

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ І. І. МЕЧНИКОВА

Факультет хімії та фармації

Кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти

Кваліфікаційна робота

на здобуття ступеня вищої освіти «магістр»

**«Синтез та будова комплексів Ge(IV) з
діетилентриамінпентаоцтовою кислотою та екзо-лігандами»**

**«Synthesis and structure of Ge(IV) complexes with
diethylenetriaminepentaacetic acid and exo-ligands»**

Виконала: здобувачка заочної форми навчання
спеціальності 102 Хімія

Освітня програма Хімія

Кочман Марія Григоріївна

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

Рецензент: д.х.н., доц. Шевченко О.В.

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

№ _____ від _____ грудня 2023 р.

Завідувач кафедри

_____ д.х.н., проф. Марцинко О.Е.

Захищено на засіданні ЕК № _____

протокол № _____ від _____ 2023 р.

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

Голова ЕК

_____ д.х.н., доц. Шевченко О.В.

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії та хімічної освіти в рамках наукової тематики кафедри № 329 «Хімічне конструювання органо-неорганічних ансамблів координаційної, супрамолекулярної, полімерної природи для використання в якості новітніх матеріалів та фармпрепаратів».

Мета роботи: синтез та дослідження координаційних сполук Ge(IV) з діетилентриамінпентаоцтовою кислотою та низкою екзо-лігандів.

В роботі розроблено оригінальні методики синтезу семи нових онієвих діетилентриамінпентаацетатогідроксигерманатів, встановлено їх склад, термічну стійкість, спосіб координації ліганду H_5Dtpa та протонування екзо-лігандів – гідразиду ізонікотинової кислоти (Ind), дифенілгуанідину (Dphg), пірацетаму (Pam), імідазолу (Im), цитозину (Ctz), 1,10'-фенантроліну (Phen), 2,2'-біпіридину (Bipy). Запропоновано схему будови та молекулярну формулу одержаних сполук $(HL)[Ge(OH)(HDtpa)] \cdot nH_2O$, де $L = Ind$, $n = 0$ (**1**), $Dphg$, $n = 8$ (**2**), Pam , $n = 4$ (**3**), Im , $n = 2$ (**4**), Ctz , $n = 2$ (**5**), $Phen$, $n = 5$ (**6**), $Bipy$, $n = 4$ (**7**).

Можлива галузь застосування: біологічно активні речовини.

Ключові слова: германій, діетилентриамінпентаоцтова кислота, координаційні сполуки.

Дипломна (кваліфікаційна) робота викладена на 51 сторінці, містить 3 таблиці, 33 рисунки. Використано 39 літературних джерела.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	6
1.1. Характеристика та властивості діетилентриамінпентаоцтової кислоти	6
1.2. Координаційні сполуки металів з H_5Dtpa та їх застосування	9
1.3. Продукти комплексоутворення германію(IV) з діетилентриамінпентаоцтовою кислотою	16
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	21
2.1. Вихідні речовини та їх характеристика	21
2.2. Методика проведення експерименту	23
2.2.1. Методики синтезу координаційних сполук	23
2.2.2. Фізико-хімічні методи дослідження	25
2.3. Результати та їх обговорення	28
2.3.1. Визначення складу комплексонатів	28
2.3.2. Термічний розклад нових сполук	29
2.3.3. ІЧ-спектроскопічне дослідження комплексів	34
2.3.4. Будова комплексів $Ge(IV)$ з діетилентриамінпентаоцтовою кислотою та екзо-лігандами	44
ВИСНОВКИ	46
ЛІТЕРАТУРА	47

ВСТУП

Поліядерні комплексонати металів різної електронної будови знаходять широке застосування в різних областях сучасної науки, техніки, медицини і сільського господарства [1-3]. Насамперед це відноситься до поліамінополікарбонових кислот, властивості яких вивчені найбільш глибоко.

Протягом багатьох років на кафедрі неорганічної хімії та хімічної освіти проводилися дослідження із синтезу комплексонатів германію(IV). Так, були синтезовані та визначена структура моноядерних координаційних сполук з нітрилтріоцтової, етилендіамінтетраоцтової та діетилентриамінпентаоцтової кислотами [4].

Було визначено, що через стеричні труднощі донорні центри поліамінокарбонових лігандів не можуть в повному обсязі зв'язатись з германієм, частина їх залишаються вакантними і здатні до координації іншими металами та органічними молекулами. Це визначає можливість використання даних комплексів як вихідних для отримання, наприклад, онієвих сполук, які особливо перспективні з точки зору створення нових каталізаторів, матеріалів для електроніки і оптики.

Такі комплекси наразі не були отримані на основі діетилентриамінпентаацетатогідроксигерманатної кислоти. Для усунення прогалин у галузі координаційної хімії онієвих комплексонатів, систематизації отриманих даних та була спланована дана робота.

Мета роботи: синтез та дослідження координаційних сполук Ge(IV) з діетилентриамінпентаоцтовою кислотою та низкою екзо-лігандів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- визначити умови та розробити методику синтезу онієвих діетилентриамінпентаацетатогідроксигерманатів з низкою екзо-лігандів – гідразиду ізонікотинової кислоти (Ind), дифенілгуанідину (Dphg),

пірацетаму (Pam), імідазолу (Im), цитозину (Ctz), 1,10'-фенантроліну (Phen), 2,2'-біпіридину (Bipy);

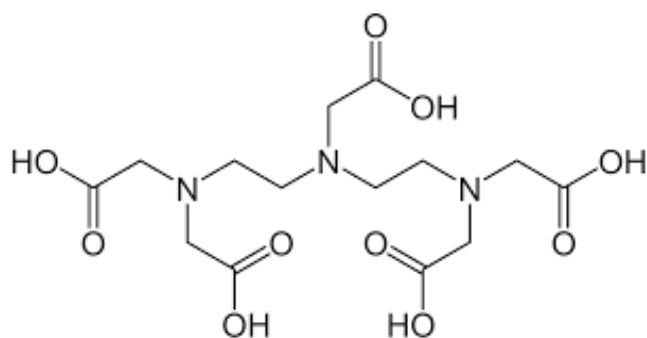
- провести дослідження отриманих сполук сукупністю фізико-хімічних методів: елементний аналіз, ІЧ-спектроскопія, термогравіметрія;
- встановити будову комплексів та запропонувати їх структурні формули.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Характеристика та властивості діетилентриамінпентаоцтової кислоти

Діетилентриамінпентаоцтова кислота (H_5Dtpa) належить до сполук, що називають «комплексонами», визначення яких було введено у 1945 році Шварценбахом [1] для синтезованих до того часу поліамінополіоцтових кислот, а саме нітрilotриоцтової й етилендіамінтетраоцтової. Згодом було синтезовано низку різноманітних похідних класичних комплексонів. Дії синтетиків були направлені як на введення нових замісників та функціональних груп, так і розгалуження структури комплексонів.

Таким чином було отримано сполуки поліамінополікарбоксилатного ряду з більшою кількістю атомів нітрогену, такі як діетилентриамінпентаоцтова кислота (H_5Dtpa):



Діетилентриамінпентаоцтова кислота, також відома як пентетина, є синтетичною поліамінокарбоною кислотою з вісьмома центрами формування координаційних зв'язків, які можуть зв'язувати іони металів і утворювати високостабільні комплекси.

H_5Dtpa , разом із її тринатрієвими солями кальцію та цинку (рис. 1.1), є єдиними агентами, схваленими FDA для лікування отруєння трансурановими сполуками [2]. Сіль кальцію використовувалася для прискорення виведення плутонію та споріднених металів-актиноїдів. Засіб погано всмоктується зі шлунково-кишкового тракту, тому його вводять переважно внутрішньовенно,

внутрішньом'язово або інгаляційно. Оскільки під час тривалого прийому може виникнути дефіцит цинку, було запропоновано замінити більш ефективну кальцієву сіль на цинкову на пізніх стадіях лікування. $\text{CaNa}_3\text{-Dtpa}$ є тератогенним через те, що перешкоджає всмоктуванню Mn і Zn , отже, препарат протипоказаний під час вагітності, особливо у багаторазових дозах.

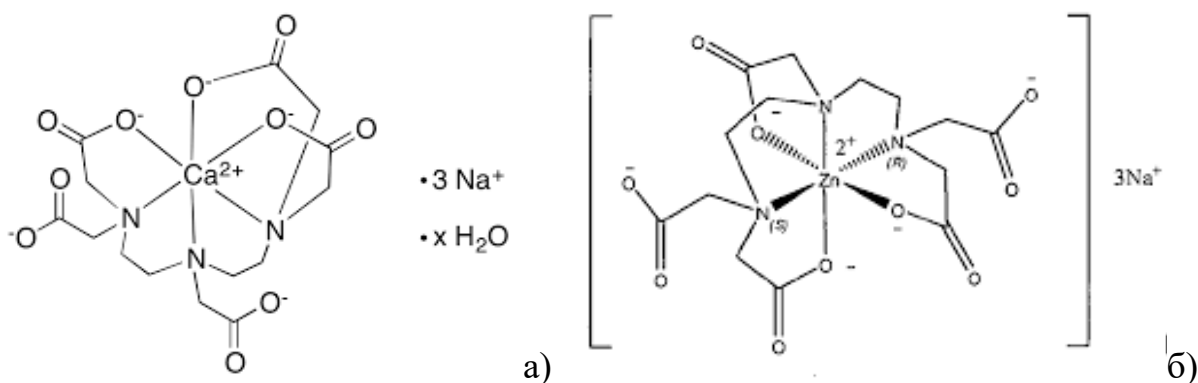


Рис. 1.1. Формули тринатрієвих солей кальцію та цинку Dtpa: $\text{CaNa}_3\text{-Dtpa}$, Calcium-trisodium diethylenetriamine-pentaacetate hydrate (а), $\text{ZnNa}_3\text{-Dtpa}$, Zinc-trisodium diethylenetriamine-pentaacetate (б)

Наразі цей комплексон наявний у списку затверджених інгредієнтів для лікарських засобів та вважається безпечним при прийомі всередину. Препарати на основі H_5Dtpa розробляються фармацевтичною компанією CIS US та схвалені FDA з 2004 року.

Особливу увагу привертають ліпофільні похідні H_5Dtpa , наприклад препарат Ruchel (рис. 1.2), який можна вводити в організм у вигляді аерозолю для зменшення концентрації в легенях вдихуваних нерозчинних частинок оксиду плутонію. Невеликі кількості плутонію та америцію були успішно видалені за допомогою діетилентриамінпентаоцтової кислоти в дозі близько 1 г/день, у деяких випадках протягом тривалого періоду часу без побічних ефектів [2].

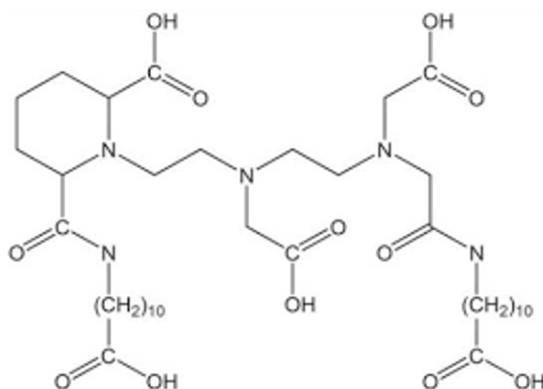


Рис. 1.2. Структурна формула похідного H₅Dtpa – препарату Pichel

Насьогодні синтезовано низку похідних H₅Dtpa, які знайшли застосування в медичній практиці при лікуванні та діагностиці захворювань (рис. 1.3, 1.4) [3].

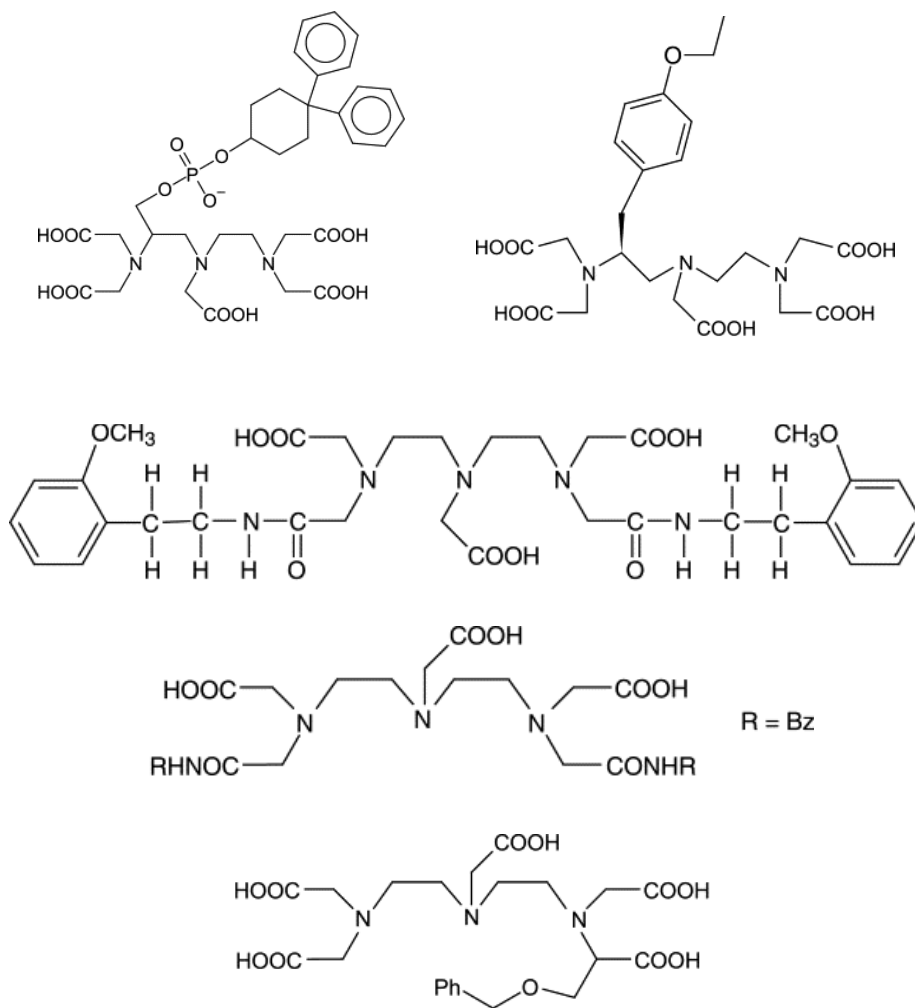


Рис. 1.3. Структурні формули похідних H₅Dtpa з ароматичними фрагментами, що застосовуються в медицині

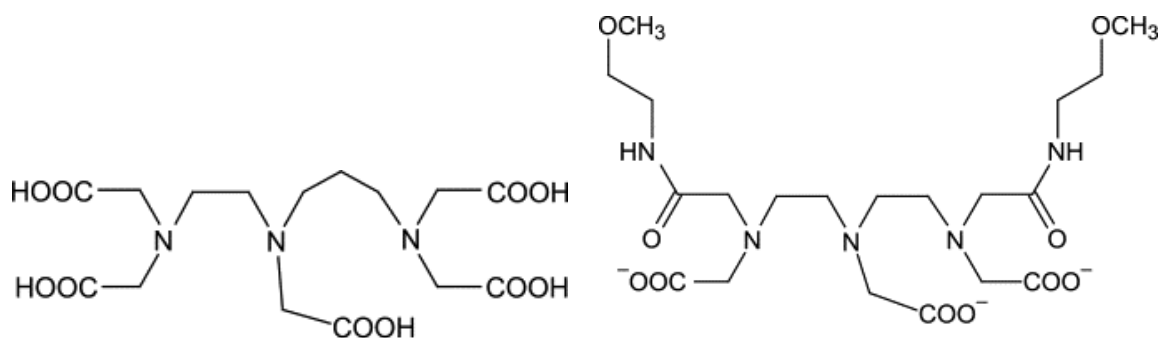


Рис. 1.4. Структурні формули похідних H_5Dtpa з аліфатичними фрагментами, що застосовуються в медицині

Діетилентриамінпентаоцтова кислота має хімічні властивості, подібні до відомого та широко застосованого комплексону EDTA (тринатрієва сіль – Трилон Б), та утворює стабільні хелати з різними металами.

1.2. Координаційні сполуки металів з H_5Dtpa та їх застосування

Описано будову понад 50 діетилентриамінпентаацетатів p-, d- та f-металів з моно- ди- та трипротонованою, а також повністю депротонованою формою ліганду [4-27].

В результаті аналізу літературних даних можна виділити ряд закономірностей будови комплексонатів металів з аміно- та карбоксильними групами. Показано, що здебільшого в комплексонатах складу ML і ML_2 реалізується координаційне число катіону більше чи рівне дентатності ліганду, а метал зв'язує усі донорні центри ліганду.

З катіонами лужних та лужноземельних металів в лужному діапазоні рН H_5Dtpa утворює солі або нестабільні моноядерні комплексонати, стійкість яких зменшується зі зростанням радіусу катіону (рис. 1.5) [5].

