

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: «Германій – лантанідні комплекси з

1-гідроксиетилідендифосфоновою кислотою та 1,10- фенантроліном »

« Complexes of germanium – lanthanide with 1 – hydroxyethylidendiphosphonic acid and 1, 10 – phenanthroline »

Виконала: студентка денної форми навчання
напряму підготовки 6.040101 Хімія

Ябанжи Тетяна Степанівна

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

Рецензент: к.х.н. Шматкова Н.В

Захищено на засіданні ДЕК №

Протокол № _____ від ____ 2019 р

Оцінка _____/_____/_____
(за національною шкалою, шкалою ECTS, бали)

Голова ДЕК

_____ д. х. н., проф. Ішков Ю.В.
(підпис)

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

№ _____ від _____ 2019 р

Завідувач кафедри

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

Одеса – 2019 рік

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі загальної хімії та полімерів Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена дослідженню особливостей формування лантанід-германієвих комплексів з 1-гідроксиетилідендифосфоною кислотою та 1,10-фенантроліном

Мета роботи: визначення шляхів отримання, встановлення складу, структури та властивостей різнометально - різнолігандних комплексів германію і рідкоземельних металів (Pr, Nd, Dy, Ho, Tm, Lu) з 1-гідроксиетилідендифосфоною кислотою та 1,10-фенантроліном.

Розроблено методики, вперше синтезовано 6 гідроксиетилідендифосфонатолантанідгерманатних комплексів (Pr(I); Nd(II); Dy(III); Ho(IV); Tm(V); Lu(VI)) з 1,10-фенантроліном. Проведено їх дослідження сукупністю сучасних фізико-хімічних методів, встановлено склад. Визначено термічну стійкість вказаних координаційних сполук, наявність та кількість кристалізаційних молекул води, характер терморозкладу, утворення в якості кінцевого продукту суміші GeP_2O_7 та Ln_2O_3 . Проведено аналіз ІЧ-спектрів I-VI та зафіксовано смуги, що належать повністю депротонованій формі hedph^{4-} , яка разом з оксо- та гідроксогрупами виконує місткову функцію і проявляє себе як тетрадентаний хелатуючий ліганд. Встановлено, що комплекси I-VI за типом формування, будовою – подібні між собою, є координаційними полімерами, складаються з гексамерного оксиетилідендифосфонатогерманатного аніону та фрагменту з координаційним вузлом $[\text{LnN}_4\text{O}_4]$. Отримані комплекси перспективні для подальшого дослідження їх в якості біологічно активних речовин.

Ключові слова: германій, лантаніди, 1-гідроксиетилідендифосфонова кислота, 1,10-фенантролін, координаційні сполуки.

Дипломна робота викладена на 39 сторінках, містить 4 таблиці, 18 рисунків. Використано 58 літературних джерела.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
 РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	 6
1.1. Комплексні гідроксиетилідендифосфонати германію та лантанідів.....	6
1.2. Загальна характеристика комплексів лантанідів з 1, 10 – фенантролі- ном та 2, 2 – біпіридином	15
 РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	 20
2.1. Вихідні речовини.....	20
2.2. Методики проведення експерименту.....	21
2.3. Результати та їх обговорення.....	22
<i>2.3.1. Склад і структура германій-лантанідних комплексів з 1 – гідроксиетилідендифосфоною кислотою та 1,10 – фенантроліном.....</i>	<i>23</i>
<i>2.3.2. Термічна стійкість гетероядерних комплексів 1-гідроксиети- лідендифосфонатогерманатів з лантанідами та 1,10 – фенантроліном.....</i>	<i>24</i>
<i>2.3.3. ІЧ-спектроскопічне дослідження</i>	<i>26</i>
<i>2.3.4. Будова одержаних Ge – Ln полімерних координаційних сполук</i>	<i>31</i>
 ВИСНОВКИ.....	 34
 ЛІТЕРАТУРА.....	 35

