

УДК 541.49+546.814

О. Е. Марцинко, І. Й. СейфуллінаОдеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна**ПОДВІЙНІ Ge(IV)-Co(II) КОМПЛЕКСИ
З 1-ГІДРОКСІЕТИЛІДЕНДИФОСФОНОВОЮ КИСЛОТОЮ
ТА 2,2'-БІПІРИДИНОМ**

Розроблено методики синтезу і виділено три координаційні сполуки Ge(IV)-Co(II) з 1-гідроксіетилідендифосфоновою кислотою ($H_4\text{hedp}$) та 2,2'-біпіридином (bipy). Їх охарактеризовано методами елементного аналізу, ІЧ-, ДВ-спектроскопії і термогравіметрії. Простежено залежність складу та будови одержаних комплексів від аніону солі Co(II) (хлорид, ацетат) і мольного співвідношення реагентів в синтезі. Запропоновано їх молекулярні формули: $[\{Co(bipy)_3\}_2\{Co(bipy)(H_2O)_4\}_2][\{Ge(\mu-OH)(\mu-hedp)\}_6Cl_2] \cdot 2H_2O$ (1), $[Co(bipy)_3]_4[\{Ge(\mu-OH)(\mu-hedp)\}_6Cl_2] \cdot 30H_2O$ (2), $[Co(bipy)_3]_3[\{Ge(\mu-OH)(\mu-hedp)\}_6] \cdot 20H_2O \cdot 2CH_3COOH$ (3).

Ключові слова: германій, кобальт, 1-гідроксіетилідендифосфорова кислота, 2,2'-біпіридин.

Значний теоретичний інтерес до фосфонових комплексонів пов'язаний із зростаючим застосуванням їх сполук в різних областях техніки, медицини та аналітичної хімії [1, 2]. Синтетична доступність і широкі можливості модифікування структурних параметрів дозволяють використовувати такі комплекси в якості лігандів, що забезпечують можливість управління біологічними функціями металів в організмі. Їх сполуки володіють необхідним комплексом терапевтичних властивостей, не акумулюються, стійкі до руйнування в біологічних середовищах, не виводять кальцій з організму [2]. 1-Гідроксіетилідендифосфорова кислота ($H_4\text{hedp}$) відноситься до класу помірно токсичних речовин, не має сенсифікуючих і кумулятивних властивостей, що обумовлює її використання в якості лікарських засобів [3]. Показано високу ефективність координаційних сполук металів з $H_4\text{hedp}$ при застосуванні з метою полегшення болю при метастазах (^{186}Re) та діагностики (^{188}Re) раку кісток [4].

Останнім часом багато неорганічних ансамблів було отримано шляхом включення в структури дифосфонатів металів органічних лігандів, таких як 1,10-фенантролін та 2,2'-біпіридин. Подальший розвиток раціонального проектування синтезу таких сполук забезпечує одержання нових гібридних матеріалів з цікавими структурами і функціональними властивостями: фотоелектричними, магнітними, люмінесцентними [5-7].

Протягом багатьох років в ОНУ імені І.І. Мечникова вивчається комплексоутворення біологічно активного елемента германію(IV) з 1-гідроксіетилідендифосфоровою кислотою, отримано ряд металохелатів з широким спектром фармакологічної дії [8, 9].

Метою даної роботи є одержання, визначення складу, будови та властивостей різнометально-змішанолигандних комплексів германію(IV) і кобальту(II) з 1-гид-

роксіетилідендифосфоною кислотою та 2,2'-біпіридином в залежності від солі 3d-металу та умов синтезу сполук.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідними реагентами для синтезу сполук були обрані реактиви фірми Sigma-Aldrich: GeO_2 (99,99%), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99,9%), 1-гідроксіетилідендифосфонова ($\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_7\text{P}_2$, H_4hedp) кислота (99%, CAS 7414-83-7), 2,2'-біпіридин ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$, біру, 99,5%, CAS 366-18-7).

