

УДК 541.49:546.289:547.47

*Е.Э. Марцинко*<sup>а</sup>, *Е.А. Чебаненко*<sup>а</sup>, *О.В. Пирожок*<sup>а</sup>, *И.И. Сейфуллина*<sup>а</sup>,  
*В.В. Дьяконенко*<sup>б</sup>, *С.В. Шишкина*<sup>б,с</sup>

## МОДИФИКАЦИЯ БИС(ЦИТРАТО)ГЕРМАНАТОВ С ГЕКСААКВАКАТИОНАМИ КОБАЛЬТА(II) И МАРГАНЦА(II) 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ

<sup>а</sup> Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова

<sup>б</sup> НТК «Институт монокристаллов» Национальной академии наук Украины, г. Харьков

<sup>с</sup> Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

В результате модификации введением молекул 1,10-фенантролина в структуры гексааквакатионов кобальта(II) и марганца(II) разнометалльных бис(цитрато)германатов(IV) выделены и охарактеризованы совокупностью методов элементного анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа комплексы  $[M(H_2O)_2(phen)_2]_2[Ge(Cit)_2] \cdot nH_2O$  ( $M=Co, Mn, Cit^+$  – цитрат-анион, phen – 1,10-фенантролин). По данным рентгеноструктурного анализа они представляют собой катион-анионные координационные соединения, в состав которых входит бис(цитрато)германатный(IV) анион  $[Ge(Cit)_2]^{4-}$  и комплексные катионы состава  $[Co/Mn(H_2O)_2(phen)_2]^{2+}$ . По сравнению с бис(цитрато)германатами(IV) с гексааквакатионами 3d-металлов происходит депротонирование третьей карбоксильной группы лимонной кислоты, что приводит к изменению заряда аниона и соотношения Co/Mn:Ge в соединениях. При этом координационный полиэдр атома германия остается неизменным: искаженный октаэдр, формирующийся за счет шести атомов кислорода трех типов двух тридентатно-хелатных цитратных лигандов. В катионе две из шести координированных к d-металлу молекул воды не замещаются 1,10-фенантролином. Каркасная кристаллическая структура новых комплексов отличается от полученных ранее, общим является образование водородных связей с участием молекул координированной воды.

**Ключевые слова:** германий, лимонная кислота, 1,10-фенантролин, d-металлы, координационные соединения, кристаллическая структура.

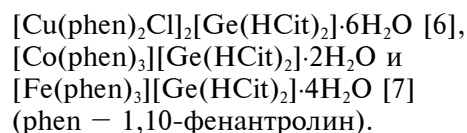
DOI: 10.32434/0321-4095-2018-121-6-49-55

### Введение

Значительный интерес ученых к синтезу и изучению свойств органо-неорганических гибридных материалов, наблюдающийся в последнее время, связан с их растущим применением в катализе, аналитической химии, органическом синтезе, различных областях медицины. Один из способов получения таких веществ – включение органических азотсодержащих лигандов, таких как гетероциклические амины, в структуры комплексов металлов.

Ранее нами был синтезирован ряд разнометалльных координационных соединений германия(IV) с лимонной кислотой и катионами d-металлов, которые представляют собой комплексы катион-анионного типа с гексааква-

катионом 3d-металла и бис(цитрато)германатным(IV) анионом  $[M(H_2O)_6][Ge(HCit)_2] \cdot 4H_2O$  ( $HCit^{3-}$  – гидроцитрат-анион,  $M=Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ ) [1–4]. Показана перспектива их применения в качестве субстанций лекарственных препаратов [1,5]. В результате реакции бис(цитрато)германатной кислоты с комплексами, полученными взаимодействием хлоридов меди(II), кобальта(II) и сульфата железа(II) с 1,10-фенантролином, синтезированы координационные соединения состава:



Цель настоящей работы – введением молекул 1,10-фенантролина модифицировать структуры ранее полученных бис(цитрато)германатов(IV) с гексааквакатионами кобальта(II) и марганца(II), выделить в твердом виде, изучить структуры новых координационных соединений и сравнить их с ранее полученными стандартным синтезом [6,7].

#### **Экспериментальная часть**

Исходные вещества:  $\text{GeO}_2$  (99,999%), моногидрат лимонной кислоты (99%), 1,10-фенантролин (99%) (Aldrich),  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (99%),  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (99%) (Merck).

