

УДК 541.49+546.814

**О. В. Бучко¹, Е. Э. Марцинко¹, Е. А. Чебаненко¹, В. В. Дьяконенко²,
И. И. Сейфуллина¹, С. В. Шишкина^{2,3}**¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина²Научно-технологический комплекс «Институт монокристаллов»

Национальной академии наук, пр. Науки 60, 61001, Харьков, Украина

³Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы 4,
61072, Харьков, Украина**ТРИС(ФЕНАНТРОЛИН)ЖЕЛЕЗО(II) БИС(ЦИТРАТО)-
СТАННАТ(IV): СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ
И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА**

Разработана методика синтеза и получен новый комплекс $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**I**), где phen – 1,10-фенантролин, H_4Cit – лимонная кислота. Соединение охарактеризовано методами элементного анализа и ИК-спектроскопии. В результате рентгеноструктурного анализа установлено, что **I** представляет собой координационное соединение катион-анионного типа, в котором анионом является $[\text{Sn}(\text{HCit})_2]^{2-}$, а катионом – $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$. В кристалле соединение $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образует слои, параллельные кристаллографической плоскости *bc*.

Ключевые слова: олово, сульфат железа(II), лимонная кислота, 1,10-фенантролин, координационные соединения, кристаллическая структура.

Благодаря своим бактерицидным и антиоксидантным свойствам, лимонная кислота способствует ускоренному обновлению клеток кожи, а также улучшает ее эластичность. При приеме внутрь в небольших дозах (например, при употреблении цитрусовых) лимонная кислота активирует цикл Кребса, что способствует ускорению метаболизма [1]. Особый интерес представляют координационные соединения на ее основе.

В ходе систематических исследований нами был синтезирован ряд разнометалльных бис(цитрато)германатов(IV) $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}$, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) и бис(цитрато)станнат(IV) $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+}) [2], которые обладают различной фармакологической активностью, в том числе противовирусной и антистафилоковой [3].

Следует отметить, что в соответствии с исследованиями последних лет соединения моно-, ди- и триметиллолова(IV) с карбоксилсодержащими лигандами проявляют антиканцерогенную активность по отношению к опухолевым клеткам и другие виды биоактивности [4, 5]. Поэтому синтез и изучение комплексов олова(IV) различного типа на основе лимонной кислоты является перспективным направлением координационной химии в связи с возможностью создания на их основе новых лекарственных средств.

Модификация комплексов введением в их молекулы 1,10-фенантролина позволила получить разнометалльно-разнолигандные координационные соединения германия(IV) $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [6], $[\text{M}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Fe^{2+} , Ni^{2+}) [7, 8], $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]_2[\text{Ge}(\text{Cit})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$,

Mn²⁺) [9]. С оловом получено только соединение состава [Ni(phen)₃][Sn(HCit)₂] \cdot 3H₂O [9].

Цель настоящей работы – получение комплекса олова(IV) и железа(II) с лимонной кислотой и 1,10-фенантролином, определение его состава, молекулярной и кристаллической структуры.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных веществ для синтеза соединения были использованы следующие реактивы фирмы Sigma-Aldrich: SnCl₄ \cdot 5H₂O, FeSO₄ \cdot 7H₂O, лимонной кислоты моногидрат (H₄Cit) и 1,10-фенантролин (phen).

Синтез I. Навески SnCl₄ \cdot 5H₂O (7.02 г) и H₄Cit (8.4 г) растворяли при кипячении в 100 мл воды и упаривали при температуре 50° С до объема 50 мл. Затем к полученному раствору прибавляли 10 мл 95%-го этанольного раствора, содержащего 5.56 г FeSO₄ \cdot 7H₂O и 10.8 г phen. Через сутки из данного раствора выпал кристаллический осадок красного цвета, из которого были отобраны монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Выход 65%.

Элементный анализ. Содержание углерода, водорода и азота определяли с помощью полуавтоматического C,N,H-анализатора, олова и железа – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2000 DV фирмы Perkin–Elmer.

Для C₄₈H₃₈FeN₆O₁₆Sn (I) вычислено (%): C 51.02; H 3.37; Fe 4.96; Sn 10.54; N 7.44; найдено (%): C 50.89; H 3.30; Fe 5.00; Sn 10.19; N 7.32.

