

УДК 541.49+546.814

О. А. Чебаненко, І. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцинко

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

ЗМІШАНОЛІГАНДНО-ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНІ КОМПЛЕКСИ Ge(IV)-M²⁺ (Mn, Fe, Co, Ni, Zn) З 1,3-ДІАМІНО-2-ГІДРОКСИПРОПАН-N, N, N', N'-ТЕТРАОЦТОВОЮ КИСЛОТОЮ

Синтезовано ряд нових змішанолігандно-гетерометалічних комплексів Ge(IV)-M²⁺ (Mn, Fe, Co, Ni, Zn) з 1,3-діаміно-2-гідроксипропан-N, N, N', N'-тетраоцтовою кислотою (H₄hpdt). Сполуки охарактеризовано сукупністю методів дослідження: елементного аналізу, термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії, спектрів дифузного відбиття, магнітної сприйнятливості. Встановлено склад та будову досліджуваних сполук. 2,2-Біпіридин бідентатно зв'язується з d-металом, його координаційне число доповнюється до 6 зв'язками з O, N атомами ліганду hpdt⁵⁻. Останній виконує місткову функцію між Ge – d-метал, проявляє себе як дитопний, сумарно октадентатний.

Ключові слова: германій, 1,3-діаміно-2-гідроксипропан-N, N, N', N'-тетраоцтова кислота, d-метал, 2,2-біпіридин.

Інформація щодо методів одержання, будови, властивостей гомо- та гетерометалічних комплексонатів германію(IV) в значній мірі була отримана вперше науковцями Одеського національного університету імені І. І. Мечникова, факультету хімії та фармації, систематизована і узагальнена в монографії, опублікованій в 2011 році [1]. Автори суттєво доповнили існуючі на той період уяви про особливості структур комплексонатів високозарядного германію(IV) – неперехідного р-елементу. Їх було розглянуто в рамках теорії утворення трьохцентрових двоелектронних гіпервалентних зв'язків за участю пр-орбіталей комплексоутворювача. В монографії широко представлені дані щодо утворення, властивостей біядерних гетерометалічних комплексів Ge(IV) з 1,3-діаміно-2-гідроксипропан-N, N, N', N'-тетраоцтовою кислотою (H₄hpdt) і йонами металів s-, d-, f-блоків: Mg, Ca, Sr, Ba, Co²⁺, Ni²⁺, Zn, Cu²⁺, Cr³⁺, La³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺-Lu³⁺. Визначені молекулярні і кристалічні структури комплексонатів: [(H₂O)(OH)Ge(μ-Hpdt)Cu(H₂O)]·3H₂O, [(OH)₂Ge₂(μ-Hpdt)₂Zn₂(H₂O)₄]·12H₂O, [Ge(OH)(μ-Hpdt)(μ-OH)La(H₂O)₄]·2H₂O, [Ge(OH)(μ-Hpdt)(μ-OH)Nd(OH)(H₂O)₃]·H₂O, [Ge(OH)(μ-Hpdt)(μ-OH)Tb(H₂O)₃]·2H₂O.

В багатьох публікаціях провідних наукових міжнародних журналів, як наприклад, Polyhedron, ChemistrySelect, Journal of Molecular Structure, Inorganic Chemistry, гетерометалічні комплекси d-металів з гетероароматичними амінами – 1,10-фенантроліном, 2,2-біпіридином розглядаються як перспективні матеріали нової техніки з унікальними магнітними, електронними, оптичними властивостями [4-7]. Це стало поштовхом до початку нового етапу дослідження змішанолігандно-гетерометалічних комплексонатів германію(IV). В якості вторинного ліганду було використано 2,2-біпіридин. Передбачалось, що він зможе замінити молекули води координовані до d-металу в гетерометалічному (Ge-Cu)

комплексі з H_5hpda [2]. Дійсно, вдалось синтезувати та встановити молекулярну і кристалічну структуру змішанолігандно-гетерометалічного комплексонату $\{[Ge_2(OH)_2(\mu-hpda)_2Cu_2(bipy)_2]\}_n \cdot 2nH_2O$ [3].