Содержание германия, кобальта и марганца определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2000 DV (Perkin Elmer), содержание углерода, водорода и азота – на приборе Elemental Analyzer CE-440.

ИК спектры поглощения ( $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ ) комплексов в виде таблеток с KBr записывали на спектрофотометре Frontier фирмы Perkin Elmer. Отнесение основных характеристических полос различной интенсивности (с – сильная, ср – средняя, сл – слабая) в новых комплексах проводили в соответствии с данными [1,8,9].

При синтезе координационных соединений I, II на первом этапе готовили раствор бис(цитрато)германатной кислоты (рабочий раствор): в 100 мл воды растворяли при нагревании 0,01 моль (4,2 г) лимонной кислоты и 0,005 моль (0,523 г)  $\text{GeO}_2$ , упаривали полученный раствор до 20 мл в течение 40 мин и охлаждали до комнатной температуры.

#### **Синтез $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2][\text{Ge}(\text{Cit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I)**

К рабочему раствору добавляли навеску 0,005 моль (0,249 г)  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и перемешивали до полного растворения, а затем добавляли 10 мл раствора 1,10-фенантролина в этаноле. При этом варьировали мольное соотношение  $\text{Co}:\text{phen}=1:2$  и  $1:3$ . Через сутки выпадали кристаллические осадки желтого цвета с одинаковым элементным анализом.

Элементный анализ:

Найдено, %: C 50,25; H 3,88; N 7,75; Co 8,20; Ge 4,95.

Для  $\text{C}_{60}\text{H}_{56}\text{Co}_2\text{GeN}_8\text{O}_{22}$  (I) вычислено, %: C 50,29; H 3,91; N 7,82; Co 8,24; Ge 5,07.

ИК-спектр I ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3409с  $\nu(\text{OH})$ , 3118сл, 2930сл  $\nu(\text{C-H})$ , 1646с  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ , 1623ср  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ , 1587с, 1518сл, 1427сл  $\nu(\text{C-C}_{\text{аром. кольца}})$ , 1408ср  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ , 1346ср  $\nu(\text{C-N})$ , 1083сл  $\nu(\text{C-O})$ , 1225ср, 1146ср, 913сл, 850сл  $\delta(\text{C-H})$ , 633ср  $\nu(\text{Ge-O})$ , 564ср  $\nu(\text{Co-O})$ , 421ср  $\nu(\text{Co-N})$ .

#### **Синтез $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2][\text{Ge}(\text{Cit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II)**

Проведен аналогично синтезу комплекса I с использованием ацетата марганца(II). Элементный анализ кристаллических осадков розового цвета, полученных при мольных соотношениях  $\text{Mn}:\text{phen}=1:2$  и  $1:3$ , показал их одинаковый состав.

Элементный анализ:

Найдено, %: C 51,80; H 3,69; N 7,95; Mn 7,81; Ge 5,18.

Для  $\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{Mn}_2\text{GeN}_8\text{O}_{20}$  (II) вычислено, %: C 51,89; H 3,75; N 8,07; Mn 7,93; Ge 5,23.

ИК-спектр II ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3411с  $\nu(\text{OH})$ , 3120сл, 2929сл  $\nu(\text{C-H})$ , 1648с  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ , 1623ср  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ , 1579с, 1496сл, 1427сл  $\nu(\text{C-C}_{\text{аром. кольца}})$ , 1403ср  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ , 1343ср  $\nu(\text{C-N})$ , 1082сл  $\nu(\text{C-O})$ , 1222ср, 1142ср, 913сл, 853сл  $\delta(\text{C-H})$ , 637ср  $\nu(\text{Ge-O})$ , 570ср  $\nu(\text{Mn-O})$ , 420ср  $\nu(\text{Mn-N})$ .

#### **Рентгеноструктурный анализ (РСА)**

Монокристаллы комплексов I и II, пригодные для РСА, были отобраны из реакционной среды. Параметры элементарных ячеек и интенсивности отражений для структур измерены на дифрактометре «Xcalibur-3» ( $\text{MoK}_\alpha$  излучение ( $\lambda=0,71073\text{ \AA}$ ), CCD-детектор, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование).