Діетилентриамінпентаоцтова кислота утворює з катіонами 3p- і 4p-металів (алюміній, галій, германій) сполуки з координаційним числом шість та октаедричним поліедром, тоді як у комплексах 5p- та 6p-металів (індій(III), талій(III), станум(IV), плумбум(IV), стибій(III), бісмут(III)) координаційне число сягає від 7 до 10 вплив та реалізуються різноманітні, нерегулярні

формами поліедрів [6-9]. Комплексоутворення з такими лігандами, як H_5Dtpa , перешкоджає процесу гідролізу.

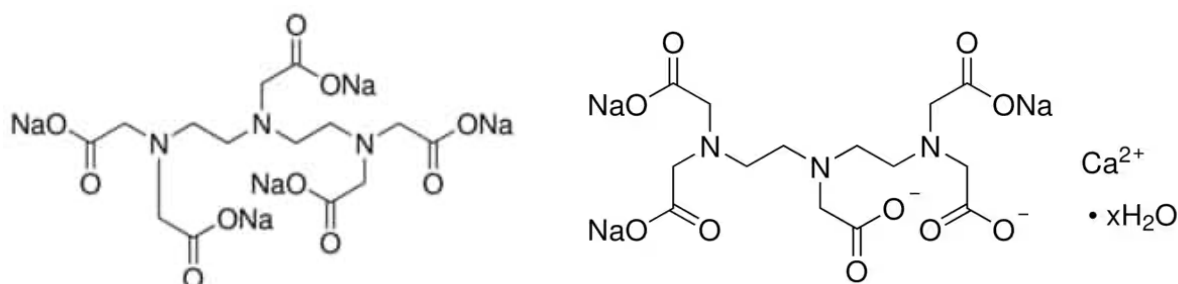
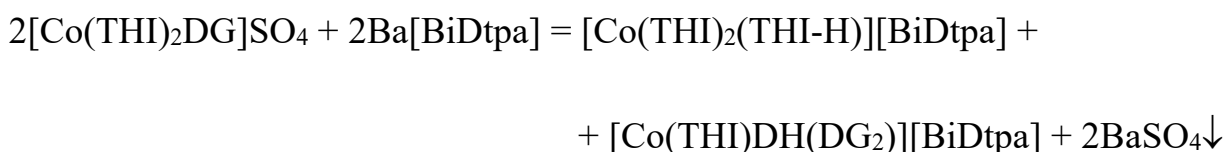


Рис. 1.5. Приклади солей H_5Dtpa

Серед координаційних сполук подібного типу досить вивчено різнометальні комплекси бісмуту(III) з H_5Dtpa з 3d-, 4f-металами, інтерес до яких продиктований їх застосуванням у квантовій оптиці та електроніці [7, 8]. Їх синтез проводять із використанням водних розчинів комплексних кислот та солей бісмуту(III). При додаванні в реакційне середовище солі іншого металу (карбонату, ацетату) утворюється сполука з аквакатіоном, наприклад: $[M(H_2O)_6][Bi(\mu-Etdta)]_2$, де $M = Cu, Co, Ni$ [7]. Комплекси оригінального складу, одержують із застосуванням не простих солей, а катіонних комплексів металів, які синтезують окремо, наприклад [8]:



де THI – тіосемікарбазид; DG – диметилглюксим.

Катіони двовалентних перехідних металів утворюють комплекси, що відрізняються високою стійкістю ($pK_{ст} = 8-20$) [10]. Комплексонати феруму(III) стійкі до повного гідролізу до pH 10-12 (рис. 1.6) та володіють високою біологічною активністю.

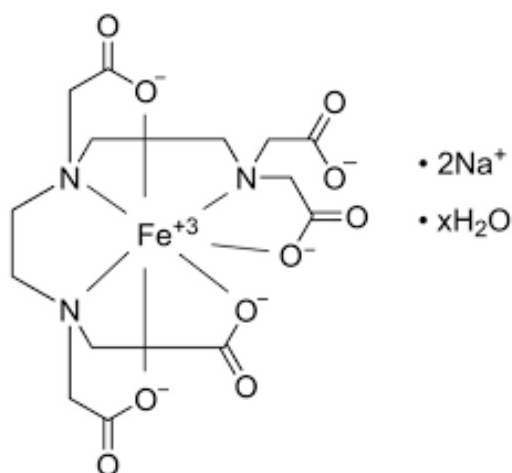


Рис. 1.6. Схема будови комплексу феруму(III) з H₅Dtpa

Застосування комплексів феруму(III) у виноградниках показало, що обприскування рослин винограду, уражених карбонатним хлорозом та/або уражених вимерзанням, позитивно впливає на вміст фотосинтетичних пігментів у листі та підвищує врожайність ягід рослин [11, 12]. Удобрення хлоротичних рослин винограду сполуками Fe-EDTA і Fe-Dtpa не тільки підвищує концентрацію хлорофілу в листках, але й знижує вміст органічних кислот порівняно з контрольними рослинами катехін

При захворюваннях, пов'язаних з окислювальним стресом, накопичення іонів металів у місці патогенезу призводить до утворення активних форм кисню (АФК) через відновну активацію його молекул, що каталізується іонами металів. Запобігти таким захворюванням та ефективно їх лікувати можна, якщо ці метали будуть видалені.

Планарні катехіни виявляють високу активність поглинання радикалів, ніж природні катехіни, і можуть ефективно поглинати гідроксильні радикали, що утворюються в результаті реакції Фентона, не виявляючи прооксидантних ефектів, навіть у присутності іонів заліза.

Вченими розроблено сполуку, в якій діетилентріамінпентаоцтова кислота зв'язана з планарним катехіном з посиленою активністю поглинання радикалів шляхом іммобілізації стеричної структури природного катехіну до площинності [13]. Ця сполука майже не виявила активності поглинання радикалів

завдяки внутрішньомолекулярному водневому зв'язку Dтра з планарними катехінами. Однак, при координації з Fe^{3+} , комплекс показав більш потужну активність поглинання радикалів, ніж планарні катехіни (рис. 1.7). Завдяки своїй потужній антиоксидантній активності, викликаній координацією металів, і пригніченню генерації АФК шляхом захоплення іонів металів, ця сполука має профілактичні та терапевтичні ефекти проти захворювань, пов'язаних з окислювальним стресом.

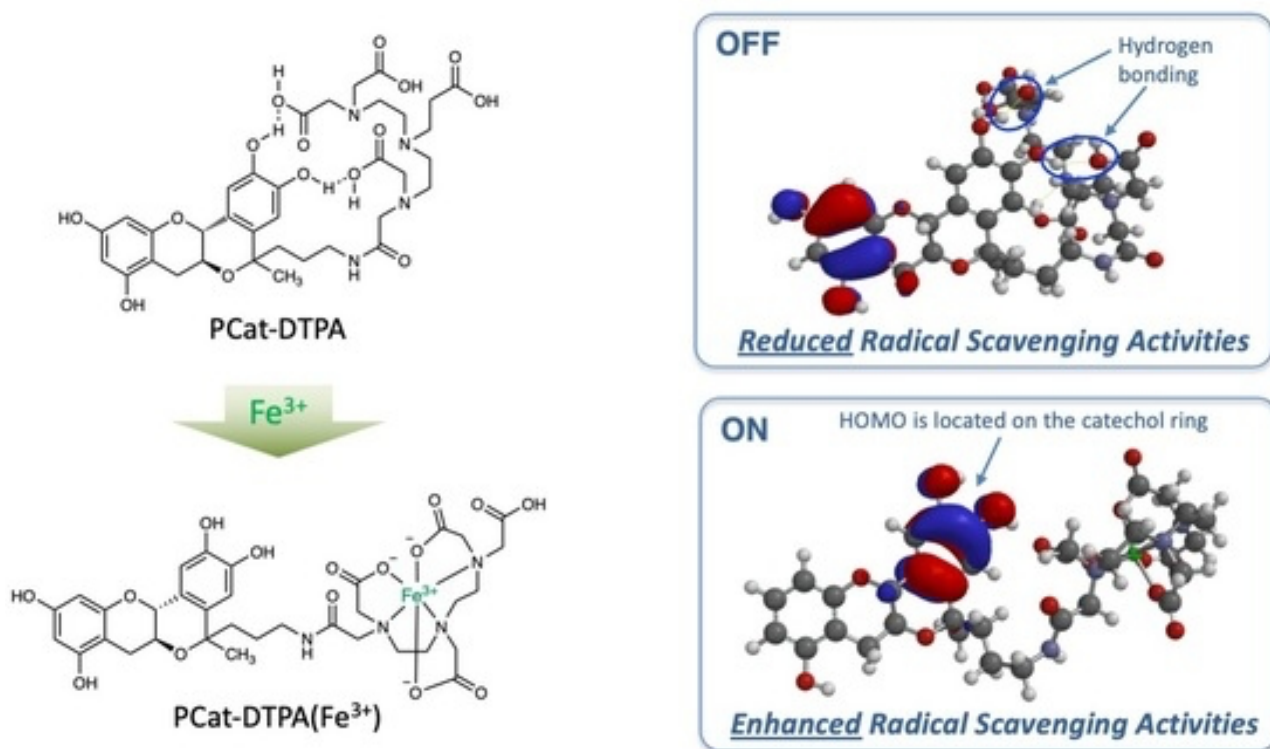


Рис. 1.7. Антиоксидантна активність комплексу феруму(III) з $\text{H}_5\text{Dтра}$ та катехіном [13]

Довготривалий польовий експеримент, який проводився на алювіальному ґрунті з консервуючим землеробством, показав, що застосування комплексу Zn-Dтра разом з органічним вуглецем в ґрунті добре засвоюються та збільшують посіви рису та кукурудзи [14]. В Індії впроваджуються у сільськогосподарське виробництво добрива, в яких

мікроелементи вводяться в ґрунт у вигляді комплексів цинку, феруму, марганцю та купруму з H_5Dtpa [15].

Викиди металургійної, хімічної та вогнетривкої промисловості, стічні води, що містять хром у його тривалентній або шестивалентній формах, викликають серйозні біологічні та екологічні збитки. Дуже високою є токсичність $Cr(III)$ для риб, водночас серйозні проблеми зі здоров'ям людини пов'язані з $Cr(VI)$, відомим канцерогеном для рослин і тварин. З метою збереження навколишнього середовища та екосистем розроблено методику видалення $Cr(VI)$ з водних середовищ за допомогою системи, що складається з модифікованого H_5Dtpa силікагелю й хітозану, яка здатна ефективно зв'язувати шестивалентний хром за рахунок утворення міцного комплексу з H_5Dtpa і подальшою адсорбцією [16].

Достатньо добре вивчені комплексонати міді, кобальту, нікелю, кадмію [17-19]. Так, синтезовано координаційний полімер – різнолігандний комплекс складу $[Cd_4(HDtpa)_2(BPY)_3(H_2O)_4] \cdot 14H_2O$ (BPY – 4,4-біпіридин) (рис. 1.6) [17].

В аргентуму, ауруму та ртуті тенденція до комплексоутворення з тріамінними комплексонами виражена досить сильно, незважаючи на невисокі координаційні числа.

В комплексонатах рідкісноземельних елементів важливі специфічні властивості пояснюються іонною природою зв'язку. Такими специфічними властивостями комплексонатів рідкісноземельних елементів є кінетична лабільність і здатність утворювати в розчині даного складу велику кількість різних комплексів, що відрізняються за складом, будовою та властивостями. На даний час отримано інформацію про структуру ряду діетилентріамінпентаацетатів рідкісноземельних елементів [20-22].

Останнім часом спостерігається значний інтерес до комплекси лантаноїдів (Ln) з діетилентріамінпентаоцтовою кислотою та її похідними, оскільки комплекс $[Gd(Dtpa)]^{2-}$ успішно використовується як контрастна речовина в магнітно-резонансній томографії (МРТ) для збільшення швидкості релаксації протонів при виявленні онкологічних пухлин [23, 24]. Цей комплекс

здатний змінювати орієнтацію магнітних доменів наночастинок магнетиту/маггеміту ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [25]. Як контрастна речовина для магнітно-резонансної томографії (МРТ) при дослідженні печінки використовується комплекс Гадолінію з діетилентриамінпентаоцтовою кислотою та етоксибензилом Gd-EOB-DTPA [26, 27].

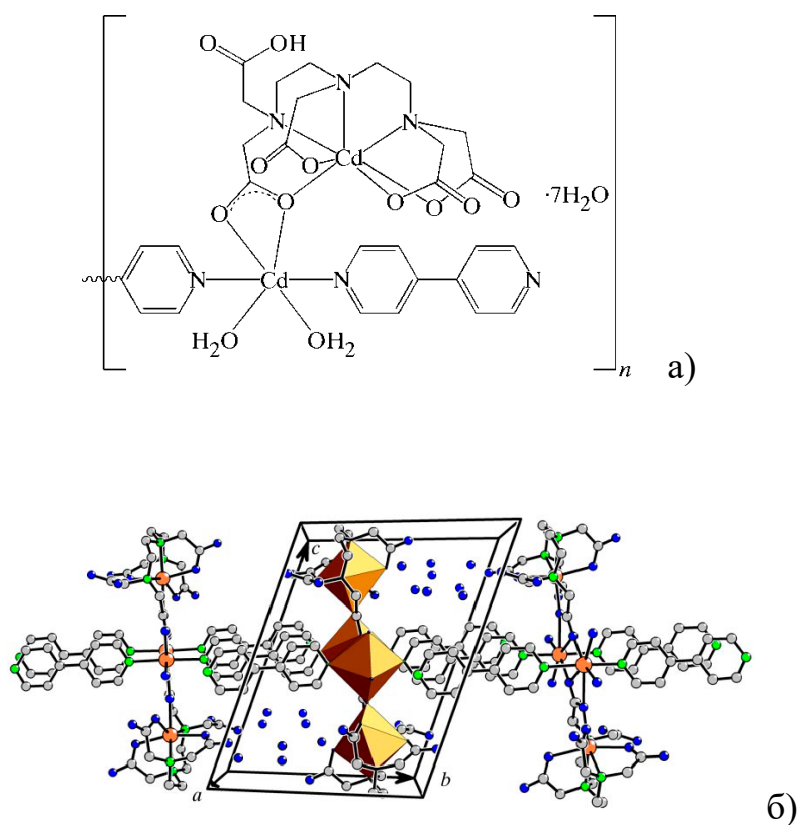


Рис. 1.6. Структурна формула $[\text{Cd}_4(\text{HDtpa})_2(\text{BPY})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (а) та упаковка кристалів в цьому координаційному полімері (б) [17]

Цікавими є дослідження модифікованого комплексу $[\text{Gd}(\text{Dtpa})]^{2-}$ (рис. 1.7), в якому приєднаний залишок дифенілциклогексилфосфодієфіру є лігандом для сайтів зв'язування сироваткового альбуміну (рис. 1.8) [28].

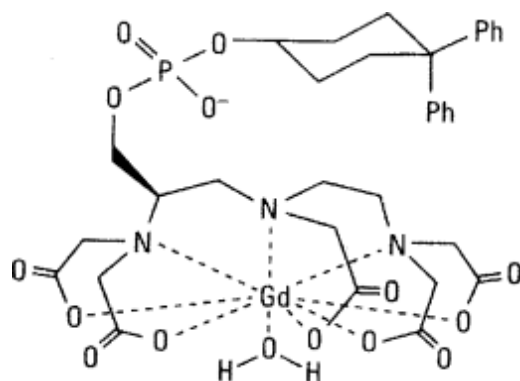


Рис. 1.7. Будова комплексу $[Gd(Dtpa)]^{2-}$, модифікованого приєднанням залишку дифенілциклогексилфосфодіетеру [28]

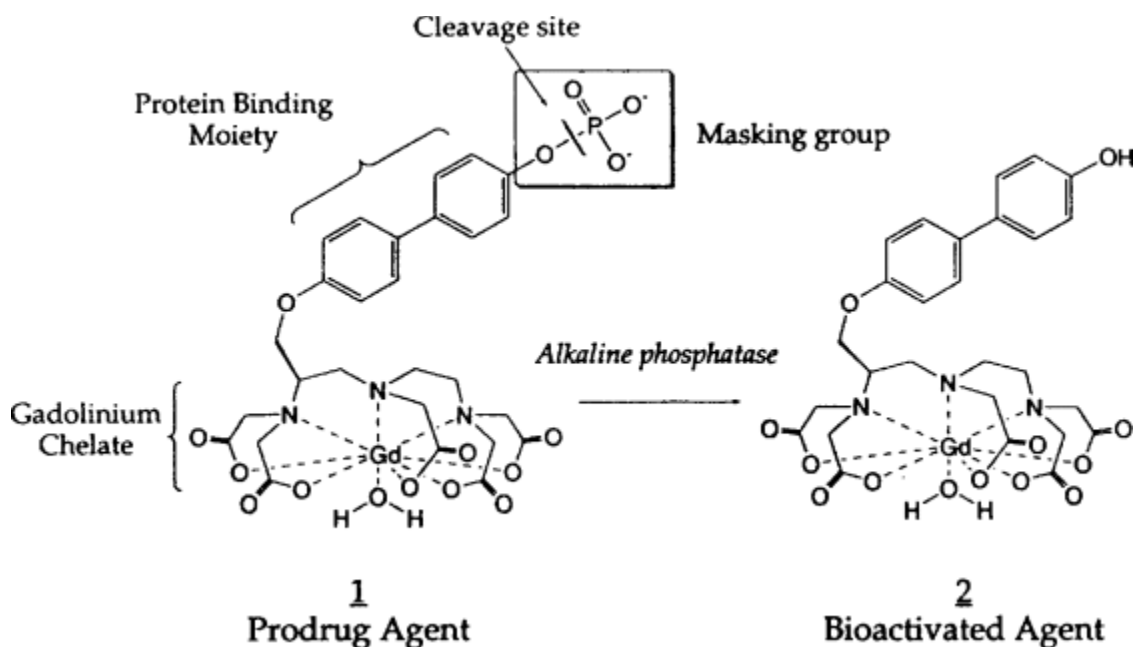


Рис. 1.8. Процес зв'язування сироваткового альбуміну за допомогою модифікованого комплексу $[Gd(Dtpa)]^{2-}$ [28]

Нефролітіаз, або утворення конкрементів (каміння) у нирках або сечовивідних шляхах є одним із поширених захворювань (проблем) нирок. Близько 9% жінок та 19% чоловіків хворіють на нефролітіаз протягом життя. Трансуретральна літотрипсія – процедура дроблення каменів сечоводів через уретру – часто має ускладнення. Щоб їх уникнути, проводять сцинтиграфію нирок, яка дозволяє вивчити особливості кровообігу в нирковій тканині.

