

УДК 541.49:546.814:546.289

**О. А. Чебаненко, О. В. Бучко, Е. В. Афанасенко, І. Й. Сейфулліна,
О. Е. Марцинко**

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

ВИЗНАЧЕННЯ РОЛІ ВОДНЕВИХ ЗВ'ЯЗКІВ У ФОРМУВАННІ КРИСТАЛІВ КУПРУМ (II) 1,10-ФЕНАНТРОЛІН ГІДРОКСИКАРБОКСИЛАТОГЕРМАНАТІВ МЕТОДОМ ПОВЕРХОНЬ ХІРШФЕЛЬДА

Представлена робота присвячена дослідженню міжмолекулярних взаємодій комплексних сполук катіон-аніонного типу $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Cu}(\text{Phen})_3]_2[\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{HTart})(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (II), $[\text{CuCl}(\text{Phen})_2]_4[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III), $[\text{Cu}(\text{Phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (IV), $[\text{CuCl}(\text{Phen})_2]_4[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (V) методом поверхонь Хіршфельда. Встановлено, що в складі сполук спостерігаються різні типи водневих взаємодій: біфуркатні, симетричні О-Н...О, С-Н...С та несиметричні за участю молекул води. Двовимірні гістограми, 2D-розгортки поверхонь Хіршфельда дозволили кількісно оцінити зв'язки в кристалах, та встановити, що найбільший внесок в загальну площу поверхонь гідроксикарбоксилатогерманатних аніонів сполук I–V вносять зв'язки Н...О/О...Н та контакти Н...Н. Визначальним для формування кристалів виявилась присутність великої кількості молекул кристалізаційної води, що приймають участь в утворенні складної системи водневих зв'язків та зміцнюють структуру, яка в іншому випадку була б нестійкою через великі розміри катіонів та аніонів.

Ключові слова: поверхні Хіршфельда, водневі зв'язки, π - π стекінг взаємодія, германій, купрум, координаційні сполуки, цитратна кислота, тартратна кислота, тригідроксиглутарова кислота.

Направлений синтез складних супрамолекулярних архітектур із заданими властивостями – одне з головних завдань молекулярної інженерії в плані перспектив розвитку хімічної науки [1]. Формування ефективних патернів для подальшого створення таких сполук представляє собою складну та важливу задачу, що на першому етапі потребує комплексного дослідження всіх між- та внутрішньомолекулярних взаємодій. Метод поверхонь Хіршфельда виходить за рамки існуючої парадигми визначення між'ядерних відстаней і кутів, діаграм упаковки кристалів та ідентифікації тісних контактів – і розглядає молекули як цілісні структури, що дозволяє відобразити картину новим візуальним образом. Згідно такого підходу, поверхня визначає ділянку простору, де електронна густина молекули (промолекули) домінує над усередненою електронною густиною всього кристалу. Для цього розраховується вагова функція $w(\mathbf{r})$:

$$w(\mathbf{r}) = \sum_{i \in \text{molecule}} \rho_i(\mathbf{r}) / \sum_{i \in \text{crystal}} \rho_i(\mathbf{r}),$$

де $\rho_i(\mathbf{r})$ – сферично-усереднена атомна електронна густина, що зосереджена на i -му ядрі [2–5].

Ізоповерхня – поверхня Хіршфельда – визначає об’єм простору з ваговою функцією $w(r) \geq 0,5$. На практиці поверхня Хіршфельда представляє собою набір десятків тисяч точок поверхні, що отримані шляхом триангуляції.

В свою чергу, інформацію про відповідні контактні відстані від кожної точки передають два параметра: d_i – відстань від поверхні до найближчого внутрішнього атома, а d_e – відстань від поверхні до найближчого атома *поза* поверхнею. На підставі цих відстаней розраховується значення нормалізованої контактної відстані

$$d_{norm} = \frac{(d_i - r_i^{vdW})}{r_i^{vdW}} + \frac{(d_e - r_e^{vdW})}{r_e^{vdW}},$$

симетричного по d_i і d_e , де r_i^{vdW} и r_e^{vdW} – Ван-дер-Ваальсові радіуси атомів [3].

Для геометричного представлення ефективності міжмолекулярних взаємодій поверхня Хіршфельда розфарбовується (мапується) в кольори (червоний-білий-блакитний) в залежності від величини d_{norm} : контакти, які коротші за суму ван-дерваальсових радіусів на поверхні зображуються червоними плямами. За таким підходом, близькі міжмолекулярні відстані характеризуються двома однаково пофарбованими областями, навіть якщо вони спостерігаються на різних молекулах. Аналіз за d_{norm} в рівній мірі враховує роль донора і акцептора, що робить метод Хіршфельда ефективним інструментом для аналізу міжмолекулярних взаємодій, таких як водневі зв’язки та слабші контакти С...Н і С...Н...π [6–9].

2D-розгортки поверхні Хіршфельда представляють собою унікальний спосіб обробки інформації, що міститься в молекулярній кристалічній структурі, у вигляді повнокольорової карти, свого роду «відбитка пальців» міжмолекулярних взаємодій в кристалі. Створюється двомірна гістограма з дискретними даними d_i і d_e з шириною інтервалу $0,01 \text{ \AA}$. На діаграмах колір кожної точки є функцією частки точок поверхні в цій області, і варіюється від синього (відносно невелика кількість точок) до зеленого і червоного (багато точок). Графіки «відбитків пальців» унікальні для будь-якої молекули в кристалі [10–12].

