

УДК 541.49+546.814

**О. Е. Марцинко<sup>1</sup>, О. А. Чебаненко<sup>1</sup>, І. Й. Сейфулліна<sup>1</sup>, В. В. Дьяконенко<sup>2</sup>,  
С. В. Шишкіна<sup>2,3</sup>, Ю. Р. Кім<sup>1</sup>, М. І. Громова<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська 2,  
Одеса, 65082, Україна<sup>2</sup>Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України,  
пр. Науки 60, 61001, Харків, Україна<sup>3</sup>Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, пл. Свободи 4, 61072,  
Харків, Україна

### РІЗНОЛІГАНДНІ КОМПЛЕКСИ ГЕРМАНІЮ(IV) З МИГДАЛЬНОЮ, ГАЛОВОЮ КИСЛОТАМИ ТА ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИМИ АМІНАМИ

Розроблено оптимальні методики синтезу у водному розчині координаційних сполук германію(IV) з мигдальною ( $H_2Mand$ ), галовою ( $H_2Gal$ ) кислотами та 1,10-фенантроліном (phen), 2,2'-біпіридином (bipy). Показано, що утворюються моноядерні різнолігандні комплекси складу  $[Ge(Mand)_2(phen)] \cdot 2H_2O$  (1),  $[Ge(Mand)_2(bipy)] \cdot H_2O$  (2),  $[Ge(H_2Gal)_2(phen)]$  (3),  $[Ge(H_2Gal)_2(bipy)]$  (4). В результаті рентгеноструктурного аналізу встановлено, що 3 (CCDC 1862035; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) являє собою різнолігандний комплекс з викривленим октаедричним поліедром германію, що утворений чотирма атомами кисню двох молекул галової кислоти та двома атомами нітрогену 1,10-фенантроліну.

**Ключові слова:** германій, мигдальна кислота, галова кислота, координаційні сполуки, 1,10-фенантролін, 2,2'-біпіридин.

Протягом останніх років на кафедрі загальної хімії та полімерів ОНУ імені І.І. Мечникова активно вивчаються різнометальні та різнолігандні координаційні сполуки германію(IV) з аліфатичними гідроксикарбоновими кислотами (винною, яблучною, лимонною, ксиларовою) та гетероароматичними амінами (1,10-фенантроліном, 2,2'-біпіридином) [1-5].

Найменш вивченими є комплекси германію(IV) з карбоновими кислотами, що містять ароматичні фрагменти, а саме гідроксибензойною і гідроксизаміщеними фенілкарбоновими кислотами.

Гідроксибензойні кислоти досить широко розповсюджені в природі: дубильні речовини, лігнін, деякі глікозиди - це далеко не повний перелік природних речовин, побудованих на їх основі. Такі сполуки, як саліцилова, ванілінова, бузкова і галова кислоти виявлені практично у всіх покритонасінних рослин. Гідроксибензойні кислоти - антисептики, входять до складу паст, присипок і розчинів для лікування шкірних захворювань. Їх застосовують також як консерванти деяких харчових продуктів, напівпродуктів у синтезі барвників і фунгіцидів.

З огляду на те, що комплексоутворення германію(IV) з наведеними карбоновими кислотами, що містять ароматичні фрагменти, та гетероциклічними амінами не вивчалось, була сформульована мета роботи: розробити методики та одержати різнолігандні координаційні сполуки германію(IV) з мигдальною (гідроксифенілоцтовою), галовою (3,4,5-тригідроксибензойною) кислотами та 1,10-фенантроліном, 2,2'-біпіридином, визначити їх склад, будову та властивості.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В якості вихідних речовин для синтезу координаційних сполук використовували реактиви фірми Sigma-Aldrich:  $\text{GeO}_2$ , RS-мигдальна кислота ( $\text{H}_2\text{Mand}$ ), галова кислота ( $\text{H}_4\text{Gal}$ ), 1,10-фенантролін (phen) та 2,2'-біпіридин (bipy, Fluka).

**Синтез  $[\text{Ge}(\text{Mand})_2(\text{phen})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1),  $[\text{Ge}(\text{Mand})_2(\text{bipy})]\cdot \text{H}_2\text{O}$  (2).** На першому етапі синтезу отримували водний розчин комплексу Ge(IV) з мигдальною кислотою: наважки  $\text{GeO}_2$  (0.5 ммоль, 0.0523 г) і  $\text{H}_2\text{Mand}$  (1 ммоль, 0.152 г) вносили в 250 мл гарячої води. Суміш нагрівали (80-90°C) при постійному перемішуванні до повного розчинення реагентів, а потім прозорий розчин упарювали на водяній бані до об'єму 20 мл і охолоджували. На другому етапі до приготовленого розчину додали 10 мл 95%-го етанольного розчину, що містив 0.5 ммоль (0.09 г) phen (1) або 0.5 ммоль (0.078 г) bipy (2). Осади, що утворювались, відокремлювали на фільтрі Шотта, промивали водно-спиртовим розчином і висушували до постійної маси при кімнатній температурі. Вихід продуктів ~ 70% від теоретичного.