ИК спектры поглощения (400–4000 см⁻¹) лиганда и комплексов записывали на спектрофотометре Frontier фирмы Perkin Elmer.

ИК-спектр I (ν, см⁻¹): 3431 ν(OH), 1708 ν(C=O), 1668 ν_{as}(COO⁻), 1589, 1520 ν(C–C_{Ar}), 1429 ν_s(COO⁻), 1356 ν(C–N), 1083 ν(C–O), 1137, 935, 875 δ(CH), 493 ν(Sn–O).

Рентгеноструктурный анализ. Кристаллы соединения [Fe(phen)₃][Sn(HCit)₂] \cdot 2H₂O (I) (M = 1129.38 г/моль) моноклинные, пространственная группа P2/c, a = 22.799(3) Å, b = 11.3040(11) Å, c = 18.5818(19) Å, β = 94.733(10)°, V = 4772.5(9) Å³, Z = 4, T = 293(2) K, μ(MoKα) = 0.906 мм⁻¹, D_{выч} = 1.572 г/см³. Измерено 36749 отражений, 9369 независимых (R_{int} = 0.211). Окончательные значения R₁ = 0.1125 (для 4461 отражений с интенсивностью I > 2σ(I)) и wR₂ = 0.2464 (для всех отражений), S = 1.047.

Параметры элементарных ячеек и интенсивности отражений для структуры I измерены на дифрактометре «Xcalibur-3» (MoK_α излучение (λ = 0.71073), CCD-детектор, графитовый монохроматор, ω-сканирование).

Структура расшифрована 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_{изо} = nU_{эkv} неводородного атома, связанного с данным водородным (n=1.5 для молекул воды и n=1.2 для остальных атомов водорода). Структуры уточнены по F² полнома-тричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Координаты атомов, а также полные таблицы длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджский банк структурных данных (e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) (CCDC 1957540).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании данных элементного анализа в комплексе **I** реализуется мольное соотношение Sn : цитрат : Fe : phen = 1:2:1:3.

При анализе ИК-спектра **I** отнесение полос поглощения проводили в соответствии с данными, полученными для других комплексов германия и олова с лимонной кислотой [2, 3, 6-9], а также с литературными данными для карбоксилатных комплексов различных металлов [12].

О наличии вакантной карбоксильной группы –COOH в молекуле **I** свидетельствует имеющаяся в его ИК-спектре полоса $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1708 \text{ см}^{-1}$. По сравнению с ИК-спектром лимонной кислоты, в спектре **I** отмечено появление полос карбоксилатных групп $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ и $\nu(\text{C}-\text{O})$ алкоолятного типа в области 1083 см^{-1} , а также валентных колебаний связи Sn–O.

Наличие в спектре полос, характерных для ароматических молекул [13] в диапазоне $1300\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$ (скелетные валентные колебания связи C–C ароматического кольца), $1000\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ и $700\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ (плоскостные и неплоскостные деформационные колебания связи C–H) подтверждает присутствие 1,10-фенантролина в составе комплекса **I**.

По данным РСА **I** представляет собой комплексное соединение катион-анионного типа $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в котором в качестве аниона выступает $[\text{Sn}(\text{HCit})_2]^{2-}$, а катиона – $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$. Катионы в структуре находятся в частном положении на оси симметрии 2 порядка. В кристалле комплекс **I** существует в виде кристаллогидрата состава 1:2.

Строение комплексного аниона $[\text{Sn}(\text{HCit})_2]^{2-}$ аналогично описанному ранее как для бис(цитрато)станнатов, так и для бис(цитрато)германатов [2, 3, 6-9]. Координационный полиэдр олова(IV) представляет собой искаженный октаэдр, образованный тремя парами атомов кислорода двух тридендантно-хелатных лигандов HCit^{3-} . В свою очередь, эти атомы кислорода можно разделить на 3 типа: гидроксильные (атомы O3 и O10), α -карбоксилатные (атомы O1 и O8) и β -карбоксилатные (атомы O4 и O11) (рис. 1).

