

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Хімічний факультет
Кафедра загальної хімії та полімерів

Дипломна робота

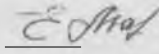
бакалавра

на тему: «Різнолігандні комплекси Ge(IV) з деякими
ароматичними та гетероциклічними лігандами»

«Different-ligand complexes of Ge(IV) with some aromatic and cyclic ligands»

Виконала: студентка денної форми навчання
спеціальності 6.040101 Хімія

Кім Юлія Робертівна

Керівник: д.х.н., проф. Марцинко О.Е. 
(підпис)

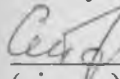
Рецензент: к.х.н., доц. Скороход Л.С.

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

№ 9 від 9 червня 2017 р.

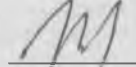
Завідувач кафедри

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

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії № 1
протокол № 4 від «12» червня 2017 р.

Оцінка відмінно / A / 90
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Голова екзаменаційної комісії

 д. х. н., проф. Ішков Ю.В.
(підпис)

Одеса – 2017

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі загальної хімії та полімерів в рамках наукової тематики кафедри «Структурно-функціональні принципи генерації нових матеріалів для технічного і біомедичного призначення на основі металокомплексів органічних хелантів» (№ держреєстрації 0116U001493).

Мета роботи – синтез різнолігандних координаційних сполук германію(IV) з мигдальною (гідроксифенілоцтовою), галовою (3,4,5-тригідроксибензойною) кислотами та 1,10-фенантроліном, 2,2-біпіридином, визначення їх складу, будови та властивостей.

Розроблено оптимальні методики синтезу у водному розчині координаційних сполук германію(IV) з мигдальною (галовою) кислотою та 1,10-фенантроліном (2,2-біпіридином), встановлено їх склад. Показано, що з мигдальною кислотою утворюються моноядерні різнолігандні комплекси з октаедричним координаційним поліедром германію $[\text{Ge}(\text{Mand})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Ge}(\text{Mand})_2(\text{bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2), з галовою кислотою – координаційні полімери, в яких галова кислота виконує роль містка між атомами германію $\{[\text{Ge}(\mu\text{-Gal})(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3), $\{[\text{Ge}(\mu\text{-Gal})(\text{bipy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4).

Можлива галузь застосування: в якості біологічно активних речовин.

Ключові слова: германій, мигдальна кислота, галова кислота, координаційні сполуки.

Дипломна робота викладена на 40 сторінках, містить 4 таблиці, 24 рисунки. Використано 45 літературних джерел.

ЗМІСТ

| | |
|--|--------|
| ВСТУП | 4 |
| РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ | |
| 1.1. Мигдальна і галова кислоти як ліганди..... | 6 |
| 1.2. Комплексоутворюючі властивості мигдальної і галової кислот..... | 11 |
| 1.3. Загальна характеристика 1,10-фенантроліну, 2,2-біпіридину і їх комплексів з металами | 16 |
| РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА | |
| 2.1. Вихідні речовини і їх характеристика..... | 21 |
| 2.2. Методика проведення експерименту..... | 22 |
| 2.2.1. <i>Методики синтезу координаційних сполук.....</i> | 22 |
| 2.2.2. <i>Фізико-хімічні методи дослідження.....</i> | 23 |
| 2.3. Результати і їх обговорення..... | 24 |
| 2.3.1. <i>Різнолігандні комплекси германію(IV) з мигдальною кислотою та 1,10-фенантроліном (2,2-біпіридином)</i> | 24 |
| 2.3.2. <i>Характеристика комплексів германію(IV) з галовою кислотою.....</i> | 30 |
| ВИСНОВКИ | 35 |
| ЛІТЕРАТУРА | 36 |

ВСТУП

В даний час важливою і складною областю досліджень хімії, матеріалознавства і фізики є конструювання нових багатофункціональних матеріалів, які поєднували б різні властивості, наприклад, магнетизм і нелінійну оптичну активність, або магнетизм і електропровідність. В останні роки зріс інтерес до карбоксилатних комплексів металів, тому що на їх основі є можливим отримання сполук різноманітних структурних типів з різними хімічними, фізичними властивостями і застосуванням в якості барвників, екстрагентів, каталізаторів і т.п.

