.959 (5)	Ge1—O3	1.825 (4)
Fe1—N3	1.952 (5)	Ge1—O4	1.940 (5)
Fe1—N4	1.971 (5)	Ge1—O1	1.891 (4)
Fe1—N5	1.955 (5)		
N1—Fe1—N6	88.92 (19)	O3—Ge1—O4 <sup>i</sup>	88.5 (2)
N2—Fe1—N1	81.5 (2)	O3—Ge1—O4	91.5 (2)
N2—Fe1—N4	94.1 (2)	O3 <sup>i</sup> —Ge1—O4 <sup>i</sup>	91.5 (2)
N2—Fe1—N6	92.6 (2)	O3 <sup>i</sup> —Ge1—O1	92.91 (18)
N3—Fe1—N1	95.0 (2)	O3—Ge1—O1 <sup>i</sup>	92.91 (18)
N3—Fe1—N2	91.7 (2)	O3—Ge1—O1	87.09 (18)
N3—Fe1—N4	81.9 (2)	O3 <sup>i</sup> —Ge1—O1 <sup>i</sup>	87.09 (18)
N4—Fe1—N6	94.5 (2)	O1—Ge1—O4 <sup>i</sup>	90.0 (2)
N5—Fe1—N1	93.8 (2)	O1—Ge1—O4	90.0 (2)
N5—Fe1—N4	90.9 (2)	O1 <sup>i</sup> —Ge1—O4	90.0 (2)
N5—Fe1—N6	82.1 (2)	O1 <sup>i</sup> —Ge1—O4 <sup>i</sup>	90.0 (2)
O3 <sup>i</sup> —Ge1—O4	88.5 (2)		



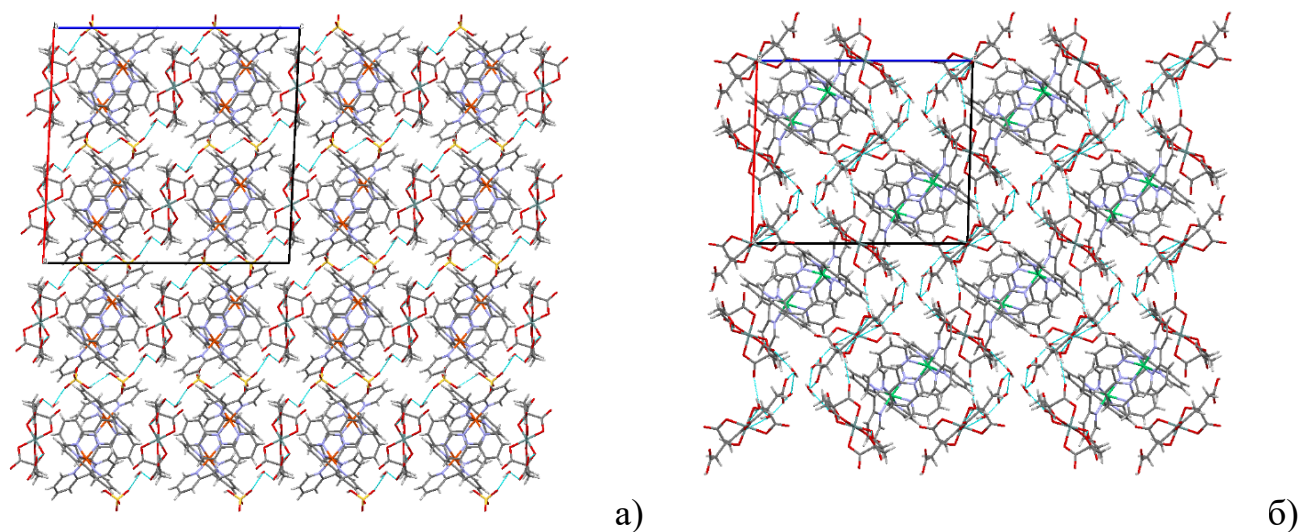


Рис. 4.8. Кристалічна структура сполук **10** (а), **13** (б).

За даними рентгеноструктурного аналізу сполуки **8** та **12** є гетерометалічними триядерними комплексами, в яких два цитратних ліганди виконують місткову функцію, з'єднуючи атом германію з двома атомами мангану (комплекс **8**, рис. 4.9) або купруму (комплекс **12**, рис. 4.10).

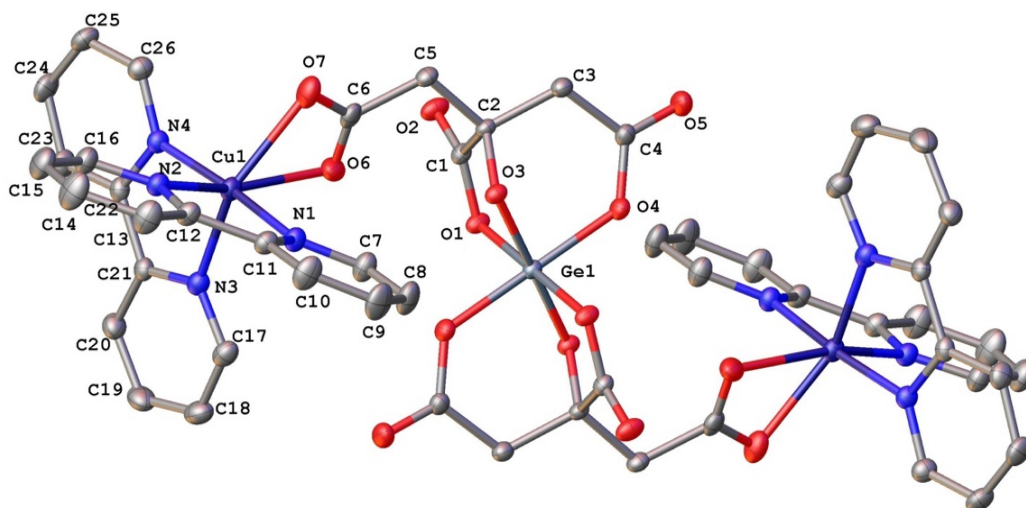


Рис. 4.9. Молекулярна структура фрагменту  $[\{Cu(bipy)_2\}_2Ge(\mu-Cit)_2]$  в **12**. Атоми гідрогену приховані, нумерація наведена для симетрично незалежної частини молекули

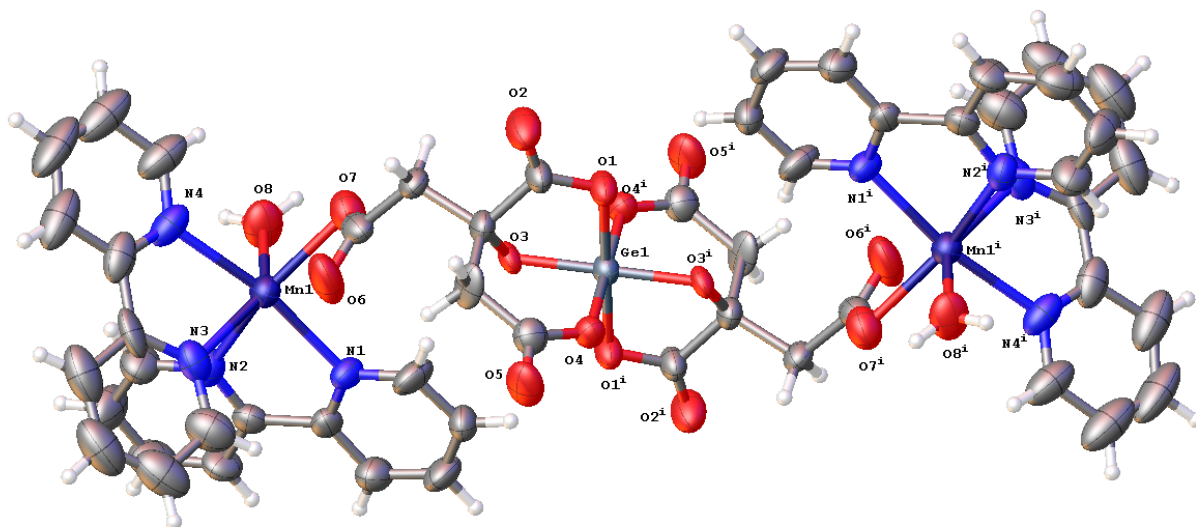


Рис. 4.10. Молекулярна структура фрагменту  $[ \{ \text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})_2 \}_2 \text{Ge}(\mu\text{-Cit})_2 ]$  в **8**

Будова координаційного вузла германію в **8** і **12** подібна до будови синтезованих раніше біс(цитрато)германатів [4] та сполук **1-5**, **10**, **13**. Однак, на відміну від них, в даних комплексах всі три карбоксильні і гідроксильна групи ліганду депротонуються. Як і в усіх розглянутих вище сполуках в комплексних аніонах спостерігається нееквівалентність довжин зв'язків Ge-O: Ge-O(3) 1.823(2) Å – гідроксильний, Ge-O(1) 1.903(2) Å – α-карбоксилатний, Ge-O(4) 1.932(2) Å – β-карбоксилатний. Валентні кути O-Ge-O змінюються в межах 86.95(8)÷93.05(8)° (табл. 4.6). В цитратогерманатному аніоні при координації до германію лігандів замикаються сполучені шести- і п'ятичленні металоцикли. Шестичленний Ge-O(3)-C(2)-C(3)-C(4)-O(4) знаходиться в конформації напівкрісло, а п'ятичленний - в конформації конверт.

В сполуках координаційний поліедр атомів мангану і купруму – викривлена квадратна біпіраміда, що утворена чотирма атомами нітрогену двох молекул біру і атомами кисню координованої молекули води і карбоксилатної групи місткової лимонної кислоти (комплекс **8**) або двома атомами кисню карбоксилатної групи ліганду, яка не зв'язана з германієм (комплекс **12**). Довжини зв'язків та валентні кути в **8** і **12** наведено в табл 4.6.

Таблиця 4.6

**Вибрані довжини зв'язків (Å) та кути (град.) в 8 і 12  
(операції симетрії (i) -x+1, -y, -z+1.)**

Структура 8			
Ge1—O3	1.818 (5)	Mn1—N2	2.322 (8)
Ge1—O4	1.950 (5)	Mn1—O8	2.202 (6)
Ge1—O1	1.901 (5)	Mn1—N4	2.269 (7)
Mn1—N1	2.258 (6)	Mn1—N3	2.305 (8)
Mn1—O7	2.204 (7)		
O3 <sup>i</sup> —Ge1—O4 <sup>i</sup>	90.8 (2)	N1—Mn1—N3	100.5 (3)
O3—Ge1—O4 <sup>i</sup>	89.2 (2)	O7—Mn1—N1	93.4 (3)
O3 <sup>i</sup> —Ge1—O4	89.2 (2)	O7—Mn1—N4	96.1 (3)
O3—Ge1—O4	90.8 (2)	O7—Mn1—N3	128.6 (3)
O3—Ge1—O1 <sup>i</sup>	93.0 (2)	O8—Mn1—N1	98.6 (3)
O3—Ge1—O1	87.0 (2)	O8—Mn1—O7	81.1 (3)
O3 <sup>i</sup> —Ge1—O1 <sup>i</sup>	87.0 (2)	O8—Mn1—N2	78.5 (3)
O3 <sup>i</sup> —Ge1—O1	93.0 (2)	O8—Mn1—N4	86.0 (3)
O1—Ge1—O4 <sup>i</sup>	90.3 (2)	O8—Mn1—N3	143.1 (3)
O1—Ge1—O4	89.7 (2)	N4—Mn1—N2	100.4 (3)
O1 <sup>i</sup> —Ge1—O4 <sup>i</sup>	89.7 (2)	N4—Mn1—N3	71.0 (3)
O1 <sup>i</sup> —Ge1—O4	90.3 (2)	N3—Mn1—N2	77.7 (3)
N1—Mn1—N2	72.0 (2)		
Структура 12			
Ge(1)—O(4)	1.932 (2)	Cu(1)—N(1)	1.997 (2)
Ge(1)—O(3)	1.823 (2)	Cu(1)—N(2)	2.111 (2)
Ge(1)—O(1)	1.909 (2)	Cu(1)—N(3)	2.072 (3)
Cu(1)—O(6)	2.387 (3)	Cu(1)—N(4)	1.986 (2)
Cu(1)—O(7)	2.192 (3)		
O(3)—Ge(1)—O(4)	90.41 (8)	N(2)—Cu(1)—O(7)	108.02 (9)
O(3)—Ge(1)—O(1)	86.95 (8)	N(3)—Cu(1)—O(6)	89.49 (9)
O(1)—Ge(1)—O(4)	89.34 (8)	N(3)—Cu(1)—N(2)	105.84 (10)
O(7)—Cu(1)—O(6)	56.79 (9)	N(4)—Cu(1)—O(6)	91.26 (9)
N(1)—Cu(1)—O(6)	95.01 (9)	N(4)—Cu(1)—O(7)	96.22 (9)
N(1)—Cu(1)—O(7)	87.81 (9)	N(4)—Cu(1)—N(2)	94.76 (9)
N(1)—Cu(1)—N(2)	79.35 (9)	N(4)—Cu(1)—N(3)	80.09 (10)
N(1)—Cu(1)—N(3)	99.25 (10)		

Цікавим є факт реалізації в кристалі **12**  $\pi$ - $\pi$ -стекинґ взаємодії між  $\pi$ -системами біпіридинів двох фрагментів  $\{\text{Cu}(\text{bipy})_2\}$  сусідніх молекул комплексів (C(19)...C(25)' (-x,1-y,2-z) 3.39 Å, C(25)...C(19)' (-x,1-y,2-z) 3.39 Å) (рис. 4.11 а), завдяки яким утворюються колонки вдовж кристалографічної осі *c* (рис. 4.12 а).

Такі колонки різних шарів пов'язані між собою за рахунок водневих зв'язків через молекули води.

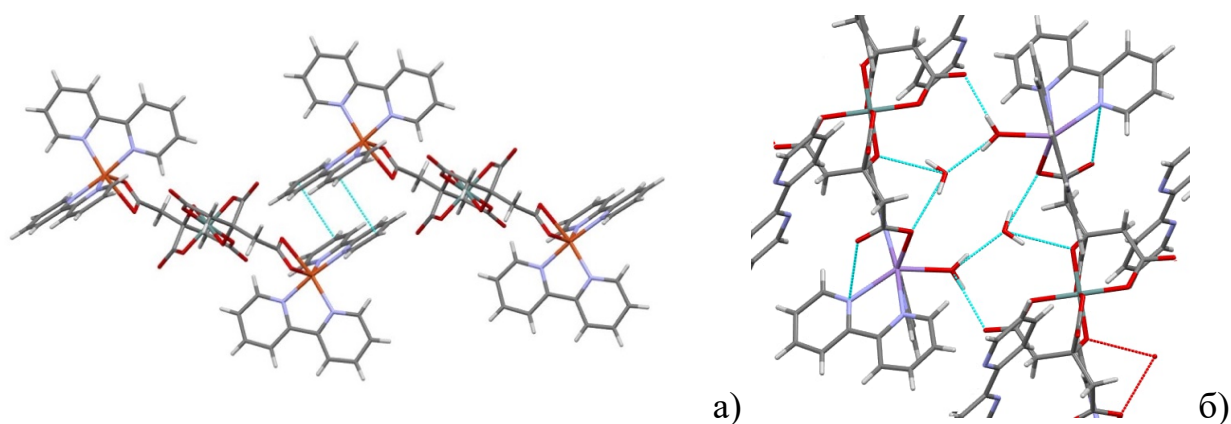


Рис. 4.11.  $\pi$ - $\pi$ -Стекінг взаємодія в **12** (а) і водневі зв'язки в **8** (б)

Взаємодії такого типу відсутні в кристалі комплексу **8**, в якому реалізується ряд водневих зв'язків за участю координуваних і кристалізаційних молекул води та оксигени карбоксилатних груп (рис. 4.10 б). При формуванні кристалічної структури **8** триядерні комплекси утворюють шари, між якими розташовані сольватні молекули біпіридину та молекули води. При цьому майже перпендикулярне розташування молекул біру відносно одна одної унеможлиблює утворення  $\pi$ - $\pi$ -стекінгу.

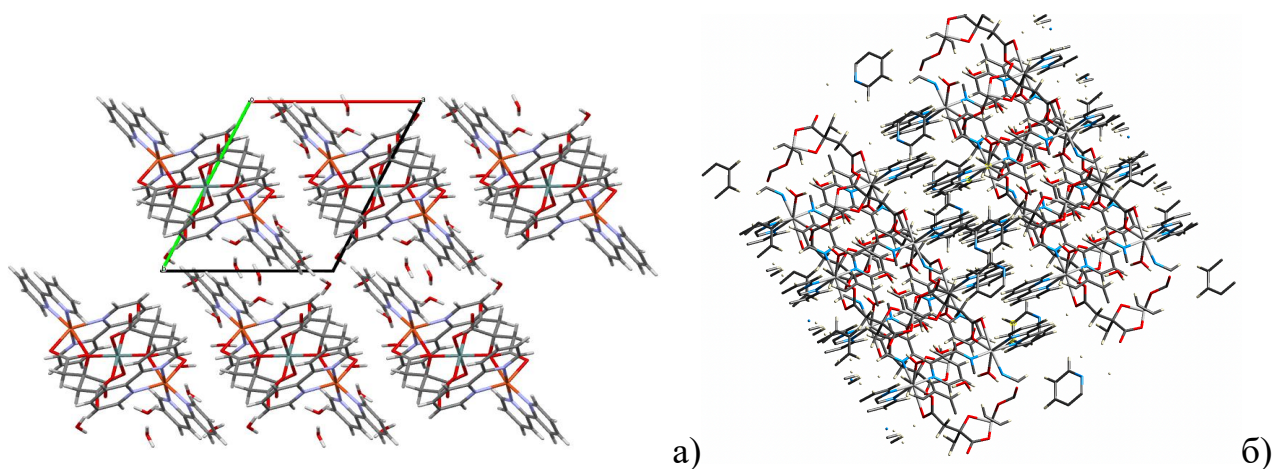


Рис. 4.12. Кристалічна структура сполук **12** (а) і **8** (б)

#### 4.3. Продукти комплексоутворення в системах $\text{MX}_2 - 1,10\text{-фенантролін} - \text{GeO}_2 - \text{лимонна кислота}$ ( $\text{M} = \text{Mn, Co, Ni, Zn, Cu}$ ; $\text{X} = \text{Cl, NO}_3, \text{CH}_3\text{COO}$ )

Результати елементного аналізу сполук **14-21** показали, що в комплексах реалізується різне мольне співвідношення елементів  $\text{Ge} : \text{Mn (Ni, Zn)} : \text{N} = 1:1:6$  (комплекси **14, 18, 19**),  $\text{Ge} : \text{Mn (Co, Cu)} : \text{N} = 1:2:8$  (комплекси **15, 17, 21**),  $\text{Ge} : \text{Co (Cu)} : \text{N} = 1:2:10$  (комплекси **16, 20**). Таким чином, незалежно від вихідної солі 3d-металу (хлориду, нітрату або ацетату) з нікелем та цинком утворюються комплексні сполуки однакового складу, з манганом відмінність у складі відзначається тільки при використанні ацетату, а з кобальтом і купрумом одержано різні комплекси в усіх трьох випадках.

Комплекси **14-21** є стійкими на повітрі кристалічними речовинами. Термічне розкладання **14, 18, 19** починається з ендотермічного ефекту в діапазоні  $90\text{--}140^\circ\text{C}$  ( $\sim 120^\circ\text{C}\downarrow$ ), що відповідає видаленню чотирьох ( $\Delta m = 6,45\%$ , для **14**), двох ( $\Delta m = 3,3\%$ , для **18**) та трьох ( $\Delta m = 5,0\%$ , для **19**) молекул води (для прикладу на рис. 4.13 наведена термогравіграма комплексу **19**).

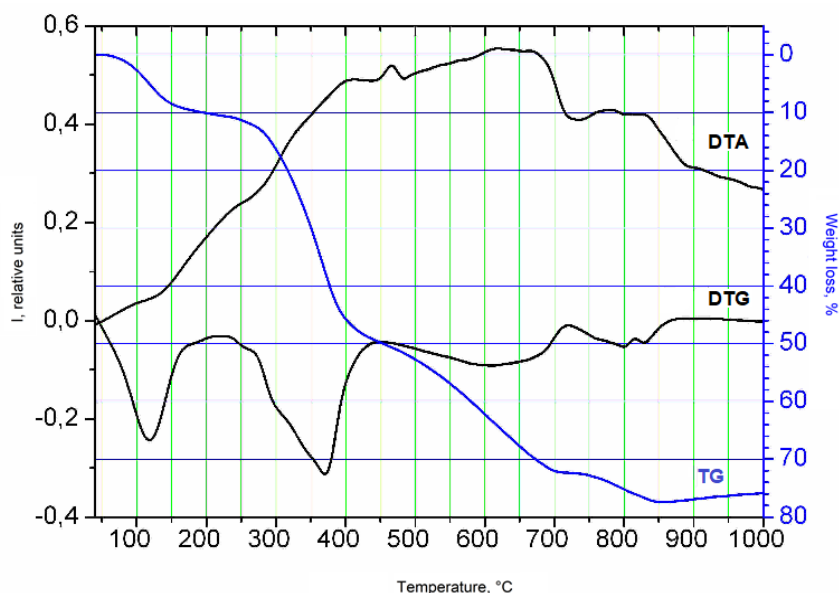


Рис. 4.13. Термогравіграма сполуки  $[\text{Zn}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**19**)

Наступний екзотермічний ефект в діапазоні  $190\text{--}450^\circ\text{C}$  ( $\sim 380^\circ\text{C}\uparrow$ ) відповідає видаленню в газову фазу молекул 1,10-фенантроліну та розпочинається окиснотермодеструкція сполук, що супроводжується рядом екзотермічних ефектів.

Враховуючи загальне зменшення маси, кінцевими продуктами терморозкладу при 1000°C є метагерманати  $\text{MnGeO}_3$  (для **14**),  $\text{NiGeO}_3$  (для **18**),  $\text{ZnGeO}_3$  (для **19**).

Термічний розклад сполук **15** і **17**, отриманих з використанням ацетатів  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ , відбувається аналогічно. Відмінністю є більш широкий інтервал першого ендоефекту 90–200°C (150°C↓), що свідчить про наявність в комплексах як кристалізаційної, так і координованої води ( $\Delta m = 8,0\%$  і  $9,0\%$  для **15** і **17**, відповідно). Кінцевими продуктами терморозкладу при 1000°C є суміш метагерманату та оксиду відповідних металів. Суттєво відрізняється розклад комплексу **21** (рис. 4.14) отриманого з купрум(II) ацетату: у широкому діапазоні температур 70–250°C (120°C↓) спостерігається ендотермічний ефект з втратою маси ( $\Delta m=19,0\%$ ), що відповідає видаленню великої кількості сольватних молекул.

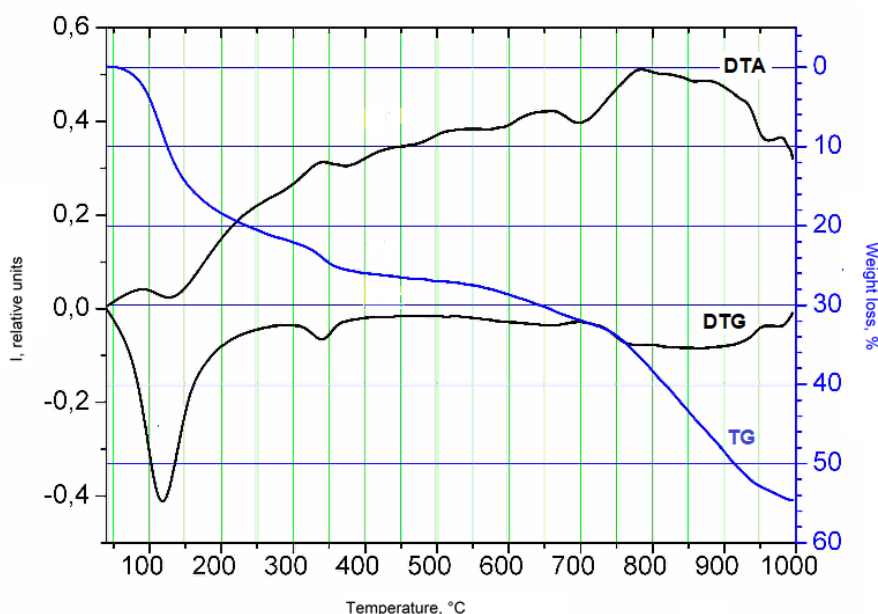
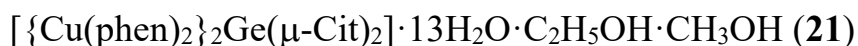


Рис. 4.14. Термогравіграма сполуки



При дослідженні термостійкості комплексів **16** та **20**, синтезованих з використанням кобальт(II) та купрум(II) нітратів, встановлено, що розкладання **16** (рис. 4.15 а) починається з ендотермічного піку в діапазоні 150-180 °C (140°C↓, втрата маси 1,5%). Відсутність низькотемпературних ефектів свідчить про те, що комплекс не включає сольватні молекули розчинника.

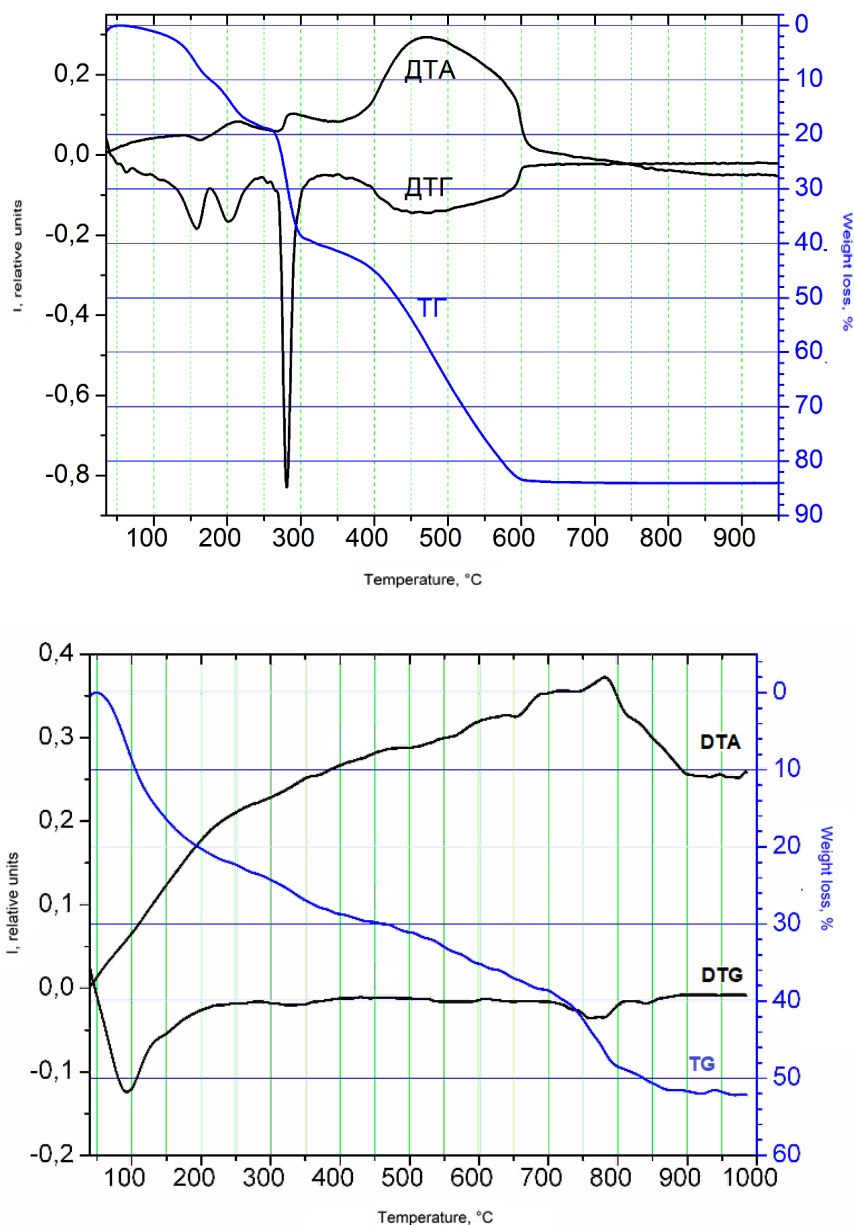


Рис. 4.15. Термогравіграми сполук

а -  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]_2[\{\text{Ge}(\text{HCit})_2\}(\text{NO}_3)_2]$  (**16**)

б -  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2]_2[\{\text{Ge}(\text{HCit})_2\}(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**20**)

На термогравіграмі комплексу **20** (рис. 4.15 б) зафіксовано втрату маси в широкому діапазоні температур 70–200 °С (ендотермічний пік 100 °С,  $\Delta m = 15,6\%$ ), що дорівнює видаленню в газову фазу шести молекул кристалізаційної та координованої води, двох молекул діоксиду нітрогену та кисню.

