

УДК 541.49:546.814:546.289

О. В. Бучко

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

**АНАЛІЗ ПОВЕРХОНЬ ХІРШФЕЛЬДА КРИСТАЛІВ
КОМПЛЕКСІВ – ПРОДУКТІВ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМАХ
MX₂-1,10-ФЕНАНТРОЛІН – GeO₂ – ЛИМОННА КИСЛОТА
(M = Ni, Co; X = Cl, CH₃COO)**

Методом поверхонь Хіршфельда охарактеризовано міжмолекулярні взаємодії у координаційних сполуках катіон-аніонного типу [Ni(phen)₃][Ge(HCit)₂]·2H₂O (I), [Co(phen)₃][Ge(HCit)₂]·2H₂O (II), [Co(H₂O)₂(phen)₂][Ge(Cit)₂]·4H₂O (III). Встановлено, що найбільший вклад у поверхні Хіршфельда аніонів вносять водневі зв'язки Н...О/О...Н, а взаємодії С...Н/Н...С є менш значними. При аналізі відсоткового внеску різних контактів катіонів в кристалах показано, що домінуючими є зв'язки Н...Н та С...Н/Н...С, а вклад взаємодій Н...О/О...Н та С...С є значно меншим. На підставі розрахунку об'єму та площі поверхні порожнин у кристалах I–III виявлено, що великих порожнин у каркасах досліджених сполук немає.

Ключові слова: поверхні Хіршфельда, водневі зв'язки, германій, кобальт, нікель, координаційні сполуки, лимонна кислота.

Площа поверхні молекули використовується при вирішенні різноманітних задач фізики, хімії і молекулярної біології, зокрема, при аналізі міжмолекулярних контактів і упаковок молекул, описів процесів сорбції, оцінюванні біологічної активності молекул, прогнозуванні транспорту лікарських речовин і ін. [1]. Одним з найбільш ефективних та часто застосовуваних квантово-хімічних методів, що дозволяє кількісно оцінити поверхні молекул, охарактеризувати водневі зв'язки, π-π стекінг взаємодії в структурах є метод поверхонь Хіршфельда [2–7].

Метод поверхонь Хіршфельда являє собою унікальний спосіб обробки інформації, що міститься в молекулярній кристалічній структурі, у вигляді повнокольорової карти, свого роду «відбитків пальців» міжмолекулярних взаємодій в кристалі. В межах методу молекули розглядаються як цілісні структури, що дозволяє візуалізувати тривимірну картину тісних контактів у кристалі, а також розрахувати розміри порожнин.

В ході систематичного дослідження на кафедрі прикладної хімії та хімічної освіти ОНУ імені І. І. Мечникова було синтезовано ряд різнометално-змішанолігандних комплексів германію(IV) та 3d-металів з лимонною кислотою та 1,10-фенантроліном [8–13], для комплексів купруму та цинку було встановлено особливості міжмолекулярних взаємодій методом поверхонь Хіршфельда [12, 13].

Виявлено, що в системах MX₂ – phen – GeO₂ – H₄Cit (M = Ni, Co; X = Cl, CH₃COO; phen – 1,10-фенантролін; H₄Cit – лимонна кислота) утворюються координаційні сполуки складу [Ni(phen)₃][Ge(HCit)₂]·2H₂O (I), [Co(phen)₃][Ge(HCit)₂]·2H₂O (II), [Co(H₂O)₂(phen)₂][Ge(Cit)₂]·4H₂O (III) [9–11]. Метою даної роботи є характерис-

тика міжмолекулярних взаємодій в сполуках **I–III** методом Хіршфельда, аналіз та порівняння ролі водневих зв'язків у формуванні їх структур, а також визначення та розрахунок об'ємів порожнин в кристалах.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Сполуки **I–III** раніше були виділені за розробленими методиками та охарактеризовані сукупністю методів елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії, термогравіметрії [9–11]. Координати атомів, а також повні таблиці довжин зв'язків і валентних кутів згідно даних рентгеноструктурного аналізу задепоновано в Кембріджський банк структурних даних CCDC: 1854034 (**I**), 1515838 (**II**), 1869581 (**III**) (e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Отримані координаційні сполуки представляють собою комплекси катіон-аніонного типу, що відрізняються складом, будовою катіону і формою аніону (рис. 1).

