

УДК 541.49+546.814

О. Е. Марцинко, О. А. Чебаненко, І. Й. Сейфулліна
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна

СИНТЕЗ ТА БУДОВА РІЗНОМЕТАЛЬНО-ЗМІШАНОЛІГАНДНИХ Ge(IV) – 3d-МЕТАЛ КОМПЛЕКСІВ З ГАЛОВОЮ КИСЛОТОЮ ТА 1,10-ФЕНАНТРОЛІНОМ

Визначено оптимальні умови та розроблено методики синтезу у водно-органічних розчинах різнометально-змішанолігандних комплексів германію(IV) та 3d-металів з галовою кислотою (H_2Gal) і 1,10-фенантроліном (phen), встановлено їх склад та будову $[M(phen)_3][Ge(H_2O)(HGal)_2] \cdot nH_2O$ ($M = Mn, Co, Ni, Zn$); $[CuCl(phen)_2][Ge(H_2O)(HGal)_2] \cdot 2H_2O$. Встановлено, що в усіх сполуках координаційний поліедр германію формується за рахунок координації п'яти атомів оксигену чотирьох депротонованих гідроксильних груп двох молекул галової кислоти та однієї молекули води. Другий ліганд – 1,10-фенантролін – координується до 3d-металу бідентатно-хелатно через гетероциклічні атоми нітрогену, формуючи катіони різного складу $[M(phen)_3]^{2+}$ ($M = Mn, Co, Ni, Zn$) та $[CuCl(phen)_2]^+$.

Ключові слова: германій, галова кислота, d-метал, 1,10-фенантролін

Галова кислота (3,4,5-тригідроксибензойна кислота; H_4Gal) – речовина з добре відомими антиоксидантними властивостями, яка зустрічається в багатьох лікарських рослинах [1]. Вона може поглинати пероксильні радикали [2], має протигрибкову активність [3] та здатна захищати від токсичного впливу різних речовин на печінку та нирки [4].

Синтез та дослідження координаційних сполук металів різних електронних блоків з галовою кислотою в останні роки все більше зацікавлює вчених у всьому світі, що пояснюється унікальними функціональними властивостями таких сполук, як то спектральні, магнітні, біологічні [5–8]. Серед можливого використання комплексів 3d-металів з галовою кислотою є створення на їх основі пористих координаційних полімерів або металоорганічних каркасів біомедичного призначення [9, 10].

Незалежно від застосування (вивільнення лікарських засобів, візуалізація, детоксикація тощо), головною передумовою до ефективного використання є нетоксичність і біосумісність металоорганічних каркасів [11]. Саме ці характеристики є основними рисами потенційних лікарських засобів на основі синтезованих авторами гетерометалічних комплексів германію(IV) та 3d-металів з низкою гідроксикарбонових кислот (лимонною, винною, яблучною, ксиларовою), що володіють широким спектром фармакологічної активності [12, 13].

Нами розширено спектр структурних типів сполук за рахунок введення другого ліганду – гетероциклічного аміну [14–17]. Так, були виділені разнолігандні координаційні сполуки германію(IV) з галовою кислотою та 1,10-фенантроліном й 2,2'-біпіридином, визначена структура комплексу $[Ge(H_2Gal)_2(phen)]$ (де phen – 1,10-фенантролін). В ньому поліедр атому Ge – викривлений октаедр, утворений за рахунок чотирьох атомів оксигену депротонованих гідроксильних груп двох молекул галової кислоти та двох атомів нітрогену молекули 1,10-фенантроліну [18].

Мета даної роботи – синтез та дослідження різнометально-змішанолігандних координаційних сполук Ge(IV) та Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) з галовою кислотою та 1,10-фенантроліном. Розвиток даного наукового напрямку розширить існуючі уявлення про стереохімію і функціональні властивості різнометальних комплексів ароматичних карбонових кислот і відкриє нові можливості їх практичного використання.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідними реагентами для синтезу сполук були обрані реактиви фірми Sigma-Aldrich: GeO_2 (99,99%), $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99,9%), галова кислота (99%, CAS149–91–7).

Синтез сполук. Наважку GeO_2 (0.1046 г, 0.01 моль) розчиняли в 500 мл води і нагрівали до кипіння. До отриманого розчину додавали H_4Gal (3.6 г, 0.02 моль) і концентрували при 80 °C протягом 6 год до 50 мл й охолоджували при кімнатній температурі. Осад, що утворився, промивали водою на фільтрі Шотта і сушили до постійної маси на чаші Петрі при кімнатній температурі. На другому етапі наважку осаду масою 0.213 г нагрівали в 4 мл ДМФА при постійному перемішуванні до повного розчинення, охолоджували до кімнатної температури (робочий розчин).