Після 400°C комплекси зазнають окислювального термічного розкладу органічної частини їх молекул, що супроводжується декількома екзотермічними піками.

Характеристичні ІЧ-смуги для комплексів **14-21** відносили відповідно до літературних даних щодо координаційних сполук германію(IV) з лимонною кислотою [4, 58, 70]. ІЧ-спектри **14, 16, 18-20** містять смуги поглинання  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ , які вказують на наявність нееквівалентних координованих та вільних карбоксильних груп (табл. 4.7). На відміну від цих комплексів, сполуки **15, 17 та 21** містить у своєму складі лише карбоксилатні групи. Депротонування ОН-груп цитратних лігандів в **14-21** та їх координація засвідчується смугами поглинання  $\nu(\text{C}-\text{O})$  в області 1080  $\text{cm}^{-1}$  типових для алкоголятних груп.

Таблиця 4.7

#### Характеристичні смуги поглинання в ІЧ-спектрах комплексів 14-21

Комплекс/ смуги, $\text{cm}^{-1}$	14	15	16	17	18	19	20	21
$\nu(\text{OH})$	3410	3400	3389	3411	3388	3396	3347	3414
$\nu(\text{C}-\text{H})$ аром кільця	3058, 2911	3070, 2922	3062, 2910	3071, 2923	3060, 2909	3062, 2910	3061, 2920	3059, 2923
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1700	-	1705	-	1708	1709	1698	-
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1627	1624	1622	1625	1630	1632	1630	1637
$\nu(\text{C}-\text{C})$ аром кільця	1582, 1521	1585, 1522	1582, 1520	1586, 1521	1588, 1520	1519	1586, 1520	1590, 1518
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1400	1389	1401	1388	1389	1394	1384	1399
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1353	1347	1352	1346	1344	1341	1334	1324
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1080	1087	1080	1081	1083	1083	1084	1087
$\delta(\text{C}-\text{H})$	1105, 944, 845	1108, 927, 908	1106, 931, 856	1107, 928, 910	1110, 940, 888	1105, 936, 918	1107, 938, 914	1105, 954, 912
$\nu(\text{Ge}-\text{O})$	640	647	646	642	644	642	642	653
$\nu(\text{M}-\text{N})$	420	425	428	422	430	440	432	433



В ІЧ-спектрах комплексів в області коливань зв'язку  $\nu(\text{Ge-O})$  зафіксована смуга при  $640\text{-}653\text{ см}^{-1}$ , яка є характерною для біс(цитрато)германатних аніонів [4]. В усіх ІЧ-спектрах спостерігаються смуги поглинання, притаманні 1,10-фенантроліну:  $\nu(\text{CN})$ , коливання кільця  $\nu(\text{C-C})$  та деформаційні коливання  $\delta(\text{C-H})$  ароматичних кілець. Про координацію гетероциклічного аміну до 3d-металу свідчить смуга валентних коливань  $\nu(\text{M-N})$  в області  $420\text{-}440\text{ см}^{-1}$ .

В спектрах дифузного відбиття комплексів **16** (**17**) відзначено три смуги, які відповідають переходам  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$  ( $8740$  і  $8755\text{ см}^{-1}$ ),  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$  ( $15150$  і  $15200\text{ см}^{-1}$ ),  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$  ( $23190$  і  $23240\text{ см}^{-1}$ ), що вказує на реалізацію октаедричного поліедра кобальта [76]. В СДВ **18** присутні дві смуги  $7920\text{ см}^{-1}$  ( ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ ) і  $18600\text{ см}^{-1}$  ( ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ ), типові для октаедричного поліедру нікелю(II) [76].

В катіонних мас-спектрах сполук **18** і **19** зафіксовано піки  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$  ( $m/z$  299,02),  $[\text{Zn}(\text{phen})_3]^{2+}$  ( $m/z$  301,99), в подібних між собою аніонних – спостерігаються найбільший пік з  $m/z$  190,66 та менший з  $m/z$  226,31, що відповідають уламковим іонам  $\text{H}_3\text{Cit}^-$  та  $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$  (рис. 4.16).

Висновок щодо структури отриманих комплексів було зроблено в результаті порівняння результатів сукупності різних методів дослідження (елементний аналіз, термогравіметрія, СДВ, ІЧ-спектроскопія, мас-спектрометрія).

За даними рентгеноструктурного аналізу [84] сполуки  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{Cit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**15**) і  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{Cit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**17**) належать до катіон-аніонного типу, до їх складу входить однаковий біс(цитрато)германатний аніон  $[\text{Ge}(\text{Cit})_2]^{4-}$  (рис. 4.16) і комплексні катіони  $[\text{Co/Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]^{2+}$  (рис. 4.17).

Координаційний поліедр атома Ge - викривлений октаедр, будова координаційного вузла відповідає описаному у попередньо розглянутих сполуках (розділи 4.1, 4.2). Нееквівалентність довжин зв'язків Ge-O зберігається: зв'язок Ge-O(3) ( $1.807$  (2) Å в **15** і  $1.814$  (3) Å в **17**) набагато коротше, ніж карбоксилатні зв'язки Ge-O, які не однакові по довжині (табл. 4.8).

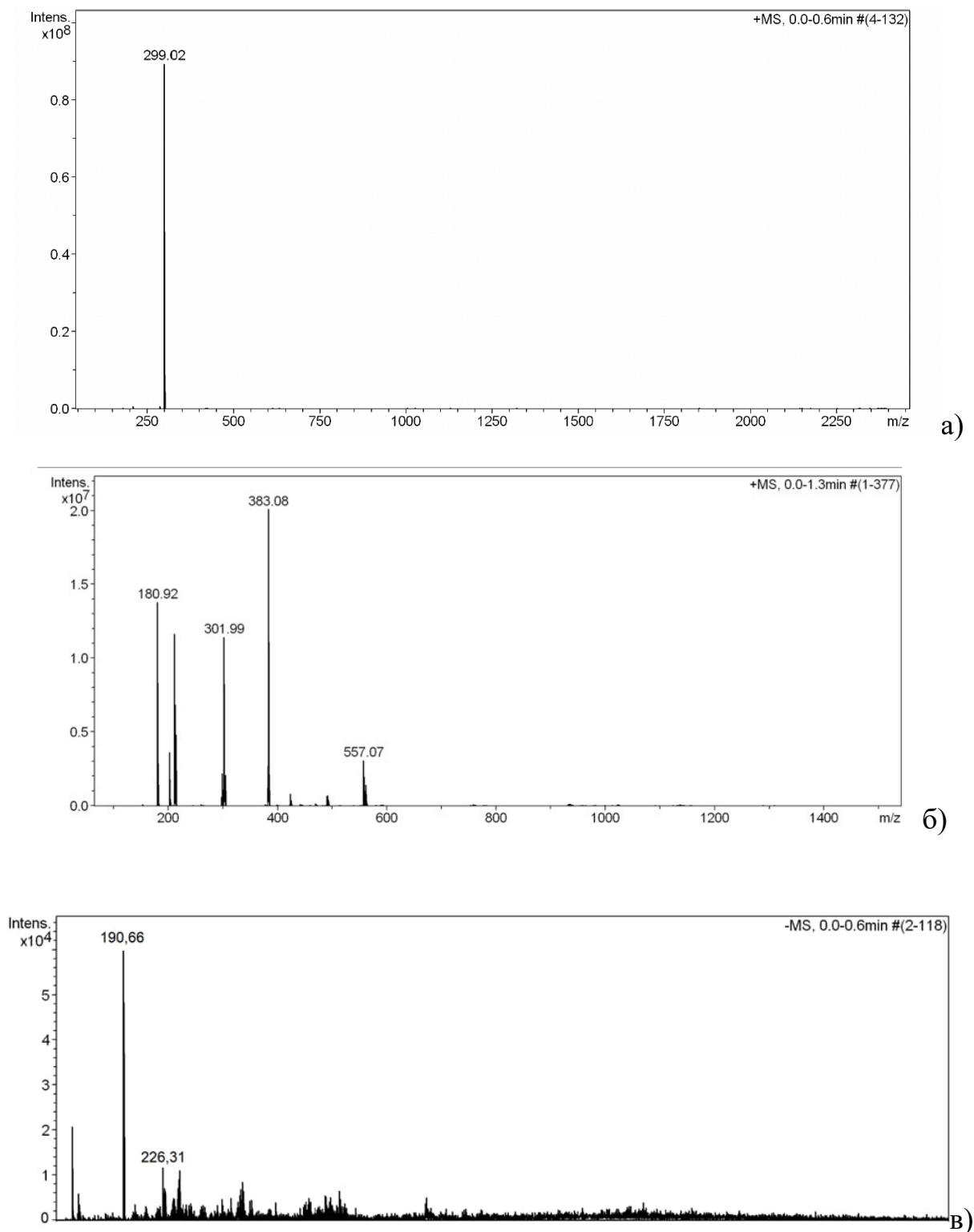
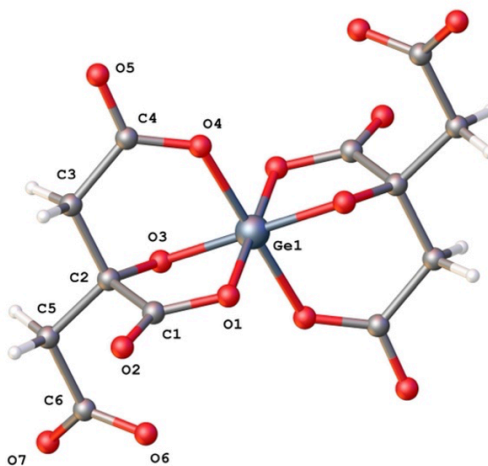


Рис. 4.16. Катіонні (а – 18, б – 19) та аніонний (в) мас-спектри

Істотною відмінністю аніона в комплексах є депротонування третьої карбоксильної групи лимонної кислоти, не зв'язаної з германієм, внаслідок чого заряд аніона змінюється з -2 до -4.

Рис. 4.17. Молекулярна структура аніона  $[\text{Ge}(\text{Cit})_2]^{4-}$  в **15** і **17**

Таблиця 4.8

Довжини зв'язків і валентні кути в структурах **15** (M=Co) і **17** (M=Mn)

Зв'язок	Довжина зв'язку, Å		Кут	Значення, град.	
	<b>15</b>	<b>17</b>		<b>15</b>	<b>17</b>
Ge(1)-O(1)	1.910(4)	1.864(5)	O(1)-Ge(1)-O(4)	89.35(17)	89.3(2)
Ge(1)-O(4)	1.917(4)	1.932(5)	O(3)-Ge(1)-O(1)	92.53(16)	91.9(2)
Ge(1)-O(3)	1.807(3)	1.814(5)	O(3)-Ge(1)-O(4)	89.66(16)	90.0(2)
M-O(8)	2.112(4)	2.087(5)	O(8)-M-N(4)	100.56(18)	86.7(2)
M-O(9)	2.166(4)	2.034(5)	O(8)-M-N(3)	101.91(17)	96.2(2)
M-N(4)	2.229(5)	2.134(7)	O(8)-M-N(2)	98.08(17)	95.2(2)
M-N(3)	2.278(5)	2.116(6)	O(9)-M-O(8)	87.20(16)	86.6(2)
M-N(2)	2.330(5)	2.141(5)	O(9)-M-N(3)	94.68(16)	94.5(2)
M-N(1)	2.260(5)	2.157(6)	O(9)-M-N(2)	83.17(17)	95.7(2)
			O(9)-M-N(1)	89.77(15)	91.4(2)
			N(4)-M-N(2)	89.29(18)	93.1(2)
			N(4)-M-N(1)	89.33(19)	96.4(2)
			N(3)-M-N(4)	73.65(18)	78.0(3)
			N(3)-M-N(1)	99.03(18)	91.9(2)
			N(2)-M-N(1)	72.86(18)	77.1(2)

Координаційний поліедр 3d-металу в катіонах  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]^{2+}$  (**15**) і  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]^{2+}$  (**17**) - викривлений октаедр, утворений чотирма атомами нітрогену двох молекул 1,10-фенантроліна і двома атомами кисню координуваних молекул води (рис. 4.21). Довжини зв'язків M-N, M-O, а також значення валентних кутів O-M-O, N-M-N, O-M-N в координаційних поліедрах наведені в табл. 4.8.

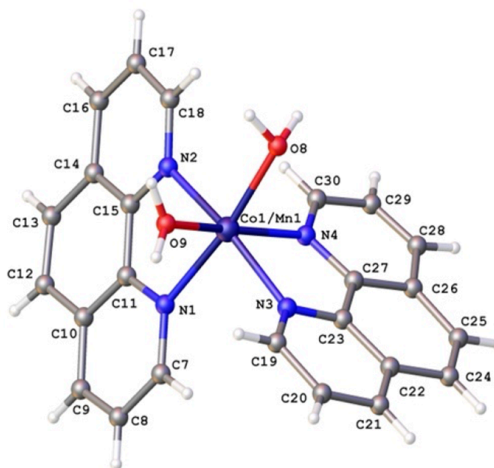


Рис. 4.18. Молекулярна структура катіона  $[\text{Co}/\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]^{2+}$

У кристалах сполук комплексні аніони і катіони пов'язані міжмолекулярними водневими зв'язками за участю молекул води, координованих до d-металу. Кристали являють собою тривимірні каркаси, в яких можна виділити канали (структура **15**, рис. 4.19а) і порожнини (структура **17**, рис. 4.19б).

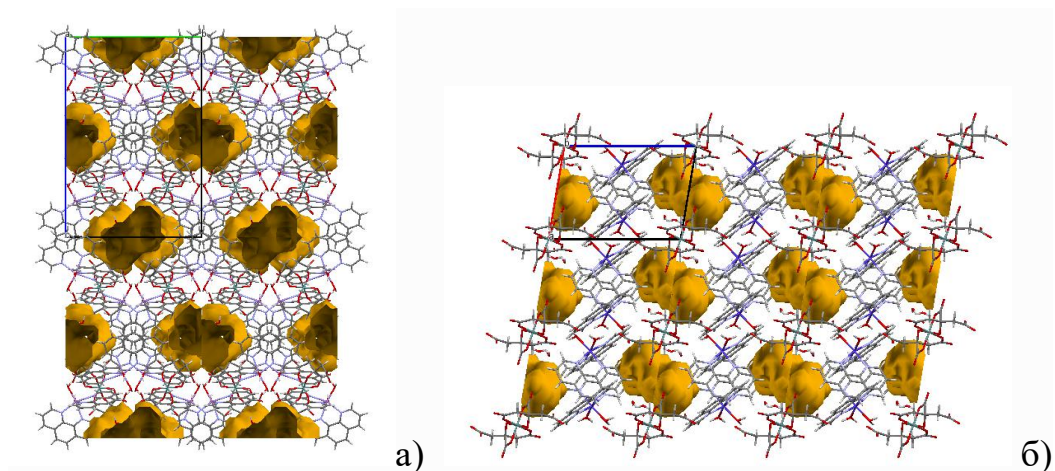


Рис. 4.19. Кристалічна будова структур **15** (а) і **17** (б).

Порожнини позначені кольором

Катіон вищерозглянутої будови  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]^{2+}$  зберігається і в сполучі (**16**) [85], синтезованої з використанням кобальт(II) нітрату (рис. 4.20). Довжини зв'язків Co-N і Co-O знаходяться в діапазоні  $2.120(3)\div 2.160(3)$  Å і  $2.083(3)\div 2.098(3)$  Å, кути N-Co-N, O-Co-N, O-Co-O – в межах  $77.3(2)\div 98.5(2)^\circ$ , що можна зіставити з відстанями в катіонах сполук **15** і **17** (табл. 4.8)

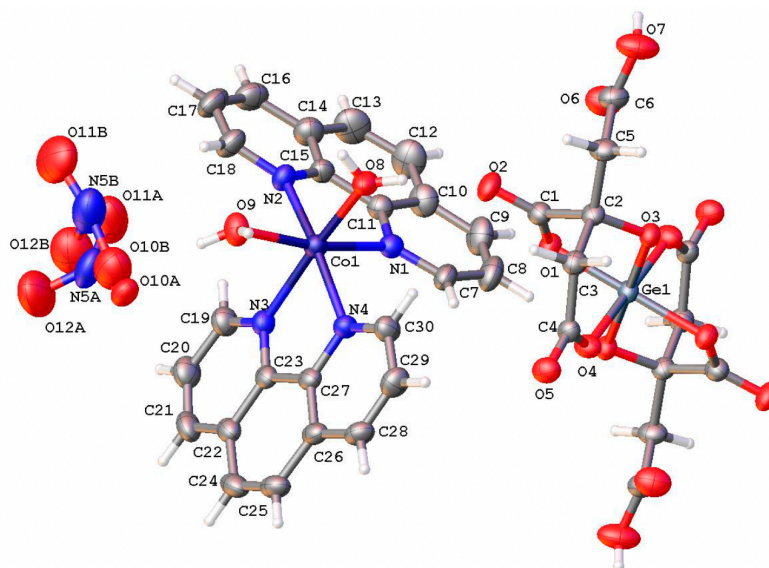


Рис. 4.20. Молекулярна структура комплексу  
 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]_2[\{\text{Ge}(\text{HCit})_2\}(\text{NO}_3)_2]$  (**16**)

В сполуці присутні два типи аніонів – комплексний  $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$  з монопротонованою формою лимонної кислоти та два нітрат-аніони  $\text{NO}_3^-$ . Координаційний поліедр Ge в комплексному аніоні – очікуваний октаедр, з нееквівалентними зв'язками Ge-O: алкоголятний зв'язок Ge1-O3 (1.814 (3) Å) коротший за зв'язки Ge-O1 з атомом O  $\alpha$ -карбоксилату (1.913 (3) Å), Ge-O4 з атомом O  $\beta$ -карбоксилату (1.958 (3) Å). Значення кутів зв'язку O-Ge-O лежать у межах  $87,6(2) \div 92,4(2)^\circ$ .

Молекули води комплексного катіону пов'язані міжмолекулярними водневими зв'язками  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$  з обома типами аніонів, в цих супрамолекулярних ансамблях утворюються шари, паралельні кристалографічній площині bc (рис. 4.20).

Синтез з використанням купрум(II) нітрату призводить до утворення катіон-аніонної сполуки  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2]_2[\{\text{Ge}(\text{HCit})_2\}(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**20**), що відрізняється від структури **16** будовою катіону (рис. 4.22) [86].

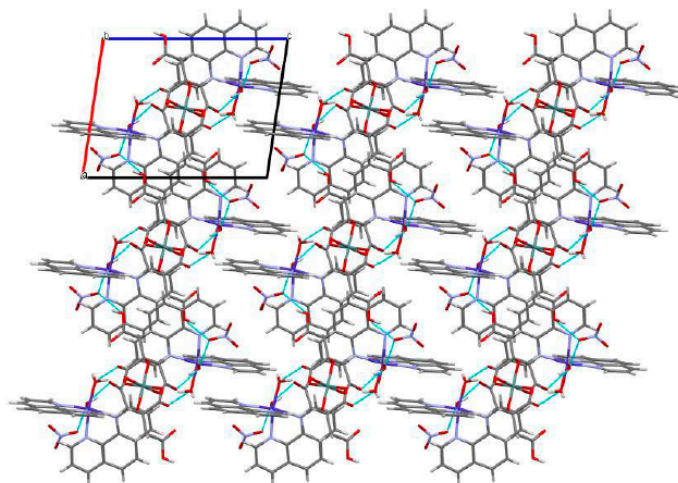


Рис. 4.21. Кристалічна структура комплексу **16**

Кінцеві карбоксильні групи цитратних лігандів вакантні, як у випадку комплексу **16**, атом Cu зв'язується бідентатно з двома молекулами 1,10-фенантроліну і однією молекулою води. Атом Ge розташований у спеціальному положенні в центрі симетрії, тому лише половина комплексного аніона симетрично незалежна. Катион  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2]^{2+}$  розташований у загальному положенні, та його заряд компенсується половиною комплексного аніона і нітрат-аніоном.

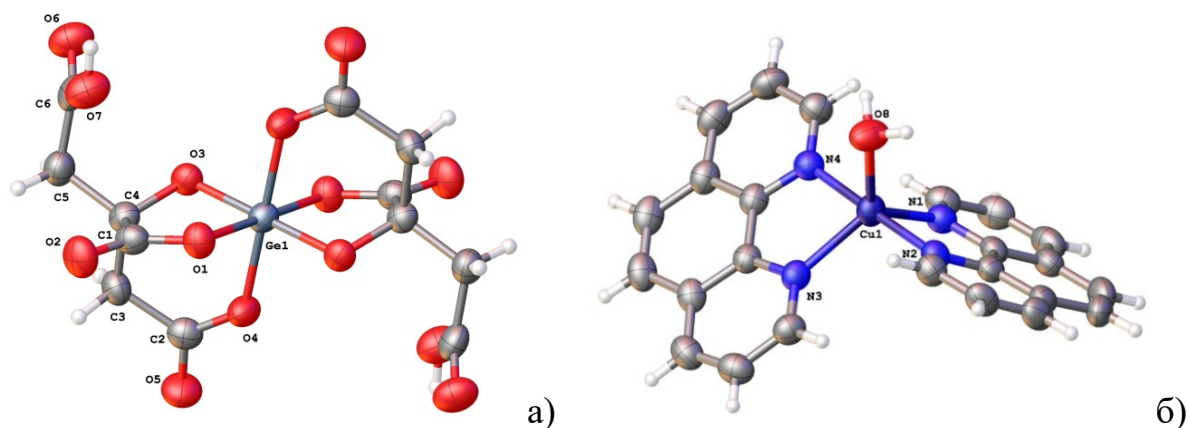


Рис. 4.22. Структура катион-аніонної сполуки **20**: комплексний аніон  $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$  (а) та комплексний катион  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2]^{2+}$  (б)

Використання купрум(II) ацетату в якості вихідного реагенту призводить до утворення триядерного комплексу  $[\{\text{Cu}(\text{phen})_2\}_2\text{Ge}(\mu-$

$\text{Cit}_2$ ] $\cdot 13\text{H}_2\text{O}\cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**21**), де фрагмент  $[\text{Ge}(\text{Cit})_2]$  пов'язаний одночасно з двома катіонами  $\text{Cu}^{2+}$ , які зв'язані з кінцевими карбоксилатними групами двох молекул цитратного ліганда (рис. 4.23). Така ж молекулярна структура комплексу спостерігалась у вищерозглянутому (розділ 4.2) триядерному цитратному  $\text{Ge}(\text{IV})$ - $\text{Cu}(\text{II})$  комплексі, в якому катіон  $\text{Cu}^{2+}$  зв'язувався з 2,2'-біпіридином [82]. В обох структурах аніони  $\text{Cit}^{4-}$  проявляють себе як тетрадентатні по відношенню до  $\text{Ge}(\text{IV})$  та  $\text{Cu}(\text{II})$  і грають місткову роль між цими катіонами.

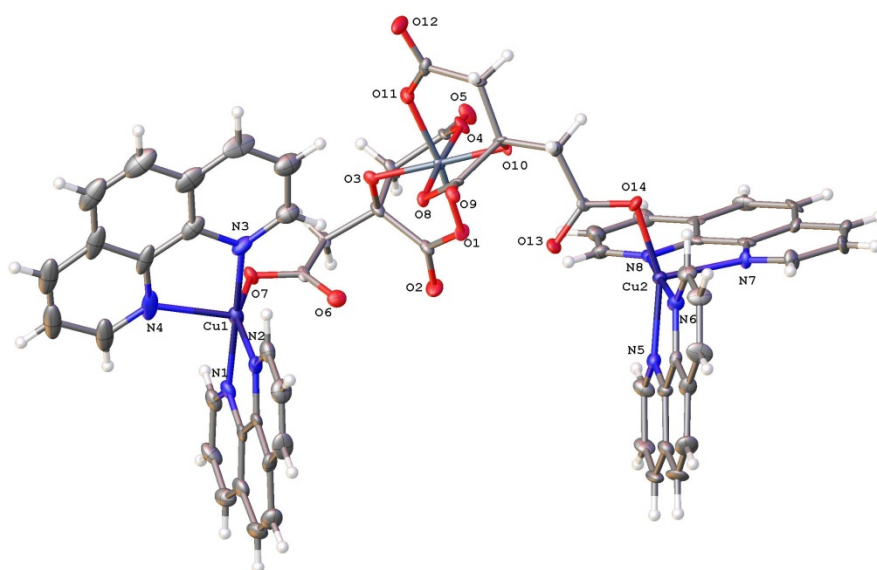


Рис 4.23. Молекулярна структура триядерного комплексу **21**

У біс(цитрато)германатному фрагменті в **20** і **21** атом  $\text{Ge}$  координує два ліганди у різних формах  $\text{HCit}^{3-}$  (**20**) і  $\text{Cit}^{4-}$  (**21**) та має октаедричний поліедр. При цьому гідроксильні ( $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_{10}$ ),  $\alpha$ -карбоксилатні ( $\text{O}_1$ ,  $\text{O}_8$ ) та  $\beta$ -карбоксилатні ( $\text{O}_4$ ,  $\text{O}_{11}$ ) атоми кисню розташовані в різних положеннях (рис. 4.22, 4.23). У структурі **20** поліедр  $\text{Ge}$  містить атоми кисню двох гідроксильних та двох  $\alpha$ -карбоксилатних груп в екваторіальному положенні і двох  $\beta$ -карбоксилатних груп – в осьовому, тоді як в **21** в екваторіальному положенні знаходяться кисні двох гідроксильних,  $\alpha$ - та  $\beta$ -карбоксилатних груп, а дві інші  $\alpha$ - та  $\beta$ -карбоксилатні групи – в осьовому. Таку різницю можна пояснити високою конформаційною гнучкістю цитратного ліганду. Деякі довжини зв'язків та кути в **20**, **21** наведено в табл. 4.9

Таблиця 4.9

Основні довжини зв'язків і валентні кути в структурах **20** і **21**

20		21		20		21	
Зв'язок	Довжина зв'язку, Å	Зв'язок	Довжина зв'язку, Å	Кут	Значення, град.	Кут	Значення, град.
Ge1-O1 <sup>i</sup>	1.903 (2)	Ge1-O3	1.824 (7)	O1 <sup>i</sup> -Ge1-O4 <sup>i</sup>	89.82 (10)	O3-Ge1-O1	86.1 (3)
Ge1-O1	1.903 (2)	Ge1-O10	1.812 (6)	O1-Ge1-O4 <sup>i</sup>	90.18 (10)	O3-Ge1-O8	92.9 (3)
Ge1-O3 <sup>i</sup>	1.812 (2)	Ge1-O1	1.921 (7)	O1 <sup>i</sup> -Ge1-O4	90.18 (10)	O3-Ge1-O11	86.3 (3)
Ge1-O3	1.812 (2)	Ge1-O8	1.939 (7)	O1-Ge1-O4	89.82 (10)	O3-Ge1-O4	92.5 (3)
Ge1-O4	1.952 (2)	Ge1-O11	1.935 (7)	O3 <sup>i</sup> -Ge1-O1	92.30 (10)	O10-Ge1-O1	95.1 (3)
Ge1-O4 <sup>i</sup>	1.952 (2)	Ge1-O4	1.915 (7)	O3-Ge1-O1	87.70 (10)	O10-Ge1-O8	86.4 (3)
Cu1-O8	2.072 (3)	Cu2-O14	1.984 (7)	O3 <sup>i</sup> -Ge1-O1 <sup>i</sup>	87.70 (10)	O10-Ge1-O11	92.4 (3)
Cu1-N1	2.064 (3)	Cu2-N6	2.004 (9)	O3-Ge1-O1 <sup>i</sup>	92.30 (10)	O10-Ge1-O4	88.2 (3)
Cu1-N2	1.971 (3)	Cu2-N5	2.041 (9)	O3 <sup>i</sup> -Ge1-O4 <sup>i</sup>	89.80 (10)	O1-Ge1-O8	90.9 (3)
Cu1-N3	2.069 (3)	Cu2-N7	2.188 (8)	O3-Ge1-O4 <sup>i</sup>	90.21 (10)	O11-Ge1-O8	89.3 (3)
Cu1-N4	1.980 (3)	Cu2-N8	2.019 (8)	O3 <sup>i</sup> -Ge1-O4	90.21 (10)	O4-Ge1-O1	90.1 (3)
		Cu1-O7	1.981 (7)	O3-Ge1-O4	89.79 (10)	O4-Ge1-O11	90.4 (3)
		Cu1-N3	2.006 (9)	N1-Cu1-O8	122.66(11)	O14-Cu2-N6	92.7 (3)
		Cu1-N1	2.006 (9)	N1-Cu1-N3	122.05(11)	O14-Cu2-N7	100.5(3)
		Cu1-N2	2.045 (9)	N2-Cu1-O8	89.66 (11)		
		Cu1-N4	2.186 (10)	N2-Cu1-N1	82.34 (11)		

Symmetry code: (i) -x, -y+1, -z+1

Атоми  $\text{Cu}^{2+}$  координуються двома молекулами 1,10-фенантроліну та молекулами води (**20**) або атомом О карбоксилатної групи цитратного ліганду (**21**). Координаційні поліедри атомів Cu – викривлені тригональні біпіраміди. Два атоми нітрогену 1,10-фенантроліну та атом кисню знаходяться в екваторіальних положеннях, два інших атоми нітрогену знаходяться в осьовому положенні.