Германій можна віднести до необхідних біомікроелементів. На думку багатьох вчених дефіцит германію в організмі призводить до стану гіпоксії (кисневої недостатності), внаслідок чого порушується робота всіх органів і систем [1, 2].

Індивідуальність елемента найбільш яскраво проявляється при комплексотворенні. Тому особливий інтерес як в теоретичному, так і в прикладному аспектах представляють координаційні сполуки германію(IV). Перспективними в плані подальшого застосування і в той же час найменш вивченими є координаційні сполуки з карбоновими кислотами, що містять ароматичні фрагменти, а саме гідроксибензойною і гідроксизаміщеними фенілкарбоновими кислотами.

Гідроксибензойні кислоти відносяться до групи найпростіших фенольних сполук, які можна розглядати як похідні бензойної кислоти. Поряд з іншими фенолами гідроксибензойні кислоти досить широко розповсюджені в природі: дубильні речовини, лігнін, деякі глікозиди - це далеко не повний перелік природних речовин, побудованих на їх основі. Такі сполуки, як саліцилова, ванілінова, бузкова і галова кислоти виявлені практично у всіх покритонасінних рослин.

Гідроксибензойні кислоти - антисептики, входять до складу мазей, паст, присипок і розчинів для лікування шкірних захворювань. Їх застосовують

також як консерванти деяких харчових продуктів, напівпродуктів у синтезі барвників і фунгіцидів.

Протягом ряду років на кафедрі загальної хімії та полімерів ОНУ імені І.І. Мечникова було отримано ряд координаційних сполук германію(IV) з широко використовуваними аліфатичними гідроксикарбоновими кислотами (винною, яблучною, лимонною, ксиларовою [3-8]), а також онієві сполуки та різнометально-різнолігандні комплекси з 1,10-фенантроліном та 2,2-біпіридином на їх основі [9, 10].

З огляду на те, що комплексоутворення германію(IV) з карбоновими кислотами, що містять ароматичні фрагменти, та вказаними гетероароматичними амінами не вивчалась, була сформульована *мета роботи*: синтез різнолігандних координаційних сполук германію(IV) з мигдальною (гідроксифенілоцтовою), галовою (3,4,5-тригідроксибензойною) кислотами та 1,10-фенантроліном, 2,2-біпіридином, визначення їх складу, будови та властивостей.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

- розробити оптимальні методики синтезу у водному розчині координаційних сполук германію(IV) з мигдальною кислотою та 1,10-фенантроліном, 2,2-біпіридином;

- підібрати умови виділення комплексів германію(IV) з галовою кислотою та 1,10-фенантроліном, 2,2-біпіридином;

- охарактеризувати отримані координаційні сполуки сукупністю фізичних і хімічних методів дослідження, включаючи елементний аналіз, ІЧ-спектроскопію і термогравіметрію, встановити їх будову.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено оптимальні методики синтезу у водно-спиртовому розчині різнолігандних координаційних сполук германію(IV) з мигдальною (галовою) кислотою та 1,10-фенантроліном (2,2-біпіридином), встановлено їх склад.
2. Порівняльним аналізом ІЧ-спектрів нових комплексів і вихідних кислот отримана інформація про будову координаційної сфери германію та способи координації лігандів. Визначено термічну стійкість і гідратний склад синтезованих речовин.
3. Показано, що з мигдальною кислотою утворюються моноядерні різнолігандні комплекси з мольним співвідношенням Ge : мигдальна кислота : 1,10-фенантролін (2,2-біпіридин) = 1:2:1 та октаедричним координаційним поліедром германію $[\text{Ge}(\text{Mand})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1), $[\text{Ge}(\text{Mand})_2(\text{bipy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2).
4. На підставі сукупності даних різних методів дослідження, встановлено, що в реакціях взаємодії GeO_2 з галовою кислотою та 1,10-фенантроліном (2,2-біпіридином) у водно-спиртовому розчині утворюються координаційні полімери, в яких галова кислота виконує роль містка між атомами германію $\{[\text{Ge}(\mu\text{-Gal})(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (3), $\{[\text{Ge}(\mu\text{-Gal})(\text{bipy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4).