Окремо готували розчин, що містить в 5 мл 95% -ного етанолу 0.27 г (1.5 ммоль) phen та 0.5 ммоль відповідної солі 3d-металу (0.081 г $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для **1**, 0.119 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для **2**, 0.119 г $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для **3**, 0.086 г $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для **4**, 0.087 г $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для **5**), який додавали до робочого розчину і перемішували.

Отримані розчини фільтрували. Осади комплексів (**1** –помаранчевий, **2**, **5** – жовті, **3** – коричневий, **4** – бурий), що випадали через 3 доби після додавання 50 мл етанолу, відділяли в фільтрі Шотта, промивали сумішшю води з етанолом 1:1 та висушували до постійної маси в ексікаторі при кімнатній температурі.

Елементний аналіз виконано на C, N, H-аналізаторі Elemental Analyzer CE-440, вміст германію та d-металу визначали методом атомно-емісійної спектроскопії (Optima 2000 DV, PerkinElmer). Аналіз на хлор проводили по методу Фольгарда. Результати представлено в табл. 1.

Таблиця 1

Результати елементного аналізу комплексів 1–5

Table 1

The results of elemental analysis of complexes 1–5

№	Брутто-формула комплексу	Знайдено, %					Розраховано, %				
		M	Ge	C	N	H	M	Ge	C	N	H
1	$\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{GeN}_6\text{O}_{13}\text{Mn}$	5.26	6.94	55.99	8.10	3.81	5.18	6.87	56.50	7.91	3.95
2	$\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{GeN}_6\text{O}_{14}\text{Co}$	5.39	6.68	55.23	7.72	4.01	5.44	6.73	55.35	7.75	4.06
3	$\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{GeN}_6\text{O}_{15}\text{Ni}$	5.30	6.53	54.40	7.56	4.09	5.35	6.62	54.45	7.62	4.17
4	$\text{C}_{62}\text{H}_{50}\text{GeN}_8\text{O}_{13}\text{Cu}_2\text{Cl}_2^*$	9.14	5.23	53.60	8.01	3.55	9.23	5.27	53.68	8.08	3.60
5	$\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{GeN}_6\text{O}_{14}\text{Zn}$	5.88	6.64	53.93	7.68	3.91	5.96	6.70	55.04	7.77	4.04

*Аналіз на Cl комплексу **4**: розраховано – 5.12%; знайдено: 5.06%

Термоаналітичні криві (ДТА, ДТГ, ТГ) отримані на дериватографі Q-1500 Д системи Паулік-Паулік-Ердей. Швидкість нагрівання зразків – 10 град/хв, навішування зразка – 150 мг, еталон – прожарений оксид алюмінію, платиновий тигель, атмосфера статична повітряна, інтервал температур 20–1000°C. Спектри дифузного відбиття одержані на спектрофотометрі UV VIS NIR Lambda 9 Perkin Elmer (стандарт MgO, діапазон 5000–27000 см⁻¹) [19]. ІЧ спектри поглинання (400–4000 см⁻¹) комплексів і лігандів 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 [20–23].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Наведені в табл. 1 результати елементного аналізу одержаних зразків осадів свідчать про реалізацію наступних співвідношень металів та лігандів в одержаних сполуках: Ge: галова кислота: M (Mn, Co, Ni, Zn): phen = 1:2:1:3 (сполуки **1–3**, **5**); Ge: галова кислота: Cu: Cl: phen = 1:2:2:4 (сполука **4**).

Методом спектроскопії дифузного відбиття одержано дані для комплексів нікелю та кобальту щодо реалізації в них певного координаційного поліедру 3d-металу. Так, в спектрі дифузного відбиття комплексу **2** спостерігаються дві смуги ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$ (7920 см⁻¹) і ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ (18600 см⁻¹) типові для октаедричного поліедру нікелю [19]. В спектрі сполуки **3** відзначено три смуги, які відповідають наступним переходам 8780 см⁻¹ (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$), 15400 см⁻¹ (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$) і 23800 см⁻¹ (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$). Це однозначно вказує на реалізацію октаедричного поліедру кобальту [19].