В продовження цього дослідження в даній публікації замість Cu^{2+} було обрано ряд йонів d-металів: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} . Сформульована мета дослідження: довести можливість одержання, визначити оптимальні умови синтезу відповідних змішанолігандно-гетерометалічних комплексонатів, всебічно їх охарактеризувати методами елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії, СДВ, термогравіметрії, вимірювання магнітної сприйнятливості. На підставі отриманих даних окреслити перспективні області їх практичного застосування.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідними реагентами для синтезу комплексу слугували реактиви фірми Sigma-Aldrich: GeO_2 (99,99%), $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (99,9%), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (99,9%), $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (99,9%), $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (99,9%), $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (99,9%), 1,3-діаміно-2-гідроксіпропан-N,N,N',N'-тетраоцтова кислота (99%, CAS3148-72-9).

Для синтезу комплексів був розроблений постадійний метод синтезу.

I стадія: суміш наважок GeO_2 (12 ммоль, 1,255 г) і H_5hpda (12 ммоль, 3,864 г) розчиняли шляхом кип'ятіння в 500 мл води. Отриманий прозорий розчин упарювали при $t = 80^\circ C$ на протязі 3 годин до 60 мл і охолоджували до кімнатної температури.

II стадія: до 10 мл (2 ммоль) даного прозорого розчину додавали 10 мл (2 ммоль) водного розчину солі 3d-металу ($Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (1) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (2), $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (3), $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (4), $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (5)).

III стадія: отримані розчини (1-5) змішували з 5 мл етанолу (95%), що містив 2 ммоль 2,2'-біпіридину. Потім до одержаних розчинів на протязі 10 діб поступово додавали етанол ~ 10 мл до виділення осадів, які мали відповідний колір: жовтий (1), червоний (2), жовто-червоний (3), фіолетовий (4), рожевий (5). Їх відділяли на фільтрі Шотта, промивали етанолом і сушили при кімнатній температурі до постійної маси.

Елементний аналіз виконано на C, N, H-аналізаторі Elemental Analyzer CE-440, вміст Германію та d-металу визначали методом атомно-емісійної спектроскопії (Optima 2000 DV, PerkinElmer).

Знайдено, %: C – 19.30; Ge – 10.59; H – 3.65; N – 4.08; Tm – 24.68.

Для 1 – $C_{21}H_{30}GeMnO_{14}N_4$ знайдено, %: C – 36.50; Ge – 9.50; H – 4.40; N – 8.50; Mn – 7.00.

Для 2 – $C_{21}H_{28}FeGeO_{13}N_4$ знайдено, %: C – 37.50; Ge – 10.00; H – 4.10; N – 8.40; Fe – 8.10.

Для 3 – $C_{21}H_{32}CoGeO_{15}N_4$ знайдено, %: C – 35.40; Ge – 10.10; H – 4.50; N – 8.00; Co – 8.10.

Для 4 – $C_{21}H_{32}GeNiO_{15}N_4$ знайдено, %: C – 35.40; Ge – 10.10; H – 4.50; N – 8.00; Co – 8.20.

Для 5 – $C_{21}H_{30}GeZnO_{14}N_4$ знайдено, %: C – 36.00; Ge – 11.00; H – 4.50; N – 8.30; Co – 9.00.

ІЧ спектр поглинання комплексу ($400-4000\text{ см}^{-1}$) у вигляді таблеток з KBr записували на спектрофотометрі Frontier фірми Perkin Elmer.

ІЧ-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): **1** – $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$, 3087, 3062 $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$, 2980 $\nu(\text{C}-\text{H})$, 1663, 1594 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1425, 1381 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, 1639 $\delta(\text{H}_2\text{O})$, 1579, 1557 $\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})$, 1518 $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{aromatic}}$, 1075 $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{алк.}}$, 1051, 973, 913 $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{пл., непл.}}$, 892 $\nu_{\text{as}}(\text{Ge}-\text{O}-\text{M})$, 843 $\delta(\text{Ge}-\text{OH})$, 690 $\nu(\text{Ge}-\text{O})$, 645 $\nu(\text{Ge}-\text{N})$, 653, 619 $\delta(\text{CCC})_{\text{пл., непл.}}$, 500 $\nu_{\text{s}}(\text{Ge}-\text{O}-\text{M})$.