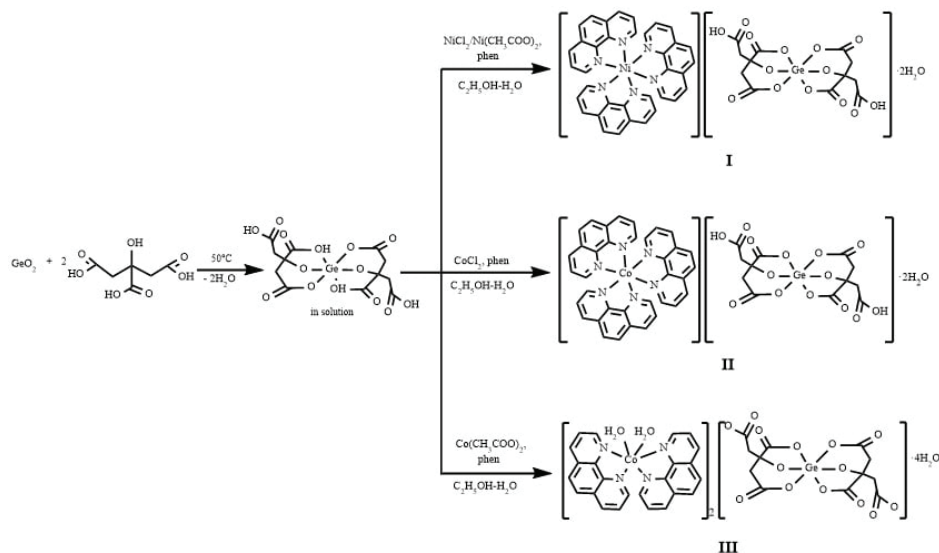


Рис. 1. Схема синтезу координаційних сполук **I–III**

Fig. 1. Scheme of synthesis of coordination compounds **I–III**

Поверхні Хіршфельда, 2D-графіки відбитків пальців та поверхні порожнин було створено за допомогою програми CrystalExplorer 17.5 [14].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Згідно результатів рентгеноструктурного аналізу [9] в сполуці **I** присутній біс(цитрато)германатний аніон $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$ та катіони $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ А (впорядкований) та В, в якому одна молекула phen розташована у двох положеннях. При

цьому аніони, катіони та молекули води утворюють шари трьох типів, що чергуються: 1) шари, що містять лише аніони; 2) шари, що містять катіони типу А; 3) шари, що складаються з катіонів типу В.

Проведений аналіз міжмолекулярних взаємодій методом поверхонь Хіршфельда (рис. 2) показав, що аніони об'єднуються між собою за рахунок двох місткових молекул води. Одна молекула води з'єднується за рахунок двох атомів гідрогену з карбонільним атомом Оксигену вільної карбоксильної і атомом Оксигену депротонованої карбоксильної групи, координованої до Ge. Атом Оксигену цієї ж молекули води з'єднується водневим зв'язком з другою містковою молекулою води, атом Оксигену який пов'язаний, в свою чергу, з атомом Гідрогену бензенового кільця молекули 1,10-фенантроліну. Атом Гідрогену цієї ж молекули води утворює біфуркатний водневий зв'язок з карбонільним атомом Оксигену координованої карбоксилатної групи і атомом Карбону цієї ж групи.

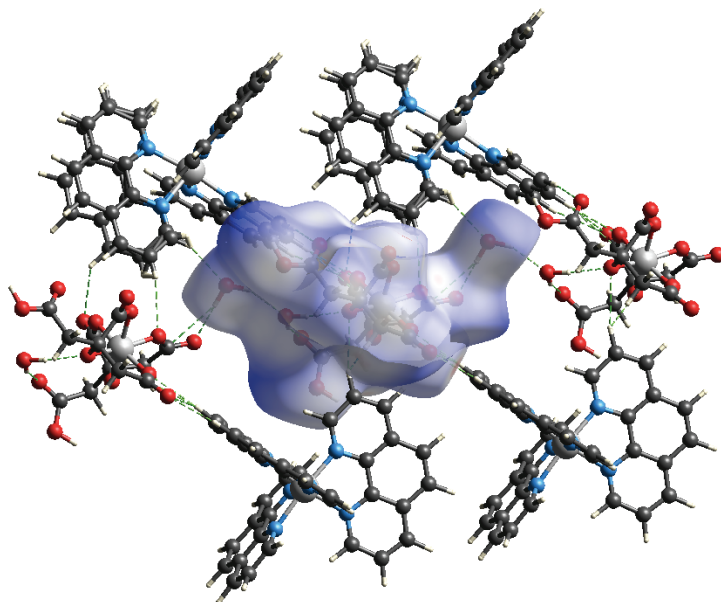


Рис. 2. Візуалізація поверхні Хіршфельда для аніона сполуки I

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

В кристалічній упаковці I катіони типу В в межах одного шару (рис. 2) утворюють між собою водневі зв'язки C-H...C. Спостерігається також утворення водневих зв'язків між комплексними катіонами та аніонами. Атоми Оксигену карбонільних, що входять до складу вільної карбоксильної і депротонованої карбоксилатної групи, координованої до Ge, утворюють біфуркатний водневий зв'язок з атомами Гідрогену бензенових кілець молекул phen комплексних катіонів типу А і В.

Сполука **II**, також складається з біс(цитрато)германатного аніону $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$ та двох типів катіонів $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ [10], система водневих зв'язків в ній подібна до **I** (рис. 3). У структурі **II** аніони, катіони та молекули води також утворюють почергові шари, як у **I**. Аніони в шарах пов'язані міжмолекулярним водневим зв'язком $\text{O} - \text{H} \dots \text{O}$.

