

УДК 541.49+546.814

**О. Е. Марцинко<sup>1</sup>, І. Й. Сейфулліна<sup>1</sup>, О. А. Чебененко<sup>2</sup>, О. Г. Песарогло<sup>3</sup>**<sup>1</sup>Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна<sup>2</sup>ТОВ «ІНСПЕКТОРАТ УКРАЇНА», пров. Удільний, 1, Одеса, 65044, Україна<sup>3</sup>Одеський державний аграрний університет, вул. Канатна, 99, Одеса, 65039, Україна

## ЗМІШАНОЛІГАНДНІ ГЕРМАНІЙ–ЛАНТАНІДНІ КОМПЛЕКСИ З 1-ГІДРОКСИЕТИЛІДЕНДИФОСФОНОВОЮ КИСЛОТОЮ ТА 2,2'-БІПІРИДИНОМ

Визначено шляхи отримання, встановлено склад, структуру та властивості шести різнометално-змішанолігандних комплексів германію і рідкісноземельних металів (Pr, Nd, Dy, Ho, Tm, Lu) з 1-гідроксиетилідендифосфоновою кислотою та 2,2'-біпіридином складу  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bipy})_2][\text{Ge}(\mu\text{-hedp})(\mu\text{-OH})_6]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , Ln=Pr (1); Nd (2); Dy (3); Ho (4); Tm (5); Lu (6); n = 22 (1, 2), 21 (3), 20 (4, 5), 19 (6). Їх охарактеризовано з використанням різних методів дослідження: елементний аналіз, мас-спектрометрія, електропровідність, термогравіметрія, ІЧ-спектроскопія. Доведено, що усі сполуки є кристалогідратами, відносяться до гетерометалічних змішанолігандних сполук з комплексними катіонами та аніонами. Їх формування відбувається завдяки електростатичній взаємодії  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bipy})_2]^{3+}$  з гексаядерним  $[\text{Ge}(\mu\text{-hedp})(\mu\text{-OH})_6]^{6-}$ . Їх терморозклад включає дегідратацію, деаквацію, окисну термодеструкцію та утворення кінцевих продуктів суміші  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  та  $\text{GeP}_2\text{O}_7$ . Одержані сполуки представляють інтерес для подальшого дослідження, в якості нових люмінесцентних зондів.

**Ключові слова:** германій, лантаніди, 1-гідроксиетилідендифосфорова кислота, 2,2'-біпіридин.

Неспроможність традиційної фармацевтичної хімії ксенобіотиків (чужерідних до організму сполук, зокрема багатьох ліків) повністю задовільнити потреби суспільства в ефективних нетоксичних фармакологічних препаратах обумовлює необхідність розробки нових сполук біокоординаційної природи, подібних до існуючих у живому організмі. В цьому плані особливу увагу привертають гетерометалні змішанолігандні біокомплекси на основі фосфонових комплексонів, які сконструйовані хімічною взаємодією двох різних за природою іонів металів і лігандів та виявляють ряд фармакологічних властивостей [1–3].

Особливе місце серед таких комплексонів займає 1-гідроксиетилідендифосфорова (етидронова) кислота ( $\text{H}_4\text{hedp}$ ), яка завдяки специфічній стереохімії та взаємному впливу фосфонових фрагментів володіє унікальними комплексоутворюючими властивостями. При цьому вона є помірно токсичною, її комплекси використовуються в медицині, наприклад з метою полегшення болю при метастазах ( $^{186}\text{Re}$ ) та діагностики ( $^{188}\text{Re}$ ) раку кісток [4].

На основі цього ліганду нами одержано значний ряд гідроксиетилідендифосфогерманатів s- та d-металів з унікальним за структурою гексаядерним аніоном [5]. Багато з них проявляють кардіотропну та гепатопротекторну дію [6]. З метою розширення спектру фармакологічної дії до складу одержаних комплексів окрім іншого металу було введено 2,2'-біпіридин та доведено, що останні сприяють структуроутворенню комплексів катіон-аніонного типу [7].