Авторами було одержано і структурно охарактеризовано ряд подібних супрамолекулярних ансамблів, в структурі яких реалізуються цитрато-, тартрато-, ксиларатогерманатні аніони і катіони – 1,10-фенантролінові комплекси купруму(II) [13–15]. Виявлено, що складна структура аніонів формується за рахунок системи розгалужених водневих зв’язків, а ароматична будова 1,10-фенантроліну зумовлює π-π стекінг взаємодію всередині катіонів. Представлена робота присвячена продовженню дослідження сполук $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Cu}(\text{Phen})_3]_2[\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{HTart})(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (II), $[\text{CuCl}(\text{Phen})_2]_4\{[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]\text{Cl}_2\} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III), $[\text{Cu}(\text{Phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (IV), $[\text{CuCl}(\text{Phen})_2]_4[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (V) методом поверхонь Хіршфельда. Її мета – проаналізувати і порівняти особливості міжмолекулярних взаємодій в кристалах I–V та визначити роль водневих зв’язків у формуванні їх структур.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Сполуки **I–V** було синтезовано оригінальним методом, що передбачає одержання стійких у водному розчині цитрато-, тартрато-, ксиларатогерманатних кислот та їх подальшу взаємодію з 1,10-фенантроліновими комплексами Cu(II) в етанолі. Сполуки всебічно охарактеризовано сукупністю сучасних фізико-хімічних методів: елементним, рентгено-структурним аналізом, ІЧ-, мас-спектроскопією, термогравіметриєю. Структурні дані та стереохімічні особливості одержаних сполук наведено в попередніх роботах авторів [13–15] та задепоновано в Кембріджській кристалографічній базі даних CCDC: 1509113 (**I**), 1878102 (**II**), 1878103 (**III**), 1999453 (**IV**), 1999455 (**V**).

Поверхні Хіршвельда, а також 2D-графіки відбитків пальців було створено за допомогою програми CrystalExplorer 17.5 [16]. Як вихідні дані для подальших розрахунків було використано результати рентгеноструктурного аналізу.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для кожної із сполук **I–V** було побудовано тривимірну картину тісних контактів у кристалі, на якій короткі контакти зображено червоним кольором, тоді як інші, слабші і довші, – це світлі ділянки та невеликі плями (рис. 1–5). У складі усіх комплексів наявні кристалізаційні молекули води, що приймають участь в утворенні розгалуженої системи водневих зв'язків та зміцнюють структуру, яка в іншому випадку була б нестійкою через великі розміри катіонів та аніонів. Так, в кристалі **I** молекули води виконують місткову функцію та поєднують сусідні аніони $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$ в ланцюги, а також зв'язують їх з катіонами $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]^+$. Цікаво, що у складі **I** наявні різні типи водневих зв'язків: симетричні $\text{C-H}\dots\text{C}$ та $\text{O-H}\dots\text{O}$ з рівномірним розподіленням електронної густини та асиметричні $\text{C-H}\dots\text{O}$, $\text{O-H}\dots\text{C}$ за участю молекул H_2O . Крім того, спостерігаються контакти безпосередньо між катіоном та аніоном або двома катіонами, а також біфуркатні зв'язки атомів гідрогену 1,10-фенантроліна з киснем карбоксилатної групи тартратної кислоти та молекулою води ($\text{C}(29)\text{-H}(29)\dots\text{O}(5)$, $\text{C}(29)\text{-H}(29)\dots\text{O}(9)$) або атомами карбону в аніоні ($\text{C}(8)\text{-H}(8)\dots\text{O}(5)$, $\text{C}(8)\text{-H}(8)\dots\text{C}(4)$). В кристалічній упаковці **I** катіони та аніони утворюють шари, що чергуються, а між ароматичними кільцями 1,10-фенантроліна в катіоні додатково спостерігаються $\pi\text{-}\pi$ стекинги взаємодія (3.39 Å) (рис. 1).

Сполуки **II**, **III** містять у своєму складі різні тартратогерманатні аніони $[\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{HTart})(\mu\text{-Tart})_2]^{4-}$ (**II**) та $[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]^{2-}$ (**III**), що селективно зв'язуються за допомогою місткових молекул води з катіонами $[\text{Cu}(\text{Phen})_3]^{2+}$ (**II**) та $[\text{CuCl}(\text{Phen})_2]^{1+}$ (**III**). Аніон в **III** – димерний, координаційні поліедри двох атомів германію – викривленні тригональні біпіраміди, аніон в **II** містить додатковий термінальний тартратний ліганд, що бідентатно координується до одного з атомів германію і утворює октаедр. В **II** молекули води виступають в ролі $\text{H}_2\text{O}\dots\text{H}_2\text{O}$ спейсерів, що поєднують іонізовану карбоксилатну групу $\text{H}_2\text{Tart}^{2-}$ з катіоном та OH -лігандом атома германію сусіднього аніона. В сполуці **III** димерні аніони, не зв'язані один з одним та відокремлюються пустотами, упорядкування структури відбувається за рахунок катіонів. Особливістю сполук **II** та **III** є наявність зв'язку