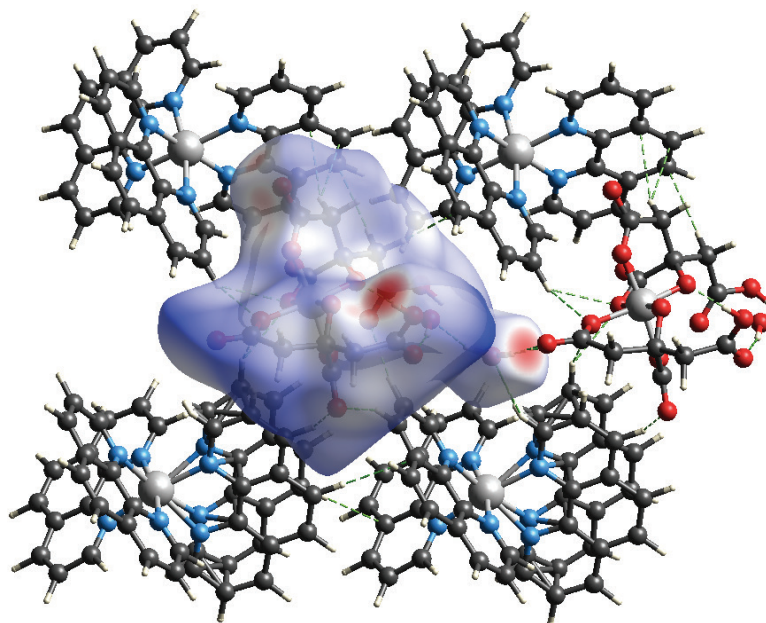


Рис. 3. Візуалізація поверхні Хіршфельда для аніона сполуки **II**

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

На відміну від сполук **I** і **II**, до складу комплексу **III** входить біс(цитрато)германатний аніон $[\text{Ge}(\text{Cit})_2]^{4-}$ з повністю депротонованою формою лимонної кислоти і комплексний катіон складу $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2]^{2+}$ [11].

Встановлено, що у кристалі **III** комплексні аніони і катіони пов'язані міжмолекулярними водневими зв'язками з участю двох молекул води, координованих до Co : одна з них приймає участь у зв'язку з атомом Гідрогену бензенового кільця молекули 1,10-фенантроліну наступного комплексного катіону в шарі, а друга зв'язується безпосередньо з атомом Оксигену вільної депротонованої карбоксилатної групи цитратного ліганду (рис. 4). Вказаний атом Оксигену одночасно утворює водневий зв'язок з атомом Гідрогену бензенового кільця молекули 1,10-фенантроліну. Додатково комплексні аніони зв'язані між собою в шарах водневими зв'язками за допомогою чотирьох місткових молекул кристалізаційної води.

Тривимірні картини міжмолекулярних контактів у кристалах **I–III** (рис. 2–4) демонструють переважний вклад більш слабких і довших зв'язків (сині та світлі ділянки) порівняно з короткими контактами (червоні ділянки).

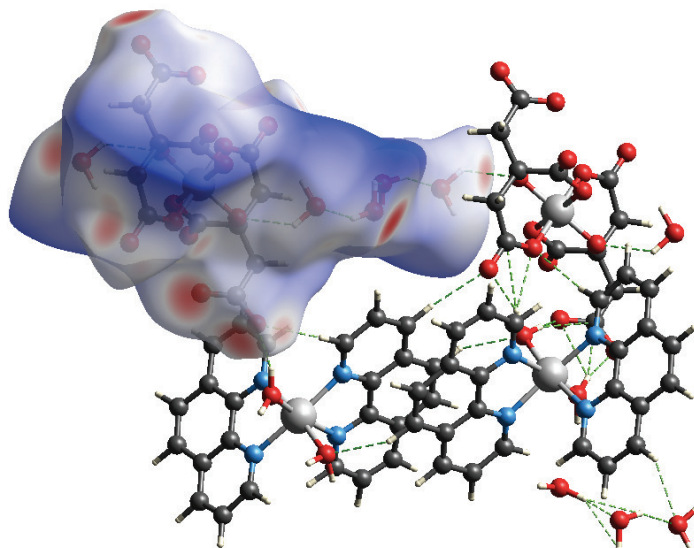


Рис. 4. Візуалізація поверхні Хіршфельда для аніона сполуки III

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

Для встановлення відсоткового вкладу різних міжмолекулярних зв'язків побудовано 2D-графіки відбитків пальців аніонів I–III (рис. 5).

В результаті аналізу та узагальнення графіків «відбитків пальців» для комплексних аніонів та катіонів побудовано діаграми вкладу різних типів взаємодій у сполуках I–III (рис. 6).

Встановлено, що найбільший вклад у поверхні Хіршфельда аніонів вносять зв'язки Н...О/О...Н (57,8 % (I), 59,6 % (II), 63,9 % (III)), Н...Н (28,2 % (I), 24,9 % (II), 31,4 % (III)). У той же час взаємодії С...Н/Н...С є менш значними (9,6 %, 11,2 % та 3,2 % для I, II, III відповідно).