Метою даної роботи є розробка методики синтезу германій-лантанідних комплексів з  $H_4hedp$  і 2,2'-біпіридином, встановлення їхнього складу та будови сучасними фізико-хімічними методами.

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Вихідними реагентами для синтезу сполук були обрані реактиви фірми Sigma-Aldrich:  $GeO_2$  (99,99%), 1-гідроксиетилідендифосфонова ( $C_2H_8O_7P_2$ ,  $H_4hedp$ ) кислота (99%, CAS7414-83-7), 2,2'-біпіридин ( $C_{10}H_8N_2$ , bipy, 99,5%, CAS366-18-7), нітрати та ацетати відповідних лантанідів  $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (99,9%),  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (99,9%),  $Nd(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$  (99,9%),  $Dy(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$  (99,9%),  $Ho(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  (99,9%),  $Tm(CH_3COO)_3 \cdot 3H_2O$  (99,9%),  $Lu(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$  (99,9%).

*Синтез сполук.* Суміш наважок  $H_4hedp$  (0,206 г, 1 ммоль) і  $GeO_2$  (0,1046 г, 1 ммоль) розчиняли в 100 мл води та кип'ятили. Одержаний розчин витримували на водяній бані та упарювали при 80 °С до об'єму 10 мл. Потім його охолоджували при кімнатній температурі (робочий розчин 1). Робочий розчин 2 готували шляхом змішування етанольного розчину відповідної солі лантаніду кількістю 1 ммоль  $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (комплекс 1),  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (2),  $Nd(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$  (2'),  $Dy(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$  (3),  $Ho(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  (4),  $Tm(CH_3COO)_3 \cdot 3H_2O$  (5),  $Lu(CH_3COO)_3 \cdot H_2O$  (6) з 2,2'-біпіридином у мольному співвідношенні 1:3. Координаційні сполуки 1–6 отримували змішенням робочих розчинів 1 та 2, після чого протягом трьох – чотирьох діб при кімнатній температурі випадали дрібнокристалічні осади різного кольору (Pr – блідо-зелений, Nd – фіолетовий, Dy – білий, Ho – блідо-жовтий, Tm – білий, Lu – білий). Вихід 65–70%.

Вміст германію, фосфору та лантанідів визначено методом атомно-емісійної спектроскопії (Optima 2000 DV, PerkinElmer), нітрогену – на аналізаторі Elemental Analyzer CE-440.

На прикладі комплексу неодиму встановлено, що незалежно від його вихідної солі (оцтової або нітратної кислоти – сполука 2 та 2') утворюється одна і та ж речовина з однаковими фіолетовим кольором та складом. На підставі елементного аналізу 1–6 запропоновано відповідні брутто-формули (табл. 1).

Таблиця 1

#### Результати елементного аналізу комплексів 1–6

Table 1

#### The results of elemental analysis of complexes 1–6

№	Брутто-формула комплексу	Знайдено, %				Розраховано, %			
		Ge	Ln	P	N	M	Ge	C	N
1	$C_{52}H_{146}Ge_6N_8O_{78}P_{12}Pr_2$	13,53	8,75	11,60	3,50	13,60	8,69	11,55	3,48
2	$C_{52}H_{146}Ge_6N_8O_{78}P_{12}Nd_2$	13,51	8,98	11,58	3,50	13,57	8,92	11,52	3,47
3	$C_{52}H_{144}Ge_6N_8O_{77}P_{12}Dy_2$	13,51	10,30	11,49	3,40	13,49	10,00	11,46	3,45
4	$C_{52}H_{142}Ge_6N_8O_{76}P_{12}Ho_2$	13,56	10,30	11,52	3,50	13,54	10,20	11,50	3,46
5	$C_{52}H_{142}Ge_6N_8O_{76}P_{12}Tm_2$	13,59	10,40	11,41	3,40	13,51	10,42	11,47	3,45
6	$C_{52}H_{140}Ge_6N_8O_{75}P_{12}Lu_2$	13,53	10,80	11,49	3,50	13,53	10,82	11,49	3,46

ІЧ спектри поглинання ( $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ ) комплексів у вигляді таблеток з КВг записували на спектрофотометрі Frontier фірми Perkin Elmer та розшифровували, виходячи з літературних даних щодо характеристичних смуг поглинання органічних лігандів та комплексних сполук [5, 8, 9]. Термоаналітичні криві (ДТА, ДТГ, ТГ) отримували 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  $20\text{--}1000^\circ\text{C}$ .

