

УДК 541.49+546.814

*О.В. Пірожок^а, О.Е. Марцинко^а, О.А. Чебаненко^а, І.Й. Сейфулліна^а,
В.В. Дьяконенко^б, С.В. Шишкіна^{б, в}*

СИНТЕЗ І СТРУКТУРА ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНОГО КОМПЛЕКСУ КУПРУМУ(II)– ГЕРМАНІЮ(IV) З ЛИМОННОЮ КИСЛОТОЮ ТА 2,2'-БІПІРИДИНОМ

^а Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, м. Одеса, Україна

^б НТК «Інститут монокристалів» Національної академії наук України, м. Харків, Україна

^в Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, м. Харків, Україна

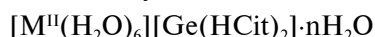
Розроблена методика синтезу нової гетерометалічної координаційної сполуки складу $[\{Cu(bipy)_2\}_2Ge(\mu-Cit)_2] \cdot 12H_2O$ (I), де *bipy* – 2,2'-біпіридин, Cit^{4-} – цитрат-аніон. Сполука охарактеризована методами елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії, термогравіметрії та рентгеноструктурного аналізу. За даними рентгеноструктурного аналізу I являє собою триядерний різнолігандний комплекс, в якому Cit^{4-} виконує місточкову функцію, пов'язуючи германій(IV) з двома атомами купруму(II), квадратно-біпірамідальний координаційний поліедр яких формується за рахунок бідентатних зв'язків з карбоксилатною групою лимонної кислоти та двома молекулами *bipy*. Координаційна поліедр атома Ge – викривлений октаедр, що утворений трьома парами атомів оксигену трьох типів двох тридендантно-хелатних лігандів Cit^{4-} : гідроксильного, α - і β -карбоксилатного. Координація атома германію цитратним лігандом приводить до утворення спряжених шести- і п'ятичленних циклів. У кристалі між π -системами біпіридинів двох фрагментів $\{Cu(bipy)_2\}$ сусідніх молекул комплексів спостерігаються слабкі π - π -стекинг взаємодії, що приводять до утворення колонок вздовж кристалографічної осі *c*. Сусідні колонки взаємодіють одна з одною за рахунок водневих зв'язків з молекулами води.

Ключові слова: германій, купрум, лимонна кислота, 2,2'-біпіридин, координаційні сполуки, кристалічна структура.

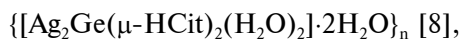
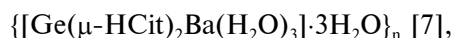
DOI: 10.32434/0321-4095-2019-127-6-164-169

Вступ

Лимонна кислота є універсальним лігандом, який здатний утворювати з іонами металів різної електронної будови моно-, бі- і поліядерні координаційні сполуки [1–4]. З германієм(IV) нами одержано цілу низку різнометальних комплексів катіон-аніонного типу



(*M*=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) [5,6] і координаційних полімерів



де $HCit^{3-}$ – монопротонований аніон лимонної кислоти.

В останні роки зростає інтерес до вивчення різнолігандних комплексів з такими каркасоутворюючими лігандами, як 1,10-фенантролін

(*phen*) і 2,2'-біпіридин (*bipy*), використання яких в поєднанні з карбоксилатними лігандами дозволило створити нові речовини з цікавими структурами і біологічною активністю [9–11]. Так, наприклад, реакцією між аддуктом $[GeCl_4(bipy)]$ і лимонною кислотою в ацетонітрилі був одержаний хелат $[GeCl(bipy)(HCit)] \cdot 2.5CH_3CN$ [11].

Раніше нами була виконана модифікація біс(цитрато)германату шляхом взаємодії відповідної комплексної кислоти зі спиртовим розчином, який містить купрум(II) хлорид і 2,2'-біпіридин. Виділено і охарактеризовано координаційну сполуку катіон-аніонного типу $[CuCl(bipy)_2]_2[Ge(HCit)_2] \cdot 8H_2O$ [12], в якій присутній біс(цитрато)германатний аніон, а викривлений тригонально-біпірамідальний координаційний поліедр купруму формується за рахунок зв'язків з хлорид-іоном і чотирма атомами нітро-

© О.В. Пірожок, О.Е. Марцинко, О.А. Чебаненко, І.Й. Сейфулліна, В.В. Дьяконенко, С.В. Шишкіна, 2019

O.V. Pirozhok, E.E. Martsinko, E.A. Chebanenko, I.I. Seifullina, V.V. Dyakonenko, S.V. Shishkina

гену двох молекул біру.