Комплекс ^{99m}Tc з діетилентриамінпентаоцтовою кислотою успішно застосовують для оцінки розриву сечоводу у хворого на нефролітіаз [29].

1.3. Продукти комплексоутворення германію(IV) з діетилентриамінпентаоцтовою кислотою

Попередніми дослідженнями [4] було встановлено, що стійкий комплекс германію(IV) з діетилентриамінпентаоцтовою кислотою утворюється у водному розчині при рН 2, визначена його константа стійкості $\lg K_{\text{ст}} = 7,64$. Дана сполука є двоосновною кислотою з $\text{p}K_1 = 3,61$, $\text{p}K_2 = 5,18$.

В результаті рентгенофазового аналізу виділено в твердому стані сполуки було отримано індивідуальний набір міжплощинних відстаней, що дозволило запропонувати наступне рівняння реакції її отримання:



Методом рентгеноструктурного аналізу було визначено будову комплексу. Структура $[\text{Ge}(\text{OH})\text{H}_2\text{Dtpa}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ містить комплекс $[\text{Ge}(\text{OH})\text{H}_2\text{Dtpa}]$ та молекулу кристалізаційної води (рис. 1.9).

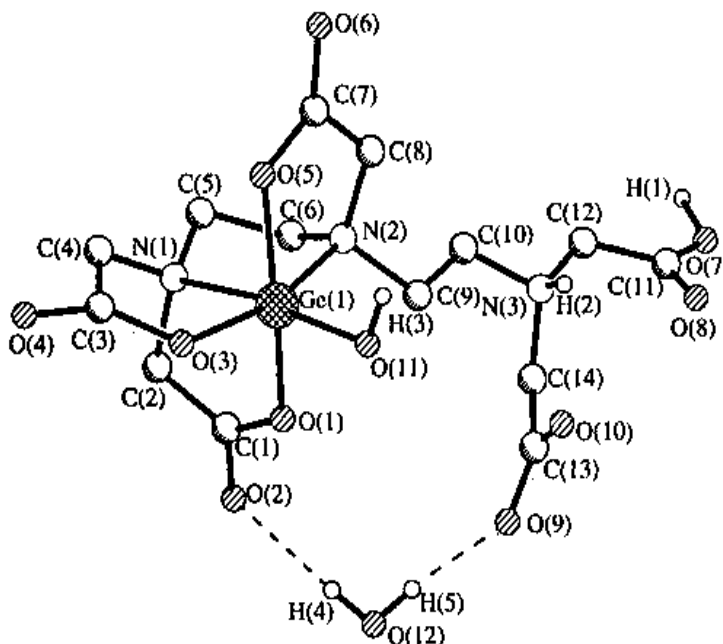


Рис.1.9. Молекулярна структура сполуки $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Dtpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [4]

В отриманій сполуці комплексоутворюючим катіоном є $\text{Ge}(\text{OH})^{3+}$ і замикається чотири сполучених хелатних цикли: етилендіамінний і три гліцинові. Зв'язок германію з гідроксогрупою Ge-O в $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Dtpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ істотно коротше його зв'язків з карбоксилатними іонами Ge-O(1), Ge-O(3) Ge-O(5), що вказує на підвищену кратність першої.

Гідратний склад визначений за результатами ізоетермічного нагрівання при 80-120°C до постійної маси із залученням розрахунків термогравіметричною кривою (рис. 1.10).

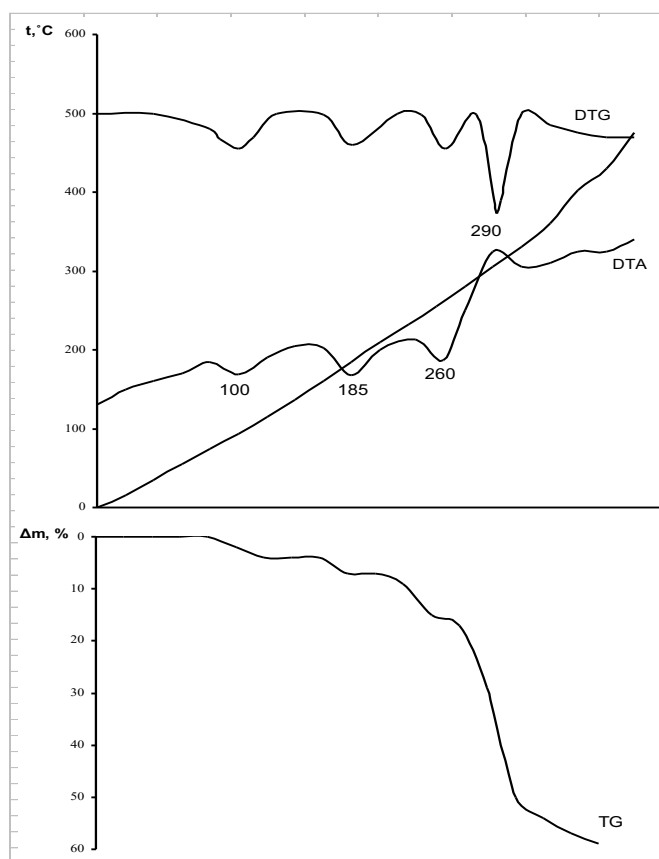


Рис. 1.10. Термогравіграма комплексу $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Dtpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [3]

Отже, до складу молекули комплексу входить аніон $\text{H}_2\text{Dtpa}^{3-}$, в якому присутні поряд з депротонованими, вільні карбоксильні групи. Це було підтверджено також порівняльним аналізом ІЧ-спектрів комплексу (рис. 1.11) та ліганду.

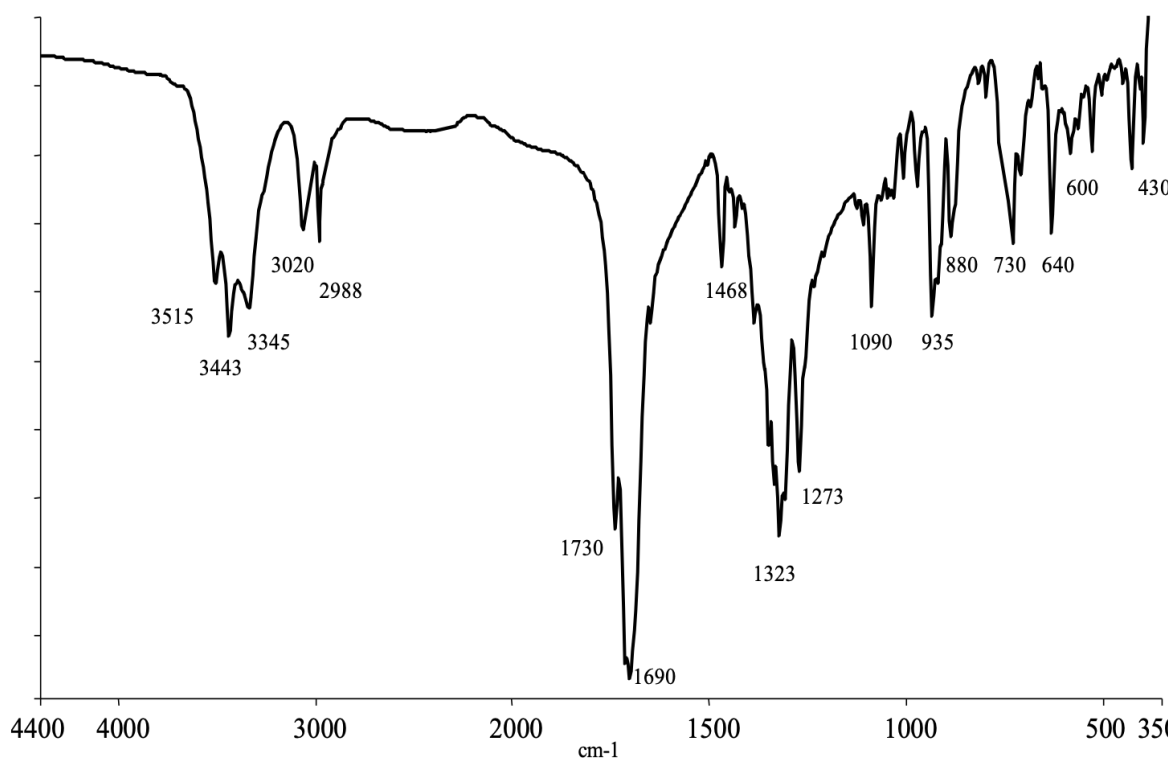


Рис. 1.11. ІЧ-спектр $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Dtpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [4]

Було також синтезовано та досліджено біологічну активність солей даної комплексної кислоти та катіонів лужних металів (рис. 1.12) [30, 31].

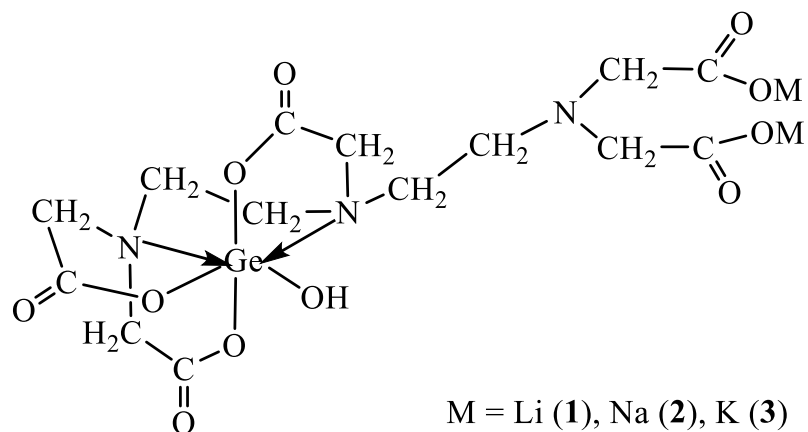


Рис. 1.12. Схема будови трьох солей літію, натрію та калію діетилентріамінпентаацетатогідроксигерманатної кислоти

Дані солі було досліджено в якості субстанцій лікарських засобів при гіпоксії. Відомо, що лімітуючою ланкою патогенезу більшості невідкладних станів є гіпоксія. Існуючі методи та способи корекції кисневефіцитних станів не завжди призводять до швидкого усунення гіпоксії. Більше того, реперфузія та реоксигенація тканин у процесі лікування термінальних станів найчастіше супроводжується посиленням перебігу гіпоксичного синдрому. Тому питання лікарської профілактики та фармакотерапії гострих форм гіпоксії є центральною медико-біологічною проблемою, яка включає різні, в тому числі фізіологічні та фармакологічні аспекти [30, 31].

Незважаючи на порівняно велику кількість медикаментозних засобів боротьби з гіпоксією, їх ефективність та безпека, як і раніше, дуже далекі від бажаних. Однією з найперспективніших у плані результативності напрямів у вирішенні цього завдання є пошук нових антигіпоксантів серед оригінальних координаційних сполук.

Результати дослідження кислотно-основного стану венозної крові щурів у нормі та в ранньому періоді реоксигенації після перенесеної гіпоксичної гіпоксією на тлі гіперкапнії в умовах фармакопрофілактики оригінальною координаційною сполукою германію з діетилентріамінпентаоцтовою кислотою та калієм дуже переконливо свідчать про здатність цих потенційних ліків стабілізувати головні буферні системи плазми крові. Крім того, зафіксовано швидке включення захисно-компенсаторних механізмів компенсації, зокрема, збереження ефективного функціонування видільного апарату нирок. Тобто, під впливом даної сполуки реалізується ефективна корекція газового алкалозу, що розвивається при гіпоксичному синдромі.

Вищезазначене вказує на перспективність синтезу координаційних сполук германію з діетилентріамінпентаоцтовою кислотою з метою подальшого дослідження їхньої біологічної активності. Для цього в якості зовнішньосферних катіонів має сенс використовувати органічні молекули, здатні взаємодіяти з комплексною кислотою за рахунок протонування основних атомів нітрогену, такі як дифенілгуанідин, 1,10'-фенантролін, 2,2'-

біпіридин. Крім того, найбільш перспективними для отримання фармакологічно активних комплексів є ліганди, що вже застосовуються в медичній практиці та є метаболітами організму, таких як гідразид ізонікотинової кислоти (протитуберкульозний засіб), 2-оксо-1-пірролідинілацетамід або пірацетам (нейротропний засіб), імідазол (входить до складу протигрибкових препаратів, є складовою вітамінів та ферментів), цитозин (входить до складу нуклеїнових кислот ДНК, РНК).

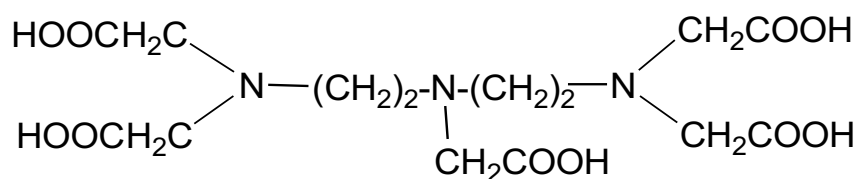
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Вихідні речовини та їх характеристика

В якості вихідних речовин в роботі використовували:

Германій(IV) оксид GeO_2 ; $M=114,6$ г/моль; біла кристалічна речовина з $t_{\text{пл}} = 1116$ °C; розчинний у воді.

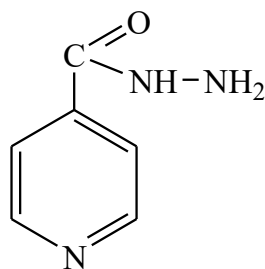
Діетилентріамінпентаоцтова кислота (H_5Dtpa)



$M=397$ г/моль; біла кристалічна речовина з $t_{\text{пл}} = 203$ °C;

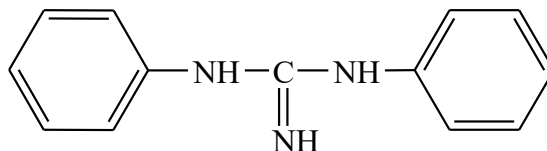
розчинна у воді, лугах, мало - в етанолі.

Гідразид ізонікотинової кислоти (Ind)



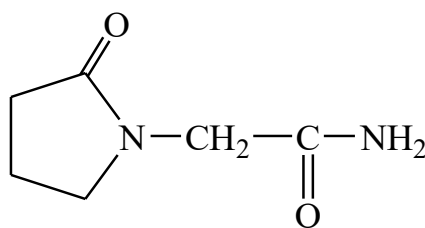
$\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}_3$, $M = 137$ г/моль, $t_{\text{пл}} = 170-173$ °C; розчинна в гарячій воді.

Дифенілгуанідин (Dphg)



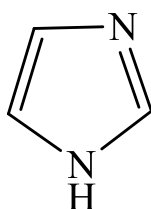
$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$, $M = 211$ г/моль, біла речовина з $t_{\text{пл}} = 151.5$ °C; розчинна в гарячій воді, бензолі, толуолі, без нагрівання в етанолі, CCl_4 .

