

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Факультет хімії та фармації
Кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти

Дипломна робота

магістра

на тему: **«Синтез, будова, властивості біогенних
супрамолекулярних солей комплексних германієвих кислот»**

«Synthesis, structure and properties of biogenic supramolecular salts with complex germanium acids»

Виконала: студентка заочної форми навчання
спеціальності 102 Хімія

Черненко Валерія Володимирівна

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

Рецензент: д. х. н., проф. Ішков Ю.В.

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
№ ____ від ____ грудня 2021 р.

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії № __
протокол № ____ від «____» _____ 2021 р.
Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Завідувач кафедри
_____ д. х. н., проф. Марцинко О.Е.
(підпис)

Голова екзаменаційної комісії
_____ д. х. н., проф. Марцинко О.Е.
(підпис)

Одеса – 2021

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії та хімічної освіти Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена синтезу та дослідженню нових супрамолекулярних солей малатної, цитратної, тартратної, ксиларової кислот з есенціальним германієм (IV) та біомолекулами імідазолу і кофеїну. Одержані сполуки через особливості будови та наявність в них біологічно активних складових є перспективними для подальшого їх скринінгу на прояв протипухлинної, імуномодельної, антиоксидантної, антимікробної активності.

Мета роботи: розробити методики синтезу нових біогенних супрамолекулярних солей гідроксикарбоксилатогерманатних кислот з протонною формою молекул імідазола та кофеїна, встановити їх індивідуальність, будову, властивості.

Вперше синтезовано та всебічно охарактеризовано методами елементного аналізу, ІЧ-, термогравіметрії змішанолігандні комплекси $(\text{HImz})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1), $(\text{HCaf})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]$ (2), $(\text{HImz})_2[\text{Ge}(\text{Mal})_2]$ (3), $(\text{HCaf})_2[\text{Ge}(\text{Mal})_2]$ (4), $(\text{HImz})_2[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5), $(\text{HCaf})_2[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{OH})_2]$ (6), $(\text{HImz})_2[\text{Ge}_2(\text{H}_2\text{Xyl})_2]$ (7), $(\text{HCaf})_2[\text{Ge}_2(\text{H}_2\text{Xyl})_2]$ (8). Всі досліджені супрамолекулярні солі відносяться до катіон-аніонного типу і складаються з протонної форми екзо-ліганду і комплексного гідроксикарбоксилатогерманатного аніона, будова якого зберігається при заміщенні органічного катіона.

Ключові слова: супрамолекулярні сполуки, германій, гідроксикарбонові кислоти, імідазол, кофеїн.

Дипломна робота складається з: 50 стор. машинописного тексту, 16 рис., 5 табл., 47 використаних джерел літератури.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	8
1.1. Загальна характеристика гідроксикарбоксилатогерманатних кислот, що існують у розчині.....	8
1.2. Особливості одержання, властивості, будова гідроксикарбоксилатогерманатів з зовнішньосферними лігандами.....	9
1.2.1. <i>Характеристика супрамолекулярних бісцитратогерманатних солей з органічними катіонами</i>	10
1.2.2. <i>Формування онієвих сполук малато-, тартрато-, ксиларатогерманатних кислот з нітрогенвмісними органічними молекулами</i>	12
1.3. Фармакологічні дослідження супрамолекулярних солей гідроксикарбоксилатогерманатних кислот.....	16
1.3.1. <i>Вплив онієвих бісцитратогерманатів на біосинтез і активність ферментів різної природи</i>	16
1.3.2. <i>Спосіб фармакологічної корекції черепно-мозкової травми за допомогою тартратогерманату нікотинової кислоти</i>	18
1.3.3. <i>Формування онієвих сполук малато-, тартрато-, ксиларатогерманатних кислот з нітрогенвмісними органічними молекулами</i>	19
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	22
2.1. Вихідні речовини та методи дослідження.....	22