Мета даної роботи – виділити продукт комплексоутворення з системи GeO_2 –лимонна кислота– $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2, 2'$ -біпіридин– $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ та простежити вплив заміни аніону солі купруму(II) на склад і структуру отриманої координаційної сполуки.

Експериментальна частина

Для одержання комплексу використовували GeO_2 (99,999%) (Aldrich), моногідрат лимонної кислоти (99%), 2,2'-біпіридин (99%) (Fluka), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98%) (Aldrich).

Елементний аналіз виконували на напівавтоматичному C,N,H-аналізаторі. Вміст германію і купруму визначали методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою на приладі Perkin Elmer Optima 2000 DV.

ІЧ спектр поглинання ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) комплексу у вигляді таблеток з КВг записували на спектрофотометрі Frontier фірми Perkin Elmer. Віднесення основних характеристичних смуг в спектрі нового комплексу (інтенсивність: с – сильна; ср – середня; сл – слабка) здійснювали відповідно до [1,13]. Термогравіметричний аналіз (ТГА) виконували на дериватографі Q-1500Д (повітряна атмосфера, інтервал температур $20\text{--}1000^\circ\text{C}$, швидкість нагрівання 10 град/хв).

Синтез $\{[\text{Cu}(\text{bipy})_2]\text{Ge}(\mu\text{-Cit})_2\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (I)

На першому етапі до 50 мл води додавали 0,0523 г GeO_2 (0,5 ммоль) і 0,21 г $\text{H}_4\text{CitE} \approx \text{H}_2\text{O}$ (1 ммоль), суміш нагрівали до 80°C , перемішували до повного розчинення реагентів, потім концентрували до 10 мл (~ 2 год) і охолоджували. На другому етапі до одержаного розчину додавали розчин 0,2 г $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 ммоль) і 0,312 г біру (2 ммоль) в 10 мл етанолу, який нагрівали протягом 10 хв і охолоджували до кімнатної температури, перемішували без нагрівання і фільтрували. Через дві доби утворювався осад комплексу I синього кольору, що містив монокристали, придатні для рентгеноструктурного аналізу (РСА). Вихід 69%.

Елементний аналіз

Знайдено, %: С 43,85; Н 2,68; N 7,76; Cu 8,88; Ge 4,99. Для $\text{C}_{52}\text{H}_{64}\text{Cu}_2\text{GeN}_8\text{O}_{26}$ (I) розраховано, %: С 44,05; Н 2,82; N 7,90; Cu 9,04; Ge 5,12.

ІЧ-спектр (ν , см^{-1})

$3409\text{с } \nu(\text{OH})$, $1667\text{с } \nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$, 1587с , 1494с , 1474с , $1445\text{с } \nu(\text{C}-\text{C}_{\text{ар}})$, $1410\text{ср } \nu_{\text{с}}(\text{COO}^-)$, $1355\text{ср } \nu(\text{C}-\text{N})$, $1086\text{сл } \nu(\text{C}-\text{O})$, 1249с , 1172ср , 910ср , $860\text{сл } \delta(\text{C}-\text{H})$, $638\text{ср } \nu(\text{Ge}-\text{O})$, $547\text{сл } \nu(\text{Cu}-\text{O})$, $421\text{сл } \nu(\text{Cu}-\text{N})$.

Рентгеноструктурний аналіз

Кристали I: триклінна ($M=1416,78\text{ г/моль}$), просторова група PГ, $a=10,7264(11)\text{ \AA}$, $b=12,6155(9)\text{ \AA}$, $c=13,0987(8)\text{ \AA}$, $\alpha=97,535(5)^\circ$, $\beta=110,207(7)^\circ$, $\gamma=109,895(8)^\circ$, $V=1500,7(2)\text{ \AA}^3$, $Z=1$, $T=294\text{ К}$, $\mu(\text{MoK}_\alpha)=1,291\text{ мм}^{-1}$, $D_{\text{обч}}=1,568\text{ г/см}^3$, виміряно 12618 відбиттів, 6868 незалежних ($R_{\text{int}}=0,043$). Остаточні значення $R_1=0,0470$ (для 5119 відбиттів з інтенсивністю $I>2\sigma(I)$) і $wR_2=0,1035$ (для всіх відбиттів), $S=0,99$.