2-Оксо-1-пірролідинілацетамід, пірацетам (Pam)



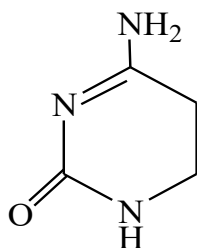
$C_6H_{10}O_2N_2$, $M = 142$ г/моль, $t_{пл} = 151-155$ °C; білі кристали, розчинні у мінеральних кислотах під час нагрівання, гірше – в етанолі, нерозчинні у воді.

Імідазол або 1,3-діазол (Im)



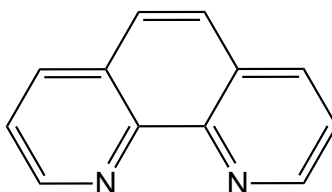
$C_3H_4N_2$, $M = 68$ г/моль, $t_{пл}=90$ °C; білі кристали, розчиняються у воді, спирті, ефірі.

Цитозин (Ctz)



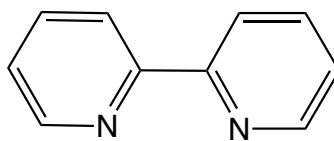
$C_4H_5ON_3$, $M = 111$ г/моль, $t_{пл} = 300$ °C; біла речовина, розчинна у воді при нагріванні.

1,10'-Фенантролін (Phen)



$C_{12}H_8N_2$, $M=180$ г/моль, біла кристалічна речовина, розчинна в спирті, малорозчинна у воді.

2,2'-Біпіридин (Віру)



$C_{10}H_8N_2$, $M = 156.2$ г/моль, біла кристалічна речовина, розчинна в спирті, малорозчинна у воді.

Розчинник – вода.

2.2. Методика проведення експерименту

2.2.1. Методики синтезу координаційних сполук

В якості вихідної речовини для отримання комплексонатів із зовнішньосферними лігандами була використана діетилентриамінпентаацетатогідроксигерманатна кислота $[Ge(OH)(H_2Dtpa)] \cdot H_2O$, для якої раніше була розроблена методика синтезу та отримана повна фізико-хімічна характеристика, включаючи структуру [4].

Синтез $[Ge(OH)(H_2Dtpa)] \cdot H_2O$ ($M = 501.6$ г/моль): до насиченого водного розчину H_5Dtpa (0.01 моль, 3.97 г у 500 мл води) додавали еквімолярну кількість GeO_2 (0.01 моль, 1.046 г) і випарювали протягом 40 хв до об'єму 60 мл. Через добу з розчину випадали білі кристали комплексної кислоти (рис. 2.1).

Сукупністю методів елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії доводили утворення діетилентриамінпентаацетатогідроксигерманатна кислота $[Ge(OH)(H_2Dtpa)] \cdot H_2O$.

Знайдено, %: Ge – 14.63, C – 33.62, N – 8.60, H – 4.51.

Для $GeN_3O_{12}C_{14}H_{23}$,

розраховано, %: Ge – 14.66, C – 33.73, N – 8.43, H – 4.62.

ІЧ спектр, cm^{-1} : $\nu(OH)$ – 3443, 3345, $\nu(CH)$ – 3000, 2960, $\nu(C=O)_{COOH_{вільн}}$ – 1730, $\nu_{as}(COO^-)$ – 1690, $\nu_s(COO^-)$ – 1323, $\nu(Ge-N)$ – 640, $\nu(Ge-O)$ – 620, $\delta(GeOH)$ – 888.

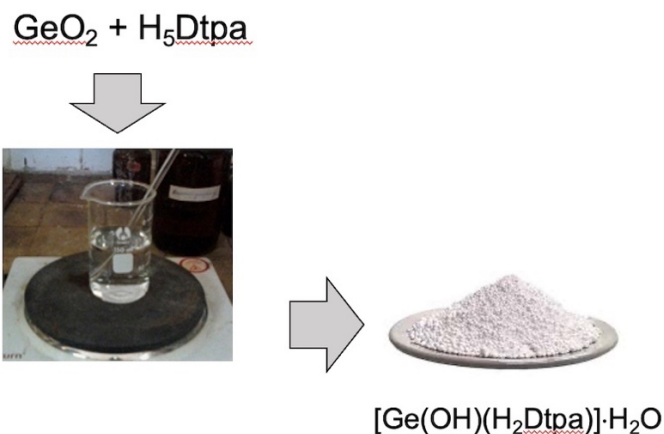


Рис. 2.1. Синтез комплексної діетилентриамінпентаацетатогідроксигерманатної кислоти $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Dtpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Синтез діетилентриамінпентаацетатогідроксигерманатів з екзо-лігандами

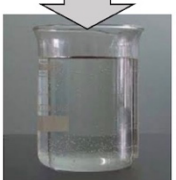
Синтез сполук із зовнішньосферними лігандами проводили за однотипною методикою: 0.001 моль (0,5016 г) комплексної кислоти розчиняли у 20 мл гарячої дистильованій води, додавали еквімолярну кількість Ind (комплекс 1), Dphg (комплекс 2), Pam (комплекс 3), Im (комплекс 4), Ctz (комплекс 5), Phen (комплекс 6), Віру (комплекс 7) (рис. 2.2).


→

←

←


✓ гідразид ізонікотинової кислоти (Ind)
 ✓ дифенілгуанідин (Dphg)
 ✓ пірацетам (Pam)
 ✓ імідазол (Im)
 ✓ цитозин (Ctz)
 ✓ 1,10'-фенантропін (Phen)
 ✓ 2,2'-біпіридин (Віру)



↓


→

→


Рис. 2.2. Синтез та одержання осадів комплексів із зовнішньосферними лігандами 1-7

Зелений осад комплексу **1** та білі осади **2-7** випадали з отриманих розчинів після додавання триразового надлишку етанолу. Осади відокремлювали на фільтрі Шотта, промивали водно-спиртовою сумішшю, сушили до постійної маси при 20-25 °С в ексикаторі над CaCl_2 .

Вихід комплексів становив 65-70% від теоретичного.

2.2.2. Фізико-хімічні методи дослідження

Елементний аналіз. Вміст Германію було визначено методом атомно-емісійної спектроскопії із застосуванням спектрометру оптичного емісійного з індуктивно зв'язаною плазмою Optima 8000 ICP-OES.

Вміст Нітрогену визначали методом Дюма [32]. Комплекси змішували з купрум(II) оксидом та спалювали в атмосфері вуглекислого газу, на приладі, що продемонстрований на рис. 2.3.

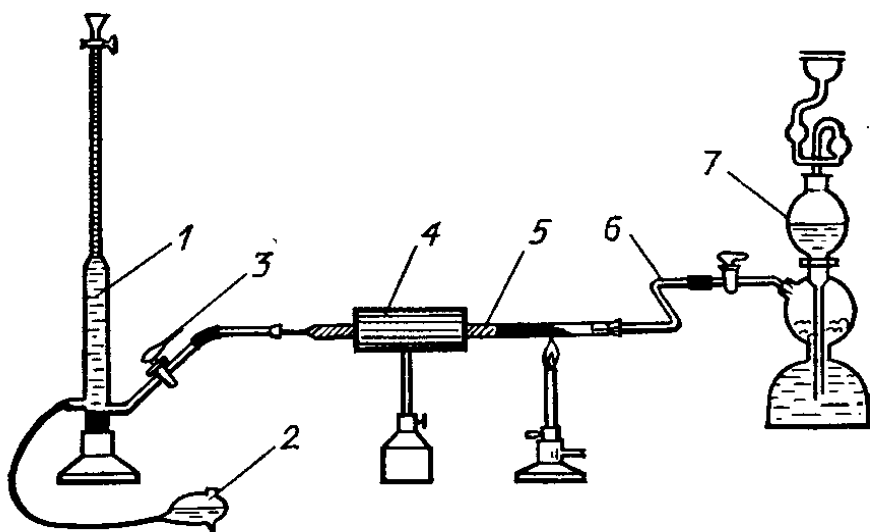


Рис. 2.3. Прилад для визначення нітрогену по Дюма: 1 – азотометр, 2 – груша з розчином KOH , 3 – вентиль; 4 – піч для спалювання, 5 – спалювальна трубка, 6 – перехідна трубка, 7 – апарат Кіппа.

Вміст нітрогену розраховували за формулою $N(\%) = (a \cdot V / g) \cdot 100\%$, де a – маса 1 мл азоту у мг; V – об'єм азоту у мл; g – наважка комплексу, мг.

Термогравіметричний аналіз (ТГА) проводили на дериватографі Q-1500Д, повітряна атмосфера, інтервал температур 20-1000°C, швидкість нагрівання 10 град/хв (рис. 2.4).



Рис. 2.4. Дериватограф Q-1500Д фірми Паулік-Паулік-Ердей

Рентгенофазовий аналіз (РФА) проведено у Львівському національному університеті ім. Івана Франка на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінєс фірми "STOE & CieGmbH", Німеччина (рис. 2.5).

ІЧ спектри поглинання ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) комплексів і органічних молекул у вигляді таблеток з KBr записували на спектрофотометрі Frontier фірми Perkin Elmer. ІЧ спектри розшифровували, виходячи з літературних даних щодо характеристичних смуг поглинання органічних молекул та комплексних сполук [33-36].



Рис. 2.5. Автоматичний дифрактометр STOE STADI P

2.3. Результати та їх обговорення

2.3.1. Визначення складу комплексонатів

На підставі аналізу продуктів синтезу **1-7** було встановлено, що в них мольне співвідношення елементів Ge : N = 1 : 6 (комплекс **1, 2, 5**), Ge : N = 1 : 5 (комплекс **3, 4, 6, 7**) (табл. 2.1).

Зважаючи на те, що вихідна діетилентриамінпентаацетатогідрокси-германатна кислота $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Dtpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ має у своєму складі три атоми нітрогену (брутто-формула без урахування кристалізаційної води $\text{GeN}_3\text{O}_{11}\text{C}_{14}\text{H}_{21}$), можна зробити висновок про мольне співвідношення в отриманих сполуках Ge-Dtpa : Ind (Dphg, Pam, Im, Ctz, Phen, Bipy) = 1 : 1.

Таблиця 2.1

Результати елементного аналізу комплексів з 1,10-фенантроліном **1-7**

№	Брутто-формула комплексу, (М, г/моль)	Знайдено, %				Розраховано, %			
		Ge	C	N	H	Ge	C	N	H
1	$\text{GeN}_6\text{O}_{12}\text{C}_{20}\text{H}_{28}$ (620,6)	12.10	38.56	12.89	4.46	11.70	38.67	13.54	4.51
2	$\text{GeN}_6\text{O}_{19}\text{C}_{27}\text{H}_{50}$ (838,6)	8.76	38.47	9.92	5.88	8.66	38.64	10.02	5.96
3	$\text{GeN}_5\text{O}_{17}\text{C}_{20}\text{H}_{39}$ (697,6)	10.62	34.29	9.89	5.48	10.41	34.40	10.03	5.59
4	$\text{GeN}_5\text{O}_{13}\text{C}_{17}\text{H}_{29}$ (587,6)	12.44	34.68	11.76	4.90	12.36	34.72	11.91	4.94
5	$\text{GeN}_6\text{O}_{14}\text{C}_{18}\text{H}_{30}$ (630,6)	11.67	34.19	13.26	4.70	11.51	34.25	13.32	4.76
6	$\text{GeN}_5\text{O}_{16}\text{C}_{26}\text{H}_{38}$ (753,6)	9.76	41.38	9.19	4.87	9.63	41.40	9.29	5.04
7	$\text{GeN}_5\text{O}_{15}\text{C}_{24}\text{H}_{37}$ (711,6)	10.29	40.39	9.78	5.14	10.20	40.47	9.84	5.20

Усі сполуки є рентгеноаморфними (на рис. 2.6 в якості прикладу наведено рентгенограма комплексу 1).

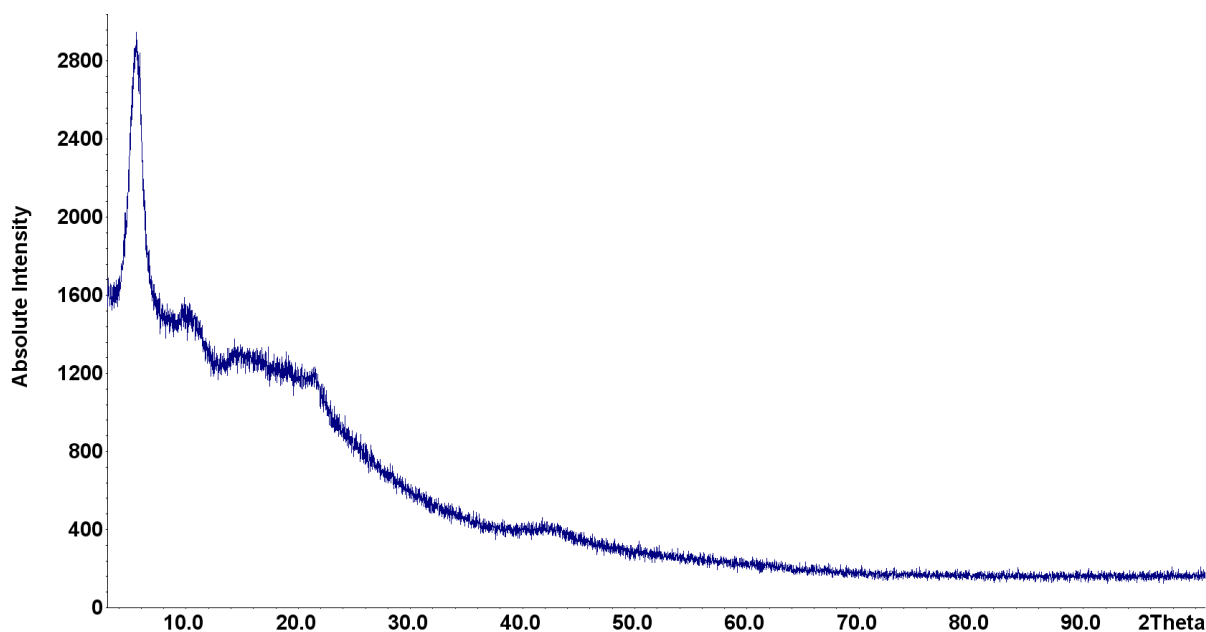


Рис. 2.6. Порошкова дифрактограма синтезованого комплексу 1

2.3.2. Термічний розклад нових сполук

Термічне розкладання карбоксилвмісних комплексонатів **2-7** (в якості прикладу на рис. 2.7 – 2.10 наведено термогравірами комплексів **2, 3, 6** та **7**) починається з ендотермічного ефекту в інтервалі температур 80-180 °С, при якому відбувається відділення певної кількості молекул кристалізаційної води. За результатами розрахунків за термогравіметричною кривою для усіх зазначених комплексів встановлено кількість кристалізаційної води (табл. 2.2).

Досить висока температура видалення води обумовлена, мабуть, формуванням широкої системи міжмолекулярних та внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, що є характерним для різноманітних комплексонатів металів [4].