2.2. Методика синтезу супрамолекулярних солей гідроксикарбоксилатогерманатних кислот з протонованими молекулами імідазолу, кофеїну.....	23
2.3. Результати та їх обговорення.....	27
2.3.1. <i>Склад, будова супрамолекулярних солей цитрато-, малато-, тартрато-, ксиларатогерманатних кислот з імідазолом, кофеїном.....</i>	27
2.3.2. <i>Дослідження ІЧ-спектрів 1-8.....</i>	27
2.3.3. <i>Термогравіметричне дослідження сполук 5, 6.....</i>	36
2.3.4. <i>Аналіз одержаних результатів</i>	39
ВИСНОВКИ.....	43
ЛІТЕРАТУРА.....	44

ВСТУП

Початок ХХІ століття характеризується високим рівнем досліджень багатьох органічних координаційних сполук германію (IV). Визначені типова для них низька токсичність, широкий спектр фармакологічної дії свідчать про унікальність, есенціальність цього елемента. Доведена його здатність забезпечувати переніс та насичення киснем тканин, сприяти укріпленню імунної системи шляхом активізації власних захисних сил організму, підвищувати працездатність та прискорювати відновлення після тяжких фізичних, нервових перенапружень [1-3]. Особливу увагу привертають біокоординаційні сполуки германію (IV) з органічними лігандами – природними метаболітами організму, як перспективні лікарські засоби, що за природою подібні до ендогенних, існуючих в біосистемах і здатних виконувати їх функції. На факультеті хімії та фармації ОНУ ім. І.І.Мечникова успішно розвивається науковий напрям, пов'язаний з біокоординаційною хімією германія (IV) органічних хелатуючих N,O,P-вмісних молекул. Розроблено методики, вперше синтезовано великий ряд координаційних сполук різного типу: молекулярні комплекси з монодентатною координацією нікотинаміду, нікотинової кислоти, гексамерні поліхелати гідроксиетилендіфосфонової, супрамолекулярні солі, подвійні координаційні сполуки з комплексними катіонами «металів життя» (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) і малато-, тартрато-, ксиларато-, бісцитратогерманатними аніонами, а також онієві сполуки останніх з протонованими молекулами нікотинової кислоти, нікотинаміду, цитозіну, імідазолу, пірацетаму, тощо. Всі сполуки всебічно охарактеризовані сукупністю фізико-хімічних методів дослідження, для

більшості з них визначені молекулярна і кристалічна структура [5-8]. Проведено дослідження біологічної активності (антигіпоксичної, протівірусної, імуностимулюючої, антиоксидантної, нейротропної, протизапальної), які виявили їх більшу ефективність в порівнянні з аналогами, що використовуються в сучасній медичній практиці. На підставі масиву одержаних даних зроблено висновки, що саме синергізмом дії германію (IV), лігандів, інших металів пояснюється фармакологічна активність комплексів, до складу яких вони входять. Її різноманітність вказує на те, що синтезовані сполуки є перспективними імунофармакологічними засобами регуляції імунної системи живого організму, придатні для створення на їх основі нових препаратів різної терапевтичної дії. Напрямок подальшого дослідження було сплановано з урахуванням актуальності поширення ряду нових сполук, що вивчаються, зокрема, супрамолекулярних комплексів гідроксикарбоксилатогерманатів (IV) з протонованими органічними біомолекулами в якості катіонів. Огляд одержання сполук цього типу виявив, що серед них практично відсутні солі з протонованими молекулами похідних пуріну, піримідину, гістидину, що існують в живому організмі, а з імідазолом синтезовано тільки бісцитратогерманат.