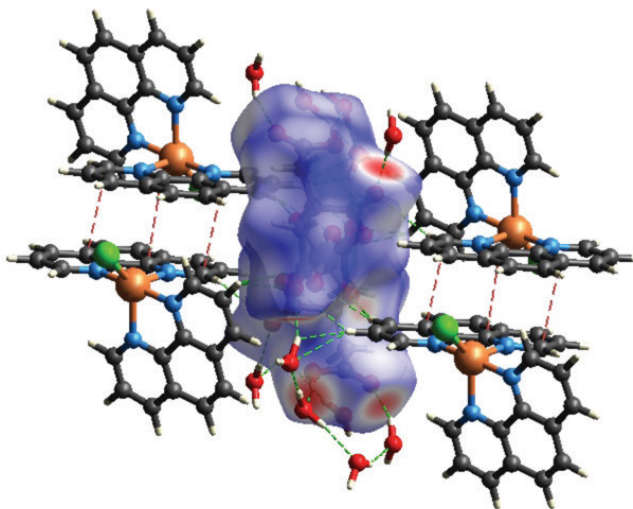


Рис. 1. Візуалізація поверхні Хіршфельда для аніона сполуки I

Fig. 1. Hirshfeld surface visualization for anion of compound I

C-H...Ge (3.034–3.037Å), де донором виступає карбон 1,10-фенантроліну у складі катіону, а акцептором – p³-ятикоординаний атом германію (рис. 2, 3).

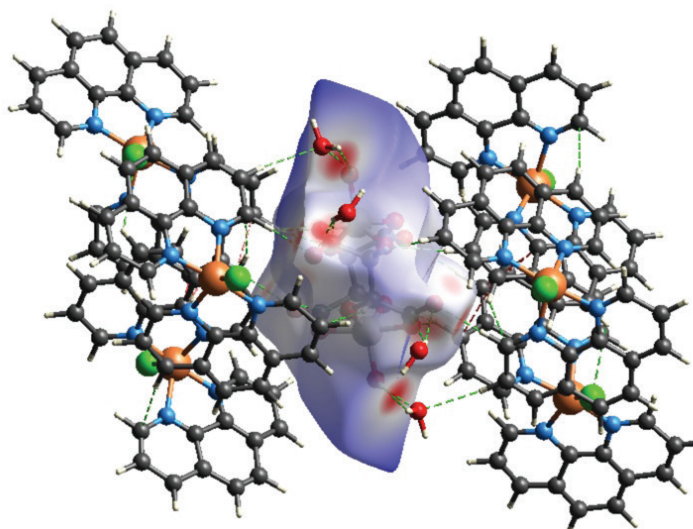


Рис. 2. Візуалізація поверхні Хіршфельда для аніона сполуки II

Fig. 2. Hirshfeld surface visualization for anion of compound II

Особливості структур **II** і **III** визначають наявність π - π стекинг взаємодії в **II**, а в **III** – утворення ланцюгів катіонів, що поєднуються симетричними С-Н...С водневими зв'язками.

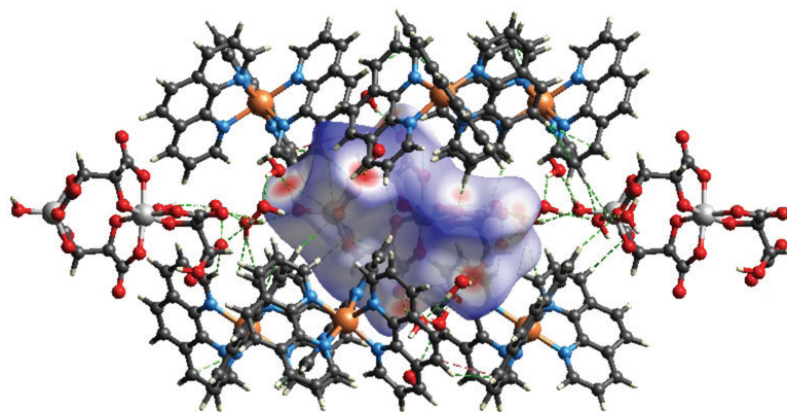


Рис. 3. Візуалізація поверхні Хіршфельда для аніона сполуки **III**

Fig. 3. Hirshfeld surface visualization for anion of compound **III**

Згідно з даними PCA сполуки **IV** і **V** містять однаковий симетричний аніон $[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2]^+$, в якому атоми германію утворюють тригональну біпіраміду і октаедр. Наявність в структурах різних катіонів $[\text{Cu}(\text{Phen})_3]^{2+}$ (**IV**) і $[\text{CuCl}(\text{Phen})_2]^+$ (**V**) впливає на відмінності в їх кристалічній упаковці. Так, в кристалі **IV** аніони зв'язані між собою містковими молекулами води, а в **V** – зв'язуються безпосередньо за допомогою С-Н...О взаємодій (C(2)-H(2)...O(3), 2.517 Å). Всередині чотирьохядерного аніона спостерігається складна система водневих зв'язків між атомами оксигену гідроксильних та депротонованих карбоксилатних груп через місткові молекули води – два зв'язки в **IV** та чотири зв'язки в **V** (О-Н...О симетричні) (рис. 4, 5).