**Синтез  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Gal})(\text{phen})]$  (3),  $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Gal})(\text{bipy})]$  (4).** Суміш наважок  $\text{GeO}_2$  (1 ммоль, 0.1046 г),  $\text{H}_4\text{Gal}$  (2 ммоль, 0.376 г) і phen (1 ммоль, 0.18 г) або bipy (1 ммоль, 0.156 г) розчиняли в 500 мл води при нагріванні та упарювали до об'єму 20 мл. При охолодженні розчинів до кімнатної температури утворювались осади 3 і 4 жовтого кольору. Їх відокремлювали на фільтрі Шотта, промивали водою та сушили при кімнатній температурі. Далі проводили перекристалізацію отриманих сполук. В якості розчинника використовували диметилформамід, а в ролі висольюючого агенту – ацетонітрил. В результаті перекристалізації для комплексу 3 отримано придатні для рентгеноструктурного аналізу монокристали.

*Елементний аналіз.* Вміст германію визначали пірокатехіновим методом після попереднього розкладу комплексів кип'ятінням на протязі години в 20%-вому розчині нітратної кислоти [6], нітрогену – по Дюма [7].

Для  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8\text{Ge}$  (1) знайдено (%): Ge 13.02, N 4.99; розраховано (%): Ge 12.33, N 4.76;

для  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_7\text{Ge}$  (2) знайдено (%): Ge 14.00, N 5.25; розраховано (%): Ge 13.28, N 5.12;

для  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ge}$  (3) знайдено (%): Ge 12.75, N 4.70; розраховано (%): Ge 12.32, N 4.75;

для  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ge}$  (4) знайдено (%): Ge 13.00, N 4.85; розраховано (%): Ge 12.85, N 4.96.

*Термоаналітичні криві* (ДТА, ДТГ, ТГ) отримували на дериватографі Q-1500 Д системи Паулік-Паулік-Ердей. Швидкість нагрівання зразків - 10 град/хв., наважка зразку - 150 мг, еталон - прожарений оксид алюмінію, платиновий тигель, атмосфера статична повітряна, інтервал температур 20-1000°C.

*ІЧ спектри* поглинання (400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) комплексів і лігандів в вигляді таблеток з KBr записували на спектрофотометрі Frontier фірми Perkin Elmer.

*Рентгеноструктурний аналіз.* Кристали  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ge}$  (3) ( $M = 589,00$  г / моль) моноклінні, просторова група  $C2/c$ ,  $a = 29.684$  (4) Å,  $b = 10.047$  (2) Å,  $c = 10,941$  (2) Å,  $\beta = 96.35$  (2) °,  $V = 3243$  (1) Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu$  ( $\text{MoK}_\alpha$ ) = 0.993  $\text{mm}^{-1}$ ,  $D_{\text{обч}} = 1.206$  г/см<sup>3</sup>.

Параметри елементарної комірки й інтенсивності відбиттів виміряно на дифрактометрі «Xcalibur-3» ( $\text{MoK}_\alpha$  випромінювання, CCD-детектор, графітовий

монохроматор,  $\omega$ -сканування) при 293К. Виміряно 7959 відбиттів, з них 2813 незалежних ( $R_{\text{int}} = 0.170$ ), які було використано у всіх розрахунках. Остаточні показники  $R_1 = 0.097$  (для 1697 відбиттів з  $I > 2\sigma(I)$ ) та  $wR_2 = 0.276$  (для всіх даних).

Структуру розшифровано прямим методом в комплексі програм SHELXTL [8, 9]. Положення атомів водню виявлено з різницевого синтезу електронної густини й уточнено за моделлю «вершника» з  $U_{\text{ізо}} = nU_{\text{екв}}$  негідрогенового атому, який пов'язаний з даним гідрогеновим ( $n=1.5$  для гідроксильних груп і  $n=1.2$  для інших атомів водню). Структури уточнено по  $F^2$  повноматричним МНК в анізотропному наближенні для негідрогенових атомів. Координати атомів, а також повні таблиці з довжинами зв'язків та валентними кутами депоновано в Кембриджський банк структурних даних (CCDC 1862035; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В результаті елементного аналізу виявлено, що в комплексах реалізується мольне співвідношення германій : мигдальна (галова) кислота : 1,10-фенантролін (2,2-біпіридин) = 1:2:1.