Структура **20** кристалізується у вигляді тетрагідрату, при цьому в кристалі утворюються почергові шари катіонів та аніонів, паралельні площині *bc*, що зв'язані між собою за допомогою водневих зв'язків (рис. 4.24). Сполука **21** існує у кристалічній фазі у вигляді сольвату з етанолом, метанолом та 13 молекулами води. Усі сольватні молекули води та спиртів розташовані в порожнині між площинами протилежних лігандів 1,10-фенантроліну (рис. 4.25). Комплекси утворюють нескінченні канали в кристалографічному напрямку [101], де розташовані ланцюги молекул води та спирту, зв'язані водневими зв'язками між  $\pi$ -системами фенантролінових фрагментів сусідніх триядерних комплексів. В них можна



розрізнити слабкі стекінг взаємодії (C35 ( $\pi$ )... C28' ( $\pi$ ) (2-x, 1-y, 1-z) 3.35Å, C36 ( $\pi$ )... C30' ( $\pi$ ) (2-x, 1-y, 1-z) 3.32Å, C28 ( $\pi$ ) ... C35' ( $\pi$ ) (2-x, 1-y, 1-z) 3.35Å, C30 ( $\pi$ ) ... C36' ( $\pi$ ) (2-x, 1-y, 1-z) 3.32Å).

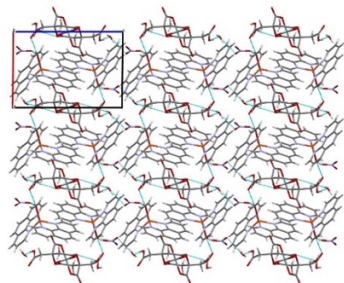


Рис 4.24. Кристалічна структура комплексу **20**

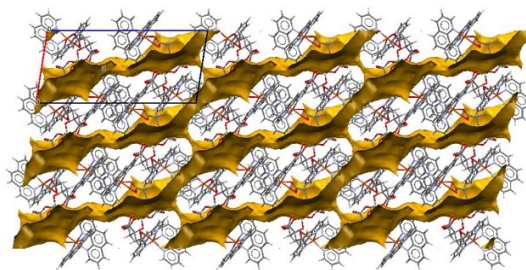


Рис 4.25. Кристалічна структура комплексу **21**

Згідно даних РСА сполуки  $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**18**) [86] і  $[\text{Zn}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**19**) [87] мають подібну структуру. Комплексний аніон  $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$  в **18** і **19** схожий на аніон у раніше розглянутих молекулах **1-5**, **16**, **20**. Атоми Ni і Zn бідентатно зв'язується з трьома молекулами 1,10-фенантроліну в комплексних катіонах (рис. 4.26). Реалізується октаедричний координаційний поліедр, довжини зв'язків M–N змінюються в межах 2.078 (18) ÷ 2.178 (4) Å, кути N–M–N коливаються в межах 77,2 (2) ÷ 102,2 (5)°. Структура катіонів дуже добре узгоджуються з даними для подібних катіонів, що опубліковані Кембриджським кристалографічним центром даних [88]. Слід зазначити, що структури катіонів  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ ,  $[\text{Zn}(\text{phen})_3]^{2+}$  є ізоструктурними до  $[\text{M}(\text{phen})_3]^{2+}$  (M=Fe, Co) в раніше описаних комплексах [70].

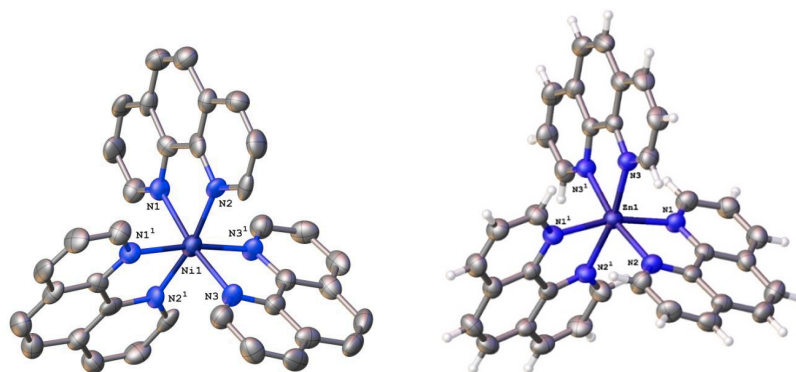


Рис. 4.26. Структура катіонів  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$  та  $[\text{Zn}(\text{phen})_3]^{2+}$

Кристалічна структура комплексів **18** і **19** подібна, шари аніонів і води пов'язані водневими зв'язками і чергуються з шарами катіонів (рис. 4.27).

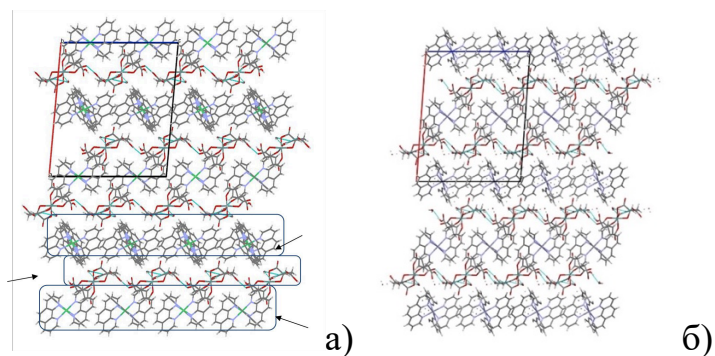


Рис. 4.27. Кристалічна структура комплексів **18** (а) і **19** (б).

Стрілками вказано шари в пакуванні

Методом поверхонь Хіршфельда [89, 90] проведено порівняльний аналіз системи міжмолекулярних водневих зв'язків в комплексах  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2(\text{NO}_3)_2]$  (**16**),  $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**17**), та  $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [70].

Показано, що в сполуці **16** (рис. 4.28а) водневі зв'язки утворюються безпосередньо між катіоном і аніоном, а саме за допомогою атому оксигену депротонованої гідроксильної групи ліганду  $\text{HCit}^{3-}$  і атомом водню ароматичного кільця молекули 1,10-фенантроліну. Також просліджується утворення водневого зв'язку між атомом оксигену карбоксилатної групи  $\text{HCit}^{3-}$ , зв'язаної з Ge і атомом водню молекули води, що координується до Co. Атом Н вільної карбоксильної групи цитратного ліганду утворює трифуркатний зв'язок з двома атомами O та атомом N нітрат-аніону. Комплексні катіони в шарах зв'язані між собою водневими C...H зв'язками.

В кристалі **17** (рис. 4.28б) комплексні аніони і катіони пов'язані міжмолекулярними водневими зв'язками за участю обох молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , координованих до Co: одна молекула води приймає участь у зв'язку з атомом водню ароматичного кільця молекули phen наступного комплексного катіону в шарі, а друга молекула води зв'язується безпосередньо з атомом оксигену вільної карбоксилатної групи цитратного ліганду. Вказаний атом оксигену одночасно

утворює водневий зв'язок з атомом гідрогену ароматичного кільця молекули phen. В сполуці комплексні аніони в шарах зв'язані між собою водневими зв'язками за допомогою чотирьох місткових молекул кристалізаційної води.

В сполуці  $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  присутні катіони  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$  типу А (впорядкований) та В, в якому одна молекула 1,10-фенантроліну розташована у двох положеннях [70]. При цьому аніони, катіони та молекули води утворюють почергові шари 3-х типів: 1) шари, що містять тільки аніони; 2) шари, що містять катіони типу А; 3) шари, в яких катіони типу В. Між катіонами та аніонами існують також водневі зв'язки (рис. 4.28в). Координовані до Ge атоми О, що входять до складу вільної карбоксильної і карбоксилатної групи, утворюють біфуркатний водневий зв'язок з атомами гідрогену ароматичних кілець phen катіонів А і В. Аніони в шарах пов'язані міжмолекулярними водневими зв'язками  $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ . Тривимірна картина тісних контактів у кристалах (рис. 4.28) складається з синіх та світлих ділянок, що відносяться до слабких і довших зв'язків, та червоних ділянок типових для коротких контактів.

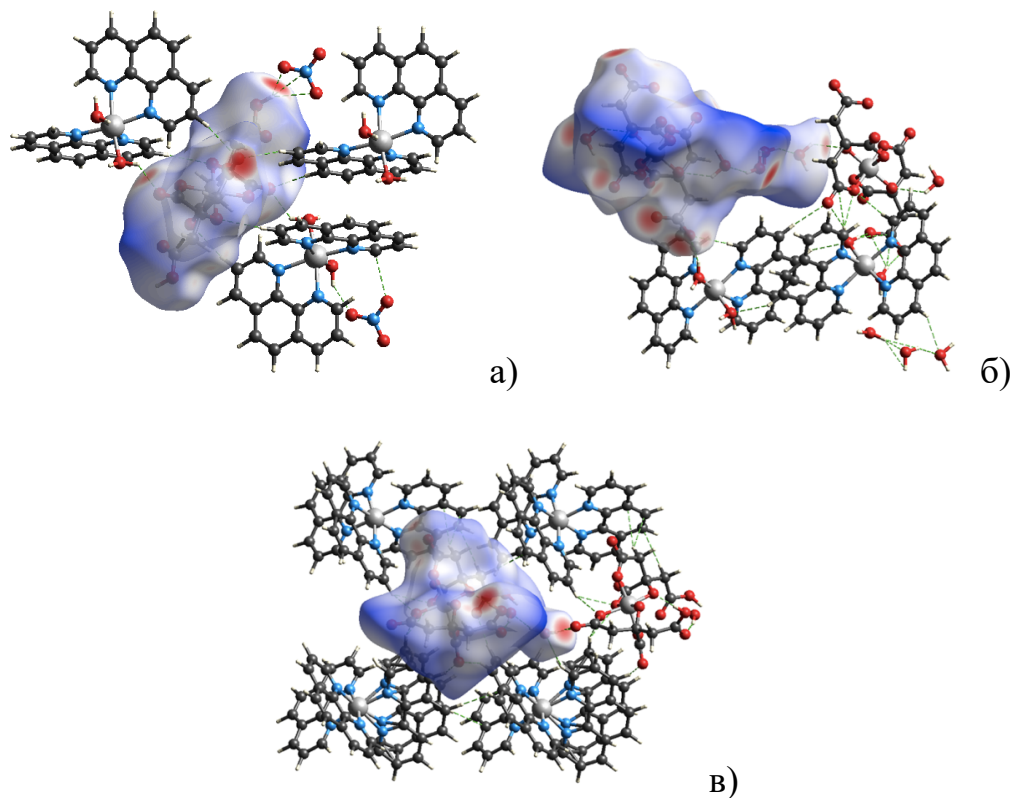


Рис. 4.28. Візуалізація поверхні Хіршфельда для аніонів сполук **16** (а), **17** (б) та  $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (в)

В результаті аналізу поверхонь Хіршфельда побудовано 2D-графіки відбитків пальців (рис. 4.29), які дозволили встановити відсотковий вклад різних міжмолекулярних взаємодій в кристалах. Так, зафіксовано найбільший внесок зв'язків Н...О/О...Н та Н...Н, а найменший - зв'язків С...Н/Н...С.

На основі аналіза та узагальнення графіків «відбитків пальців» для комплексних аніонів та катіонів побудована діаграма вкладу різних типів взаємодій у сполуках **16**, **17** і  $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рис. 4.30). Встановлено, що найбільший вклад у аніонів вносять зв'язки Н...О/О...Н (64.4 % (**16**), 63.9 % (**17**), 59.6 % для  $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Н...Н (21.0 %, 31.4%, 24.9 %, відповідно). А взаємодії С...Н/Н...С є менш значними (9.3 %, 3.2 % та 11.2% для **16**, **17**,  $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , відповідно).

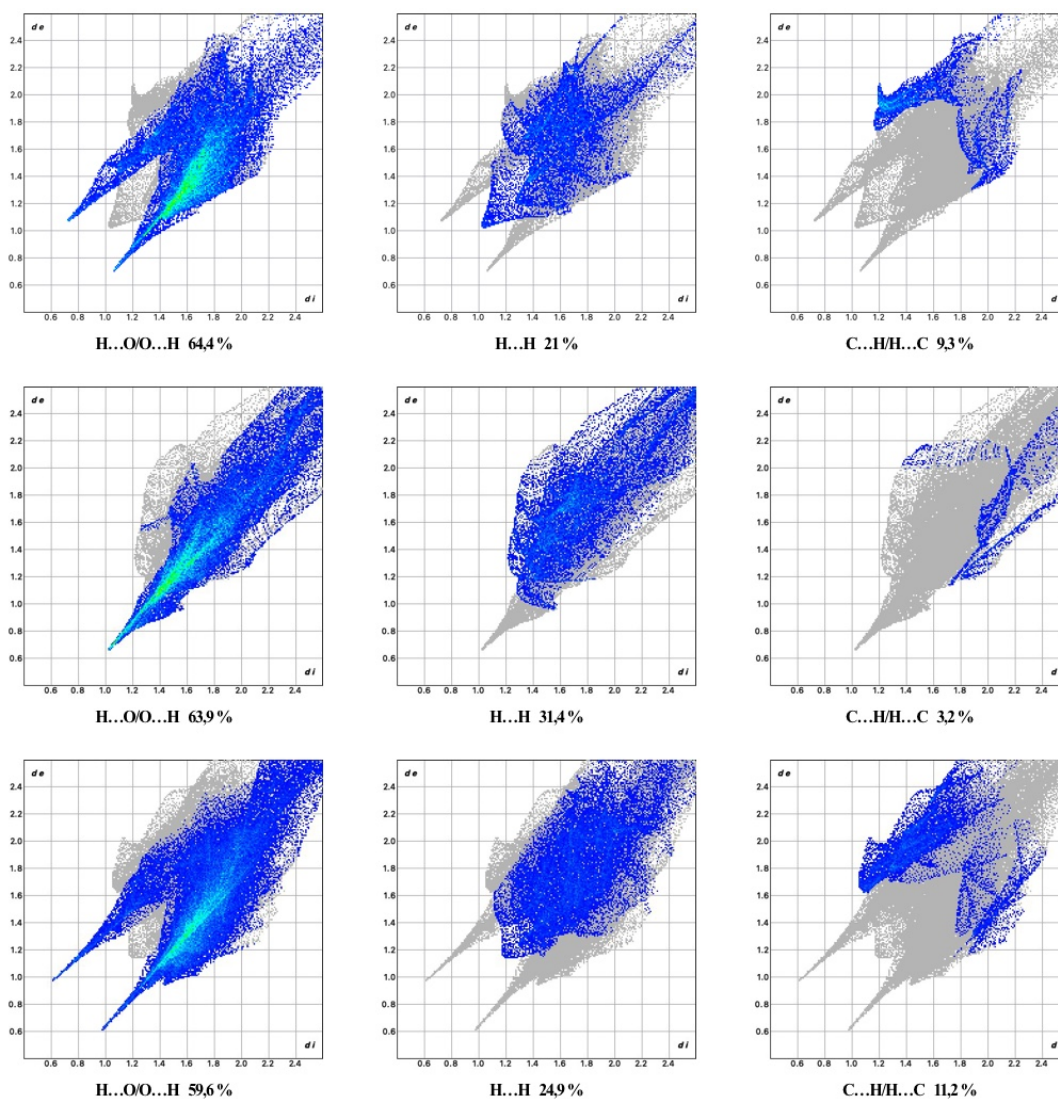


Рис. 4.29. Графіки «відбитків пальців» аніонів **16**, **17** і  $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Визначений відсотковий вклад міжмолекулярних зв'язків в катіонах показав вагомий внесок контактів Н...Н (33.0 % (16), 38.8 % (17), 36.2 % ([Co(phen)<sub>3</sub>][Ge(HCit)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O для типу А і В), Н...О/О...Н 33.7 % (16), 26.2 % (17), 28.3 % (А), 24.5% (В). Взаємодія С...Н/Н...С є більш значною, ніж в аніонах – 18.5% (16), 21.3% (17), 25.6 % (А), 26.2% (В). Також в катіонах спостерігаються зв'язки С...С (в межах 4-10 %), які в аніонах дають менше 1%. Наявність зв'язків Н...Н та С...С в катіонах обумовлена присутністю молекул phen з трьома конденсованими ароматичними кільцями.

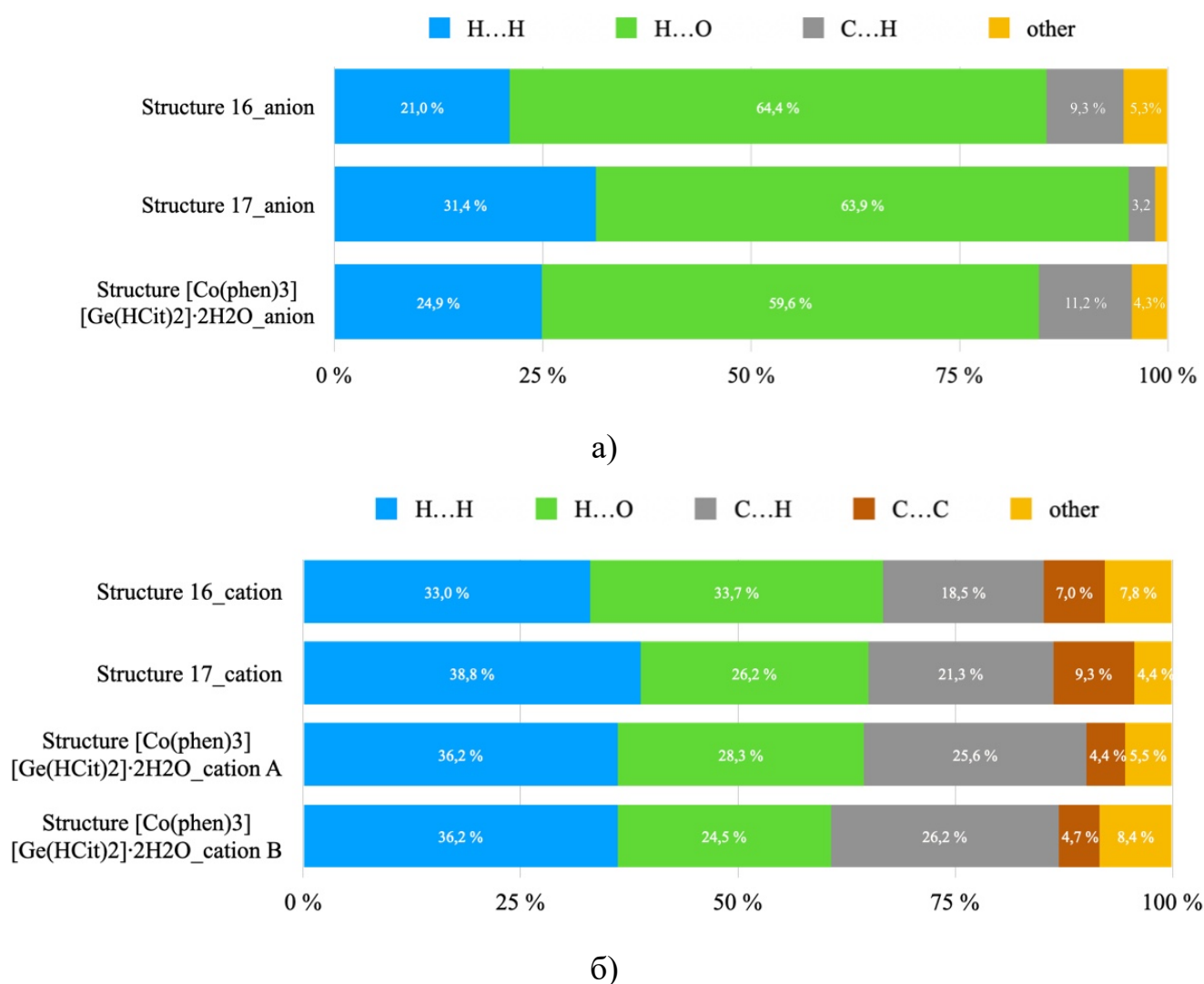


Рис. 4.30. Вклад різних типів взаємодій у поверхню Хіршфельда аніонів (а) та катіонів (б) в сполуках **16**, **17** і [Co(phen)<sub>3</sub>][Ge(HCit)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2H<sub>2</sub>O

В сполуках **16**, **17** і  $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  можна виділити порожнини і канали вздовж кристалографічної осі  $a$  (рис. 4.31). Поверхні порожнин сполук розраховані для елементарної комірки, типове значення становить 0.002 а.о. Об'єм порожнин кристалів складає 303.40 (**16**), 423.23 (**17**) 751.74 ( $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  $\text{\AA}^3$ , площа поверхні 601.66 (**16**), 628.38 (**17**) і 1821.36 ( $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )  $\text{\AA}^2$ . Загальний об'єм порожнин в **16** – 17.1 %, в **17** – 22.4 %, в  $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  – 15.7%, тобто в досліджених сполуках відсутні великі порожнини у каркасах.

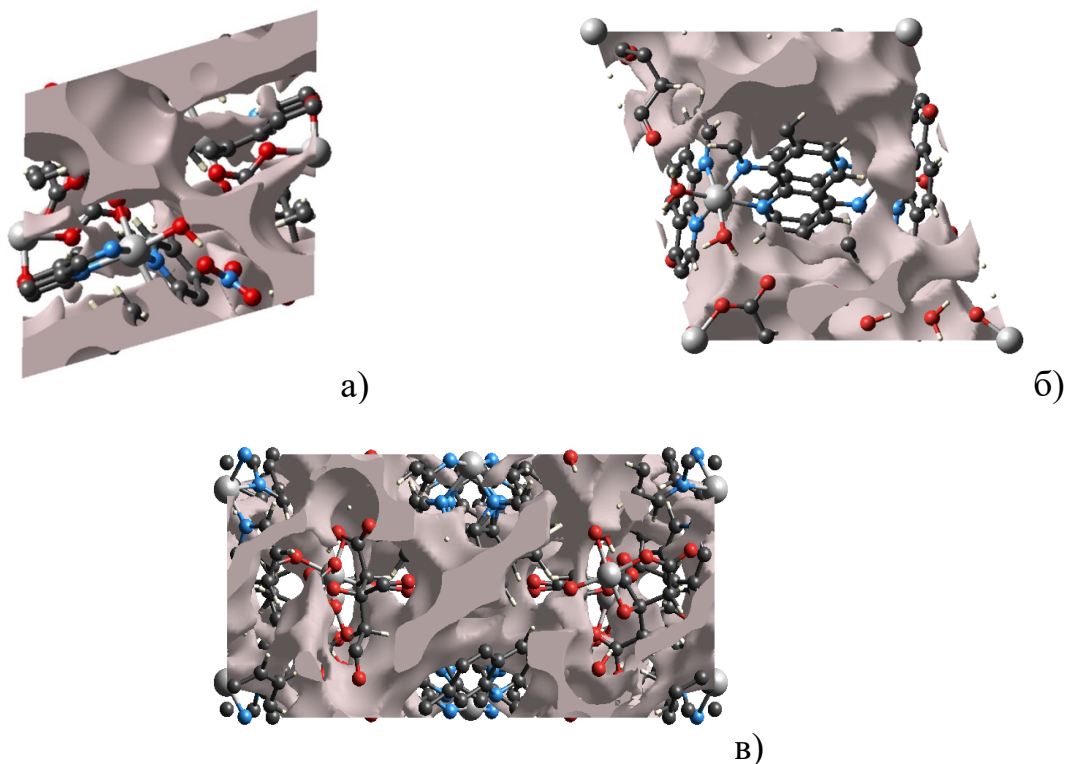


Рис. 4.31. Порожнини поверхонь сполуки **16** (а), **17** (б) і  $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (в)

Метод поверхонь Хіршфельда застосовано і для описання міжмолекулярних взаємодій у сполуках  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2]_2[\{\text{Ge}(\text{HCit})_2\}(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**20**),  $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Ge}(\text{Cit})_2\text{Cu}(\text{phen})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**21**) і  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [58].

Встановлено, що в сполуці **20** комплексний аніон  $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$  зв'язується з двома катіонами  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2]^{2+}$ , як безпосередньо за допомогою водневих зв'язків, так і через місткові молекули води. Цікаво, що два аніони  $\text{NO}_3^-$  разом із чотирьома молекулами води виконують функцію спейсера і зв'язують сусідні комплексні аніони у ланцюги. В сполуці наявні бі- та трифуркатні водневі зв'язки гідрогенів 1,10-фенантроліну в катіоні з оксигенами гідроксильної та карбоксильної групи аніону, містковою молекулою  $\text{H}_2\text{O}$  або оксигенами нітратного ліганду в різних комбінаціях. Вода в катіоні утворює зв'язок з аніонами  $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$  та  $\text{NO}_3^-$ , чим зміцнює структуру та робить її стабільнішою (рис. 4.32а). Особливістю сполуки **21** є її гетероядерна структура, в якій молекули  $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Ge}(\text{Cit})_2\text{Cu}(\text{phen})_2]$  зв'язуються одна з одною за допомогою водневих взаємодій містковими молекулами води, а також молекулами етанолу та метанолу. Паралельне розташування молекул phen зумовлює наявність  $\pi$ - $\pi$  стекінг взаємодій (рис. 4.32б).

Молекули  $\text{H}_2\text{O}$  в сполуці  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  виконують місткову функцію та з'єднують найближчі аніони  $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$  в ланцюги, а також зв'язують їх з катіонами  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]^+$ . В комплексі наявні різні типи водневих зв'язків: симетричні С-Н...С та О-Н...О з рівномірним розподіленням електронної густини та асиметричні С-Н...О, О-Н...С за участю молекул води. Наявні контакти між аніоном та катіоном або двома катіонами, а також біфуркатні зв'язки атомів гідрогену 1,10-фенантроліна з оксигеном карбоксилатної групи цитратного ліганда та молекулою  $\text{H}_2\text{O}$  (С(29)-Н(29)...О(5), С(29)-Н(29)...О(9)) або атомами карбону в аніоні (С(8)-Н(8)...О(5), С(8)-Н(8)...С(4)). Аніони та катіони утворюють шари в кристалічній упаковці, що чергуються, а в катіоні додатково спостерігаються  $\pi$ - $\pi$  стекінг взаємодія між ароматичними кільцями phen (3.39 Å) (рис. 4.32в). Візуалізація поверхні Хіршфельда, представлена на рис. 4.32 відображає короткі контакти – це червоні ділянки і сині, які показують слабші і довші зв'язки.