ВСТУП

Гетерометальні германійвмісні координаційні сполуки за останнє десятиріччя стали об'єктами багатьох досліджень, що проводяться на кафедрі загальної хімії та полімерів ОНУ імені І.І. Мечникова. Накопичено значний за об'ємом експериментальний та теоретичний матеріал, який свідчить про різноманітність структурної топології поліамінокарбоксилато-гідроксиетилідендифосфонато-, гідроксикарбоксилатогерманатів металів різних електронних блоків s-, d-, f- [1, 2]. Встановлено, що тип їх кристалічної будови визначають природа обраної пари металів та органічні хелатуючі фрагменти – функціональні групи комплексонів, гідроксикарбонових, фосфонових кислот. Їх варіюванням одержано великий ряд сполук, які представляють інтерес як лікарські засоби з широким спектром фармакологічної дії [3, 4], ефектори ферментів [4], каталізатори [4, 5], матеріали нової техніки: електроніки, фотохімії тощо [1], [2]

Конструювання та дослідження, зокрема германій – лантанідних комплексів з поліамінними комплексонами виявило [6 – 10] вплив германію на випромінювальні процеси лантанідів. Основний вклад в це явище, за даними РСА, вносить спосіб організації структури, зміна відстані між іонами металів і донорними центрами, число координованих молекул води, зниження триплетного рівня лігандів у складі комплексонатів Ge – Ln , що утворюються.

Введення в їх склад замість поліамінних комплексонів 1– гідроксиетилідендифосфонової кислоти призвело до формування зовсім інших структур – координаційних полімерів [3].

Увагу привернула публікація [11] в якій було представлено результати дослідження кристалічної структури, спектральних, фотолюмінісцентних властивостей орґано-неорґанічних гібридних матеріалів складу : $(HL)_6[Ge_6(OH)_6(hedp)_6] \cdot 2L \cdot nH_2O$, де L – 1, 10 - фенантролін або 8-оксихінолін , $hedp$ – 1 – гідроксиетилідендифосфорова кислота.

За даними авторів вказаної статті здатність до фотолюмінесценції є наслідком наявності в їх складі, молекул фенантроліну та 8-оксихіноліну, кільця яких вступають в $\pi - \pi$ взаємодію з гексамерним комплексним германійвмісним аніоном, а також значної кількості сильних водневих зв'язків за участю фосфонових груп. Подібний гексамерний комплексний аніон було зафіксовано раніше в деяких гідроксиетилідендифосфонатогерманатнах s-, d-металів вперше синтезованих на кафедрі [1]. Наведена вище інформація, відомі оптичні властивості лантанідів, есенціальна роль германію [1], біологічна активність, координаційно-хімічна характеристика 1 – гідроксиетилідендифосфонові кислоти, фенантроліну [4] свідчать про перспективу одержання на їх основі гетерометальних Ge – Ln змішано-лігандних координаційних сполук, які в подальшому знайдуть використання як основа люмінісцентних зондів і міток медичного призначення. Таким чином, було сформульовано мету даної роботи: знайти підходи щодо одержання германій-лантанідних комплексів з 1-гідроксиетилідендифосфонові кислотою і 1, 10- фенатроліном, визначити їх склад, структуру, властивості. Для її досягнення необхідно було вирішити наступні задачі :

- Підібрати оптимальні умови синтезу, кристалізації нових комплексів.
- Провести їх всебічне дослідження методами елементного аналізу ,

ІЧ – спектроскопії, термогравіметрії.

- Визначити форму та спосіб координації відповідних лігандів, склад, термічну стійкість вперше синтезованих різнолігандних германій – лантанідних комплексів

ВИСНОВКИ

1. Розроблено методики, вперше синтезовано шість гідроксиетиліден-дифосфонатогерманатних комплексів (Pr, Nd, Dy, Ho, Tm, Lu) з 1,10 – фенатроліном (I – VI).
2. Проведено їх дослідження сукупністю сучасних фізико-хімічних методів, встановлено склад, визначено термічну стійкість.
3. На підставі аналізу ІЧ – спектрів I – VI зафіксовано смуги повністю депротонованої групі hedph^{4-} , яка разом з оксо- та гідроксогрупами виконує місткову функцію і проявляє себе як тетрадентантний хелатуючий ліганд.
4. Встановлено, що комплекси I – VI за типом формування складом та будовою подібні між собою.
5. Порівнянням зі структурою подібних сполук запропоновано схему будови гексамерного аніону та внутрішньосферного $\text{Ln}(\text{phen})_2$, що розташовується між чотирьох гексамерів за рахунок зв'язків з оксигенами фосфонових груп, відбувається утворення восьмивершинника $[\text{LnN}_4\text{O}_4]$
6. Показано, що загалом I – VI представляють собою координаційні полімери, заряд аніону компенсують катіони Ln^{3+} та протонowana форма – $(\text{Hphen})^+$