Структуры расшифрованы прямым методом с использованием комплекса программ SHELXTL [10,11]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены по модели “наездника” с  $U_{\text{изо}}=nU_{\text{экви}}$  неводородного атома, связанного с данным водородным ( $n=1,5$  для молекул воды и  $n=1,2$  для остальных атомов водорода). Структуры уточнены по  $F^2$  полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и параметры эксперимента приведены в табл. 1, некоторые длины связей и валентные углы – в табл. 2.

Координаты атомов, а также полные таблицы длин связей и валентных углов задепонированы в Кембриджский банк структурных данных (1869581 (I), 1869580 (II), e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

#### **Результаты и их обсуждение**

В соответствии с данными элементного анализа в полученных координационных соединениях I, II реализуется одинаковое мольное соотношение  $\text{Ge}:\text{цитрат}:\text{Co}(\text{Mn}):\text{фенантролин}=1:2:2$ .

Анализ сходных между собой ИК-спектров I, II показал, что в них по сравнению со спектром молекулы  $\text{H}_4\text{Cit}$  отсутствует полоса, харак-

Таблица 1

## Кристаллографические данные и параметры эксперимента для структур I и II

	I	II
Эмпирическая формула	$2(C_{24}H_{20}CoN_4O_2)$ , $C_{12}H_8GeO_{14}$ , $4(H_2O)$	$2(C_{24}H_{20}MnN_4O_2)$ , $C_{12}H_8GeO_{14}$ , $2(H_2O)$
Mг	1431,57	1387,56
Сингония	триклинная	моноклинная
Пространственная группа	P1	I2/a
a, Å	9,723(1)	16,135(1)
b, Å	13,719(2)	16,976(2)
c, Å	14,142(2)	26,264(2)
$\alpha$ , °	106,95(1)	90
$\beta$ , °	97,14(1)	107,691(6)
$\gamma$ , °	96,79(1)	90
Объем, Å <sup>3</sup>	1766,6(4)	6854(1)
Z	1	4
D <sub>расч</sub> г/см <sup>3</sup>	1,346	1,345
$\mu$ (MoK $\alpha$ ), мм <sup>-1</sup>	0,962	0,872
F(000)	734,0	2840,0
$2\theta_{\text{макс}}$ , °	50,0	52,0
Измерено отражений	13269	28337
Независимых отражений	6194 [R <sub>int</sub> =0,123]	6712 [R <sub>int</sub> =0,147]
S (F>4 $\sigma$ (F))	0,954	1,009
Окончательные R (для отражений с F>4 $\sigma$ (F))	R1 = 0,084, wR2 = 0,180	R1 = 0,081, wR2 = 0,162
Окончательные R (по всем отражениям)	R1 = 0,159, wR2 = 0,211	R1 = 0,139, wR2 = 0,186
CCDC	1869581	1869580

Таблица 2

## Некоторые длины связи и валентные углы в структурах I (M=Co) и II (M=Mn)

Связь	Длина связи, Å		Угол	Значение, град	
	I	II		I	II
Ge(1)–O(4)	1,932(5)	1,917(4)	O(3)–Ge(1)–O(1)	91,9(2)	92,53(16)
Ge(1)–O(3)	1,814(5)	1,807(3)	O(3)–Ge(1)–O(4)	90,0(2)	89,66(16)
M–O(8)	2,087(5)	2,112(4)	O(8)–M–N(4)	86,7(2)	100,56(18)
M–O(9)	2,034(5)	2,166(4)	O(8)–M–N(3)	96,2(2)	101,91(17)
M–N(4)	2,134(7)	2,229(5)	O(8)–M–N(2)	95,2(2)	98,08(17)
M–N(3)	2,116(6)	2,278(5)	O(9)–M–O(8)	86,6(2)	87,20(16)
M–N(2)	2,141(5)	2,330(5)	O(9)–M–N(3)	94,5(2)	94,68(16)
M–N(1)	2,157(6)	2,260(5)	O(9)–M–N(2)	95,7(2)	83,17(17)
			O(9)–M–N(1)	91,4(2)	89,77(15)
			N(4)–M–N(2)	93,1(2)	89,29(18)
			N(4)–M–N(1)	96,4(2)	89,33(19)
			N(3)–M–N(4)	78,0(3)	73,65(18)
			N(3)–M–N(1)	91,9(2)	99,03(18)
			N(2)–M–N(1)	77,1(2)	72,86(18)

терная для свободной карбоксильной группы при 1720 см<sup>-1</sup>. О депротонировании и связывании COOH-групп в молекулах новых соединений свидетельствуют полосы асимметричных и

симметричных валентных колебаний карбоксилатных ионов, а также валентных колебаний связей Ge–O, Co/Mn–O, Co/Mn–N. В ИК-спектрах комплексов зафиксированы также ин-

тенсивные полосы  $\nu(\text{OH})$  и  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ , следовательно, в составе I, II присутствуют кристаллизационные и координированные молекулы воды.