Термогравіметричне дослідження координаційних сполук **1**, **2** показало, що комплекси є кристалогідратами. Терморозклад обох сполук є подібним: в температурному інтервалі 70-230 °С (для **1**) та 80-240 °С (для **2**) спостерігається ендотермічний ефект з максимумом при 100 °С та 90 °С, відповідно (рис. 1). Цей ефект супроводжується зменшенням маси на 3,3% для комплексу **1** та 6,1% для **2**, що відповідає одній та двом молекулам кристалізаційної води, відповідно.

Далі, при більш високій температурі 240-390 °С спостерігається екзоэффект з максимумом при 340 °С. На цьому етапі відбувається видалення молекули phen (для **1**) та віру (для **2**), що за розрахунками по кривій ТГ складає 28.8% та 30.5% для **1** і **2**.

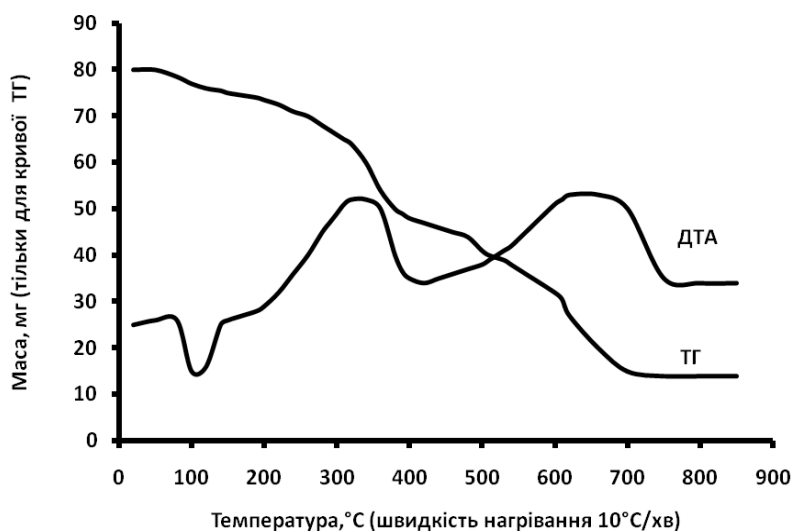


Рис. 1. Термогравіграма комплексу  $[\text{Ge}(\text{Mand})_2(\text{phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**)

Відмінністю терморозкладу комплексів з галовою кислотою **3** і **4** є відсутність низькотемпературних ендоефектів (табл. 1). Для комплексу **3** відзначено два послідовних екзоэффекти в інтервалі 260-520 °С, а для **4** – один екзоэффект при 340-520 °С, в результаті яких видаляються молекули phen та bipy (табл. 1).

На термогравіграмах **1-4** присутній один високотемпературний екзоэффект (600-700°С), при якому відбувається окисна термодеструкція сполук. На підставі розрахунку убутку маси по термогравіметричній кривій при 800 °С встановлено, що кінцевим продуктом терморозкладу **1-4** є діоксид германію.

Таблиця 1

Результати дослідження термічної стійкості комплексів **3, 4**

№	Характер та температурі інтервали процесів				
	Термодеструкція			Залишок (800°С)	
	$t_{\max}$ (ДТА), °С	$\Delta m$ (ТГ), %	процес	$m$ (ТГ), %	$m$ (P**), %
3	260-400 (310↑*) 400-520 (450↑)	30.50	- phen	17.75	17.76
	520-750 (650↑)				
4	340-520 (480↑) 520-700 (660↑)	27.60 53.90	- bipy	18.50	18.51

\*↑ – екзотермічний ефект, \*\*P – розраховане значення.

При аналізі ІЧ-спектрів відзначено, що в спектрі мигдальної кислоти валентним коливанням карбоксильної групи відповідає інтенсивна смуга поглинання при 1716  $\text{cm}^{-1}$ , коливанням ароматичного кільця – 1587  $\text{cm}^{-1}$ , валентним коливанням С-О зв'язку – 1453  $\text{cm}^{-1}$ , а слабким деформаційним коливанням С-ОН зв'язків – 1497  $\text{cm}^{-1}$ .

Про зв'язок карбоксильної групи кислоти з германієм в комплексах **1, 2** свідчить зникнення смуги  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1716 \text{ cm}^{-1}$  та поява смуги  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1702 \text{ cm}^{-1}$  та  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1433 \text{ cm}^{-1}$  для **1** (рис. 2а),  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1701 \text{ cm}^{-1}$  та  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1451 \text{ cm}^{-1}$  для **2** (рис. 2б), а також  $\nu(\text{C}-\text{O})$  алкоголятного типу при  $\sim 1065 \text{ cm}^{-1}$  [10, 11]. Наведені факти свідчать про зв'язування карбоксильної та гідроксильної груп ліганду з германієм, що підтверджується наявністю в ІЧ-спектрах синтезованих сполук смуг валентних коливань зв'язку Ge-O = 696  $\text{cm}^{-1}$  для **1** та 702  $\text{cm}^{-1}$  для **2**. Про наявність в молекулах сполук **1, 2** кристалізаційної води вказує інтенсивна широка смуга в їх ІЧ-спектрах при 3420 (**1**) і 3400 (**2**)  $\text{cm}^{-1}$ , відповідальна за валентні коливання молекул  $\text{H}_2\text{O}$  і груп OH.