ЛІТЕРАТУРА

1. Сейфуллина И.И. Гомо- и гетерометаллические комплексоны германия (IV) / И.И.Сейфуллина, Е.Э. Марцинко . – Одесса: Фенікс, 2011. – 168 с.
2. Сейфуллина И.И. Координационные соединения германия (IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот / И.И Сейфуллина, Е.Э. Марцинко. – Одесса: «ОНУ», 2015. – 148 с.
3. Фармакологічні властивості органічних і координаційних сполук германію- сучасні уявлення: В.Д.Лукаччук, І.Й.Сейфулліна, Д.Ф.Літвіненко, О.Е.Марцинко//Фармакологія та лікарська токсикологія. – 2016 – №1(47). С. 3-13.
4. Lanthanide Metal–Organic Frameworks: Searching for Efficient Solvent-Free Catalysts Richard F. D’Vries, Marta Iglesias, Natalia Snejko, Enrique Gutierrez-Puebla, and M. Angeles Monge // *Inorg. Chem.* 2012 (51).С. 11349–11355
5. Amr A. Essawy, Manal A. Afifi, H. Moustafa, S.M. El-Medani, *Spectrochim Acta A* 131 (2014) С. 388 – 397
6. Smola S.,Rusakova N., Martsinko E., Seifullina I., Korovin Yu. Spectroscopic properties of the Ln – Ge complex with diethylenetriaminepentaacetic acid // *Chem. J, Moldova.* – 2007. – V.2, № 1. – С. 83-87.
7. Rusakova N., Smola S ., Martsinko E., Seifullina I., Ermilov E., Korovin Yu. The first observation of 4f-luminescence in new heteronuclear lanthanide-germanium complexes // *J. Fluorescence.* – 2008. – V. 18, № 2. – С. 247-251.
8. Смола С.С., Русакова Н.В., Марцинко Е.Э, Сейфуллина И.И., Коровин Ю.В. Спектроскопические свойства гетерометаллических Ln(III) – Ge(IV) комплексов с этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной и диэтиленetriамин - N, N, N' ,N'' ,N'' – пентауксусной кислотами // *Укр.хим.журн.* – 2009.- Т.75, №4. – С.75-79.
9. Марцинко Е.Э., Смола С.С., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И., Сергиенко В.С. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура гидрататриакватригидроксо-(1,3-диамино-2-пропанолтетраацетато-

германия(IV)неодима(III)[Ge(OH)(μ-Hdpta)-(μ-OH)Nd(OH)(H₂O)₃] \cdot 4H₂O

//Журн.неорган.химии.- 2009.-Т.54,№7.- С. 1103-1109

10. Смола С.С., Русакова Н.В., Марцинко Е.Э, Юданова И.В., Кузьмин В.Е., Сейфуллина И.И., Коровин Ю.В. Влияние координационного окружения на 4f-люминесцентные свойства гетероядерных Tb(III)-Ge(IV) комплексонов// Укр.хим.журн. – 2009. - Т.75, №7. – С. 34-40

11. Crystal structure, solid-State NMR Spectroscopic and Photoluminescence Studies of Organic-Inorganic Hybrid Materials (HL)₆[Ge₅(OH)₆hedp]₆ \cdot 2(L) \cdot nH₂O, L=hqn or phen[+]; Luis Mafrá, Filipe A/Almeida Paz, Fa-Nian Shi, Rute A. Sa Ferreira, Luis D. Carlos, Tito Trindade, Christian Fernandez, Jacek Klinowski,Joao Rocha//Eur.J.Inorg. Chem. – 2006. – С. 4741-4751

12. Дятлова Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов/ Н.М. Дятлова, В.Я.Темкина, К.И.Попов. – Москва: Химия, 1988. – 544 с.

