

УДК 546.289:547.476: 547.83:541.49:548.73

**О. А. Чебаненко, І. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцинко**Одеський національний університет імені І.І. Мечникова  
вул. Дворянська, 2, 65026, Одеса; e-mail: lborn@ukr.net**СПРЯМОВАНИЙ СИНТЕЗ РІЗНОЛІГАНДНО-  
ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНИХ КСИЛАРАТОГЕРМАНАТІВ Со(II)  
З 1,10-ФЕНАНТРОЛІНОМ ТА 2,2'-БІПІРИДИНОМ**

Вперше синтезовано та досліджено методами елементного аналізу, термогравіметрії, ГЧ-спектроскопії різнолігандно-гетерометалічні ксиларатогерманати кобальту(II) з 1,10-фенантроліном (2,2'-біпіридином). На основі сукупності результатів фізичних та хімічних методів дослідження встановлено склад та будову отриманих сполук. Запропонована схема їх будови.

**Ключові слова:** германій, кобальт, ксиларова кислота, 1,10-фенантролін, 2,2'-біпіридин, координаційні сполуки.

Інтенсивний розвиток сучасної біокоординаційної хімії завдячує активному пошуку науковцями нових методів управління фізіологічною активністю органічних біомолекул, в тому числі, субстанцій лікарських засобів (лігандів), шляхом зв'язування їх з «есенціальними» йонами металів в складі відповідних комплексів. Останні за природою найбільш близькі до існуючих в живому організмі ендогенних сполук, тому менш токсичні і більш ефективні. З кожним роком зростає число фармакологічних препаратів різних напрямів, що створюються на їх основі, наприклад, з відомим мікроелементом Германієм [1], комплекси якого проявляють протипухлинну, імунотропну, церебропротекторну активність тощо [2, 3].

В останній час зростає інтерес вчених до різнолігандних сполук «металів життя» з нітрогенвмісними бідентатними хелатуючими лігандами, такими як 1,10-фенантролін (phen) та 2,2'-біпіридин (bipy) [4-17]. Вони проявляють біологічну активність, зокрема антибактеріальну та протипухлинну [18]. Відомо, що Со(II) є мікроелементом, що виконує різноманітні функції: утворює каталітично активні центри ферментів, необхідних для синтезу ДНК і метаболізму амінокислот. Його комплекси з білками приймають участь в перенесенні молекулярного кисню. Кобальт входить до складу вітаміну В<sub>12</sub> (C<sub>63</sub>H<sub>90</sub>N<sub>14</sub>O<sub>14</sub>PCo) та впливає на вуглеводний, білковий, мінеральний обміни, а також бере участь у процесі кровотворення. Комплекс кобальту з нікотиною кислотою (коамід) використовують для лікування анемії [19].

В орбіту досліджень все більше залучаються складно організовані в структурному відношенні гетерометалічні змішанолігандні комплекси, різноманітність властивостей яких, зокрема фармакологічної дії, визначаються комбінацією складових і способів їх з'єднання.

Значний ряд саме таких каркасних структур було вперше одержано нами на кафедрі загальної хімії та полімерів ОНУ імені І. І. Мечникова на основі цитрато-, малато-, тартрато-, ксиларатогерманатних аніонів і різних катіонів – протонуваних молекул 1,10-фенантроліну, 2,2'-біпіридину та їх комплексів з d-металами [20-28].

Спрогнозувати їх структуру без всебічного попереднього вивчення умов утворення, властивостей, практично неможливо. Перспективи спрямованого створення подібних об'єктів з заданою структурою відкриваються тільки в результаті накопичення певного досвіду. При цьому залишається важлива задача вибору місткового ліганду, геометрія якого здатна забезпечити стійкість і постійність способів з'єднання структурних блоків поліядерних металофрагментів. В цьому плані нашу увагу привернула ксиларова кислота (тригідроксидикарбонова) – біологічно активна речовина, подібна за властивостями до цитратної, малатної, тартратної [29]. На її основі нами вперше було синтезовано п'ять поліядерних сполук з однаковим тетрамерним ксиларатогерманатним аніоном:  $[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2]^{4-}$  і різними катіонами:  $\text{Hphen}^+$ ,  $\text{M}(\text{phen})_3^{2+}$ ,  $\text{M}(\text{bipy})_3^{2+}$ , де  $\text{M}=\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  (відповідно **1-5**) [27, 28]. Їх структури задепоновано в Кембриджському банку структурних даних ((CCDC 1883675 (**1**), 1883676 (**2**), 1883677 (**3**), 1569266 (**4**), 1569267 (**5**)) [27, 28].

Незмінність складу, структури вказаного комплексного аніону незалежно від катіону свідчили про можливість спрямованого синтезу структурних аналогів сполук **1-5**.

Таким чином, була сформульована мета даної роботи: одержати координаційні сполуки з такими ж комплексними катіонами  $\text{Co}^{2+}$  з 1,10-фенантроліном, 2,2'-біпіридином і тетрамерним ксиларатогерманатним аніоном.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для синтезу координаційних сполук були використані наступні реактиви:  $\text{GeO}_2$  (99,999%) фірми Sigma-Aldrich, ксиларова кислота ( $\text{H}_3\text{Xylar}$ ) ( $\geq 97\%$ ),  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99,9\%$ ), 1,10-фенантролін (phen), 2,2'-біпіридин (bipy) ( $\geq 98\%$ , Fluka).