Метод аналізу поверхонь Хіршфельда дозволяє кількісно оцінити водневі зв'язки в кристалі. Так, за допомогою графіків «відбитків пальців» (рис. 6) пораховано відсотковий вклад різних водневих зв'язків в кристалах **I–V** (рис. 7). Встановлено, що найбільший внесок в загальну площу поверхонь Хіршфельда гідроксикарбоксилатогерманатних аніонів сполук **I–V** вносять зв'язки Н...О/О...Н та контакти Н...Н. Водночас, вклад взаємодій С...Н/Н...С є найменшим.

Спільним для сполук **I–V** є наявність великої кількості молекул кристалізаційної води, що приймають участь в утворенні складної системи водневих зв'язків. Найбільш ймовірно, сили відштовхування між багатозарядними аніонами занадто великі і у відсутності води формування щільної упаковки кристалів ускладнено.

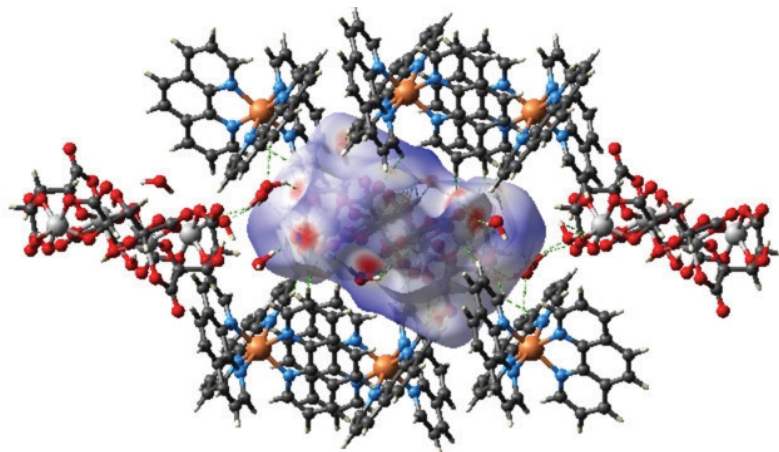


Рис. 4. Візуалізація поверхні Хіршфельда для аніона сполуки IV

Fig. 4. Hirshfeld surface visualization for anion of compound IV

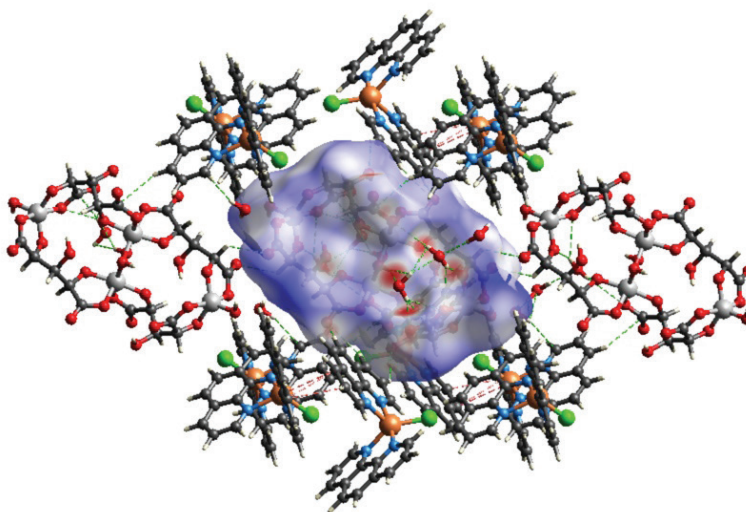


Рис. 5. Візуалізація поверхні Хіршфельда для аніона сполуки V

Fig. 5. Hirshfeld surface visualization for anion of compound V

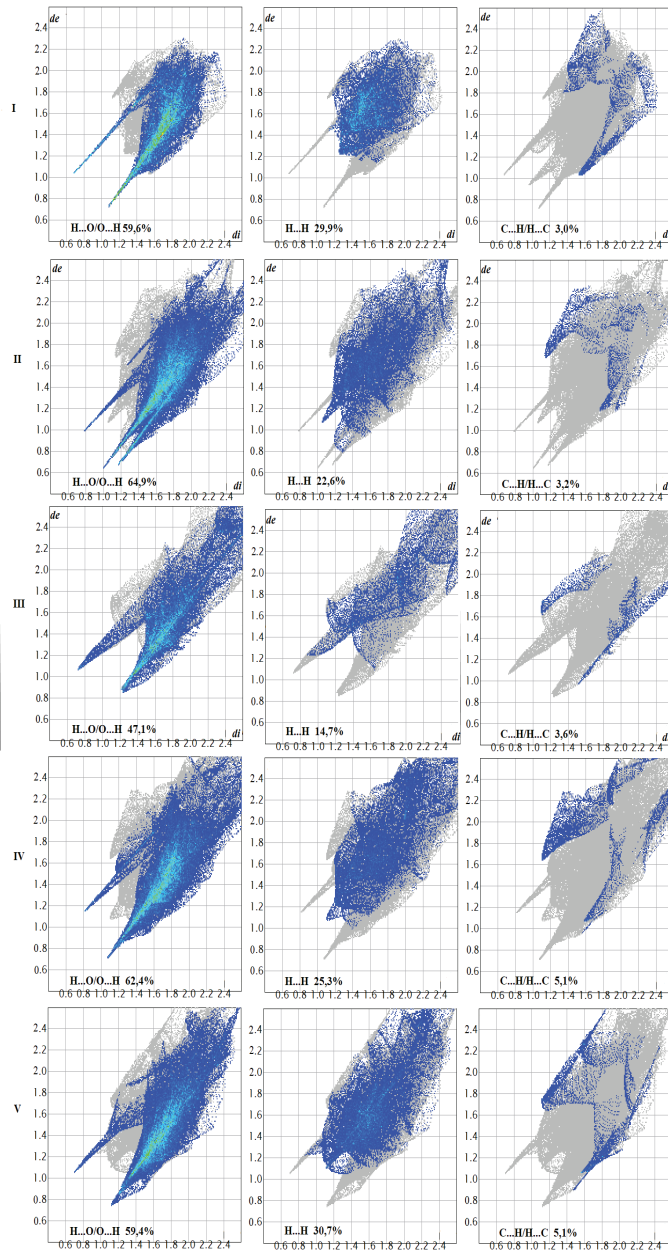
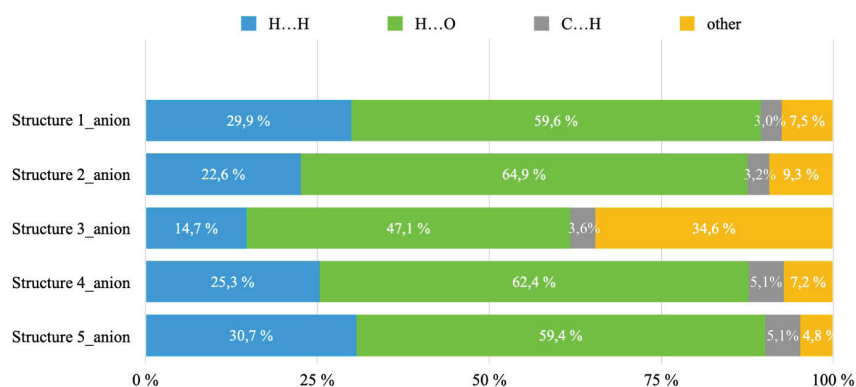