Таблиця 2.2

Визначення кількості молекул кристалізаційної води в сполуках 2-7

№	Брутто-формула комплексу, (М, г/моль)	Кількість молекул води	Розрахований убуток маси, %	Убуток маси на ТГ, %	Температурний інтервал видалення
2	$\text{GeN}_6\text{O}_{11}\text{C}_{27}\text{H}_{34} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (694,6+144=838,6)	8	17.17	17.50	70-150 °C
3	$\text{GeN}_5\text{O}_{13}\text{C}_{20}\text{H}_{31} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (625,6+72=697,6)	4	10.32	10.00	80-180 °C
4	$\text{GeN}_5\text{O}_{11}\text{C}_{17}\text{H}_{25} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (551,6+36=587,6)	2	6.13	6.20	70-160 °C
5	$\text{GeN}_6\text{O}_{12}\text{C}_{18}\text{H}_{26} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (594,6+36=630,6)	2	5.71	5.80	70-150 °C
6	$\text{GeN}_5\text{O}_{11}\text{C}_{26}\text{H}_{28} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (663,6+90=753,6)	5	11.94	12.00	80-180 °C
7	$\text{GeN}_5\text{O}_{11}\text{C}_{24}\text{H}_{29} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (639,6+72=711,6)	4	10.12	10.00	70-170 °C

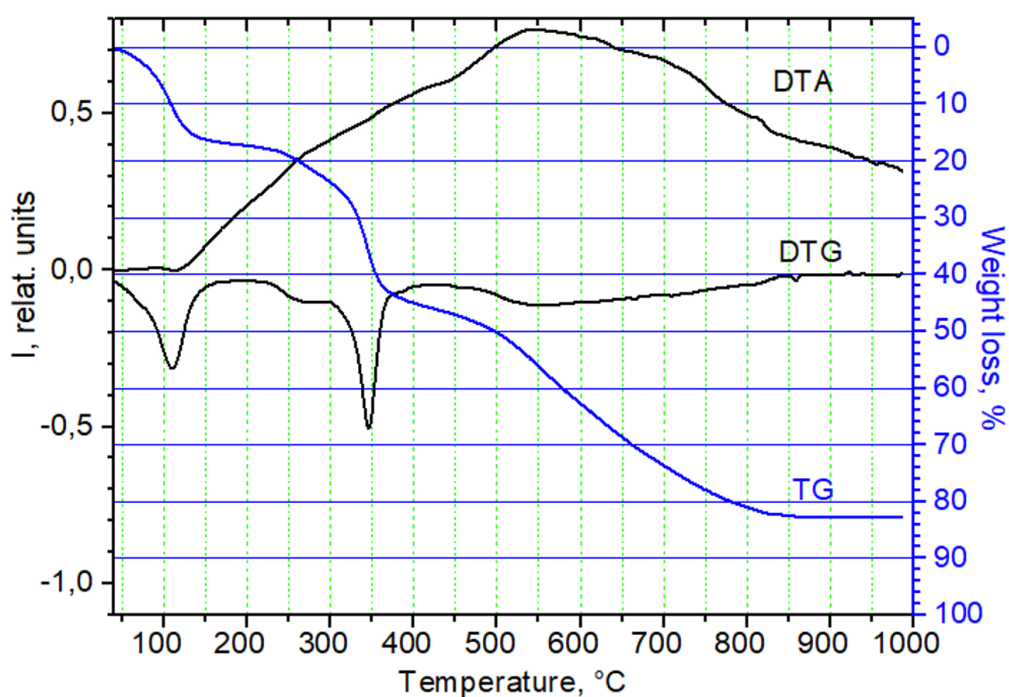


Рис. 2.7. Термогравіграма комплексу 2

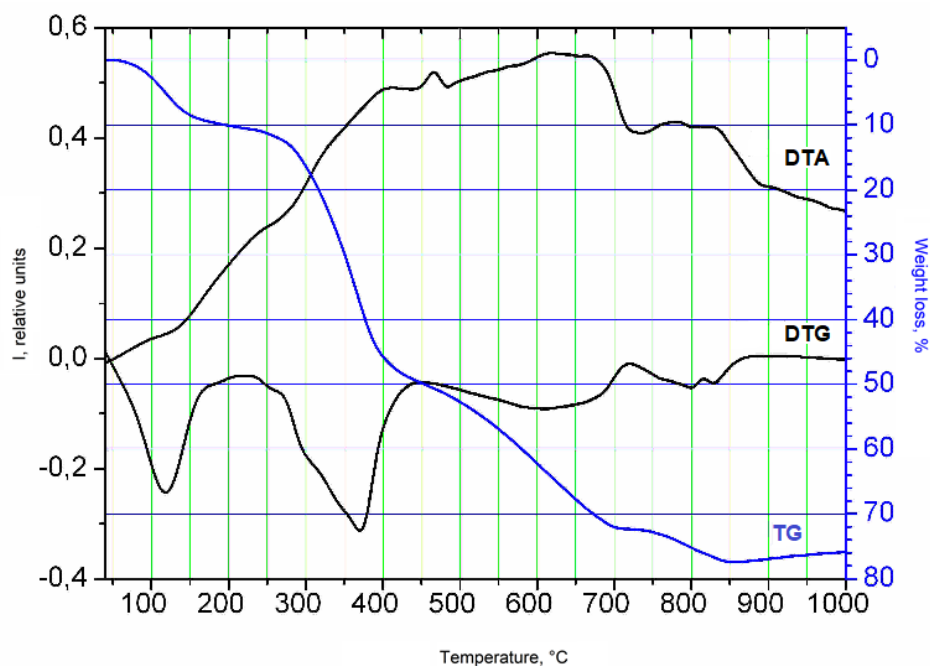


Рис. 2.8. Термогравіграма комплексу 3

Винятком є комплекс з гідразидом ізонікотинової кислоти **1** – на етапі тероморозкладу до 200 °C не спостерігається жодних ефектів, дана сполука не є кристалогідратом (рис. 2.11).

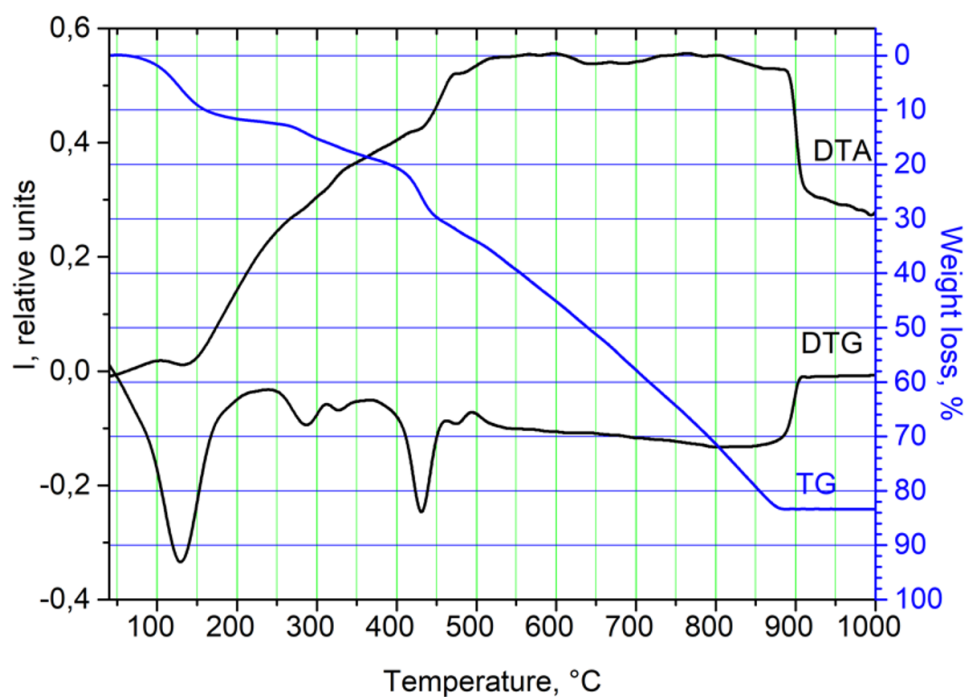


Рис. 2.9. Термогравіграма комплексу 6

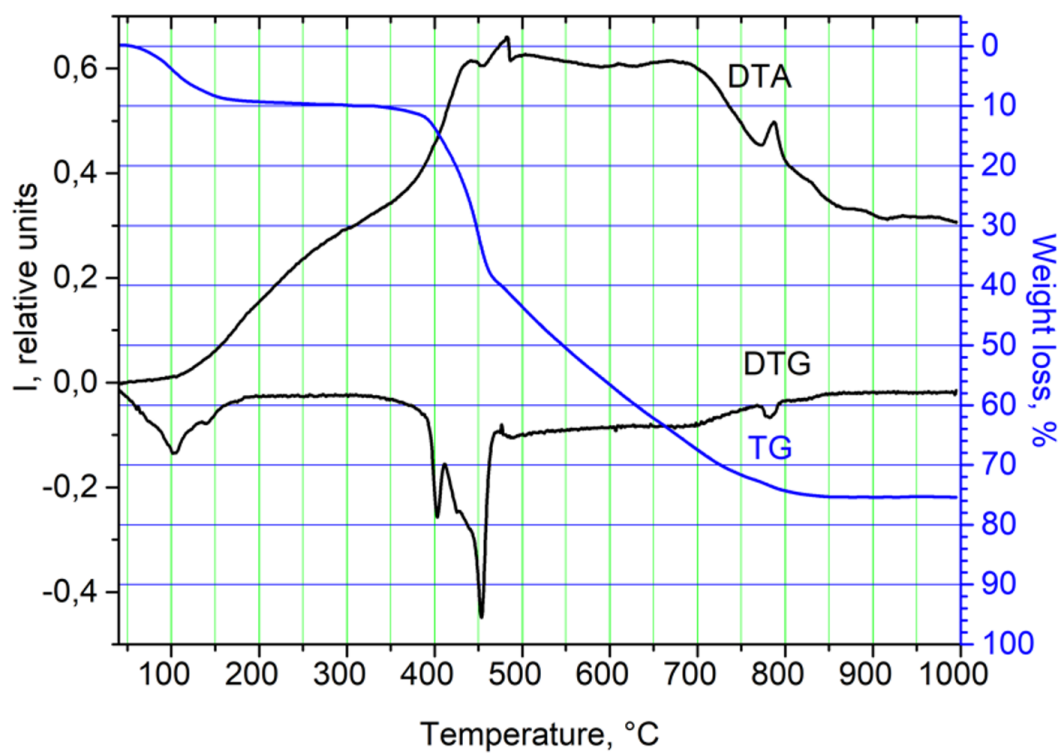


Рис. 2.10. Термогравіграма комплексу 7

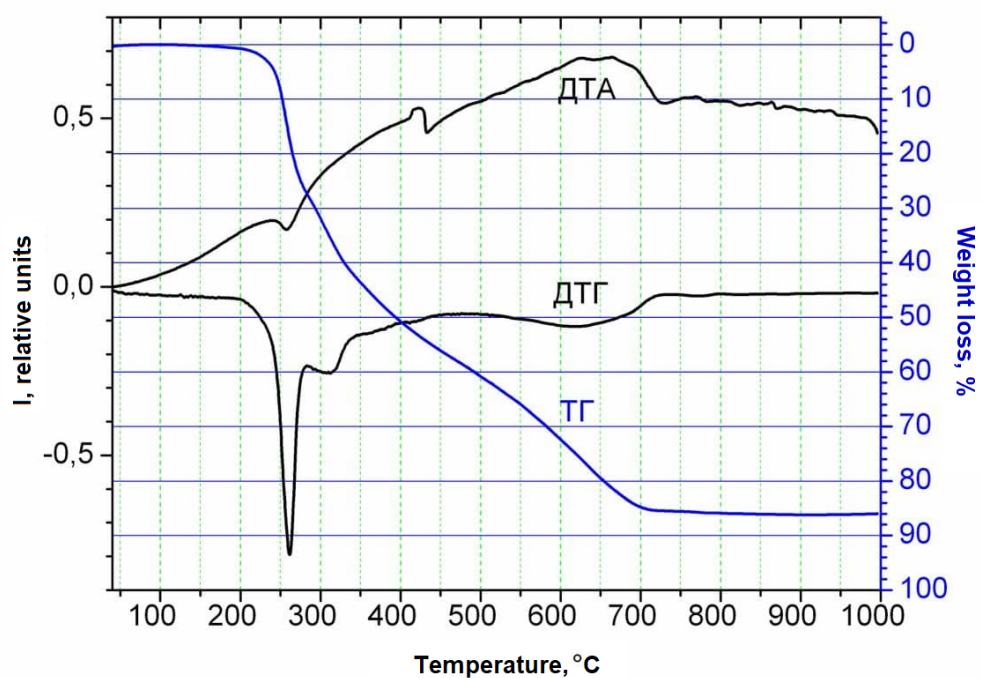


Рис. 2.11. Термогравіграма комплексу 1

За температури вище 180 °С спостерігається стабілізація, часто без зміни маси. При більш високих температурах ~ 250 °С відбувається перший етап розкладання комплексів (на термограмах спостерігається екзотермічні ефекти). На цьому етапі відбувається декарбоксилювання вільних карбоксильних груп ліганду з видаленням молекул CO₂.

При більш високих температурах відбувається розрив координаційних зв'язків германію з карбоксильними групами ліганду, окисна термодеструкція комплексів та формування кінцевого продукту – GeO₂ (табл. 2.3).

Таблиця 2.3

Визначення кінцевого продукту терморозкладу сполук 1-7

№	Комплекс	Залишок після терморозкладу, %	
		Розраховано для GeO ₂	Знайдено по ТГ
1	GeN ₆ O ₁₂ C ₂₀ H ₂₈ (620,6)	83.14	86.00
2	GeN ₆ O ₁₉ C ₂₇ H ₅₀ (838,6)	87.53	84.00
3	GeN ₅ O ₁₇ C ₂₀ H ₃₉ (697,6)	85.01	78.00
4	GeN ₅ O ₁₃ C ₁₇ H ₂₉ (587,6)	82.20	82.00
5	GeN ₆ O ₁₄ C ₁₈ H ₃₀ (630,6)	83.41	84.00
6	GeN ₅ O ₁₆ C ₂₆ H ₃₈ (753,6)	86.12	84.00
7	GeN ₅ O ₁₅ C ₂₄ H ₃₇ (711,6)	85.30	77.00

2.3.3. ІЧ-спектроскопічне дослідження комплексів

Відповідно до численних літературних даних частоти $\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{C=O})$ у спектрах комплексонів мають досить високу характеристичність [4, 33, 34]. Для COOH – груп характерні інтенсивні смуги поглинання в ділянці $1680\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{ C=O}$), для карбоксилатних груп COO^- – $1590\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ і $1380\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$. При інтерпретації ІЧ-спектрів синтезованих сполук 1-7 проводили порівняння зі спектром комплексної кислоти (рис. 2.12).

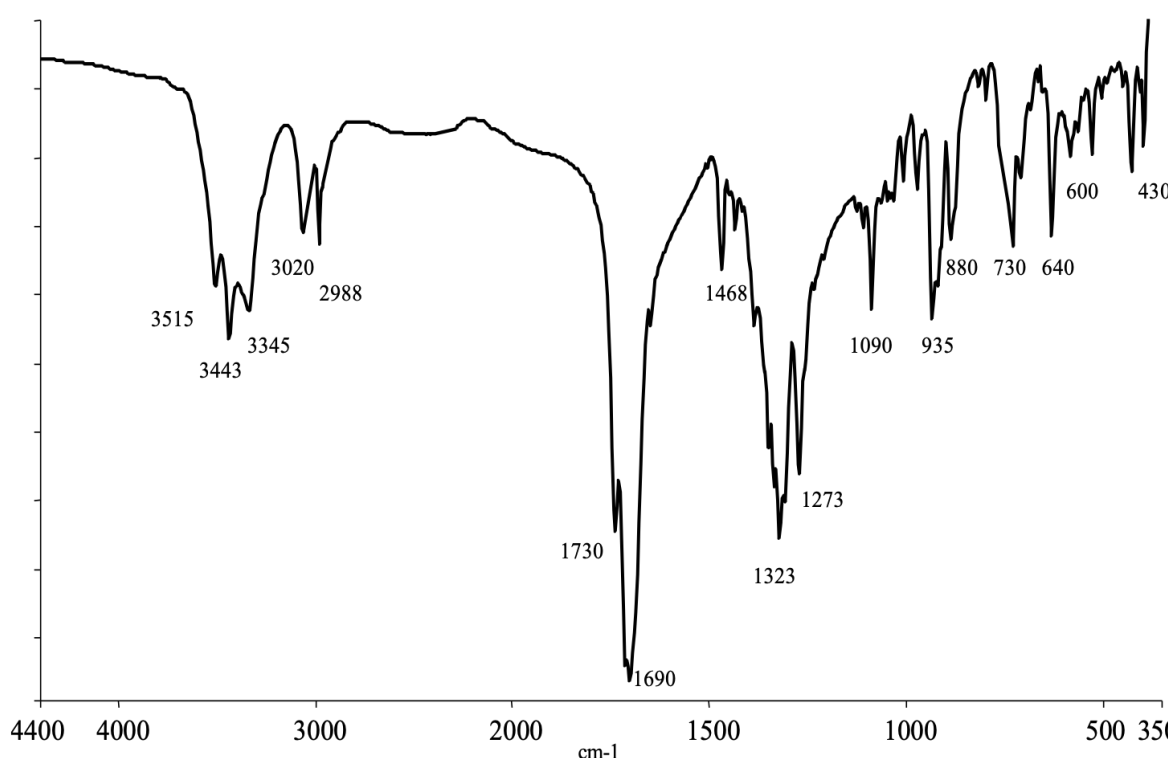
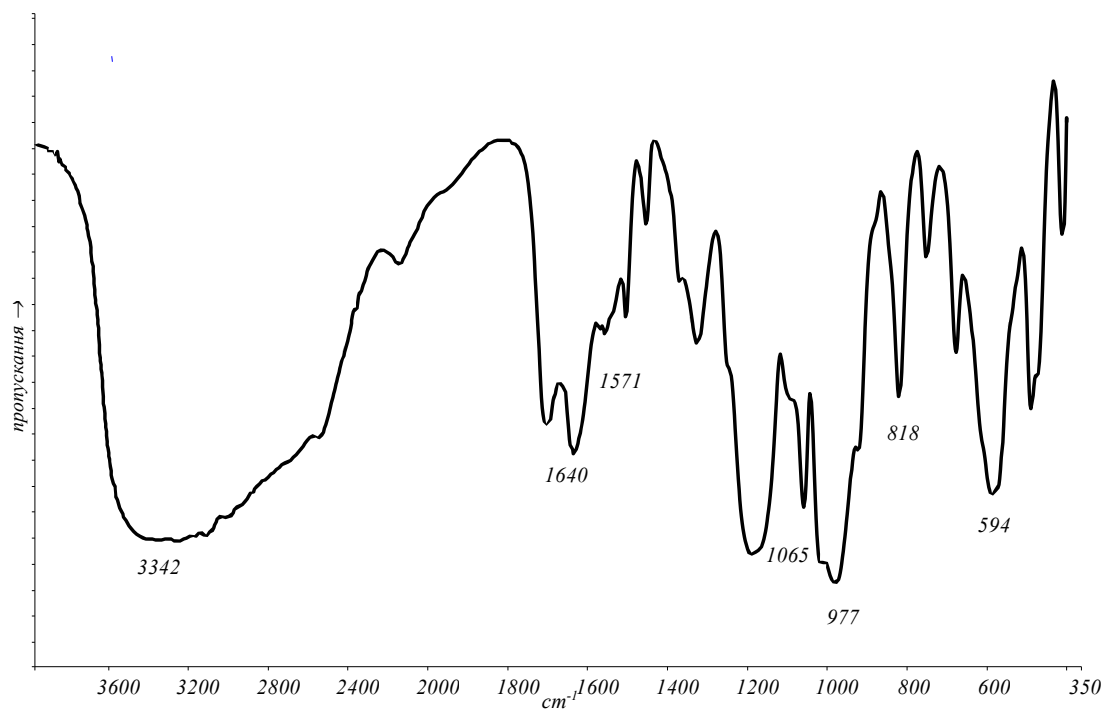