Електропровідність диметилформамідних розчинів комплексів **1–6** з концентрацією  $1\cdot 10^{-3}$  моль/л вимірювали за допомогою приладу «Економікс-експерт», тип електроліту визначали відповідно до таблиць [10]. Мас-спектри реєстрували на VG 7070 (VG Analytical, Великобританія). Десорбцію іонів з поверхні рідинної матриці (нітробензиловий спирт,  $M = 153$  г/моль) здійснювали пучком атомів аргону з енергією 8 кеВ.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За результатами елементного аналізу визначено, що в комплексах реалізується однакове мольне співвідношення Ln: Ge: P: N = 1:3:6:4, незалежно від іону лантаніду, тобто числа його f-електронів, належності до першої або другої половини ряду. Кількість гідратних молекул води визначено методом термогравіметрії: **1–22**, **2–22**, **3–21**, **4–20**, **5–20**, **6–19**.

За результатами вимірювання електропровідності диметилформамідних розчинів **1–6** можливо констатувати, що вони відносяться до потрійних електролітів ( $\lambda(1) = 131,3\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $\lambda(2) = 138,8\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $\lambda(3) = 145,8\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $\lambda(4) = 151,1\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $\lambda(5) = 158,3\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $\lambda(6) = 162,7\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ ) [10].

Катіон-аніонний тип комплексів **1–6** підтверджено в результаті аналізу мас-спектру комплексу **1** (рис. 1). Аналіз мас-спектру показав, що основний напрям розпаду комплексу пов'язаний з утворенням уламку комплексного катіону  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bipy})_2]^{3+}$ , якому відповідає найбільш інтенсивний пік ( $m/z = 136$ ,  $I = 55\%$ ).

Поява в мас-спектрі менш інтенсивних піків свідчить про те, що в подальшому відбувається фрагментація гідроксиетилідендифосфонатогерманатного аніону з утворенням позитивно заряджених фрагментів розкладу.

Аналіз ІЧ-спектрів **1–6** проведено в порівнянні зі спектрами вихідної гідроксиетилідендифосфоною кислоти, 2,2'-біпіридину та одержаних раніше Ln-Ge-етидронатів [5, 7, 11]. Головну увагу було приділено смугам поглинання фосфонових груп, що відповідають за зв'язування з германієм. Визначено, що область смуг коливань в ІЧ-спектрах **1–6** (табл. 2) значно відрізняється від вихідної  $\text{H}_4\text{hedp}$ , для якої характерні смуги поглинання фосфонової групи, що знаходяться в області  $900\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ ;  $1030\text{--}1050\text{ см}^{-1}$  та  $900\text{--}950\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{as}}(\text{P}(\text{OH})_2)$  і  $\nu_{\text{s}}(\text{P}(\text{OH})_2)$ ;  $1170\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  та  $1050\text{--}1090\text{ см}^{-1} - \nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$  і  $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$  [4].

На відміну від ліганду  $\text{H}_4\text{hedp}$ , в ІЧ-спектрах комплексів **1–6** присутні тільки асиметричні та симетричні валентні коливання повністю депротонованих фосфонових груп ( $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$ ). Поряд з цим, увагу привернула подібність цієї області коливань в ІЧ спектрах розглянутих комплексів. Виявилось, що всі