2-3386 $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$, 3087, 3062 $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$, 2985 $\nu(\text{C}-\text{H})$, 1648, 1590 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1426, 1393 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, 1635 $\delta(\text{H}_2\text{O})$, 1579, 1557 $\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})$, 1518 $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{aromatic}}$, 1070 $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{алк.}}$, 1049, 971, 915 $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{пл., непл.}}$, 900 $\nu_{\text{as}}(\text{Ge}-\text{O}-\text{M})$, 848 $\delta(\text{Ge}-\text{OH})$, 690 $\nu(\text{Ge}-\text{O})$, 640 $\nu(\text{Ge}-\text{N})$, 653, 619 $\delta(\text{CCC})_{\text{пл., непл.}}$, 490 $\nu_{\text{s}}(\text{Ge}-\text{O}-\text{M})$.

3-3390 $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$, 3087, 3062 $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$, 2970 $\nu(\text{C}-\text{H})$, 1656, 1600 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1443, 1362 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, 1638 $\delta(\text{H}_2\text{O})$, 1579, 1557 $\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})$, 1518 $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{aromatic}}$, 1080 $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{алк.}}$, 1050, 970, 915 $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{пл., непл.}}$, 895 $\nu_{\text{as}}(\text{Ge}-\text{O}-\text{M})$, 840 $\delta(\text{Ge}-\text{OH})$, 694 $\nu(\text{Ge}-\text{O})$, 643 $\nu(\text{Ge}-\text{N})$, 653, 619 $\delta(\text{CCC})_{\text{пл., непл.}}$, 485 $\nu_{\text{s}}(\text{Ge}-\text{O}-\text{M})$.

4-3395 $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$, 3087, 3062 $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$, 2975 $\nu(\text{C}-\text{H})$, 1647, 1590 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1440, 1391 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, 1637 $\delta(\text{H}_2\text{O})$, 1579, 1557 $\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})$, 1519 $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{aromatic}}$, 1075 $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{алк.}}$, 1048, 971, 914 $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{пл., непл.}}$, 902 $\nu_{\text{as}}(\text{Ge}-\text{O}-\text{M})$, 849 $\delta(\text{Ge}-\text{OH})$, 687 $\nu(\text{Ge}-\text{O})$, 645 $\nu(\text{Ge}-\text{N})$, 653, 619 $\delta(\text{CCC})_{\text{пл., непл.}}$, 505 $\nu_{\text{s}}(\text{Ge}-\text{O}-\text{M})$.

5-3398 $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$, 3087, 3062 $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{H})$, 2975 $\nu(\text{C}-\text{H})$, 1677, 1599 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1443, 1362 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, 1639 $\delta(\text{H}_2\text{O})$, 1579, 1557 $\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})$, 1518 $\nu(\text{C}-\text{C})_{\text{aromatic}}$, 1076 $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{алк.}}$, 1059, 971, 914 $\delta(\text{C}-\text{H})_{\text{пл., непл.}}$, 900 $\nu_{\text{as}}(\text{Ge}-\text{O}-\text{M})$, 840 $\delta(\text{Ge}-\text{OH})$, 693 $\nu(\text{Ge}-\text{O})$, 643 $\nu(\text{Ge}-\text{N})$, 653, 619 $\delta(\text{CCC})_{\text{пл., непл.}}$, 492 $\nu_{\text{s}}(\text{Ge}-\text{O}-\text{M})$.

Термогравіметричний аналіз (ТГА) виконували на дериватографі Q-1500D (повітряна атмосфера, інтервал температур $20-1000\text{ }^\circ\text{C}$, швидкість нагрівання 10 град/хв).

Магнітну сприйнятливість визначено методом Гуї (при напрузі магнітного поля $1 \cdot 10^3, 2 \cdot 10^3, 3 \cdot 10^3, 4 \cdot 10^3, 5 \cdot 10^3\text{ E}$), ефективний магнітний момент розраховано з урахуванням діамагнітних поправок. Важення проведено на напівмікровагах типу ВЛР-20 з точністю до п'ятого знаку. В якості стандарту для калібрування використано $\text{HgCo}(\text{NCS})_4$.