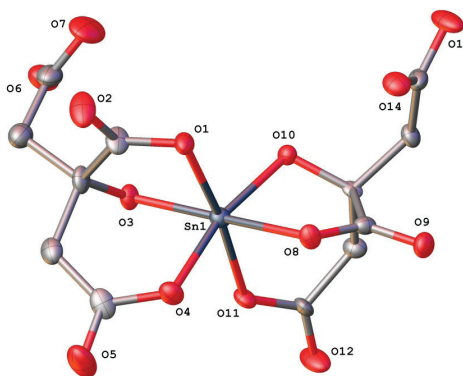


Рис. 1. Молекулярная структура аниона $[\text{Sn}(\text{HCit})_2]^{2-}$ в **I**

Fig. 1. Molecular structure of the $[\text{Sn}(\text{HCit})_2]^{2-}$ anion in **I**

Как уже отмечалось ранее в [2, 8], длины связей Sn-O для всех трех типов кислорода неэквивалентны: длины связей Sn-O для гидроксильных атомов кислорода заметно короче, чем для карбоксилатных (табл. 1). Значения длин связей Sn-O в координационном полиэдре изменяются в интервале $1.966(7) \div 2.073(8) \text{ \AA}$, а валентных углов O-Sn-O $80.8(3) \div 98.2(3)^\circ$.

В катионах атомы Fe координируют три молекулы 1,10-фенантролина. В одном из катионов наблюдается разупорядочение одной молекулы phen по двум положениям с одинаковой заселенностью. Для упрощения дальнейшей интерпретации результатов мы разделили катионы на 2 типа – катион типа А (без разупорядочения молекул phen, рис. 2а) и типа Б (с разупорядочением молекул phen, рис. 2б). Координационный полиэдр атома Fe в катионах обоих типов представляет собой искаженный октаэдр. Значения длин связей Fe-N изменяются в пределах $1.970(2) \div 1.987(6) \text{ \AA}$, а валентных углов N-Fe-N варьируется в пределах $81.8(4) \div 94.8(3)$ (табл. 1).

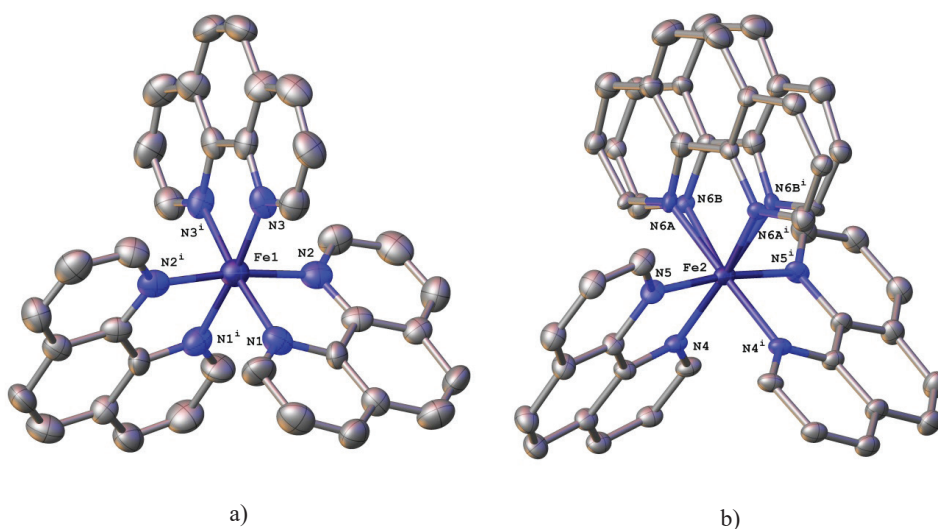


Рис. 2. Молекулярная структура катионов типа А (а) и типа Б (б)

Fig. 2. Molecular structure of cations of type A(a) and Б (b)

Кристаллическое строение соединения $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) подобно ранее описанному в [8]. В кристалле анионы, катионы, а также молекулы воды образуют чередующиеся слои, параллельные кристаллографической плоскости *bc* (рис. 3). Слои можно разделить на три типа: 1) слои, содержащие только анионы и молекулы воды, связанные межмолекулярными водородными связями (табл. 2); 2) слои, содержащие катионы типа А; 3) слои, содержащие разупорядоченные катионы типа Б.