**[Co(phen)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[(OH)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>(μ-HXylar)<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O (I)**. Синтез комплексу проводили в два етапи. На першому етапі до 100 мл гарячої води ( $t=80\text{-}90$  °C) додавали суміш наважок  $\text{GeO}_2$  (0.1046 г, 1 ммоль) та  $\text{H}_3\text{Xylar}$  (0.18 г, 1 ммоль). Отриманий розчин упарювали на водневій бані при  $t=60\text{-}70$  °C до 10мл і охолоджували до кімнатної температури. На другому етапі до нього додавали 10 мл 95%-го етанолу, що містив 0.5 ммоль  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  і 1.5 ммоль phen. Через три доби з отриманого розчину кристалізувався осад світло-рожевого кольору. Вихід продукту – 70%.

ІЧ-спектр (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3443  $\nu(\text{H}_2\text{O})$ , 3056  $\nu_s(\text{C-H})$ , 1686  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ , 1582, 1518  $\nu(\text{C-C}_{\text{аром}})$ , 1426  $\nu_s(\text{COO}^-)$ , 1319  $\nu(\text{C-N})$ , 1143  $\delta(\text{C-OH})$ , 1068  $\nu(\text{C-O})$ , 1225, 904, 867  $\delta(\text{C-H})$ , 849  $\nu_{\text{as}}(\text{GeOGe})$ , 821  $\delta(\text{Ge-OH})$ , 720  $\nu(\text{Ge-O})$ .

**[Co(bipy)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>[(OH)<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>(μ-HXylar)<sub>4</sub>Ge<sub>2</sub>(μ-OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·20H<sub>2</sub>O (II)**. Комплекс синтезували аналогічно **I**, з додаванням на другому етапі 10 мл 95%-го етанолу, що містив 0.5 ммоль  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  і 1.5 ммоль bipy. Через 2 доби з отриманого розчину випадав кристалічний осад рожевого кольору. Вихід продукту – 60%.

ІЧ-спектр (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3424  $\nu(\text{H}_2\text{O})$ , 3074  $\nu_s(\text{C-H})$ , 1683  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ , 1598, 1567  $\nu(\text{C-C}_{\text{аром}})$ , 1427  $\nu_s(\text{COO}^-)$ , 1315  $\nu(\text{C-N})$ , 1144  $\delta(\text{C-OH})$ , 1069  $\nu(\text{C-O})$ , 1249, 860  $\delta(\text{C-H})$ , 851  $\nu_{\text{as}}(\text{GeOGe})$ , 820  $\delta(\text{Ge-OH})$ , 737  $\nu(\text{Ge-O})$ .

**Елементний аналіз** виконували на напівавтоматичному С,N,H-аналізаторі. Вміст германію та кобальту визначали методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою на приладі Perkin Elmer. Optima 2000 DV.

Для  $C_{92}H_{92}N_{12}O_{44}Ge_4Co_2$  (**I**): розраховано (%): С 44,59; Н 3,72; N 6,78; Ge 11,73; Со 4,76; знайдено (%): С 44,40, Н 3,55, N 6,65, Ge 11,55, Со 4,57;

для  $C_{80}H_{108}N_{12}O_{52}Ge_4Co_2$  (**II**): розраховано (%): С 38,77; Н 4,36; N 6,78; Ge 11,73; Со 4,76; знайдено (%): С 38,50, Н 4,21, N 6,55, Ge 11,61, Со 4,67.

**ІЧ спектри поглинання** ( $400-4000\text{ см}^{-1}$ ) комплексів в вигляді пігулок з KBr записували на спектрофотометрі Frontier фірми Perkin Elmer. **Термогравіметричний аналіз** (ТГА) виконували на дериватографі Q-1500Д (повітряна атмосфера, інтервал температур  $20-1000^\circ\text{C}$ , швидкість нагрівання  $10\text{ град/хв}$ ).

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Згідно результатів елементного аналізу в комплексах **I**, **II** мольне співвідношення Ge : ксиларат : phen(bipy) :  $Co^{2+}$  становить відповідно 1:1:1,5:0,5, що співпадає з таким же мольним співвідношенням в сполуках **2-5**.

Інтерпретацію ІЧ-спектрів **I**, **II** було проведено порівнянням зі спектрами вихідних лігандів (ксиларова кислота, 1,10-фенатроліну (**I**), 2,2'-біпіридину (**II**)) та різнометально-різнолігандними ксиларатогерманатами Ni(II), Fe(II) (**2-5**) [27, 28] (табл. 1, рис. 1).

Таблиця 1

Характеристичні частоти поглинання в ІЧ-спектрах комплексів **2-5**, **I**, **II**

Table 1

Characteristic absorption frequencies in IR spectra of complexes **2-5**, **I**, **II**

	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>I</b>	<b>II</b>
$\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$	3372	3420	3400		3443	3424
$\nu_s(\text{C-H}_{\text{аром}})$	3054	3060	3070	3072	3056	3074
$\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$	1685, 1659	1689	1683	1685	1686	1683
$\nu(\text{C-C}_{\text{аром}})$	1580	1587, 1517	1587, 1565	1585, 1559	1582, 1518	1598, 1567
$\nu_s(\text{COO}^-)$	1428, 1413	1497, 1426	1440	1438	1426	1442
$\nu(\text{C-N}_{\text{аром}})$	1310	1318	1355с	1348	1319	1315
$\delta(\text{C-H})$	1235, 902	1242, 905	1249, 910	1245, 908	1225, 904	1249, 904
$\nu(\text{C-O})$	1066	1068	1070	1069	1068	1069
$\delta(\text{C-OH})$	1140	1144	1147	1145	1143	1144
$\nu_{\text{ас}}(\text{GeOGe})$	842	849	845	848	849	851
$\delta(\text{Ge-OH})$	824	820	820	823	821	820
$\nu(\text{Ge-O})$	722	726	735	733	720	737