Рис. 2.12. ІЧ-спектр комплексу $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Dtpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [3]

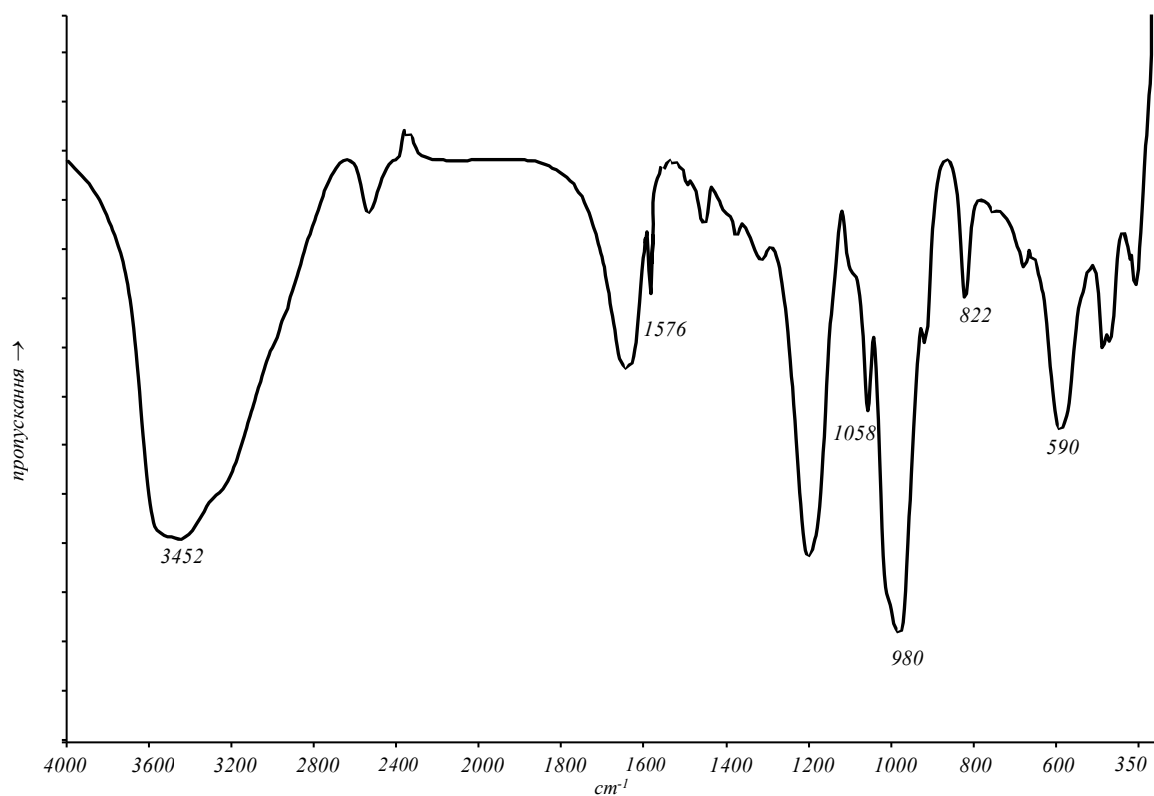
В результаті проведеного аналізу, встановлено, що в ІЧ-спектрах карбоксилвмісних комплексонатів **1-7** (рис. 2.13 – 2.15, 2.19) присутня одна широка або декілька смуг в області валентних коливань OH -групи, а саме в діапазоні $3400\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$. Її характер вказує на наявність внутрішньо-і міжмолекулярних водневих зв'язків за участю як молекул кристалізаційних молекул води, так і карбоксильних груп.

Наявність зв'язків Ge-N та Ge-O у сполуках **1-7** свідчать смуги валентних коливань цих зв'язків в спектрах комплексів в низькочастотній області (640--

650 та 590-620 cm^{-1}) [4, 33, 34]. Особливо слід відзначити смугу деформаційних коливань групи Ge-O-H при 810-820 cm^{-1} .

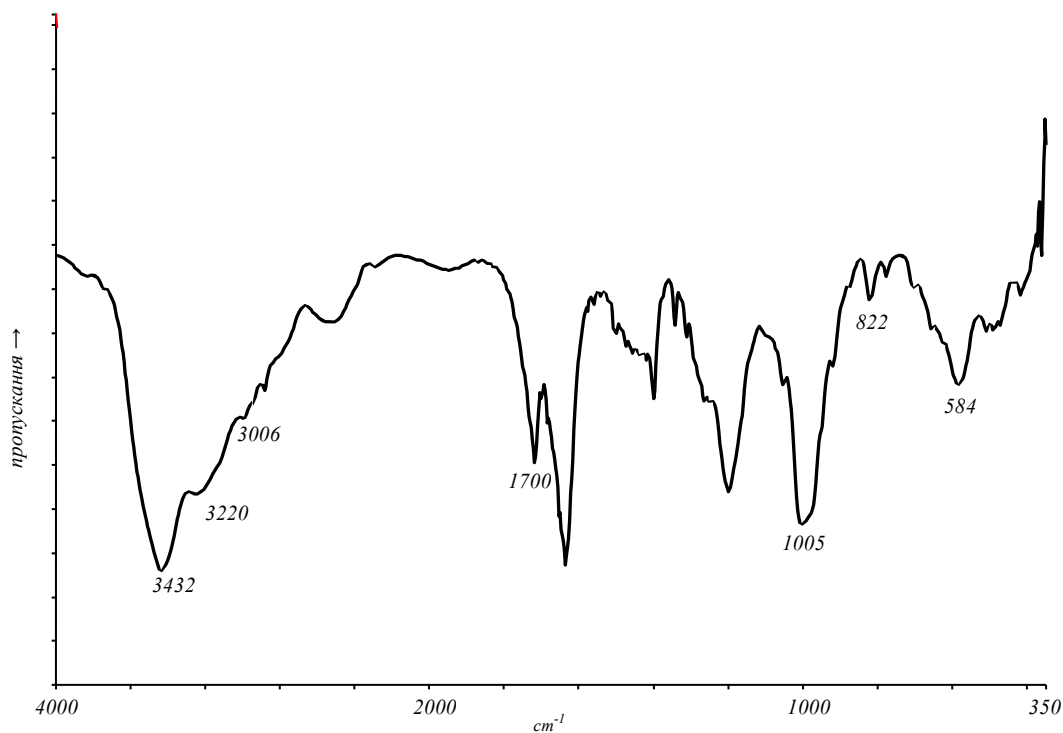


a)

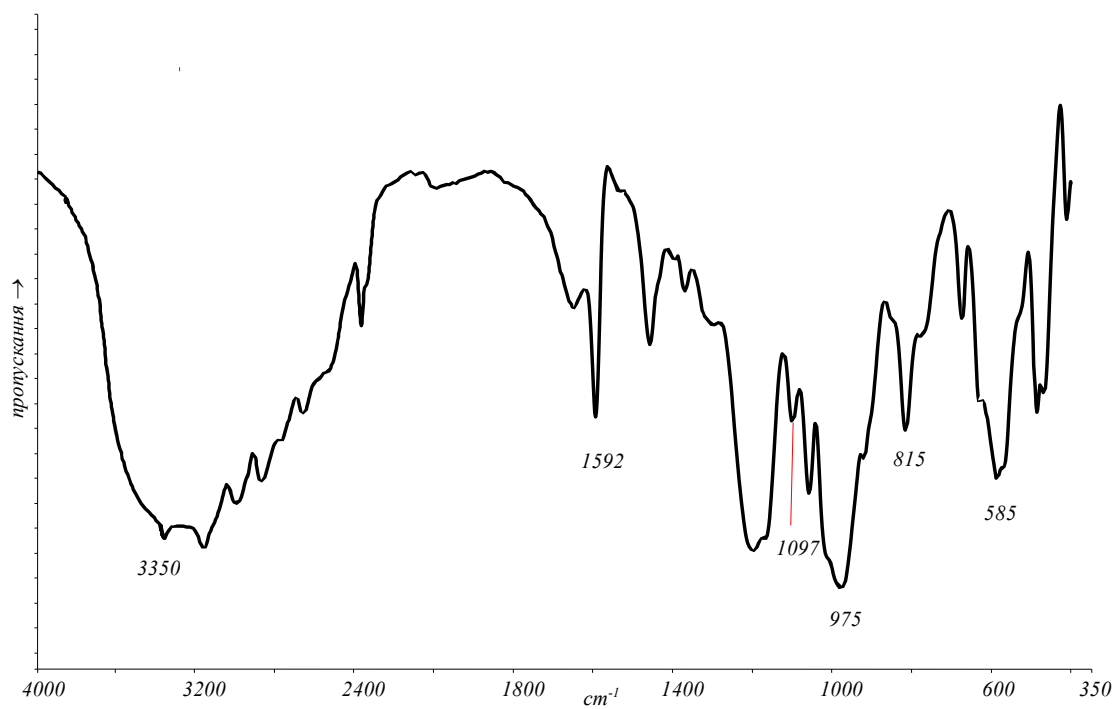


б)

Рис. 2.13. ІЧ спектри комплексів **1** (а) та **2** (б)



a)



б)

Рис. 2.14. ІЧ спектри комплексів 3 (а) та 4 (б)

В усіх комплексах зафіксовано утворення координаційного зв'язку Ge-N, підтвердженням чого окрім присутності безпосередньо смуги $\nu(\text{Ge-N})$ при 640-650 cm^{-1} є зміщення валентних коливань зв'язку C-H в кислотних

залишках, а у випадку діетилентриамінпентаоцтової кислоти – в CH_2 -групах етиленових містків. Зміщення $\nu(\text{CH})$ при координації ліганду відбувається внаслідок індукційного ефекту. Так, бетаїновій будові нітрогенвмісних комплексонів відповідає смуга при $3000\text{--}3050\text{ см}^{-1}$. При утворенні координаційного зв'язку $\text{R--C--N}\rightarrow\text{M}$ ця смуга зрушується у низькочастотну ділянку на $20\text{--}50\text{ см}^{-1}$.

У комплексній кислоті $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Dtpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, що є вихідною для синтезу сполук **1-7**, спостерігається розщеплення смуги $\nu(\text{CH})$ (3020 та 2988 см^{-1} , рис. 2.12), що говорить про наявність координованих та протонованих атомів нітрогену в її молекулі.

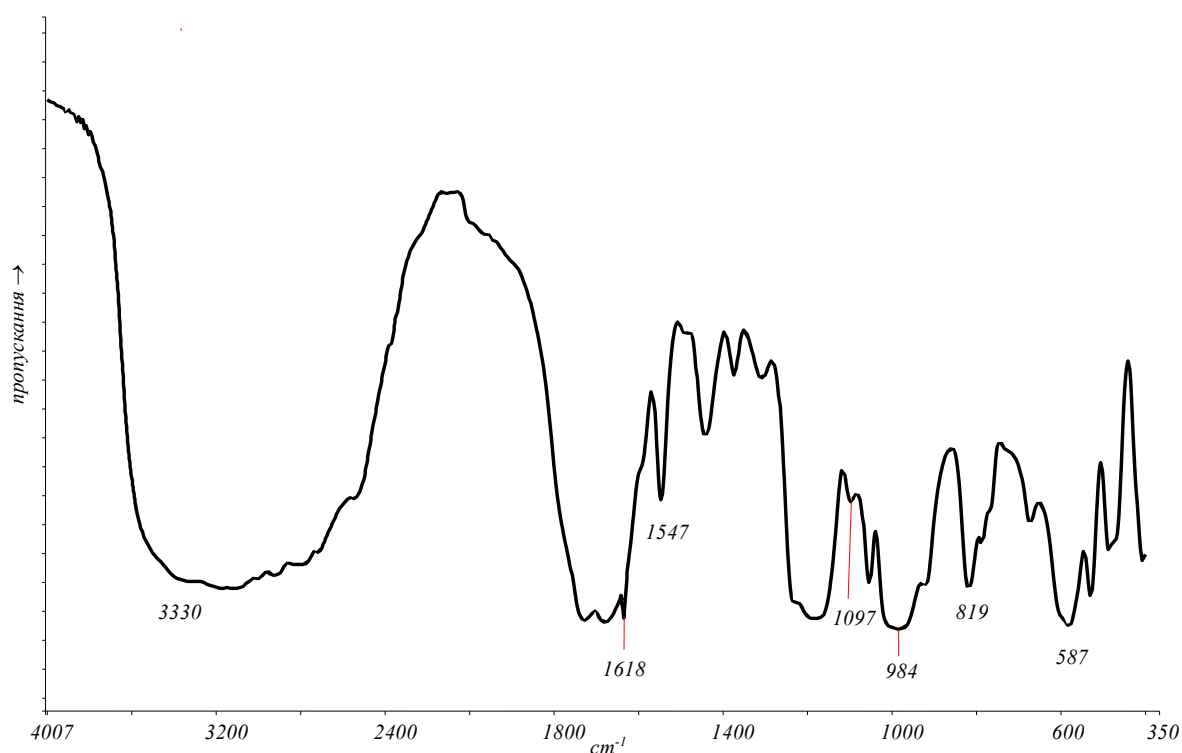


Рис. 2.15. ІЧ спектри комплексу **5**

У комплексах **1-7** зникає смуга 3020 см^{-1} , залишаються малоінтенсивні смуги в більш низькочастотній області при $2940\text{--}2970\text{ см}^{-1}$, що свідчить про координацію двох в протонування третього атому нітрогену Dtpa.

Судячи з представлених ІЧ-спектрів, комплекси містять лише карбоксилатні іони: відсутня смуга $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1730 см^{-1} , що є в спектрі комплексної кислоти (рис. 2.11), наявні тільки смуги карбоксилатних іонів COO^- – $1590\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ і $1380\text{--}1420\text{ см}^{-1}$ $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$.

Порівняльний аналіз ІЧ спектрів Ind, Im та відповідних комплексів **1** і **4** показав, що в області коливань гетероциклічного кільця відбулися зміни: підвищення частот коливань $\nu(\text{C}-\text{N})$ на $20\text{--}35\text{ см}^{-1}$ ($1551, 1570\text{ см}^{-1}$ для Ind та Im та $1571, 1592\text{ см}^{-1}$ для сполук **1** та **4**, відповідно). При цьому відзначено, що смуга, яка відповідає за деформаційні коливання аміногрупи $\delta(\text{NH}_2)$ при 1640 см^{-1} у спектрі комплексу **1** зберігається такою ж, як в зовнішньосферному ліганді Ind, що, відповідно, унеможливорює її протонування. Отже, гідрозид ізонікотинової кислоти та імідазол входять до складу комплексів у N-протонованій формі за нітрогеном гетероциклу.

В інфрачервоному спектрі комплексу з дифенілгуанідиним **2** з'являється нова смуга деформаційних коливань $\delta(\text{NH}_2^+) = 1576\text{ см}^{-1}$, що свідчить про протонування однієї з груп NH зовнішньосферного Dphg. Така ж форма Dphg була виявлена раніше в етилендіамінтетраацетатогідроксогерманаті $(\text{HDphg})[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Edta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [4]. В даному комплексі зберігається смуга $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1583\text{ см}^{-1}$ і оодначе з'являється нова – деформаційних коливань $\delta(\text{NH}_2^+) = 1596\text{ см}^{-1}$. Для сполуки $(\text{HDphg})[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Edta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ одержано результати рентгеноструктурного аналізу і встановлено, що вона побудована з аніонів $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Edta})]^-$ та катіонів дифенілгуанідинію $(\text{HDphg})^+$ (рис. 2.16).