Таблица 1
Некоторые длины связей (Å) и валентные углы (град) в структуре I
(операции симметрии: (i) $-x, y, -z+1/2$; (ii) $-x+1, y, -z+1/2$)

Table 1

Selected bond lengths (Å) and bond angles (deg) in structure I
(symmetry operations: (i) $-x, y, -z+1/2$; (ii) $-x+1, y, -z+1/2$)

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Sn1–O8	2.073 (7)	Fe2–N4 ⁱ	1.987 (11)
Sn1–O3	1.966 (7)	Fe2–N4	1.987 (6)
Sn1–O11	2.073 (8)	Fe2–N5 ⁱ	1.987 (6)
Sn1–O10	2.005 (6)	Fe2–N5	1.987 (6)
Sn1–O1	2.071 (8)	Fe2–N6B	1.971 (2)
Sn1–O4	2.066 (8)	Fe2–N6B ⁱ	1.971 (2)
Fe1–N1	1.979 (9)	Fe2–N6A	1.970 (2)
Fe1–N3	1.968 (8)	Fe2–N6A ⁱ	1.970 (2)
Fe1–N2	1.976 (8)		
Угол	$\omega, \text{град}$	Угол	$\omega, \text{град}$
O8–Sn1–O11	91.2 (3)	N3–Fe1–N2 ⁱⁱ	93.0 (3)
O3–Sn1–O11	93.8 (3)	N3 ⁱⁱ –Fe1–N2	93.0 (3)
O3–Sn1–O10	103.1 (3)	N3 ⁱⁱ –Fe1–N2 ⁱⁱ	92.8 (3)
O3–Sn1–O1	82.7 (3)	N2–Fe1–N1	81.8 (4)
O3–Sn1–O4	89.5 (3)	N4–Fe2–N4 ⁱ	88.3 (6)
O10–Sn1–O8	80.8 (3)	N4 ⁱ –Fe2–N5	93.1 (6)
O10–Sn1–O11	88.2 (3)	N4–Fe2–N5	81.4 (3)
O10–Sn1–O1	98.2 (3)	N4 ⁱ –Fe2–N5 ⁱ	81.4 (6)
O1–Sn1–O8	92.1 (3)	N4–Fe2–N5 ⁱ	93.1 (3)
O4–Sn1–O8	87.0 (3)	N6B–Fe2–N4	92.6 (5)
O4–Sn1–O11	87.4 (3)	N6B ⁱ –Fe2–N5	85.9 (5)
O4–Sn1–O1	86.8 (3)	N6B–Fe2–N5	99.5 (5)
N3–Fe1–N1	94.8 (3)	N6A ⁱ –Fe2–N4 ⁱ	95.4 (7)
N3 ⁱⁱ –Fe1–N1 ⁱⁱ	94.8 (3)	N6A–Fe2–N4	95.4 (5)
N3–Fe1–N3 ⁱⁱ	82.7 (5)	N6A–Fe2–N5	84.3 (5)
N3–Fe1–N2	92.8 (3)	N6A–Fe2–N5 ⁱ	101.5 (5)
N6A–Fe2–N6B ⁱ	83.0 (5)		

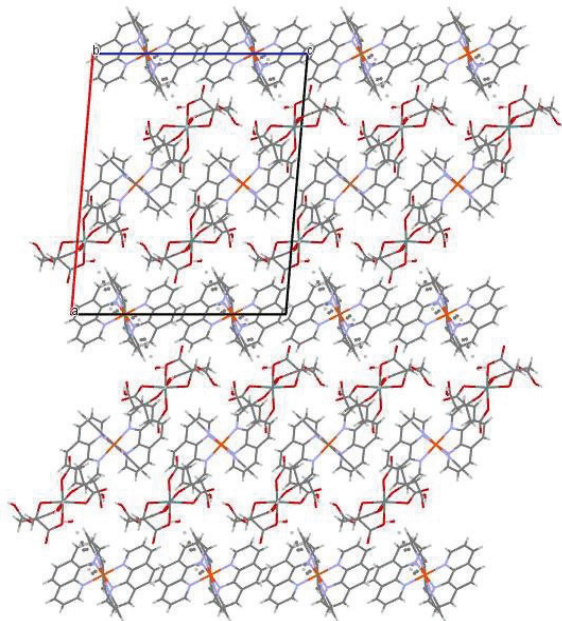


Рис. 3. Кристаллическая упаковка $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I), вид вдоль кристаллографической оси b