Найбільш повна інформація щодо характеру зв'язків, які реалізуються в синтезованих сполуках, була отримана в результаті аналізу їх ІЧ-спектрів та порівняння зі спектрами лігандів – галової кислоти та 1,10-фенантроліну [18, 20–23]. Так, в ІЧ-спектрі галової кислоти присутні смуги валентних коливань ОН-груп при 3496–3285 см⁻¹. Характерною є смуга вільної карбоксильної групи $\nu(C=O) = 1703$ см⁻¹, а також смуги валентних коливань C=C при 1617, 1542 см⁻¹ та деформаційні коливання $\delta(C_{аром}-O-H)$ при 1386, 1338 і 1276 см⁻¹. При аналізі ІЧ-спектрів комплексів було звернено увагу на саме зміни в смугах вказаних коливань, а також появи інших смуг, що характерні для координованих молекул 1,10-фенантроліну [22, 23]. Це смуги валентних коливань C–C при 1300–1600 см⁻¹, група деформаційних коливань C–H при 1000–1500 см⁻¹ та 700–1200 см⁻¹, а також деформаційні коливання C–C нижче за 700 см⁻¹.

ІЧ-спекти комплексів **1–5** є подібними, в них відзначено зникнення порівняно зі спектром галової кислоти смуги валентних коливань вільної карбоксильної групи і появу двох смуг, які віднесено до асиметричних та симетричних коливань зв'язків C–O карбоксилатних іонів COO⁻ (табл. 2). Смуги деформаційних коливань $\delta(C_{аром}-O-H)$ зазнають зсуву в низькочастотну область на 50–40 см⁻¹, що вказує на депротонування та зв'язування з комплексоутворювачем ОН-груп галової кислоти. В ІЧ-спектрах **1–5** з'являються смуга деформаційних коливань $\delta(H_2O)$ при

1625 cm^{-1} , що є характерним для координованих молекул води. Наявність координованої та кристалізаційної води, а також незв'язаних ОН-груп підтверджують і смуги $\nu(\text{OH})$ в області 3370 cm^{-1} . Про зв'язок германію з галовою кислотою свідчить смуга коливань $\nu(\text{Ge-O})$ при 620 cm^{-1} (табл. 2).

Таблиця 2

Вибрані смуги поглинання в ІЧ-спектрах комплексів 1–5

Table 2

Selected data for IR spectra of complexes 1–5

Віднесення смуг/ ν , cm^{-1}	Комплекс				
	1	2	3	4	5
$\nu(\text{OH})$	3376	3370	3203	3380	3383
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1658	1660	1667	1657	1663
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	1624	1625	1630	1625	1626
$\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{аром}})$	1590	1585	1583	1587	1583
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1424	1424	1426	1428	1427
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1341	1341	1341	1342	1340
$\nu(\text{C}_{\text{аром}}-\text{O}-\text{H})$	1224	1225	1224	1224	1224
$\nu(\text{Ge-O})$	638	620	622	621	623
$\nu(\text{M-N})$	510	503	502	489	500

Згідно з літературними даними [21–23], в ІЧ- спектрах комплексів 1,10-фенантроліну з іонами різних металів типові смуги спостерігаються в трьох областях: між 700 і 900 cm^{-1} , між 1125 і 1250 cm^{-1} і між 1400 і 1650 cm^{-1} . У спектрах 1,10-фенантроліну і його комплексів завжди спостерігаються дві смуги приблизно при 725 і 850 cm^{-1} – позаплощинні коливання протонів двох гетероциклічних кілець і центрального кільця відповідно. Ряд смуг ($\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{аром}})$, $\nu(\text{C}-\text{N})$, $\delta(\text{CH})$) в спектрах **1–5** однозначно вказують на присутність в комплексах молекули 1,10-фенантроліну, а смуга $\nu(\text{M-N})$ на його координацію до 3d-металу.

Термічний розклад комплексів **1–5** відбувається аналогічно (для прикладу на рис. 1 наведено термографіграму комплексу **3**). Термічний розклад різнометальних комплексів починається з ендотермічного ефекту в інтервалі температур 80–160 $^{\circ}\text{C}$, при якому відбувається відділення відповідної кількості молекул кристалізаційної води: двох – для **1** і **4**, трьох – для **2** і **5**, чотирьох – для **3**. Далі спостерігається ще один ендоефект в інтервалі температур 160–220 $^{\circ}\text{C}$, при якому відбувається видалення однієї молекули координованої води.

Подальший терморозклад сполук характеризується рядом екзотермічних ефектів з великою втратою маси. При цьому відбувається окисна термодеструкція, розрив зв'язків лігандів з комплексоутворювачами та формування кінцевих продуктів теромолізу. Для всіх комплексів, згідно розрахунків за кривими ТГ, кінцевими продуктами терморозкладу є GeO_2 і оксид відповідного перехідного елементу МО.