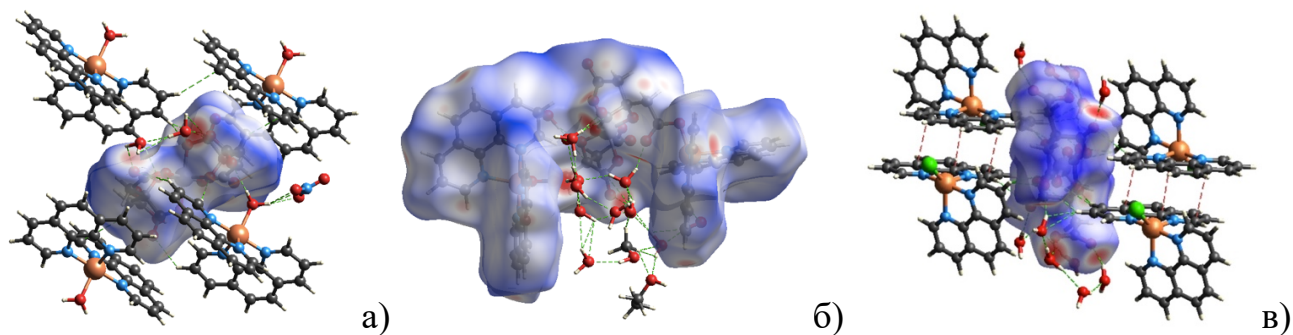


Рис. 4.32. Візуалізація поверхні Хіршфельда для аніона сполуки **20** (а), **21** (б) та  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (в)

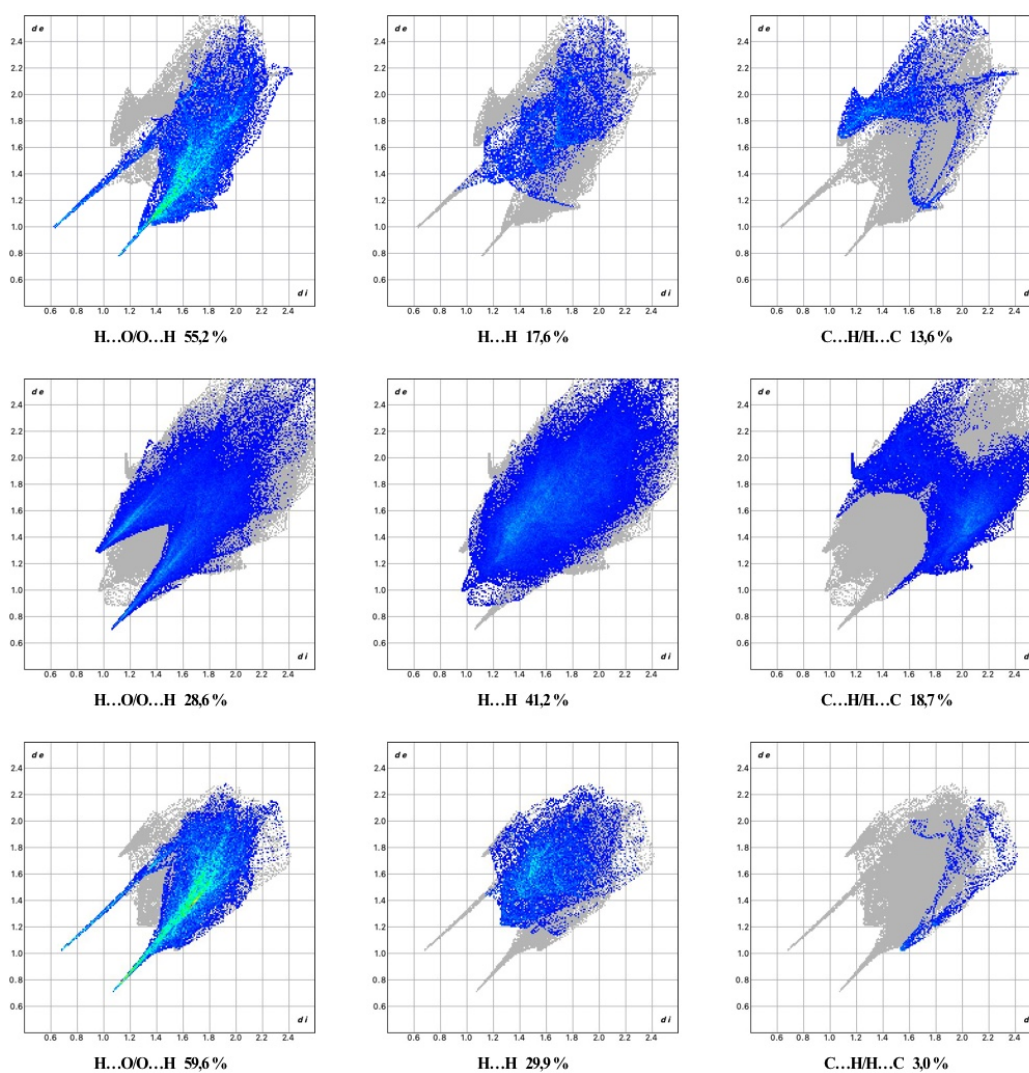


Рис. 4.33. Графіки «відбитків пальців» для аніонів **20**, **21** і  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Побудовано 2D-графіки «відбитків пальців» (рис. 4.33), на основі яких зроблено діаграму (рис. 4.34) внеску міжмолекулярних зв'язків в розглянутих комплексах. Встановлено, що в сполуках **20**, **21** та  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  найбільшим є вклад зв'язків  $\text{H}\dots\text{O}/\text{O}\dots\text{H}$  та  $\text{H}\dots\text{H}$  і  $\text{C}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{C}$ .

Так, в сполуці **20** найбільший внесок вносять зв'язки  $\text{H}\dots\text{O}/\text{O}\dots\text{H}$  (55.2 % і 32.0 %) і  $\text{H}\dots\text{H}$  (17.6 % і 29.6 %, відповідно). Також вагомим є відсоток внеску зв'язку  $\text{C}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{C}$ , який складає для аніона – 13.6 %, а для катіона – 18.5 %. В **21** найбільший вклад взаємодій  $\text{H}\dots\text{H}$  (41.2 %) і  $\text{H}\dots\text{O}/\text{O}\dots\text{H}$  (28.6 %) та  $\text{C}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{C}$  (18.7 %). В кристалі  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  для аніона 59.6 % складають контакти  $\text{H}\dots\text{O}/\text{O}\dots\text{H}$ , 29.9 % -  $\text{H}\dots\text{H}$  і 3.0 % -  $\text{C}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{C}$ . Для катіона спостерігається 35.0 %-вий внесок зв'язків  $\text{H}\dots\text{H}$  і 17.6 %-вий  $\text{H}\dots\text{O}/\text{O}\dots\text{H}$ ; на відмінну від аніона зв'язки  $\text{C}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{C}$  в катіоні становлять 18.6 %, також є не менш значущим вклад контактів  $\text{H}\dots\text{Cl}$  (10.5%).

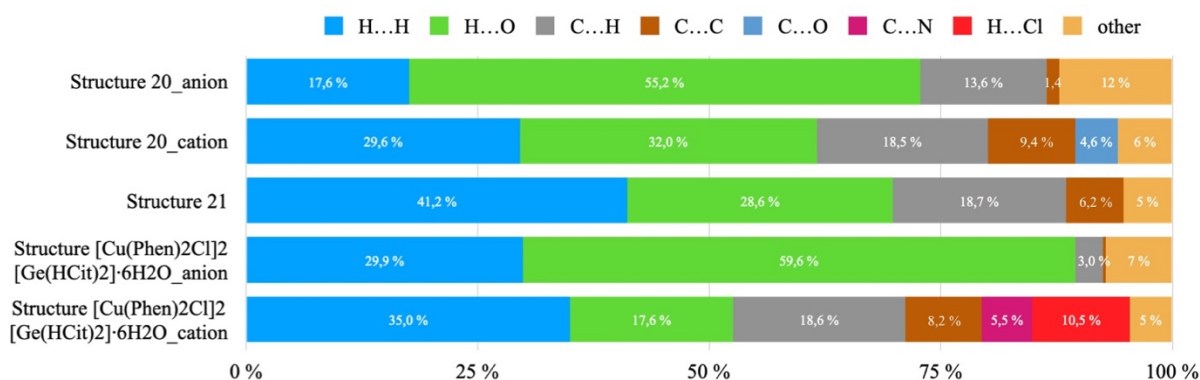


Рис. 4.34. Вклад різних типів взаємодій у поверхню Хіршфельда аніонів та катіонів в сполуках **20**, **21** і  $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

В комплексах купруму вздовж кристалографічної осі *a* можна відокремити порожнини і канали (рис. 4.35). Об'єм порожнин кристалів становить 149.84 (**20**), 436.67 (**21**) 165.53  $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ \AA}^3$ , площа поверхні – 493.07 (**20**), 1268.75 (**21**) і 546.5  $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{ \AA}^2$ . В сполуках немає великих порожнин в каркасах, загальний об'єм порожнин дорівнює 23.6 % (**20**), 11.15 % (**21**) і 21.44%. ( $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

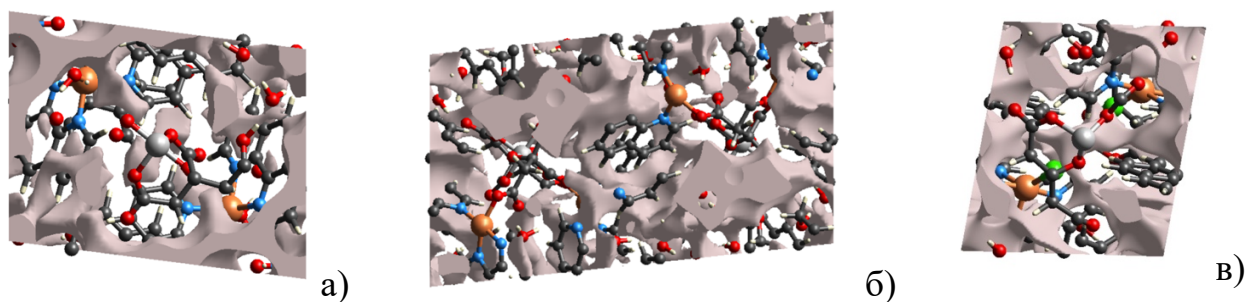
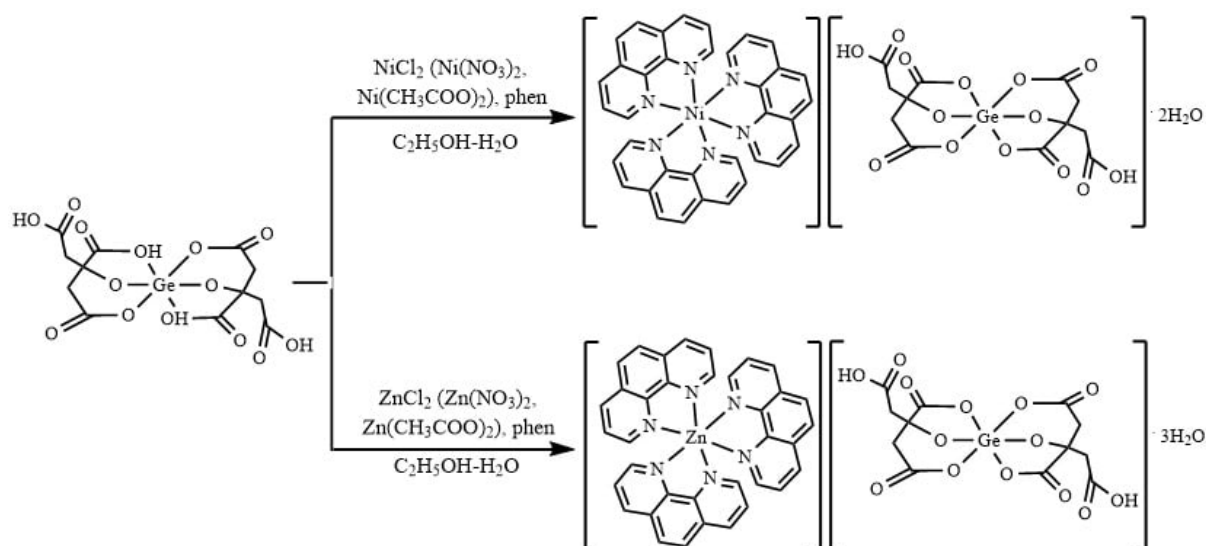


Рис. 4.35. Порожнини поверхонь сполуки **20** (а), **21** (б) і  
 $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (в)

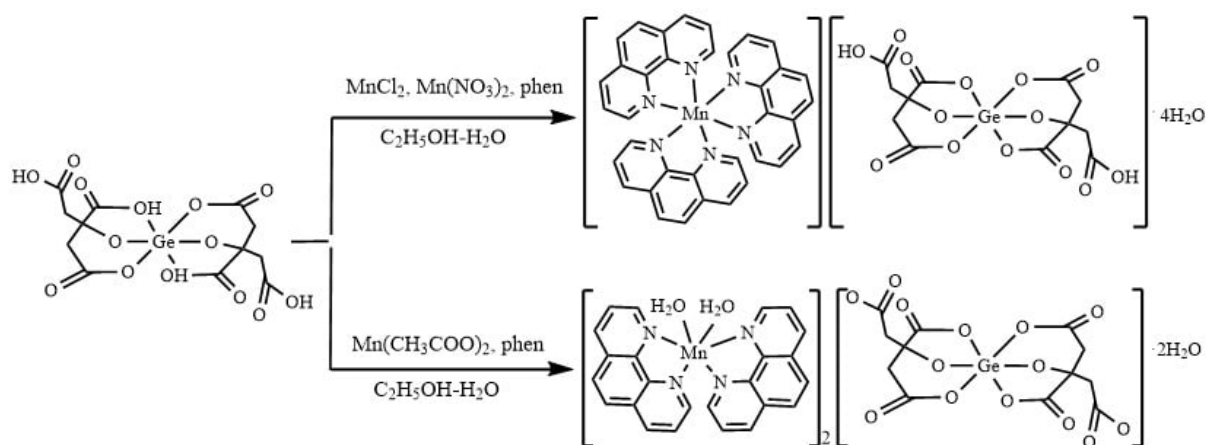
#### Висновки до розділу 4

1. В результаті вивчення складу та структури продуктів комплексоутворення в системах  $\text{GeO}_2$  – лимонна кислота – сіль 3d-металу – 2,2'-біпіридин показано, що незалежно від вихідної солі кобальту(II), нікелю(II) та цинку(II) (хлориду або ацетату) утворюються комплекси катіон-аніонного типу  $[\text{M}(\text{bipy})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Простежено вплив аніону солі мангану(II) і купруму(II) на тип отриманої координаційної сполуки: з хлоридом – катіон-аніонний  $[\text{Mn}(\text{bipy})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і  $[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , з ацетатом – гетеротриядерний  $[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})_2\}_2\text{Ge}(\mu\text{-Cit})_2] \cdot \text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і  $[\{\text{Cu}(\text{bipy})_2\}_2\text{Ge}(\mu\text{-Cit})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . При застосуванні ферум(II) сульфату зафіксовано наявність у якості додаткового гідрогенсульфат-аніону у складі катіон-аніонного комплексу  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]_2[\{\text{Ge}(\text{HCit})_2\}(\text{HSO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

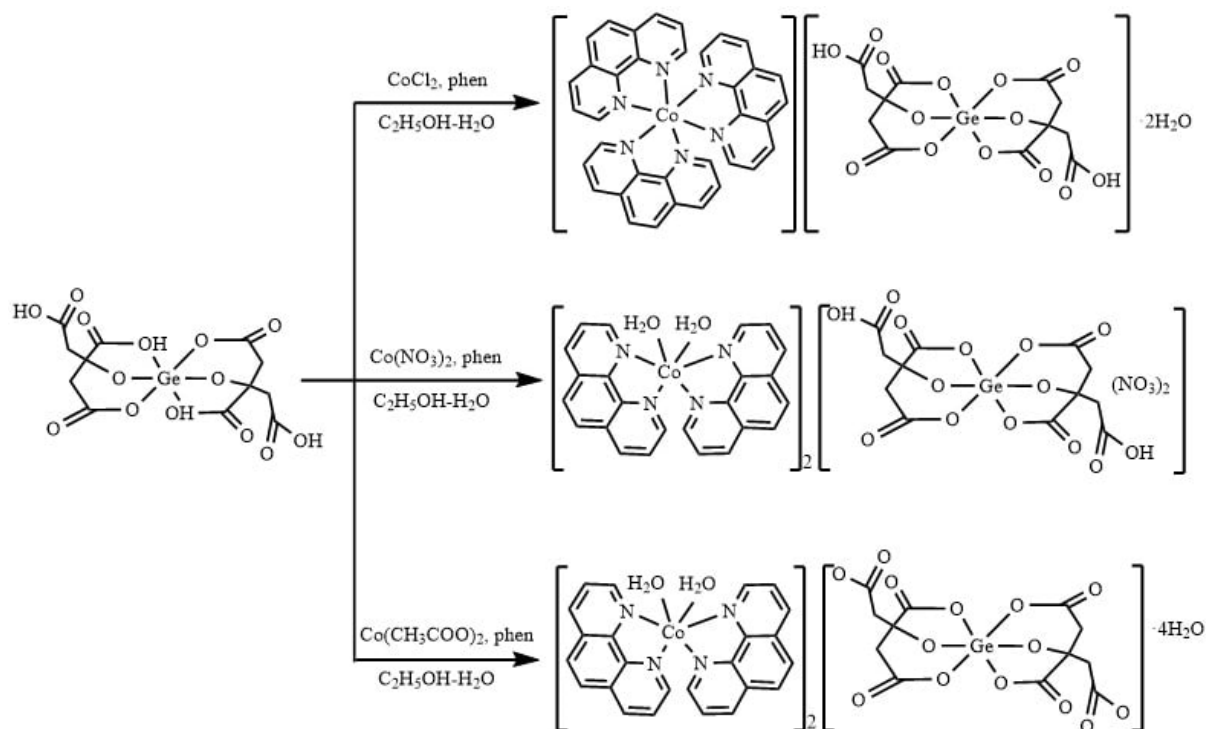
2. Простежено вплив солі 3d-металу на склад та будову одержаних комплексів в системах  $\text{MX}_2$  – 1,10-фенантролін –  $\text{GeO}_2$  – лимонна кислота ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{CH}_3\text{COO}$ ). Встановлено, що незалежно від солі нікелю і цинку (хлориду, нітрату або ацетату) утворюється комплексні сполуки з типовим біс(цитрато)германатним аніоном та октаедричним катіоном 3d-металу:



Сполука аналогічної будови утворюється при використанні манган(II) хлориду та нітрату. При заміні солі на ацетат та варіюванні методу синтезу відбувається депротонування третьої карбоксильної групи лимонної кислоти, що призводить до зміни заряду аніона і співвідношення Mn : Ge в сполуці. При цьому в катіоні метал координує дві молекули 1,10-фенантроліну та дві молекули води:

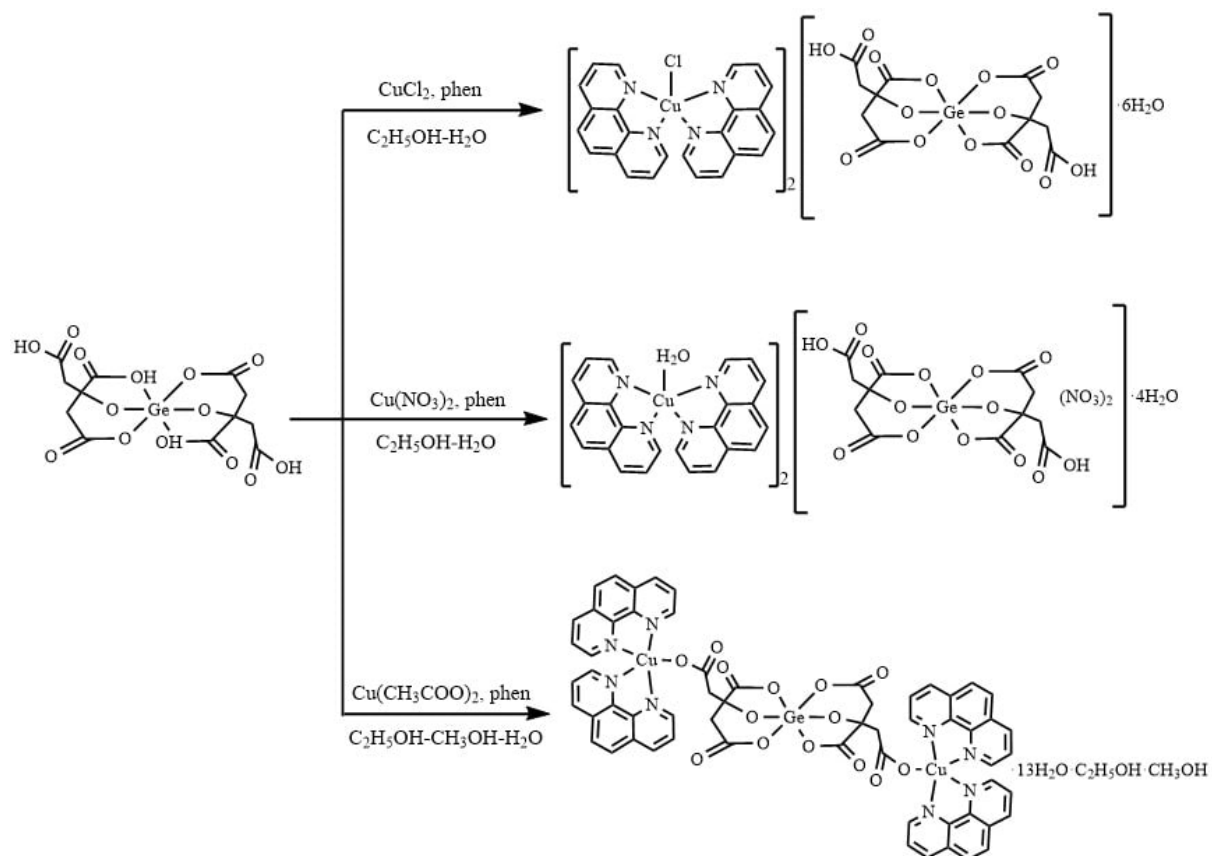


3. Показано, що у випадку використання різних солей кобальту(II) утворюються сполуки, що відрізняються за складом і будовою: хлорид -  $[\text{Co(phen)}_3][\text{Ge(HCit)}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , нітрат -  $[\text{Co(H}_2\text{O)}_2(\text{phen})_2]_2 \{ \text{Ge(HCit)}_2 \} (\text{NO}_3)_2$ , ацетат -  $[\text{Co(H}_2\text{O)}_2(\text{phen})_2]_2 [\text{Ge(Cit)}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Координаційний поліедр атома германію залишається незмінним: викривлений октаедр, що формується за рахунок шести атомів кисню трьох типів двох тридентатно-хелатних цитратних лігандів.



Визначений методом поверхонь Хіршфельда відсотковий вклад міжмолекулярних зв'язків в катіонах зазначених комплексів показав вагомий внесок контактів Н...Н, Н...О/О...Н, С...С, а взаємодія С...Н/Н...С є більш значною, ніж в аніонах.

4. Визначено, що застосування різних солей  $\text{CuX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{NO}_3, \text{CH}_3\text{COO}$ ) призводить до спрямованого синтезу комплексів з постійним складом  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2]_2[\{\text{Ge}(\text{HCit})_2\}(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  і  $[\{\text{Cu}(\text{phen})_2\}_2\text{Ge}(\mu\text{-Cit})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ , відповідно. Це можна пояснити схильністю  $\text{Cu}^{2+}$  до утворення 1,10-фенантролінових комплексів з координаційним числом 5 та особливостями аніонів сильних кислот  $\text{NO}_3^-$  і  $\text{Cl}^-$ . Останній (типовий ацидоліганд) утримується у внутрішній сфері комплексу купруму, а більш об'ємний нітрат-аніон витісняється у зовнішню сферу додаткова до біс(цитрато)германатного. У разі  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  (аніон слабкої кислоти) відбувається подальше депротонування  $\text{HCit}^{3-} \rightarrow \text{Cit}^{4-}$ . В результаті утворюється триядерний комплекс, на відміну від описаних вище катіон-аніонних:



Встановлено, що в комплексах купруму(II) катіон-аніонного типу в аніонах переважають міжмолекулярні контакти  $\text{H}\dots\text{O}/\text{O}\dots\text{H}$ , а в катіонах -  $\text{H}\dots\text{H}$ . В гетероядерному комплексі за внеском в загальну систему водневих зв'язків лідирують контакти  $\text{H}\dots\text{H}$  (41,2 %),  $\text{H}\dots\text{O}/\text{O}\dots\text{H}$  (28,6 %) та  $\text{C}\dots\text{H}/\text{H}\dots\text{C}$  (18,7 %).

5. Показано, що при заміні гетероциклічних амінів на ліганд іншого типу – гідразид ізонікотинової кислоти – відбувається утворення гетероядерного координаційного полімеру, в якому цитрат у повністю депротонованій формі  $\text{Cit}^{4-}$  є містковим лігандом між германієм та купрумом, а гідразид – містковий між двома атомами купруму: з одним зв'язується через атом нітрогену піридинового кільця, а з іншим – через оксиген  $\text{C}=\text{O}$  та нітроген  $\text{NH}_2$ -груп гідразидної частини.

## РОЗДІЛ 5

## КАТІОН-АНІОННІ КОМПЛЕКСИ Sn(IV)-Mn(II) (Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II)) З ЛИМОННОЮ КИСЛОТОЮ ТА 1,10-ФЕНАНТРОЛІНОМ

Дані елементного аналізу свідчать, що в синтезованих сполуках **22-26** реалізується однакове мольне співвідношення Sn : цитрат : Mn(Fe, Co, Ni, Zn) : phen=1:2:1:3. З купрумом одержано комплекс іншого складу Sn : цитрат : Cu : phen=1:2:4:6.

Встановлено, що ІЧ-спектри сполук **22-26** містять подібні набори смуг поглинання, які порівняно з даними, отриманими для інших біс(цитрато)германатів з різними металами та біс(цитрато)станатів [4, 66]. На наявність вільної карбоксильної групи –COOH у молекулах досліджених комплексів вказує смуга  $\nu(\text{C}=\text{O})$  при  $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$  в їх ІЧ-спектрах. У порівнянні з ІЧ-спектром лимонної кислоти, спектри комплексів **22-26** містять характеристичні смуги  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) \sim 1670 \text{ cm}^{-1}$  і  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) \sim 1430 \text{ cm}^{-1}$ , а також  $\nu(\text{C}-\text{O})$  алкоголятного типу в області  $1069-1073 \text{ cm}^{-1}$ , що свідчать про наявність депротонованої та зв'язаної гідроксигрупи. Смуги  $\nu(\text{Sn}-\text{O})$  зафіксовано в області  $460 \text{ cm}^{-1}$  (для прикладу на рис. 5.1-5.3 наведено спектри комплексів **22, 24 і 25**).

В ІЧ-спектрі сполуки **27** спостерігається значне зміщення смуг  $\nu(\text{C}=\text{O})$  та  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  в низькочастотну область (рис. 5.4), що вказує на залучення карбоксильних та карбоксилатних груп у міжмолекулярні водневі зв'язки.

Присутність 1,10-фенантроліну в усіх молекулах підтверджується наявністю в ІЧ-спектрах набір смуг в області  $1300-1600 \text{ cm}^{-1}$  (скелетні валентні коливання C-C ароматичного кільця),  $1000-1500 \text{ cm}^{-1}$  і  $700-1200 \text{ cm}^{-1}$  (площинні та неплщинні деформаційні коливання C-H).

Комплекси **22-27** стабільні на повітрі, їх термоліз має складний поетапний характер (для прикладу на рис. 5.5 наведено термогравирами комплексів **24 і 27**). На першій стадії терморозкладу комплексів спостерігається ендотермічний ефект в межах  $80-200^\circ\text{C}$  (пік  $125-130^\circ\text{C}$ ), при якому видаляється певна кількість молекул

кристалізаційної води для кожного з комплексів – дві для **23**, **24**, **26**, **27** та три **22**, **25**.