Спектри дифузного відбиття ($5000-27000\text{ см}^{-1}$) записано на спектрофотометрі UV VIS NIR Lambda 9 фірми "Perkin Elmer", в якості стандарту використано MgO .

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Згідно даних елементного аналізу продуктам **1-5** відповідає мольне співвідношення $\text{Ge} : \text{M} : \text{H}_5\text{hpdt} : \text{bipy} = 1 : 1 : 1 : 1$, де $\text{M} = \text{Mn}$ (**1**), Fe (**2**), Co (**3**), Ni (**4**), Zn (**5**).

Аналіз ІЧ-спектрів поглинання сполук **1-5** було проведено шляхом порівняння з ІЧ спектрами вихідних лігандів (H_5hpdt , bipy) та комплексу $\{[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-hpdt})_2\text{Cu}_2(\text{bipy})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$, який був синтезований та структурно охарактеризований авторами в роботі [3].

З літературних даних [8] відомо, що зміщення смуги валентних коливань зв'язку $\text{C}-\text{N}$ в кислотних залишках з 3000 до $\sim 2970\text{ см}^{-1}$ вказує на участь в координації атомів нітрогену ліганду hpdt ⁵. Це пояснюється тим, що при координації ліганду в результаті індукційного ефекту $\text{R}-\text{C}-\text{N} \rightarrow \text{N}$ відбувається зміщення $\nu(\text{C}-\text{N})$ в низькочастотну область в порівнянні з бетаїновою формою вихідного ліганду

(3000 cm^{-1}). Поява смуг поглинання в області $\sim 645 \text{ cm}^{-1}$ також підтверджує утворення міцного координаційного зв'язку $\text{Ge} \rightarrow \text{N}$. Про депротонування всіх карбоксильних груп ліганду (H_3hpdt) та їх зв'язок з германієм(IV) і d-металом вказує відсутність в ІЧ-спектрах **1-5** смуги поглинання характерної для вільної групи COOH H_3hpdt (1716 cm^{-1}) та поява смуг $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ і $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$. Про місткову функцію OH групи ліганду H_3hpdt та її депротонування, свідчить зникнення смуги $\nu(\text{C-OH})$ -1210 cm^{-1} та поява смуги валентних коливань $\nu(\text{C-O})_{\text{алк.}}$, $\nu_{\text{as}}(\text{Ge-O-M})$, $\nu_{\text{s}}(\text{Ge-O-M})$. Наявність смуг $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}} \sim 3390$ в ІЧ-спектрах **1-5** вказує на присутність в їх складі молекул води, що підтверджується даними термогравіметричного дослідження. Про реалізацію в **1-5** гідролізованої форми GeOH^{3+} , свідчить наявність смуги поглинання деформаційних коливань $\delta(\text{Ge-OH})$. На присутність молекул координованої води вказує смуга коливань $\delta(\text{H}_2\text{O}) \sim 1639 \text{ cm}^{-1}$.

Поява в ІЧ-спектрах досліджуваних сполук смуг валентних коливань $\nu(\text{C}=\text{N})$ в області 3100-3000 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C}) \sim 1300\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$, площинних (1000-1500 cm^{-1}) і неплосинних (700-1200 cm^{-1}) деформаційних коливань зв'язку C-H та $\delta(\text{CCC})$ (653, 619 cm^{-1}), підтверджує наявність в їх складі молекул 2,2'-біпіридину [8-11].

Для визначення поліедрів кобальту та нікелю в комплексах **3, 4** було визначено магнітну сприйнятливості, розраховано ефективний магнітний момент. Окремо було знято спектри дифузного відбиття та проведено їх аналіз.

Відомо, що магнітний момент октаедричних комплексів Ni(II) (основний терм ${}^3\text{A}_{2g}$) на $\sim 10\%$ перевищує чисто спінову величину для двох неспарених електронів (2,83 мБ) і не залежить від температури та малих викривлень від октаедру [12]. Отримана величина магнітного моменту комплексу **4** (3.00 мБ) вказує на реалізацію октаедричного поліедру нікелю. Це підтверджує також наявність в його спектрі дифузного відбиття трьох смуг (cm^{-1}): 8740 cm^{-1} (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$), 15150 cm^{-1} (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}$) і 23910 cm^{-1} (${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$).