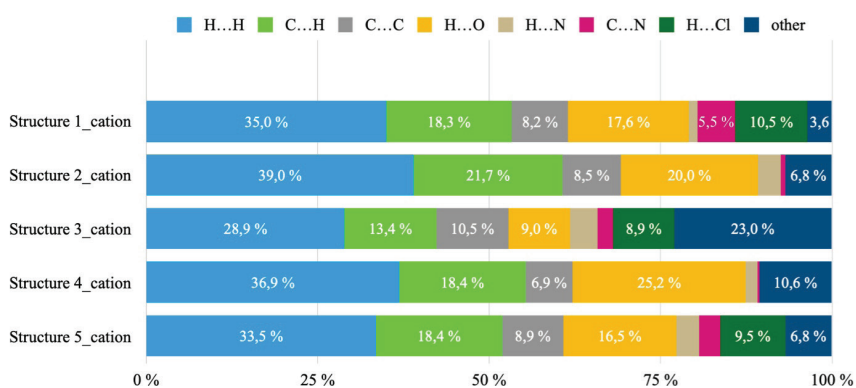


Рис. 6. Графіки «відбитків пальців» комплексних аніонів I–V з виділеними контактами H...O/O...H, H...H, C...H/H...C

Fig. 6. Fingerprint plots of complex anions I–V with H...O/O...H, H...H, C...H/H...C contacts



a



б

Рис. 7. Вклад різних типів взаємодій у поверхню Хіршфельда аніонів (*a*) та катіонів (*б*) в сполуках I–V.

Fig. 7. Percentage contributions to the Hirshfeld surface area for the various close intermolecular contacts of anions (*a*) and cations (*б*) for molecules I–V

Враховуючи те, що зв'язки Н-О/О-Н найкоротші і, очевидно, найсильніші, вони вносять найбільший вклад до поверхонь Хіршфельда усіх аніонів. Зважаючи на те, що в усіх сполуках присутній однаковий комплексоутворювач Ge(IV), структуру аніонів визначають полідентатні ліганди: цитратна, тартратна, тригідроксиглутарова кислоти, що відрізняються кількістю та розташуванням гідроксильних і карбоксильних груп, які приймають участь в утворенні різних типів водневих зв'язків. Одержані результати важливі для подальшого розуміння ролі водневих зв'язків в процесах кристалізації, утворення кристалогідратів, електричної дисоціації, та, особливо, розчинення в біологічних системах.