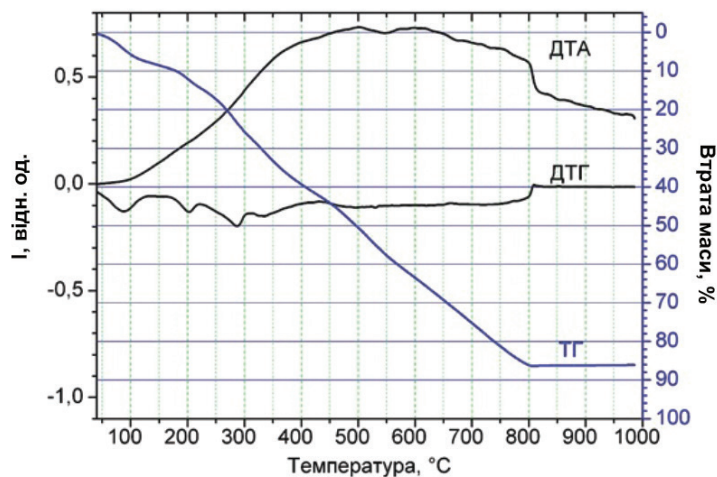
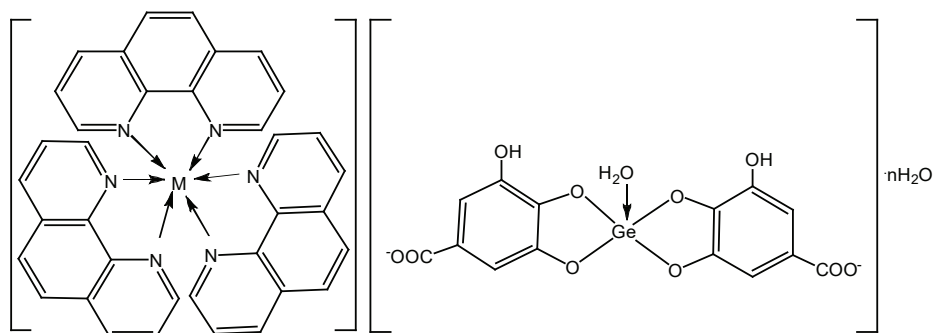


Рис. 1. Термічний розклад сполуки 3

Fig. 1. The thermal decomposition of compound 3

Таким чином, згідно результатів елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії, СДВ та термогравіметрії відбувається утворення подвійних координаційних сполук з комплексним фенантроліновим катіоном 3d-металу і галатогерманатним аніоном з КЧ $\text{Ge(IV)} = 5$, що типово для його сполук, виділених з неводних та змішаних розчинів. Запропоновано наступні формули $[\text{M}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\text{HGal})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}$, $n=2$ (1), Co , $n=3$ (2), Ni , $n=4$ (3), Zn , $n=3$ (5)); $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\text{HGal})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4) та схеми будови синтезованих сполук (рис. 2).



$\text{M} = \text{Mn}$, $n=2$ (1); Co , $n=3$ (2); Ni , $n=4$ (3); Zn , $n=3$ (5)