Октаедрична геометрія координаційного поліедру кобальту в комплексі **3**, також підтверджується даними спектру дифузного відбиття: ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ (7900 cm^{-1}) і ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ (18630 cm^{-1}) [13] і значенням розрахованого ефективного магнітного моменту, що дорівнює 5.00 мБ.

Термоліз комплексів **1-5** протікає ступінчасто, подібно (табл. 1).

Характер терморозкладу схожий з охарактеризованим комплексом $\{[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-hpdt})_2\text{Cu}_2(\text{bipy})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ [3].

На термогравіграмах **1-5** спостерігається в широкому інтервалі температур 80-250 $^\circ\text{C}$ ендотермічний ефект, що супроводжується значним убутком маси на кривій ТГ (табл. 1), який відповідає видаленню різної кількості молекул води. Такий характер терморозкладу свідчить про наявність молекул кристалізаційної та координованої води, сполучених між собою розгалуженою системою водневих зв'язків. Подальше нагрівання зразків супроводжується двома екзоефектами, при яких відбувається окисна термодеструкція органічної частини їх молекул та утворення кінцевих продуктів, що є сумішшю оксидів GeO_2 і MO .

На основі даних, які були отримані в результаті елементного аналізу, термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії, магнітної сприйнятливості і спектрів дифузного відбиття (**3, 4**) для досліджуваних сполук запропоновано відповідну молекулярну формулу та схему будови (рис. 1): $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-hpdt})\text{M}(\text{bipy})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Mn}$ $n=3$ (**1**), Fe $n=2$ (**2**), Co $n=4$ (**3**), Ni $n=4$ (**4**), Zn $n=3$ (**5**)).

Таблиця 1

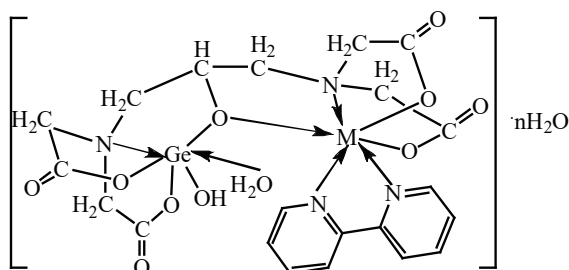
Результати дослідження термічної стійкості комплексів 1-5

Table 1

The results of the study of thermal stability of complexes 1-5

№	Характер і температурні інтервали протікаючих процесів					Залишок, %
	- n H ₂ O			Термодеструкція		
	t _{max} [*] (ДТА), °C	Δm ТГ, %	Δm Р*, %	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	
1	90-230 (100↓)	11.00 n=4	10.44	230-450 (380) 450-680 (520)	63.50	25.50 MnO + GeO ₂
2	80-250 (100↓)	9.00 n=3	8.03	250-470 (410) 470-700 (600)	62.30	28.70 FeO + GeO ₂
3	90-240 (100↓)	13.50 n=5	12.65	240-480 (410) 480-690 (540)	64.00	23.00 CoO + GeO ₂
4	100-250 (110↓)	13.00 n=5	12.65	250-490 (390) 490-710 (550)	61.70	25.30 NiO + GeO ₂
5	80-240 (110↓)	10.28 n=4	12.00	240-460 (400) 460-700 (530)	62.00	27.70 ZnO + GeO ₂

Будова гетерометалічних біядерних комплексів 1-5 однотипна. Ліганд hpdta⁵⁻ проявляє себе як октадентатний дитопний, всі карбоксилатні групи приймають участь в координації з металами монодентатно, атом оксигену депротонованої гідроксогрупи виконує місткову функцію.