Синтез сполук. До суміші сухих наважок GeO_2 (0,1046 г, 1 ммоль) і H_4hedp (0,206 г, 1 ммоль) додавали 100 мл води і нагрівали до кипіння. Отриманий розчин концентрували при 80°C протягом 4 год до 10 мл і охолоджували при кімнатній температурі (робочий розчин). Окремо готували розчин, що містив 0,119 г (0,5 ммоль) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та 0,156 г (1 ммоль) біру (для **1**), 0,119 г (0,5 ммоль) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та 0,234 г (1,5 ммоль) біру (для **2**), 0,124 г (0,5 ммоль) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та 0,234 г (1,5 ммоль) біру (для **3**) в 10 мл 95% -ного етанолу, який додавали до робочого розчину і перемішували. Через 2 доби в реакційному середовищі утворювалися кристалічні осади жовтого кольору. Вихід 62-70%.

Елементний аналіз виконано на C,N,H-аналізаторі Elemental Analyzer CE-440, вміст германію та кобальту визначено методом атомно-емісійної спектроскопії (Optima 2000 DV, PerkinElmer). Аналіз на хлор проводили по методу Фольгарда. Найявність сольватних молекул оцтової кислоти підтверджено реакцією з $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Результати представлено в табл. 1.

Таблиця 1

Результати елементного аналізу комплексів 1-3

Table 1

The results of elemental analysis of complexes 1-3

№	Брутто-формула	Розраховано, %				
		Ge	Co	N	P	Cl
1	$\text{C}_{56}\text{H}_{60}\text{Ge}_3\text{N}_8\text{O}_{25}\text{P}_6\text{ClCo}_2$	12,09	6,55	6,21	10,32	1,97
		Знайдено, %				
		11,84	6,65	6,85	10,35	1,88
2	$\text{C}_{66}\text{H}_{90}\text{Ge}_3\text{N}_{12}\text{O}_{36}\text{P}_6\text{ClCo}_2$	Розраховано, %				
		9,97	5,40	7,69	8,52	1,62
		Знайдено, %				
		9,87	5,45	7,50	8,60	1,73
3	$\text{C}_{106}\text{H}_{144}\text{Ge}_6\text{N}_{18}\text{O}_{66}\text{P}_{12}\text{Co}_3$	Розраховано, %				
		11,74	4,77	6,79	10,03	-
		Знайдено, %				
		11,63	4,80	6,80	10,14	-

Спектри дифузного відбиття одержані на спектрофотометрі UV VIS NIR Lambda 9 Perkin Elmer (стандарт MgO, діапазон 5000-27000 см⁻¹). ІЧ спектри поглинання (400-4000 см⁻¹) комплексів у вигляді таблеток з KBr записували на спектрофотометрі Frontier фірми Perkin Elmer. ІЧ спектри розшифровували, виходячи з літературних даних щодо характеристичних смуг поглинання органічних лігандів та комплексних сполук [10-12]. Термоаналітичні криві (ДТА, ДТГ, ТГ) отримані на дериватографі Q-1500 Д системи Паулік-Паулік-Ердей. Швидкість нагрівання зразків – 10 град/хв, навішування зразка – 150 мг, еталон – прожарений оксид алюмінію, платиновий тигель, атмосфера статична повітряна, інтервал температур 20-1000°C.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За результатами елементного аналізу мольне співвідношення елементів в сполуках **1-3** становить: Ge:P:Co:N = 3:6:2:8 (**1**), Ge:P:Co:N = 3:6:2:12 (**2**), Ge:P:Co:N = 2:4:1:6 (**3**). Таким чином, в них реалізується різне мольне співвідношення: Ge:hedp:Co:bipy = 3:3:2:4 (**1**), Ge:hedp:Co:bipy = 3:3:2:6 (**2**), Ge:hedp:Co:bipy = 2:2:1:3 (**3**) (табл. 1). В **3** підтверджено наявність сольватних молекул оцтової кислоти.