Розрахований відсотковий вклад різних міжмолекулярних зв'язків катіонів в кристалах показав, що на відміну від аніонів в них переважають контакти Н...Н (37,9 % (IA), 38,6 % (IB), 36,2 % (IIA і IIB), 38,8 % (III)), а внесок Н...О/О...Н значно менший (26,5 % (IA і IB), 28,3 % (IIA), 24,5 % (IIB), 26,2 % (III)). При цьому взаємодія С...Н/Н...С є більш значною, ніж в аніонах (24,8 % (IA), 27,2 % (IB), 25,6 % (IIA), 26,2 % (IIB), 21,3 % (III)). Слід відзначити, що катіони утворюють також зв'язки С...С (в середньому 5,5 %), вклад яких в аніонах менше 1 %. Переважний вміст контактів Н...Н та С...С катіонів в кристалах I–III є цілком очікуваним через наявність молекул 1,10-фенантроліну з трьома конденсованими ароматичними кільцями.

Сполуки I–III є тривимірними каркасами, в яких можна виділити порожнини і канали вздовж кристалографічної осі *a*. Поверхні порожнин сполуки I–III розраховані для елементарної комірки, типове значення становить 0,002 а. о. (рис. 7).

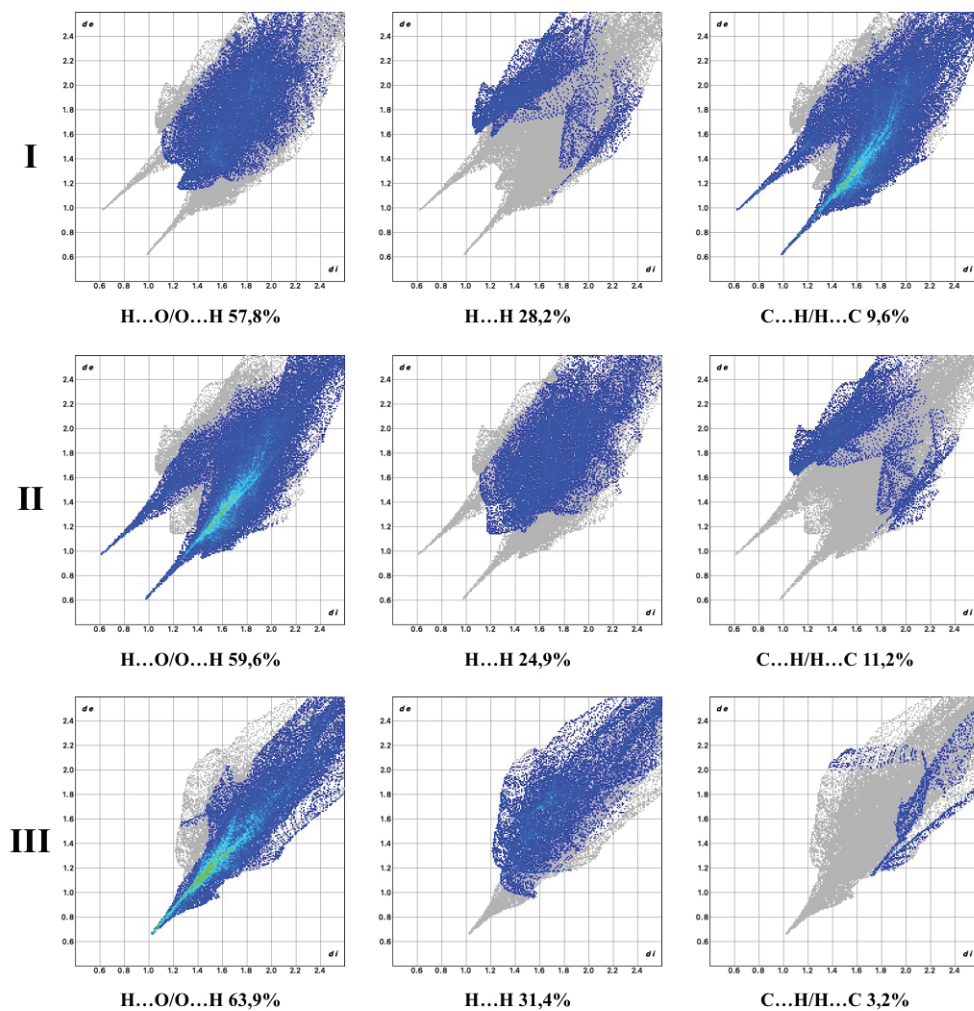


Рис. 5. Графіки «відбитків пальців» комплексних аніонів I–III з виділеними контактами H...O/O...H, H...H, C...H/H...C

Fig. 5. Fingerprint plots of complex anions I–III with H...O/O...H, H...H, C...H/H...C contacts

Визначено, що об'єм порожнин кристалів сполук складає відповідно 751,74 (I), 778,21 (II) та 423,23 (III) Å³, а площа поверхні 1772,28 (I), 1821,36 (II) та 628,38 (III) Å². Загальний об'єм порожнин в I становить 15 %, в II –15,7 %, а в III – 22,4 %, отже, великі порожнини у каркасах досліджених сполук відсутні.