Полоса поглощения в области  $1345\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к  $\nu(\text{CN})$  гетероцикла, а три полосы в интервале  $1587\text{--}1427\text{ см}^{-1}$  – к валентным колебаниям C–C молекулы 1,10-фенантролина. В ИК-спектрах I, II присутствуют также деформационные колебания  $\delta(\text{C-H})$  ароматических колец: планарные при  $1225\text{--}1142\text{ см}^{-1}$  и непланарные при  $913\text{--}850\text{ см}^{-1}$  [6,7].

По данным рентгеноструктурного анализа соединения I и II представляют собой катион-анионные координационные соединения, в состав которых входит бис(цитрато)германатный(IV) анион  $[\text{Ge}(\text{Cit})_2]^{4-}$  и комплексные катионы состава  $[\text{Co}/\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]^{2+}$ . Анион в структурах находится в частном положении, при этом координаты атома Ge совпадают с центром симметрии (рис. 1).

Координационный полиэдр атома Ge – искаженный октаэдр, образованный тремя парами атомов кислорода трех типов двух тридентатно-хелатных  $\text{Cit}^{4-}$  лигандов: O(1)  $\alpha$ -карбоксилатной, O(4)  $\beta$ -карбоксилатной и O(3) депротонированной гидроксильной групп (рис. 1). Строение координационного узла атома германия соответствует описанному в предыдущих работах [3,4,6,7,12], неэквивалентность длин связей Ge–O сохраняется: связь Ge–O(3) ( $1,814(3)\text{ \AA}$  в I и  $1,807(2)\text{ \AA}$  в II) намного короче, чем карбоксилатные связи Ge–O, которые несколько различаются по длине (табл. 2). Существенным отличием аниона в комплексах I и II является

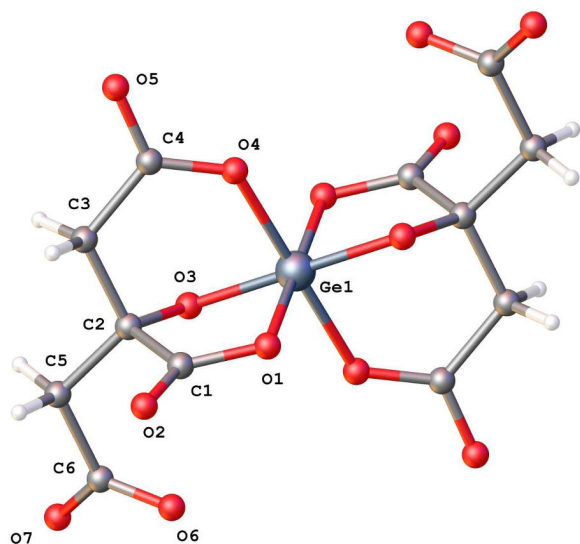
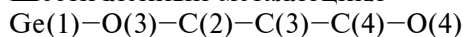


Рис. 1. Молекулярная структура аниона  $[\text{Ge}(\text{Cit})_2]^{4-}$  в I и II

депротонирование третьей карбоксильной группы лимонной кислоты, не связанной с германием, вследствие чего заряд аниона понижается от  $-2$  до  $-4$ .

Шестичленный металлоцикл



в структурах находится в конформации твист-ванна, параметры складчатости [13] приведены в табл. 3. Атомы Ge(1) и O(3) отклоняются от среднеквадратичной плоскости, проведенной через остальные атомы цикла с точностью  $0,03\text{ \AA}$ , на  $-0,27\text{ \AA}$ ,  $-0,36\text{ \AA}$  и  $-1,00\text{ \AA}$ ,  $-1,05\text{ \AA}$  в I и II, соответственно. Пятичленный металлоцикл  $\text{Ge}(1)\text{--O}(1)\text{--C}(1)\text{--C}(2)$  находится в конформации конверт. Отклонение атома O(3) от среднеквадратичной плоскости, проведенной через остальные атомы цикла с точностью  $0,02\text{ \AA}$ , составляет  $0,51\text{ \AA}$  и  $-0,50\text{ \AA}$  в структурах I и II, соответственно.