Fig. 3. The crystal packing of $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I). view along the b crystallographic axis

Таблица 2
Геометрические характеристики водородных связей в структуре I
(операция симметрии (i) $x, -y+2, z+1/2$)

Table 2
The hydrogen bonds geometrical characteristics for structure I
(symmetry operation (i) $x, -y+2, z+1/2$)

$D-H \cdots A$	$H \cdots A / \text{Å}$	$D \cdots A / \text{Å}$	$D-H \cdots A / \text{град.}$
$\text{O6-H6} \cdots \text{O9}^i$ 1.86		2.627 (13)	150
$\text{O15-H15A} \cdots \text{O16}$	2.07	2.849 (14)	152
$\text{O16-H16A} \cdots \text{O10}$	2.05	2.805 (12)	147

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koenigsberger L., Koenigsberger E., May P.M., Hefter G.T. Complexation of iron(III) and iron(II) by citrate. Implications for iron speciation in blood plasma // *J. Inorg. Biochem.* – 2000. – Vol. 78, N 3. – P. 175-184. [https://doi.org/10.1016/s0162-0134\(99\)00222-6](https://doi.org/10.1016/s0162-0134(99)00222-6)
2. 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 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$) and $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$) // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2013. – Vol. 58, N 5. – P. 515-522. <https://doi.org/10.1134/S003602361305015X>
3. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э. Координационные соединения германия(IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот. Одесса: ОНУ, 2015. – 148 с.
4. Pellerito L., Nagy L. Organotin(IV)^{nt} complexes formed with biologically active ligands: equilibrium and structural studies, and some biological aspects // *Coord. Chem. Rev.* – 2002. – Vol. 224, N 1-2. – P. 111-150. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00399-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00399-X)
5. Zhang Y.Y., Zhang R.F., Zhang S.L., Cheng S., Li Q.L., Ma C.L. Syntheses, structures and anti-tumor activity of four new organotin(IV) carboxylates based on 2-thienylselenoacetic acid // *Dalton Trans.* – 2016. – Vol. 45, N 20. – P. 8412-8421. <https://doi.org/10.1039/c6dt00532b>
6. 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: $[\text{Co}(\text{Phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Fe}(\text{Phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_4\text{Cit} = \text{citric acid}$, phen = 1,10-phenanthroline) // *Rus. J. Coord. Chem.* – 2017. – Vol. 43, N 8. – P. 505-511. <https://doi.org/10.1134/S1070328417080061>
7. 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: $(\text{Hphen})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{CuCl}(\text{phen})_2][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, where H_4Cit is citric acid, phen is 1,10-phenanthroline // *J. Struct. Chem.* – 2017. – Vol. 58, N 3. – P. 532-538. <https://doi.org/10.1134/S0022476617030143>
8. Martsinko E., Seifullina I., Chebanenko E., Pirozhok O., Dyakonenko V., Shishkina S. Synthesis and crystal structure of bis(citrato)germanate and stannate with tris(phenanthroline)nickel(II) cation // *Chem. J. Moldova.* – 2018. – Vol. 13, N 2. – P. 56-62. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2018.513>
9. Марцинко Е.Э., Чебаненко Е.А., Пирожок О.В., Сейфуллина И.И., Дьяконенко В.В., Шишкина С.В. Модификация бис(цитрато)германатов с гексааквакатионами кобальта(II) и марганца(II) 1,10-фенатролином // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2018. – № 6(121). – С. 49-55. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2018-121-6-49-55>
10. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst. C.* – 2015. – Vol. 71, N 1. – P. 3-8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
11. Sheldrick G.M. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Cryst. A.* – 2015. – Vol. 71, N 1. – P. 3-8. <http://dx.doi.org/10.1107/S2053273314026370>
12. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – М.: Наука, 1977. – 85с.
13. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. – М: Изд. МГУ, 2012. – 54с.