В спектрі галової кислоти відмічені смуги валентних коливань OH-групи в області 3496-3285  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1703 \text{ cm}^{-1}$ , смуга 1646  $\text{cm}^{-1}$ , характерна для ароматичних кислот Ar-COOH з водневими зв'язками, смуги валентних коливань C=C ароматичного кільця, спряженого з фенілом (1617, 1542  $\text{cm}^{-1}$  – пульсаційні коливання скелету), а також деформаційних коливань  $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$  при 1386, 1338 і 1276  $\text{cm}^{-1}$ .

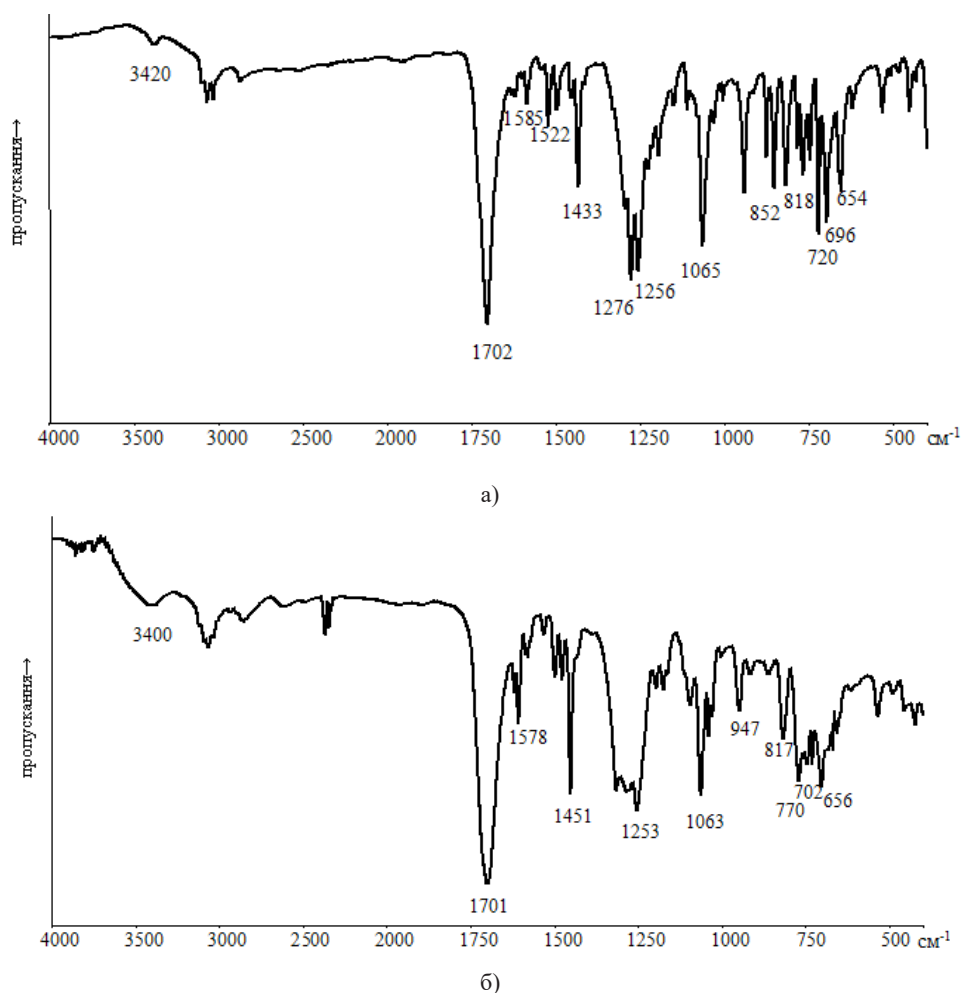


Рис. 2. ІЧ-спектр комплексу 1 (а) та 2 (б)

В результаті аналізу ІЧ-спектрів комплексів **3** та **4** відзначена їх аналогія. Існування в молекулі комплексів зв'язаних груп ОН однозначно визначається присутністю в їх ІЧ-спектрах широкої смуги при 3060 см<sup>-1</sup>, а також смуги валентних коливань зв'язку Ge-O при 718 (для **3**) та 728 см<sup>-1</sup> (для **4**). Координація феноксільних атомів оксигену супроводжується також низькочастотним зсувом смуги деформаційних коливань C<sub>фен</sub>-O-H з 1276 см<sup>-1</sup> в галовій кислоті до 1221 і 1228 см<sup>-1</sup>, відповідно, в комплексах **3**, **4** [12, 13]. Карбоксильні групи кислоти є вільними, вони, ймовірно, включені в систему водневих зв'язків, про що свідчить невеликий зсув ν(C=O) з 1703 до 1693 см<sup>-1</sup>.

