

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Факультет хімії та фармації

Кафедра загальної хімії та полімерів

## Дипломна робота

на здобуття ступеня вищої освіти бакалавра

на тему: «Змішанолігандні ксиларатогерманати мангану(II),  
цинку(II) з 1,10-фенантроліном та 2,2'-біпіридином»

«Different-ligand xylaratogermanate of manganese(II), zinc(II) with 1,10-phenanthroline and  
2,2'-bipyridine»

Виконала: студентка денної форми навчання  
напряму підготовки 6.040101 Хімія  
**Соколова Таїсія Ігорівна**

Керівник: д.х.н., проф. Сейфулліна І.Й. \_\_\_\_\_  
(підпис)

Рецензент: к.х.н., доц. Хитрич М.В.

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

№ 9 від 14 червня 2019 р.

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ д.х.н., проф. Сейфулліна І. Й.  
(підпис)

Захищено на засіданні ДЕК № \_\_\_\_

протокол № \_\_\_\_ від \_\_\_\_\_ 2019 р.

Оцінка \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_ / \_\_\_\_\_  
(за національною шкалою, шкалою ECTS, бали)

Голова ДЕК

\_\_\_\_\_ д.х.н., Ішков Ю.В.  
(підпис)

**Одеса – 2019**

## РЕФЕРАТ

Розроблено методики та синтезовано гетерометальні змішанолігандні ксиларатогерманати з комплексними катіонами  $Mn^{2+}$  та  $Zn^{2+}$  з 1,10'-фенантроліном, 2,2'-біпіридином, встановлено їх склад. Досліджено термічну стійкість **I-IV**, визначено, що їх термоліз відбувається подібно, носить складний характер включає стадії видалення в газову фазу молекул розчинника та окислювальної термодеструкції, що завершується утворенням кінцевого продукту – суміші оксидів відповідних металів та діоксиду германію. Визначено методом ІЧ-спектроскопії форму і спосіб координації  $HXylar^{4-}$  до кожного атому германію в тетрамерному аніоні: участь у зв'язуванні двох карбоксилатних та двох алкоголятних груп та відсутність в координації однієї гідроксильної групи, зафіксовано наявність двох різних форм германію ( $Ge^{4+}$ ,  $GeOH^{3+}$ ). Доведено, що кожний атом германію, координує одну  $HXylar^{4-}$ , що виконує місткову функцію, за рахунок якої утворюється центросиметричний тетраядерний комплексний аніон:  $[Ge_4(OH)_2(\mu-OH)_2(\mu-HXylar)_4]^{4-}$ . Встановлено, що заряд тетрамерного аніону компенсують два комплексні октаедричні катіони:  $[Mn(phen)_3]^{2+}$  (**I**),  $[Mn(bipy)_3]^{2+}$  (**II**),  $[Zn(phen)_3]^{2+}$  (**III**)  $[Zn(bipy)_3]^{2+}$  (**IV**). Відбувається утворення координаційних сполук катіон-аніонного типу, що підтверджується сукупністю даних елементного аналізу, термогравіметрії, ІЧ спектроскопії та РСА комплексу **III**. Проведено порівняння **I-IV** з раніше дослідженими подібними ксиларатогерманатами з іншими комплексними катіонами 3d-металів, з 1,10-фенантроліном і 2,2'-біпіридином, на підставі чого встановлено їх аналогію у складі і будові.

Ключові слова: комплекс германія, ксиларова кислота, 1,10-фенантролін, 2,2'-біпіридин, цинк, манган.

Дипломна робота викладена на 39 сторінках, містить 3 таблиці, 19 рисунків. Використано 35 літературних джерел.

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b> .....	4
<b>РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ</b>	
1.1 <i>Онїєві сполуки германію(IV) з ксиларовою кислотою і 1,10'-фенантроліном (2,2'-біпіридином)</i> .....	6
1.2 <i>Різнометальні комплекси Ge(IV)-M(II) з ксиларової кислотою та 1,10'-фенантроліном (2,2'-біпіридином), де M(II): Fe, Ni, Co</i> .....	12
<b>РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА</b>	
2.1 <i>Вихідні речовини та їх характеристика</i> .....	18
2.2 <i>Методика проведення експерименту</i> .....	19
2.2.1. <i>Методики синтезу координаційних сполук</i> .....	19
2.2.2. <i>Фізико-хімічні методи дослідження</i> .....	21
<b>РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ</b>	
3.1. <i>Різнометальні змішанолігандні комплекси германію (IV) з манган(II), цинк(II) на основі ксиларової кислоти та 1,10-фенантроліну, 2,2'-біпіридину</i> .....	22
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	33
<b>СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ</b> .....	35