В спектрах **I**, **II**, як і в **2-5** відсутня смуга валентних коливань характерна для вільної карбоксильної групи  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1732 \text{ cm}^{-1}$  і присутні смуги асиметричних  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ , симетричних  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  валентних коливань карбоксилатних груп. Наявність смуги алкоголятного типу  $\nu(\text{C}-\text{O})$  та смуги  $\delta(\text{C}-\text{OH})$ , що характерна для ксиларової кислоти вказує на те, що не всі гідроксильні групи ліганду  $\text{H}_5\text{Xylar}$  депротоновані [30]. Виявлено смуги поглинання  $\nu(\text{Ge}-\text{O})$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{GeOGe})$ , що свідчать про зв'язування германію з ксиларовою кислотою і утворення містка  $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$  [31]. Смуга  $\delta(\text{Ge}-\text{OH})$  вказує на реалізацію в комплексах гідролізованої форми германію. Наявність в сполуках **I-II** молекул кристалізаційної води та 1,10-фенантроліну (**I**), 2,2'-біпіридину (**II**) свідчать наступні смуги:  $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{H}_{\text{аром}})$ ,  $\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{аром}})$ ,  $\nu(\text{C}-\text{N}_{\text{аром}})$ ,  $\delta(\text{C}-\text{H})$  [32, 33].

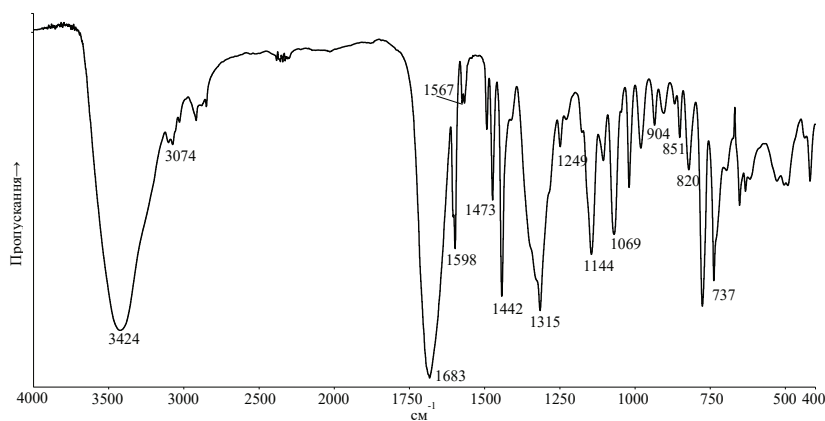


Рис. 1. ІЧ-спектр сполуки **II**

Fig. 1. IR spectra of compound **II**

Таким чином, аналіз даних наведених в табл. 1 показав, що набір смуг функціональних груп, що відповідають за координацію ксиларатного аніону до германію, а також його форми як комплексоутворювача, у них, практично, не відрізняються. Таке спостерігається тільки у випадку реалізації у всіх розглянутих комплексах однакового за складом та будовою ксиларатогерманатного аніону, схема будови якого наведена на рис. 2, яка відповідає структурам комплексів **1-5** (CCDC 1883675 (**1**), 1883676 (**2**), 1883677 (**3**), 1569266 (**4**), 1569267 (**5**)).

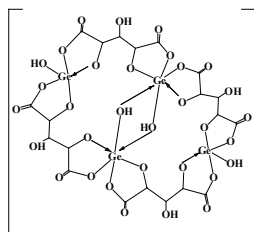


Рис. 2. Схема будови комплексного аніону в **I**, **II**

Fig. 2. The scheme of structure of the complex anion **I**, **II**

Його заряд відповідно результатам елементного аналізу та ІЧ-спектроскопії компенсують катіони, схеми яких (рис. 3) також відповідають структурам 2-5. В І, ІІ та 2-5 відбувається формування однакової молекулярної структури.

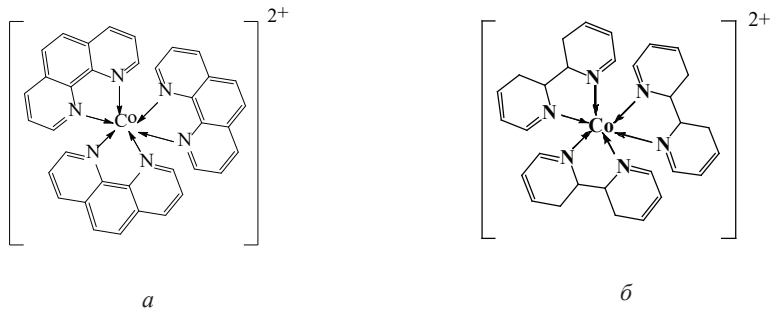


Рис. 3. Схеми будови комплексних катіонів в І (а), ІІ (б)

Fig. 3. Schemes of structure of the complex cations I (a), II (b)

Термоліз комплексів І, ІІ протікає подібно (табл. 2, рис. 4).

Таблиця 2

Результати дослідження термічної стійкості комплексів І, ІІ

Table 2

The results of a study of the thermal stability of complexes I, II

№ к-са	Характер і температурні інтервали процесів					
	- nH <sub>2</sub> O		Окисна деструкція		Залишок CoO + GeO <sub>2</sub>	
	t <sub>max</sub> <sup>*</sup> (ДТА), °C	Δm ТГ, %	t <sub>max</sub> (ДТА), °C	Δm ТГ, %	m ТГ, %	m P, %
I	80-270 (110↓)	8,75 n=12	310-380 (330↑) 310-480 (400↑) 480-720 (630↑) 720-840 (800↑)	66.25	25,00	22,96
II	80-260 (100↓)	14,50 n=20	310-390 (340↑) 400-550 (580↑) 560-880 (610↑)	63.00	22,5	22,96

\*↓ – ендотермічний ефект, \*↑ – екзотермічний ефект, \*\*P – розраховане значення.

\*↓ – endothermic effect, \*↑ – exothermic effect, \*\*P – calculated value.