Таким чином, була сформульована мета даної магістерської роботи: розробити методики синтезу нових біогенних супрамолекулярних солей гідроксикарбоксилатогерманатних кислот з протонованою формою імідазола та кофеїна, встановити їх індивідуальність, будову, властивості. Досягнення мети передбачало рішення наступних завдань:

- визначити оптимальні умови одержання комплексів на основі малато-, тартрато-, ксиларатогерманатних кислот і протонованої форми імідазолу в якості зовнішньосферного ліганду;

- провести дослідження комплексоутворення в системах: GeO_2 -лимонна (яблучна, винна, ксиларова) кислота – кофеїн – $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, виділити в твердому стані відповідні онієві сполуки;
- встановити склад, тип всіх вперше синтезованих сполук, розчинність у воді;
- охарактеризувати методом ІЧ-спектроскопії форму, спосіб координації, лігандів (внутрішньо- і зовнішньосферних);
- виявити особливості термічного розпаду одержаних супрамолекулярних солей;
- запропонувати схеми їх будови, шляхи їх подальшого практичного застосування, зокрема, в фармації.

ВИСНОВКИ

1. Вперше синтезовано та всебічно охарактеризовано методами елементного аналізу, ІЧ-, термогравіметрією змішанолігандні комплекси $(\text{HImz})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $(\text{HCaf})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]$ (**2**), $(\text{HImz})_2[\text{Ge}(\text{Mal})_2]$ (**3**), $(\text{HCaf})_2[\text{Ge}(\text{Mal})_2]$ (**4**), $(\text{HImz})_2[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**), $(\text{HCaf})_2[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{OH})_2]$ (**6**), $(\text{HImz})_2[\text{Ge}_2(\text{H}_2\text{Xyl})_2]$ (**7**), $(\text{HCaf})_2[\text{Ge}_2(\text{H}_2\text{Xyl})_2]$ (**8**).
2. Всі досліджені супрамолекулярні солі відносяться до катіон-аніонного типу і складаються з протонованої форми екзо-ліганду і комплексного гідроксикарбоксилатогерманатного аніона, будова якого зберігається при заміщенні органічного катіона.
3. В цитрато-, малато-, ксиларатогерманатних аніонах ліганди координовані тридентатно-циклічно із замиканням п'яти- та шестичленних металоциклів, в той час як тартратогерманатні аніони представляють собою димери, в яких два ліганди Tart^{4-} є містковими і всі їх функціональні групи (COOH , OH) зв'язуються з частково гідролізованою формою германію GeOH^{3+} .
4. В ксиларатогерманатнах в координації до германію приймають участь лише гідроксигрупи $\text{H}_2\text{Xyl}^{3-}$, а карбоксильні не приймають участь у координації до германію та утворюють димери за допомогою водневих зв'язків, на відміну від сполук з іншими кислотами.
5. Термоліз комплексів **1**, **2**, **5**, **6** відбувається однотипно ступінчасто та включає наступні процеси: дегідратація, видалення екзо-ліганда, декарбоксилування, окисна термодеструкція і утворення GeO_2 .

6. Одержані сполуки через особливості будови та наявність в них біологічно активних складових є перспективними для подальшого їх скринінгу на прояв протипухлинної, імуномодельючої, антиоксидантної, антимікробної активності.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лукевиц Э. Я., Гар Т. К. Игнатович Л. М., Миронов В.Ф. / Биологическая активность соединений германия - Рига : Зинатие, 1990. – 191 с.
2. Тананаев И. В., Шпирт И. Л. / Химия германия - Москва : Химия, 1976. – 452 с.
3. Parr J. Carbon, silicon, germanium, tin and lead // Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A. – 2000 - Vol. 96. - P. 59-96.
4. Амбросов И.В., Алешин С.В., Алимбарова Л.М., Матело С.К., Шохин И.Е. Использование органических соединений германия в медицине // Разработка и регистрация лекарственных средств – 2015 – Т.11, №2-стр. 1Г.
5. Сейфулліна І. Й., Немятих О. Д., Лук'янчук В. Д. Фармакологічні ефекти германієорганічних сполук / // Одеський медичний журнал. – 2003. – №6 (80). – С. 110-114.
6. Design and synthesis of new homo- and heterometal coordination compounds of germanium (IV) for preparation of low toxic drugs with wide therapeutic action / E.V. Afanasenko, I.I. Seifullina, E.E. Martsinko // Вестник ОНУ. Химия. - 2015. – Том 20, 4(56) – с.6-13.
7. Кресюн В. Й., Сейфулліна І. Й., Годован В. В. Перспективи створення нових лікарських препаратів на основі комплексних сполук германію // Одеський медичний журнал. – 2011. – №1(123). – С. 31-35.
8. Кресюн В. Й., Лучишин Т. Р., Сейфулліна І. Й. Координаційні сполуки германію – потенційні засоби знешкодження при