Таблица 3

Параметры складчатости в структурах I и II

Структура	Параметры		
	S	$\Theta, ^\circ$	$\Psi, ^\circ$
I	0,95	45,81	18,87
II	0,95	54,18	19,14

Координационный полиэдр 3d-металла в катионах  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]^{2+}$  (I) и  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]^{2+}$  (II) представляет собой искаженный октаэдр, образованный четырьмя атомами азота двух молекул 1,10-фенантролина и двумя атомами кислорода координированных молекул воды. (рис. 2). Длины связей M–N,

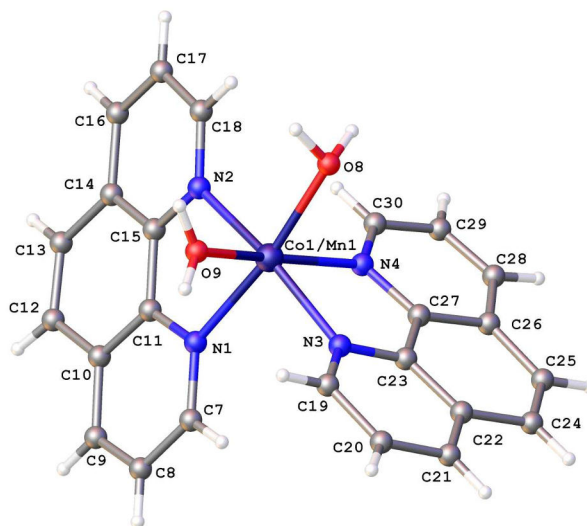


Рис. 2. Молекулярная структура катиона  $[\text{Co}/\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]^{2+}$

Таблица 4

## Геометрические характеристики водородных связей в структурах I и II

D–H...A	d(H...A), Å	d(D...A), Å	D–H...A, °
Структура I			
O(8)–H(8A)...O(6)	1,81	2,692(8)	162,5
O(9)–H(9A)...O(7) <sup>1</sup>	1,78	2,650(7)	163,2
O(9)–H(9B)...O(7)	1,78	2,653(7)	167,8
Структура II			
O(8)–H(8A)...O(7) <sup>2</sup>	1,80	2,647(7)	161,1
O(8)–H(8B)...O(2) <sup>3</sup>	1,98	2,719(5)	141,0
O(9)–H(9B)...O(6) <sup>2</sup>	1,81	2,659(6)	162,1
O(10A)–H(10A)...O(7) <sup>2</sup>	2,08	2,752(10)	135,6

Примечание: <sup>1</sup> -x, -y, 1-z; <sup>2</sup> 1/2-x, 1/2-y, 1/2-z; <sup>3</sup> -x, -1/2+y, 1/2-z.