Стаття надійшла до редакції 06.09.2019

О. В. Бучко¹, О. Е. Марцино¹, О. А. Чебаненко¹, В. В. Дьяконенко²,
І. Й. Сейфулліна¹, С. В. Шишкіна^{2,3}

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна

²Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України,
пр. Науки 60, 61001, Харків, Україна

³Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, пл. Свободи 4, 61072,
Харків, Україна

ТРИС(ФЕНАНТРОЛІН)ЗАЛІЗО(II) БІС(ЦИТРАТО)- СТАННАТ(IV): СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНА ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА

Розроблена методика синтезу та отримано новий комплекс $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I), де phen – 1,10-фенантролін, H_4Cit – лимонна кислота. За даними елементно-го аналізу в комплексі I реалізується мольне співвідношення Sn : цитрат : Fe : phen = 1:2:1:3. Про наявність вакантної карбоксильної групи –COOH в молекулі I свідчить смуга $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1708 \text{ cm}^{-1}$ в його ІЧ-спектрі. В порівнянні зі спектром лимонної кислоти, в спектрі I відзначено появу смуг $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, $\nu(\text{C}-\text{O})$ алкохолітного типу в області 1083 cm^{-1} і валентних коливань зв'язку Sn–O. Наявність смуг, характерних для ароматичних молекул в діапазоні $1300\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$, $1000\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ і $700\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$ підтверджує присутність 1,10-фенантроліну в складі комплексу I. В результаті РСА встановлено, що I являє собою координаційну сполуку катіон-аніонного типу з катіоном $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ і аніоном $[\text{Sn}(\text{HCit})_2]^{2-}$. Координаційний поліедр Sn(IV) в комплексному аніоні – викривлений октаедр, утворений трьома парами атомів Оксигену двох тридендантно-хелатних лігандів HCit^{3-} . В катіонах атоми Феруму координуються трьома молекулами phen. В одному з катіонів спостерігається разупорядкування одної молекули phen по двом положенням з однаковою заселеністю, в сполуці виділені катіони типу А (без разупорядкування молекул phen) і типу Б (з разупорядкуванням молекул phen). Координаційний поліедр Fe(II) в катіонах обох типів являє собою викривлений октаедр. В кристалі аніони, катіони, а також молекули води утворюють шари, що чергуються, паралельні кристалографічні площини bc. Шари можна розділити на три типи: шари, що містять тільки аніони і молекули води, пов'язані міжмолекулярними водневими зв'язками; шари, що містять катіони типу А і шари, що містять разупорядковані катіони типу Б.

Ключові слова: Станум, ферум(II) сульфат, лимонна кислота, 1,10-фенантролін, координаційні сполуки, кристалічна структура.

O. V. Buchko¹, E. E. Martsinko¹, E. A. Chebanenko¹, V. V. Dyakonenko²,
I. I. Seifullina¹, S. V. Shishkina^{2,3}

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

²SSI "Institute for Single Crystals", National Academy of Sciences of Ukraine,
Nauki Ave 60, Kharkiv, 61001, Ukraine

³V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody sq., Kharkiv 61077, Ukraine

TRIS(PHENANTHROLINE)IRON(II) BIS(CITRATO) STANNATE(IV): SYNTHESIS, MOLECULAR AND CRYSTALLINE STRUCTURE

A synthesis technique was developed and a new complex $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**I**) (phen is 1,10-phenanthroline and H_4Cit is citric acid) was obtained. Based on the data of elemental analysis, the molar ratio Sn: citrate: Fe: phen = 1:2:1:3 is realized in complex **I**. The presence of a vacant carboxyl group $-\text{COOH}$ in molecule **I** is confirmed with the band in the IR-spectra $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1708 \text{ cm}^{-1}$. Unlike the IR-spectrum of citric acid, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, $\nu(\text{C}-\text{O})$ bands of the alcoholate type in the region of 1083 cm^{-1} and stretching vibrations of the Sn – O bond appear in the IR-spectrum of **I**. The presence of the stretching vibrations in the range of $1300\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$, $1000\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$ and $700\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$, which is specific for an aromatic molecules, confirms the presence of 1,10-phenanthroline in **I**. X-Ray analysis showed that **I** is a coordination compound of the cation-anionic type with the $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ as cation and the $[\text{Sn}(\text{HCit})_2]^{2-}$ as anion. The coordination polyhedron of Sn(IV) in the complex anion is a distorted octahedron formed by three pairs of oxygen atoms of two tridentate chelating ligands HCit^{3-} . In cations, Fe atoms are coordinated by three phen molecules. In one of the cations, one phen molecule is disordered in two positions with the same occupation. This leads to the formation of two types of cation: A (without disordering of phen molecules) and B (with disordering of phen molecules). The coordination polyhedron of Fe(II) in both types is a distorted octahedron. Anions, cations, and also water molecules form alternating layers parallel to the crystallographic plane *bc*. Layers can be divided into three types: layers, which contain only anions and water molecules connected with intermolecular hydrogen bonds; and ones which contain only type A cations or only type B cations.