M=Mn(1) n=3, Fe(2) n=2, Co(3) n=4, Ni(4) n=4, Zn(5) n=3

Рис. 1. Схема будови сполук 1-5

Fig. 1. Scheme of the of compounds 1-5

Встановлено, що будова сполук 1-5 подібна структурам аналогічних гетерометалічних комплексів синтезованих і охарактеризованих РСА, в яких роль вторинних лігандів виконують молекули води або 2,2-біпіридину, наприклад [(H₂O)(OH)

$\text{Ge}(\mu\text{-hpdt})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})$], $\{[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-hpdt})_2\text{Cu}_2(\text{bipy})_2]\}_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ [2, 3]. Унікальність одержаних сполук полягає в складі їх молекул, а саме, чотирьох біологічно активних складових: есенціального германію(IV), двох біолігандів різної природи, що підсилюють дію один одного. Це свідчить про перспективу їх застосування не тільки в таких областях як каталіз, магнетизм, оптика, електроніка, а і в медицині для створення низькотоксичних імуномодельюючих, антиоксидантних, антимікробних та інших препаратів.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Сейфулліна І.І., Марцінко Е.Э. Гомо- и гетерометаллические комплексоны германия (IV). – Одеса: Фенікс, 2011. – 168 с.
2. Martsinko E.E., Minacheva L. Kh., Sergienko V.S., Chebanenko E.A., Seifullina I.I. A New Binuclear Germanium(IV) and Copper(II) Complex with 1,3-Diamino-2-propanoltetraacetic Acid: Crystal and Molecular Structure of $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Hpdt})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2010. – Vol. 55, N12. – P. 1874-1881. <https://doi.org/10.1134/S0036023610120107>
3. Чебаненко О.А., Марцінко О.Е., Сейфулліна І.Й., Дяконенко В.В., Шишкіна С.В. Утворення та структура гетерометалічного координаційного полімеру в системі GeO_2 – ксиларова, оксалатна кислоти – CuCl_2 -2,2'-біпіридин – $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ // *Питання хімії та хімічної технології.* – 2020. – № 3. – С. 202-209. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2020-130-3-202-209>
4. He F., Tong M-L. Chen X-M. Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of Heteronuclear Cu(II)–Ln(III) (Ln = La, Gd, or Tb) Complexes // *Inorg. Chem.* – 2005. – Vol. 44, N23. – P. 8285-8292. <https://doi.org/10.1021/ic0507159>
5. Machura B., Switlicka A., Mrozinski J., Kruszynski R. Heterobimetallic Cu(II)–Hg(II) polynuclear complexes containing $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ unit – Synthesis, spectroscopic investigations, X-ray studies and magnetic properties // *Polyhedron.* – 2010. – Vol. 29, N8. – P. 2023-2032. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.03.016>
6. Priya Alreja, Dr. Navneet Kaur Modulation in photophysical properties of fluorescent Imidazole possessing 1,10-Phenanthroline on introduction of $\text{Ru}(\text{bipy})_2^{2+}$ towards cation sensing // *ChemistrySelect.* – 2017. – Vol. 2, N27. – P. 8638-8642. <https://doi.org/10.1002/slct.201701331>
7. Yan Xu, Xiao-Ping Shen, Hu Zhou, He-Qing Shu, Wenxian Li, Ai-Hua Yuan Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a cyanide-bridged Fe^{III} - Mn^{III} bimetallic chain based on $[\text{Fe}(\text{bipy})(\text{CN})_4]^-$ building block // *J. Molecular. Struct.* – 2009. – Vol. 921, N1-3. – P. 341-345. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.01.039>
8. Дятлова Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия, 1988. – С. 544.
9. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. – М: МГУ, 2012. – 54 с.
10. Иванов С.М., Зубарев А.А. Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. 28, № 4. – С. 47-50.
11. Strucl J.S., Walter J.L. Infrared and Raman spectra of heterocyclic compounds – IV: The infrared studies and normal vibrations of some 1:1 transition metal complexes of 2,2'-bipyridine // *Spectrochim. Acta.* – 1971. – Vol. 27A, N2. – P. 223-238. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(71\)80028-4](https://doi.org/10.1016/0584-8539(71)80028-4)
12. Нейдинг Л. Магнетохимия комплексных соединений переходных металлов: пер. с англ. – М.: Мир, 1970. – 252 с.
13. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 505 с.