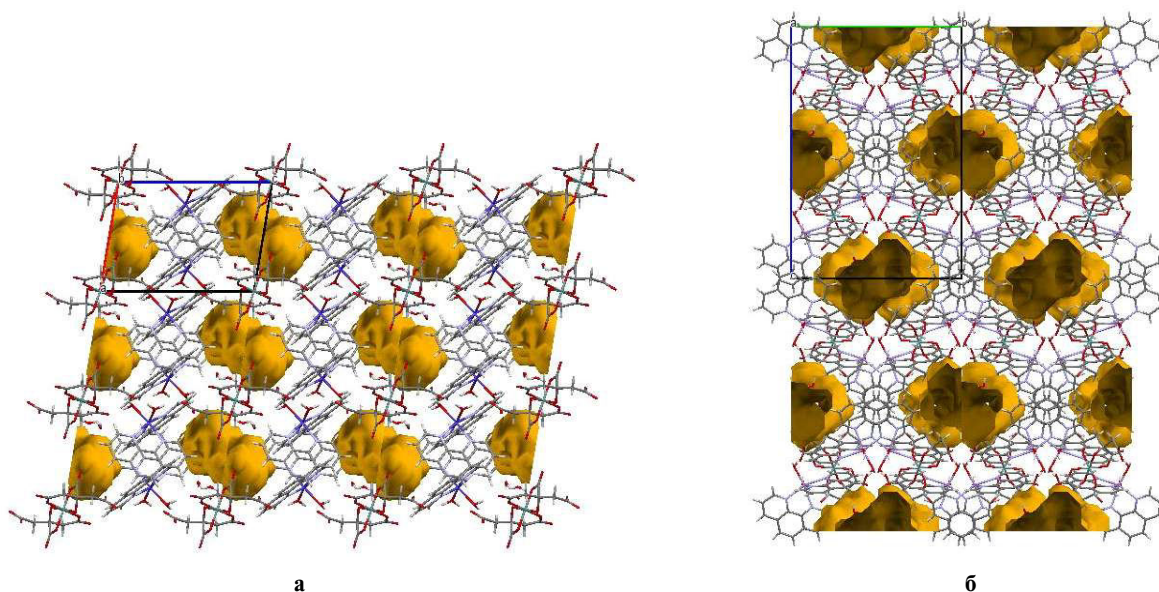


Рис. 3. Кристаллическое строение структур I (а) и II (б): вид вдоль кристаллографических осей b (структура I) и a (структура II). Полости обозначены желтым цветом

M–O, а также значения валентных углов O–M–O, N–M–N, O–M–N для координационных полиэдров приведены в табл. 2.

В кристаллах соединений I и II комплексные анионы и катионы связаны межмолекулярными водородными связями с участием молекул воды, координированных к d-металлу (табл. 4).

Кристаллы представляют собой трехмерные каркасы, в которых можно выделить полости объемом 222,93 Å<sup>3</sup> (структура I, рис. 3,а) и каналы объемом 963,73 Å<sup>3</sup> вдоль кристаллографической оси a (структура II, рис. 3,б).

#### Выводы

В результате введения молекул 1,10-фенан-

тролина в структуру бис(цитрато)германатов(IV) с гексааквакатионами 3d-металлов зафиксированы изменения в составе как катиона, так и аниона. Происходит депротонирование третьей карбоксильной группы лимонной кислоты, что приводит к изменению заряда аниона и соотношения Co/Mn:Ge в соединениях. При этом координационный полиэдр атома германия остается неизменным: искаженный октаэдр, формирующийся за счет шести атомов кислорода трех типов двух тридентатно-хелатных цитратных лигандов. Интересным является тот факт, что две из шести координированных к d-металлу молекул воды не замещаются 1,10-фенантролином даже при избытке последнего в реакцион-

ной среде. Каркасная кристаллическая структура новых комплексов отличается от полученных ранее, общим является образование водородных связей с участием молекул координированной воды.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э. Координационные соединения германия(IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот. Одесса: ОНУ, 2015. – 148 с.

2. Сейфуллина И.И., Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Песарогло А.Г., Пожарицкий А.Ф. Образование и реакционная способность бисцитратогерманатных кислот // Вісник ОНУ. Хімія. – 2012. – Т.17. – № 3. – С.13-22.

3. *Bis(citrato)germanates* of bivalent 3d metals (Fe, Co, Ni, Cu, Zn): crystal and molecular structure of  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  / 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.

4. *The conditions* of formation of heterometallic complexes in the  $\text{GeCl}_4$  ( $\text{SnCl}_4$ ) – citric acid –  $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  –  $\text{H}_2\text{O}$  systems. The crystal and molecular structures of  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$ ) and  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) / 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.

5. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Afanasenko E.V. Design and synthesis of new homo- and heterometal coordination compounds of germanium(IV) for preparation of low toxic drugs with a wide therapeutic action // Вісник ОНУ. Хімія. – 2015. – Т.20. – № 4. – С.6-17.

6. *Structure* of bis(citrato)germanates with different types of cations:  $(\text{Hphen})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{CuCl}(\text{phen})_2][\text{Ge}(\text{HCit})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , where  $\text{H}_4\text{Cit}$  is citric acid, phen is 1,10-phenanthroline / Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Pirozhok O.V., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. // *J. Struct. Chem.* – 2017. – Vol.58. – No. 3. – P.532-538.

7. *Synthesis*, thermal stability, and structure of bis(citrato)germanates:  $[\text{Co}(\text{Phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_4\text{Cit}$ =citric acid, Phen=1,10-phenanthroline) / Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Pirozhok O.V., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. // *Rus. J. Coord. Chem.* – 2017. – Vol.43. – No. 8. – P.505-511.