13. Сергиенко В. С. Является ли 1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота комплексоном/В.С.Сергиенко//Журн.неорган.химии. – 2000. – Т. 45, № 6. – С. 948-949

14. Сергиенко В.С.. //Кристаллография .2000. Т.45. №1. 69 с.

15. Сергиенко В.С.. //Журн. неорган. химии .2000. Т.45. №11. 1816 с.

16. Сергиенко В.С.. // Координац. химия .2001. Т.27. №10. 723 с.

17. Сергиенко В.С.. // Кристаллография .2015. Т.60. №2. С. 205 - 210.

18. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.С., Александров Г.Г., Сергиенко В.С. //Журн. неорган. химии .2004. Т.49. №6. 928 с.

19. Марцинко Е.С. , Сейфуллина И.И. , Сергиенко В.С., Чураков А.В. //Журн. неорган. химии .2005. Т.50. №6. 953 с.

20. Сергиенко В.С., Сейфуллина И.И., Марцинко Е.С., Илюхин А.Б.// Кристаллография. 2013. Т.58. №2. 218 с.

21. Rocha J., Shi F. – N., Paz F.A.A.et al. //Chemistry – A European Journal. 2010. V.16 № 26. P. 7649.

22. Tolkacheva E.O., Sergienko V.S., Ilyukhin A.B.//Mendeleev Commun.1993. №5.P.206

23. Кроль И.А., Старикова З.А., Сергиенко В.С., Толкачева Е.О. // Журн. Не орган.химии. 1991. Т. 36. №2. 406 с.
24. Кроль И.А., Старикова З.А., Толкачева Е.О. и др// Журн. Не орган.химии. 1992. Т. 37. №2. 304 с.
25. Сергиенко В.С., Толкачева Е.О., Илюхин А.Б. // Кристаллография. 1994. Т. 39. №6. 1020 с.
26. Сергиенко В.С., Толкачева Е.О., Илюхин А.Б. // Журн. Неорг. химии. 1994. Т. 39. №2. 243 с.
27. Сергиенко В.С., Толкачева Е.О., Илюхин А.Б. и др.. // Координац.химия. 1993/Т.19 №4 297 с.
28. Толкачева Е.О., Кроль И.А., Старикова З.А. и др. // Журн. Не орган. Химии. 1992. Т. 37. №2. С. 315 - 752
29. Кроль И.А. Старикова З.А., Сергиенко В.С., Толкачева Е.О.// Журн. Не орган. Химии 1990. Т.35. № 11. 2817 с.
30. Толкачева Е.О., Сергиенко З.А., Илюхин А.Б., Мешков С.В.// Журн. Не орган. Химии.1997. Т.42. №5. 752 с.
31. Synthesis, crystal structures and theoretical study of mixed ligand complexes of lanthanides acetylacetonates with o-phenanthroline and 2,2 -dipyridyl: The unexpected inverted electrostatic trend in stability Andrey Yu. Rogachev, Andrey V. Mironov, Sergey I. Troyanov, Natalia P. Kuzmina, Alexander V. Nemukhin (2005)
32. Q.Z. He, X.F. Yang, X.P. Qian, X.B. Yu, Z.M. Wang, J. Chin. RE. Soc. 20 (2002) 1–5. Spec. Issue
33. N.P. Kuzmina, N.V. Chugarov, A.P. Pisarevsky, L.I. Martynenko, Russ. J. Coord. Chem. 23 (1997) 450 с.
34. A series of binuclear lanthanide(III) complexes: Crystallography, antimicrobial activity and thermochemistry properties studies Ying-Ying Zhang , Ning Ren , Su-Ling Xu , Jian-Jun Zhang , Da-Hai Zhang(2006)
35. D. Schollmeyer, O. V. Shishkin, T. Ruhl, M. O. Vysotsky, CrystEngComm 2008, № 10, С. 715-723.