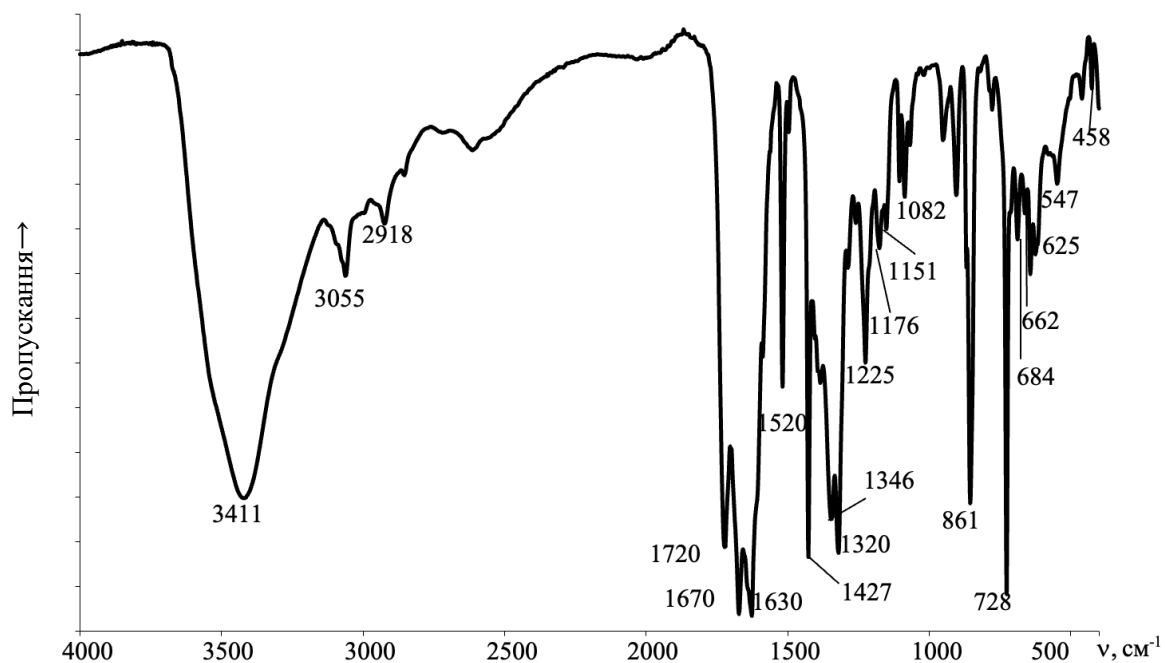


Рис. 5.1. ІЧ-спектр комплексу **22**

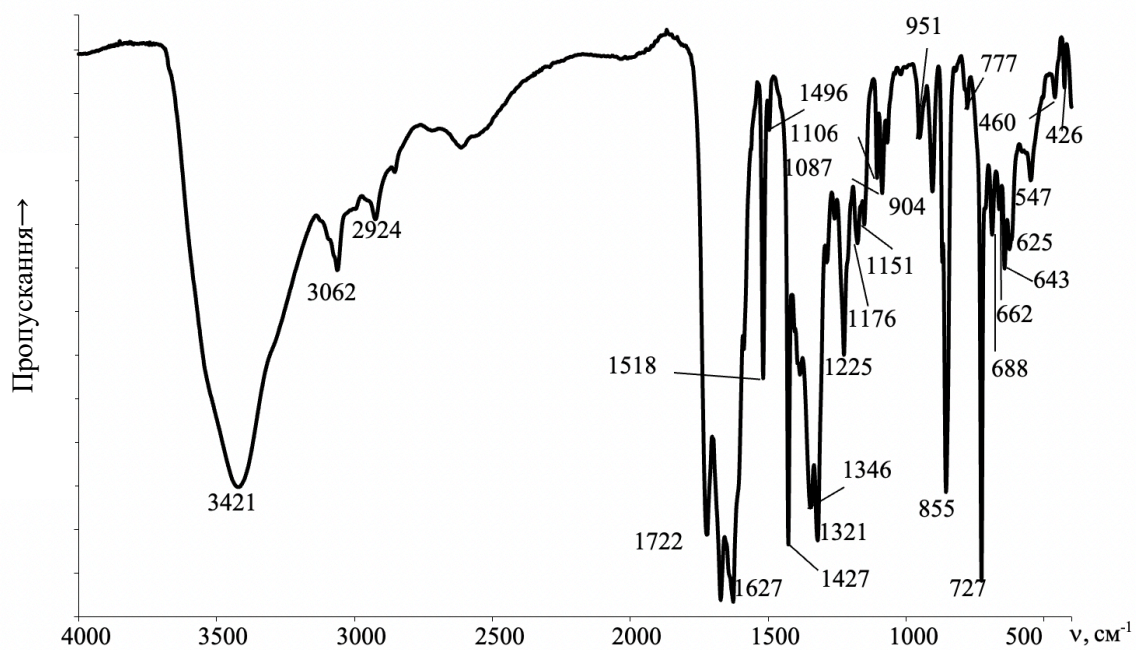
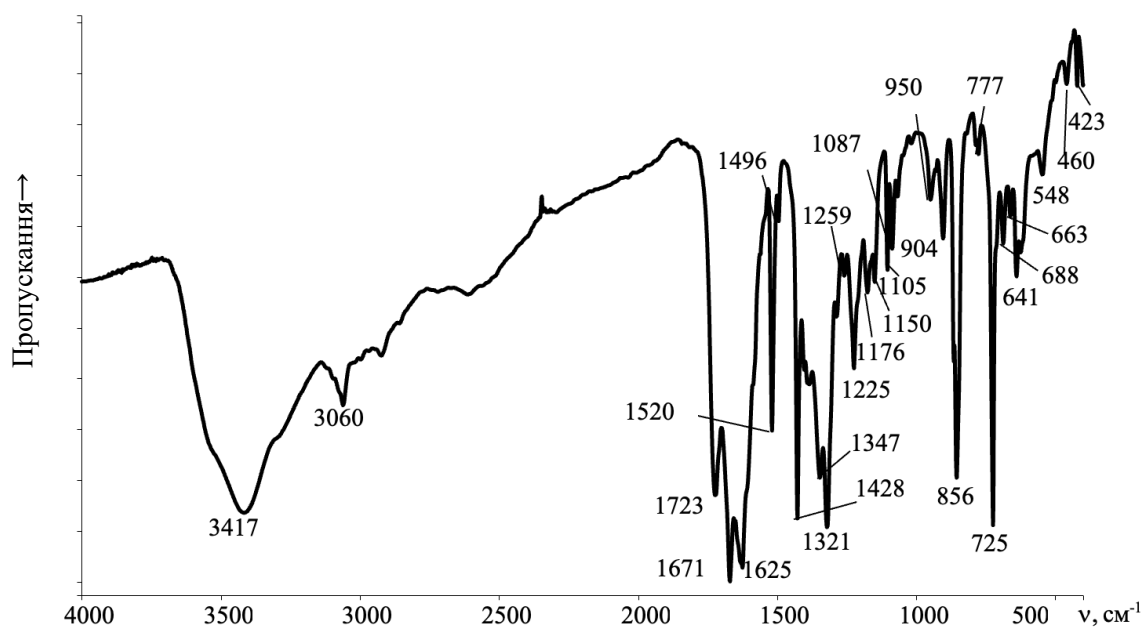
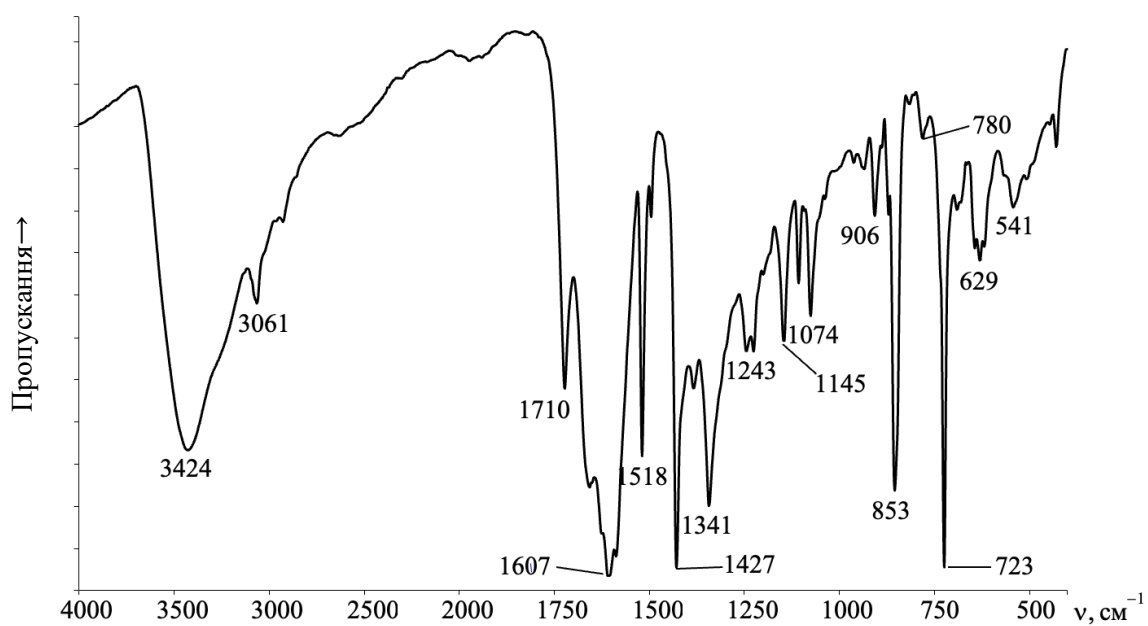
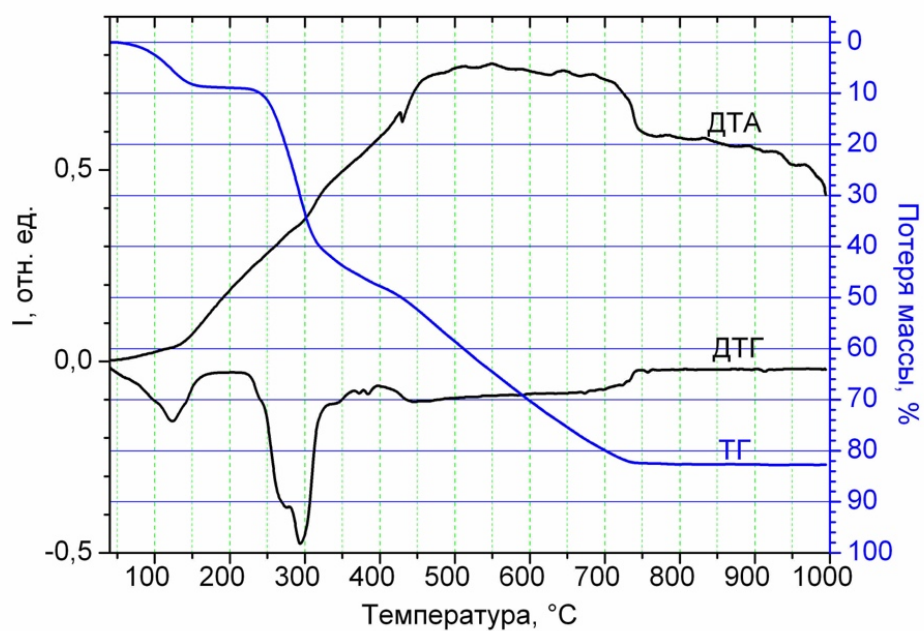


Рис. 5.2. ІЧ-спектр комплексу **24**

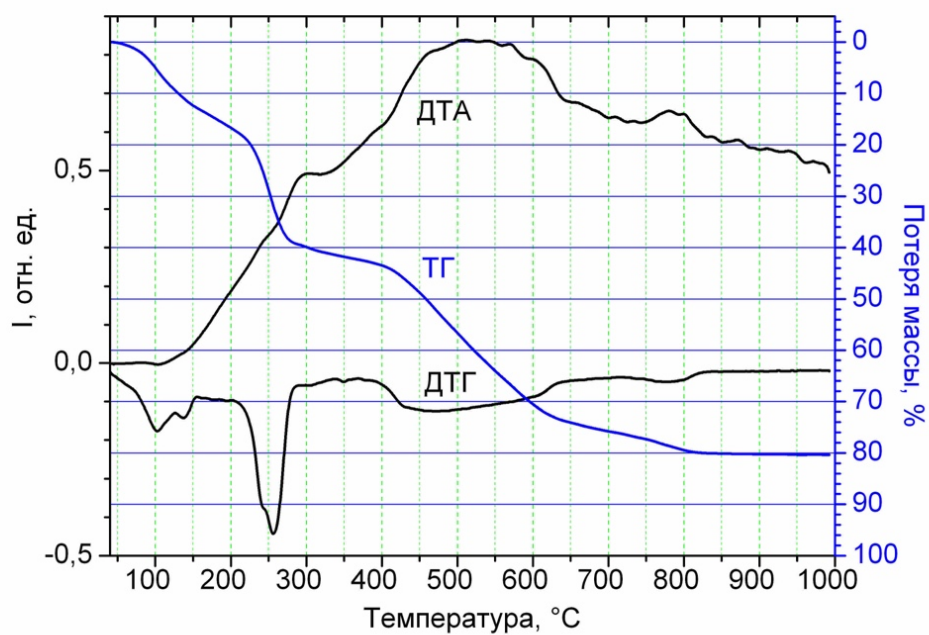
Рис. 5.3. ІЧ-спектр комплексу **25**Рис. 5.4. ІЧ-спектр комплексу **27**

Величини втрат маси, отримані з термогравіметричних кривих, показують, що на другому етапі в діапазоні температур 200-320°C в результаті ендоефекту відбувається видалення двох молекул phen. Далі спостерігається ряд екзотермічних ефектів, що пов'язані з окислювальним термічним руйнуванням сполук **22-27**.





а)



б)

Рис. 5.5. Термогравіграми комплексів  $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**23**, а) та  $[\text{Cu}_4(\text{HCit})_2(\text{phen})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**27**, б)

Катіонні мас-спектри сполук **24** і **25** демонструють піки іонів  $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$  та  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$  ( $m/z$  299,51), аніонні – найбільший пік уламкового іону  $[\text{Sn}(\text{HCit})_2]^{2-}$  ( $m/z$  248,64) (рис. 5.6).

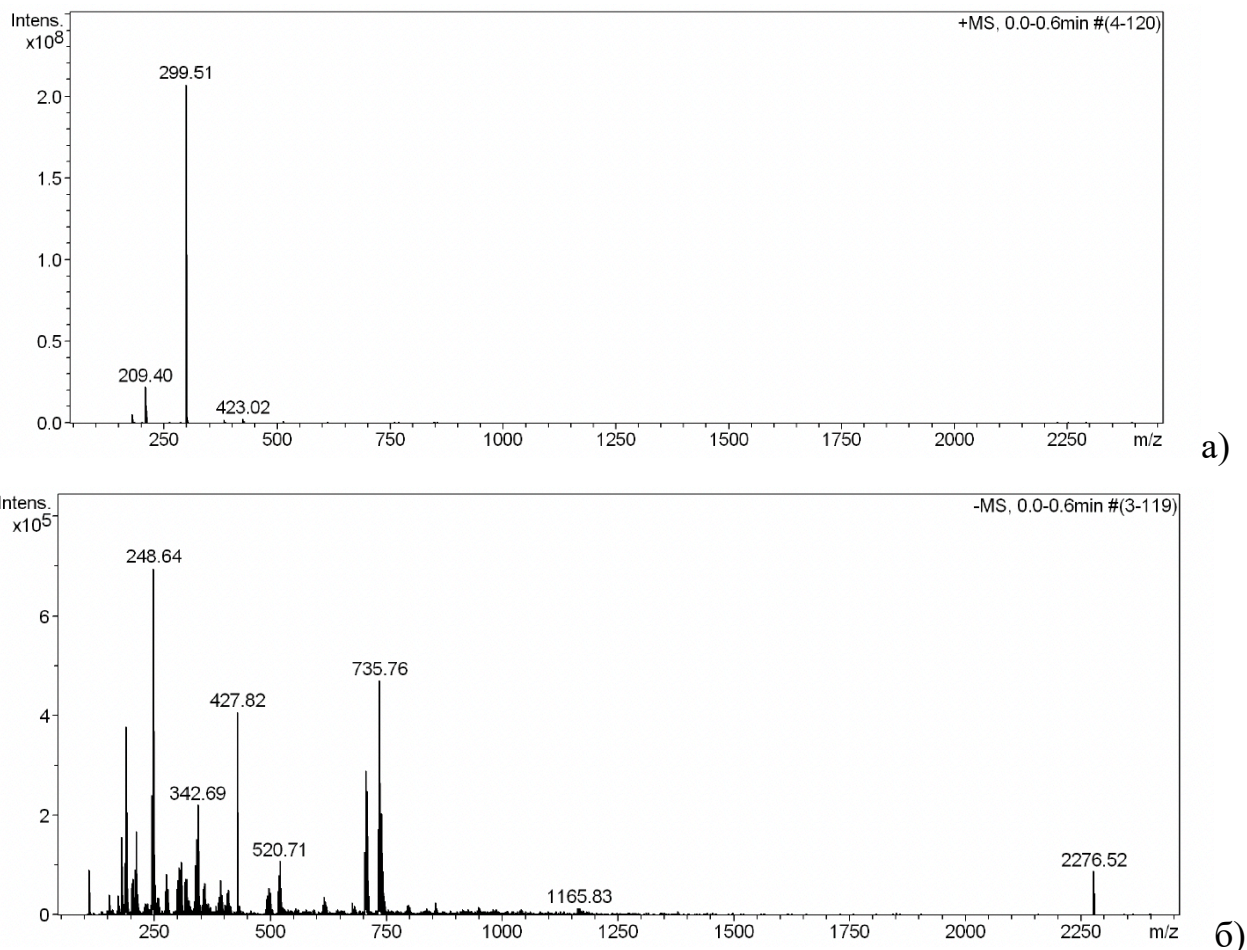


Рис. 5.6. Катіонний (а) та аніонний (б) мас-спектри сполуки **25**

За даними рентгеноструктурного аналізу сполуки  $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**23**),  $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**24**),  $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**25**) є комплексами катіон-аніонного типу.

Координаційний поліедр стануму(IV) в комплексному аніоні  $[\text{Sn}(\text{HCit})_2]^{2-}$  - викривлений октаедр, утворений трьома парами атомів кисню двох трідендантно-хелатних лігандів  $\text{HCit}^{3-}$ , при цьому утворюється два п'яти- та два шестичленних металоцикли. Координовані атоми кисню можна розділити на 3 типи: гідроксильні,  $\alpha$ - і  $\beta$ -карбоксилатні (рис. 5.7). Відмічена різниця у взаємному

розташуванні вільних карбоксильних груп цитратних лігандів: в комплексі **24** вони знаходяться по різні боки від площини екваторіальних зв'язків поліедру стануму (рис. 5.7 а), а в **23**, **25** – по різні (рис. 5.7 б).

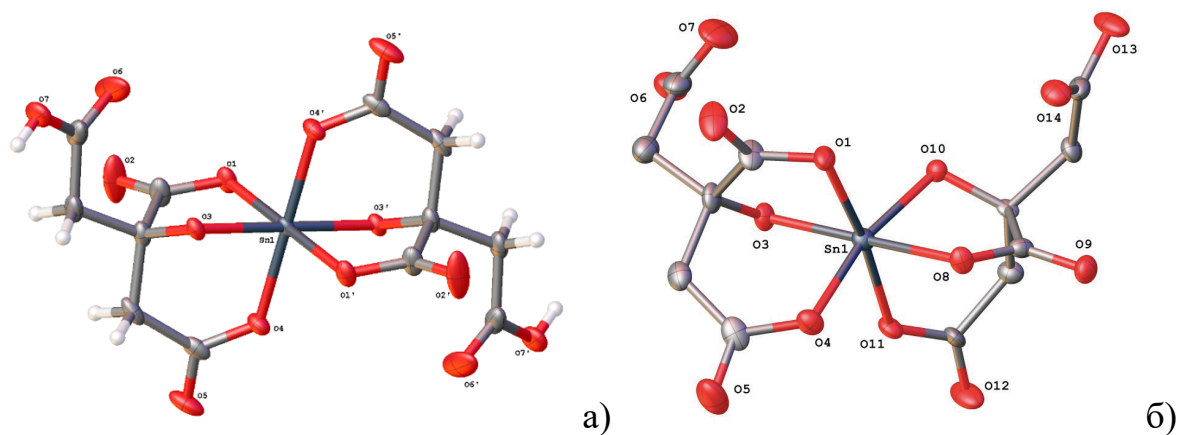


Рис. 5.7. Молекулярна структура аніона  $[\text{Sn}(\text{HCit})_2]^{2-}$  в комплексі **24** (а) і **23**, **25** (б)

Довжини зв'язків Sn-O для всіх трьох типів кисню нееквівалентні: довжини зв'язків Sn-O для гідроксильних атомів O помітно коротші, ніж для карбоксилатних, їх значення змінюються в інтервалі  $1.966(7) \div 2.073(8) \text{ \AA}$ , а валентних кутів O-Sn-O  $80.8(3) \div 98.2(3)^\circ$ .

У катіонах  $[\text{M}(\text{phen})_3]^{2+}$  цих сполук іони 3d-металів координують три молекули 1,10-фенантроліну. В сполуках **23** і **25** в одному з катіонів спостерігається розупорядкування однієї молекули phen за двома положеннями з однаковою заселеністю. Для спрощення подальшої інтерпретації результатів було розділено катіони на 2 типи - катіон типу А (без розупорядкування молекул phen, рис. 5.8 а) і типу Б (з розупорядкуванням молекул phen, рис. 5.8 б).

Координаційний поліедр атома Fe або Ni в катіонах обох типів є викривлений октаедр. Значення довжин зв'язків Fe-N змінюються в межах  $1.970(2) \div 1.987(6) \text{ \AA}$ , Co-N – в інтервалі  $2.076(6) \div 2.243(6) \text{ \AA}$ , Ni-N – в межах  $2.073(6) \div 2.179(10) \text{ \AA}$ , Валентні кути N-Fe-N варіюється в межах  $81.8(4) \div 94.8(3)$ , N-Co-N -  $69.7(5) \div 99.4(3)^\circ$ , N-Ni-N -  $79,0(3) \div 99,1(5)^\circ$  (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

## Вибрані довжини зв'язків (Å) та кути (град.) в структурах 23, 24, 25

Структура 23					
Sn1—O8	2.073 (7)	Sn1—O4	2.066 (8)	Fe2—N4 <sup>i</sup>	1.987 (11)
Sn1—O3	1.966 (7)	Fe1—N1	1.979 (9)	Fe2—N4	1.987 (6)
Sn1—O11	2.073 (8)	Fe1—N3	1.968 (8)	Fe2—N5 <sup>i</sup>	1.987 (6)
Sn1—O10	2.005 (6)	Fe1—N2	1.976 (8)	Fe2—N5	1.987 (6)
Sn1—O1	2.071 (8)				
O8—Sn1—O11	91.2 (3)	N3—Fe1—N1	94.8 (3)	N3 <sup>ii</sup> —Fe1—N2	93.0 (3)
O3—Sn1—O11	93.8 (3)	N3 <sup>ii</sup> —Fe1—N1 <sup>ii</sup>	94.8 (3)	N3 <sup>ii</sup> —Fe1—N2 <sup>ii</sup>	92.8 (3)
O3—Sn1—O10	103.1 (3)	N3—Fe1—N3 <sup>ii</sup>	82.7 (5)	N2—Fe1—N1	81.8 (4)
O3—Sn1—O1	82.7 (3)	N3—Fe1—N2	92.8 (3)	N4—Fe2—N4 <sup>i</sup>	88.3 (6)
O3—Sn1—O4	89.5 (3)	N6A—Fe2—N6B <sup>i</sup>	83.0 (5)	N4 <sup>i</sup> —Fe2—N5	93.1 (6)
O10—Sn1—O8	80.8 (3)	N3—Fe1—N2 <sup>ii</sup>	93.0 (3)	N4—Fe2—N5	81.4 (3)
(i) -x, y, -z+1/2; (ii) -x+1, y, -z+1/2					
Структура 24					
Co2—N4	2.145 (5)	Co1—N3	2.124 (4)	Sn1—O4	2.057 (4)
Co2—N5	2.142 (7)	Sn1—O3	2.014 (4)	Sn1—O1	2.074 (4)
Co1—N2	2.142 (5)	Sn1—O11	2.076 (4)	Sn1—O8	2.073 (4)
Co1—N1	2.138 (5)	Sn1—O10	1.979 (4)		
N4—Co2—N4 <sup>i</sup>	91.6 (3)	N2—Co1—N2 <sup>ii</sup>	91.3 (3)	O3—Sn1—O4	88.65 (16)
N4 <sup>i</sup> —Co2—N6A	92.6 (2)	N1 <sup>ii</sup> —Co1—N2 <sup>ii</sup>	78.30 (18)	O3—Sn1—O1	80.95 (15)
N4—Co2—N6A <sup>i</sup>	92.6 (2)	N1 <sup>ii</sup> —Co1—N2	93.94 (18)	O3—Sn1—O8	96.98 (16)
N5 <sup>i</sup> —Co2—N4	94.1 (2)	N1—Co1—N2 <sup>ii</sup>	93.94 (18)	O10—Sn1—O3	103.62 (16)
N5—Co2—N4 <sup>i</sup>	94.1 (3)	N1—Co1—N2	78.30 (18)	O10—Sn1—O11	89.10 (17)
N5 <sup>i</sup> —Co2—N4 <sup>i</sup>	78.0 (2)	N3 <sup>ii</sup> —Co1—N2 <sup>ii</sup>	95.60 (17)	O10—Sn1—O4	94.63 (17)
(i) -x-2, y, -z-3/2; (ii) -x-1, y, -z-3/2					
Структура 25					
Sn1—O1	2.065 (4)	Sn1—O10	2.003 (4)	Ni1—N3	2.073 (3)
Sn1—O3	1.993 (4)	Sn1—O11	2.054 (4)	Ni2—N4	2.096 (5)
Sn1—O4	2.075 (4)	Ni1—N1	2.102 (5)	Ni2—N5	2.091 (4)
Sn1—O8	2.077 (3)	Ni1—N2	2.095 (5)	Ni2—N6	2.077 (4)
O1—Sn1—O4	87.23 (17)	O10—Sn1—O8	81.02 (15)	N3—Ni1—N2	93.6 (2)
O1—Sn1—O8	92.87 (15)	O10—Sn1—O11	88.45 (15)	N5 <sup>2</sup> —Ni2—N4	92.83 (17)
O3—Sn1—O1	81.97 (15)	O11—Sn1—O4	87.40 (16)	N5—Ni2—N4	79.56 (17)
O3—Sn1—O4	89.46 (16)	O11—Sn1—O8	89.78 (15)	N6—Ni2—N4	94.76 (17)
O3—Sn1—O11	95.07 (14)	N2—Ni1—N1 <sup>3</sup>	93.3 (2)	N6—Ni2—N5	94.73 (17)
<sup>1</sup> -x+2, y, -z+3/2; <sup>2</sup> -x+1, y, -z+1/2, <sup>3</sup> -x, y, -z+1/2					

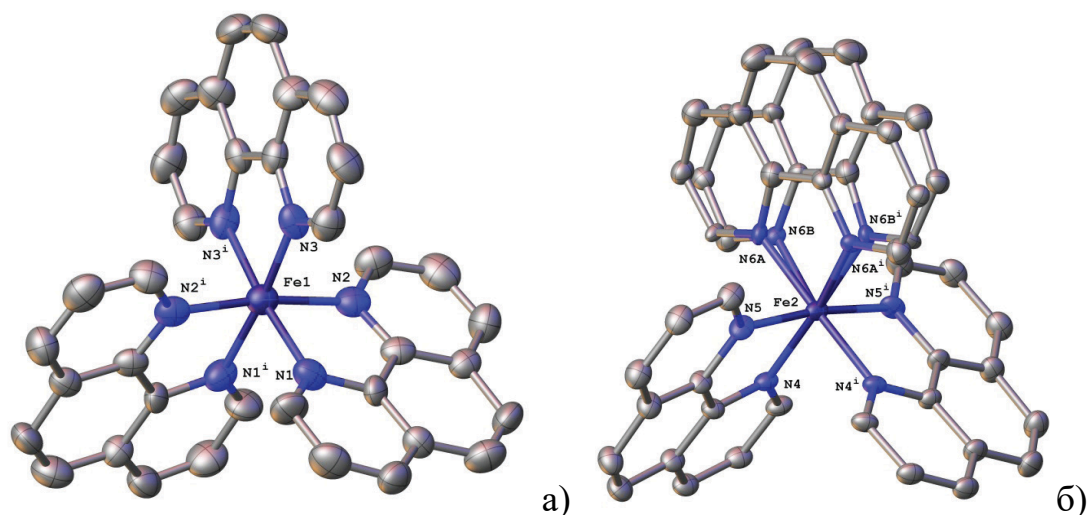


Рис. 5.8. Структура катіонів  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$  типу А (а) і Б (б) в сполуці **23**

Кристалічна структура сполук **23-25** однотипна: в кристалі аніони, катіони, а також молекули води утворюють шари, що чергуються, паралельні кристалографічній площині  $bc$  (рис. 5.9). Шари можна розділити на три типи: 1) шари, що містять тільки аніони і молекули води, пов'язані міжмолекулярними водневими зв'язками; 2) шари, що містять нерозупорядковані катіони типу А; 3) шари, що містять розупорядковані катіони типу Б.