8. Bellamy L.J. The infra-red spectra of complex molecules. London: Chapman and Hall, 1975. – 433 p.

9. Nakanishi K. Infrared absorption spectroscopy – practical. San Francisco: Holden-Day, Inc., 1962. – 233 p.

10. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst. C.* – 2015. – Vol.71. – P.3-8.

11. Sheldrick G.M. SHELXT – integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Cryst. A.* – 2015. – Vol.71. – P.3-8.

12. *Synthesis* and structural characteristics of bis(citrato)germanates(IV)  $(\text{Hbipy})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{CuCl}(\text{bipy})_2][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  / Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Pirozhok O., Dyakonenko V., Shishkina S. // *Chem. J. Moldova.* – 2016. – Vol.11. – No. 2. – P.52-57.

13. Zefirov N. S., Palyulin V.A., Dashevskaya E.E. Stereochemical studies. XXXIV. Quantitative description of ring puckering via torsional angles. The case of six-membered rings // *J. Phys. Org. Chem.* – 1990. – Vol.3. – No. 3. – P.147-158.

Поступила в редакцию 29.09.2018

## МОДИФІКАЦІЯ БІС(ЦИТРАТО)ГЕРМАНАТІВ З ГЕКСААКВАКАТІОНАМИ КОБАЛЬТУ(II) ТА МАНГАНУ(II) 1,10-ФЕНАНТРОЛІНОМ

О.Е. Марцинко, О.А. Чебаненко, О.В. Пірожок, І.І. Сейфулліна, В.В. Дяконенко, С.В. Шишкіна

В результаті модифікації введенням молекул 1,10-фенантроліну в структури гексааквакатіонів кобальту(II) і мангану(II) різнометальних бис(цитрато)германатів(IV) виділені і охарактеризовані сукупністю методів елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії і рентгеноструктурного аналізу комплекси  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2][\text{Ge}(\text{Cit})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Co}^{2+}$  – цитрат-аніон, phen – 1,10-фенантролін). За даними рентгеноструктурного аналізу вони є катіон-аніонними координаційними сполуками, до складу яких входить бис(цитрато)германатний(IV) аніон  $[\text{Ge}(\text{Cit})_2]^{4-}$  і комплексні катіони складу  $[\text{Co}/\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]^{2+}$ . Порівняно з бис(цитрато)германатами(IV) з гексааквакатіонами 3d-металів відбувається депротонування третьої карбоксильної групи лимонної кислоти, що призводить до зміни заряду аніона і співвідношення  $\text{Co}/\text{Mn}:\text{Ge}$  в сполуках. При цьому координаційний поліедр Германію залишається незмінним: викривлений октаедр, що формується за рахунок шести атомів Оксигену трьох тилів двох тридентатно-хелатних цитратних лігандів. В катіоні дві з шести координованих до d-металу молекул води не заміщуються 1,10-фенантроліном. Каркасна кристалічна структура нових комплексів відрізняється від отриманих раніше, загальним є утворення водневих зв'язків за участю молекул координованої води.

**Ключові слова:** германій, лимонна кислота, 1,10-фенантролін, d-метали, координаційні сполуки, кристалічна структура.

**MODIFICATION OF BIS(CITRATO)GERMANATES WITH HEXAAQUACATIONS OF COBALT(II) AND MANGANESE(II) BY 1,10-PHENANTHROLINE**

*E.E. Martsinko*<sup>a</sup>, *E.A. Chebanenko*<sup>a</sup>, *O.V. Pirozhok*<sup>a</sup>, *I.I. Seifullina*<sup>a</sup>, *V.V. Dyakonenko*<sup>b</sup>, *S.V. Shishkina*<sup>b,c</sup>

<sup>a</sup> Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, Ukraine

<sup>b</sup> SSI «Institute for Single Crystals», National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