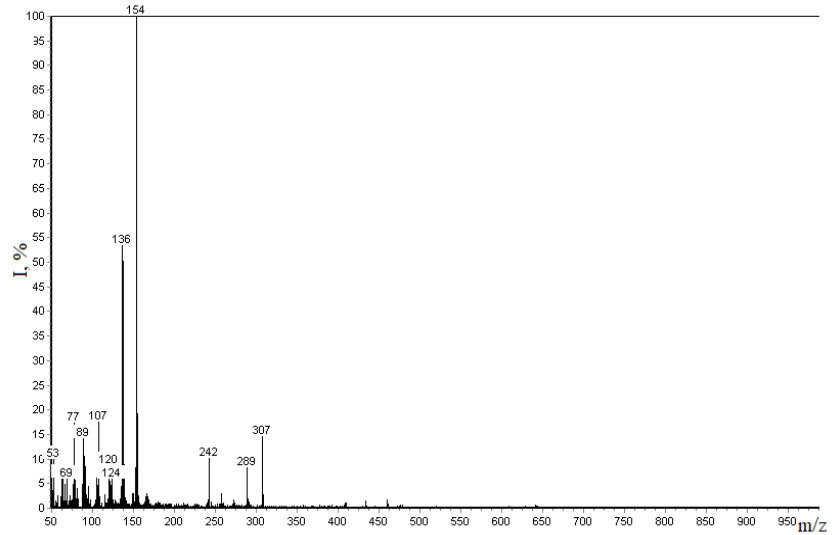


Рис. 1. Мас-спектр комплексу 1

Fig. 1. Mass spectrum of the complex 1

Таблиця 2

Вибрані смуги поглинання в ІЧ-спектрах комплексів 1-6

Table 2

Selected data for IR spectra of complexes 1-6

Комплекс	1	2	3	4	5	6
Смуга поглинання	Частоти коливань, $\text{cm}^{-1}$					
$\nu$	3401	3401	3392	3401	3411	3392
$\nu$	1161	1152	1159	1191	1161	1161
$\nu$	909	908	914	919	984	999
$\delta$	1536	1536	1537	1504	1504	1504
$\delta$	1384	1369	1385	1321	1384	1376
$\delta$	1082	1083	1081	1064	1067	1066
$\delta$	815	815	818	816	818	816
$\nu$	650	650	673	672	668	671
$\nu$	1459	1459	1455	1455	1453	1454
$\nu$	1634	1634	1635	1625	1642	1624
$\nu$	450	450	458	468	456	462

вони містять практично однаковий набір смуг в області характеристичних коливань: молекул води  $\nu(\text{OH})$ , фосфонових груп  $\nu(\text{PO}_3)$ , метильної групи  $\delta(\text{CH}_3)$ , місткової гідроксильної  $\delta(\text{OH}_{\text{міст}})$ , деформаційних коливань  $\delta(\text{GeOH})$ , валентних  $(\text{Ge}-\text{O})$  та  $\nu(\text{Ln}-\text{N})$ , а також характеристичних частот, що притаманні біпіридину ( $1459 \text{ cm}^{-1}, 1453 \text{ cm}^{-1}, 1454 \text{ cm}^{-1}$ ) (табл. 2).

Аналіз кривих ДТА, ТГ, ДТГ, отриманих в результаті дослідження термічної стійкості **1–6** виявив їх однаковий характер. На кривих ДТА в інтервалі  $70\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$  простежується перший ендотермічний ефект, який супроводжується зменшенням маси, що відповідає видаленню в газову фазу певної кількості кристалізаційних та координованих молекул води (табл. 3). На рис. 2 як приклад наведено термогравіграму комплексу **1**.

Відразу за ним відмічається різкий підйом кривої ДТА, досягає максимуму, який має вигляд плато в інтервалі  $200\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$ , а потім плавно спускається до низу. Процеси, що відбуваються на даному етапі супроводжуються екзотермічними ефектами, зокрема перетворенням фрагменту  $\text{hedr}$ , що є типовим для етидронатів [5]:

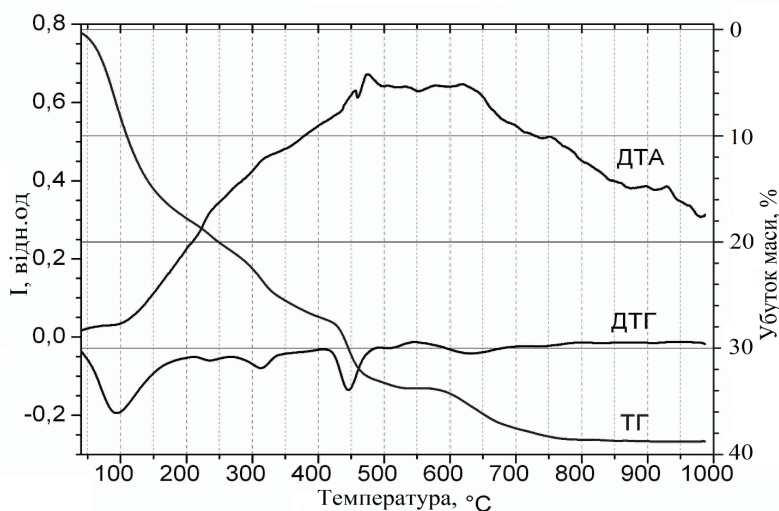
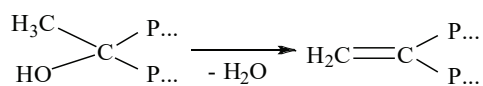


Рис. 2. Термогравіграма сполуки **1**

Fig. 2. Thermogravigram of the compound **1**

В подальшому відбувається руйнування кристалічної структури сполук і їхнє окиснення з елімінацією в газову фазу продуктів горіння органічної частини, що супроводжується убутком маси і утворенням кінцевих продуктів термодеструкції  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  та  $\text{GeP}_2\text{O}_7$ .

Таблиця 3

Термічний розклад комплексів 1–6

Table 3

The thermal decomposition of compounds 1–6

№	Характер та температурні інтервали процесів						
	- n H <sub>2</sub> O			Окисна термодеструкція		6GeP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (залишок)	
	t <sub>max</sub> <sup>*</sup> (ДТА), °C	Δm ТГ, %	Δm P <sup>**</sup> , %	t <sub>max</sub> (ДТА), °C	Δm ТГ, %	М ТГ, %	М Р, %
1	70–200 (110↓)	17,2 n=30	16,77	200–400 (300) ↑ 400–650 (450) ↑ 650–980(780) ↑	10,20 12,00	39,00	39,40
2	70–200 (110↓)	17,10 n=30	16,72	200–400 (300) ↑ 400–650 (450) ↑ 650–980(780) ↑	10,50 12,09	39,20	39,60
3	70–200 (100↓)	16,30 n=29	16,07	200–400 (300) ↑ 400–650 (450) ↑ 650–980(780) ↑	10,80 12,20	39,50	39,10
4	70–200 (100↓)	16,20 n=28	15,58	200–400 (300) ↑ 400–650 (450) ↑ 650–980(780) ↑	10,90 12,00	39,00	39,10
5	70–200 (100↓)	16,00 n=28	15,55	200–400 (300) ↑ 400–650 (450) ↑ 650–980(780) ↑	10,90 12,05	39,00	38,90
6	70–200 (110↓)	15,70 n=27	15,02	200–400 (300) ↑ 400–650 (450) ↑ 650–980(780) ↑	11,20 12,00	39,10	38,90

\*↓ – ендо- (екзо)термічний ефект, \*\*P – розраховане значення.

На підставі сукупності даних, одержаних зазначеними незалежними методами дослідження для комплексів 1–6 було запропоновано молекулярну формулу [Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(bipy)<sub>2</sub>][Ge(μ-hedp)(μ-OH)]<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O, Ln=Pr (1); Nd (2); Dy (3); Ho (4); Tm (5); Lu (6); n = 22 (1, 2), 21 (3), 20 (4, 5), 19 (6).