Автори висловлюють велику подяку завідувачу відділу рентгеноструктурних досліджень та квантової хімії ім. О.В. Шишкіна к.х.н. Шишкіній Світлані Валентинович та молодшому науковому співробітнику, к.х.н. Дьяконенко Вікторії Володимирівні (Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України) за проведені рентгеноструктурні дослідження.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Sandip B., Anunay S. Long and Short Brick Network Architecture: Role of Water Molecules Acting as Three-Connecting Spacers // *Cryst. Growth Des.* – 2006. – Vol. 6, N5. – P. 360–362. <https://doi.org/10.1021/cg050517s>
2. Vologzhanina A.V., Kats S.V., Penkova L.V., Pavlenko V.A., Efimov N.N., Minin V.V., Eremenko I.L. Combined analysis of chemical bonding in a Cu dimer using QTAIM, Voronoi tessellation and Hirshfeld surface approaches // *Acta Cryst.* – 2015. – Vol. B71, N5. – P. 543–554. <https://doi.org/10.1107/S2052520615015279>
3. Spackman M.A., McKinnon J.J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals // *Cryst. Eng. Comm.* – 2002. – Vol. 4, N66. – P. 378–392. <https://doi.org/10.1039/b203191b>
4. Parkin A., Barr G., Dong W., Gilmore C.J., Jayatilaka D., McKinnon J.J., Spackman M.A., Wilson C. C. Comparing entire crystal structures: structural genetic fingerprinting // *Cryst. Eng. Comm.* – 2007. – Vol. 9, N7. – P. 648–652. <https://doi.org/10.1039/b704177b>
5. Clausen H.F., Chevallier M.S., Spackman M.A., Iversen B.B. Three new co-crystals of hydroquinone: crystal structures and Hirshfeld surface analysis of intermolecular interactions // *New J. Chem.* – 2010. – Vol. 34, N2. – P. 193–199. <https://doi.org/10.1039/b9nj00463g>
6. Praveen S., Ranjeet K., Ashish K. T. Hydrogen bonding framework in imidazole derivatives: Crystal structure and Hirshfeld surface analysis // *Eur. J. Chem.* – 2020. – Vol. 11, N1. – P. 50–59. <https://doi.org/10.5155/eur-jchem.11.1.50-59.1945>
7. Padma D., Gauri D.B., Puneet S. Trans A2B2 Porphyrins: Synthesis, crystal structure determinations and Hirshfeld surface analysis // *Chem. Select.* – 2020. – Vol. 5, N24. – P. 7298–7309. <https://doi.org/10.1002/slct.202001052>
8. Seyfi S., Alizadeh R., Ganji Masoud D., Amani V. Polymorphism of Palladium(II) complexes: crystal structure determination, luminescence properties, Hirshfeld surface analyses and DFT/TD-DFT studies // *Chem. Select.* – 2019. – Vol. 4, N20. – P. 6209–6218. <https://doi.org/10.1002/slct.201900804>
9. Luo Y.-H., Zhang C.-G., Xu B., Sun B.-W. A cocrystal strategy for the precipitation of liquid 2,3-dimethyl pyrazine with hydroxyl substituted benzoic acid and a Hirshfeld surfaces analysis of them // *Cryst. Eng. Comm.* – 2012. – Vol. 14, N20. – P. 6860–6868. <https://doi.org/10.1039/c2ce25767j>
10. Luo Y.-H., Sun B.-W. An investigation into the substituent effect of halogen atoms on the crystal structures of indole-3-carboxylic acid (ICA) // *Cryst. Eng. Comm.* – 2013. – Vol. 15, N37. – P. 7490–7497. <https://doi.org/10.1039/c3ce40952j>
11. Gökçe H., Sert Y., Alpaslan G., El-Azab A.S., Alanazi M. M., Al-Agamy M. H.M., Abdel-Aziz A.A.-M. Hirshfeld surface, molecular docking study, spectroscopic characterization and NLO profile of 2-methoxy-4,6-diphenylnicotinonitrile // *Chem. Select.* – 2014. – Vol. 4, N33. – P. 9857–9870. <https://doi.org/10.1002/slct.201902391>
12. Ivachtchenko A.V., Mitkin O.D., Kravchenko D.V., Kovalenko S.M., Shishkina S.V., Bunyatyan N.D., Konovalova I.S., Dmitrieva I.G., Ivanov V.V., Langer T. Synthesis, X-ray crystal structure, Hirshfeld surface analysis, and molecular docking study of novel inhibitor of hepatitis B: methyl 4-fluoro-3-(morpholinosulfonyl) benzo[b]thiophene-2-carboxylate // *Heliyon.* – 2019. – Vol. 5, N11. – P. e02738. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02738>
13. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Pirozhok O.V., Shishkina S.V., D'yakonenko V.V. Structure of bis(citrato)germanates with different types of cations: (Hphen)₂[Ge(HCit)₂·3H₂O]·[CuCl(phen)]₂, [Ge(HCit)₂·6H₂O], where H₄Cit is citric acid, phen is 1,10-phenanthroline // *J. Struct. Chem.* – 2017. – Vol. 58, N3. – P. 532–538. <https://doi.org/10.1134/S0022476617030143>
14. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Afanasenko E.V., Shishkina S.V., D'yakonenko V.V. Complex formation products in the GeO₂-tartaric acid-CuCl₂-1,10-phenanthroline system: syntheses and structures // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2019. – Vol. 45, N7. – P. 496–504. <https://doi.org/10.1134/S107032841906006X>
15. Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Martsinko E.E., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. Directed structure formation in tetranuclear xylaratogermanates(IV) with complex phenanthroline Copper(II) cations // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2020. – Vol. 65, N11. – P. 1703–1711. <https://doi.org/10.1134/S0036023620110029>
16. Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K., Grimwood D.J., Spackman P.R., Jayatilaka D., Spackman M.A., Crystal Explorer 17 // The University of Western Australia, Perth, Australia – 2017. <https://hirshfeldsurface.net>