При аналізі ІЧ-спектрів **1-3** відзначені наступні смуги поглинання, віднесення яких представлено в табл. 2. Так, зафіксовано смуги валентних коливань зв'язку Р-О при ~1053 і ~970 см⁻¹, що вказує на присутність в молекулах комплексів тільки повністю депротонованих груп PO₃²⁻, а також ν(OH), ν(Ge-O_{фосф}), δ(Ge-OH), які відзначались у всіх раніше досліджених 1-гідроксіетилідендифосфонатогерманатах з гексаядерним аніоном [Ge₆(μ-OH)₆(μ-hedp)₆]⁶⁻ [12]. Наявність кристалізаційної води в **1-3** підтверджується смугами ν(OH) в області 3400 см⁻¹.

Набір смуг в області характеристичних частот для гетероциклічних ароматичних молекул (ν(C-H_{аром}), ν(C-C_{аром}), δ_{ас}(CH₃), δ_с(CH₃), ν(C-N)) підтверджує присутність в їхньому складі 2,2'-біпіридину.

Відмінною рисою ІЧ-спектру сполуки **3** є смуга коливань карбоксильної групи COOH при 1700 см⁻¹, що свідчить про присутність сольватних молекул оцтової кислоти. Комплекс **1** містить у своєму складі координовані молекули води, що підтверджується смугою деформаційних коливань δ(H₂O) при 1642 см⁻¹ в його ІЧ-спектрі. Наявність в спектрі цієї сполуки як смуг валентних коливань зв'язку Со-N, так і Со-O, вказує на координацію до кобальту молекул 2,2'-біпіридину та води.

При дослідженні термічної стійкості **1-3** зафіксовано різний інтервал і температура першого ендоефекту (табл. 3), при якому відбувається елімінація в газову фазу молекул води: кристалізаційної (**1-3**) і координованої (**1**). При нагріванні комплексу **1** в температурному інтервалі 100-210 °С спостерігається ендотермічний ефект, що супроводжується видаленням 10 молекул води, 2 молекул хлороводню та 2 молекул біпіридину. Терморозклад сполуки **2** розпочинається при нижчій температурі, в діапазоні 70-180 °С відбувається видалення 30 молекул води, 2 молекул хлороводню та 2 молекул біпіридину. В результаті розрахунків за даними кривої ТГ сполуки **3** в інтервалі 80-200 °С спостерігається убуток маси, який відповідає сумарному процесу дегідратації та елімінації 2 молекул оцтової кислоти та 2 молекул біпіридину, що узгоджується з даними ІЧ-спектроскопії.

Таблиця 2

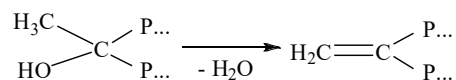
Вибрані смуги поглинання в ІЧ-спектрах комплексів 1-3

Table 2

Selected data for IR spectra of complexes 1-3

Віднесення смуг	ν, см ⁻¹		
	1	2	3
ν(OH)	3400-3380	3403	3407
ν(C-H _{аром})	2932-2527	2930-2498	2942-2520
δ(H ₂ O)	1642	-	-
ν(COOH)	-	-	1700
ν(C-C _{аром})	1567, 1502	1600, 1503	1598, 1542
δ _{ас} (CH ₃)	1448	1450	1443
δ _с (CH ₃)	1371	1355	1341
ν(C-N)	1314	1316	1319
ν(P=O)	1202	1202	1190
ν(P-O)	1054, 971	1054, 970	1053, 973
δ(C-H)	888	890	884
δ(Ge-OH)	820	816	821
ν(Ge-O _{фосф})	578	575	587
ν(Co-O)	487	-	-
ν(Co-N)	407	402	410

Подальший терморозклад **1-3** відбувається подібно до синтезованих раніше 1-гідроксіетилідендифосфатогерманатів, включаючи процес утворення вінілідендифосфонової кислоти [12]:



Кінцева стадія термолізу супроводжується екзоэффектами, які пов'язані з окисною термодеструкцією. На підставі розрахунку убутку маси за кривою ТГ продуктами терморозкладу при температурі вище за 800 °С є пірофосфат германію та оксид кобальту (6GeP₂O₇ + 2Co₂O₃ для **1** і **2**, 6GeP₂O₇ + 1.5Co₂O₃ для **3**).