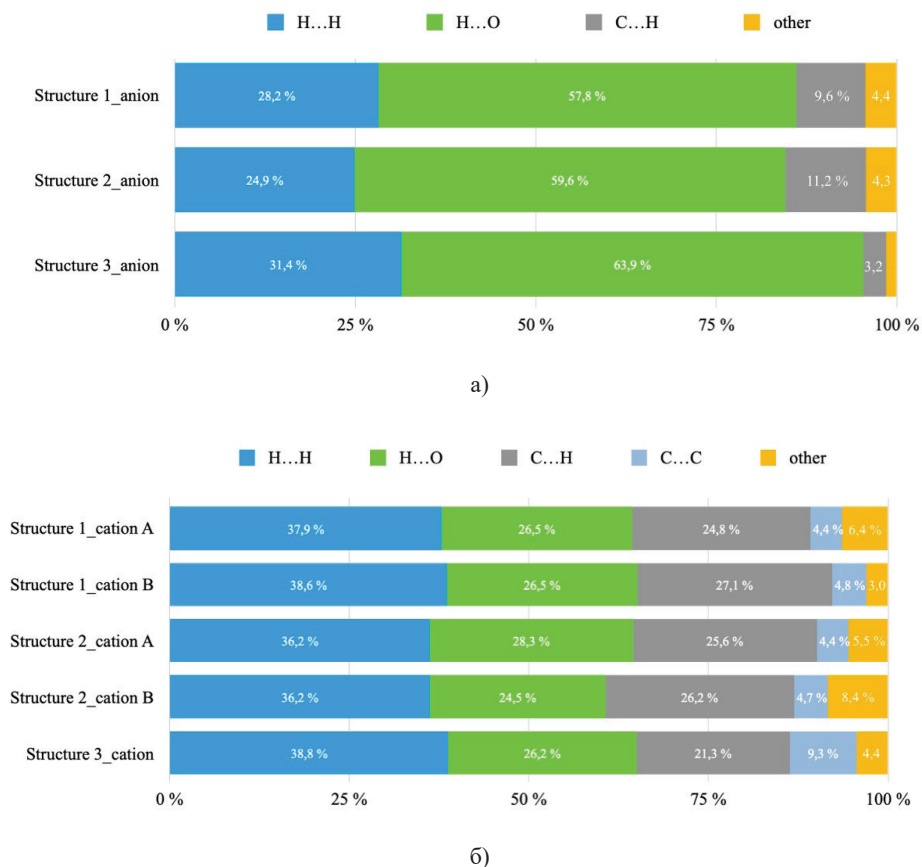


Рис. 6. Вклад різних типів взаємодій у поверхню Хіршфельда аніонів (а) та катіонів (б) в сполуках I–III.

Fig. 6. Percentage contributions to the Hirshfeld surface area for the various close intermolecular contacts of anions (a) and cations (б) for molecules I–III

Таким чином, аналіз міжмолекулярних взаємодій за допомогою поверхонь Хіршфельда показав домінуючу роль водневих міжмолекулярних взаємодій H...O/O...H та контактів H...H, і найменший вклад C...H/H...C та C...C для всіх сполук. Цікавим є встановлений факт відсутності π - π стекинг взаємодії між ароматичними кільцями 1,10-фенантроліна в катіонах досліджених сполук, що спостерігалось раніше в комплексі такого типу $[\text{CuCl}(\text{phen})_2][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [8, 13].

Одержані дані щодо наявності певних видів водневих міжмолекулярних взаємодій у різнометально-змішанолігандних $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2][\text{Ge}(\text{Cit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III), а також розраховані об'єми порожнин їх кристалів важливі при прогнозуванні застосування даних сполук у якості біоактивних субстанцій та ефektorів ферментів.