Відомо, що для ароматичних молекул характерні: C-C скелетні валентні коливання 1300-1600 см<sup>-1</sup>, C-H площинні деформаційні 1000-1500 см<sup>-1</sup>, C-H неплщин-

ні деформаційні 700-1200  $\text{cm}^{-1}$ , C-C площинні скелетні деформаційні <700  $\text{cm}^{-1}$  [14]. Наявність даних смуг в ІЧ-спектрах нових комплексів **1-4** підтверджує присутність в їх складі 1,10-фенантроліну та 2,2'-біпіридину. На координацію цих молекул до германію вказує поява в ІЧ-спектрах синтезованих сполук смуг валентних коливань зв'язку Ge-N = 654 (**1**), 656 (**2**) при 644 (**3**) та 655  $\text{cm}^{-1}$  (**4**).

За даними рентгеноструктурного аналізу встановлено, що комплекс **3** в кристалі знаходиться в спеціальному положенні відносно осі симетрії 2-го порядку. Координаційний поліедр атому Ge – викривлений октаедр, утворений за рахунок чотирьох атомів кисню галової кислоти та двох атомів нітрогену молекули фенантроліну (рис. 3).

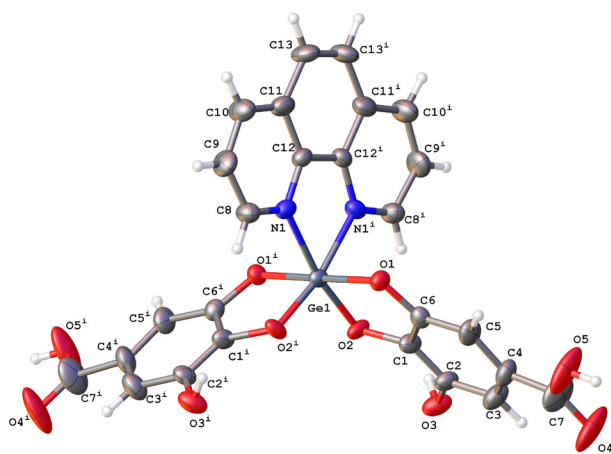


Рис. 3. Молекулярна структура сполуки **3**

Довжини зв'язків Ge-O знаходяться в інтервалі 1.849(6)÷1.879(4) Å та є дещо коротшими, ніж довжина зв'язку Ge-N1 2.066(7) Å. Валентні кути O-Ge-O, O-Ge-N та N-Ge-N знаходяться в інтервалі 78.2(4)÷91.9(2) ° (табл. 2).

Таблиця 2

Вибрані довжини зв'язків (Å) і валентні кути (°) для комплексу **3** (1-x,+y,1/2-z)

Зв'язок	Довжина, Å	Кут	Значення, °
Ge1-O1 <sup>1</sup>	1.879(4)	O1-Ge1-N1	88.6(2)
Ge1-O1	1.879(4)	O1 <sup>1</sup> -Ge1-N1	90.9(2)
Ge1-O2 <sup>1</sup>	1.850(6)	O2 <sup>1</sup> -Ge1-O1	91.8(2)
Ge1-O2	1.849(6)	O2-Ge1-O1 <sup>1</sup>	91.9(2)
Ge1-N1	2.066(7)	O2-Ge1-O1	88.6(2)
		O2-Ge1-N1 <sup>1</sup>	90.9(3)
		N1-Ge1-N1 <sup>1</sup>	78.2(4)

В кристалі комплексу **3** молекули пов'язані між собою за рахунок міжмолекулярних водневих зв'язків  $O3-H3...O1'$  ( $x,1-y,-1/2+z$ ) (відстань  $O...H$  1.94 Å, кут  $O-H...O$  171.8°),  $O5-H5A...O4'$  ( $3/2+x,1/2-y,1-z$ ) (відстань  $O...H$  1.82 Å, кут  $O-H...O$  171.8°), в результаті чого утворюється тривимірна сітка. Варто відзначити, що в кристалі між молекулами вздовж кристалографічної осі  $c$  утворюються порожнини об'ємом 1084.76 Å<sup>3</sup>, що складає 33% від розмірів елементарної комірки (рис. 4).