## ВСТУП

Синтез і дослідження гетерометальних, змішанолігандних поліхелатів останнім часом викликають підвищений інтерес внаслідок унікальності їх структур, властивостей, зокрема біологічної активності. До сполук такого типу відносяться вперше синтезований на кафедрі Загальної хімії та полімерів ОНУ ім. І.І. Мечникова ряд ксиларатогерманатів різних металів [1,2,3], а в останні роки ще і з використанням вторинних лігандів 1,10-фенантроліну і 2,2'-біпіридину, що широко використовуються, в супрамолекулярній хімії, завдяки наявності в їх молекулах двох атомів нітрогену з неподіленими електронними парами. Атоми нітрогену утворюють міцні координаційні зв'язки з катіонами металів. [4-10]

Доведено, що вони, як бідентатні N-донорні хеланти здатні до ефективної внутрішньої або зовнішньої  $\pi$ - $\pi$  стекінг-взаємодії. Завдяки цьому відбувається формування супрамолекулярних, поліядерних структур різного типу. [11-14]

Знайдено нові підходи та одержано гетерометалічні координаційні сполуки германію (IV) і 3d-металів  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  з ксиларовою кислотою та 1,10-фенантроліном (phen) і 2,2'-біпіридином (bipy).

Ці сполуки були всебічно охарактеризовані сучасними фізичними і хімічними методами дослідження. Визначена їх молекулярна і кристалічна будова.

Передбачається їх дослідження в якості субстанцій лікарських засобів з широким спектром фармакологічної дії, оскільки в склад таких молекул входять Ge-есенціальний, Fe, Co, Ni - метали життя, а також ксиларова ( $\text{H}_5\text{Xylar}$ ) біологічно активна органічна подібна до інших гідроксикарбонових кислот, таких як, яблучна, лимонна, винна. [15-20]

Головна ідея даної роботи продовжити дослідження в цьому напрямку, доповнити та включити в ряд подібних ксиларатогерманатів, що вивчаються, інші 3d-метали -  $\text{Mn}^{2+}$  та  $\text{Zn}^{2+}$ , які також відносяться до "металів життя" і

відрізняються особливостями електронної будови атомів -  $d^5$  та  $d^{10}$  конфігурацією, тобто напів-та-повністю заповненими 3d-орбіталями, що є найбільш стійкими. Важливо також, що фізіологічні ролі мангану та германію мають спільні риси: вони є есенціальними елементами для людини та тварин, перешкоджають вільно-радикальному окисненню, забезпечують стабільність структури клітинних мембран. Цинк та германій об'єднують те, що ці два елементи відносяться до імуномодуляторів, сприяють лікуванню імунодефіцитних станів. [21-23]

Відповідно до головної ідеї сформульовано мету даної роботи:

- підібрати умови виділення з систем  $\text{GeO}_2\text{-H}_5\text{Xyar-M}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-L}$ -вода/етанол, де  $\text{M}=\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , а L-1,10-фенантролін (phen) і 2,2'-біпіридин (bipy) відповідні гетерометальні змішанолігандні комплекси.

- встановити склад сполук, що утворюються, їх тип, спосіб координації лігандів.

- провести дослідження їх термічної стійкості.

- визначити їх молекулярну і кристалічну будову.

- провести порівняння гетерометальних ( $\text{Ge-Mn}(\text{Zn})$ ) з раніше одержаними подібними координаційними сполуками інших 3d-металів з ксиларовою кислотою та з 1,10-фенантроліном і 2,2'-біпіридином.

## ВИСНОВКИ

1. Розроблено методики та синтезовано гетерометальні змішанолігандні ксиларатогерманати з комплексними катіонами  $Mn^{2+}$  та  $Zn^{2+}$  з 1,10'-фенантроліном, 2,2'-біпіридином, встановлено їх склад:



2. Досліджено термічну стійкість **I-IV**, визначено, що їх термоліз відбувається подібно, носить складний характер включає стадії видалення в газову фазу молекул розчинника та окислювальної термодеструкції, що завершується утворенням кінцевого продукту – суміші оксидів відповідних металів та діоксиду германію.

3. Визначено методом ІЧ-спектроскопії форму і спосіб координації  $NHxylar^{4-}$  до кожного атому германію в тетрамерному аніоні: участь у зв'язуванні двох карбоксилатних та двох алкоголятних груп та відсутність в координації однієї гідроксильної групи, зафіксовано наявність двох різних форм германію ( $Ge^{4+}$ ,  $GeOH^{3+}$ )

4. Доведено, що кожний атом германію, координує одну  $NHxylar^{4-}$ , що виконує місткову функцію, за рахунок якої утворюється центросиметричний тетраядерний комплексний аніон:  $[Ge_4(OH)_2(\mu-OH)_2(\mu-NHxylar)_4]^{4-}$ .