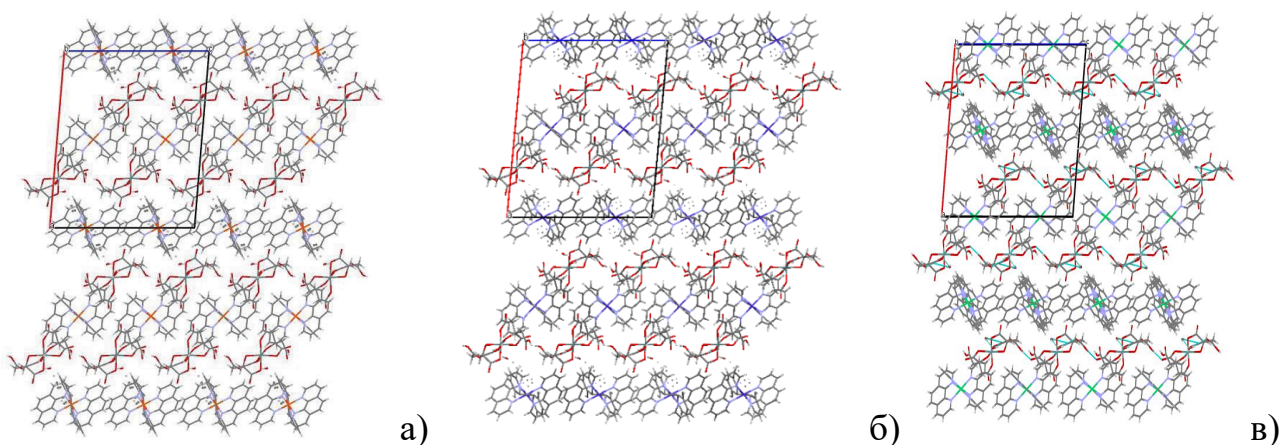


Рис. 5.9. Кристалічна упаковка **23** (а), **24** (б), **25** (в),  
вид вздовж кристалографічної осі  $b$

Аніон  $[\text{Sn}(\text{HCit})_2]^{2-}$  в структурі  $[\text{Cu}_4(\mu\text{-HCit})_2(\text{phen})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**27**) знаходиться в спеціальному положенні відносно центру симетрії, його будова наведена на рис. 5.7 б.

Катіон в структурі **27** - симетричний чотирьохядерний комплекс, що знаходиться у спеціальному положенні. Атоми  $\text{Cu1}$  і  $\text{Cu2}'(1-x,1-y,1-z)$  та  $\text{Cu2}$  і  $\text{Cu1}'(1-x,1-y,1-z)$  поєднані через атоми кисню цитратних лігандів, що виконують місткову роль між атомами металів. Атоми  $\text{Cu}$  мають різні типи координації (рис. 5.10).

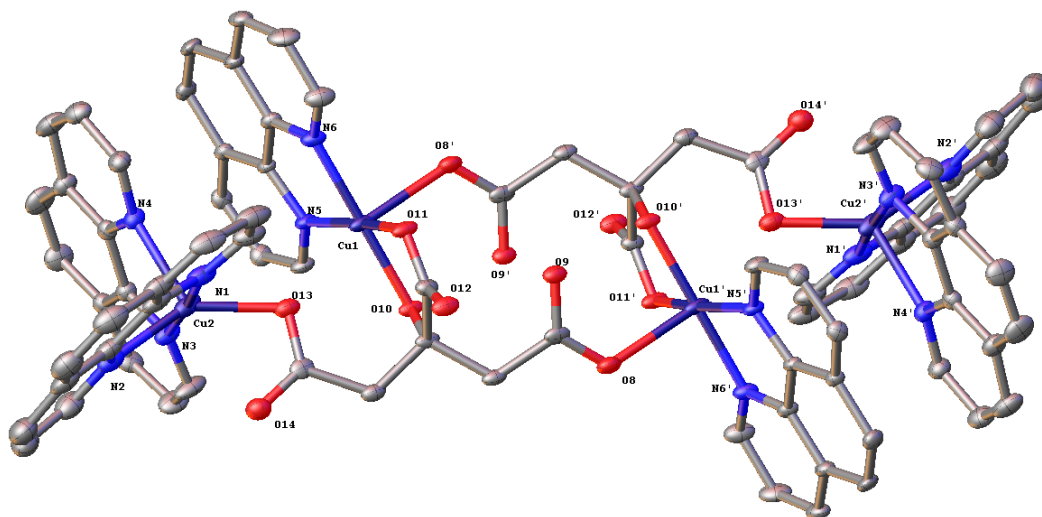


Рис. 5.10. Структура катіону в комплексі **27**.

Атоми гідрогену не відображено для спрощення

Координаційне число атомів купруму дорівнює 5, поліедр – квадратна піраміда. При цьому оточення атомів  $\text{Cu1}$  і  $\text{Cu2}$  різне (рис. 5.10). В основі пірамідального поліедру  $\text{Cu1}$  лежать два атоми нітрогену  $\text{N5}$ ,  $\text{N6}$  молекули фенантроліну та гідроксильний ( $\text{O10}$ ) і карбоксилатний ( $\text{O11}$ ) кисню однієї молекули лимонної кислоти. В вершині знаходяться атоми  $\text{O8}$  координованої карбоксилатної групи іншої молекули місткового  $\text{HCit}^{2-}$ . Довжини зв'язків  $\text{Cu-N}$ ,  $\text{Cu-O}$  в основі поліедру змінюються в межах  $1.9456(18) \div 2.000(2)$  Å, а зв'язок  $\text{Cu-O}$  у вершині дорівнює  $2.283(2)$  Å. Координаційний поліедр атому  $\text{Cu2}$  – викривлена

квадратна піраміда, в якій Cu<sub>2</sub> координує 4 атоми нітрогену (N1, N2, N3, N4) двох молекул 1,10-фенантроліну та атом кисню (O13) карбоксилатної групи молекули лимонної кислоти. Атоми N2, N4 та O13 знаходяться в екваторіальному положенні, а атоми N1, N3 – в аксіальному. Довжини зв'язків Cu–N та Cu–O в аксіальному напрямку змінюються в інтервалі 1.987(2) ÷ 2.000(2) Å, а в екваторіальному – 2.026(2) ÷ 2.134(2) Å. Валентні кути O–Cu–O, O–Cu–N, N–Cu–N змінюються в інтервалі 80.72(9) ÷ 96.75 (10)° та 101.38(9) ÷ 141.63(9)° для аксіальних та екваторіальних орієнтацій відповідно (табл. 5.2).

Таблиця 5.2

### Вибрані довжини зв'язків (Å) та кути (град.) в структурі 27

Зв'язок	Å	Зв'язок	Å	Зв'язок	Å
Sn1—O3	1.9812 (17)	Cu1—O8i	2.283 (2)	Cu2—N4	2.134 (2)
Sn1—O4	2.1014 (19)	Cu1—N5	2.000 (2)	Cu2—N3	2.000 (2)
Sn1—O1	2.0604 (19)	Cu1—N6	1.991 (2)	Cu2—N1	1.987 (2)
Cu1—O10	1.9899 (18)	Cu2—O13	2.026 (2)	Cu2—N2	2.071 (3)
Cu1—O11	1.9456 (18)				
Кут	град	Кут	град	Кут	град
O3—Sn1—O4ii	92.62 (7)	O1—Sn1—O4ii	92.07 (8)	O13—Cu2—N4	116.93 (8)
O3ii—Sn1—O4	92.62 (7)	O10—Cu1—O8i	89.44 (7)	N3—Cu2—O13	91.71 (9)
O3—Sn1—O4	87.38 (7)	O10—Cu1—N5	97.77 (8)	N3—Cu2—N4	80.72 (9)
O3ii—Sn1—O1	97.20 (7)	O11—Cu1—O10	84.45 (7)	N3—Cu2—N2	96.75 (10)
O3—Sn1—O1	82.80 (7)	O11—Cu1—O8i	92.80 (8)	N1—Cu2—O13	91.39 (10)
O3—Sn1—O1ii	97.20 (7)	O11—Cu1—N6	94.75 (8)	N1—Cu2—N4	96.62 (9)
O1—Sn1—O4	87.93 (8)	N5—Cu1—O8i	95.89 (8)	N1—Cu2—N2	81.65 (11)
O1ii—Sn1—O4	92.07 (8)	N6—Cu1—O8i	91.01 (8)	N2—Cu2—N4	101.38 (9)
O1ii—Sn1—O4ii	87.93 (8)	N6—Cu1—N5	82.96 (9)	O13—Cu2—N2	141.63 (9)

(i) -x+1, -y+1, -z+1; (ii) -x, -y+2, -z+1.

В кристалі 27 паралельні до кристалографічної площини *ac* шари, що утворені катіонами, чергуються з шарами з аніонів та молекул води і пов'язані водневими зв'язками (рис. 5.11). Між молекулами 1,10-фенантроліну в катіонах спостерігаються слабкі π-π-стекинг взаємодії (C20...C15' (x, y, 1+z) 3.39 Å,

C15...C20' (x, y, 1+z) 3.39 Å, C39...C41' (1+x, y, z) 3.36 Å, C41...C39' (1+x, y, z) 3.36 Å, C42...C37' (1+x, y, z) 3.34 Å, C37...C42' (1+x, y, z) 3.34 Å).

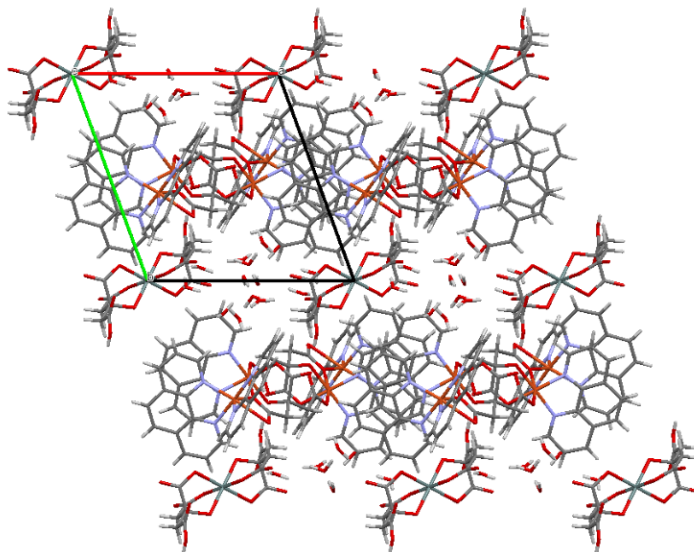


Рис. 5.11. Кристалічна будова в структури **27**

### Висновки до розділу 5

1. Вперше виділено в твердому стані комплекси стануму(IV) та 3d-металів з лимонною кислотою та 1,10-фенантроліном  $[M(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ),  $[\text{Cu}_4(\mu\text{-HCit})_2(\text{phen})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
2. Встановлено, що усі сполуки належать до катіон-аніонного типу з однаковим біс(цитрато)станатним аніоном  $[\text{Sn}(\text{HCit})_2]^{2-}$ , в якому координаційний поліедр стануму – викривлений октаедр, утворений трьома парами атомів кисню двох монопротонованих цитратних лігандів.
3. Координаційні поліедри Mn, Fe, Co, Ni, Zn в катіоні – октаедри, що формуються за рахунок координації трьох молекул 1,10-фенантроліну до 3d-металу через гетероциклічні атоми нітрогену. Будова катіону  $[\text{Cu}_4(\mu\text{-HCit})_2(\text{phen})_6]^{2+}$ , внаслідок особливості електронної будови купруму(II), відрізняється: в ній чотири атоми купруму об'єднані двома молекулами місткового цитратного ліганду, координаційне число купруму доповнюється до 5 за рахунок бідентатного зв'язування молекул 1,10-фенантроліну.



## РОЗДІЛ 6

### ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ОДЕРЖАНИХ СПОЛУК

Особливості складу (одночасна наявність декількох металів та лігандів) та будови (катион-аніонний та гетероядерний тип) одержаних координаційних сполук обумовлюють їхні різноманітні спектральні, термічні, і, відповідно, функціональні властивості. Сполучення в молекулах синтезованих комплексів біоактивних лігандів, есенціального германію та 3d-металів життя, які входять до складу багатьох ферментів, передбачає їх біологічну та фармакологічну активність, а наявність в більшості сполук функціональних груп, здатних до зв'язування, свідчить про потенційну можливість приймати участь в реакціях одержання полімерних матеріалів.

#### 6.1. Вплив різнометально-змішанолігандних цитратогерманатів на біосинтез і активність $\alpha$ -L-рамнозидаз різних видів

Ферменти  $\alpha$ -L-рамнозидази привертають особливу увагу дослідників, які створюють серцево-судинні, противірусні та імуотропні лікарські засоби на основі глікозидів флавоноїдів рослинного походження, а також використовуються в харчовій (сприяють вивільненню ароматичних сполук, які підсилюють аромат виноградних соків і вин) та хімічній промисловості (здешевлюють виробництво рамнози) [92-94]. Останнім часом активно досліджуються морські мікроорганізми, що є продуцентами ферментів, в тому числі  $\alpha$ -L-рамнозидази *Bacillus sp. 19* [95].

Досліджено вплив ряду синтезованих координаційних сполук  $[\text{Ni}(\text{bipy})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**10**),  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]_2[\{\text{Ge}(\text{HCit})_2\}(\text{HSO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**13**),  $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**18**) на біосинтез і активність позаклітинної  $\alpha$ -L-рамнозидази *Bacillus sp. 19*, що зпродуктована бактеріями, виділеними з Чорного моря, в порівнянні з раніше одержаними  $[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  [57],  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [58],  $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [70].

В результаті експерименту встановлено зменшення біосинтезу  $\alpha$ -L-рамнозидази в процесі культивування бактерій в присутності всіх використаних координаційних сполук. Найбільше пригнічення біосинтезу (на 72%) зафіксовано при додаванні сполуки  $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в концентрації 0,1%, при зниженні його концентрації до 0,01% інгібуючий ефект зменшувався до 44%. Подібне спостерігалось і при вивченні впливу сполук  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і **18**: 0,1%-ва їх концентрація в живильному середовищі більшою мірою пригнічувала біосинтез  $\alpha$ -L-рамнозидази, ніж 0,01%. Слід відзначити, що концентрація білка в контрольному середовищі в присутності координаційних сполук зростала в середньому на 25-35% в порівнянні з культуральною рідиною, тобто паралельно із зниженням біосинтезу  $\alpha$ -L-рамнозидази спостерігалось пригнічення росту культури в цілому.

Оскільки ефект зниження біосинтезу ферменту в присутності комплексів германію в середовищі його зростання може бути пов'язаний як з пригніченням синтезу ензиму, так і бути наслідком взаємодії з протеїновою молекулою, було проведено дослідження впливу координаційних сполук германію на каталітичну активність  $\alpha$ -L-рамнозидази *Bacillus sp. 19*. Показано, що істотне пригнічення каталітичної активності (від 10 до 32% в залежності від концентрації) спостерігалось в присутності комплексу **13**. Сполуки  $[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  і **10** збільшували активність на 5 і 20%, відповідно в концентрації 0,1 %. Вплив інших сполук не виходив за межі похибки експерименту.

Таким чином, вивчення впливу ряду координаційних сполук германію на біосинтез і активність  $\alpha$ -L-рамнозидази *Bacillus sp. 19* показало, що ці речовини не є перспективними, як індуктори біосинтезу ферменту. Визначене зниження ферментативної активності в процесі культивування штаму *Bacillus sp. 19* може бути наслідком впливу комплексів германію на процес синтезу протеїнів. Разом з тим, деякі з цих сполук можуть бути використані для підвищення активності  $\alpha$ -L-рамнозидази *Bacillus sp. 19* шляхом формування хімічних зв'язків з протеїновою молекулою. На особливу увагу заслуговує сполука  $[\text{Ni}(\text{bipy})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

(**10**), яка підвищувала активність ензиму на 20 % в концентрації 0,1 %. Даний ефект може бути викликаний утворенням міжмолекулярних водневих зв'язків між карбоксильними і карбонільними залишками біолігандів комплексів та залишками амінокислот ферменту, що призводить до конформаційних змін ензиму.

Відмінності в структурі комплексів пояснюють і відмінності в зазначених ефектах. Так, поряд з активацією, спостерігалось і інгібування  $\alpha$ -L-рамнозидази *Bacillus sp. 19* сполукою  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]_2[\{\text{Ge}(\text{HCit})_2\}(\text{HSO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**13**). У подальших дослідженнях цей інгібітор може бути використаний для з'ясування субстратної специфічності ферменту, природи функціональних груп, що складають активний центр, механізму дії ферментів, участі певних функціональних груп в підтримці специфічної конформації молекули ферменту.

В продовження цих досліджень було розширено ряд ензимів і вивчено вплив зазначених цитратогерманатів на активність  $\alpha$ -L-рамнозидаз *Cryptococcus albidus* 1001, *Eupenicillium erubescens* 248 і *Penicillium tardum* IMB F-100074 [96]. Встановлено, що цитратогерманати при різному часі експозиції та концентрації неоднаково впливають на активність досліджених  $\alpha$ -L-рамнозидаз. Так, після 30 хв інкубації  $\alpha$ -L-рамнозидазна активність *C. albidus* в порівнянні з контролем збільшувалася на 10-20 % при використанні сполук  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  і  $[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в концентрації 0,1 %, при цьому у 2 рази збільшувалася ензиматична активність при використанні сполуки **18**, а також в 10 разів при дії сполуки **10**. При зменшенні концентрації досліджених речовин до 0,01% активність ензимного препарату залишалася на рівні контролю, за винятком активації на 150 %  $\alpha$ -L-рамнозидази *C. albidus* у присутності комплексу **10**.

Дещо інша картина відмічена після 24 годин експозиції. Значний вплив спостерігався лише у випадку використання сполук **18** та **10** в концентрації 0,1% (підвищення на 200 та 1000 %, відповідно). При зменшенні концентрації до 0,01% спостерігали активність ензиму на рівні контролю в присутності усіх речовин, крім

сполуки **10**: в цьому випадку зберігався значний активуючий вплив на ензиматичну активність (на 280 %).

Сполука **10** виявилась ефективною і у випадку  $\alpha$ -L-рамнозидази *E. erubescens*: після 30 хв інкубації підвищувалась активність ензиму на 150% в концентрації 0,01 %. При цьому вища концентрація (0,1%) даної речовини сприяла збільшенню активності в 2,5 рази. Деяку активуючу дію на  $\alpha$ -L-рамнозидазу *E. erubescens* мала і сполука  $[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ : підвищення активності на 40 і 47% в концентраціях 0,01% і 0,1%, відповідно. В цілому можна відмітити, що в усіх випадках активація відбувалася швидко, протягом перших 30 хв інкубації, і майже не змінювалася протягом 24 год.

В результаті дослідження впливу комплексів на  $\alpha$ -L-рамнозидазу *P. tardum* (концентрація 0,01%, час експозиції 30 хв) встановлено, що всі сполуки, крім  $[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , сприяли підвищенню активності на 5-45%. При збільшенні концентрації речовин до 0,1% активність ензиму зростала на 10-20% для всіх сполук, окрім **10**. Даний комплекс підвищував активність  $\alpha$ -L-рамнозидази *P. tardum* на 275%. Подібна картина спостерігалася при збільшенні часу експозиції до 24 год. В концентрації 0,01% всі комплекси сприяли росту активності  $\alpha$ -L-рамнозидази *P. tardum* на 3-53%, яка незначно підвищувалась при збільшенні концентрації до 0,1%. Виняток – комплекс **10**, який збільшував активність ферменту в 5 разів.

Таким чином, жодна з досліджених комплексних сполук не проявляла інгібуючої дії на активність досліджених ферментів. Максимальний активуючий ефект відмічений у разі використання 0,1 % сполуки  $[\text{Ni}(\text{bipy})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**10**) для  $\alpha$ -L-рамнозидаз *C. albidus* (в 10 разів), *E. erubescens* (в 2,5 рази) та *P. tardum* (в 5 разів).

## 6.2. Протисудомна активність гомо- та гетерометалічних цитратогерманатів

Для оцінювання протисудомного ефекту цитратогерманатів  $(\text{HInc})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2]$  (**1**),  $(\text{HINH})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2]$  (**2**),  $[\text{Co}(\text{bipy})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**9**),

$[\text{Ni}(\text{bipy})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**10**),  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]_2[\{\text{Ge}(\text{HCit})_2\}(\text{HSO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**13**) використовували метод визначення мінімальних ефективних доз коразолу (пентилентетразолу). При внутрішньовенному введенні вказаного судомного агенту у експериментальних тварин індукуються клоніко-тонічні судоми (КТС) і тонічна екстензія (ТЕ). Зважаючи на те, що ці ефекти є оборотними та концентраційно-залежними, вміст речовини, що потрапляє в організм відображається коректно.

Комплекси германію у дозі 100 мг/кг, розчинені у твіновій емульсії, вводили перорально групам щурів (5 тварин у кожній групі). Еквівалентний об'єм твінової емульсії, яка не містила досліджувані сполуки, отримувала група контрольних тварин. Протисудомну активність речовин оцінювали за допомогою судомного агенту (коразолу), котрий вводили тваринам у вигляді 1%-ого водного розчину внутрішньовенно (у хвостову вену). Протисудомну дію визначали через 3 години після введення сполук, реєструючи мінімальні ефективні дози (МЕД) судомного агенту, які індукують клоніко-тонічні судоми (ДКТС) та тонічну екстензію (ДТЕ). Для розрахунку МЕД використовували формулу:

$$\text{МЕД (\%)} = \frac{V}{m} \times 10^4,$$

де МЕД – мінімальна ефективна доза коразолу, що викликає КТС чи ТЕ; V – об'єм розчину коразолу, мл; m – маса тварини, г.

Відповідно до отриманих даних, комплекси германію демонструють помірну протисудомну дію, відтермінуючи настання судом у експериментальних тварин протягом вищевказаного періоду часу. Як зображено на рис. 6.1, введення досліджуваних сполук за 3 год до внутрішньовенної інфузії коразолу виявляє протисудомну активність із середнім значенням ДКТС та ДТЕ – 190% та 184%, відповідно, що перевищує контрольні показники у 2 рази.

Найбільш перспективною в плані подальших досліджень виявилась сполука  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]_2[\{\text{Ge}(\text{HCit})_2\}(\text{HSO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**13**) - значенням ДКТС та ДТЕ – 210% та 192%.

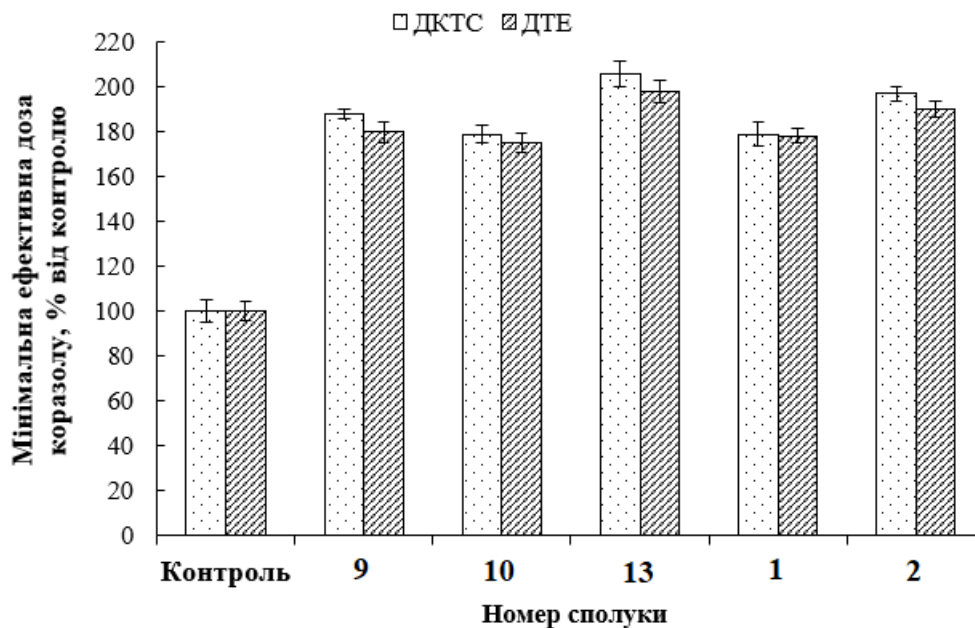


Рис. 6.1. Протисудомна активність цитратогерманатів через 3 години після перорального введення

### 6.3. Комплекси германію(IV) та 3d-металів з лимонною кислотою і 1,10-фенантроліном як модифікатори поліглікольмалеїнатфталату та його кополімерів

Кополімери ненасичених поліестери смол з вініловими мономерами і олігомерами є найпоширенішими з усіх термореактивних пластмас промислового виробництва. Це пояснюється низькою вартістю і доступністю основних компонентів, які використовують при їх виробництві. Введення модифікаторів на стадії синтезу поліглікольмалеїнатфталату (ПГМФ), який використовується найчастіше, дозволяє поліпшити, як якість напівфабрикату, так і кінцевого полімерного продукту: лаків, фарб, скла, вуглепластиків, шпаклівок тощо. Кополімеризація модифікованого ПГМФ (м-ПГМФ) з ненасиченими вініловими мономерами і олігомерами проводиться по радикальному механізму шляхом добавки органічного пероксиду і активатора - жирної солі або комплексу d-металу [97]. Найбільш ефективними активаторами є сполуки Co(II), Mn(III) і Fe(III) [97].

Раніше було показано [98-102], що введення відповідних іонів металів безпосередньо в молекулу ПГМФ у вигляді координаційних сполук з гідроксикарбоксилатогерманатними(станатними) аніонами є більш ефективним способом активації, ніж добавка низькомолекулярних продуктів. При цьому відсутність залишків розчинника і жирної солі забезпечує більшу чистоту полімерного продукту, кращу молекулярну структуру і фізико-механічні характеристики. Оскільки 1,10-фенантролін, що містить гетероароматичні фрагменти з сполученими кратними зв'язками, є ефективним вловлювача вільних радикалів та реакцій полімеризації [97, 103], була досліджена можливість отримання ненасичених олігоєфірних смол, модифікованих біметалічними комплексами  $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [70],  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [58],  $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**18**), визначено кінетичні характеристики процесів кополімеризації отриманих олігомерів з рядом олігоестеракрилатів (ОЕА) та фізико-механічні характеристики для найбільш ефективних з вивчених систем.

Встановлено, що м-ПГМФ, отримані при використанні 1,10-фенантроліну і зазначених комплексів, суттєво не відрізнялися між собою за глибиною поліконденсації і в'язкості, не спостерігалось випадання осаду, навіть після центрифугування. Забарвлення олігомерів була темно-червоного кольору. Загалом, як видно з табл. 6.1, у всіх випадках при використанні модифікаторів спостерігається помітне зниження кислотного числа отриманого олігомеру, що свідчить про більшу глибину поліконденсації.

В'язкість систем, отриманих в присутності комплексів германію(IV) на порядок нижче, в порівнянні з аналогічними олігомерами, які були отримані в присутності комплексів олова (IV) і кобальту (II) з лимонною кислотою в роботі [101].

Для отриманих м-ПГМФ розраховано значення початкової ефективної швидкості кополімеризації з олігоестеракрилатами (ОЕА): диетиленглікольдиметакрилатфталатом (МГФ-9), моноетиленгліколем (МЕГ) та

триетиленглікольдиметилметакрилатом (ТГМ-3) (табл. 6.2). Для порівняння також отримано ПГМФ без модифікатора та вивчена кінетика кополімеризації ПГМФ з використанням в якості активатора ферум(III) триацетилацетонату (ТАЖ) [97].

Таблиця 6.1

### Характеристики модифікованих ПГМФ

Модифікатор + олігомер*	В'язкість, $\eta$ , Па·с (20°C)	Кислотне число, КЧ, мгКОН/г
ПГМФ	15	190
phen + ПГМФ	46	100
[Fe(phen) <sub>3</sub> ][Ge(HCit) <sub>2</sub> ]·4H <sub>2</sub> O + ПГМФ	47	90
[Co(phen) <sub>3</sub> ][Ge(HCit) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O + ПГМФ	48	98
[Ni(phen) <sub>3</sub> ][Ge(HCit) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O + ПГМФ	45	94
[CuCl(phen) <sub>2</sub> ][Ge(HCit) <sub>2</sub> ]·6H <sub>2</sub> O + ПГМФ	50	30

\*Вміст модифікаторів в ПГМФ 0,25 моль/л. Температура поліконденсації 180°C

Таблиця 6.2

Початкова швидкість кополімеризації ( $W$ , моль·л<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>·10<sup>6</sup>) м-ПГМФ з ОЕА

м-ПГМФ ОЕА	W, 30 °C			W, 60 °C		
	МГФ-9	ТГМ-3	МЕГ	МГФ-9	ТГМ-3	МЕГ
-	0	0	0	11	355	690
ПГМФ	0	0	0	74	500	720
ТАЖ + ПГМФ	75	80	31	1125	600	469
phen + ПГМФ	74	33	784	573	1835	17200
[Fe(phen) <sub>3</sub> ][Ge(HCit) <sub>2</sub> ]·4H <sub>2</sub> O + ПГМФ	~0,1	40	~0,1	~0,1	2250	~0,1
[Co(phen) <sub>3</sub> ][Ge(HCit) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O + ПГМФ	0,68	190	333	25	9990	7300
[Ni(phen) <sub>3</sub> ][Ge(HCit) <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O + ПГМФ	~0,1	43	~0,1	~0,1	2310	~0,1
[CuCl(phen) <sub>2</sub> ][Ge(HCit) <sub>2</sub> ]·6H <sub>2</sub> O + ПГМФ	0	77	20	2700	253	150

Примітка: вміст олігоестеракрилату 50% мас.