Таким чином, введення в реакційне середовище окрім полідентантної H<sub>4</sub>hedp бідентантного гетероциклічного аміну – 2,2'-біпіридину призводить до утворення гетерометалічних сполук катіон-аніонного типу, на відміну від раніше отриманих полімерних {Nd<sub>2</sub>[NdGe<sub>6</sub>(μ-hedph)<sub>6</sub>(μ-O)<sub>3</sub>(μ-OH)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]:20H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> [11]. Відбувається це внаслідок конкуренції між 2,2'-біпіридином та етидреновою кислотою за зв'язування з лантанідом. Крім того, важливу роль відіграє стеричний фактор: неможливість розміщення об'ємного змішанолігандного комплексного катіону в каналах каркасної структури координаційних полімерів.

Енергетично більш вигідним є утворення окремих асоціатів – змішанолігандного катіону [Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(bipy)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> (типового восьмивершинника) і гексаядерного аніону [Ge(μ-hedp)(μ-OH)]<sup>6-</sup>, зв'язаних електростатичною взаємодією, схеми будови яких наведені на рис. 3, 4.

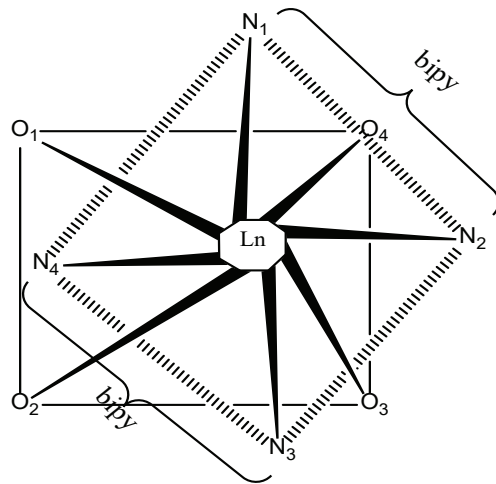


Рис. 3. Координаційний поліедр катіону  $[Ln(H_2O)_4(bipy)_2]^{3+}$ .

Fig. 3. The coordination polyhedron of the cation  $[Ln(H_2O)_4(bipy)_2]^{3+}$ .

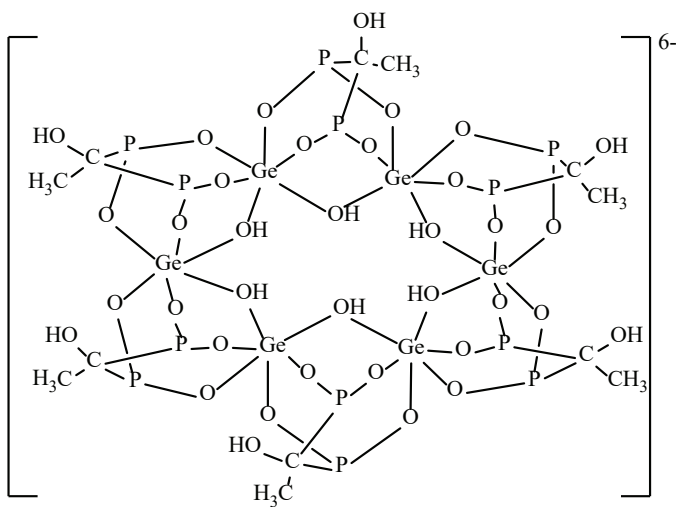


Рис. 4. Схема будови аніону  $[Ge(\mu\text{-hedp})(\mu\text{-OH})]^{6-}$

Fig. 4. Schemes of structures of the anion  $[Ge(\mu\text{-hedp})(\mu\text{-OH})]^{6-}$

Важливо зазначити, що при цьому відбувається тільки зміна кристалічної будови всієї молекули комплексу, а структура гексаєдерного германійвмісного аніону зберігається практично такою, як в полімерних сполуках, з тією різницею, що місткову функцію в ньому виконують тільки гідроксильні ліганди.

Таким чином, порівнюючи запропоновані схеми будови 1–6 зі структурами синтезованих раніше гідроксietiлдендифосфонатогерманатів 3d-металів – «металів життя» [5], а також їх змішанолігандних з віру [7], простежується аналогія як у формуванні германійвмісного гексамерного аніону, так і в утворенні подвійних комплексних асоціатів катіон-аніонного типу.