Параметри елементарної комірки і інтенсивності відбиттів для структури I виміряно на дифрактометрі «Xcalibur-3» (MoK_α випромінювання, CCD-детектор, графітовий монохроматор, ω -сканування). Структура розшифрована прямим методом за комплексом програм SHELXTL [15,16]. Положення атомів гідрогену виявлені з різницевого синтезу електронної густини і уточнені поза моделлю «наїзника» з $U_{\text{ізо}}=1,2U_{\text{екв}}$ негідрогенового атому, який пов'язаний з даним гідрогеновим. Структура уточнена за F^2 повноматричним МНК в анізотропному наближенні для негідрогенових атомів. Координати атомів, а також повні таблиці довжин зв'язків і валентних кутів депоновано в Кембриджський банк структурних даних (e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) (CCDC 1914329).

Результати та їх обговорення

Відповідно до даних елементного аналізу в синтезованому комплексі реалізується мольне співвідношення $\text{Ge}:\text{Cu}:\text{цитрат}:\text{bipy}=1:2:2:2$.

В ІЧ спектрі комплексу зафіксовано смуги $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)=1667\text{ см}^{-1}$ і $\nu_{\text{с}}(\text{COO}^-)=1410\text{ см}^{-1}$, які, в сукупності з відсутністю смуги $\nu(\text{C}=\text{O})$ в діапазоні 1700 см^{-1} , характерної для вільної карбоксильної групи, свідчать про реалізацію в I повністю депротонованої форми ліганду Cit^{4-} і зв'язування всіх карбоксилатних груп. Це знаходить підтвердження і в появі нових смуг $\nu(\text{Ge}-\text{O})=638\text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Cu}-\text{O})=547\text{ см}^{-1}$.

На присутність в I молекул 2,2'-біпіридину вказує низка смуг в діапазоні $1587\text{--}1445\text{ см}^{-1}$ (скелетні коливання С–С ароматичного кільця), $1249\text{--}860\text{ см}^{-1}$ (деформаційні коливання С–Н) і смуга при 1355 см^{-1} (валентні коливання С–N) [14].

Термоліз комплексу розпочинається з ендотермічного ефекту в інтервалі температур $80\text{--}150^\circ\text{C}$ (100°C), який супроводжуються елімінацією в газову фазу 12 молекул кристалізаційної води ($\Delta m_{\text{прак}}=15,83\%$, $\Delta m_{\text{теор}}=15,24\%$). Зразок є термостабільним до 270°C , а потім в інтервалі $270\text{--}300^\circ\text{C}$ (280°C) спостерігається екзоефект з убутком маси, який відповідає видаленню чо-

тирьох молекул біру і двох CO_2 ($\Delta m_{\text{практ}}=51,06\%$, $\Delta m_{\text{теор}}=50,26\%$). На даному етапі відбувається розрив зв'язків лігандів з металами, видалення молекул 2,2'-біпіридину і часткове декарбоксілювання. Кінцевими продуктами окисної термодеструкції комплексу є оксиди германію і купруму (GeO_2+2CuO), що узгоджується з масою залишку зразка при 1000°C ($\Delta m_{\text{практ}}=18,29\%$, $\Delta m_{\text{теор}}=18,68\%$).

За даними рентгеноструктурного аналізу сполука I являє собою гетерометалічний триядерний комплекс $\{[\text{Cu}(\text{bipy})_2]_2\text{Ge}(\mu\text{-Cit})_2\}$ (рис. 1), що знаходиться в спеціальному положенні відносно центру симетрії та існує в кристалі в вигляді додекагідрату (12 молекул води).

Будова координаційного вузла германію в структурі I подібна до будови, описаної нами раніше для біс(цитрато)германатних комплексів [1,5–8,12]. Однак, на відміну від них, в I всі три карбоксильні групи і гідроксигрупа лимонної кислоти депротоновані. Координаційний поліедр атома Ge – викривлений октаедр, який утворений трьома парами атомів кисню трьох типів двох тридендантно хелатних лігандів Cit^{4-} : гідроксильним (атом O(3)), α -карбоксилатним (атом O(1)), β -карбоксилатним (атом O(4)) (рис. 1). Як і у всіх раніше вивчених біс(цитрато)германатних аніонах [1,5–8,12], спостерігається нееквівалентність довжин зв'язків Ge–O трьох типів – гідроксильний зв'язок найбільш короткий (довжина зв'язку Ge–O(3) 1,823(2) Å), а β -карбоксилатний зв'язок Ge–O(4) помітно довше α -карбоксилатного (Ge–O(1) (1,932(2) Å і 1,903(2) Å, відповідно). Валентні кути O–Ge–O

в координаційному поліедрі змінюються в інтервалі 86,95(8)–93,05(8) $^\circ$ (табл. 1).