Встановлено, що на відміну від стиролу, метилметакрилату і вінілацетату, обрані олігомери розчиняються в м-ПГМФ в будь-яких співвідношеннях. Як видно з табл. 6.2, швидкість полімеризації індивідуальних ОЕА корелює з масовим співвідношенням функціональних груп в молекулі. Така ж залежність спостерігається і при додаванні 50% розчину ОЕА в м-ПГМФ.

У присутності активатора ТАЖ швидкість кополімеризації ПГМФ збільшується у кілька разів. У порівнянні з ним м-ПГМФ, модифікований 1,10-фенантроліном, показав більш високу початкову швидкість кополімеризації з МEG (30°C і 60°C) і ТГМ-3 (60°C).

Швидкість кополімеризації м-ПГМФ, модифікованого комплексами, залежить від типу акрилату і температури. Так, всі комплекси не сприяють кополімеризації МГФ-9 при 30 С, а комплекси феруму і нікелю не впливають на швидкість МГФ-9 і МEG не залежно від температури.

Суттєвою перевагою вивчених модифікаторів є те, що їх можна використовувати при температурі 30°C, при якій кополімеризація з немодифікованим ПГМФ не проходить. При цьому комплекс  $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  суттєво прискорює кополімеризацію з ТГМ-3, а 1,10-фенантролін - з МEG. При 60°C всі комплекси, за винятком вищезазначених, досить добре прискорюють реакцію.

При порівнянні з раніше вивченими аквакомплексами  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2]$ ,  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2]$  [101] встановлено, що введення до складу комплексів 1,10-фенантроліну замість молекул води, дозволяє збільшити швидкість кополімеризації з ТГМ-3 в 4,5-5 разів. Крім того, заміна класичної системи ПГМФ-акрилат-ТАЖ на систему м-ПГМФ-акрилат дозволяє уникнути домішок низькомолекулярних речовин і підвищити чистоту полімерного продукту.

У деяких випадках (табл. 6.2) зафіксована феноменально низька ефективна швидкість кополімеризації  $\sim 0,1 \cdot 10^{-6}$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup>  $\cdot$  с<sup>-1</sup>. У той же час, для таких зразків спостерігали утворення твердого, міцного кополімеру. Це протиріччя пояснюється утворенням мікропухирців діаметром 0.05-0.1 мм, які спостерігали в мікроскопі

при дослідженні зрізу блочного кополімеру. Для інших систем утворення мікропухирців не зафіксовано. Причиною може бути локальне розкладання в неповному обсязі розчинних кристалів пероксиду бензоїлу з виділенням газоподібних продуктів.

Визначення густини, твердості і ударної в'язкості показало, що модифікація ПГМФ практично не впливає фізико-механічні характеристики отриманих кополімерів (для модифікованих систем показники були всього на 5-10% вище). Так, густина для модифікованих систем склала 1,16-1,18 г/см<sup>3</sup> (немодифіковані – 1,13 г/см<sup>3</sup>), твердість 17-18 Н·м (немодифіковані – 16 Н·м), а ударна в'язкість 13 кДж/м<sup>2</sup> (немодифіковані – 12 кДж/м<sup>2</sup>).

Таким чином, заміна координаційного оточення 3d-металу (заміщення води в аквакомплексах на 1,10-фенантролін) позитивно впливає на ефективність комплексів в якості модифікаторів полімерних матеріалів: кополімеризація м-ПГМФ з ОЕА проходить не тільки з більшою швидкістю, а й при температурі 30<sup>0</sup>С без використання спеціальних активуючих добавок. Це може бути особливо важливо в разі виготовлення великогабаритних виробів (яхти, басейни), при будівництві доріг, гребель, мостів. Промислове застосування вивчених модифікаторів не вимагає істотної зміни існуючих технологій і може бути реалізовано добавкою сухого активатора або його розчину в реакційну суміш перед початком поліконденсації.

### Висновки до розділу 6

1. Вивчення впливу цитратогерманатів 3d-металів з 1,10-фенантроліном і 2,2'-біпіридином на біосинтез і активність  $\alpha$ -L-рамнозидаз різних видів показало, що усі сполуки в різній мірі підвищують активність ферментів, найбільше – біметалічний комплекс Ge(IV)–Ni(II) з лимонною кислотою і 2,2'-біпіридином:  $\alpha$ -L-рамнозидази *Bacillus sp. 19* (на 20%), *C. albidus* (в 10 разів), *E. erubescens* (в 2,5 рази) та *P. tardum* (в 5 разів). При цьому всі досліджені сполуки мають інгібуючу

дію на біосинтез  $\alpha$ -L-рамнозидази *Bacillus sp. 19*, що зпродуктована бактеріями, виділеними з Чорного моря.

2. Встановлено, що цитратогерманати демонструють помірну протисудомну дію, відтермінуючи настання судом у експериментальних тварин, найбільш перспективною в плані подальших досліджень виявилась сполука Ge(IV) – Fe(II) з лимонною кислотою і 2,2'-біпіридином.

3. Показано, що модифікація поліглікольмалеїнатфталату комплексами Ge(IV) – Fe(II) (Co(II), Ni(II), Cu(II)) з лимонною кислотою і 1,10-фенантроліном призводить до зростання глибини поліконденсації, а також дозволяє проводити його кополімеризацію з диетиленглікольдиметакрилатфталатом, моноетиленгліколем та триетиленглікольдиметилметакрилатом з високою швидкістю і при температурі 30<sup>0</sup>C без використання спеціальних активуючих добавок.

## ВИСНОВКИ

В роботі проведено синтез, встановлено будову та спектральні характеристики 27 гомо- та гетерометалічних цитратогерманатів(станатів), визначено фактори, що впливають на формування різних типів їх молекулярної й кристалічної структури та функціональних властивостей.

1. Розроблено новий підхід до синтезу різних типів координаційних супрамолекулярних структур, що кристалізуються в системах  $\text{GeO}_2$  – лимонна кислота – нітрогенвмісні 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).

2. Створено оптимальні методи, вперше одержано 27 нових координаційних сполук, серед яких супрамолекулярні солі з цитратогерманатними аніонами та протонованими нітрогенвмісними 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.

3. Доведено здатність існуючої у розчині цитратогерманатної кислоти утворювати супрамолекулярні солі з протонованими нітрогенвмісними органічними молекулами: ізонікотинова кислота та бензімідазол – по нітрогену гетероциклу, гідразиди ізонікотинової та піколінової кислот – по нітрогену  $\text{NH}_2$ -групи, 2-(4-піридилметил)гідразид ізонікотинової кислоти – один по нітрогену гетероциклу, другий – нітрогену азометинової групи. Їх структура відноситься до катіон-аніонного типу з розгалуженою системою водневих зв'язків і різною упаковкою кристалів.

4. 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 Ni(II), Zn незалежно від аніону вихідної солі і 2,2'-біпіридин/1,10-фенантролін склад і будова комплексів, що утворюються не змінюється:  $[\text{Ni}(\text{bipy})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**10**),  $[\text{Zn}(\text{bipy})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**11**),  $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**18**),  $[\text{Zn}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**19**);

- суттєва різниця простежується на прикладі комплексів:  $[\text{Mn}(\text{bipy})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**7**),  $[\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})(\text{bipy})_2\}_2\text{Ge}(\mu\text{-Cit})_2] \cdot \text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**8**) (вихідні  $\text{MnCl}_2$  і  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  відповідно) та  $[\text{Mn}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**14**) (вихідні  $\text{MnCl}_2$  та  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ),  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{Cit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**15**) (вихідний  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ); сполуки **7**, **14** та **15** катіон-аніонного типу з різним складом катіонів, а **8** – гетерометалічного типу;

- особливістю комплексів  $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]_2[\{\text{Ge}(\text{HCit})_2\}(\text{HSO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**13**),  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2(\text{NO}_3)_2]$  (**16**) є присутність в складі цитрато-германатного аніону  $\text{HSO}_4^-$  і  $\text{NO}_3^-$ , які додатково компенсують заряд катіону. В ряду **13**, **16**,  $[\text{Co}(\text{bipy})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**9**)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{Cit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**17**) змінюється координувана форма цитратного аніона. Комплекс **17** на відмінну від інших є гетерометалічним.

5. Виявлено особливість Cu(II), як комплексоутворювача, що пов'язана з її електронною будовою ( $d^9$ ) і здатністю утворювати комплекси з координаційним числом 6 і 5. Комплекси  $[\{\text{Cu}(\text{bipy})_2\}_2\text{Ge}(\mu\text{-Cit})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (**12**),

$[\{\text{Cu}(\text{phen})_2\}_2\text{Ge}(\mu\text{-Cit})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (**21**) є гетерометалічними триядерними, в яких повністю депротонований цитратний аніон виконує місткову функцію з різними координаційними поліедрами – Cu(II) октаедричним і тригонально-біпірамідальним в **12**, **21**, відповідно, а  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})_2]_2[\{\text{Ge}(\text{HCit})_2\}(\text{NO}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**20**) відноситься до катіон-аніонного типу з монопротонованою формою цитратного ліганда з  $\text{KЧ}(\text{Cu})=5$ .

6. Встановлено, що заміна гетероциклічного аміна на гідрозид ізонікотинової кислоти у випадку гетерометалічного комплексу  $\{[\text{Cu}_2\text{Ge}(\mu\text{-Cit})_2(\mu\text{-INH})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$  **(6)** призводить до утворення координаційного полімера, в якому цитрат у повністю депротонованій формі  $\text{Cit}^{4-}$  є містковим між германієм та купрумом, а гідрозид – містково зв’язує двома атомами 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.

7. Визначено, що всі одержані комплекси  $[\text{M}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{HCit})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ),  $[\text{Cu}_4(\mu\text{-HCit})_2(\text{phen})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  є катіон-аніонними з біс(цитрато)станатним аніоном, в якому координаційний поліедр стануму – викривлений октаедр, утворений трьома парами атомів оксигену двох монопротонованих цитратних лігандів, подібний до існуючих в германатних комплексах **7, 9-11, 14, 16, 18-20**.

8. Підтверджена гіпотеза, що особливості складу, структури одержаних координаційних супрамолекулярних сполук різнолігандно-гетерометалічного типу цитратогерманатів є перспективними в плані широких можливостей їх використання в різних галузях науки, техніки і медицини, про що свідчить різноманітність виявлених для них функціональних властивостей.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Afanasenko E.V. *Design and synthesis of new homo- and heterometal coordination compounds of germanium(IV) for preparation of low toxic drugs with a wide therapeutic action*. Вісник ОНУ. Хімія. 2015. Vol. 20, N 4. P. 6-17. <http://dspace.onu.edu.ua:8080/handle/123456789/8412>.
2. Лук'янчук В.Д., Сейфулліна І.Й., Літвиненко Д.Ф., Марцинко О.Е. *Фармакологічні властивості органічних і координаційних сполук германію – сучасні уявлення*. Фармакологія та лікарська токсикологія. 2016. № 1(47). – С. 3-13. [http://nbuv.gov.ua/UJRN/flt\\_2016\\_1\\_2](http://nbuv.gov.ua/UJRN/flt_2016_1_2).
3. Марцинко О.Е., Сейфулліна І.Й. *Дизайн і синтез молекулярних комплексів та комплексонатів германію(IV) з широким спектром фармакологічної дії*. Одеса. «ОНУ». 2018. С. 144.
4. Сейфулліна І.І., Марцинко Е.Э. *Координационные соединения германия(IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот*. Одесса. «ОНУ», 2015. С. 148. [http://fs.onu.edu.ua/clients/client11/web11/pdf/Sey\\_Marc.pdf](http://fs.onu.edu.ua/clients/client11/web11/pdf/Sey_Marc.pdf)
5. Песарогло А.Г. *Разнолигандные и разнометалльные комплексы германия (IV) с гидроксокарбоновыми кислотами. Синтез, строение и свойства*. Дис. канд. хим. наук : 02.00.01. Одесса. 2010. 199 с.
6. Чебаненко Е.А. *Синтез, строение, свойства продуктов комплексообразования тетрахлоридов германия и олова с лимонной, винной и ксиларовой кислотами*. Дис. канд. хим. наук. 02.00.01. Одесса. 2013. 191 с.
7. Марцинко Е.Э. *Координационная и супрамолекулярная химия комплексных анионов германия(IV), олова(IV) с комплексонами и гидроксикарбоновыми кислотами*. Дис. докт. хим. наук. 02.00.01. Киев. 2014. 399 с.
8. Смирнов В.А. *Пищевые кислоты (лимонная, молочная, винная)*. М.: Легкая и пищевая пром-сть. 1983. 264 с.
9. Кулев Д.Х. *Биосинтез и выделение лимонной кислоты и амилолитических ферментов*. Видавництво: ДеЛи. 2008. 128 с.

10. Kirimura K., Yoshioka I. *Citric acid*. In *Comprehensive Biotechnology*. 2019. Elsevier. P. 158-165. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64046-8.00157-9>
11. Кучеренко М.Є., Бабенюк Ю.Д., Васильєв О.М. та ін. *Біохімія*. Київ: ВГЦ „Київський університет”. 2002. 480 с.
12. Bandzerewicz A., Kolakowska A., Gadomska-Gajadhur A. *Biological role of citric acid and its derivatives and their applications in medicine*. 9th Eyes Monograph. Chapter: 6.1. P. 29-34.
13. Nangare S., Visput Y., Tade R., Dugam S., Patil P. *Pharmaceutical applications of citric acid*. *Future J. Pharm. Sci.* 2021. Vol. 7, N 54. P. 1-23. <https://doi.org/10.1186/s43094-021-00203-9>
14. Fan Gu, Yu Zhang, Qiang Tang, Cong Lu, Ting Zhou. *Remediation of Zn(II)- and Cu(II)-contaminated soil using citric acid and citric acid-containing wastewater*. *Int. J. Civ. Eng.* 2018. Vol. 16, N . P. 1607-1619. <https://doi.org/10.1007/s40999-018-0300-5>
15. Glusker J.P., Minkin J.A, Patterson A.L. *X-ray crystal analysis of the substrates of aconitase. IX. A refinement of the structure of anhydrous citric acid*. *Acta Crystallogr.* 1969. V. 25, N 6. P. 1066-1072. <https://doi.org/10.1107/s0567740869003542>.
16. King M.D., Davis E.A., Smith T.M., Korter T.M. *Importance of accurate spectral simulations for the analysis of terahertz spectra: citric acid anhydrate and monohydrate*. *J. Phys. Chem.* 2011. V. 115, N 40. P. 11039–11044. <https://doi.org/10.1021/jp204750v>.
17. Zhang G., Yand G. *Versatile framework solids constructed from divalent transition metals and citric acids: Syntheses, crystal structures, and thermal behaviors*. *Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 6, N 2. P. 375-381. <https://doi.org/10.1021/cg0503245>.
18. Zhao-Hui Z., Yuan-Fu D., Hui-Lin W. *Structural diversities of Cobalt (II) coordination polymers with citric acid*. *Am. Chem. Soc.* 2006. Vol. 6, N 2. P. 375-381. <https://doi.org/10.1021/cg0496282>.
19. Айсувакова О.П., Безрядин С.Г., Чевела В.В., Иванова В.Ю. *Изучение образования цитратов циркония(IV) в водных растворах*. Интернет-конференции “Бутлеровские чтения”. Казань. 2017. Т. 50, № 6. <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/17-50-6-104>



20. Безрядин С.Г., Чевела В.В., Айсувакова О.П., Иванова В.Ю. *Цитраты титана(IV) в водно-хлоридных растворах*. XX Всероссийская конференция “Структура и динамика молекулярных систем”. Яльчик. 2013. 59-66 с.
21. Иванова В.Ю., Чавела В.В., Сальников Ю.И. *Тартратные и цитратные комплексы галлия(III) в водных растворах*. Структура и динамика молекулярных систем. 2003. В. X., Ч. 3. С. 134-136.
22. Adelia J., Tunega D., Haberhauer G., Gerzabek M. *A density-functional investigation of aluminium (III)-citrate complexes*. Phys. Chem. 2001. Vol. 3. P. 1979-1985. <https://doi.org/10.1039/B008987G>.
23. Ivanova V.Yu., Chevela V.V., Bezryadin S.G. *Complex formation of indium(III) with citric acid in aqueous solution*. Russ. Chem. Bull. 2015. Vol. 64, N 8. P. 1842-1849.
24. Зеленина Т.Е., Зеленин О.Ю. *Комплексообразование лимонной и винной кислот с ионами натрия и калия в водном растворе*. Коорд. химия. 2005. Vol. 31, N4. С. 253-261.
25. Moriwaki K., Satoh K., Takada M., Ishino Y., Ohno T. *Amination and amidation of aryl iodides catalyzed by copper(I)-phenanthroline complexes*. Tetrahedron Lett. 2005. Vol. 46, N 44. P. 7559- 7562. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2005.08.146>
26. Polyanskaya T.M., Drozdova M.K., Volkov V.V. *Low-temperature x-ray diffraction study of  $[Cu^{II}(1,10-C_{12}H_8N_2)_3]^{2+}\{Co^{III}[\eta^5-(3)-1,2-C_2B_9H_{11}]_2\}^{2-} CH_3CN$* . J. Struct. Chem. 2010. Vol. 51, N 6. P. 1139-1144. <https://doi.org/10.1007/s10947-010-0173-1>
27. Oh M.-J., Lee Y.-M., Lee S.J., Kang S.K., Choi S.-N. *Tris(1,10-phenanthroline)copper(II) di-*l*-iodo-bis(diiodomercurate) dimethyl sulfoxide monohydrate*. Acta Cryst. 2006. C62. P. m51-m53. <https://doi.org/10.1107/S0108270105043088>
28. Chen J., Chai W., Song L., Yang Y., Niu F. *A double salt of iodobismuthate: cis-aquaiodidobis(1,10-phenanthroline)cobalt(II) tris(1,10-phenanthroline)cobalt(II) trans-hexa-*l*2-iodido-hexaiodidotribismuthate(III)*. Acta Cryst. 2011. E67. P. m1284-m1285. <https://doi.org/10.1107/S1600536811033460>

29. Zhong H., Duan S.-H., Hong Y.-P. *Retraction of articles by H. Zhong et al.* Acta Cryst. 2010. Vol. 66, N 1. P. e11-e12. <https://doi.org/10.1107/S1600536809049964>
30. Yang W., Tian T., Wu H.-Y., Pan Q.-J., Dang S., Sun Z.-M. *Syntheses and Structures of a Series of Uranyl Phosphonates and Sulfonates: An Insight into Their Correlations and Discrepancies.* Inorg. Chem. 2013. Vol. 52, N 5. P. 2736–2743. <https://doi.org/10.1021/ic302847g>
31. Hadadzadeh H., Mansouri G., Rezvani A.R., Khavasi H.R. *A Novel 1:1 Co-Crystal of Bis(1,10-Phenanthroline)(1,10-Phenanthroline-5,6-Dione)Nickel(II) Hexafluorophosphate and Tris(1,10-Phenanthroline)Nickel(II) Hexafluorophosphate Complexes, [Ni(phen)<sub>2</sub>(phen-dione)][Ni(phen)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>4</sub>.* J Chem Crystallogr. 2012. Vol. 42, N 5. P. 486-493. <https://doi.org/10.1007/s10870-011-9992-y>
32. Hung-Low F., Renz A., Klausmeyer K. *X-ray Crystal Structures of Discrete and Polymeric Silver Based Molecules Containing 4, '0-Dimethyl-2,2'-Bipyridine and 2,2'-Bipyridine.* J Chem Crystallogr. 2009. Vol. 39, N 6. P. 438-444. <https://doi.org/10.1007/s10870-008-9499-3>
33. Dianov E.B., Pervova I.G., Dvoskin E.A., Slepukhin P.A. *Synthesis and Structure of Zinc(II) Complexes with 2,2'-Bipyridine.* Russ. J. Gen. Chem. 2018. Vol. 88, N 4. P. 843-845. <https://doi.org/10.1134/S1070363218040357>
34. Kaloyanov N., Neykov M., Wesselinova D., Dimitrov G. *Synthesis and biological activity of novel heavy metal complexes of 5-amino-1, 10-phenanthroline and 1,10-phenanthroline.* Cent. Eur. J. Chem. 2012. Vol.10, N 4. P. 1034-1041. <https://doi.org/10.2478/s11532-012-0046-x>
35. Piotrowska-Kirschling A., Drzeżdżon J., Kloska A., Wyrzykowski D., Chmurzyński L., Jacewicz D.. *Antioxidant and Cytoprotective Activity of Oxydiacetate Complexes of Cobalt(II) and Nickel(II) with 1,10-Phenanthroline and 2,2'-Bipyridine.* Biol. Trace Elem .Res. 2018. Vol. 185. P. 244-251. <https://doi.org/10.1007/s12011-018-1243-z>
36. Khorasani-Motlagh M., Noroozifar M., Mirkazehi-Rigi S. *Fluorescence and DNA-binding properties of neodymium(III) and praseodymium(III) complexes containing 1,10-*

- phenanthroline*. Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2011. Vol. 79, N 5. P. 978–84. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.04.009>.
37. Hussain A., Gadadhar S., Goswami T.K. *Photo-induced DNA cleavage activity and remarkable photocytotoxicity of lanthanide(III) complexes of a polypyridyl ligand*. J. Chem. Soc. Dalton. 2012. Vol. 41. P. 885–95. <https://doi.org/10.1039/c1dt11400j>.
38. Carballo R., Castineiras A., Balboa S., Covelo B., Niclos J. *Solid state coordination chemistry of copper(II)/ $\alpha$ -hydroxycarboxylato/2,2-bipyridine systems*. Polyhedron. 2002. Vol. 21. P. 2811-2818. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(02\)01289-5](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(02)01289-5)
39. Balbo S., Carballo R., Castiñeiras A., Gonzalez-Perez J.M., Niclos-Gutierrez J. *Mononuclear, dinuclear and hydroxo-bridged tetranuclear complexes from reactions of Cu<sup>II</sup> ions, mandelic acid and diimine ligands*. Polyhedron. 2008. Vol. 27, N 13. P. 2921-2930. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.06.028>
40. Carballo R., Covelo B., Vazquez-Lopez E.M., Garcia-Martinez E., Castineiras A., Niclos J. *Mixed-Ligand Complexes of Zinc(II) with  $\alpha$ -Hydroxycarboxylates and Aromatic N-N Donor Ligands: Synthesis, Crystal Structures and Effect of Weak Interactions on their Crystal Packing*. Z. Anorg. Allg. Chem. 2005. Vol. 631. P. 785-792. <https://doi.org/10.1002/zaac.200400444>
41. Zhang R.-H., Xia W.-S., Wang H.-X., Zhou Z.-H. *Metal-organic frameworks constructed from monomeric, dimeric and trimeric phenanthroline citrate zinc building units*. Inorg. Chem. Commun. 2009. Vol. 12, N 6. P. 583-587. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2009.04.028>
42. Chen D., Wangb Y., Lin Z., Huang F. *The pH-dependent binding of zinc citrate to bipy/phen (bipy = 2,2-bipyridine, phen = 1,10-phenanthroline)*. J. Mol. Struct. 2010. Vol. 966, N 1-3. P. 59-63. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.12.007>
43. Zhou X.-W., Du J.-J., Xiao S.-Z., Ye D., Dong W.-W. *Solid and solution study of tetranuclear zinc citrates with N-donor chelates*. Coord. Chem. 2014. Vol. 67, N 14. P. 2470-2478. <https://doi.org/10.1080/00958972.2014.944174>.

44. Mukhopadhyay U., Berna I. *Self-assembled Dodecameric Water Cluster Stabilized by a Citrate-Bridged Copper(II) Compound*. Cryst. Growth. Des. 2006. Vol. 66 N 2. P. 363-365. <https://doi.org/10.1021/cg050537u>.
45. Yadav G., Gangula S. *Structure activity relationship (SAR) study of benzimidazole scaffold for different biological activities: A mini-review*. Eur. J. Med. Chem. 2015. Vol. 97, N 5. P. 419-443. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.11.053>.
46. Wang M., Han X., Zhou Z. *New substituted benzimidazole derivatives: a patent review*. Expert Opin. Ther. Pat. 2015. Vol. 25, N 5. P. 595-612. <https://doi.org/10.1517/13543776.2015.1015987>.
47. *Isoniazid*. The International Encyclopedia of Adverse Drug Reactions and Interactions. 2016. P. 341-350 <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53717-1.00925-2>
48. Freitas M., António J., Ziolli R., Yoshida M., Rey N., Diniz R. *Synthesis and structural characterization of a zinc(II) complex of the mycobactericidal drug isoniazid – Toxicity against Artemia salina*. Polyhedron. 2011. Vol. 30, N 11. P. 1922-1926. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.04.027>.
49. Акишина Е.А., Казак Д.В., Дикусар Е. А. *Синтез функционально замещенных сложных эфиров никотиновой и изоникотиновой кислот*. Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. 2020. Vol. 56, N 3. P. 301-310. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-3-301-310>.
50. Duque G., Vidal C., Li W., Saedi A.A., Khalil M., Lim C.K., Myers D.E., Guillemain G.J. *Picolinic acid, a catabolite of tryptophan, has an anabolic effect on bone in vivo*. J. Biomed. Mater. Res. 2020. Vol. 35, N 11. P. 2275-2288. <https://doi.org/10.1002/jbmr.4125>.
51. Zareef M., Iqbal R., Zaidi J. H., Qadeer G., Wong W.-Y., Akhtar H. *Crystal structure of picolinic acid hydrazide, C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O*. Z. Krist.-New Cryst. St. 2006. Vol. 221. P. 307-308. <https://doi.org/10.1524/ncrs.2006.0086>.
52. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х. *Синтез, структура и перспективы применения новых координационных соединений германия (IV) с гидроксокарбоновыми кислотами*. Укр. хім. журнал. 2009. Т. 75, № 1. С. 3-9.

53. Seifullina I.I., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Martsinko E.E., Sergienko V.S. *Bis(citrato)germanate Complexes with Organic Cations: Crystal Structure of (HNic)<sub>2</sub>[Ge(HCit)<sub>2</sub>]·3H<sub>2</sub>O*. Russ. J. Inorg. Chem. 2006. Vol. 51, N 12. P. 1892–1899. <https://doi.org/10.1134/s0036023606120096>
54. Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E., Sergienko V.S., Chebanenko E.A. *Products of Reaction between Bis(citrate)hydroxogermanic Acid and Organic Molecules. Molecular and Crystal Structure of (HNad)<sub>2</sub>[Ge(HCit)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O*. Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60, N 1. P. 33–37. <https://doi.org/10.1134/S0036023615010143>
55. Seifullina I.I., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Martsinko E.E., Sergienko V.S. *Synthesis, Properties, and Crystal Structure of Diphenylguanidinium Bis(citrato)germanate Hydrate (HDphg)<sub>2</sub>[Ge(HCit)<sub>2</sub>]·1.08H<sub>2</sub>O*. Russ. J. Inorg. Chem. 2007. Vol. 52, N 4. P. 494–499. <https://doi.org/10.1134/S0036023607040055>
56. Seiler O., Burschka C., Schwahn D., Tacke R. *Behavior of Tri(n-butyl)ammonium Bis[citrato(3)-O<sup>1</sup>,O<sup>3</sup>,O<sup>6</sup>]silicate in Aqueous Solution: Analysis of a Sol-Gel Process by Small-Angle Neutron Scattering*. Inorg. Chem. 2005. Vol. 44, N 7. P. 2318–2325. <https://doi.org/10.1021/ic048748w>
57. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Pirozhok O., Dyakonenko V., Shishkina S. *Synthesis and structural characteristics of bis(citrate)germanates(IV) (Hbipy)<sub>2</sub>[Ge(HCit)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O and [CuCl(bipy)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Ge(HCit)<sub>2</sub>]·8H<sub>2</sub>O*. Chem. J. Mold. 2016. Vol. 11, N 2. P. 52–57. [https://doi.org/10.19261/cjm.2016.11\(2\).11](https://doi.org/10.19261/cjm.2016.11(2).11)
58. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Чебаненко Е.А., Пирожок О.В., Дьяконенко В.В., Шишкина С.В. *Синтез и структура бис(цитрато)германатов различного типа: (Hphen)<sub>2</sub>[Ge(HCit)<sub>2</sub>]·3H<sub>2</sub>O, [CuCl(phen)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Ge(HCit)<sub>2</sub>]·6H<sub>2</sub>O, где H<sub>4</sub>Cit – лимонная кислота, phen – 1,10-фенантролин*. Журн. Структ. Химии. 2017. Т. 58, № 3. С. 577–583. <https://doi.org/10.15372/JSC20170314>
59. Пирожок О.В. *Синтез, структура та властивості продуктів комплексоутворення в системах GeO<sub>2</sub>–лимонна кислота–1,10- фенантролін(2,2-біпіридин) – та/або сіль 3d-металу*. Диплом магістра. ОНУ. 2017. 57 с.