- ендотоксикозі // Журнал НАМН України. – 2012. – Т. 18, № 1. – С. 120-125.
9. Xie F.T., Duan L.M., Xu J.Q. Solvothermal syntheses and structural characterisation of three isostructural 3D metal-malate coordination polymers: $\{[M(C_4H_4O_5)(H_2O)] \cdot H_2O\}_n$ ($M = Co^{II}, Ni^{II}, Co^{II}/Ni^{II}$) // European Journal Inorganic Chemistry – 2004 - pp. 4375–4379.
 10. Zhou Z.H., Ye, J.J., Deng Y.F. Monomeric and polymeric nickel complexes of malate: X-ray crystal structure of polymeric homochiral S-malato Nickel(II), $[\Delta-Ni(S-Hmal)(H_2O)_2]_n \cdot nH_2O$ // Polyhedron – 2002 - №21 - pp. 787–790.
 11. In situ ligands syntheses involving malic acid in hydrothermal condition / Lu J., Chu D.-Q., Yu J.-H. [et. al.] // Inorganica Chimica Acta – 2006 - №359 - pp. 2495–2500.
 12. Metal-organic frameworks constructed from monomeric, dimeric and trimeric phenanthroline citrate zinc building units / R.H. Zhang , W.S. Xia, H. Wangb, Z.H. Zhou // Inorg. Chem. Commun. – 2009. - Vol. 12. – P. 583-587.
 13. Solid and solution study of tetranuclear zinc citrates with N-donor chelates / Xin-Wen Zhou, Juan-Juan Du, Shu-Zhang Xiao [et al.] // J. Coord. Chem. – 2014. - Vol. 67, № 14. – P. 2470-2478.
 14. Панина Н. С. Карбоновые кислоты и их анионы. Кислотные и лигандные свойства $RCOOH$ ($R-H, CH_3, CCl_3$ и др.) / Н. С. Панина, А. И. Беляев, С. А. Симанова // Журнал общей химии. – 2002. – Т. 72, № 1. – С. 98-102.
 15. Сейфуллина И. И., Марцинко Е. Э., Миначева Л. Х. Синтез, структура и перспективы применения новых координационных соединений германия (IV) с гидроксокарбоновыми кислотами // Укр. хім. журнал. – 2009. – Т. 75, № 1. – С. 3-9.