Синтезовані сполуки представляють інтерес для подальшого дослідження спектральних властивостей, важливих для створення на їх основі діагностичних засобів, зокрема у флуоресцентному аналізі пухлин при захворюваннях раком різної етіології.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. 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 Elements*.– 2007.– Vol. 18.– P. 255–263. <https://doi.org/10.11299/brte.18.255>
2. Liao Z., Ling J., Reinke L., Szymanowski J., Sigmon 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>
3. Hillner B.E., Ingle J.N., Berenson J.R., Janjan N.A. American Society of Clinical Oncology guideline on the role of bisphosphonates in breast cancer // *J. Clin. Oncol.*– 2000.– Vol. 18, N6.– P. 1378–1391. <https://doi.org/10.1200/JCO.2000.18.6.1378>
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. Марцинко О.Е. Синтез, структура та перспективи застосування гомо- і гетерометалічних 1-гідроксietiлдендифосфонатогерманатів // *Укр. хім. журн.*– 2014.– Т. 80, № 8.– С. 88–95.
6. 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.– С. 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)
7. Марцинко О.Е., Сейфулліна І.Й. Подвійні Ge(IV)-Co(II) комплекси з 1-гідроксietiлдендифосфоновою кислотою та 2,2'-біпіридином // *Вісник ОНУ. Хімія.*– 2022.– Т. 27, № 1.– С. 31–38. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).255828](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).255828)
8. 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>
9. Гусев А.Н., Тополова 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.
10. Geary W.J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds // *Coord. Chem. Rev.*– 1971.– N7.– P. 81–122.
11. Sergienko V.S., Martsinko E.E., Ilyukhin A.B., Seifullina I.I. Synthesis and crystal and molecular structure of three heterometallic polymeric compounds  $\{\text{Ln}_2[\text{LnGe}_2(\mu\text{-Oedph})_2(\mu\text{-O})_3(\mu\text{-OH})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}\}_n$  [Ln = Nd, x ~ 26 (I); Er, x ~ 24 (II); Tm, x ~ 20 (III);  $\text{H}_4\text{Oedph}$  = 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid] // *Crystallography Reports*.– 2015.– Vol. 60, N2.– P. 204–209. <https://doi.org/10.1134/S1063774515020236>

Стаття надійшла до редакції 12.11.2022



E. E. Martsinko<sup>1</sup>, I. I. Seifullina<sup>1</sup>, E. A. Chebanenko<sup>2</sup>, A. G. Pesaroglo<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Odesa Mechnikov National University, Dvoryanska St., 2, Odesa, 65082, Ukraine

<sup>2</sup>LLC «INSPECTORAT UKRAINE», ave. Udilny, 1, Odesa, 65044, Ukraine

<sup>3</sup>Odesa State Agrarian University, Kanatna St., 99, Odesa, 65039, Ukraine

### MIXED-LIGAND GERMANIUM–LANTHANIDE COMPLEXES WITH 1-HYDROXYETHYLIDENEDIPHOSPHONIC ACID AND 2,2'-BIPYRIDINE

There were developed the novel methods for the synthesis of six mixed-metal and mixed-ligand complexes of germanium and rare earth metals (Pr, Nd, Dy, Ho, Tm, Lu) with 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid and 2,2'-bipyridine. The compounds have been characterized using various research methods: elemental analysis, mass spectrometry, electrical conductivity, thermogravimetry, IR spectroscopy. It has proved that all complexes are crystal hydrates, belong to heterometallic mixed ligand compounds  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bipy})_2][\text{Ge}(\text{m-hedp})(\text{m-OH})_6]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , Ln=Pr (1); Nd (2); Dy (3); Ho (4); Tm (5); Lu (6); n = 22 (1, 2), 21 (3), 20 (4, 5), 19 (6). Their formation occurs due to the electrostatic interaction of complex cations  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bipy})_2]^{3+}$  with hexanuclear anions  $[\text{Ge}(\text{m-hedp})(\text{m-OH})_6]^{6-}$ .