У протонованому катіоні HDphg^+ (рис. 2.16 б) двогранний кут між площинами фенільних кілець становить 36.5° . Усі атоми нітрогену мають приблизно плоску геометрію: відхилення атомів N(3), N(4), N(5) від площини трьох пов'язаних із ними атомів рівні відповідно $0.046, 0.085$ та 0.080 Å . По одному зв'язку N-C при кожному з трьох sp^2 -гібридизованих атомах азоту N(3)-C(23), N(4)-C(23), N(5)-C(23) мають підвищену кратність (средн. N-

C(23) 1.335(7) Å) і суттєво коротше зв'язків N(3)-C(16) 1.432 Å та N(5)-C(22) 1.419 Å.

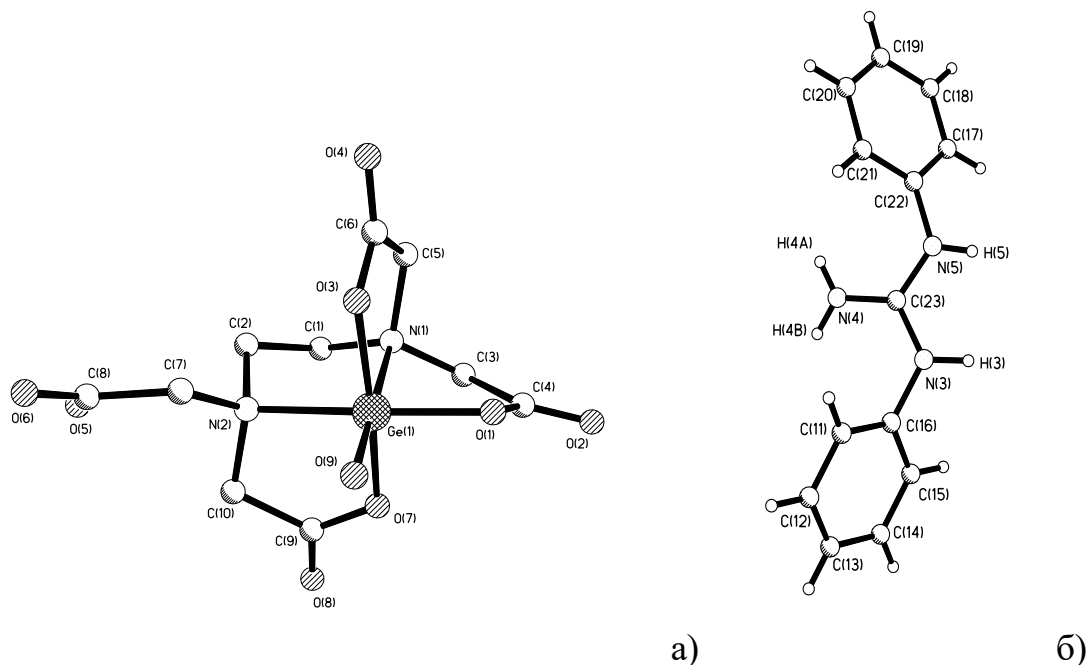
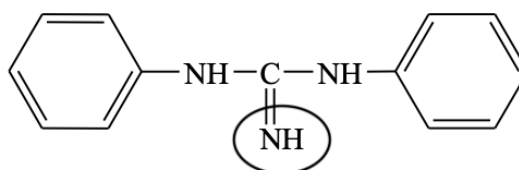


Рис. 2.16. Будова аніонів $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Edta})]^-$ (а) та катіонів дифенілгуанідинію $(\text{HDphg})^+$ (б)

У кристалі структурні одиниці об'єднані системою водневих зв'язків із утворенням шару, паралельного площині bc , в яку залучені катіони протонованого дифенілгуанідину (рис. 2.17), що може вносити зміни в ІЧ-спектри споріднених сполук, таких як комплекс **2**.

Вищезазначене дозволяє зробити висновок, що в сполуці **2**, протонується атом нітрогену $\text{C}=\text{NH}$ групи:



Відомо, що пірацетам у вільному вигляді знаходиться в асоційованому стані за рахунок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків:

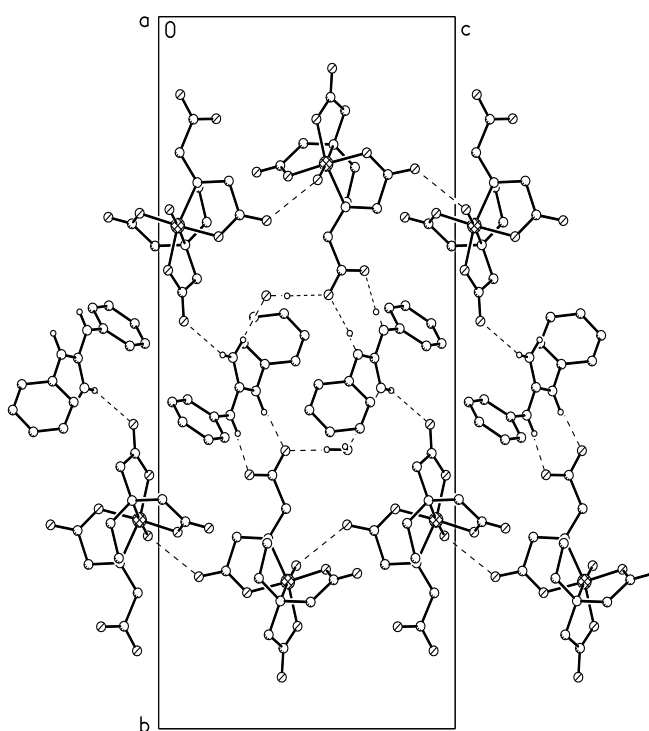
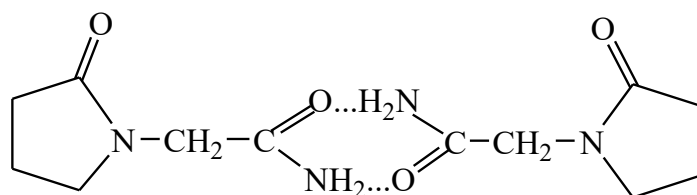


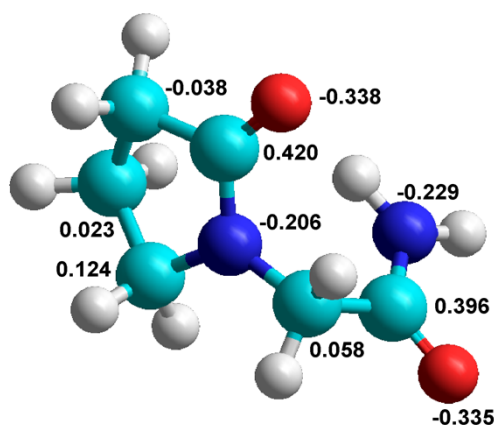
Рис. 2.17. Фрагмент структури $(\text{HDphg})[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Edta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ з водневими зв'язками (показаний шар, паралельний площині bc)

Віднесення характеристичних смуг у його ІЧ-спектрі є наступним: $\nu(\text{NH})$ відповідають 3343 і 3170 cm^{-1} , які дещо занижені внаслідок участі NH_2 у водневих зв'язках. При цьому смуги деформаційних коливань NH_2 накладаються на інтенсивну смугу «амід 1» карбамідної групи при 1654 cm^{-1} , а $(\text{C}=\text{O})$ лактамного кільця зафіксована при $\sim 1695 \text{ cm}^{-1}$.

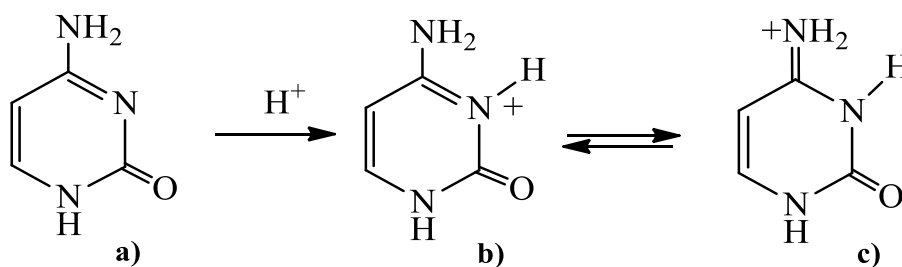
Цікавим є факт, що у структурно охарактеризованих комплексах пірацетаму з d-металами в залежності від іона-комплексоутворювача можуть бути різні способи координації ліганду: монодентатна за участю кисню карбонільної групи піролідинового циклу, бідентатна із залученням ще й кисню ацетамідної групи і навіть місткова. Отже, теоретично можуть протонуватися обидва вказані атоми кисню, а також NH_2 -група.

В даному дослідженні в результаті порівняння ІЧ-спектру пірацетаму та відповідного діетилентриамінпентаацетатогідроксигерманату **3** встановлено, що смуги валентних коливань NH_2 накладаються на характерні смуги для OH -груп. У цій області спостерігається інтенсивна три 3432, 3220, 3006 cm^{-1} (рис. 2.13а), що свідчить про наявність у комплексі водневих систем зв'язків за участю цих груп. Основна відмінність проявляється у відсутності в спектрі комплексу частоти, що характеризує валентні коливання карбонілу піролідинового кільця при 1700 cm^{-1} , що з великою ймовірністю можна розцінювати як результат протонування кисню цієї групи.

Для підтвердження цього було здійснено розрахунок зарядів на кожному з атомів у молекулі пірацетаму за допомогою пробної версії програми Hyper Chem 8 Professional [37]. Встановлено, що максимальні негативні заряди зосереджені атомах кисню: -0,338; -0,335 (на карбонілах піролідинового кільця та амідної групи відповідно). Хоча різниця між зарядами на атомах кисню не суттєва, проте, з урахуванням ІЧ-спектроскопічних даних протонується кисень піролідинового кільця:



З огляду на те, що цитозин залежно від рН середовища існує у різних формах [38]:



можна припустити, що у комплексі **5** реалізується форма b), оскільки він був виділений з розчину при рН $\sim 3,5$. Дійсно, в ІЧ-спектрі цього комплексу, порівняно з вихідним цитозином, було виявлено нову смугу (1618 см^{-1}) пов'язану з появою в молекулі угруповання NH^+ , за рахунок якої було компенсовано заряд комплексного аніону.

З літературних даних відомо, що для координованих молекул 1,10-фенантроліну та 2,2'-біпіридину характерні смуги валентних коливань $\nu(\text{C}-\text{C}) = 1300\text{-}1600\text{ см}^{-1}$, деформаційних коливань $\delta(\text{C}-\text{H}) = 1000\text{-}1500\text{ см}^{-1}$ та $700\text{-}1200\text{ см}^{-1}$, деформаційних коливань $\delta(\text{C}-\text{C}) < 700\text{ см}^{-1}$ [35, 36].

Для інтерпретації спектрів комплексів **6** і **7** з 1,10-фенантроліном та 2,2'-біпіридином проводили порівняння з вивченими бісцитратогерманатами [39]. В цих комплексах рентеноструктурно доведено, що при проходженні реакцій з комплексною кислотою проходить протонування одного з атомів нітрогену гетероциклічного аміну (рис. 2.18).

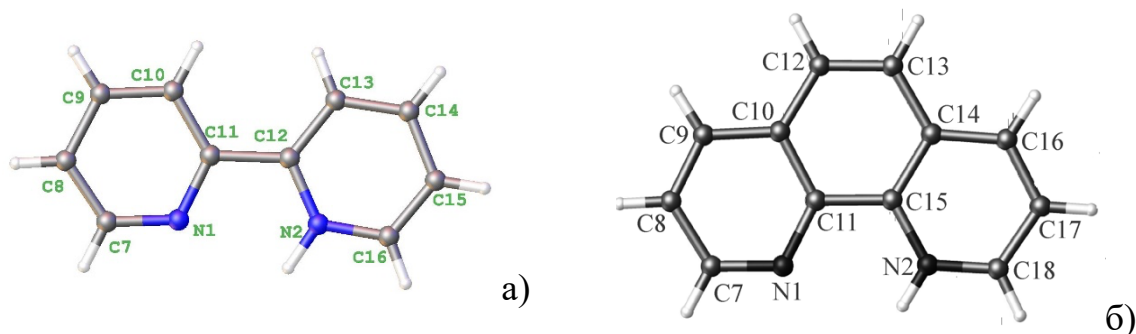


Рис. 2.18. Структура катіонів $(\text{Hbipy})^+$ (a) та $(\text{Hphen})^+$ (б) [39]

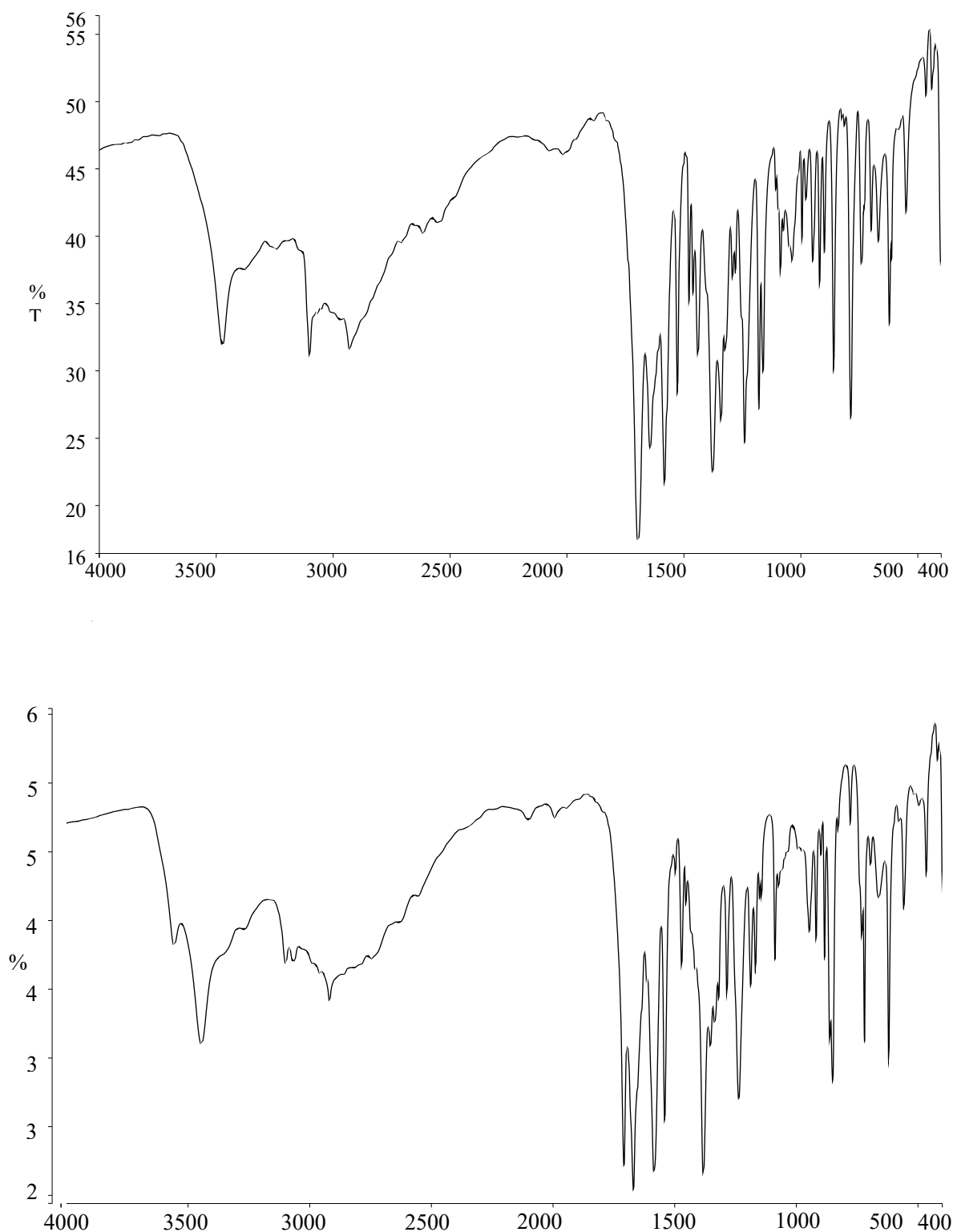


Рис. 2.19. ІЧ спектри комплексів **5** (а) та **6** (б)

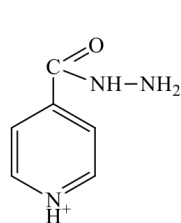
Порівняння і аналіз ІЧ-спектрів **6** і **7** (рис. 2.18) показало наявність смуг - позаплощинних деформаційних коливань $\delta(\text{C-H})$ груп при 730 та 840 cm^{-1} , а також смуг $\nu(\text{C-C}_{\text{аром}})$ при $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ та $\delta(\text{C-C}) \sim 680 \text{ cm}^{-1}$.