16. Координационная и супрамолекулярная химия комплексных анионов германия(IV), олова(IV) с комплексонами и гидроксикарбоновыми кислотами: дис. ... докт. хим. наук : 02.00.01 / Марцинко Елена Эдуардовна. – Киев, 2014. – 399 с.
17. Разнолигандные и разнометалльные комплексы германия (IV) с гидроксокарбоновыми кислотами. Синтез, строение и свойства : дис. канд. хим. наук : 02.00.01 / Песарогло Алена Георгиевна. – Одесса, 2010. – 199 с.
18. Песарогло О.Г., Марцинко О.Е., Сейфуллина И.Й. [и др.] Онїєві координаційні сполуки германію (IV) на основі цитратної та яблучної кислот //Вісник Одеського нац. ун-ту Хімія. – 2006. – Т. 11, № 1. – С. 5-13.
19. Сейфуллина И. И., Песарогло А. Г., Миначева Л. Х., Марцинко Е. Э., Сергиенко В. С. Бисцитратогерманатные комплексы с органическими катионами. Кристаллическая структура $(\text{HNic})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Журнал неорганической химии. – 2006. – Т. 51, № 12. – С. 2010-2017.
20. Сейфуллина И.Й., Песарогло А.Г., Марцинко Е.Э. [и др.] Синтез, свойства и кристаллическая структура гидрата бис(цитрато)германата дифенилгуанидиния $(\text{HDphg})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 1,08\text{H}_2\text{O}$ // Журн.неорган.химии. – 2007. – Т.25, №4. – С.550-555.
21. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г., Марцинко Е.Э. Получение и характеристика разнометалльных комплексов s(Na, K, Mg, Ca, Sr)-металлов на основе бис(цитрато)германатной кислоты // Укр. хім. журн. – 2011. – Т. 77, № 9. – С. 3-6.
22. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Чебаненко Е.А., [и др.] Синтез и структура бис(цитрато)германатов 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 // Журнал структурной химии. – 2017. – Т. 58, № 3. – С. 577-583.
23. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Pirozhok O., Dyakonenko V., Shishkina S. 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 $[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // Chem. J. Moldova. General, Ind. and Ecolog. Chem. - 2016. - Vol. 11(2). – P. 52-57.
24. Марцинко Е. Э., Миначева Л. Х., Песарогло А. Г. [и др.] Бис(цитрато)германаты двухвалентных 3d-металлов (Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 8. – С. 1247-1253.
25. 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. General, Ind. and Ecolog. Chem. - 2017. - Vol. 12(2). – P. 28-33.
26. Марцинко Е. Э., Сейфуллина И. И., Миначева Л. Х., Песарогло А. Г., Сергиенко В. С. Синтез, свойства, молекулярная и кристаллическая структура тетрагидратадиантипирилметаний бис(μ-тарtrato)дигидроксо-дигерманата (IV) $(\text{HDam})_2[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53, № 11 – С. 1814-1822.
27. Марцинко Е. Э., Песарогло А. Г., Миначева Л. Х. [и др.] Кристаллическая и молекулярная структура пентагидрата бис(μ-тарtrato)ди(μ-гидроксо)дигерманата(IV) тетрааквабария $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 1. – С. 29–34.
28. Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E. [et. al.] Strategy for the Synthesis of Di- and Polymer Tartratogermanates with

- Single-Charge Cations. Crystal Structures of $K_2[Ge_2(OH)_2(\mu-Tart)_2] \cdot 4.5H_2O$ and $(NH_4)_{2n}[Ge_2(\mu-O)(\mu-Tart)_2]_n \cdot nMeCN \cdot nH_2O$ // Russian Journal Coordination Chemistry – 2013 – 39 - pp. 751–757.
29. Марцинко Е.Э., Песарогло А.Г., Миначева Л.Х. [и др.] Синтез, свойства, молекулярная и кристаллическая структура дигидрата бис(диаквакупрато- μ_3 -тригидроксиглутарато)германата (IV) гексааквамеди (II) $[Cu(H_2O)_6][Ge(\mu_3-Thgl)_2\{Cu(H_2O)_2\}_2]2H_2O$ // Журн. Неорган. Химии. – 2011. – Т.56, №2. – С.228-234.
 30. Усенко Л. В., Твердохліб І. В., Площенко Ю. О. Стан мікроциркуляторного русла судин головного мозку щурів при різних варіантах протинібрязкової терапії тяжкої черепно-мозкової травми // Журн. АМН України. – 2004, Т. 10, № 4. – С. 671-686.
 31. Спосіченко П. Клінічні аспекти застосування L-лізину есцинату при черепно-мозкових травмах // Ліки України. – 2001. – № 7-8. – С. 33-36.
 32. Лук'янчук В. Д., Висоцький А. А., Кравець Д. С., Марцинко О. Е., Песарогло О. Г. Розробка режиму дозування координаційної сполуки германію з нікотиною і винною кислотами в умовах закритої черепно-мозкової травми методом двох факторного експерименту // Військова медицина України. – 2007. – Т. 7, № 3. – С. 80-85.
 33. Варбанець Л. Д., Рзаева О. Н., Аведюк Е. В., Сейфуллина И. И., [та ін.] Влияние координационных соединений германия на активность ряда гликозидаз // Мікробіологічний журнал. - 2007. – Т.69, №3. – С.11-18.
 34. Варбанець Л. Д. О. М. Рзаєва, І. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцинко [та ін.] Індукція синтезу і активація α -L-рамнозидази *Penicillium commune* 266 // Український біохімічний журнал. – 2007. – Т. 79, № 4. – С. 19-29.
 35. Шубчинська А. С., Варбанець Л. Д., Сейфулліна І. Й., Марцинко О. Е., Песарогло О. Г.. Вплив координаційних сполук германію на