a

Рис. 2(a). Схеми будови комплексів 1–3, 5

Fig. 2(a). Schemes of structures of complexes 1–3, 5

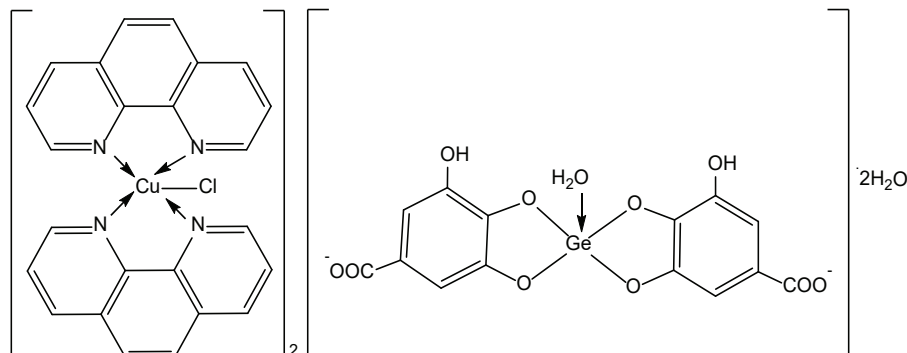


Рис. 2 (б). Схеми будови комплексу 4

Fig. 2 (b). Schemes of structures of complex 4

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Gunckel S., Santander P., Cordano G., Ferreira J., Munoz S., Nunez-Vergara L.J., Squella J.A. Antioxidant activity of gallates: an electrochemical study in aqueous media // *Chem. Biol. Interact.*– 1998.– V. 114.– P. 45–59. [http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2797\(98\)00041-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2797(98)00041-6)
2. Liu Z.Q., Ma L.P., Zhou B., Yang L., Liu Z.L. Antioxidative effects of green tea polyphenols on free radical initiated and photosensitized peroxidation of human low-density lipoprotein // *Chem. Phys. Lipids.*– 2000.– Vol. 106.– P. 53–63. [http://dx.doi.org/10.1016/s0009-3084\(00\)00133-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0009-3084(00)00133-x)
3. Shukla Y.N., Srivastava A., Kumar S., Kumar S. Phytotoxic and antimicrobial constituents of *Argyrea speciosa* and *Oenothera biennis* // *J. Ethnopharmacol.*– 1999.– Vol. 67.– P. 241–245. [http://dx.doi.org/10.1016/s0378-8741\(99\)00017-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-8741(99)00017-3)
4. Padma V.V., Sowmya P., Felix T.A., Baskaran R., Poornima P. Protective effect of gallic acid against lindane induced toxicity in experimental rats // *Food Chem. Toxicol.*– 2011.– Vol. 49.– P. 991–998. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2011.01.005>
5. Jahnert T., Hager M.D., Schubert U.S. Application of phenolic radicals for antioxidants, as active materials in batteries, magnetic materials and ligands for metal-complexes // *J. Mater. Chem. A.*– 2014.– Vol. 2.– P. 15234–15251. <http://dx.doi.org/10.1039/C4TA03023K>
6. Feller R.K., Cheetham A.K. Fe(III), Mn(II), Co(II), and Ni(II) 3,4,5-trihydroxybenzoate (gallate) dihydrates; a new family of hybrid framework materials // *Solid State Sci.*– 2006.– Vol. 8.– P. 1121–1125. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2006.04.013>
7. Saines P.J., Yeung H.H.-M., Hester J.R., Lennie A.R., Cheetham A.K. Detailed investigations of phase transitions and magnetic structure in Fe(III), Mn(II), Co(II) and Ni(II) 3,4,5-trihydroxybenzoate (gallate) dihydrates by neutron and X-ray diffraction // *Dalton Trans.*– 2011.– Vol. 40.– P. 6401–6410. <http://dx.doi.org/10.1039/C0DT01687J>
8. Hu M.-C., Wang X.-H., Jiang Yu.-C., Li S.-N., Yang Z.-Q. Crystal structure of cesium 3,4,5-trihydroxybenzoate dihydrate, $\text{Cs}[\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Z. Kristallogr.*– 2007.– Vol. 222.– P. 157–158. <http://dx.doi.org/10.1524/nrcs.2007.0064>
9. Rocca J.D., Liu D., Lin W. Nanoscale metal–organic frameworks for biomedical imaging and drug delivery // *Acc. Chem. Res.*– 2011.– Vol. 44.– P. 957–968. <http://dx.doi.org/10.1021/ar200028a>
10. Horcajada P., Gref R., Baati T., Allan P.K., Maurin G., Couvreur P., Ferey G., Morris R.E., Serre C. Metal–organic frameworks in biomedicine // *Chem. Rev.*– 2012.– Vol. 112.– P. 1232–1268. <http://dx.doi.org/10.1021/cr200256v>
11. Baati T., Njim L., Neffati F., Kerkeni A., Bouttemi M., Gref R., Najjar F.M., Zakhama A., Couvreur P., Serre C., Horcajada P. In depth analysis of the in vivo toxicity of nanoparticles of porous iron (III) metal–organic frameworks // *Chem. Sci.*– 2013.– Vol. 4.– P. 1597–1607. <http://dx.doi.org/10.1039/C3SC22116D>
12. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э. Координационные соединения германия(IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот.–Одесса: ОНУ, 2015.– 148 с.