Координація атома германію цитратним лігандом приводить до утворення сполучених

Таблиця 1

Деякі геометричні параметри структури I

Зв'язок	d, Å
Ge(1)–O(4)	1,932(2)
Ge(1)–O(3)	1,823(2)
Ge(1)–O(1)	1,909(2)
Cu(1)–O(6)	2,387(3)
Cu(1)–O(7)	2,192(3)
Cu(1)–N(1)	1,997(2)
Cu(1)–N(2)	2,111(2)
Cu(1)–N(3)	2,072(3)
Cu(1)–N(4)	1,986(2)
Кут	ω , град
O(3)–Ge(1)–O(4)	90,41(8)
O(3)–Ge(1)–O(1)	86,95(8)
O(1)–Ge(1)–O(4)	89,34(8)
O(7)–Cu(1)–O(6)	56,79(9)
N(1)–Cu(1)–O(6)	95,01(9)
N(1)–Cu(1)–O(7)	87,81(9)
N(1)–Cu(1)–N(2)	79,35(9)
N(1)–Cu(1)–N(3)	99,25(10)
N(2)–Cu(1)–O(7)	108,02(9)
N(3)–Cu(1)–O(6)	89,49(9)
N(3)–Cu(1)–N(2)	105,84(10)
N(4)–Cu(1)–O(6)	91,26(9)
N(4)–Cu(1)–O(7)	96,22(9)
N(4)–Cu(1)–N(2)	94,76(9)
N(4)–Cu(1)–N(3)	80,09(10)

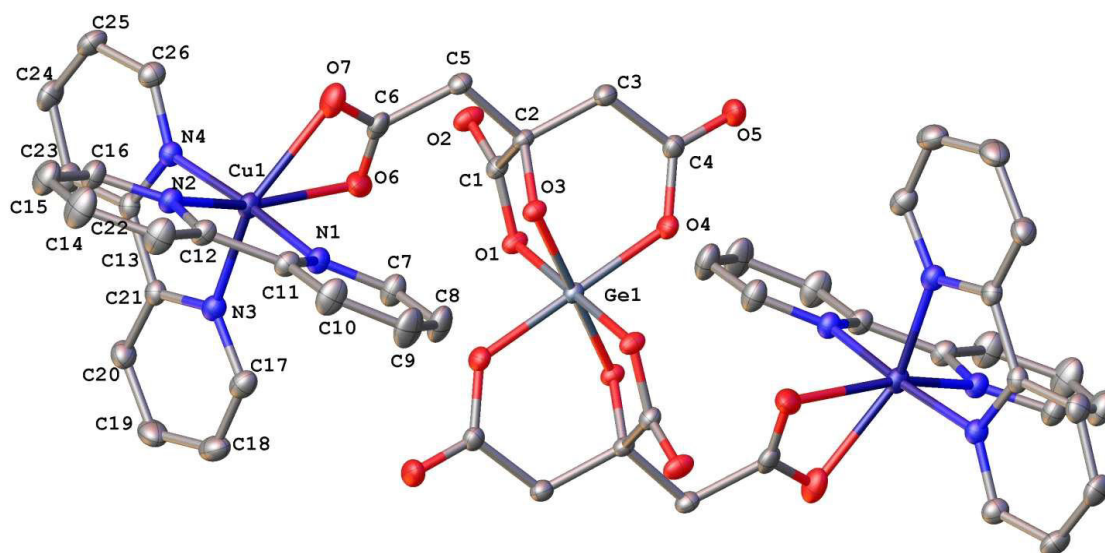


Рис. 1. Молекулярна структура I. Атоми гідрогену приховані, нумерація наведена для симетрично незалежної частини молекули

шести- і п'ятичленних металоциклів. Шести-членний цикл Ge–O(3)–C(2)–C(3)–C(4)–O(4) знаходиться в конформації півкрісло (атоми O(3) і C(4) відхиляються на 0,6 Å і –0,3 Å, відповідно, від середньоквадратичної площини, яка проходить через атоми Ge(1), O(4), C(4), C(3) з точністю 0,03 Å). П'ятичленний цикл знаходиться в конформації конверт. Атом O(3) відхиляється на 0,5 Å від середньоквадратичної площини, яка проходить через атоми Ge(1), O(1), C(1), C(2) з точністю 0,01 Å.