Він розпочинається ендотермічним ефектом з широким температурним інтервалом 80-270 (110↓) (**I**), 80-260 (100↓) (**II**), убуток маси якого відповідає видаленню 12 ( $\Delta m = 8.75\%$ , **I**), 20 ( $\Delta m = 14.5\%$ , **II**) кристалізаційних молекул води пов'язаних розгалуженою системою водневих зв'язків, що корелює з результатами ІЧ-спектроскопії (табл. 1). В результаті подальшого термічного розкладу **I**, **II** відбуваються процеси їх руйнування та окисної деструкції, які супроводжуються серією екзофектів: чотири для **I** і три для **II**. Згідно убутку маси по термогравіметричній кривій при 900°C, утворюються кінцеві продукти терморозкладу суміш  $\text{CoO} + \text{GeO}_2$ .

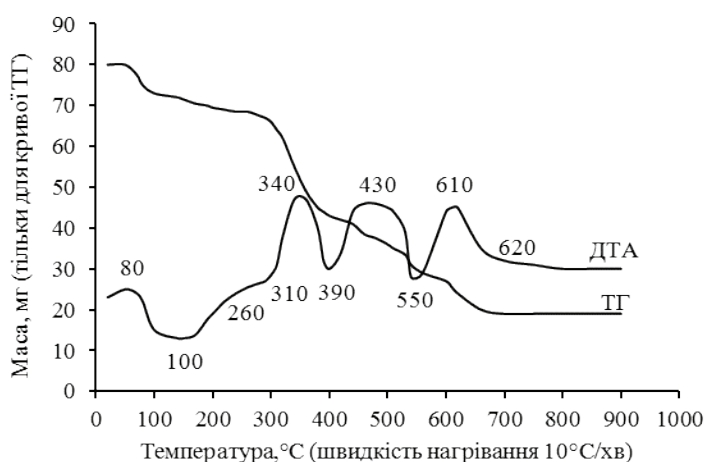


Рис. 4. Термогравіграма комплексу **II**

Fig. 4. Thermogravigram of the complex **II**

З урахуванням результатів елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії та термогравіметрії для комплексів **I**, **II** запропоновано відповідні молекулярні формули:



Скоріш за все, що при однаковій молекулярній структурі комплексів **I**, **II**, 2-5 їх кристалічна також буде подібною: зберігаються окремі металофрагменти, які з'єднує містковий ксиларатний аніон, утворюються водневі зв'язки, а гетероциклічні бідентатні N-донорні phen і bipy, завершують формування стійких каркасів за рахунок внутрішньо- та міжмолекулярної  $\pi$ - $\pi$ -стекинг взаємодії, що в сполученні з карбоксилатними лігандами є для них взагалі типовим [34].