13. Seifullina, I.I., Martsinko, E.E., Afanasenko E.V. Design and synthesis of new homo- and heterometal coordination compounds of germanium(IV) for creation of low toxic preparations with a wide therapeutic action // Вісник ОНУ. Хімія. – 2015. – Т. 20, № 4. – Р. 6–17. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4\(56\).56690](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4(56).56690)
14. Martsinko E., Buchko O., Chebanenko E., Seifullina I., Dyakonenko V., Shishkina S. Different structural types of hetero-metal bis(citrato)germanates with 1,10-phenanthroline: Targeted synthesis, spectral, thermal properties and Hirshfeld surface // J. Mol. Str. – 2021. – Vol. 1237. – P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130297>
15. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Afanasenko E.V., Shishkina S.V., D'yakonenko V.V. Complex formation products in the GeO_2 -tartaric acid- CuCl_2 -1,10-phenanthroline system: syntheses and structures // Russ. J. Coord. Chem. – 2019. – Vol. 45, N7. – P. 496–504. <https://doi.org/10.1134/S107032841906006X>
16. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Afanasenko E., Dyakonenko V., Shishkina S. Synthesis, structure and investigation of germanium(IV) and copper(II) complexes with malic acid and 1,10'-phenanthroline // Chem. J. Moldova. – 2017. – Vol. 12, N2. – P. 28–33. [http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11\(2\).11](http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11(2).11)
17. Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Martsinko E.E., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. Directed structure formation in tetranuclear xylenatogermanates(IV) with complex phenanthroline Copper(II) cations // Russ. J. Inorg. Chem. – 2020. – Vol. 65, N11. – P. 1703–1711. <https://doi.org/10.1134/S0036023620110029>
18. Марцинко О.Е., Чебаненко О.А., Сейфулліна І.Й., Дьяконенко В.В., Шишкіна С.В., Кім Ю.Р., Громова М.І. Різномігандні комплекси германію(IV) з мигдальною, галловою кислотами та гетероциклічними амінами // Вісник ОНУ. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 3. – С. 86–95. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140803](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140803)
19. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. [пер. с англ.]. – М.: Мир, 1987. – Т. 2. – 443 с.
20. Bellamy L.J. The Infra-red spectra of complex molecules. – London: Chapman and Hall, 1975. – 433 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>.
21. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. – М.: Изд. МГУ, 2012. – 54 с.
22. Krishnan K., Plane R.A. Raman and infrared spectra of o-phenanthroline and its complexes with Zn(II) and Hg(II) // Spectrochim. Acta. – 1969. – Vol. 25A. – P. 831. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(69\)80056-5](https://doi.org/10.1016/0584-8539(69)80056-5)
23. Гусев А.Н., Топилова З.М., Мешкова С.Б. и др. Синтез и люминесцентные свойства комплексов цинка с азометиновыми производными 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазолов // Укр. хим. журн. – 2011. – Т. 77, № 9. – С. 7–10.

Стаття надійшла до редакції 26.10.2021

Е.Э. Марцинко, Е.А. Чебаненко, И.И. Сейфуллина,

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская 2,
Одеса, 65082, Украина

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ РАЗНОМЕТАЛЛЬНО-СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ Ge(IV) – $3d$ -МЕТАЛЛ КОМПЛЕКСОВ С ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТОЙ И 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

Определены оптимальные условия и разработаны методики синтеза в водно-органических растворах разнометалльно-смешаннолигандных комплексов германия(IV) и $3d$ -металлов с галловой кислотой (H_2Gal) и 1,10-фенантролином (phen), установлен их состав и строение $[\text{M}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\text{HGal})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$); $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\text{HGal})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что во всех соединениях координационный полиэдр германия формируется за счет координации пяти атомов кислорода четырех депротонированных гидроксильных групп двух молекул галловой кислоты и одной молекулы воды. Вторым лигандом – 1,10-фенантролин – координируется к $3d$ -металлу бидентатно-хелатно через гетероциклические атомы азота, формируя катионы разного состава $[\text{M}(\text{phen})_3]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) та $[\text{CuCl}(\text{phen})_2]^+$.

Ключевые слова: германий, галловая кислота, d -металл, 1,10-фенантролин

E.A. Chebanenko, I.I. Seifullina, E. E. Martsinko

Odessa Mechnikov National University, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF HETEROMETALLIC – MIXED-LIGAND Ge(IV) – 3d-METAL COMPLEXES WITH GALLIC ACID AND 1,10-PHENANTHROLINE