Координаційний поліедр атому Cu являє собою викривлену квадратну біпіраміду, яка утворена чотирма атомами нітрогену двох молекул біру і двома атомами кисню третьої депротонованої карбоксильної групи лимонної кислоти. В екваторіальному положенні знаходяться атоми N(2), N(3), O(6) і O(7), а в аксіальному – атоми N(1), N(4). В координаційному поліедрі значення довжин екваторіальних зв'язків Cu–N і Cu–O змінюються в межах 2,072(3)–2,387(3) Å, а значення довжин аксіальних зв'язків Cu–N змінюються в межах 1,986(2)–1,997(2) Å. Валентні кути N–Cu–N, O–Cu–O і N–Cu–O в координаційному поліедрі варіюються в межах 56,79(9)–108,02(9)°.

В кристалі між π -системами біпіридинів двох фрагментів $\{Cu(biru)_2\}$ сусідніх молекул комплексів спостерігаються слабкі π – π -стекинг взаємодії (C(19)...C(25)' (–x,1–y,2–z) 3,39 Å, C(25)...C(19)' (–x,1–y,2–z) 3,39 Å) (рис. 2), що приводять до утворення колонок вдвож кристалографічної осі c (рис. 3). Сусідні колонки вза-

Таблиця 2
Геометричні характеристики водневих зв'язків в структурі I ((i) –x+1, –y+1, –z+2; (ii) –x+1, –y+1, –z+1; (iii) x, y–1, z)

D–H...A	d(H...A), Å	d(D...A), Å	D–H...A, °
O(11)–H(11A)...O(3) ⁱ	1,98	2,802(3)	161,6
O(11)–H11(B)...O(7)	1,96	2,722(4)	149,5
O(10)–H(10A)...O(11)	1,84	2,683(3)	170,3
O(12)–H(12A)...O(10) ⁱⁱ	2,05	2,758(4)	140,4
O(9)–H(9B)...O(13) ⁱⁱⁱ	2,03	2,749(4)	142,0
O(13)–H(13A)...O(12)	1,95	2,790(4)	172,3

ємодіють одна з одною за рахунок водневих зв'язків з молекулами води (табл. 2).

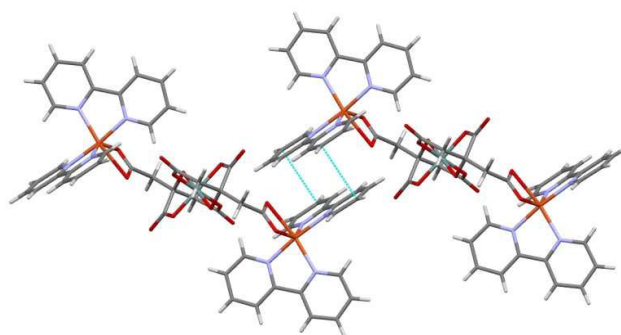


Рис. 2. π – π -стекинг взаємодії між біпіридинами двох молекул комплексу всередині колонок, які утворені вдвож кристалографічного напрямку c