В підсумку проведеного дослідження доведено, що коли не вдається отримати монокристали, існує можливість за умов наявності модельних споріднених всебічно охарактеризованих сполук визначити тип, будову складних комплексних об'єктів.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Киселев Ю. М. Химия координационных соединений. – М.: Интеграл-Пресс, 2008. – 728 с.
2. Lu P., Yao S., Cai J., Yang P. H. Synthesis and synergetic anti-tumor activity evaluation of dihydroartemisinin-organogermanium(IV) compound // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2014. – Vol. 24, N 22. – P. 5294–5297. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2014.09.048>.
3. Nakamura T., Takeda T., Tokuji Y. The oral intake of organic germanium, Ge-132, elevates  $\alpha$ -tocopherol levels in the plasma and modulates hepatic gene expression profiles to promote immune activation in mice // *Int. J. Vitam. Nutr. Res.* – 2014. – Vol. 84, N 3–4. – P. 183–95. <https://doi.org/10.1024/0300-9831/a000205>.
4. Carballo R., Covelo B., Va'zquez-Lo'peza E.-M. Mixed-Ligand Complexes of Zinc(II) with  $\alpha$ -Hydroxycarboxylates and Aromatic N-N Donor Ligands: Synthesis, Crystal Structures and Effect of Weak Interactions on their Crystal Packing // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2005. – Vol. 631. – P. 785-792. <https://doi.org/10.1002/zaac.200400444>.
5. Balbo S., Carballo R., Castiñeiras A. Mononuclear, dinuclear and hydroxo-bridged tetranuclear complexes from reactions of Cu<sup>II</sup> ions, mandelic acid and diimine ligands // *Polyhedron.* – 2008. – Vol. 27. – P. 2921-2930. <https://doi.org/10.1021/ja0009121>.
6. Xin-Wen Z., Juan-Juan D., Shu-Zhang X. Solid and solution study of tetranuclear zinc citrates with N-donor chelates // *J. Coord. Chem.* – 2014. – Vol. 67, N 14. – P. 2470-2478. <https://doi.org/10.1080/00958972.2014.944174>.
7. Cai J.-H., Jiang Y.-M., Weng S. 2-Aminoethanesulfonato-k<sub>2</sub>N,O)bis(1,10-phenanthroline- k<sup>2</sup>N,N')cobalt(II) perchlorate monohydrate // *Acta Cryst. E.* – 2006. – Vol. 62. – P. m3059-m3061. <http://dx.doi.org/10.1107/S1600536806041584>.
8. Vreshch O. V., Nesterova O. V., Kokozay V. N., Dyakonenko V. V. Sodium Nitroprusside as a Source of Metalloligand in Direct Synthesis of Cu/Fe Complexes // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2009. – Vol. 635. – P. 2316-2323. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.200900017>.
9. Hua A.-Y., Chen X., Chen Y.-Y., Zhou H. Time-of-diffusion dependent structural diversity in the M<sup>II</sup>-phen-tetracyanometalates (M = Zn, Mn) supramolecular system // *J. Mol. Struct.* – 2013. – Vol. 1037. – P. 301-304. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.01.010>.
10. Pruchnik F. P., Urszula D., Kochel A. Structure and properties of the dinuclear complex [Co<sub>2</sub>( $\mu$ -OAc)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>( $\mu$ -H<sub>2</sub>O)(phen)<sub>2</sub>] // *Polyhedron.* – 2006. – Vol. 25. – P. 3647–3652. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2006.07.023>.
11. Rusanov J. A., Kozachuk O. V., Dyakonenko V. V. Bis[chloridobis(1,10-phenanthroline)copper(II)] pentacyanidonitrosferrate(II) dimethylformamide monosolvate // *Acta Cryst. E.* – 2013. – Vol. 69. – P. m391-m392. <http://dx.doi.org/10.1107/S1600536813015547>.
12. Chen J., Chai W., L. Song, Yang Y. A double salt of iodobismuthate: cis-aquaiodidobis(1,10-phenanthroline)-cobalt(II) tris(1,10-phenanthroline)-cobalt(II) trans-hexa-iodo-hexaiodidotribismuthate(III) // *Acta Cryst. E.* – 2011. – Vol. 67. – P. m1284–m1285. <http://dx.doi.org/10.1107/S1600536811033460>.
13. Xu W. Catena-Poly[[[aqua(formato-kO)(1,10-phenanthroline-k<sub>2</sub>N,N')manganese(II)]- $\mu$ -formato-k<sub>2</sub>O:O'] monohydrate] // *Acta Cryst. E.* – 2011. – Vol. 67. – P. m893. <http://dx.doi.org/10.1107/S1600536811020575>.
14. Li-Min L., Yu-Feng L., Liu L., Zeng-Hui Z. Tris(1,10-phenanthroline)cobalt(II) bis(trichloroacetate) // *Acta Cryst. E.* – 2011. – Vol. 67. – P. m973. <http://dx.doi.org/10.1107/S160053681102410X>.
15. Zi-Lu C., Yu-Zhen Z., Fu-Pei L. A novel nickel(II) coordination polymer incorporating 1,4-phenylene-diacetic acid and 1,10-phenanthroline // *Acta Cryst. C.* – 2006. – Vol. 62. – P. m48-m50. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108270105042575>.
16. Uvarova M. A., Kushan E. V., Nefedov S. E. Structure of Reaction Products of Hydrous and Anhydrous Zinc Acetates with 1,10-Phenanthroline // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2012. – Vol. 57, N 4. – P. 515-524. <https://doi.org/10.1134/S0036023612040249>.
17. Timothy J. P., Rujivatra A., Chimupala Y. Ni(1,10-phenanthroline)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>[(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]: A Simple Coordination Complex with a Remarkably Complicated Structure that Simplifies on Heating // *Russ. Cryst.* – 2011. – Vol. 1, N 3. – P. 178-194. <http://dx.doi.org/10.3390/cryst1030178>.
18. McCann M., Geraghty M., Devereux M., O'Shea D., Mason J., O'Sullivan L. Insights into the mode of action of the anti-Candida activity of 1,10-phenanthroline and its metal chelates // *Met.-Based Drugs.* – 2000. – Vol. 7, N 4. – P. 185-193. <http://dx.doi.org/10.1155/MBD.2000.185>.
19. Аляутдин Р. Н., Преферанский Н. Г., Преферанская Н. Г. Фармакология. – М.: «ГЭОТАР-Медия», 2010. – 42 с.



20. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Afanasenko E., Dyakonenko V., Shishkina S. Supramolecular organization and structure of Cu(II) and Ni(II), 2,2'-bipyridine cations with tartratogermanate anions // *Polyhedron*. – 2019. – Vol. 169. – P. 261-265. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.04.061>
21. Seifullina I. I., Martsinko E. E., Chebanenko E. A., Afanasenko E. V., Shishkina S. V., D'yakonenko V. V. Complex Formation Products in the GeO<sub>2</sub>-Tartaric Acid-CuCl<sub>2</sub>-1,10-Phenanthroline System: Syntheses and Structures // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2019. – Vol. 45, N 7. – P. 496-504. <https://doi.org/10.1134/S0132344X19060069>.
22. 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 // *Chemistry Journal of Moldova* – 2018. – Vol. 13, N 2. – P. 52-57. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2018.513>.
23. Марцінко Е.Э., Чебаненко Е.А., Пирожок О.В., Сейфуллина И.И., Дьяконенко В.В., Шишкина С.В. Модификация бис(цитрато)германатов с гексааквакатионами кобальта(II) и марганца(II) 1,10-фенатролинном // *Вопросы химии и хим. технологии*. – 2018. – № 6. – С. 1472-1477. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2018-121-6-49-55>.
24. Seifullina I. I., Martsinko E. E., Chebanenko E. A., Pirozhok O. V., Dyakonenko V. V., Shishkina S. V. Structure of bis(citrato)germinates with different types of cations: (Hphen)<sub>2</sub>[Ge(HCit)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O], [CuCl(phen)<sub>2</sub>][Ge(HCit)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O], where H<sub>4</sub>Cit is citric acid, phen is 1,10-phenanthroline // *J. Struct. Chem.* – 2017. – Vol. 58, N 3. – P. 577-583. <http://dx.doi.org/10.1134/S0022476617030143>.
25. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Afanasenko E., Dyakonenko V., Shishkina S. Synthesis, structure and investigation of germanium(IV) and copper(II) complexes with malic acid and 1,10-phenanthroline // *Chemistry Journal of Moldova*. – 2017. – Vol. 12, N 2. – P. 52-57. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.369>.
26. Seifullina I. I., Martsinko E. E., Chebanenko E. A., Pirozhok O. V., Dyakonenko V. V., Shishkina S. V. Synthesis, thermal stability, and structure of bis(citrato)germanates: [Co(Phen)<sub>3</sub>][Ge(HCit)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O], [Fe(Phen)<sub>3</sub>][Ge(HCit)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O] (H<sub>4</sub>Cit = citric acid, Phen = 1,10-phenanthroline) // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2017. – Vol. 43, N 8. – P. 476-481. <https://doi.org/10.1134/S1070328417080061>.
27. Chebanenko E. A., Seifullina I. I., Martsinko E. E., D'yakonenko V. V., Shishkina S. V. Synthesis and Structure of Frame Xylaratogermanate Salts with Protonated Phenanthroline and Its Complexes with Fe(III) and Ni(II) as Cations // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2019. – Vol. 64, N 9. – P. 951-956. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023619090043>.
28. Chebanenko E. A., Martsinko E. E., Seifullina I. I., D'yakonenko V. V., Shishkina S. V. Structural features and properties of heteronuclear germanium(IV) and some 3d metal complexes with xylaric acid and 2,2'-bipyridine // *J. Struct. Chem.* – 2019. – Vol. 59, N 6. – P. 1462-1468. <http://dx.doi.org/10.1134/S0022476618060318>.
29. Allen F.H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising // *Acta Crystallogr. B*. – 2002. – Vol. 58B, N 3. – P.380-388. <https://doi.org/10.1107/S0108768102003890>.
30. Сейфуллина И.И., Марцінко Е.Э. Координационные соединения германия(IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот. Одесса: ОНУ, 2015. – 148 с.
31. Гар Т. К., Минаева Н. А., Миронов В. Ф., Чумаевский Н. А. Инфракрасные спектры поглощения соединений германия. – М: Наука, 1977. – 464 с.
32. Bellamy L.J. The Infra-red spectra of complex molecules. London: Chapman and Hall, 1975. – 433 p. <http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>.
33. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. – М: Изд. МГУ, 2012. – 54 с.
34. Medina G., Gasque L., BerneAs S. Aqua [μ-lactate-O,O'](1,10-phenanthroline-κ<sup>2</sup>N,N')copper(II) nitrate // *Acta Cryst.* – 2002. – Vol. 58. – P. m765 – m767. <https://doi.org/10.1107/S1600536802021591>.