Проводячи порівняння результатів фізико-хімічних методів дослідження для комплексів **1-3** та раніше синтезованих координаційних сполук германію(IV) з 1-гідроксіетилідендифосфоновою кислотою [12], можна зробити висновок, що незалежно від вихідних реагентів та їх мольного співвідношення основу структур **1-3** складають гексаядерні циклічні комплексні аніони [Ge₆(μ-OH)₆(μ-hedp)₆]⁶⁻

(рис. 1). Атоми германію в структурі попарно поєднані гідроксильними та 1-гідроксипілідендифосфонатними містками. Кожний атом Ge координований по вершинам октаедру двома гідроксолігандами та чотирма атомами кисню чотирьох фосфонових груп.

Таблиця 3

Термічний розклад комплексів 1-3

Table 3

The thermal decomposition of compounds 1-3

№	Характер і температурні інтервали процесів				
	t_{\max} (ДТА), °C (видалення)	Δm ТГ, %	$\Delta m_{\text{теор}}$, %	Термодеструкція t_{\max} (ДТА), °C	Залишок, % $\Delta m \text{ ТГ} / \Delta m_{\text{теор}}$
1	100-210 (150↓) (-10H ₂ O, -2HCl, -2bipy) 230-500 (310↓) (-bipy, -6H ₂ O)	15,29 7,18	15,68 7,32	600- 730 (640↑) 800-900 (870↑)	51,15 / 47,9
2	70-180 (120↓) (-30H ₂ O, -HCl, -2bipy) 220-490 (300↓) (-bipy, -6H ₂ O)	21,70 6,18	21,19 6,04	570- 710 (610↑) 780-900 (860↑)	55,00 / 60,00
3	80-200 (125↓) (-20H ₂ O, -2CH ₃ COOH, -2bipy) 230-515 (320↓) (-bipy, -6H ₂ O)	22,12 7,20	21,35 7,12	610- 760 (665↑) 810-920 (880↑)	54,00 / 46,60

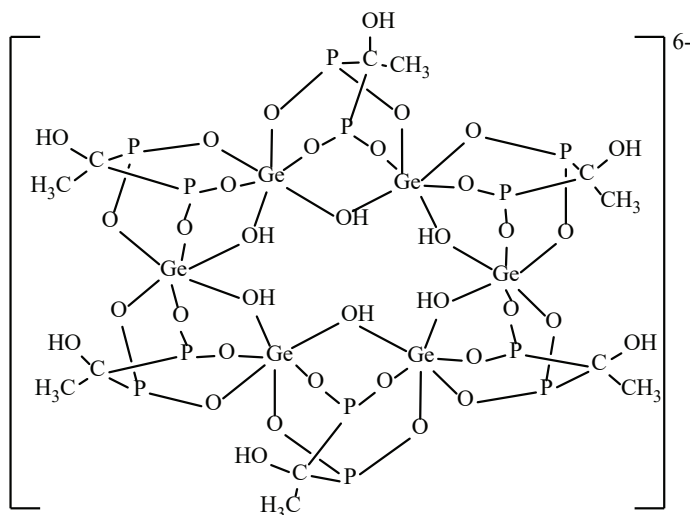
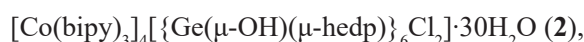


Рис. 1. Схема будови аніону в комплексах 1-3

Fig. 1. Schemes of structures of anion in complexes 1-3

В спектрах дифузного відбиття сполук **1-3** відзначено дві смуги, які відповідають наступним переходам: ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$ (**1** – 7250, **2** – 7100, **3** – 7300 cm^{-1}), ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ (**1** – 13800, **2** – 14200, **3** – 14000 cm^{-1}). Це однозначно вказує на реалізацію октаедричної конфігурації поліедру кобальту [13, 14].