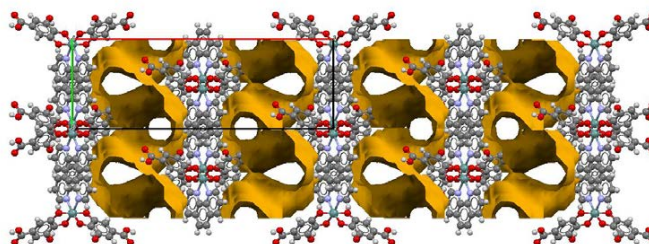


Рис. 4. Порожнини в кристалах **3** (вид уздовж кристалографічної осі  $c$ )

Таким чином, на підставі сукупності результатів елементного аналізу, термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії та PCA, з урахуванням характерного для Ge(IV) координаційного числа 6 для синтезованих комплексів запропоновані схеми будови (рис. 5).

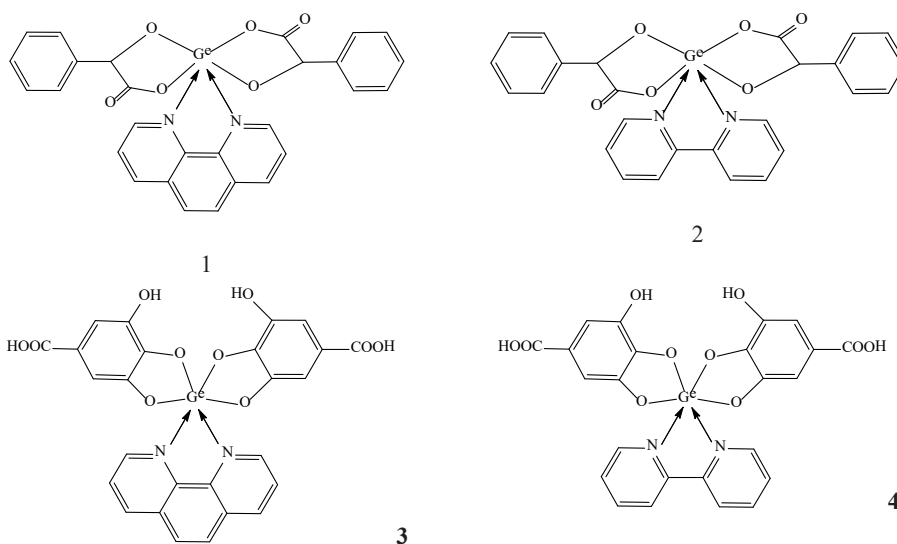


Рис. 5. Схеми будови комплексів **1-4** (без урахування молекул кристалізаційної води)

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Pirozhok O., Dyakonenko V., Shishkina S.* Synthesis and structural characteristics of bis(citrate)germanates(IV) (Hbipy)<sub>2</sub>[Ge(HCit)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O and [CuCl(bipy)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Ge(HCit)<sub>2</sub>]·8H<sub>2</sub>O // Chem. J. Moldova. – 2016. – Vol. 11, N 2. – P. 52-57. [http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11\(2\).11](http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11(2).11)
2. *Марцінко Е.Э., Сейфуллина И.И., Чебаненко Е.А., Дьяконенко В.В., Шишкина С.В., Афанасенко Э.В.* Синтез, молекулярная и кристаллическая структура комплекса на основе тартратогерманатного(IV) аниона и катиона трисбипиридинжелеза(II) // Вісник ОНУ. Хімія. – 2018. – Т. 23, № 1. – С. 6-15. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1\(65\).124544](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1(65).124544)
3. *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)<sub>2</sub>[Ge(HCit)<sub>2</sub>]·3H<sub>2</sub>O, [CuCl(phen)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Ge(HCit)<sub>2</sub>]·6H<sub>2</sub>O, where H<sub>4</sub>Cit is citric acid, phen is 1,10-phenanthroline // J. Struct. Chem. – 2017. – Vol. 58, N 3. – P. 532-538. <http://dx.doi.org/10.1134/S0022476617030143>
4. *Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Pirozhok O.V., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V.* Synthesis, Thermal Stability, and Structure of Dis(citrato)germanates: [Co(Phen)<sub>3</sub>][Ge(HCit)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O, [Fe(Phen)<sub>3</sub>][Ge(HCit)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O (H<sub>4</sub>Cit = Citric Acid, Phen = 1,10-Phenanthroline) // Rus. J. Coord. Chem. – 2017. – Vol. 43, N 8. – P. 505-511. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070328417080061>
5. *Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Afnasenko 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, N 2. – P. 52-57. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.369>
6. *Назаренко В. А.* Аналитическая химия германия. – Москва: Наука, 1973. – 262 с.
7. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. – Москва: Химия, 1975. – 224 с.
8. *Sheldrick G.M.* Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Cryst. C. – 2015. – Vol. 71. – P. 3-8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
9. *Sheldrick G.M.* SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // Acta Cryst. A. – 2015. – Vol. 71. – P. 3-8. <http://dx.doi.org/10.1107/S2053273314026370>
10. *Григорьев А.И.* Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – М.: Наука, 1977. – 85 с.
11. *Сейфуллина И.И., Марцінко Е.Э.* Координационные соединения германия(IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот. Одесса: ОНУ, 2015. – 148 с.
12. *Krishnan K., Plane R.A.* Raman and infrared spectra of *o*-phenanthroline and its complexes with Zn(II) and Hg(II) // Spectrochimica Acta. – 1969. – Vol. 25A. – P. 831.
13. *Гусев А.Н., Топилова З.М., Мешкова С.Б. и др.* Синтез и люминесцентные свойства комплексов цинка с азотетинновыми производными 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазолов // Укр. хим. журн. – 2011. – Т. 77, № 9. – С. 7-10.
14. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. – М: Изд. МГУ, 2012. – 54 с.