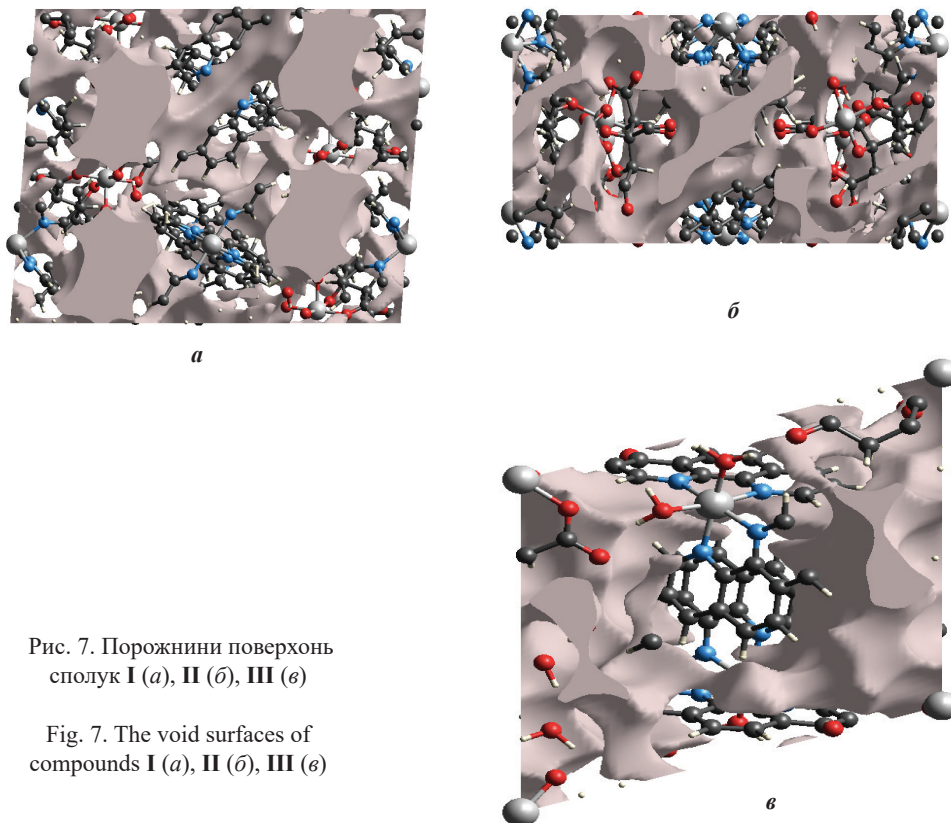


Рис. 7. Порожнинні поверхонь сполук I (а), II (б), III (в)

Fig. 7. The void surfaces of compounds I (a), II (б), III (в)

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

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Prokaeva M.A., Baburin I.A., Serezhkin V.N. On methods to determine the surface areas of molecules // J. Struct Chem. – 2009. – Vol. 50, N5. – P. 867–872. <https://doi.org/10.1007/s10947-009-0129-5>
2. Ruiz A., Perez H., Morera-Boado C., Almagro L., da Silva C. C.P., Ellena J., de la Vega J. M.G., Martínez-Álvarez R., Suárez M., Martín N. Unusual hydrogen bond patterns contributing to supramolecular assembly: conformational study, Hirshfeld surface analysis and density functional calculations of a new steroid derivative // Cryst. Eng. Comm. – 2014. – Vol. 16, N33. – P. 7802–7814. <https://doi.org/10.1039/C4CE00709C>
3. 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, N20. – P. 6209–6218. <https://doi.org/10.1002/slct.201900804>
4. Ivachtchenko A.V., Mitkin O.D., Kravchenko D.V., Kovalenko S.M., Shishkina S.V. et al. 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>
5. 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/eurjchem.11.1.50–59.1945>
 6. Padma D., Gauri D.B., Puneet S. Trans A₂B₂ Porphyrins: Synthesis, crystal structure determinations and Hirshfeld surface analysis // *ChemistrySelect*. – 2020. – Vol. 5, N24. – P. 7298–7309. <https://doi.org/10.1002/slct.202001052>
 7. Tojiboev A., Zhurakulov S., Englert U., Wang R. et al. Hirshfeld Surface Analysis and Energy Framework for Crystals of Quinazoline Methylidene Bridged Compounds // *Proc.* – 2020. – Vol. 62, N1. – P. 1–9. <https://doi.org/10.3390/proceedings2020062001>
 8. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Pirozhok O.V., Shishkina S.V., Dyakonenko 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 H Cit is citric acid, phen is 1,10-phenanthroline // *J. Struct. Chem.* – 2017. – Vol. 58, N3. – P. 532–538. <https://doi.org/10.1134/S0022476617030143>
 9. 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, N2. – P. 56–62. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2018.513>
 10. 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)₃][Ge(HCit)₂·2H₂O], [Fe(Phen)₃][Ge(HCit)₂·4H₂O] (H₃Cit = citric acid, phen = 1,10-phenanthroline) // *Rus. J. Coord. Chem.* – 2017. – Vol. 43, N8. – P. 505–511. <https://doi.org/10.1134/S1070328417080061>
 11. Марцінко Е.Э., Чебаненко Е.А., Пирожок О.В., Сейфулліна І.І., Дьяконенко В.В., Шишкіна С.В. Модифікація бис(цитрато)германатів з гексааквакатионами кобальта(II) і марганца(II) 1,10-фенантроліном // *Вопросы химии и хим. технологи.* – 2018. – N6(121). – С. 49–55. <https://doi.org/10.32434/0321–4095–2018–121–6–49–55>
 12. Martsinko E., Buchko O., Chebanenko E., Seifullina I., Dyakonenko V., Shishkina S. Different structural types of hetero-metal bis(citrato)germanates with 1,10-phenanthroline: Targeted synthesis, spectral, thermal properties and Hirshfeld surface // *J. Mol. Struct.* – 2021. – Vol. 1237. – P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130297>
 13. Чебаненко О.А., Бучко О.В., Афанасенко Е.В., Сейфулліна І.І., Марцінко О.Е. Визначення ролі водневих зв'язків у формуванні кристалів купрум(II) 1,10-фенантролін гідроксикарбоксилатогерманатів методом поверхонь Хіршфельда // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2021. – Т. 26, № 5. – С. 85–96. [https://doi.org/10.18524/2304–0947.2021.1\(77\).226142](https://doi.org/10.18524/2304–0947.2021.1(77).226142)
 14. Spackman P.R., Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K., Grimwood D.J., Jayatilaka D., Spackman M.A. CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals // *J. Appl. Cryst.* – 2021. Vol. 54, N3. – P. 1006–1011. <https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>