З урахуванням даних елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії визначено, що комплекси належать до подвійних координаційних сполук катіон-анонного типу та є кристалосольватами різного складу. Запропоновано наступні молекулярні формули сполук:



Таким чином, при використанні кобальт(II) хлориду як вихідного реагенту незалежно від кількості біпіридину хлоридний іон входить до складу комплексів додатково до гексамерного аніону. При цьому в надлишку біпіридину реалізується катіон одного складу $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (**2**), а при нижчій концентрації – два різних $[\text{Co}(\text{bipy})_3]^{2+}$ та $[\text{Co}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (**1**). На відміну від хлоридного, ацетатний іон не входить до складу комплексу в якості аніону, відбувається кислотно-основна взаємодія, в результаті якої утворюється оцтова кислота, і, як наслідок, кристалосольват **3**.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Yang B.P., Mao J.G. New Types of Metal Squarato-phosphonates: Condensation of Aminodiphosphonate with Squaric Acid under Hydrothermal Conditions // *Inorg. Chem.* – 2005. – Vol. 44, N 3. – P. 566–571. <https://doi.org/10.1021/ic048685h>
2. Saji H., Ogawa K., Kitamura Y. Kubota-Akizawa M., Kawashima H. Chemical Control of Biological Activity and Biodistribution of Metal Compounds: Drug Design of Metal Complexes with Biological Activity and Target-Specific Biodistribution // *Biomed. Res. Trace Elem.* – 2007. – Vol. 18. – P. 255–263. <https://doi.org/10.11299/brte.18.255>
3. Liao Z., Ling J., Reinke L., Szymanowski J., Stigmon G., Burns G. Cage clusters built from uranyl ions bridged through peroxo and 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid ligands // *Dalton Trans.* – 2013. – Vol. 42. – P. 6793–6799. <https://doi.org/10.1039/c3dt33025g>
4. Petriev V.M. Influence of reactant concentrations and solution acidity on the complexation of ${}^{188}\text{Re}$ with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid // *Radiochem.* – 2008. – Vol. 50. – P. 203–206. <https://doi.org/10.1134/S1066362208020227>
5. Sun S-H., Sun Z-G., Zhu Y-Y., Dong D-P. et al. Four novel oxomolybdenum-organodiphosphonate hybrids in the presence of Cu(II)-organonitrogen building blocks: synthesis, crystal structures, and surface photovoltage properties // *Cryst. Growth Des.* – 2013. – Vol. 13, N 11. – P. 226–238. <https://doi.org/10.1021/cg301392p>
6. Jiao C-Q., Zhao Z., Ma C., Sun Z-G., Dong D-P., Zhu Y.Y., Li J. Chiral and Achiral Copper(II) Carboxyphosphonates Supramolecular Structures: Synthesis, Structures, Surface Photovoltage, and Magnetic Properties // *Cryst. Growth Des.* – 2016. – Vol. 16, N 10. – P. 5624–5635. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00197>
7. Wang W-N., Sun Z-G., Zhu Y-Y., Dong D-P. et al. Hydrothermal synthesis, structures, and luminescent properties of four new zinc(II) diphosphonate hybrids with mixed ligands // *Cryst. Eng. Comm.* – 2011. – Vol. 13, N 20. – P. 6099–6106. <https://doi.org/10.1039/C1CE05291H>

8. Лук'янчук В.Д., Сейфулліна І.Й., Литвиненко Д.Ф., Марцинко О.Е. Фармакологічні властивості органічних і координаційних сполук германію – сучасні уявлення // Фармакологія та лікарська токсикологія. – 2016. – Т. 10, № 1. – С. 3–13.
9. Seifullina, I.I., Martsinko, E.E., Afanasenko E.V. Design and synthesis of new homo- and heterometal coordination compounds of germanium(IV) for creation of low toxic preparations with a wide therapeutic action // Вісник ОНУ. Хімія. – 2015. – Т. 20, № 4. – Р. 6–17. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4\(56\).56690](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4(56).56690)
10. Bellamy L.J. The Infra-red spectra of complex molecules. – London: Chapman and Hall, 1975. – 433 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>
11. Гусев А.Н., Топилова З.М., Мешкова С.Б. и др. Синтез и люминесцентные свойства комплексов цинка с азометиновыми производными 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазолов // Укр. хім. журн. – 2011. – Т. 77, № 9. – С. 7–10.
12. Марцинко О.Е. Синтез, структура та перспективи застосування гомо- і гетерометалічних 1-гідроксетилідендифосфонатогерманатів // Укр. хім. журн. – 2014. – Т. 80, №8. – С. 88–95.
13. Скопенко В.В., Зуб В.Я. Координаційна хімія (практикум). – К.: Київський університет, 2002. – 333 с.
14. Kumar S., Pandey P., Sinha N., Chaudhari S., Sharma S. Spectroscopic characterisation of metal complexes with tetradentate ligand // J. Phys. Sci. – 2018. – Vol. 29, N 4. – P. 1–11. <https://doi.org/10.21315/jps2018.29.3.1>