Стаття надійшла до редакції 28.07.2018



**Е. Э. Марцинко<sup>1</sup>, Е. А. Чебаненко<sup>1</sup>, І. І. Сейфулліна<sup>1</sup>, В. В. Дьяконенко<sup>2</sup>,  
С. В. Шишкіна<sup>2,3</sup>, Ю. Р. Ким<sup>1</sup>, М. І. Громова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, ул. Дворянская 2,  
Одесса, 65082, Украина

<sup>2</sup>Научно-технологический комплекс «Институт монокристаллов» Национальной  
академии наук, пр. Науки 60, 61001, Харьков, Украина

<sup>3</sup>Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы 4, 61072,  
Харьков, Украина

## **РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГЕРМАНИЯ(IV) С МИНДАЛЬНОЙ, ГАЛЛОВОЙ КИСЛОТАМИ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧНЫМИ АМИНАМИ**

Разработаны оптимальные методики синтеза в водном растворе координационных соединений германия(IV) с миндальной (H<sub>2</sub>Mand), галловой (H<sub>4</sub>Gal) кислотами и 1,10-фенантролином (phen), 2,2'-бипиридином (bipy). Показано, что образуются моноядерные разнолигандные комплексы состава [Ge(Mand)<sub>2</sub>(phen)]·2H<sub>2</sub>O (**1**), [Ge(Mand)<sub>2</sub>(bipy)]·H<sub>2</sub>O (**2**), [Ge(H<sub>2</sub>Gal)<sub>2</sub>(phen)] (**3**), [Ge(H<sub>2</sub>Gal)<sub>2</sub>(bipy)] (**4**). В результате рентгеноструктурного анализа установлено, что **3** (CCDC 1862035; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) представляет собой разнолигандный комплекс с искаженным октаэдрическим полиэдром германия, образованным четырьмя атомами кислорода двух молекул галловой кислоты и двумя атомами азота 1,10-фенантролина.

**Ключевые слова:** германий, миндальная кислота, галловая кислота, координационные соединения, 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридин.

**Е. Е. Martsinko<sup>1</sup>, Е. А. Chebanenko<sup>1</sup>, І. І. Seifullina<sup>1</sup>, V. V. Dyakonenko<sup>2</sup>,  
S. V. Shishkina<sup>2,3</sup>, J. R. Kim<sup>1</sup>, M. I. Gromova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Odessa Mechnikov National University, Department of General Chemistry and Polymers,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

<sup>2</sup>SSI "Institute for Single Crystals", National Academy of Sciences of Ukraine, Nauki Ave  
60, Kharkov, 61001, Ukraine

<sup>3</sup>V.N. Karazin Kharkov National University, 4 Svobody sq., Kharkov 61077, Ukraine

## **DIFFERENT-LIGAND COMPLEXES OF GERMANIUM(IV) WITH MANDELIC, GALLIC ACIDS AND HETEROCYCLIC AMINES**

Optimal synthesis methods of germanium(IV) coordination compounds with mandelic (H<sub>2</sub>Mand), gallic (H<sub>4</sub>Gal) acids and 1,10-phenantroline (phen), 2,2'-bipyridine (bipy) in water solution were developed. Their composition was established. Thermogravimetric analysis of coordination compounds with mandelic acid **1**, **2** showed that complexes are crystallohydrates. Thermal destruction of both compounds is similar: the endothermic effect with the maximum at 100 °C and 90 °C is observed in the temperature range 70-230 °C (for **1**) and 80-240 °C (for **2**) respectively. This effect is followed by the weight loss about 3,3% for **1** and 6,1% for **2**, which corresponds to one and two water molecules. The difference in thermal destruction of **3** and **4** (with gallic acid) is absence of low-temperature endo-thermic effects. Two consequent exothermic effects in the interval 260-520 °C are observed for **3** (for **4** - one exothermic effect at 340-520 °C), during which phen and bipy molecules were eliminated. During the X-Ray analytics there was established that **3** (CCDC 1862035; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) is different-ligand complex with distorted octahedral polyhedron, which is formed with four oxygen atoms of two molecules of gallic acid and two nitrogen atoms of 1,10-phenantroline.