According to the results of measuring the electrical conductivity of dimethylformamide solutions 1–6, it has been established that they belong to triionic electrolytes:  $\lambda$  (in  $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) for 1 = 131,3; 2 = 138,8; 3 = 145,8; 4 = 151,1; 5 = 158,3; 6 = 162,7. The cation-anionic type of complexes 1–6 has been confirmed as a result of the analysis of their mass spectrum. The analysis of the mass spectrum showed that the main decomposition direction of the complex is related to the formation of the complex cation fragment  $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{bipy})_2]^{3+}$ , which corresponds to the most intense peak ( $m/z = 136$ , I = 55%).

The thermal decomposition of compounds 1–6 includes dehydration, deaquation, oxidative thermal destruction and the formation of final products as a mixture of  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  and  $\text{GeP}_2\text{O}_7$ . On the DTA curves in the interval 70–200 °C the first endothermic effect can be traced, which is accompanied by the removal of a certain number of crystallization and coordination water molecules into the gas phase.

Absorption bands of the P-O bond have been detected at ~1053 and ~970  $\text{cm}^{-1}$ , that indicates the presence of the fully deprotonated  $\text{PO}_3^{2-}$  groups in the composition of complexes. Furthermore,  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{Ge-O})$ ,  $\delta(\text{Ge-OH})$  bands characteristic for all the previously synthesized compounds with  $[\text{Ge}_6(\text{m-OH})_6(\text{m-hedp})_6]^{6-}$  anion have been detected in the IR spectra of 1–6. A set of the bands usual for the aromatic molecules  $\nu(\text{C-C})$ ,  $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ ,  $\delta_s(\text{CH}_3)$ ,  $\nu(\text{C}_{\text{ar}}=\text{N})$  has been assigned with 2,2'-bipyridine in the structure of all compounds.

**Key words:** germanium, lanthanides, 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid, 2,2'-bipyridine.

### REFERENCES

1. 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 Elements, 2007, vol. 18, pp. 255–263. <https://doi.org/10.11299/brte.18.255>
2. Liao Z., Ling J., Reinke L., Szymanowski J., Sigmon 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, pp. 6793–6799. <https://doi.org/10.1039/c3dt33025g>
3. Hillner B.E., Ingle J.N., Berenson J.R., Janjan N.A. *American Society of Clinical Oncology guideline on the role of bisphosphonates in breast cancer*. J. Clin. Oncol., 2000, vol. 18, no 6, pp. 1378–1391. <https://doi.org/10.1200/JCO.2000.18.6.1378>
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, pp. 203–206. <https://doi.org/10.1134/S1066362208020227>
5. Martsinko E. E. *Syntez, struktura ta perspektyvy zastosuvannia homo- i heterometalichnykh 1-hidroksietylidendifosfonatohermanativ*. Ukr. Khim. Zhurn., 2014, vol. 80, no 8, pp. 88–95. (in Ukrainian)

6. 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)
7. Martsinko E.E., Seifullina I. I. *Double Ge(IV)-Co(II) complexes with 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid and 2,2'-bipyridine*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2022, vol. 27, no 1, pp. 31–38. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1\(81\).255828](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2022.1(81).255828) (in Ukrainian)
8. 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>
9. Gusev A.N., Topilova Z.M., Meshkova S. B. i dr. *Sintez i lyuminestsentnyie 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)
10. Geary W. J. *The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds*. Coord. Chem. Rev., 1971, no 7, pp. 81–122.
11. Sergienko V.S., Martsinko E. E., Ilyukhin A. B., Seifullina I. I. *Synthesis and crystal and molecular structure of three heterometallic polymeric compounds  $\{Ln_x[LnGe_6(\mu-Oedph)_6(\mu-O)_3(\mu-OH)_3(H_2O)_4] \cdot xH_2O\}_n$  [Ln = Nd, x ~ 26 (I); Er, x ~ 24 (II); Tm, x ~ 20 (III);  $H_4Oedph = 1$ -hydroxyethylidenediphosphonic acid]*. Crystallography Reports., 2015, vol. 60, no 2, pp. 204–209. <https://doi.org/10.1134/S1063774515020236>