Стаття надійшла до редакції 25.07.2019



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

Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров  
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина e-mail: lborn@ukr.net

## НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ РАЗНОЛИГАНДНО-ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КСИЛАРАТОГЕРМАНАТОВ Co(II) С 1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ И 2,2'-БИПИРИДИНОМ

Впервые синтезированы и исследованы методами элементного анализа, термогравиметрии, ИК спектроскопии разнолигандно-гетерометаллические ксиларатогерманаты кобальта(II) с 1,10-фенантролином (2,2'-бипиридином). На основании совокупности результатов физических и химических методов исследования установлены состав и строение полученных соединений. Предложена схема их строения.

**Ключевые слова:** германий, кобальт, ксиларовая кислота, 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридин, координационные соединения.

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

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

## DIRECTED SYNTHESIS OF MIXED-LIGAND-HETEROMETALLIC XYLARATOGERMANATES OF Co(II) WITH 1,10-PHENANTHROLINE AND 2,2'-BIPYRIDINE

Coordination compounds with complex cations of  $\text{Co}^{2+}$  with 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridine and tetrameric xylaratogermanate anion were obtained. Their composition and structure were established by the methods of elemental analysis, IR-spectroscopy and thermogravimetric analysis. In the IR-spectrum of **I**, **II** bands of asymmetric  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  ( $\sim 1686 \text{ cm}^{-1}$ ) and symmetric  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  ( $\sim 1442 \text{ cm}^{-1}$ ) valence vibrations of carboxylate groups are presented. The presence of  $\nu(\text{C-O})$  ( $\sim 1069 \text{ cm}^{-1}$ ) band (alcoholic type) and  $\delta(\text{C-OH})$  ( $\sim 1144 \text{ cm}^{-1}$ ) band, which is typical for the xylaric acid, indicates that not all hydroxyl groups of the  $\text{H}_3\text{Xylar}$  ligand are deprotonated. Absorption bands  $\nu(\text{Ge-O})$  ( $\sim 737 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{as}}(\text{GeOGe})$  ( $\sim 851 \text{ cm}^{-1}$ ) are also detected. They indicate the binding of germanium to xylaric acid and formation of the Ge-O-Ge bridge. The deformation vibration band of the Ge-O-H ( $\sim 821 \text{ cm}^{-1}$ ) indicates the implementation of the hydrolyzed form of germanium. There also appear  $\nu(\text{OH})_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{C-H}_{\text{arom}})$ ,  $\nu(\text{C-C}_{\text{arom}})$ ,  $\nu(\text{C-N}_{\text{arom}})$ ,  $\delta(\text{C-H})$  bands, that are typical for crystallization water molecules and 1,10-phenanthroline (**I**), 2,2'-bipyridine (**II**). The thermal destructions of the both compounds are similar. On the thermograms of both compounds one low-temperature effect is presented at 80-270 °C (for **I**) and 80-260 °C (for **II**) respectively. According to the temperature of elimination and the weight loss (8,75% for **I** and 14,5% for **II**), crystallization water molecules were calculated (**I** – 12, **II** – 20). Due to the mass loss along the thermogravimetric curve at 900 °C, the final products of thermal destruction is a mixture of  $\text{CoO} + \text{GeO}_2$ . The molecular formulas of complexes **I**, **II** are proposed in the accordance of the results of elemental analysis, IR spectroscopy and thermogravimetric analysis:

$[\text{Co}(\text{phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (**I**),

$[\text{Co}(\text{bipy})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$  (**II**).