Authors have developed optimal conditions and synthetic methods in water-organic solutions for ten heterometallic – mixed-ligand complexes of germanium(IV) and 3d-metals with gallic acid (HGal) and 1,10-phenanthroline (phen), their composition and structure $[M(phen)_3][Ge(H_2O)(HGal)_2 \cdot nH_2O]$ ($M = Mn$ (1), Co (2), Ni (3), Zn (5)); $[CuCl(phen)_2][Ge(H_2O)(HGal)_2] \cdot 2H_2O$ (4). Comparative analysis of their IR-spectra and spectra gallic acid and 1,10-phenanthroline with involvement diffuse reflection spectra allowed to establish coordination sphere of germanium and 3-metals. IR-spectra of complexes 1–5 are similar, therefore coordination of ligands in them is the same. Comparatively to the IR-spectrum of gallic acid, there are absent valence absorption bands of free carboxylic groups while two bands of asymmetric and symmetric oscillation of C-O groups in carboxylate ions COO^- appear in the spectra of complexes. Deformation bands $\delta(C_{arom}-O-H)$ are shifted to the low-frequency region for $50-40\text{ cm}^{-1}$, which indicates deprotonation and binding to the complexing agent of OH-groups from gallic acid. Appearance of deformation bands $\delta(H_2O)$ at 1625 cm^{-1} is characteristic for the coordination water in composition of complexes. Presence of coordination and crystalline water as well as unbonded OH-group are confirmed with the band $\nu(Ge-O)$ at 620 cm^{-1} . Thermal decomposition of mixed-metal complexes starts with an endothermic effect in the temperature range $80-160\text{ }^\circ\text{C}$ where elimination of certain number of water molecules takes place: two – for 1 and 4, three – for 2 and 5, four – for 3. On the thermogravigrams of all compounds one more endoeffect in the temperature range $160-220\text{ }^\circ\text{C}$ is presented, where removal of one coordination water molecule happens. It was established, that coordination polyhedron of germanium was formed by five oxygen atoms of deprotonated hydroxyl groups from two molecules of gallic acid and one water molecule in all compounds. Second ligand – 1,10-phenanthroline is coordinated to 3d-metal through heterocyclic nitrogen atoms with formation of cations with different composition $[M(phen)_3]^{2+}$ ($M = Mn, Co, Ni, Zn$) та $[CuCl(phen)_2]^+$.

Keywords: germanium, gallic acid, 3d-metal, 1,10-phenanthroline.

REFERENCES

1. Gunckel S., Santander P., Cordano G., Ferreira J., Munoz S., Nunez-Vergara L.J., Squella J.A. *Antioxidant activity of gallates: an electrochemical study in aqueous media*. Chem. Biol. Interact., 1998, vol. 114, pp. 45–59. [http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2797\(98\)00041-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2797(98)00041-6)
2. Liu Z.Q., Ma L.P., Zhou B., Yang L., Liu Z.L. *Antioxidative effects of green tea polyphenols on free radical initiated and photosensitized peroxidation of human low-density lipoprotein*. Chem. Phys. Lipids., 2000, vol. 106, pp. 53–63. [http://dx.doi.org/10.1016/s0009-3084\(00\)00133-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0009-3084(00)00133-x)
3. Shukla Y.N., Srivastava A., Kumar S., Kumar S. *Phytotoxic and antimicrobial constituents of Argyreia speciosa and Oenothera biennis*. J. Ethnopharmacol., 1999, vol. 67, pp. 241–245. [http://dx.doi.org/10.1016/s0378-8741\(99\)00017-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0378-8741(99)00017-3)
4. Padma V.V., Sowmya P., Felix T.A., Baskaran R., Poornima P. *Protective effect of gallic acid against lindane induced toxicity in experimental rats*. Food Chem. Toxicol., 2011, vol. 49, pp. 991–998. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2011.01.005>
5. Jahnert T., Hager M.D., Schubert U.S. *Application of phenolic radicals for antioxidants, as active materials in batteries, magnetic materials and ligands for metal-complexes*. J. Mater. Chem. A., 2014, vol. 2, pp. 15234–15251. <http://dx.doi.org/10.1039/C4TA03023K>