Стаття надійшла до редакції 04.02.2021

**Е. А. Чебаненко, О. В. Бучко, Э. В. Афанасенко, И. И. Сейфуллина,
Е. Э. Марцинко**

Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров ул.
Дворянская 2, Одесса, 65082

ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ОБРАЗОВАНИИ КУПРУМ (II) 1,10-ФЕНАНТРОЛИН ГИДРОКСИКАРБОКСИЛАТОГЕРМАНАТОВ МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТЕЙ ХИРШФЕЛЬДА

Представленная работа посвящена исследованию особенностей кристаллических структур комплексных соединений $[\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Cl}]_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Cu}(\text{Phen})_3]_2[\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{HTart})(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (II), $[\text{CuCl}(\text{Phen})_2]_4[\{\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2\}\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III), $[\text{Cu}(\text{Phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (IV), $[\text{CuCl}(\text{Phen})_2]_4[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (V) методом поверхностей Хиршфельда, который рассматривает молекулы как целостные структуры и является эффективным инструментом для анализа межмолекулярных взаимодействий, таких как водородные связи и более слабые C...H и C...N...л. Для каждого из соединений I–V было построено трехмерную картину тесных контактов в кристалле, на которой короткие контакты окрашены красным цветом, а другие, более слабые и длинные – светлые области и небольшие пятна. Установлено, что в составе комплексов наблюдаются разные типы водородных взаимодействий: бифуркатные, симметричные O–H...O, C–H...C и несимметричные с участием молекул воды. Двухмерные гистограммы, 2D-развертки поверхностей Хиршфельда позволили количественно оценить связи в кристаллах и установить, что наибольший вклад в общую площадь поверхностей гидроксикарбоксилатогерманатных анионов соединений I–V вносят связи H...O/O...H и контакты H...H. Определяющим для формирования кристаллов оказалось присутствие большого количества молекул кристаллизационной воды, которые принимают участие в образовании сложной системы водородных связей и укрепляют структуру, которая в противном случае была бы неустойчивой из-за больших размеров катионов и анионов. Полученные результаты важны для дальнейшего понимания роли водородных связей в процессах кристаллизации, образования кристаллогидратов, электрической диссоциации, и, особенно, растворения в биологических системах.

Ключевые слова: поверхность Хиршфельда, водородные связи, π - π -стэкинг взаимодействия, германий, купрум, координационные соединения, цитратная кислота, тарtratная кислота, триоксиглутаровая кислота.

E. A. Chebanenko, O. V. Buchko, E. V. Afanasenko, I. I. Seifullina,

E. E. Martsinko

Odessa Mechnikov National University, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026

HYDROGEN BONDS IN THE FORMATION OF COPPER(II) 1,10-PHENANTHROLINE HYDROXYCARBOXYLATOGERMANATE CRYSTALS USING HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS

This article is dedicated to the investigation of crystalline structure in the complex cation-anionic compounds $\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**I**), $[\text{Cu}(\text{Phen})_3]_2[\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{HTart})(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (**II**), $[\text{CuCl}(\text{Phen})_2]_4[\{\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2\}\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**III**), $[\text{Cu}(\text{Phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**IV**), $[\text{CuCl}(\text{Phen})_2]_4[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (**V**) using Hirshfeld surface analysis. This method has showed itself as an effective tool for analysis of intermolecular interactions, such as hydrogen bonds or weaker C...H and C...H... π connections. Three-dimensional picture of close interactions in the crystal was built for each of the compounds **I–V**, where short connections are red-colored, while others – weaker and shorter – are light areas and small spots. It was established that in the structures of all compounds different types of hydrogen bonds are presented: bifurcate connections, symmetrical O-H...O, C-H...C and asymmetrical ones with water molecules. Two-dimensional histograms – 2D-fingerprint plots, allowed to evaluate quantitatively connections in the crystals and establish that H...O/O...H and H...H interactions make the biggest contribution to the total surface area. The presence of the big number of crystallization water molecules is determinant for the formation of complex system of hydrogen bonds and strengthening of the structure, that otherwise would be unstable because of the big size of cations and anions. Due to the fact, that all compounds have the same complexing agent Ge (**IV**), structure of the anion is determined by polydentate ligand. Obtained results are important for the further development of the water role in the processes of crystallization, crystal formation, electrical dissociation and, especially, dissolving of coordination compounds in biological systems.

Keywords: Hirshfeld surfaces, hydrogen bonds, π - π staking interactions, germanium, copper, coordination compounds, citric acid, tartaric acid, trioxylglutaric acid.