In the crystal **3** molecules are bonded between each other through hydrogen bonds and form three-dimensional net. In crystal *c* emptiness between molecules with the volume 1084.76 Å<sup>3</sup> (which is 33% from the total unit cell volume) is formed along the crystallographic axis. In this article it is shown that mononuclear different-ligand complexes with octahedral coordination polyhedron of germanium [Ge(Mand)<sub>2</sub>(phen)]·2H<sub>2</sub>O (**1**), [Ge(Mand)<sub>2</sub>(bipy)]·H<sub>2</sub>O (**2**), [Ge(H<sub>2</sub>Gal)<sub>2</sub>(phen)] (**3**), [Ge(H<sub>2</sub>Gal)<sub>2</sub>(bipy)] (**4**) were formed. Their structures were suggested.

**Keywords:** germanium, mandelic acid, gallic acid, coordination compounds, 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridine.

## REFERENCES

1. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Pirozhok O., Dyakonenko V., Shishkina S. *Synthesis and structural characteristics of bis(citrate)germanates(IV) (Hbipy)<sub>2</sub>[Ge(HCit)<sub>2</sub>]-2H<sub>2</sub>O and [CuCl(bipy)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[Ge(HCit)<sub>2</sub>]-8H<sub>2</sub>O*. Chem. J. Moldova., 2016, vol. 11, no 2, pp. 52-57. [http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11\(2\).11](http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11(2).11)
2. Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V., Afanasenko E.V. *Synthesis, Molecular and Crystalline Structure of the Tartratogermanate(IV) Anion- and Trisbipyridineiron Cation(II)-Based Complex*. Visn. Odes. Nac. Univ., Him., 2018, vol. 23, no 1, pp. 6-15. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1\(65\).124544](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2018.1(65).124544)
3. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Pirozhok O.V., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. *structure of bis(citrate)germanates with different types of cations: (hphen)<sub>2</sub>[ge(hcit)<sub>2</sub>·3h<sub>2</sub>o], [cucl(phen)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[ge(hcit)<sub>2</sub>·6h<sub>2</sub>o], where h<sub>2</sub>cit is citric acid, phen is 1,10-phenanthroline*. J. Struct. Chem., 2017, vol. 58, no 3, pp. 532-538. <http://dx.doi.org/10.1134/s0022476617030143>
4. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Pirozhok O.V., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. *Synthesis, Thermal Stability, and Structure of Dis(citrate)germanates: [Co(Phen)<sub>3</sub>][Ge(HCit)<sub>2</sub>]-2H<sub>2</sub>O, [Fe(Phen)<sub>3</sub>][Ge(HCit)<sub>2</sub>]-4H<sub>2</sub>O (H<sub>2</sub>Cit = Citric Acid, Phen = 1,10-Phenanthroline)*. Rus. J. Coord. Chem., 2017, vol. 43, no 8, pp. 505-511. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070328417080061>
5. 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. 52-57. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.369>
6. Nazarenko V. A. *Analiticheskaya himiya germaniya*. Moskva, Nauka, 1973, 262 p. (in Russian)
7. Klimova V.A. *Osnovnyie mikrometody analiza organicheskikh soedineniy*. Moskva, Himiya, 1975, 224 p. (in Russian)
8. Sheldrick G.M. *Crystal structure refinement with SHELXL*. Acta Cryst. C., 2015, vol. 71, pp. 3-8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
9. Sheldrick G.M. *SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination*. Acta Cryst. A., 2015, vol. 71, pp. 3-8. <http://dx.doi.org/10.1107/S2053273314026370>
10. Grigor'ev A.I. *Vvedenie v kolebatel'nyu spektroskopiju neorganicheskikh soedinenij*. Moscow, Nauka, 1977, 85 p. (in Russian)
11. Seifullina I.I., Martsinko E.E. *Koordinatsionnyie soedineniya germaniya(IV) s anionami limonnoy, vinnoy i ksilarovoy kislot*. Odessa, ONU, 2015, 148 p. (in Russian)
12. Krishnan K., Plane R.A. *Raman and infrared spectra of o-phenanthroline and its complexes with Zn(II) and Hg(II)*. Spectrochimica Acta, 1969, vol. 25A, pp. 831.
13. Gusev A.N., Topilova Z.M., Meshkova S.B. i dr. *Sintez i lyuminescentnyie 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.
14. Tarasevich B.N. *IK spektryi osnovnyih klassov organicheskikh soedineniy*. Moscow, MGU, 2012, 54 p. (in Russian)