6. Feller R.K., Cheetham A.K. *Fe(III), Mn(II), Co(II), and Ni(II) 3,4,5-trihydroxybenzoate (gallate) dihydrates: a new family of hybrid framework materials*. Solid State Sci., 2006, vol. 8, pp. 1121–1125. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2006.04.013>
7. Saines P.J., Yeung H.H.-M., Hester J.R., Lennie A.R., Cheetham A.K. *Detailed investigations of phase transitions and magnetic structure in Fe(III), Mn(II), Co(II) and Ni(II) 3,4,5-trihydroxybenzoate (gallate) dihydrates by neutron and X-ray diffraction*. Dalton Trans., 2011, vol. 40, pp. 6401–6410. <http://dx.doi.org/10.1039/C0DT01687J>
8. Hu M.-C., Wang X.-H., Jiang Yu.-C., Li S.-N., Yang Z.-Q. *Crystal structure of cesium 3,4,5-trihydroxybenzoate dihydrate, Cs[C₇H₃O₃]-2H₂O*. Z. Kristallogr., 2007, vol. 222, pp. 157–158. <http://dx.doi.org/10.1524/nrcs.2007.0064>
9. Rocca J.D., Liu D., Lin W. *Nanoscale metal–organic frameworks for biomedical imaging and drug delivery*. Acc. Chem. Res., 2011, vol. 44, pp. 957–968. <http://dx.doi.org/10.1021/ar200028a>
10. Horcajada P., Gref R., Baati T., Allan P.K., Maurin G., Couvreur P., Ferey G., Morris R.E., Serre C. *Metal–organic frameworks in biomedicine*. Chem. Rev., 2012, vol. 112, pp. 1232–1268. <http://dx.doi.org/10.1021/cr200256v>
11. Baati T., Njim L., Neffati F., Kerkeni A., Bouttemi M., Gref R., Najjar F.M., Zakhama A., Couvreur P., Serre C., Horcajada P. *In depth analysis of the in vivo toxicity of nanoparticles of porous iron (III) metal–organic frameworks*. Chem. Sci., 2013, vol. 4, pp. 1597–1607. <http://dx.doi.org/10.1039/C3SC22116D>
12. Seifullina I.I., Martsinko E.E. *Koordinatsionnyie soedineniya germaniya(IV) s anionami limonnoy, vinnoy i ksilarovoy kislot*. Odessa, ONU, 2015, 148 p. (in Russian)
13. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Afanasenko E.V. *Design and synthesis of new homo- and heterometal coordination compounds of germanium(IV) for creation of low toxic preparations with a wide therapeutic action*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2015, vol. 20, no 4, pp. 6–17. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4\(56\).56690](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4(56).56690)
14. Martsinko E., Buchko O., Chebanenko E., Seifullina I., Dyakonenko V., Shishkina S. *Different structural types of hetero-metal bis(citrato)germanates with 1,10-phenanthroline: Targeted synthesis, spectral, thermal properties and Hirshfeld surface*. J. Mol. Str., 2021, vol. 1237, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130297>
15. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Afanasenko E.V., Shishkina S.V., D'yakonenko V.V. *Complex Formation Products in the GeO₂–Tartaric Acid–CuCl₂–1,10-Phenanthroline System: Syntheses and Structure*. Russ. J. Coord. Chem., 2019, vol. 45, no 7, pp. 496–504. <https://doi.org/10.1134/S107032841906006X>
16. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Afanasenko E., Dyakonenko V., Shishkina S. *Synthesis, structure and investigation of germanium(IV) and copper(II) complexes with malic acid and 1,10'-phenanthroline*. Chem. J. Moldova, 2017, vol. 12, no 2, pp. 28–33. [http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11\(2\).11](http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11(2).11)
17. Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Martsinko E.E., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. *Directed Structure Formation in Tetranuclear Xylaratogermanates(IV) with Complex Phenanthroline copper(II) Cations*. Russ. J. Inorg. Chem., 2020, vol. 65, no 11, pp. 1703–1711. <https://doi.org/10.1134/S0036023620110029>
18. Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V., Kim J.R., Gromova M.I. *Different-ligand complexes of germanium(IV) with mandelic, gallic acids and heterocyclic amines*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2018, vol. 23, no 3, pp. 86–95. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3\(67\).140803](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.3(67).140803) (in Ukrainian)
19. Lever E. *Elektronnaya spektroskopiya neorganicheskikh soedineniy*. [per. s angl.]. Moscow, Mir, 1987. T. 2. 443 s. (in Russian)
20. Bellamy L. J. *The Infra-red spectra of complex molecules*. London: Chapman and Hall, 1975, 433 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>
21. Tarasevich B.N. *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soyedineniy*. Moscow, MGU, 2012. 54 s. (in Russian)
22. Krishnan K., Plane R.A. *Raman and infrared spectra of o-phenanthroline and its complexes with Zn(II) and Hg(II)*. Spectrochim. Acta, 1969, vol. 25A, pp. 831.
23. Gusev A.N., Topilova Z.M., Meshkova S.B. i dr. *Sintez i lyuminestsentnyie svoystva kompleksov tsinka s azometinovymi proizvodnyimi 3-(piridin-2-il)-5-(2-aminofenil)-1N-1,2,4-triazolov*. Ukr. him. zhurn., 2011, vol. 77, no 9, pp. 7–10. (in Russian)