Зафіксовані смуги коливань однозначно вказують на наявність протонованих по атому нітрогену гетероциклів 1,10-фенантроліну та 2,2'-біпіридину в молекулах комплексів **6** і **7**.

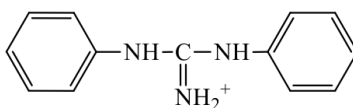
2.3.4. Будова комплексів *Ge(IV)* з діетилентриамінпентаоцтовою кислотою та екзо-лігандами

Таким чином, з урахуванням реалізації в комплексах мольного *Ge* : діетилентриамінпентаоцтова кислота = 1:1, наявності в ІЧ-спектрах сполук **1-7** усіх смуг поглинання, що характеризують координаційний поліедр германію, а також аналогію спектрів в цій області з таким для комплексної кислоти $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Dtpa})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, можна зробити висновок, що германій(IV) входить до складу **1-7** в гідролізованій формі, його октаедричний координаційний поліедр формується за рахунок валентного зв'язку з гідроксо-лігандом, а також трьох валентних зв'язків з карбоксилатними групами та двох координаційних з нітрогенами діетилентриамінпентаоцтової кислоти.

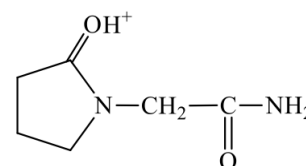
Екзо-ліганди приєднуються до комплексного аніону за рахунок протонування певних атомів (N, O) і формують катіон (рис. 2.20).



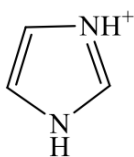
H^+Ind (**1**)



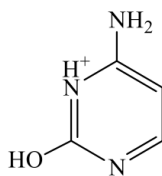
H^+Dphg (**2**)



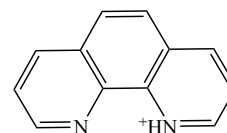
H^+Pam (**3**)



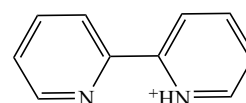
H^+Im (**4**)



H^+Ctz (**5**)



H^+Phen (**6**)



H^+Bipy (**7**)

Рис. 2.20. Будова катіонів у комплексах **1-7**

З урахуванням аналогії даних різних методів дослідження комплексів 1-7, а також результатів ІЧ-спектроскопічного дослідження, яке показало відсутність протонованих COOH-груп в молекулах комплексів, можна зробити висновок, що протон п'ятої карбоксильної групи знаходиться на атомі нітрогену Dtpa. Таким чином, можна запропонувати структурну формулу синтезованих сполук (рис. 2.21) та їхні молекулярні формули:

$(HL)[Ge(OH)(HDtpa)] \cdot nH_2O$, де L =

Ind, n = 0 (1), Dphg, n = 8 (2), Pam, n = 4 (3),

Im, n = 2 (4), Ctz, n = 2 (5),

Phen, n = 5 (6), Bipy, n = 4 (7).

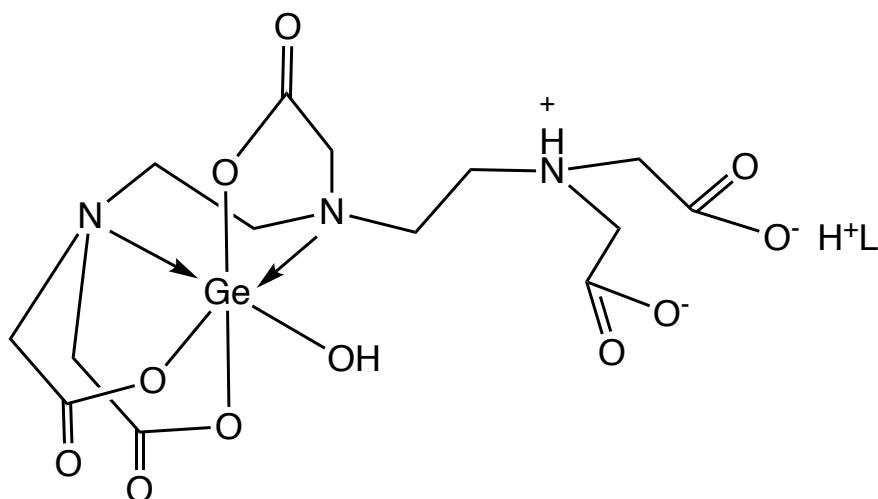


Рис. 2.21. Схем будови сполук 1-7

ВИСНОВКИ

1. Розроблено методику та вперше отримано сім нових комплексів германію(IV) з діетилентриамінпентаоцтовою кислотою (H_5Dtpa) та низкою зовнішньосферних або екзо-лігандів: гідразид ізонікотинової кислоти (Ind), дифенілгуанідин (Dphg), пірацетам (Pam), імідазол (Im), цитозин (Ctz), 1,10'-фенантролін (Phen), 2,2'-біпіридин (Bipy).
2. В результаті проведеного дослідження термічної стійкості комплексів встановлено їх гідратний склад та показано, що сполуки є стійкими до 250 °C (до цієї температури не відбувається розриву зв'язків ліганду з германієм).
3. Встановлено склад координаційної сфери германію, спосіб координації ліганду H_5Dtpa та протонування екзо-лігандів порівняльним аналізом ІЧ-спектрів нових комплексів, лігандів та раніше структурно охарактеризованого діетилентриамінпентаацетатогідроксигерманатної кислоти $[Ge(OH)(H_2Dtpa)] \cdot H_2O$.
4. На підставі сукупності даних сучасних методів дослідження, визначено, що всі синтезовані комплекси побудовані аналогічно, відносяться до катіон-аніонного типу, складаються з комплексного діетилентриамінпентаацетатогідроксигерманатного аніону та аніону – протонованої молекули екзо-ліганду: $(HL)[Ge(OH)(HDtpa)] \cdot nH_2O$, де L = Ind, n = 0 (1), Dphg, n = 8 (2), Pam, n = 4 (3), Im, n = 2 (4), Ctz, n = 2 (5), Phen, n = 5 (6), Bipy, n = 4 (7).

ЛІТЕРАТУРА

1. Schwarzenbach G. Complexometric titrations : 2nd English Edn. / G. Schwarzenbach, H. Flaschka. – New York, Barnes and Noble, 1969. – 490 p.
2. Gerhardtsson L. Diethylenetriaminepentaacetic Acid / L. Gerhardtsson, G. Kazantzis // Handbook on the Toxicology of Metals (Fourth Edition), 2015. – Vol. 1. - P. 487-505.
3. Cotton S. Coordination Chemistry of the s, p, and f Metals, 3.2.2.6.3 Complexes of DTPA and its derivatives / S. Cotton // in Comprehensive Coordination Chemistry II. – 2003. Vol. 3. <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/dtpa>
4. Марцинко О.Е. Однорідно-і різнометальні комплексонати германію (IV): автореф. дис. ... кандидата хім. наук : 02.00.01 / Марцинко Олена Едуардівна. – Одеса, 2005. – 155 с.
5. Martell A.E. Critical Stability Constants / A.E. Martell, R.M. Smith. – New York, London: Plenum Press, 1982. – V. 5.
6. Synthesis, characterization and crystal structures of bismuth(III) complexes with triethylenetetra-aminehexaacetic acid and trans-cyclohexane-1,2-diaminetetraacetic acid / H. Wullens, M. Devillers Tinant B.; Declercq J.-P. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. - 1996, - Vol.10. – P. 2023-2030.
7. Stavila V. Bismuth(III) heterometallic cation – anion complexes derived from aminopolycarboxylic ligands / V. Stavila, A. Gulea // Abstracts of the 1 International Conference of the Moldavian Chemical Society. – Chisineu (Moldova). – 2003. – P.35.
8. Synthesis and structure of some Co(III)–Bi(III) heterometallic complexes: [Co(NH₃)₅NCS][Bi(EDTA)]₂·4H₂O, *trans*-[Co(NH₃)₄(NO₂)₂][Bi(EDTA)(H₂O)]·2H₂O, and [Co(NH₃)₄(CO₃)] [Bi(EDTA)]·3H₂O / V. Stavila, J.-P. Wignacourt, E. Holt, P. Conflant [et al.] // Inorgan. Chimica Acta. – 2003. – Vol. 353, №1. – P.43-50.

9. Synthesis of two stereoisomeric polydentate ligands, trans and cis-cyclopentane-1,2-diaminotetraacetic acids, and complexation by ^{111}In and ^{153}Sm / G. Gouina, J.-F. Gustinb, K. Jolya, A. Loussouarnc [et al.] // *Tetrahedron*. – 2002. - Vol.58, №6. – P.1131-1136.
10. Kamalasekaran K. Potentiometric Titration of Vanadium(V) with Iron (II) in the Presence of NTA and DTPA Using Dry-Cell Graphite Electrode / K. Kamalasekaran // *Rev. Chim.* – 2021. – Vol. 72, No 3. – P. 144-158.
11. Trunova O.K. The role of chelate coordination compounds of biogenic metals in the vital activity of plants / O.K. Trunova // *Ukr. Chem. J.* – 2022. – Vol. 88, No 12. – P. 91-138.
12. Natt C. Effect of slow release ironfertilizers on chlorosis in grape / C. Natt // *J. Plant nutrition*. – 1992. – Vol. 15(10). – P. 1891-1912.
13. DTPA-Bound Planar Catechin with Potent Antioxidant Activity Triggered by Fe^{3+} Coordination / K. Fukuhara, I. Nakanishi, K. Imai, M. Mizuno // *Antioxidants*. – 2023. Vol. 12, No 2. – P. 225-229.
<https://doi.org/10.3390/antiox12020225>
14. Conservation Agriculture on Vertical Distribution of DTPA-Zinc and Organic Carbon of Soil / D. Kumar, S. Kumar, R. Kumari, B.K. Vimal [et al.] // *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.* – 2019. – Vol. 8, No 4. – P. 585-593.
15. The Pedospheric Variation of DTPA-Extractable Zn, Fe, Mn, Cu and Other Physicochemical Characteristics in Major Soil Orders in Existing Land Use Systems of Punjab, India / S.S. Dhaliwal, V. Sharma, J. Kaur, A.K. Shukla [et al.] // *Sustainability*. – 2022. – Vol. 14, No 1.
<https://doi.org/10.3390/su14010029>
16. Chromium removal from aqueous solutions using new silica gel conjugates of desferrioxamine or diethylenetriaminepentaacetic acid / Rasheed A., Carvalho A.A., Arantes de Carvalho G.G. [et al.] // *Environ. Sci. Pollut. Res.* – 2020. Vol. 27. – P. 15635–15644.

17. A novel one-dimensional coordination polymer with Cd^{2+} and diethylenetriaminepentaacetic acid / F.A.A. Paz, A.D. Bond, Y.Z. Khimyak, J. Klinowski // *Acta Cryst. C.* – 2002. – Vol. 58. – P. m608-m610.
18. Sampanpanish P. Cadmium Removal from Contaminated Sediment Using EDTA and DTPA with Water Hyacinth / P. Sampanpanish, K. Pinpa // *Intern. J. Environm. Research.* – 2018. – Vol. 12. – P. 543–551.
19. Modeling and Thermodynamic Values of Complex Equilibrium of Cobalt(II) with Diethylenetriaminepentaacetic Acid in Aqueous Solution / G.F. Hameed, F.Y. Wadday, N.Sh. Salman // *Indones. J. Chem.* – 2021. – Vol. 21, No 3. <https://doi.org/10.22146/ijc.59169>
20. Experimental evidence for a second coordination sphere water molecule in the hydration structure of DTPA: Insights for a re-assessment of the relaxivity data of GdDTPA / K.I. Hardcastle, M. Botta, M. Fasano, Digilio G. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2000. – №5. P.971-977.
21. Synthesis and structural determination of binuclear nine-coordinated $(\text{NH}_4)_4[\text{Yb}_2(\text{dtpa})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ / J. Wang, X. Zhang, Z. Liu, W. Jia // *J. Mol. Struct.* – 2002. – V.613, №1-3. – P.189-193.
22. Unexpected differences in the dynamics and in the nuclear and electronic relaxation properties of the isoelectronic $[\text{Eu}^{\text{II}}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$ and $[\text{Gd}^{\text{II}}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ complexes (DTPA = diethylenetriaminepentaacetate) / S. Seibig, É. Tóth, A.E. Merbach // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2000. – V.122, №24, – P.5822-5830.
23. The effects of three different contrast agents (Gd-BOPTA, Gd-DTPA, and Gd-DOTA) on brachial plexus magnetic resonance imaging / X. Zhang, W. Wang, T. Liu, Y. Qi [et al.] // *Ann. Transl. Med.* – 2021. Vol. 9, No 4. – P. 344-348. <http://dx.doi.org/10.21037/atm-21-348>
24. Correlation Analysis between Retention of Gd-DTPA in the Cystic Area of Brain Metastasis and MRI Signs / J. Wang, S. Qu, Q. Xu, Z. Jin [et al.] // *J. Oncology.* – 2022. – Vol. 2022. – P. 1-7.

25. Magnetic domains orientation in ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticles coated by Gadolinium–diethylenetriaminepentaacetic acid (Gd^{3+} –DTPA) / S.I. Eguía-Eguía, L. Gildo-Ortiz, M. Pérez-González, S.A. Tomas [et al.] // Nano Express. – 2021. – Vol. 5. – P. 1-32.
26. Effect of type 2 diabetes on liver images of GD-EOB-DTPA-enhanced MRI during the hepatobiliary phase / W.-Y. Zhang, H.-Y. Sun, W.-L. Zhang, R. Feng // Sci. Rep. – 2023. – Vol. 13. – P. 543-554.
27. Gd-EOB-DTPA-MRCP to localize bile leakage after liver trauma and surgery: impact on treatment and outcome / A.A. Marth, T.A. Auer, T.C. Walter-Rittel, N. Nevermann [et al.] // Eur. Radiology. – 2023. – Vol. 33. – P. 5933-5942. <https://doi.org/10.1007/s00330-023-09608-x>
28. Sastri V.S. Progress in contrast reagents / V.S. Sastri, J.R. Perumareddi // in Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes. – 2003. <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/dtpa>
29. Use of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -DTPA Scintigraphy in Evaluation of Ureteral Laceration Due to Transurethral Lithotripsy in a Patient with Nephrolithiasis / E. Gharepapagh, A. Fakhari, A. Zomorodi, S.D. Oskuei // World J. Nucl. Med. – 2023. – Vol. 22, No 1. – P. 43-47. <https://doi.org/10.1055/s-0042-1757282>
30. Спосіб фармакологічної корекції закритої черепно-мозкової травми комплексною сполукою на основі германію і діетилентриамінопентаоцтової кислоти з натрієм / В.Д. Лук'янчук, О.І. Ніженковський, В.С. Федерова, Д.С. Кравець, І.Й. Сейфулліна [та ін.] // Патент України 83323, заявл. 03.09.2012; опубл. 10.09.2013, Бюл. № 17. – 6 с.
31. Спосіб фармакологічної профілактики гострої гіпоксії з гіперкапнією / В.Д. Лук'янчук, К.О. Шебалдова, О.Е. Марцинко // Патент України 84416, заявл. 11.03.2013; опубл. 25.10.2013, Бюл. № 20. – 8 с.
32. Фармацевтична енциклопедія :
<https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/2598/dyuma-metod>

33. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry. 6th edition / K. Nakamoto. – John Wiley, New York, 2009. – 403 pp.
34. Bellamy L.J. The Infrared Spectra of Complex Molecules / L.J. Bellamy. – Chapman and Hall, London, 1980. – 299 pp.
35. Raman and infrared spectra of o-phenanthroline and its complexes with Zn(II) and Hg(II) / K. Krishnan, Plane R.A // *Spectrochimica Acta*. – 1969. – Vol. 25A. – P. 831.
36. Синтез та люмінесцентні властивості комплексів цинку з азометиновими похідними 3-(піридин-2-іл)-5-(2-амінофеніл)-1H-1,2,4-триазолів / А.М. Гусєв, З.М. Топілова, С.Б. Мешкова [та ін.] // *Укр. хім. журн.* – 2011. – Т. 77, № 9. – С. 7-10.
37. Сайт для скачування пробної версії програми Hyper Chem 8 Professional <http://www.hypercubeusa.com/Download/tabid/357/Default.aspx>
38. Perrotta A. T. Chemical resau, multiple iorizable groups, and general acid-base catalysis in the HDV genomic ribozyme / A. T. Perrotta, S. Timothy, Wadkins // *RNA Society*. – 2006. – Vol. 12. – P. 1282-1291.
39. Synthesis and structural characteristics of bis(citrate)germanates(IV) (Hbipy)₂[Ge(HCit)₂]₂·2H₂O and [CuCl(bipy)₂]₂[Ge(HCit)₂]₂·8H₂O / I. Seifullina, E. Martsinko, E. Chebanenko, O. Pirozhok, V. Dyakonenko, S. Shishkina // *Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry* - 2016. - Vol. 11(2). – P. 52-57.