Стаття надійшла до редакції 12.03.2022

E. E. Martsinko, I. I. Seifullina

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

DOUBLE Ge(IV)-Co(II) COMPLEXES WITH 1-HYDROXYETHYLIDENEDIPHOSPHONIC ACID AND 2,2'-BIPYRIDINE

The novel developed synthesis methods allowed to obtain three Ge(IV)-Co(II) coordination compounds with 1- hydroxyethylidenediphosphonic acid and 2,2'-bipyridine [$\{Co(bipy)_3\}_2\{Co(bipy)(H_2O)_4\}_2\}[\{Ge(\mu-OH)(\mu-hedp)\}_6Cl_2]\cdot 2H_2O$ (**1**), $[Co(bipy)_3]_4[\{Ge(\mu-OH)(\mu-hedp)\}_6Cl_2]\cdot 30H_2O$ (**2**), $[Co(bipy)_3]_3[\{Ge(\mu-OH)(\mu-hedp)\}_6]\cdot 20H_2O\cdot 2CH_3COOH$ (**3**). Complexes are characterized by the methods of elemental analysis, IR-, Diffuse Reflectance spectroscopy, thermogravimetric analysis. All absorption bands presented in the IR-spectra of compounds **1-3** are highlighted in the Table 2. Absorption bands of the P-O bond are detected at ~ 1053 and ~ 970 cm^{-1} , that indicates the presence of the fully deprotonated PO_3^{2-} groups in the composition of complexes. Furthermore, $\nu(OH)$, $\nu(Ge-O_{\text{phosph}})$, $\delta(Ge-OH)$ bands characteristic for all the previously synthesized compounds with $[Ge_6(\mu-OH)_6(\mu-hedp)_6]^{6-}$ anion is detected in the IR spectra of **1-3**. Presence of the crystal water molecules is confirmed by the $\nu(OH)$ at 3400 cm^{-1} . A set of the bands usual for the aromatic molecules ($\nu(C-H_{\text{arom}})$, $\nu(C-C_{\text{arom}})$, $\delta_{\text{as}}(CH_3)$, $\delta_s(CH_3)$, $\nu(C-N)$) is assigned with 2,2'-bipyridine in the structure of all compounds. A special feature of the IR-spectra of **1** is presence of COOH absorption band at 1700 cm^{-1} , that indicates the location of solvated acetic acid. Complex **1** also contains coordination water molecules, confirmed by the $\delta(H_2O)$ at 1642 cm^{-1} in its IR-spectrum. Absorption bands of Co-N and Co-O bonds evidence that 2,2'-bipyridine and H_2O molecules are coordinated to the cobalt atom. Thermal decomposition of **1-3** differs a lot. Variable interval and temperature of the first endoeffect is explained by the different nature of water in them – crystal (**1-3**) and coordinated (**1**).

In the diffuse reflection spectra of compounds **1-3**, two bands corresponding to the following transitions are observed: ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4T_2(g)$ (**1** – 7250, **2** – 7100, **3** – 7300 cm^{-1}), ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ (**1** – 13800, **2** – 14200, **3** – 14000 cm^{-1}). Such results confirm an octahedral configuration of cobalt atom. There was also established, how composition and structure of the synthesized compounds depend from the molar ratio of the reagents and anion of the initial Co(II) salt (chloride, acetate).

Keywords: germanium, cobalt, 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid, 2,2'-bipyridine.