ЛІТЕРАТУРА

1. Биологическая активность соединений германия / Э. Я. Лукевиц, Т. К. Гар, Л. М. Игнатович, В. Ф. Миронов – Рига: Зинатие. – 1990. – 191 с.
2. Ленский А. С. Биофизическая и бионеорганическая химия / А. С. Ленский, И. Ю. Белавин, С. Ю. Быликин. – М.: МИА, 2008. – 408 с.
3. Бис(цитрато)германаты двухвалентных 3d-металлов (Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / Е. Э. Марцинко, Л. Х. Миначева, А. Г. Песарогло [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 8. – С. 1247-1253.
4. Синтез, свойства, молекулярная и кристаллическая структура тетрагидратадиантипирилметаний бис(μ -тарtrato) дигидроксо-дигерманата (IV) $(\text{HDam})_2[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{OH})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / Е. Э. Марцинко, И. И. Сейфуллина, Л. Х. Миначева [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т. 53, № 11 – С. 1814-1822.
5. Марцинко Е. Э. Получение и характеристика разнометалльных комплексов s(Na, K, Mg, Ca, Sr)-металлов на основе бис(цитрато)германатной кислоты / Е. Э. Марцинко, И. И. Сейфуллина, А. Г. Песарогло // Укр. хим. журн. – 2011. – Т. 77, № 9. – С. 3-6.
6. Синтез, свойства, молекулярная и кристаллическая структура дигидрата бис(диаквакупрато- μ_3 -тригидроксиглутарато) германата(IV) гексааквамеди(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu_3\text{-Thgl})_2\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / Е. Э. Марцинко, А. Г. Песарогло, Л. Х. Миначева, И. И. Сейфуллина [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 2. – С. 228–234.
7. Гетероядерные бис(μ -тригидроксоглуторато)дигидроксодигерманаты (IV) щелочных металлов. Кристаллическая и молекулярная структура $\text{K}_4[\text{Ge}_2(\mu\text{-Thgl})_2(\text{OH})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / Е. Э. Марцинко, Л. Х. Миначева, И. И. Сейфуллина, Е. Г. Песарогло [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 3. – С. 393-400.
8. Синтез и характеристика диоксониевой соли на основе тарtratoгерманатной кислоты. Кристаллическая и молекулярная структура

$(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ge}(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{OH})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / Е. А. Чебаненко, Л. Х. Миначева, И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко [и др.] // Журн. неорган. химии. –2012. –Т. 57, № 7. – С. 1006-1012.

9. Synthesis and structural characteristics of bis(citrate)germanates(IV) $(\text{Hbipy})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ / I. Seifullina, E. Martsinko, E. Chebanenko [et al.] // Chemistry Journal of Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry - 2016. - Vol. 11(2). – P. 52-57.

10. Структура бис(цитрато)германатов с катионами различного типа: $(\text{Hphen})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, где H_4Cit – лимонная кислота, phen – 1,10-фенантролин / И.И. Сейфуллина, Е.Э. Марцинко, Е.А. Чебаненко [и др.] // Журнал структурн. химии. 2017. Т. 58. № 3. С. 560–566.

11. Краткая химическая энциклопедия : в 5 т. – Москва : Советская энциклопедия, 1961. – 155 с.

12.. Billes F. Vibrational spectroscopic study on the quantum chemical model and the X-ray structure of gallic acid, solvent effect on the structure and spectra / F. Billes, I. Mohammed-Ziegler, P. Bombicz // Vibrational Spectroscopy – 2007. – Vol. 43. – P. 193–202.

13. An approach to chiral magnets using α -hydroxycarboxylates / A. Beghidja, G. Rogez, P. Rabu [et. al.] // J. Mater. Chem. – 2006. – Vol. 163. – P. 2715-2728.