5. Встановлено, що заряд тетрамерного аніону компенсують два комплексні октаедричні катіони:  $[Mn(phen)_3]^{2+}$  (**I**),  $[Mn(bipy)_3]^{2+}$  (**II**),  $[Zn(phen)_3]^{2+}$  (**III**)  $[Zn(bipy)_3]^{2+}$  (**IV**). Відбувається утворення координаційних

сполук катіон-аніонного типу, що підтверджується сукупністю даних елементного аналізу, термогравіметрії, ІЧ спектроскопії та РСА комплексу **III**.

6. Проведено порівняння **I-IV** з раніше дослідженими подібними ксиларатогерманатами з іншими комплексними катіонами 3d-металів, з 1,10-фенантроліном і 2,2'-біпіридином, на підставі чого встановлено їх аналогію у складі і будові.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Синтез и строение бис(ксиларато)германатов (IV) магния, кальция и бария/ Е. Э. Марцинко// «Вісник» Одесского национального университета, – 2015. – С. 36-41
2. Синтез и характеристика ксиларатогерманатов кобальта(II) и марганца(II). Молекулярная и кристаллическая структура комплексов  $[M(H_2O)_6][Ge(\mu_3-L)_2\{M(H_2O)_2\}_2] \times 4H_2O \times nCH_3CN$  ( $M = Co, n = 0; M = Mn, n = 1$ )/ Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И., Чебаненко Е.А. и др. // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 2. – С.187-194.
3. Синтез, свойства, молекулярная и кристаллическая структура дигидрата бис(диакваупрато- $\mu_3$ -тригидроксиглутарато) германата(IV) гексааквамеди(II)  $[Cu(H_2O)_6][Ge(\mu_3-Thgl)_2\{Cu(H_2O)_2\}_2]2H_2O$ / Марцинко Е.Э., Песарогло А.Г., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И. и др. // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 2. – С. 228–234.
4. Tri- and tetra-nuclear polypyridyl ruthenium(II) complexes as antimicrobial agents / A. K. Gorle, M. Feterl, J. M. Warner, L. Wallace, F. R. Keene, J. G. Collins // Dalton Trans. – 2014 – Vol.43 – P.16713–16725.
5. Solid and solution study of tetranuclear zinc citrates with N-donor chelates / [Xin-Wen Zhou, Juan-Juan Du, Shu-Zhang Xiao, et al.] // Journal of Coordination Chemistry. – 2014. - Vol. 67, № 14. – P. 2470-2478.
6. Poly[[ $(1,10$ -phenanthroline) $(\mu$ - L -tartrato)-zinc] hexahydrate] / G.-Y. Dong, C.-H. He, T.-F. Liu, G.-H. Cui, X.-C. Deng // Acta Cryst. – 2011 – Vol. E67 – P. 1005–1006.
7. Synthesis, Crystal Structure and Antibacterial Activity of Binuclear Co(II) Complex  $[Cu_2(C_4H_2O_6)(Phen)_2(H_2O)] \cdot 8H_2O$  / L.-X. Feng, D.-X. Tang // Chin. J. Inorg. Chem. – 2007 – Vol.23, №4 – P.635-639.



8. Guo Y., Xiao D., Wang E. et al. // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. P. 776.
9. Lu J., Chu D.-Q., Yu J.-H. F. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2006. V. 359. P. 2495.
10. Xu X., Lu Y., Wang E. et al. // Inorg. Chim. Acta. 2007.V. 360. P. 455.
11. Супрамолекулярная химия: учеб. пособие/ О. А. Федорова. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2010. – 204 с.
12. Синтез, молекулярная и кристаллическая строение новых биядерных комплексов палладия (II) с мостиковыми тиолатными лигандами. / Д.Д. Ваулина, А.В. Еремин, О.В. Магдысюк, А.Е. Лапшин, Н.С. Панин, А.Н. Беляев, С.А. Симанова. // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии и Молодежная конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений», Санкт-Петербург.: АНО ИЦК «Русский запад» 15-19 июня 2009. – С. 37
13. Реакции металлопрототируемого С-С-сочетания координированных 1,10-фенантролинов в синтезе 1,10-фенантроцианинов d-элементов/ В.Н. Демидов, С.А. Симанова // XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии и Молодежная конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений», Санкт-Петербург.: АНО ИЦК «Русский запад» 15-19 июня 2009. – С. 60-61
14. Внутрикмплексное взаимодействие  $\pi$ - $\pi$ -стекинг типа между смежными молекулами фенантролина в комплексах нитратов редкоземельных элементов. Кристаллическая и молекулярная структура три(нитрато)ди(1.10-фенантролин) иттербия и лантана / Г. Г. Садиков, А. С. Анцышкина, М. Н. Родникова, И. А. Солонина.// Журнал Кристаллография, том 54 – 2009. – С. 54-64