REFERENCES

1. Sandip B., Anunay S. *Long and Short Brick Network Architecture: Role of Water Molecules Acting as Three-Connecting Spacers*. Cryst. Growth Des., 2006, vol. 6, N5, pp. 360–362. <https://doi.org/10.1021/cg050517s>
2. Vologzhanina A.V., Kats S.V., Penkova L.V., Pavlenko V.A., Efimov N.N., Minin V.V., Eremenko I.L., *Combined analysis of chemical bonding in a Cu dimer using QTAIM, Voronoi tessellation and Hirshfeld surface approaches*. Acta Cryst., 2015, Vol. B71, N5, pp. 543–554. <https://doi.org/10.1107/S2052520615015279>
3. Spackman M.A., McKinnon J.J. *Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals*. Cryst. Eng. Comm., 2002, vol. 4, no 66, pp. 378–392. <https://doi.org/10.1039/b203191b>
4. Parkin A., Barr G., Dong W., Gilmore C.J., Jayatilaka D., McKinnon J.J., Spackman M.A., Wilson C.C. *Comparing entire crystal structures: structural genetic fingerprinting*. Cryst. Eng. Comm., 2007, vol. 9, no 7, pp. 648–652. <https://doi.org/10.1039/b704177b>
5. Clausen H.F., Chevallier M.S., Spackman M.A., Iversen B.B. *Three new co-crystals of hydroquinone: crystal structures and Hirshfeld surface analysis of intermolecular interactions*. New J. Chem., 2010, vol. 34, no 2, pp. 193–199. <https://doi.org/10.1039/b9nj00463g>

6. Praveen S., Ranjeet K., Ashish K.T. *Hydrogen bonding framework in imidazole derivatives: Crystal structure and Hirshfeld surface analysis*. Eur. J. Chem., 2020, vol. 1, no 1, pp. 50–59. <https://doi.org/10.5155/eurjchem.11.1.50-59.1945>
7. Padma D., Gauri D.B., Puneet S. *Trans A2B2 Porphyrins: Synthesis, Crystal Structure Determinations and Hirshfeld Surface Analysis*. ChemistrySelect, 2020, vol. 5, no 24, pp. 7298–7309. <https://doi.org/10.1002/slct.202001052>
8. Seyfi S., Alizadeh R., Ganji Masoud D., Amani V. *Polymorphism of Palladium(II) Complexes: Crystal Structure Determination, Luminescence Properties, Hirshfeld Surface Analyses and DFT/TD-DFT Studies*. ChemistrySelect, 2019, vol. 4, no 20, pp. 6209–6218. <https://doi.org/10.1002/slct.201900804>
9. Luo Y.-H., Zhang C.-G., Xu B., Sun B.-W. *A cocrystal strategy for the precipitation of liquid 2,3-dimethyl pyrazine with hydroxyl substituted benzoic acid and a Hirshfeld surfaces analysis of them*. Cryst. Eng. Comm., 2012, vol. 14, no 20, pp. 6860–6868. <https://doi.org/10.1039/c2ce25767j>
10. Luo Y.-H., Sun B.-W. *An investigation into the substituent effect of halogen atoms on the crystal structures of indole-3-carboxylic acid (ICA)*. CrystEngComm., 2013, vol. 15, no 37, pp. 7490–7497. <https://doi.org/10.1039/c3ce40952j>
11. Gökce H., Sert Y., Alpaslan G., El-Azab A.S., Alanazi M.M., Al-Agamy M.H.M., Abdel-Aziz A.A.-M. *Hirshfeld Surface, Molecular Docking Study, Spectroscopic Characterization and NLO Profile of 2-Methoxy-4,6-Diphenylnicotinonitrile* // ChemistrySelect, 2014, vol. 33, no 33, pp. 9857–9870. <https://doi.org/10.1002/slct.201902391>
12. Ivachtchenko A.V., Mitkin O.D., Kravchenko D.V., Kovalenko S.M., Shishkina S.V., Bunyatyan N.D., Konovalova I.S., Dmitrieva I.G., Ivanov V.V., Langer T. *Synthesis, X-ray crystal structure, Hirshfeld surface analysis, and molecular docking study of novel inhibitor of hepatitis B: methyl 4-fluoro-3-(morpholinosulfonyl) benzo[b]thiophene-2-carboxylate*. Heliyon, 2019, vol. 5, no 11, pp. e02738. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02738>
13. Seifullina I.I., Martsinko E. E., Chebanenko E. A., Pirozhok O. V., Shishkina S. V., D'yakonenko V. V. *Structure of bis(citrato)germanates with different types of cations: (Hphen)₂[Ge(HCit)₂·3H₂O], [CuCl(phen)₂][Ge(HCit)₂·6H₂O], where H₂Cit 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>
14. Seifullina I. I., Martsinko E. E., Chebanenko E. A., Afanasenko E. V., Shishkina S. V., D'yakonenko V. V. *Complex Formation Products in the GeO₂-Tartaric Acid-CuCl₂-1,10-Phenanthroline System: Syntheses and Structure*. Russ. J. Coord. Chem., 2019, vol. 45, no 7, pp. 496–504. <https://doi.org/10.1134/S107032841906006X>
15. Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Martsinko E. E., Dyakonenko V. V., Shishkina S. V. *Directed Structure Formation in Tetranuclear Xylaratogermanates(IV) with Complex Phenanthroline copper(II) Cations*. Russ. J. Inorg. Chem., 2020, vol. 65, no 11, pp. 1703–1711. <https://doi.org/10.1134/S0036023620110029>
16. Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S. K., Grimwood D.J., Spackman P.R., Jayatilaka D., Spackman M.A., *Crystral Explorer 17*. The University of Western Australia, Perth, Australia, 2017. <https://hirshfeldsurface.net>