14. Супрамолекулярная химия. Пер. с англ.: в 2 т. / Дж. В. Стивд, Дж. Л. Этвуд. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007.

15. Координационная химия / Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. – М.: Академкнига, 2007. – 487 с.

16. Zhao-Hui Zhou. Enantiomeric and mesomeric mandelate complexes of molybdenum – on their stereospecific formations and absolute configurations / Zhao-Hui Zhou, Hong Zhao, Khi-Rui Tsai // J. of Inorg. Biochemistry. – 2004. – Vol. 98. – P. 1787–1794.

17. Gomes D. J. C. Thermal behaviour of mandelic acid, sodium mandelate and its compounds with some bivalent transition metal ions / D. J. C. Gomes, F. J. Caires, L. S. Lima [et al.]// *Thermochim. Acta.* – 2012. – Vol. 533. – P. 16-21.
18. Gomes D. J. C. Synthesis, characterization and thermal study of solid mandelate of some bivalent transition metal ions in CO₂ and N₂ atmospheres / D. J. C. Gomes, F. J. Caires, L. S. Lima [et al.]// *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2013. – Vol. 111. – P. 57-62.
19. Makoto M. Non-Centrosymmetric Coordination Polymer with a Highly Hindered Octahedral Copper Center Bridged by Mandelate / M. Makoto, T. Shingo, H. Takayoshi [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2012. – Vol. 51. – P. 4689-4693.
20. Baryshok V. P. 1-Acyloxygermatranes / V. P. Baryshok, L. N. Thuy Zang, M. G. Voronkov // *Russ. J. of General Chem.* – 2013. – Vol. 83, № 8. – P. 1501-1502.
21. Lu L. Kinetic study of the complexation of gallic acid with Fe(II) / L. Lu, Y. Li, X. Lu // *Spectrochimica Acta.* – 2009. – Vol. 74. – P. 829–834.
22. Fazary A. E. Iron Complexation Studies of Gallic Acid / A. E. Fazary, M. Taha, Y. Ju // *J. Chem. Eng.* – 2009. – Vol. 54. – P. 35–42.
23. Hynes M. J. The kinetics and mechanisms of the reaction of iron(III) with gallic acid, gallic acid methyl ester and catechin / M. J. Hynes, M. O’Coinceanainn // *J. Inorg. Biochem.* – 2001. - Vol 85. P. 131–142.
24. Studies on the Mixed-Ligand Complexes of Copper(II) with Gallic Acid and Pyridine Carboxylic Acids and their Benzologues / M. S. Abu-Bakr, H. M. Rageh, E. Y. Hashem [et. al.] // *Monatshefte für Chemie* – 1994. – Vol. 125. – P. 1197–1205.
25. Jeon H. K. Preparation of Gallic Acid-Chitosan Complex (Eco-Brown) and Its Application for Adsorption of Mutagens and Carcinogens / H. K. Jeon, Y. J. Kim, J. C. Ryu // *Toxicol. Environ. Health. Sci.* -2009. - Vol. 1-2. – P.127-131.
26. Öhman L. O. Equilibrium and Structural Studies of Silicon(IV) and Aluminium(III) in Aqueous solution. 4. A Potentiometric Study of Polynuclear Aluminium(III) Hydroxo Complexes with Gallic Acid in Hydrolyzed Aluminium(III) Solutions / L. O. Öhman, S. Sjöberg // *Acta Chem. Scand.* – 1982. – Vol. 36. – P. 47–53.