60. Seifullina I.I., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A., Martsinko E.E., Sergienko V.S., Churakov A.V. *Bis(citrato)hydroxogermanic(IV) acid dimer  $[H_5O_2][Ge(H_2Cit)(H_{2.5}Cit)(OH)]_2 \cdot 2CH_3COOH \cdot 2H_2O$ : synthesis, properties, and crystal and molecular structure*. Russ. J. Inorg. Chem. 2011. Vol. 56, N 12. P. 1886–1893. <https://doi.org/10.1134/S0036023612070108>
61. Tacke R., Heermann J., Puim M. *Zwitterionic bic[citrate(2-)- $O^3, O^4$ ] (morpholinomethyl) germanate hydrate and its silicon analogue: syntheses and crystal structure analyses*. Organometal. 1997. Vol. 16, N 26. P. 5648-5652. <https://doi.org/10.1021/om970655h>
62. Willey G.R., Somasunderam U., Aris D.R., Errington W. *Ge(IV)–citrate complex formation: synthesis and structural characterisation of  $GeCl_4(bipy)$  and  $GeCl(bipy)(Hcit)$  (bipy-2,2-bipyridine,  $H_4cit$ -citric acid)*. Inorgan. Chim. Acta. 2001. Vol. 315, N 2. P. 191–195. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(01\)00358-9](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(01)00358-9)
63. Bichara L.C., Bimbi M.V., Gervasi C.A. *Evidences of the formation of a tin(IV) complex in citric–citrate buffer solution: A study based on voltammetric, FTIR and ab initio calculations*. J. Molec. Struct. 2012. Vol. 1008, N 25. P. 95-101. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.11.032>.
64. Pesaroglo A.G., Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V.S. *The coordination polymer triaquabarium- $\mu$ -bis(citrato)germanate trihydrate: synthesis, properties, molecular and crystal structure of  $\{[Ge(m-HCit)_2Ba(H_2O)_3] \cdot 3H_2O\}_n$* . Russ. J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 55, N 9. P. 1366–1372. <https://doi.org/10.1134/S0036023610090068>.
65. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Pesaroglo A.G., Seifullina I.I., Churakov A.V., Sergienko V.S. *Bis(citrato)germanates of Bivalent 3d Metals (Fe, Co, Ni, Cu, Zn): Crystal and Molecular Structure of  $[Fe(H_2O)_6][Ge(HCit)_2] \cdot 4H_2O$* . Russ. J. Inorg. Chem. 2011. Vol. 56, N 8. P. 1243–1249. <https://doi.org/10.1134/S0036023611080171>.
66. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. *The Conditions of Formation of Heterometallic Complexes in the  $GeCl_4$  ( $SnCl_4$ )–Citric Acid– $M(CH_3COO)_2$ – $H_2O$  Systems. The Crystal and Molecular*

*Structures of  $[M(H_2O)_6][Ge(HCit)_2] \cdot 4H_2O$  ( $M = Mg, Mn, Co, Cu, Zn$ ) and  $[M(H_2O)_6][Sn(HCit)_2] \cdot 4H_2O$  ( $M = Mg, Co, Ni$ ).* Russ. J. Inorg. Chem. 2013. Vol. 58. P. 515–522. <https://doi.org/10.1134/S003602361305015X>.

67. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A., Ilyukhin A.B., Seifullina I.I., Sergienko V.S. *Ammonium and potassium citratogermanates(IV): synthesis, chemical compositions, and structures. The crystal structures of  $(NH_4)[Ge(OH)(H_2Cit)_2] \cdot H_2O$  and  $K_4[Ge(HCit)_2(H_2Cit)] \cdot 3H_2O$ .* Russ. J. Coord. Chem. 2013. Vol. 39, N 9. P. 629–635. <https://doi.org/10.1134/S1070328413090054>.

68. Sergienko V.S., Martsinko E.E., Seifullina I.I., Churakov A.V., Chebanenko E.A. *Synthesis and the Crystal and Molecular Structure of the Silver(I)–Germanium(IV) Polymeric Complex with Citrate Anions  $\{[Ag_2Ge(HCit)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ .* Crystallogr. Rep. 2016. Vol. 61. N. 2. P. 203–208. <https://doi.org/10.1134/S106377451602019X>

69. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Чебаненко Е.А., Песарогло А.Г. *Состав, структура и фармакологическая активность гетерометаллических бис(цитрато)германатных(станнатных) комплексов.* Вісник ОНУ. Хімія. 2020. Т.25. №2 (74). С. 6-21. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.2\(74\).204379](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.2(74).204379)

70. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Чебаненко Е.А., Пирожок О.В., Дьяконенко В.В., Шишкина С.В. *Синтез, термическая устойчивость, структура бис(цитрато)германатов:*  $[Co(Phen)_3][Ge(HCit)_2] \cdot 2H_2O$ ,  $[Fe(Phen)_3][Ge(HCit)_2] \cdot 4H_2O$  ( $H_4Cit$  = лимонная кислота,  $Phen$  = 1,10-фенантролин). Коорд. химия. 2017. Vol. 43, N 8. P. 476-481. <https://doi.org/10.1134/S1070328417080061>

71. Накамото К. *ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений.* М.: Мир, 1991. С. 258.

72. Bellamy L.J. *The Infra-red spectra of complex molecules.* London: Chapman and Hall, 1975. P. 433. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>.

73. Тарасевич Б.Н. *ИК спектры основных классов органических соединений.* М: Изд. МГУ, 2012. С. 54.

74. Джармалиева Г.И., Помогайло А.Д. Макромолекулярные карбоксилаты металлов. *Успехи химии*. 2008. Т.77. № 3. С. 270-315. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003682>
75. Ливер Э. *Электронная спектроскопия неорганических соединений*. М. : Мир, 1987. Т. 2. С. 443.
76. Sheldrick G.M. *Crystal structure refinement with SHELXL*. *Acta Cryst. C*. 2015. Vol. 71. P. 3-8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
77. Sheldrick G.M. *SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination*. *Acta Cryst. A*. 2015. Vol. 71. P. 3-8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
78. Spackman P.R., Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K., Grimwood D.J., Jayatilaka D., Spackman M.A. *CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals*. *J. Appl. Cryst.* 2021. Vol. 54. P. 1006–1011. <https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>
79. Григорьев А.П., Федотова О.Я. *Лабораторный практикум по технологии пластических масс*. М.: Высшая школа, 1977. С. 264.
80. Цурпал И. А., Барабан Н. П., Швайко В. М. *Сопротивление материалов: Лаб. работы*. К.: Высшая школа, 1988. С. 245.
81. Zefirov N.S., Palyulin V.A., Dashevskaya E.E. *Stereochemical studies. XXXIV. Quantitative description of ring puckering via torsional angles. The case of six-membered rings*. *J. Phys. Org. Chem.* 1990. N 3. P. 147–154. <https://doi.org/10.1002/poc.610030304>
82. Гусев А.Н., Топилова З.М., Мешкова С.Б., Шульгин В.Ф. *Синтез и люминесцентные свойства комплексов цинка с азометиновыми производными 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазолов*. *Укр. хим. журн.* 2011. Т. 77. № 9. P. 7-10.
83. Пірожок 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'-біпіридином*. *Вопр. хімії і хім.*



технології. 2019. N 6. P. 164-169. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-127-6-164-169>.

84. Марцинко Е.Є., Чебаненко Е.А., Пирожок О.В., Сейфуллина И.И., Дьяконенко В.В., Шишкіна С.В. *Модифікація бис(цитрато)германатів з гексаакватіонами кобальта(II) і марганця(II) 1,10-фенантроліном*. *Вопр. хімії і хім. технології*. 2018. №6. С.49-55. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2018-121-6-49-55>.

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

86. 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>.

87. 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. <https://doi.org/10.19261/cjm.2018.513>.

88. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. *From data to knowledge using the Cambridge Structural Database*. *Acta Crystall. Section B*. 2016. Vol. B72. P. 171-179. <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>

89. 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. P. 85-96. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1\(77\).226142](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1(77).226142).

90. 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. 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).

91. Бучко О.В., Марцинко Е.Є., Чебаненко Е.А., Дьяконенко В.В., Сейфуллина И.И., Шишкина 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).

92. Yadav S., Yadava S., Yadav K. D.  *$\alpha$ -L-Rhamnosidase selective for rutin to isoquercitrin transformation from *Penicillium griseoroseum* MTCC-9224*. Bioorg Chem. 2017. Vol. 70. P. 222-228. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2017.01.002>.

93. Mueller M., Zartl B., Schleritzko A., Stenzl M., Viernstein H., Unger F. M. *Rhamnosidase activity of selected probiotics and their ability to hydrolyse flavonoid rhamnoglucosides*. Bioprocess Biosyst. Eng. 2018. Vol. 41(2). P. 221-228. <https://doi.org/10.1007/s00449-017-1860-5>.

94. Yadav V., Yadav P. K., Yadav S., Yadav K. D. S. *Alpha-L-rhamnosidase: a review*. Proc. Biochem. 2010. Vol. 45(8). P. 1226–1235. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.05.025>.

95. Гудзенко Е.В., Борзова Н.В., Варбанец Л.Д., Иваница В.А., Сейфуллина 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>.

96. 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-rhamnosidases activity*. Biotechnologia Acta. 2019. Vol. 12, N 4. P. 19-26. <https://doi.org/10.15407/biotech12.04.019>.

97. Низельский Ю.Н. *Каталитические свойства  $\beta$ -дикетонатов металлов*. К.: Наукова думка, 1983. С.128.

98. Чебаненко А.А., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Савин С.Н., Ложичевская Т.В. *Активация процессов получения полигликольмалеинатфталата соединениями*

титана, олова и германия с гидроксокарбоновыми кислотами. Вісник ОНУ. Хімія. 2010. Т. 15, №2. С. 5-14. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2010.2.39901>.

99. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г., Боровская Т.В., Анисимов Ю.Н. Влияние бисцитратных (малатных) германиевых кислот на процесс поликонденсации малеинового ангидрида с этиленгликолем. Журн. прикл. химии. 2007. Т 80, №10. С. 1670-1673. <https://doi.org/10.1134/S1070427207100199>

100. Савин С.Н., Ложичевская Т.В., Сейфуллина И.И., Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Стахов А.О. Влияние биметаллических  $Co(II)$ - $Sn(IV)$ ,  $Co(II)$ - $Ge(IV)$  комплексов с гидроксикарбоновыми(фосфоновой) кислотами на кинетику поликонденсации и свойства полигликольмалеинатфталатов. Вісник ОНУ. Хімія. 2013. Т. 18, №.2. С. 57-63. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2\(46\).31370](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2013.2(46).31370)

101. Сейфуллина И.И., Ложичевская Т.В., Чебаненко А.А., Марцинко Е.Э., Савин С.Н. Влияние разнометалльных бисцитратогерманатов (станнатов)  $Co(II)$ ,  $Ni(II)$  на поликонденсацию и свойства сополимеров полигликольмалеинатфталата. Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86, №4. С. 635-639. <https://doi.org/10.1134/S1070427213040241>

102. Мазур О.О., Савин С.Н., Сейфуллина И.И., Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Ложичевская Т.В. Получение и свойства модифицированных бис(цитрато)станатами(IV) 3d-металлов полигликольмалеинатфталатов и их сополимеров с эпоксидной смолой ЭД-20. Вісник ОНУ. Хімія. 2016. Т.21, №4. С. 57-64. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.4\(60\).83668](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.4(60).83668)

103. Юнгсиа Сонг, Шу Жанг, Юань Денг. 2,9-Дизамещенные-1,10-фенантролиновые комплексы никеля: получение, свойства и применение в реакции олигомеризации этилена. Кинетика и катализ. 2007. Т. 48, № 5. С. 710-714.

104. 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 полигликольмалеинатфталата и свойства его сополимеров. Вісник ОНУ. Хімія. 2017. Т. 22, № 4. Р. 37-44. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4\(64\).115921](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2017.4(64).115921)

## ДОДАТОК А

## 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 полигликольмалеинатфталата 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). *Особистий внесок здобувача: проведення синтезу комплексних сполук, обробка даних експериментальних досліджень, участь у підготовці статті до друку.*
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). *Особистий внесок здобувача: проведення синтезу сполук, обробка експериментальних даних, участь у написанні та підготовці статті до друку.*
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-фенатролином.* 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). *Особистий внесок здобувача: проведення синетзу комплексів та експериментальних досліджень, участь в узагальненні результатів.*
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'-біпіридином.* 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). *Особистий внесок здобувача: проведення синетзу сполук та експериментальних досліджень, аналіз результатів, участь у написанні статті .*
5. **Бучко О.В.**, Марцинко Е.Є., Чебаненко Е.А., Дьяконенко В.В., Сейфуллина

И.И., Шишкина 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). *Особистий внесок здобувача: проведення синтезу сполук, обробка експериментальних даних, участь у написанні та підготовці статті до друку.*

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 Хіришфельда*. 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). *Особистий внесок здобувача: синтез комплексу з лимонною кислотою, обробка експериментальних даних, участь у написанні та підготовці статті до друку.*

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). *Особистий внесок здобувача: синтез сполук, обробка експериментальних даних, участь у написанні та підготовці статті до друку.*

8. **Бучко О.В.** *Аналіз поверхонь Хіришфельда 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). *Особистий внесок здобувача: синтез сполук, обробка експериментальних даних, участь у написанні та підготовці статті до друку.*

**Тези доповідей на конференціях:**

1. Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., **Пирожок О.В.**, Дьяконенко В.В., Шишкіна 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. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень.*
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. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці тез доповідей.*
3. **Пирожок О.В.**, Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Шишкіна С.В., Дьяконенко В.В. *Продукты комплексообразования в системах  $GeO_2$ -лимоннакислота- $MX_2$  ( $M=Co, Ni$ ;  $X=Cl, CH_3COO$ ) –1,10-фенантролін.* Тези доповідей XVII наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2019». Львов (Україна). 2019. С. 72. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень та участі в узагальненні результатів.*
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. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та підготовці тез доповідей.*
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. *Вплив різних аніонів 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. Нб. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів та представлення тез доповідей.*

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

1. Гудзенко Е.В., Борзова Н.В., Варбанец Л.Д., Иваница В.А., Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Пирожок О.В., Чебаненко Е.А. *Гликозидазная активность бактерий рода BACILLUS, выделенных из Черного моря.* Мікробіол. журн. 2019. Т. 31, № 3. С. 14-26. <https://doi.org/10.15407/microbiolj81.03.014> (SCOPUS Q4). *Особистий внесок здобувача: синтез координаційних сполук, участь в аналізі та узагальненні результатів досліджень, участь у написанні статті.*

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>. *Особистий внесок здобувача: синтез координаційних сполук, участь в аналізі та узагальненні результатів досліджень, участь у написанні статті.*

**ДОДАТОК Б**  
Кристалографічні дані та основні параметри уточнення структур 1-5

Номер сполуки	1	2	3	4	5
Емпірична формула	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> GeN <sub>2</sub> O <sub>20</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>26</sub> GeN <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> GeN <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	C <sub>48</sub> H <sub>48</sub> GeN <sub>12</sub> O <sub>20</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>28</sub> GeN <sub>4</sub> O <sub>16</sub>
Молекулярна маса	735.06	727.10	763.13	1185.57	725.11
Температура/К	294	294	294	293(2)	293(2)
Сингонія	моноклінна	триклінна	триклінна	триклінна	моноклінна
Просторова група	P2 <sub>1</sub> /n	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P2 <sub>1</sub> /c
a/Å	7.1570(2)	6.4293(13)	7.5391(5)	10.5270(6)	9.7252(4)
b/Å	18.4629(6)	7.4034(13)	9.7002(7)	11.9920(7)	19.8071(10)
c/Å	11.1385(4)	14.564(3)	12.1728(7)	24.2892(10)	7.9504(5)
$\alpha$ /°	90	82.619(15)	98.553(5)	77.820(4)	90
$\beta$ /°	93.550(3)	80.820(16)	94.481(5)	88.712(4)	101.128(5)
$\gamma$ /°	90	88.864(15)	91.212(6)	72.920(5)	90
Об'єм/Å <sup>3</sup>	1469.01(9)	678.7(2)	877.13(10)	2862.5(3)	1502.68(14)
Z	2	1	1	2	2
$\rho_{\text{calc}}$ г/см <sup>3</sup>	1.662	1.779	1.445	1.376	1.603
$\mu$ /мм <sup>-1</sup>	1.138	1.224	0.955	0.618	1.104
F(000)	752.0	372.0	392.0	1224.0	744.0
Зібрано відбиттів	12789	2401	6512	24592	7029
Незалежних відбиттів	3369 [R <sub>int</sub> = 0.0483, R <sub>sigma</sub> = 0.0428]	2401 [R <sub>int</sub> = 0.12, R <sub>sigma</sub> = 0.1703]	3426 [R <sub>int</sub> = 0.0561, R <sub>sigma</sub> = 0.0699]	13147 [R <sub>int</sub> = 0.1150, R <sub>sigma</sub> = 0.1821]	3367 [R <sub>int</sub> = 0.0823 , R <sub>sigma</sub> = 0.1162]
Дані / обмеження / параметри	3369/1/219	2401/0/217	3426/0/229	13147/0/735	3367/0/218
Критерій збіжності даних (S)	1.060	1.064	1.020	0.900	0.992
Кінцеві R [I >= 2 $\sigma$ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0415, wR <sub>2</sub> = 0.0955	R <sub>1</sub> = 0.1323, wR <sub>2</sub> = 0.3269	R <sub>1</sub> = 0.0503, wR <sub>2</sub> = 0.1297	R <sub>1</sub> = 0.0769, wR <sub>2</sub> = 0.1501	R <sub>1</sub> = 0.0750, wR <sub>2</sub> = 0.1611
Кінцеві R (всі дані)	R <sub>1</sub> = 0.0525, wR <sub>2</sub> = 0.1020	R <sub>1</sub> = 0.1717, wR <sub>2</sub> = 0.3623	R <sub>1</sub> = 0.0558, wR <sub>2</sub> = 0.1368	R <sub>1</sub> = 0.1619, wR <sub>2</sub> = 0.1858	R <sub>1</sub> = 0.1371, wR <sub>2</sub> = 0.1945



Кристалографічні дані та основні параметри уточнення структур **6, 8, 10, 12, 13**

Номер сполуки	<b>6</b>	<b>8</b>	<b>10</b>	<b>12</b>	<b>13</b>
Емпірична формула	C <sub>24</sub> H <sub>30</sub> Cu <sub>2</sub> GeN <sub>6</sub> O <sub>20</sub>	C <sub>62</sub> H <sub>56</sub> GeMn <sub>2</sub> N <sub>10</sub> O <sub>18</sub>	C <sub>84</sub> H <sub>82</sub> Ge <sub>2</sub> N <sub>12</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>35</sub>	C <sub>52</sub> H <sub>64</sub> Cu <sub>2</sub> GeN <sub>8</sub> O <sub>26</sub>	C <sub>72</sub> H <sub>64</sub> Fe <sub>2</sub> GeN <sub>12</sub> O <sub>24</sub> S <sub>2</sub>
Молекулярна маса	921.67	1411.63	2082.21	1415.67	1729.76
Температура/К	293	294	293(2)	294	294
Сингонія	моноклінна	триклінна	моноклінна	триклінна	моноклінна
Просторова група	P2 <sub>1</sub> /n	P1	P2 <sub>1</sub> /n	P1	C2/c
a/Å	7.71211(16)	9.5313(10)	16.4453(12)	10.7264(11)	23.248(4)
b/Å	14.4588(3)	11.3528(11)	14.3164(12)	12.6155(9)	13.692(4)
c/Å	18.6934(4)	14.9779(18)	19.4039(15)	13.0987(8)	24.305(3)
α/°	90	96.436(9)	90	97.535(5)	90
β/°	91.543(2)	101.601(10)	91.671(6)	110.207(7)	92.619(9)
γ/°	90	99.932(9)	90	109.895(8)	90
Об'єм/Å <sup>3</sup>	2083.71(8)	1545.6(3)	4566.5(6)	1500.7(3)	7728(3)
Z	2	1	2	1	4
ρ <sub>calc</sub> г/см <sup>3</sup>	1.470	1.517	1.514	1.568	1.487
μ/мм <sup>-1</sup>	1.805	0.967	1.151	1.291	0.896
F(000)	932.0	724.0	2140.0	730.0	3552.0
Зібрано відбиттів	4778	6042	41538	6876	30371
Незалежних відбиттів	4778	6042 [R <sub>int</sub> = 0.93, R <sub>sigma</sub> = 0.2105]	10501 [R <sub>int</sub> = 0.1232, R <sub>sigma</sub> = 0.0981]	6876	7590 [R <sub>int</sub> = 0.1785, R <sub>sigma</sub> = 0.1605]
Дані / обмеження / параметри	-	6042/114/416	10501/0/617	-	7590/0/512
Критерій збіжності даних (S)	1.094	0.972	0.955	0.998	0.930
Кінцеві R [I ≥ 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.0739, wR <sub>2</sub> = 0.2251	R <sub>1</sub> = 0.0986, wR <sub>2</sub> = 0.2135	R <sub>1</sub> = 0.0779, wR <sub>2</sub> = 0.2022	R <sub>1</sub> = 0.0470, wR <sub>2</sub> = 0.1035	R <sub>1</sub> = 0.0776, wR <sub>2</sub> = 0.1604
Кінцеві R (всі дані)	-	R <sub>1</sub> = 0.1800, wR <sub>2</sub> = 0.2555	R <sub>1</sub> = 0.1391, wR <sub>2</sub> = 0.2406	-	R <sub>1</sub> = 0.1706, wR <sub>2</sub> = 0.2010

## Кристалографічні дані та основні параметри уточнення структур 15-19

Номер сполуки	15	16	17	18	19
Емпірична формула	$C_{60}H_{52}GeMn_2N_8O_{20}$	$C_{60}H_{50}Co_2GeN_{10}O_{24}$	$C_{60}H_{56}Co_2GeN_8O_{22}$	$C_{48}H_{38}GeN_6NiO_{16}$	$C_{48}H_{40}GeN_6O_{17}Zn$
Молекулярна маса	1322.47	1485.55	1430.45	1086.14	1109.96
Температура/К	294	294	294	294	294
Сингонія	моноклінна	триклінна	триклінна	моноклінна	моноклінна
Просторова група	C2/c	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	P2/c	P2/c
a/Å	a=26.3170(14)	10.6719(5)	9.7225(11)	23.0117(19)	23.1834(8)
b/Å	16.9762(14)	11.8089(4)	13.7191(19)	11.3384(6)	11.2898(4)
c/Å	16.1350(13)	14.0901(7)	14.1423(19)	18.5747(8)	18.5510(6)
$\alpha/^\circ$	90	105.697(4)	106.945(12)	90	90
$\beta/^\circ$	108.049(9)	94.026(4)	97.137(10)	94.660(5)	4.185(3)
$\gamma/^\circ$	90	104.815(4)	96.793(11)	90	90
Об'єм/Å <sup>3</sup>	6853.8(9)	1633.98(13)	1766.6(4)	4830.4(5)	4842.5(3)
Z	4	1	1	4	4
$\rho_{calc}$ г/см <sup>3</sup>	1.345	1.510	1.346	1.493	1.524
$\mu$ /мм <sup>-1</sup>	0.872	1.046	0.962	1.090	1.197
F(000)	2840.0	758.0	734.0	2224.0	2272.0
Зібрано відбиттів	6724	14229	6227	9490	9505
Незалежних відбиттів	6724	7497 [ $R_{int} = 0.0713,$ $R_{sigma} = 0.0933$ ]	6227	9490	9505
Дані / обмеження / параметри	-	7497/19/442	-	-	-
Критерій збіжності даних (S)	1.027	1.019	0.954	0.936	1.032
Кінцеві R [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0802,$ $wR_2 = 0.1983$	$R_1 = 0.0783,$ $wR_2 = 0.2172$	$R_1 = 0.0837,$ $wR_2 = 0.2114$	$R_1 = 0.0865,$ $wR_2 = 0.2134$	$R_1 = 0.0745,$ $wR_2 = 0.2143$
Кінцеві R (всі дані)	-	$R_1 = 0.1012,$ $wR_2 = 0.2411$	-	-	-

Кристалографічні дані та основні параметри уточнення структур **20, 21**

Номер сполуки	20	21
Емпірична формула	$C_{60}H_{54}Cu_2GeN_{10}O_{26}$	$C_{63}H_{76}Cu_2GeN_8O_{29}$
Молекулярна маса	1530.80	1608.98
Температура/К	294	294
Сингонія	триклінна	триклінна
Просторова група	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a/Å	10.0419(7)	11.1087(5)
b/Å	11.2351(7)	13.7936(12)
c/Å	14.1020(7)	23.7308(6)
$\alpha/^\circ$	82.550(5)	94.272(4)
$\beta/^\circ$	88.493(5)	97.980(3)
$\gamma/^\circ$	74.408(6)	102.214(5)
Об'єм/Å <sup>3</sup>	1519.46(17)	3499.2(4)
Z	1	2
$\rho_{calc}$ г/см <sup>3</sup>	1.673	1.527
$\mu$ /мм <sup>-1</sup>	1.284	1.121
F(000)	782.0	1664.0
Зібрано відбиттів	13530	12236
Незалежних відбиттів	6964 [ $R_{int} = 0.0531, R_{sigma} = 0.0802$ ]	12236 [ $R_{int} = 0.0923, R_{sigma} = 0.1050$ ]
Дані / обмеження / параметри	6964/0/458	12236/97/896
Критерій збіжності даних (S)	1.007	1.124
Кінцеві R [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0523,$ $wR_2 = 0.1126$	$R_1 = 0.1131, wR_2 = 0.2701$
Кінцеві R (всі дані)	$R_1 = 0.0789,$ $wR_2 = 0.1308$	$R_1 = 0.1352,$ $wR_2 = 0.2814$

Кристалографічні дані та основні параметри уточнення структур **23-25, 27**

Номер сполуки	23	24	25	27
Емпірична формула	C <sub>48</sub> H <sub>38</sub> FeN <sub>6</sub> O <sub>16</sub> Sn	C <sub>48</sub> H <sub>38</sub> CoN <sub>6</sub> O <sub>16</sub> Sn	C <sub>48</sub> H <sub>40</sub> N <sub>6</sub> NiO <sub>17</sub> Sn	C <sub>96</sub> H <sub>94</sub> Cu <sub>4</sub> N <sub>12</sub> O <sub>42</sub> Sn
Молекулярна маса	1128.55	1132.46	1149.41	2460.68
Температура/К	293	294	294	99.99(10)
Сингонія	моноклінна	моноклінна	моноклінна	триклінна
Просторова група	P2/c	P2/c	P2/c	P $\bar{1}$
a/Å	22.799(3)	23.2428(13)	23.0255(10)	12.4238(4)
b/Å	11.3040(11)	11.2690(6)	11.2346(7)	13.2810(3)
c/Å	18.5818(19)	18.9169(8)	18.5169(8)	18.3563(5)
$\alpha$ /°	90	90	90	82.303(2)
$\beta$ /°	94.733(10)	95.318(4)	93.917(3)	84.649(3)
$\gamma$ /°	90	90	90	69.397(3)
Об'єм/Å <sup>3</sup>	4772.6(9)	4933.4(4)	4778.8(4)	2806.06(15)
Z	4	4	4	1
$\rho_{\text{calc}}$ г/см <sup>3</sup>	1.572	1.525	1.597	1.456
$\mu$ /мм <sup>-1</sup>	0.906	0.919	0.998	1.055
F(000)	2288.0	2292.0	2332.0	1256.0
Зібрано відбиттів	9388	42138	9395	35665
Незалежних відбиттів	9388	9679 [R <sub>int</sub> = 0.0890, R <sub>sigma</sub> = 0.0785]	9395	17977 [R <sub>int</sub> = 0.0437, R <sub>sigma</sub> = 0.0892]
Дані / обмеження / параметри	-	9679/158/694	-	17977/0/704
Критерій збіжності даних (S)	1.047	1.051	1.070	1.014
Кінцеві R [I >= 2σ (I)]	R <sub>1</sub> = 0.1125, wR <sub>2</sub> = 0.2464	R <sub>1</sub> = 0.0647, wR <sub>2</sub> = 0.1709	R <sub>1</sub> = 0.0663, wR <sub>2</sub> = 0.1636	R <sub>1</sub> = 0.0540, wR <sub>2</sub> = 0.1025
Кінцеві R (всі дані)	-	R <sub>1</sub> = 0.0999, wR <sub>2</sub> = 0.1982	-	R <sub>1</sub> = 0.0960, wR <sub>2</sub> = 0.1177