36. J. Feng, H.J. Zhang, S.Y. Song, *J. Lumin.* 128 (2008) C. 1957–1964.
37. Triboluminescence and crystal structure of centrosymmetric complex Tb (AcAc)₃Phen B.V. Bukvetskii, A.G. Mirochnik, A.S. Shishov// *Journal of Luminescence* - 195 – 2018- c.44–48
38. Spectroscopy and structure of [LnL₃bipy] and [LnL₃phen] complexes with CAPH type ligand dimethylbenzoylamidophosphate N.S. Kariaka, V.A. Trush, P. Gawryszewska, V.V. Dyakonenko, S.V. Shishkina, T.Yu. Sliva, V.M. Amirkhanov//*Journal of Luminescence* №178 – 2016, C. 392–399
39. J.G. Stites, C.N. McCarty, L.L. Quill, *J. Am. Chem. Soc.* 70 (1948) 3142.
40. C.S. Erasmus, J.C.A. Boeyens, *Acta Crystallogr., Sect. B Mol. Struct.* № 26 (1970) c. 1843.
41. A.Yu. Rogachev, A.V. Nemukhin, N.P. Kuzmina, D.V. Sevast'yanov, *Dokl. Chem.* C. 389 (2003) № 87.
42. P.C. Christidis, I.A. Tossidis, D.G. Paschalidis, L.C. Tzavellas, *Acta Crystallogr., Sect. C Cryst. Struct. Commun.* №54 (1998) c. 1233.
43. U.K. Urs, K. Shalini, T.S. Cameron, S.A. Shivashankar, T.N. Guru Row, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* № 57 (2001) c. 457.
44. W.H. Watson, R.J. Williams, N.R. Stemple, *J. Inorg. Nucl. Chem.* № 34 (1972) c. 501.
45. N.G. Dzyubenko, E.F. Kortnyi, L.I. Martynenko, L.A. Aslanov, *Russ. J. Inorg. Chem.* № 35 (1990) c. 1471.
46. Exploring the Promotion of Synthons of Choice: Halogen Bonding in Molecular Ln(III) Complexes Characterized via XRD, Luminescence Spectroscopy, and Magnetic Measurements Authors: Korey P Carter, Rebecca J. Holmberg, Muralee Murugesu, and Christopher L. Cahill// *Z. anorg. allg. Chem*
47. Y. Kitamura, T. Ihara, Y. Tsujimura, Y. Osawa, D. Sasahara, M. Yamamoto, K. Okada, M. Tazaki, A. Jyo, *J. Inorg. Biochem.* №102 (2008) C. 1921–1931.
48. M. Khorasani, M. Niroomand, *J. Lumin.* №143 (2013) C. 56–62.
49. H.M. Ye, N. Ren, J.J. Zhang, S.J. Sun, J.F. Wang, *New. J. Chem.* №34 (2010) C. 533–540.

50. S. Bhowmik, U. Maitra, Chem. Commun. № 48 (2012) C. 4624–4626.
51. D.S. Kumar, V. Alexander, Polyhedron № 18 (1999) C. 1561–1568.
52. H.Y. Zhang, K.Z. Wu, J.J. Zhang, S.L. Xu, N. Ren, J.H. Bai, L. Tian, Synth. Met. № 158 (2008) C. 157–164.
53. J.T. Lin, J.S. Huo, Y.P. Cai, Q.M. Wang, J. Lumin. №144 (2013) C. 1–5.
54. S. Kano, H. Nakano, M. Kojima, N. Baba, K. Nakajima, Inorg. Chim. Acta. № 349 (2003) C. 6–16.
55. L. Faria, A.B. Anderson, M. Junior, C. Cimini, C. Marcelo, C. Lahoud, G. Rosa, J. Photochem. Photobiol. A №252 (2013) C. 69–76.
56. From lanthanide chlorides to lanthanide pentafluorophenolates via lanthanide N,N-dialkylcarbamates Lidia Armelao , Daniela Belli Dell’Amico , Gregorio Bottaroa , Paola Falvo , Luca Labella , Fabio Marchetti , Daniela Parisi , Simona Samaritani. // Polyhedron- № 85-2015- C.770–776
57. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул л. Беллами: [пер. с англ. В.М. Акимова и др.]. Москва , 1963. с 590.
58. Дрова Н. М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, К. И. Попов. - Москва: Химия, 1988. с 544.