<sup>c</sup> V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

The introduction of 1,10-phenanthroline into the structures of hexaaquacations of cobalt(II) and manganese(II) of different-metal bis(citrato)germanates(IV) results in the formation of complexes  $[M(H_2O)_2(phen)_2][Ge(Cit)_2] \cdot nH_2O$  (where  $M=Co$  or  $Mn$ ,  $Cit^{4-}$  is citric anion, and phen is 1,10-phenanthroline) that were characterized by means of elemental analysis, IR-spectroscopy and X-ray structure analysis. According to the results of X-ray structure analysis, the synthesized substances are cation-anionic coordination compounds which contain bis(citrato)germanate(IV) anion  $[Ge(Cit)_2]^{4-}$  and complex cations  $[Co/Mn(H_2O)_2(phen)_2]^{2+}$  in their composition. As compared with bis(citrato)germanates(IV) with the hexaaquacations of 3d-metals, the deprotonation of the third carboxylic group in citric acid occurs and this leads to the changes in the charge of the anion and in the molar ratio Co/Mn:Ge in the compounds. The coordination polyhedron of germanium atom does not change; it is a distorted octahedron which is formed from six oxygen atoms of three types of two tridentate chelating citric ligands. Two of six water molecules in the cation, which are coordinated to d-metal, are not displaced with 1,10-phenanthroline. The frame crystalline structure of new complexes is different from the previously synthesized ones; the general feature of their structures is the formation of hydrogen bonds with the molecules of coordinated water.

**Keywords:** germanium; citric acid; 1,10-phenanthroline; d-metals; 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, tartaric and xylaric acids]. ONU Publishers, Odessa, 2015. 148 p. (in Russian).
- Seyfullina I.I., Chebanenko E.A., Martsinko E.E., Pesaroglo A.G., *Pozharitskiy A.P.* Obrazovanie i reaktsionnaya sposobnost' bistsitratogermanatnykh kislot [Formation and reactivity of bistratogermanate acids]. *Visnik ONU. Himiya*, 2012, vol. 17, no. 3, pp. 13-22.
- Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Pesaroglo A.G., Seifullina I.I., Churakov A.V., Sergienko V.S. Bis(citrato)germanates of bivalent 3d metals (Fe, Co, Ni, Cu, Zn): crystal and molecular structure of  $[Fe(H_2O)_6][Ge(HCit)_2] \cdot 4H_2O$ . *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<sub>4</sub>)-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  $[M(H_2O)_6][Sn(HCit)_2] \cdot 4H_2O$  ( $M=Mg, Co, Ni$ ). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, vol. 58, pp. 515-522.
- Seifullina I.I., Martsinko E.E., Afanasenko E.V. Design and synthesis of new homo- and heterometal coordination compounds of germanium(IV) for preparation of low toxic drugs with a wide therapeutic action. *Visnik ONU. Himiya*, 2015, vol. 20, no. 4, pp. 6-17.
- Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Pirozhok O.V., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. Structure of bis(citrato)germanates with different types of cations:  $(Hphen)_2[Ge(HCit)_2 \cdot 3H_2O]$ ,  $[CuCl(phen)_2][Ge(HCit)_2 \cdot 6H_2O]$ , where  $H_4Cit$  is citric acid, phen is 1,10-phenanthroline. *Journal of Structural Chemistry*, 2017, vol. 58, pp. 532-538.
- Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Pirozhok O.V., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. Synthesis, thermal stability, and structure of bis(citrato)germanates:  $[Co(Phen)_3][Ge(HCit)_2] \cdot 2H_2O$ ,  $[Fe(Phen)_3][Ge(HCit)_2] \cdot 4H_2O$  ( $H_4Cit$ =citric acid, Phen=1,10-phenanthroline). *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2017, vol. 43, pp. 505-511.
- Bellamy L.J., *The infra-red spectra of complex molecules*. Chapman and Hall, London, 1975. 433 p.
- Nakanishi K., *Infrared absorption spectroscopy – practical*. Holden-Day, Inc., San Francisco, 1962. 233 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.
- Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Pirozhok O., Dyakonenko V., Shishkina S. Synthesis and structural characteristics of bis(citrato)germanates(IV)  $(Hbipy)_2[Ge(HCit)_2] \cdot 2H_2O$  and  $[CuCl(bipy)_2][Ge(HCit)_2] \cdot 8H_2O$ . *Chemistry Journal of Moldova*, 2016, vol. 11, no. 2, pp. 52-57.
- Zefirov N.S., Palyulin V.A., Dashevskaya E.E. Stereochemical studies. XXXIV. Quantitative description of ring puckering via torsional angles. The case of six-membered rings. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 1990, vol. 3, no. 3, pp. 147-158.