REFERENCES

1. Yang B.P., Mao J.G. *New Types of Metal Squarato-phosphonates: Condensation of Aminodiphosphonate with Squaric Acid under Hydrothermal Conditions*. Inorg. Chem., 2005, vol. 44, no 3, pp. 566-571. <https://doi.org/10.1021/ic048685h>
2. Saji H., Ogawa K., Kitamura Y. Kubota-Akizawa M., Kawashima H. *Chemical Control of Biological Activity and Biodistribution of Metal Compounds: Drug Design of Metal Complexes with Biological Activity and Target-Specific Biodistribution*. Biomed. Res. Trace Elem., 2007, vol. 18, pp. 255-263. <https://doi.org/10.11299/brte.18.255>
3. Liao Z., Ling J., Reinke L., Szymanowski J., Sigmon G., Burns G. *Cage clusters built from uranyl ions bridged through peroxy and 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid ligands*. Dalton Trans., 2013, vol. 42, pp. 6793-6799. <https://doi.org/10.1039/c3dt33025g>
4. Petriev V.M. *Influence of reactant concentrations and solution acidity on the complexation of ¹⁸⁸Re with 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid*. Radiochem., 2008, vol. 50, pp. 203-206. <https://doi.org/10.1134/S1066362208020227>
5. Sun S-H., Sun Z-G., Zhu Y-Y., Dong D-P. et al. *Four novel oxomolybdenum-organodiphosphonate hybrids in the presence of Cu(II)-organonitrogen building blocks: synthesis, crystal structures, and surface photovoltage properties*. Cryst. Growth Des., 2013, vol. 13, no 11, pp. 226- 238. <https://doi.org/10.1021/cg301392p>
6. Jiao C-Q, Zhao Z., Ma C., Sun Z-G., Dong D-P, Zhu Y.Y., Li J. *Chiral and Achiral Copper(II) Carboxyphosphonates Supramolecular Structures: Synthesis, Structures, Surface Photovoltage, and Magnetic Properties*. Cryst. Growth Des., 2016, vol. 16, no 10, pp. 5624-5635. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00197>
7. Wang W-N, Sun Z-G., Zhu Y-Y., Dong D-P. et al. *Hydrothermal synthesis, structures, and luminescent properties of four new zinc(II) diphosphonate hybrids with mixed ligands*. Cryst. Eng. Comm., 2011, vol. 13, no 20, pp. 6099-6106. <https://doi.org/10.1039/C1CE05291H>
8. Lukianchuk V.D., Seifullina I.I., Litvynenko D.F., Martsinko E.E., *Farmakolohichni vlastyvoli orhanichnykh i koordynatsiynykh spoluk hermaniiu – suchasni uiavlennia*. Farmakolohiia ta likarska toksykolohiia, 2016, vol. 10, no 1, pp. 3-13. (in Ukrainian)
9. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Afanasenko E.V. *Design and synthesis of new homo- and heterometal coordination compounds of germanium(IV) for creation of low toxic preparations with a wide therapeutic action*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2015, vol. 20, no 4, pp. 6-17. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4\(56\).56690](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4(56).56690)
10. Bellamy L.J. *The Infra-red spectra of complex molecules*. London, Chapman and Hall, 1975, 433 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>
11. Gusev A.N., Topilova Z.M., Meshkova S.B. i dr. *Sintez i lyuminescentnyie svoystva kompleksov tsinka s azometinovyimi proizvodnyimi 3-(piridin-2-il)-5-(2-aminofenil)-1N-1,2,4-triazolov*. Ukr. him. zhurn., 2011, vol. 77, no 9, pp. 7-10. (in Russian)
12. Martsinko E.E. *Syntezy, struktura ta perspektyvy zastosuvannia homo- i heterometalichnykh 1-hidroksietylidend yfosfonatohermanativ*. Ukr. khim. zhurn., 2014, vol. 80, no 8, pp. 88-95. (in Ukrainian)
13. Skopenko V.V., Zub V.Ia. *Koordinatsiina khimiia (praktykum)*. Kyiv, Kyivskiy universytet, 2002, 333 p. (in Ukrainian)
14. Kumar S., Pandey P., Sinha N., Chaudhari S., Sharma S. *Spectroscopic characterisation of metal complexes with tetradentate ligand*. J. Phys. Sci., 2018, vol. 29, no 4, pp. 1-11. <https://doi.org/10.21315/jps2018.29.3.1>