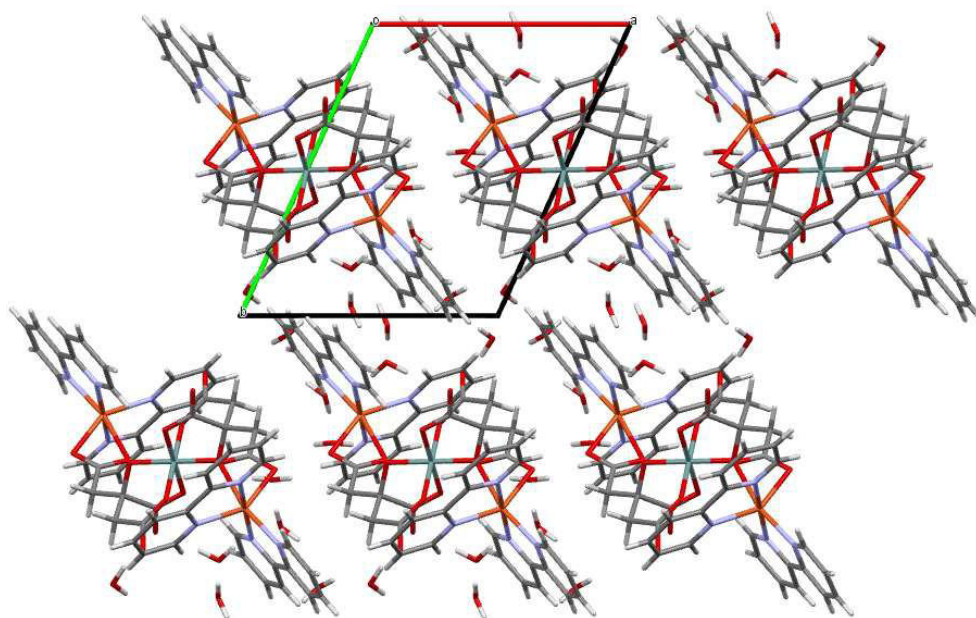


Рис. 3. Кристалічна структура I. Вигляд вдвож кристалографічної осі c

Висновки

При заміні аніона солі купрум(II) з хлориду на ацетат отримано комплекс іншого типу – гетероядерний, в якому цитрат-аніон є місточком між атомом германію(IV) з двома атомами купрум(II). При цьому квадратно-біпірамідальний координаційний поліедр Cu(II) формується за рахунок бідентатної координації третьої депротонованої карбоксильної групи лимонної кислоти і двох молекул 2,2'-біпіридину. Цікавим фактом є зафіксовані π - π -стекинг взаємодії між координованими молекулами 2,2'-біпіридину і формування в кристалічній упаковці колонок, зв'язаних одна з одною за рахунок водневих взаємодій через молекули води.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э. Координационные соединения германия(IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот. – Одесса: ОНУ, 2015. – 148 с.
2. Citrate, in collaboration with a guanidinium ion, as a generator of cubane-like complexes with a range of metal cations: synthesis, structures, and magnetic properties of $[C(NH_2)_3]_8[(M^{II})_4(cit)_4] \cdot 8H_2O$ (M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, and Zn; cit=citrate) / Hudson T.A., Berry K.J., Moubaraki B. Murray K.S., Robson R. // *Inorg. Chem.* – 2006. – Vol.45. – No. 9. – P.3549-3556.
3. Solvothermal synthesis and characterization of 2D to 3D metal-citrate coordination polymer linked by K^+ ions: $[K[Mn(C_6H_5O_7)(H_2O)]]_n$ / Xie F.T., Duan L.M., Chen X.Y., Cheng P., Xu J.Q., Ding H., Wang T.G. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2005. – Vol.8. – No. 3. – P.274-277.
4. Mechanochemical and solution synthesis, and crystal structures and IR and solid-state (CPMAS) NMR spectroscopy of some bis(triphenylphosphine)silver(I) mono- and dihydrogencitrate systems / Bowmaker G.A., Hanna J.V., Skelton B.W., White A.H. // *Dalton Trans.* – 2012. – Vol.41. – No. 17. – P.5409-5417.
5. Bis(citrate)germanates of bivalent 3d metals (Fe, Co, Ni, Cu, Zn): crystal and molecular structure of $[Fe(H_2O)_6][Ge(HCit)_2] \cdot 4H_2O$ / Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Pesaroglo A.G., Seifullina I.I., Churakov A.V., Sergienko V.S. // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2011. – Vol.56. – No. 8. – P.1243-1249.
6. The conditions of formation of heterometallic complexes in the $GeCl_4$ ($SnCl_4$)–citric acid– $M(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ systems. The crystal and molecular structures of $[M(H_2O)_6][Ge(HCit)_2] \cdot 4H_2O$ (M=Mg, Mn, Co, Cu, Zn) and $[M(H_2O)_6][Sn(HCit)_2] \cdot 4H_2O$ (M=Mg, Co, Ni) / Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2013. – Vol.58. – No. 5. – P.515-522.
7. The coordination polymer triaquabarium- μ -bis(citrate)germanate trihydrate: synthesis, properties, molecular and crystal structure of $\{[Ge(\mu-HCit)_2Ba(H_2O)_3] \cdot 3H_2O\}_n$ / Pesaroglo A.G., Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V.S. // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2010. – Vol.55. – No. 9. – P.1366-1372.
8. Synthesis and the crystal and molecular structure of the silver(I)–germanium(IV) polymeric complex with citrate anions $\{[Ag_2Ge(HCit)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O\}_n$ / Sergienko V.S., Martsinko E.E., Seifullina I.I., Churakov A.V., Chebanenko E.A. // *Crystallog. Rep.* – 2016. – Vol.61. – No. 2. – P.203-208.
9. Scaeteanu G.V., Chifiriuc M.C., Bleotu C. Synthesis, structural characterization, antimicrobial activity, and in vitro biocompatibility of new unsaturated carboxylate complexes with 2,2'-bipyridine // *Molecules.* – 2018. – Vol.23. – No. 1. – P.157.
10. The pH-dependent binding of zinc citrate to bipy/phen (bipy = 2,2'-bipyridine, phen=1,10-phenanthroline) / Chen D., Wang Y., Lin Z., Huang F. // *J. Mol. Struct.* – 2010. – Vol.966. – No. 2. – P.59-63.
11. Ge(IV)–citrate complex formation: synthesis and structural characterisation of $GeCl_4(bipy)$ and $GeCl_4(bipy)(Hcit)$ (bipy-2,2'N π -bipyridine, H_4cit -citric acid) / Willey G.R., Somasunderam U., Aris D.R., Errington W. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2001. – Vol.315. – No. 2. – P.191-195.
12. Synthesis and structural characteristics of bis(citrate)germanates(IV) $(Hbipy)_2[Ge(HCit)_2] \cdot 2H_2O$ and $[CuCl(bipy)_2][Ge(HCit)_2] \cdot 8H_2O$ / Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Pirozhok O., Dyakonenko V., Shishkina S. // *Chem. J. Moldova.* – 2016. – Vol.11. – No. 2. – P.52-57.
13. Bellamy L.J. The infrared spectra of complex molecules. – London: Chapman and Hall, 1975. – 433 p.
14. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. – М.: Изд. МГУ, 2012. – 54 с.
15. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst. C.* – 2015. – Vol.71. – P.3-8.
16. Sheldrick G.M. SHELXT – integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Cryst. A.* – 2015. – Vol.71. – P.3-8.