Their scheme of structure were suggested.

**Keywords:** germanium, cobalt, xylaric acid, 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridine, coordination compounds.

## REFERENCES

1. Kiselev Yu. M. *Chemistry of coordination compounds*. Moscow, Integral-Press, 2008, 728 p. (in Russian)
2. Lu P., Yao S., Cai J., Yang P. H. *Synthesis and synergetic anti-tumor activity evaluation of dihydroartemisinin-organogermanium(IV) compound*. Bioorg. Med. Chem. Lett., 2014, vol. 24, no 22, pp. 5294–5297. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2014.09.048>.
3. Nakamura T., Takeda T., Tokuji Y. *The oral intake of organic germanium, Ge-132, elevates  $\alpha$ -tocopherol levels in the plas-ma and modulates hepatic gene expression profiles to promote immune activation in mice*. Int. J. Vitam. Nutr. Res., 2014, vol. 84, no 3–4, pp. 183–95. <https://doi.org/10.1024/0300-9831/a000205>.
4. Carballoa R., Covelo B., Va'zquez-Lo'pez E.-M. *Mixed-Ligand Complexes of Zinc(II) with  $\alpha$ -Hydroxycarboxylates and Aromatic N-N Donor Ligands: Synthesis, Crystal Structures and Effect of Weak Interactions on their Crystal Packing*. Z. Anorg. Allg. Chem., 2005, vol. 631, pp. 785-792. <https://doi.org/10.1002/zaac.200400444>.
5. Balbo S., Carballo R., Castiñeiras A. *Mononuclear, dinuclear and hydroxo-bridged tetranuclear complexes from reactions of  $Cu^{II}$  ions, mandelic acid and diimine ligands*. Polyhedron., 2008, vol. 27, pp. 2921-2930. <https://doi.org/10.1021/ja0009121>.
6. Xin-Wen Z., Juan-Juan D., Shu-Zhang X. *Solid and solution study of tetranuclear zinc citrates with N-donor chelates*. J. Coord. Chem., 2014, vol. 67, no 14, pp. 2470-2478. <https://doi.org/10.1080/00958972.2014.944174>.
7. Cai J.-H., Jiang Y.-M., Weng S. *2-Aminoethanesulfonato- $k_2N,O$ )bis(1,10-phenanthroline-  $k^2N,N'$ )cobalt(II) perchlorate monohydrate*. Acta Cryst. E., 2006, vol. 62, pp. m3059-m3061. <http://dx.doi.org/10.1107/S1600536806041584>.
8. Vreshch O. V., Nesterova O. V., Kokozay V. N., Dyakonenko V. V. *Sodium Nitroprusside as a Source of Metalloligand in Direct Synthesis of Cu/Fe Complexes*. Z. Anorg. Allg. Chem., 2009, vol. 635, pp. 2316-2323. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.200900017>.
9. Hua A.-Y., Chen X., Chen Y.-Y., Zhou H. *Time-of-diffusion dependent structural diversity in the  $M^{II}$ -phen-tetracyanometalates ( $M = Zn, Mn$ ) supramolecular system*. J. Mol. Struct., 2013, vol. 1037, pp. 301-304. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.01.010>.
10. Pruchnik F. P., Urszula D., Kochel A. *Structure and properties of the dinuclear complex  $[Co_2(\mu-OAc)_2(OAc)_2(\mu-H_2O)(phen)_2]$* . Polyhedron, 2006, vol. 25, pp. 3647–3652. <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2006.07.023>.
11. Rusanov J. A., Kozachuk O. V., Dyakonenko V. V. *Bis[chloridobis(1,10-phenanthroline)copper(II)] pentacyanido-nitrosoferrate(II) dimethylformamide monosolvate*. Acta Cryst. E., 2013, vol. 69, pp. m391-m392. <http://dx.doi.org/10.1107/S1600536813015547>.
12. Chen J., Chai W., L. Song, Yang Y. *A double salt of iodobismuthate: cis-aquaiodidobis(1,10-phenanthroline)-cobalt(II) tris(1,10-phenanthroline)-cobalt(II) trans-hexa-l2-iodido-hexaiodotribismuthate(III)*. Acta Cryst. E., 2011, vol. 67, pp. m1284–m1285. <http://dx.doi.org/10.1107/S1600536811033460>.
13. Xu W. *Catena-Poly[[aqua(formato-kO)(1,10-phenanthroline- $k_2N,N'$ )manganese(II)]- $\mu$ -formato- $k_2O:O'$ ] monohydrate]* Acta Cryst. E., 2011, vol. 67, pp. m893. <http://dx.doi.org/10.1107/S1600536811020575>.
14. Li-Min L., Yu-Feng L., Liu L., Zeng-Hui Z. *Tris(1,10-phenanthroline)cobalt(II) bis(trichloroacetate)*. Acta Cryst. E., 2011, vol. 67, pp. m973. <http://dx.doi.org/10.1107/S160053681102410X>.
15. Zi-Lu C., Yu-Zhen Z., Fu-Pei L. *A novel nickel(II) coordination polymer incorporating 1,4-phenylene-diacetic acid and 1,10-phenanthroline*. Acta Cryst. C., 2006, vol. 62, pp. m48-m50. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108270105042575>.
16. Uvarova M. A., Kushan E. V., Nefedov S. E. *Structure of Reaction Products of Hydrous and Anhydrous Zinc Acetates with 1,10-Phenanthroline*. Russ. J. Inorg. Chem., 2012, vol. 57, no 4, pp. 515-524. <https://doi.org/10.1134/S0036023612040249>.
17. Timothy J. P., Rujiwatra A., Chimupala Y. *Ni(1,10-phenanthroline) $_2$ (H $_2$ O) $_2$ ](NO $_3$ ) $_2$ : A Simple Coordination Complex with a Remarkably Complicated Structure that Simplifies on Heating*. Russ. Cryst., 2011, vol. 1, no 3, pp. 178-194. <http://dx.doi.org/10.3390/cryst1030178>.
18. McCann M., Geraghty M., Devereux M., O'Shea D., Mason J., O'Sullivan L. *Insights into the mode of action of the anti-Candida activity of 1,10-phenanthroline and its metal chelates*. Met.-Based Drugs., 2000, vol. 7, no 4, pp. 185-193. <http://dx.doi.org/10.1155/MBD.2000.185>.
19. Alyautdin R.N., Preferansky N.G., Preferanskaya N.G. *Pharmacology*. Moscow, «GEOTAR-Media», 2010, 42 p. (in Russian)
20. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Afanasenko E., Dyakonenko V., Shishkina S. *Supramolecular organization and structure of Cu(II) and Ni(II), 2,2-bipyridine cations with tartratogermanate anions*. Polyhedron, 2019, vol. 169, pp. 261-265. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.04.061>