- біосинтез і активність протеаз *Bacillus* sp. та *Yarrowia lipolytica* // Мікробіологічний журнал. – 2008. – Т. 70, № 4. – С. 3-9.
36. Варбанець Л. Д., Авдіюк К. В., Борзова Н. В., Харкевич О. С., [та ін.] Властивості α -амілази *Aspergillus* Sp.55 / Л. Д. Варбанець, // Мікробіологічний журнал. – 2009. – Т. 71, № 3. – С. 3-10.
37. Gudzenko O. V., Varbanets L. D., Seifullina I. I., Chebanenko E. A., Martsinko E. E., Afanasenko E. V. The influence of coordinative Tartrate and malatogermanate compounds on the activity of α -l-rhamnosidase preparations from *Penicillium tardum*, *Eupenicillium erubescens* and *Cryptococcus albidus* // Ukr. Biochem. J., - 2020 - №4 - 85-95.
38. Hamdani H., Amane M., Kennouche Y., Bouhdada M., Ahmami M., Hadad M. Synthesis and Characterization of the mixed ligand Complexes $[M(\text{Ac})_2(\text{caf})_2]M=\text{Ni}(\text{II}),\text{Co}(\text{II}),\text{Zn}(\text{II}),[\text{Cu}_2(\mu\text{-Ac})_4(\text{caf})_2],\text{Ac}=\text{CH}_3\text{COO}^-$, caf = caffeine // *Res J Chem Environ* – 2016 – 12-20.
39. Amane M., Hicham H., Synthesis and Characterization of caffeine Complexes $[M(\text{caf})_4\text{X}_2] M = \text{Ni}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II}), \text{Zn}(\text{II}), \text{Cd}(\text{II}) X = \text{SCN}^-$, CN^- ; caf : caffeine // *Res. J. Chem. Sci.*, - 2014 - №2- 42-48.
40. Hamdani H. EL, Amane M. EL, Atmani Z., Haddad M., Synthesis, characterization and biological activities of cis-trans complexes $[M(\text{phen})(\text{caf})_2\text{X}_2] M = \text{Co}(\text{II}), \text{Fe}(\text{II}), \text{Mn}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II}); X: \text{SCN}^-$, CN^- ; caf : caffeine; phen : (1,10)phenanthroline // *J. Mater. Environ. Sci.* – 2016 - №9 - 3100-3109.
41. Chen S.-S., The roles of imidazole ligands in coordination supramolecular systems // *CrystEngComm* – 2016.
42. Sarkar S., Ghosh S. R., Branda P., Jana A. D., Role of imidazole edge to edge supramolecular interaction in the crystal packing of $\text{Cu}(\text{II})(\text{SCN}^-)_2(\text{imidazole})_2$ complex: A novel variety of supramolecular

interaction revealed by CCDC database analysis and explored through DFT computational studies // J. Mol. Struct. – 2020 - №4 – 1227.

43. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / [пер. с англ. В. М. Акимова и др.]. – Москва : ИЛ, 1963. – 590 с.
44. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / [пер. с англ. Л. В. Христенко]. – Москва : Мир, 1991. – С.439-505.
45. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / [пер. с англ. Н. Б. Куплетской]. – Москва : Мир, 1965. – С.51.
46. Sheldrick G. M. SADABS, Program for Scaling and Correction of Area Detector Data / G. M. Sheldrick // University of Gottingen, Germany, 1997.
47. Sheldrick G. M. SHELXS-97. Program for the Solution of Crystal Structure/ G. M. Sheldrick // University of Gottingen, Germany, 1997.