Надійшла до редакції 20.06.2019

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF HETEROMETALLIC COPPER(II)–GERMANIUM(IV) COMPLEX WITH CITRIC ACID AND 2,2'-BIPYRIDINE

O.V. Pirozhok ^a, E.E. Martsinko ^{a, *}, E.A. Chebanenko ^a, I.I. Seifullina ^a, V.V. Dyakonenko ^b, S.V. Shishkina ^{b, c}

^a Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, Ukraine

^b SSI «Institute for Single Crystals», National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

^c V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

* e-mail: lborn@ukr.net

A method has been developed for the synthesis of a new heterometallic coordination compound with the composition $\{[Cu(bipy)_2]_2Ge(\mu-Cit)_2\} \cdot 12H_2O$ (I) (where bipy is 2,2'-bipyridine

and Cit^{4-} is citrate anion). The compound has been characterized by the methods of elemental analysis, IR-spectroscopy, thermogravimetry and X-ray diffraction. According to the results of X-ray diffraction analysis, compound I is a three-core mixed-ligand complex in which Cit^{4-} performs as a bridge, linking germanium(IV) with two copper(II) atoms. The square-bipyramidal coordination polyhedron of copper(II) is formed by the bidentate coordination of carboxylate group and two bipy molecules. The coordination polyhedron of the Ge atom is a distorted octahedron, which is formed by three pairs of oxygen atoms of three types of two tridentate chelate ligands Cit^{4-} : hydroxyl, α - and β -carboxylate. Coordination of the germanium atom by the citrate ligand leads to the formation of articulated six- and five-membered cycles. A weak π - π -stacking is observed in the crystal between the π -systems of bipyridines of two $\{\text{Cu}(\text{bipy})_2\}$ fragments of neighboring molecules of the complexes, which leads to the formation of columns along the *c* crystallographic axis. Neighboring columns interact with each other through hydrogen bonds with water molecules.

Keywords: germanium; copper; citric acid; 2,2'-bipyridine; coordination compounds; crystal structure.