Стаття надійшла до редакції 27.08.2021

Е. А. Чебаненко, И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, ул. Дворянская 2,
Одеса, 65082, Украина

СМЕШАННОЛИГАНДНО-ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ Ge(IV)-M²⁺ (Mn, Fe, Co, Ni, Zn) С 1,3-ДИАМИНО-2-ГИДРОКСИПРОПАН-N, N, N', N'- ТЕТРАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Синтезирован ряд новых смешаннолигандно-гетерометаллических комплексов Ge(IV)-M²⁺ (Mn, Fe, Co, Ni, Zn) с 1,3-диамино-2-гидроксипропан-N, N, N', N'-тетрауксусной кислотой (H₅hpdtа). Соединения охарактеризованы совокупностью методов исследования: элементного анализа, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, спектров диффузного отражения, магнитной восприимчивости. Установлен состав и строения исследуемых соединений. 2,2-Бипиридин бидентатно связывается с d-металлом, его координационное число дополняется до 6 связями с O, N атомами лиганда hpdtа⁵⁻. Последний выполняет мостиковую функцию между Ge – d-металл, проявляет себя как дитопный, суммарно октадентатный.

Ключові слова: германий, 1,3-диамино-2-гидроксипропан-N, N, N', N'-тетрауксусная кислота, d-металл, 2,2-бипиридин.

E. A. Chebanenko, I. I. Seifullina, E. E. Martsinko

Odessa Mechnikov National University, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

MIXED-LIGAND HETEROMETALLIC COMPLEXES OF Ge(IV)-M²⁺ (Mn, Fe, Co, Ni, Zn) WITH 1,3-DIAMINO-2- HYDROXYPROPANE N, N, N', N'-TETRAACETIC ACID

There have been developed a novel synthetic method that allowed to obtain raw of mixed-ligand heterometallic binuclear complexes of Ge(IV)-M²⁺ (Mn, Fe, Co, Ni, Zn) with 1,3-diamino-2-hydroxypropane N, N, N', N'-tetraacetic acid (H₅hpdtа). Compounds have been characterized by the set of methods: elemental analysis, thermogravimetry, IR-spectroscopy, spectrum of diffuse reflection, magnetic susceptibility.

According to the elemental analysis, the molar ratio Ge: M: H₅hpdtа: bipy= 1:1:1:1 in the obtained compounds **1-5** corresponds to the formula [(H₂O)(OH)Ge(μ-hpdtа)M(bipy)]·nH₂O (M=Mn n=3 (**1**), Fe n=2 (**2**), Co n=4 (**3**), Ni n=4 (**4**), Zn n=3 (**5**)). Complexes have yellow (**1**), red (**2**), orange (**3**), violet (**4**) and pink (**5**) colors and are stable on air. Compounds **1-5** exist in the form of crystal hydrates, that contain certain amount of water molecules, that are eliminated into the gas phase while heating in the wide range of temperatures (t=80-250 °C), which is accompanied with the low-temperature endothermic effect. This indicates the presence of a system of stable hydrogen bonds in their crystal structure.

Analysis of the IR-spectra **1-5** revealed that form and coordination of ligands is similar. Deprotonation of all carboxylic groups in the ligands (H₅hpdtа) and their bonding to germanium and d-metal is confirmed with the absence in the IR-spectra **1-5** absorption bands characteristic for the free COOH H₅hpdtа (1716 cm⁻¹) and ν_s(COO⁻) i ν_s(COO⁻) bands. Disappearance of the ν(C-OH)-1210 cm⁻¹ and appearance of the ν(C-O)_{alk.}, ν_{as}(Ge-O-M), ν_s(Ge-O-M) absorption band indicates that OH-group of H₅hpdtа is deprotonated and performs bridging function. 2,2'-bipyridine bidentatly coordinates to the d-metal, binds to the O, N-atoms of hpdtа⁵⁻ ligand

and reaches coordination number 6. The last ligand plays the bringing role between Ge-d-metal, shows itself as ditopic, octadentate in total.

According to the magnetic moments of **3**, **4** and their diffuse reflection spectra, polyhedrons of Co (II), Ni (II) are octahedrons, which are realized due to the bidentate coordination of bipyridine and four bonds with nitrogen and oxygen of hpdt⁵⁻.