Key words: tin, iron(II) sulfate, citric acid, 1,10-phenanthroline, coordination compounds, crystal structure.

REFERENCES

1. Koenigsberger L., Koenigsberger E., May P.M., Hefter G.T. *Complexation of iron(III) and iron(II) by citrate. Implications for iron speciation in blood plasma*. J. Inorg. Biochem., 2000, vol. 78, no 3, pp. 175-184. [https://doi.org/10.1016/s0162-0134\(99\)00222-6](https://doi.org/10.1016/s0162-0134(99)00222-6)
2. 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 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$) and $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$)*. Rus. J. Inorg. Chem., 2013, vol. 58, no 5, pp. 515-522. <https://doi.org/10.1134/S003602361305015X>
3. Seifullina I.I., Martsinko E.E. *Koordinatsionnyie soedineniya germaniya(IV) s anionami limonnoy, vinnoy i ksilarovoy kislot*. Odessa, ONU, 2015, 148 p. (in Russian)
4. Pellerito L., Nagy L. *Organotin(IV)ⁿ⁺ complexes formed with biologically active ligands: equilibrium and structural studies, and some biological aspects*. Coord. Chem. Rev., 2002, vol. 224, no 1-2, pp. 111-150. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(01\)00399-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(01)00399-X)
5. Zhang Y.Y., Zhang R.F., Zhang S.L., Cheng S., Li Q.L., Ma C.L. *Syntheses, structures and anti-tumor activity of four new organotin(IV) carboxylates based on 2-thienylselenoacetic acid*. Dalton Trans., 2016, vol. 45, no 20, pp. 8412-8421. <https://doi.org/10.1039/c6dt00532b>

6. 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)₂·2H₂O], [Fe(Phen)₃][Ge(HCit)₂·4H₂O] (H₄Cit = citric acid, phen = 1,10-phenanthroline)*. Rus. J. Coord. Chem., 2017, vol. 43, no 8, pp. 505-511. <https://doi.org/10.1134/S1070328417080061>
7. 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)₃[Ge(HCit)₂·3H₂O], [CuCl(phen)₃]₂[Ge(HCit)₂·6H₂O], where H₄Cit is citric acid, phen is 1,10-phenanthroline*. J. Struct. Chem., 2017, vol. 58, no 3, pp. 532-538. <https://doi.org/10.1134/S0022476617030143>
8. Martsinko E., Seifullina I., Chebanenko E., Pirozhok O., Dyakonenko V., Shishkina S. *Synthesis and crystal structure of bis(citrato)germanate and stannate with tris(phenanthroline)nickel(II) cation*. Chemistry Journal of Moldova, 2018, vol. 13, no 2, pp. 56-62. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2018.513>
9. Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Pirozhok O.V., Seyfullina I.I., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. *Modifikatsiya bis(tsitratо)germanatov s geksaakvakationami kobalta(II) i margantsa(II) 1,10-fenatrolinom*. Voprosy himii i him. tehnologi., 2018, no 6(121), pp. 49-55. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2018-121-6-49-55>
10. Sheldrick G.M. *Crystal structure refinement with SHELXL*. Acta Cryst. C., 2015, vol. 71, no 1, pp. 3-8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
11. Sheldrick G.M. *SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination*. Acta Cryst. A., 2015, vol. 71, no 1, pp. 3-8. <http://dx.doi.org/10.1107/S2053273314026370>
12. Grigor'ev A.I. *Vvedenie v kolebatel'nuju spektroskopiju neorganicheskikh soedinenij*. Moscow, Nauka, 1977, 85p. (in Russian)
13. Tarasevich B.N. *IK spektryi osnovnykh klassov organicheskikh soedinenij*. Moscow, MGU, 2012, 54p. (in Russian)