REFERENCES

- Seifullina I.I., Martsinko E.E., *Koordinatsionnye soedineniya germaniya(IV) s anionami limonnoi, vinnoi i ksilarovoi kislot* [Coordination compounds of germanium (IV) with anions of citric and tartaric acids]. ONU Publishers, Odessa, 2015. 148 p. (in Russian).
- Hudson T.A., Berry K.J., Moubaraki B., Murray K.S., Robson R. Citrate, in collaboration with a guanidinium ion, as a generator of cubane-like complexes with a range of metal cations: synthesis, structures, and magnetic properties of $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_3[\text{M}^{\text{II}}_4(\text{cit})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, and Zn; cit=citrate). *Inorganic Chemistry*, 2006, vol. 45, pp. 3549-3556.
- Xie F.T., Duan L.M., Chen X.Y., Cheng P., Xu J.Q., Ding H., Wang T.G. Solvothermal synthesis and characterization of 2D to 3D metal-citrate coordination polymer linked by K^+ ions: $\{\text{K}[\text{Mn}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]_n\}$. *Inorganic Chemistry Communications*, 2005, vol. 8, pp. 274-277.
- Bowmaker G.A., Hanna J.V., Skelton B.W., White A.H. Mechanochemical and solution synthesis, and crystal structures and IR and solid-state (CPMAS) NMR spectroscopy of some bis(triphenylphosphine)silver(I) mono- and di-hydrogencitrate systems. *Dalton Transactions*, 2012, vol. 41, pp. 5409-5417.
- Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Pesaroglo A.G., Seifullina I.I., Churakov A.V., Sergienko V.S. Bis(citrate)-germanates of bivalent 3d metals (Fe, Co, Ni, Cu, Zn): crystal and molecular structure of $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, vol. 56, pp. 1243-1249.
- Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. The conditions of formation of heterometallic complexes in the GeCl_4 (SnCl_4)-citric acid- $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ systems. The crystal and molecular structures of $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M=Mg, Mn, Co, Cu, Zn) and $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (M=Mg, Co, Ni). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, vol. 58, pp. 515-522.
- Pesaroglo A.G., Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V.S. The coordination polymer triaquabarium- μ -bis(citrate)germanate trihydrate: synthesis, properties, molecular and crystal structure of $\{[\text{Ge}(\mu\text{-HCit})_2\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, vol. 55, pp. 1366-1372.
- Sergienko V.S., Martsinko E.E., Seifullina I.I., Churakov A.V., Chebanenko E.A. Synthesis and the crystal and molecular structure of the silver(I)-germanium(IV) polymeric complex with citrate anions $\{[\text{Ag}_2\text{Ge}(\text{HCit})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$. *Crystallography Reports*, 2016, vol. 61, pp. 203-208.
- Scaeteanu G.V., Chifiriuc M.C., Bleotu C., Kamerzan C., Marutescu L., Daniliuc C.G., Maxim C., Calu L., Olar R., Badea M. Synthesis, structural characterization, antimicrobial activity, and in vitro biocompatibility of new unsaturated carboxylate complexes with 2,2'-bipyridine. *Molecules*, 2018, vol. 23, article no. 157.
- Chen D., Wang Y., Lin Z., Huang F. The pH-dependent binding of zinc citrate to bipy/phen (bipy=2,2'-bipyridine, phen=1,10-phenanthroline). *Journal of Molecular Structure*, 2010, vol. 966, pp. 59-63.
- Willey G.R., Somasunderam U., Aris D.R., Errington W. Ge(IV)-citrate complex formation: synthesis and structural characterisation of $\text{GeCl}_4(\text{bipy})$ and $\text{GeCl}(\text{bipy})(\text{Hcit})$ (bipy=2,2'-bipyridine, H_4cit =citric acid). *Inorganica Chimica Acta*, 2001, vol. 315, pp. 191-195.
- 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 $[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Chemistry Journal of Moldova*, 2016, vol. 11, no. 2, pp. 52-57.
- Bellamy L.J., *The infra-red spectra of complex molecules*. Chapman and Hall, London, 1975. 433 p.
- Tarasevych B.N., *IR spectra of the main classes of organic compounds*. MSU Publishers, Moscow, 2012. 54 p.
- Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 2015, vol. 71, pp. 3-8.
- Sheldrick G.M. SHELXT – integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, 2015, vol. 71, pp. 3-8.