15. Неорганічна хімія. Хімія s-, p- та d-елементів, їх роль у природі та біологічних процесах / Сейфулліна І. Й., Марцинко О. Е. – Одеса: «Одеський національний університет імені І.І Мечникова», 2015. – 308 с.
16. Синтез и структура каркасных ксиларатогерманатов солей с протонированным фенантролином и его комплексами с Fe(II) и Ni(II) в качестве катионов/ Е. А. Чебаненко, И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко, В. В. Дьяконенко, С. В. Шишкина - ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2019, том 64, № 9, С. 1–6.
17. Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И. и др. // Журн. структур. химии. 2018. Т. 59. № 6. С. 1514. [Chebanenko E.A., Martsinko E.E., Seifullina I.I. et al. // J. Struct. Chem. 2018. V. 59. № 6. P. 1462.
18. Основность и константы ионизации некоторых комплексных кислот Mo(VI) / А.А. Федоров // Журн. общей химии. – 1975. – Т. 45, № 5. – С. 1072-1075.
19. Координационные соединения германия(IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот / И.И. Сейфуллина, Е.Э. Марцинко // Одесса: «ОНУ», 2015. – 148 с.
20. Гетероядерные бис(μ-тригидроксоглутарато) дигидроксодигерманаты(IV) щелочных металлов. Кристаллическая и молекулярная структура  $K_4[Ge_2(\mu-Thgl)_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$  / Е. Э. Марцинко, Л. Х. Миначева, И. И. Сейфуллина [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 3. – С. 393-400.
21. Синтез, свойства, молекулярная и кристаллическая структура дигидрата бис-(диаквакупрато-μ<sub>3</sub>-тригидроксиглутарато) германата(IV) гексааквамеди(II)  $[Cu(H_2O)_6][Ge(\mu_3-Thgl)_2\{Cu(H_2O)_2\}_2] \cdot 2H_2O$  / Е. Э. Марцинко, А. Г. Песарогло, Л. Х. Миначева [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 2. – С. 228-234.

22. Химические элементы в физиологии и экологии человека// Скальный А.В. - М: ООО «Издательский дом Оникс 21 век», 2004. – 216 с.
23. Биологическая активность соединений германия / [Лукевиц Э.Я., Гар Т.К., Игнатович Л.М., Миронов В.Ф.]. – Рига : Зинатие, 1990. – 191 с.
24. Иммунофармакология микроэлементов / [Кудрин А.В., Скальный А.В., Жаворонков А.А. и др.].– М. : КМК, 2000. – 537 с.
25. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / [пер. с англ. Л. В. Христенко]. – Москва: Мир, 1991. – С.439-505.
26. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений / А. И. Григорьев – М.: ИМУ, 1977. – 87 с.
27. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / [пер. с англ. В. М. Акимова и др.]. – Москва: ИЛ, 1963. – 590 с.
28. Krishnan K. Raman and infrared spectra of *o*-phenanthroline and its complexes with Zn(II) and Hg(II) / K. Krishnan, R.A. Plane // Spectrochimica Acta. – 1969. – V.25A. – P. 831.
29. Таблицы межплоскостных расстояний / С. С. Толкачев. –Ленинград: Химия, 1968. – 132 с.
30. Sergienko V.S. Specific Features of the Structure of Germanium(IV) Complexes with Polybasic Acids / V.S. Sergienko, L.Kh. Minacheva, A.V. Churakov // Rus. J. Inorg. Chem. – 2010. – V.55. №13. – P. 2001.
31. Инфракрасные спектры поглощения соединений германия.// Гар Т.К., Минаева Н.А., Миронов В.Ф. и др. М.: Наука, 1977. – 464 с.
32. ИК-спектры основных классов органических соединений.// Тарасевич Б.Н. М.: Изд-во МГУ, 2012. – 54 с.

33. Основные микрометоды анализа органических соединений / В.А. Климова. – М.: Химия, 1975. – 221 с.
34. Уэндланд У. Термические методы анализа. - М.:1978. – 527 с.
35. The pH-dependent binding of zinc citrate to bipy/phen (bipy = 2,2-bipyridine, phen = 1,10-phenanthroline)/ Dagui Chen, Yongjing Wang, Zhang Lin, Feng Huang. - Journal of Molecular Structure. -Vol 966 - 2010, Pages 59-63.