Стаття надійшла до редакції 03.05.2021

О. В. Бучко

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

**АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТЕЙ ХИРШФЕЛЬДА КРИСТАЛЛОВ
КОМПЛЕКСОВ – ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В СИСТЕМАХ MX_2 -1,10-ФЕНАНТРОЛИН – GeO_2 –
ЛИМОННАЯ КИСЛОТА ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{CH}_3\text{COO}$)**

Методом поверхностей Хиршфельда охарактеризованы межмолекулярные взаимодействия в координационных соединениях катион-анионного типа $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**I**), $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**II**), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2][\text{Ge}(\text{Cit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**III**). Установлено, что наибольший вклад в поверхности Хиршфельда анионов вносят связи $\text{H} \dots \text{V} / \text{O} \dots \text{H}$ (57,8 % (**I**), 59,6 % (**II**), 63,9 % (**III**)), $\text{H} \dots \text{H}$ (28,2 % (**I**), 24,9 % (**II**), 31,4 % (**III**)). В то же время взаимодействия $\text{C} \dots \text{H} / \text{H} \dots \text{C}$ менее значительны (9,6 %, 11,2 % и 3,2 % для **I**, **II**, **III**, соответственно). Рассчитанный процентный вклад различных межмолекулярных связей катионов в кристаллах показал, что в отличие от анионов в них преобладают контакты $\text{H} \dots \text{H}$ (37,9 % (**IA**), 38,6 % (**IB**), 36,2 % (**IIA** и **IIB**), 38,8 % (**III**)), а вклад $\text{H} \dots \text{V} / \text{O} \dots \text{H}$ значительно меньший (26,5 % (**IA** и **IB**), 28,3 % (**IIA**), 24,5 % (**IIIB**), 26,2 % (**III**)). В то же время взаимодействия $\text{C} \dots \text{H} / \text{H} \dots \text{C}$ более значительны, чем у анионов (24,8 % (**IA**), 27,2 % (**IB**), 25,6 % (**IIA**), 26,2 % (**IIIB**), 21,3 % (**III**)). Для катионов характерно наличие связей $\text{C} \dots \text{C}$ (в среднем 5,5 %), вклад которых у анионов менее 1 %. Определено, что объем пустот в кристаллах соединений **I–III** составляет 751,74 (**I**), 778,21 (**II**) и 423,23 (**III**) \AA^3 , а площадь поверхности 1772,28 (**I**), 1821,36 (**II**) и 628,38 (**III**) \AA^2 . Общий объем пустот (15 % в **I**, 15,7 % в **II**, 22,4 % в **III**) свидетельствует об отсутствии больших полостей в каркасах исследованных соединений. Таким образом, анализ межмолекулярных взаимодействий методом поверхностей Хиршфельда показал доминирующую роль водородных межмолекулярных взаимодействий $\text{H} \dots \text{O} / \text{O} \dots \text{H}$ и контактов $\text{H} \dots \text{H}$, и незначительный вклад связей $\text{C} \dots \text{H} / \text{H} \dots \text{C}$ и $\text{C} \dots \text{C}$ для всех изученных соединений. Также зафиксировано отсутствие π - π стэкинг взаимодействия между ароматическими кольцами 1,10-фенантролина в катионах комплексов **I–III**.

Ключевые слова: поверхности Хиршфельда, водородные связи, германий, кобальт, никель, координационные соединения, лимонная кислота.

O. V. Buchko

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

**HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS OF CRYSTALS OF
COMPLEXES – PRODUCTS OF REACTION IN SYSTEMS
 MX_2 -1,10-PHENANTHROLINE – GeO_2 – CITRIC ACID
($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{CH}_3\text{COO}$)**