27. O'Coinceanainn M. The kinetics and mechanisms of the reactions of aluminium(III) with gallic acid, gallic acid methyl ester and adrenaline / M. O'Coinceanainn, M. J. Hynes // *J. Inorg. Biochem.* – 2001. – Vol. 84. – P. 1–12.
28. Бисимидазол-(1,10)-фенантролин меди (II) дихлорид, проявляющий антибактериальную и антибластическую активность, способ его получения. В.В. Власов, С.А. Казаков, В.М. Плотников [и др.]. Патент РФ №2190616, С07F1/08, А61К31/4745, А61Р35/00. Оpubл. 10.10.2002. База патентов на изобретения РФ.
29. Композиция для антибластической терапии. В.В. Власов, С.А. Казаков, В.М. Плотников [и др.]. Патент РФ №2192861 А61К31/4745, А61К31/375, А61К31/282, А61Р35/00 Оpubл. 20.11.2002 База патентов на изобретения РФ.
30. Amination and amidation of aryl iodides catalyzed by copper(I)–phenanthroline complexes / K. Moriwaki, K. Satoh, M. Takada [et al.] // *Tetrahedron Lett.* – 2005. – V.46. – P. 7559- 7562.
31. Polyanskaya T. M. Low-temperature x-ray diffraction study of $[\text{Cu}^{\text{II}}(1,10\text{-C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3]^{2+} \{\text{Co}^{\text{III}}[\eta^5\text{-(3)-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}]_2\}^- \text{CH}_3\text{CN}$ / T. M. Polyanskaya, M. K. Drozdova, V. V. Volkov // *J. of Structural Chemistry.* – 2010. – V.51, №6. – P. 1139-1144.
32. Tris(1,10-phenanthroline)copper(II) di-1-iodo-bis(diiodomercurate) dimethyl sulfoxide monohydrate / Myeong-Jin Oh, Yong-Min Lee, Seung Jae Lee [et al.] // *Acta Cryst. C62.* – 2006. – P. m51-m53.
33. A double salt of iodobismuthate: cis-aquaiodidobis(1,10-phenanthroline)cobalt(II) tris(1,10-phenanthroline)cobalt(II) trans-hexa-12-iodido-hexaiodidotribismuthate(III) / J. Chen, W. Chai, L. Song [et al.] // *Acta Cryst. E67.* – 2011. – P. m1284-m1285.
34. Retraction of articles by H. Zhong et al. / H. Zhong, S.-H. Duan, Y.-P. Hong [et al.] // *Acta Cryst. E66.* – 2010. – P. e11-e12.
35. Syntheses and Structures of a Series of Uranyl Phosphonates and Sulfonates: An Insight into Their Correlations and Discrepancies / W. Yang, T. Tian, H.-Y. Wu [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2013, – V. 52. – P. 2736–2743.

36. Mixed-Ligand Complexes of Zinc(II) with α -Hydroxycarboxylates and Aromatic N-N Donor Ligands: Synthesis, Crystal Structures and Effect of Weak Interactions on their Crystal Packing / R. Carballoa, B. Coveloa, E.-M. Va'zquez-Lo'peza // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2005. – Vol. 631. – P. 785-792.
37. Balboa S. Mononuclear, dinuclear and hydroxo-bridged tetranuclear complexes from reactions of Cu^{II} ions, mandelic acid and diimine ligands / S. Balbo, R. Carballo, A. Castiñeiras [et al.] // *Polyhedron*. – 2008. – Vol. 27. – P. 2921-2930.
38. Назаренко В.А. Триоксифлуороны / В.А. Назаренко, В.П. Антонович. – М.: Наука, 1973.- 182 с.
39. Назаренко В. А. Аналитическая химия германия / В. А. Назаренко. – Москва : Наука, 1973. – 262 с.
40. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / [пер. с англ. В.М. Акимова и др.]. – Москва: ИЛ, 1963. – 590 с.
41. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / [пер. с англ. Н.Б. Куплетской]. – Москва: Мир, 1965. – С.51.
42. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / [пер. с англ. Л.В. Христенко]. – Москва: Мир, 1991. – С.439-505.
43. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений / А.И. Григорьев. – Москва: Наука, 1977. – 85с.
44. 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.
45. Синтез и люминесцентные свойства комплексов цинка с азометиновыми производными 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазолов / А.Н. Гусев, З.М. Топилова, С.Б. Мешкова [и др.] // *Укр. хим. журн.* –2011. –Т. 77, №9. – С. 7-10.