21. Seifullina I. I., Martsinko E. E., Chebanenko E. A., Afanasenko E. V., Shishkina S. V., D'yakonenko V. V. *Complex Formation Products in the  $GeO_2$ -Tartaric Acid-CuCl<sub>2</sub>-1,10-Phenanthroline System: Syntheses and Structures*. Russ. J. Coord. Chem., 2019, vol. 45, no 7, pp. 496-504. <https://doi.org/10.1134/S0132344X19060069>.
22. Martsinko E., Seifullina I., Chebanenko E., Pirozhok O., Dyakonenko V., Shishkina S. *Synthesis and crystal structure of bis(citrate)germanate and stannate with tris(phenanthroline)nickel(II) cation*. Chemistry Journal of Moldova, 2018, vol. 13, no 2, pp. 52-57. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2018.513>.
23. Martsinko E. E., Chebanenko E. A., Pirozhok O. V., Seyfullina I. I., D'yakonenko V. V., Shishkina S. V. *Modification of bis(citrate)germanates with hexaquacations of cobalt (II) and manganese (II) 1,10-phenatrolin*. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii., 2018, no 6, pp. 1472-1477. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2018-121-6-49-55>.
24. Seifullina I. I., Martsinko E. E., Chebanenko E. A., Pirozhok O. V., Dyakonenko V. V., Shishkina S. V. *Structure of bis(citrate)germinates with different types of cations: (Hphen)<sub>2</sub>[Ge(HCit)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O], [CuCl(phen)]<sub>2</sub>[Ge(HCit)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O], where H<sub>3</sub>Cit is citric acid, phen is 1,10-phenanthroline*. J. Struct. Chem., 2017, vol. 58, no 3, pp. 577-583. <http://dx.doi.org/10.1134/S0022476617030143>.
25. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Afanasenko E., Dyakonenko V., Shishkina S. *Synthesis, structure and investigation of germanium(IV) and copper(II) complexes with malic acid and 1,10-phenanthroline*. Chem. J. Moldova, 2017, vol. 12, no 2, pp. 52-57. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.369>.
26. Seifullina I. I., Martsinko E. E., Chebanenko E. A., Pirozhok O. V., Dyakonenko V. V., Shishkina S. V. *Synthesis, thermal stability, and structure of bis(citrate)germanates: [Co(Phen)<sub>3</sub>][Ge(HCit)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O], [Fe(Phen)<sub>3</sub>][Ge(HCit)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O] (H<sub>3</sub>Cit = citric acid, Phen = 1,10-phenanthroline)*. Russ. J. Coord. Chem., 2017, vol. 43, no 8, pp. 476-481. <https://doi.org/10.1134/S1070328417080061>.
27. Chebanenko E. A., Seifullina I. I., Martsinko E. E., D'yakonenko V. V., Shishkina S. V. *Synthesis and Structure of Frame Xylaratogermanate Salts with Protonated Phenanthroline and Its Complexes with Fe(III) and Ni(II) as Cations*. Russ. J. Inorg. Chem., 2019, vol. 64, no 9, pp. 951-956. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023619090043>.
28. Chebanenko E. A., Martsinko E. E., Seifullina I. I., D'yakonenko V. V., Shishkina S. V. *Structural features and properties of heteronuclear germanium(IV) and some 3d metal complexes with xylaric acid and 2,2'-bipyridine*. J. Struct. Chem., 2019, vol. 59, no 6, pp. 1462-1468. <http://dx.doi.org/10.1134/S0022476618060318>.
29. Allen F.H. *The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising*. Acta Crystallogr. B., 2002, vol. 58B, no 3, pp.380-388. <https://doi.org/10.1107/S0108768102003890>.
30. Seifullina I.I., Martsinko E.E. *Koordinatsionnyie soedineniya germaniya(IV) s anionami limonnoy, vinnoy i ksilarovoy kislot*. Odessa, ONU, 2015, 148 p. (in Russian)
31. . Gar T. K., Minaeva N. A., Mironov V. F., Chumaevsky N. A. *Infrared absorption spectra of germanium compounds*. Moscow, Nauka, 1977, 464 p.
32. Bellamy L.J. *The Infra-red spectra of complex molecules*. London, Chapman and Hall, 1975, 433 p. <http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>.
33. Tarasevich B.N. *IK spektryi osnovnykh klassov organicheskikh soedineniy*. Moscow, MGU, 2012, 54 p. (in Russian)
34. Medina G., Gasque L., BerneAs S. *Aqua [μ-lactate-O,O'](1,10-phenanthroline-κ2N,N')copper(II) nitrate*. Acta Cryst., 2002, vol. 58, pp. m765 – m767. <https://doi.org/10.1107/S1600536802021591>.