Structure of heterometallic binuclear complexes **1-5** is similar. Ligand hpdt⁵⁻ shows itself as octadentate ditopic, all carboxylate groups monodentatly coordinate to metals, oxygen atom of the deprotonated OH-group performs the bridging function.

Keywords: germanium, complexon, crystal structure.

REFERENCES

1. Seyfullina I.I., Martsinko Ye. E. Gomo- i geterometallicheskiye kompleksnaty germaniya (IV). Odesa, Feniks, 2011, 168 p. (in Russian)
2. Martsinko E.E., Minacheva L. Kh., Sergienko V.S., Chebanenko E.A., Seifullina I.I. A New Binuclear Germanium(IV) and Copper(II) Complex with 1,3-Diamino-2-propanoltetraacetic Acid: Crystal and Molecular Structure of [(H₂O)(OH)Ge(μ-Hpdt)Cu(H₂O)]·3H₂O. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2010, vol. 55, no 12, pp. 1874-1881. <https://doi.org/10.1134/S0036023610120107>
3. Chebanenko O.A., Martsynko O.E., Seyfullina I.Y., Dyakonenko V.V., Shyshkina S.V. Utvorenniya ta struktura heterometalichnoho koordynatsiynoho polimeru v systemi GeO₂ – ksylyarova, oksalatna kysloty – CuCl₂·2,2'-bipyridyn – H₂O/C₂H₅OH. *Pytannya khimiyi ta khimichnoyi tekhnolohiyi.*, 2020, no 3, pp. 202-209. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2020-130-3-202-209> (in Russian)
4. He F., Tong M-L. Chen X-M. Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of Heteronuclear Cu(II)–Ln(III) (Ln = La, Gd, or Tb) Complexes. *Inorg. Chem.*, 2005, vol. 44, no 23, pp. 8285-8292. <https://doi.org/10.1021/ic0507159>
5. Machura B., Switlicka A., Mrozinski J., Kruszynski R. Heterobimetallic Cu(II)–Hg(II) polynuclear complexes containing Hg(SCN)₄²⁻ unit – Synthesis, spectroscopic investigations, X-ray studies and magnetic properties. *Polyhedron*, 2010, vol. 29, no 8, pp. 2023-2032. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2010.03.016>
6. Priya Alreja, Dr. Navneet Kaur Modulation in photophysical properties of fluorescent Imidazole possessing 1,10-Phenanthroline on introduction of Ru(bipy)₂²⁺ towards cation sensing. *ChemistrySelect*, 2017, vol. 2, no 27, pp. 8638-8642. <https://doi.org/10.1002/slct.201701331>
7. Yan Xu, Xiao-Ping Shen, Hu Zhou, He-Qing Shu, Wenxian Li, Ai-Hua Yuan Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a cyanide-bridged Fe^{III}-Mn^{III} bimetallic chain based on [Fe(bipy)(CN)₄]⁻ building block. *J. Molecular. Struct.*, 2009, vol. 921, no 1-3, pp. 341-345. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.01.039>
8. Dyatlova N.M. Kompleksy i kompleksnaty metallov. M.: Khimiya, 1988, p. 544. (in Russian)
9. Tarasevich B.N. IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soyedineniy. M: MGU, 2012. (in Russian)
10. Ivanov S.M., Zubarev A.A. Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii. 2014, Vol. 28, no 4, pp. 47-50.
11. Strucl J.S., Walter J.L. Infrared and Raman spectra of heterocyclic compounds – IV: The infrared studies and normal vibrations of some 1:1 transition metal complexes of 2,2'-bipyridine. *Spectrochim. Acta.*, 1971, vol. 27A, no 2, pp. 223-238. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(71\)80028-4](https://doi.org/10.1016/0584-8539(71)80028-4)
12. Neyding L. Magnetokhimiya kompleksnykh soyedineniy perekhodnykh metallov. Moscow, Mir, 1970, 252 p. (in Russian)
13. Nakamoto K. IK spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soyedineniy. Moscow, Mir, 1991, 505 p. (in Russian)