Intermolecular interactions in the coordination compounds of cation-anionic type $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**I**), $[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**II**), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{phen})_2][\text{Ge}(\text{Cit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**III**) were characterized using Hirshfeld surface analysis. It was established that the biggest contribution in the Hirshfeld surface of anions have been made by the bonds $\text{H} \dots \text{V} / \text{O} \dots \text{H}$ (57,8 % (**I**), 59,6 % (**II**), 63,9 % (**III**)), $\text{H} \dots \text{H}$ (28,2 % (**I**), 24,9 % (**II**), 31,4 % (**III**)). At

the same time interactions C ... H / H ... C are less significant (9,6 %, 11,2 % and 3,2 % for **I**, **II**, **III**, respectively). The calculated percentage contribution of different intermolecular interactions of cations in the crystals showed, that, unlike the anions, contacts H ... H (37,9 % (**IA**), 38,6 % (**IB**), 36,2 % (**IIA** и **IIB**), 38,8 % (**III**)) play dominating role, while contribution of H ... B / O ... H is less (26,5 % (**IA** and **IB**), 28,3 % (**IIA**), 24,5 % (**IIB**), 26,2 % (**III**)). Furthermore, interactions C ... H / H ... C are more significant than in anions (24,8 % (**IA**), 27,2 % (**IB**), 25,6 % (**IIA**), 26,2 % (**IIB**), 21,3 % (**III**)). It is typical for cations to have C ... C bonds (5,5 % in average) that give contribution less then 1 %. It was determined that voids volume in the crystals of compounds **I–III** is 751,74 (**I**), 778,21 (**II**) and 423,23 (**III**) Å³ and surface area is 1772,28 (**I**), 1821,36 (**II**) and 628,38 (**III**) Å². The total volume of the voids (15 % in **I**, 15,7 % in **II**, 22,4 % in **III**) testifies the lack of big cavities in the frames of the studied compounds. Thereby analysis of intermolecular interactions with the help of Hirshfeld surface analysis showed the dominating role of hydrogen bonds H ... O / O ... H and contacts H ... H, and minor contribution of C ... H / H ... C and C ... C bonds for all studied compounds. The absence of π - π stacking interactions between aromatic rings of 1,10-phenanthroline in the cations of complexes **I–III** was also pointed out.

Keywords: Hirshfeld surfaces, hydrogen bonds, germanium, cobalt, nickel, coordination compounds, citric acid.

REFERENCES

1. Prokaeva M.A., Baburin I.A., Serezhkin V.N. *On methods to determine the surface areas of molecules*. J. Struct. Chem., 2009, vol. 50, no 5, pp. 867–872. <https://doi.org/10.1007/s10947-009-0129-5>
2. Ruiz A., Perez H., Morera-Boado C., Almagro L., da Silva C.C.P., Ellena J., de la Vega J.M.G., Martínez-Álvarez R., Suárez M., Martín N. *Unusual hydrogen bond patterns contributing to supramolecular assembly: conformational study, Hirshfeld surface analysis and density functional calculations of a new steroid derivative*. Cryst. Eng. Comm., 2014, vol. 16, no 33, pp. 7802–7814. <https://doi.org/10.1039/C4CE00709C>
3. 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>
4. Ivachtchenko A.V., Mitkin O.D., Kravchenko D.V., Kovalenko S.M., Shishkina S.V. et al. *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>
5. 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, no 1, pp. 50–59. <https://doi.org/10.5155/eurjchem.11.1.50-59.1945>
6. 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>
7. Tojiboev A., Zhurakulov S., Englert U., Wang R. et al. *Hirshfeld Surface Analysis and Energy Framework for Crystals of Quinazoline Methylidene Bridged Compounds*. Proc., 2020, vol. 62, no 1, pp. 1–9. <https://doi.org/10.3390/proceedings2020062001>
8. 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)[Ge(HCit)₂·3H₂O], [CuCl(phen)]₂[Ge(HCit)₂·6H₂O], where H Cit 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>
9. 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, no 2, pp. 56–62. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2018.513>
10. 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)]₂[Ge(HCit)₂·2H₂O], [Fe(Phen)]₂*

- [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>
11. Martsinko E. E., Chebanenko E. A., Pirozhok O. V., Seifullina I. I., Dyakonenko V. V., Shishkina S. V. *Modification of bis(citrato)germanates with hexaaquacations of cobalt(II) and manganese(II) by 1,10-phenanthroline*. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2018, no 6(121), pp. 49–55. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2018-121-6-49-55> (in Russian)
 12. Martsinko E., Buchko O., Chebanenko E., Seifullina I., Dyakonenko V., Shishkina S. *Different structural types of hetero-metal bis(citrato)germanates with 1,10-phenanthroline: Targeted synthesis, spectral, thermal properties and Hirshfeld surface*. *Journal of Molecular Structure*, 2021, vol. 1237, pp. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130297>
 13. Chebanenko E.A., Buchko O.V., Afanasenko E.V., Seifullina I.I., Martsinko E.E. *Hydrogen bonds in the formation of copper(II) 1,10-phenanthroline hydroxycarboxylatogermanate crystals using hirshfeld surface analysis*. *Visn. Odes. nac. univ., Him.*, 2021, vol. 26, no 5, pp. 85–96. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1\(77\).226142](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2021.1(77).226142) (in Ukrainian)
 14. Spackman P.R., Turner M.J., McKinnon J.J., Wolff S.K., Grimwood D.J., Jayatilaka D., Spackman M.A. *CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals*. *J. Appl. Cryst.*, 2021, vol. 54, no 3, pp. 1006–1011. <https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>