

УДК 541.49+546.814

Е. В. Афанасенко, І. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцинко, О. А. ЧебаненкоОдеський національний університет імені І.І. Мечникова,
вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна**СИНТЕЗ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА ГОМО-
Й ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНИХ КОМПЛЕКСІВ ГЕРМАНІЮ(IV)
З ЯБЛУЧНОЮ КИСЛОТОЮ ТА ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИМИ
АМІНАМИ**

Вперше виділено змішанолігандний $[\text{Ge}(\text{HMal})_2(\text{bipy})] \cdot \text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) та різнолігандно-різнометальні $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Ni}(\text{bipy})_3][\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**3**) комплекси Германію(IV) з яблучною кислотою (H_3Mal) та гетероциклічними амінами – 2,2'-біпіридином (bipy), 1,10-фенантроліном (phen). Встановлено, що у сполуках **1-3** яблучна кислота координується в монопротонованій формі, у зв'язках з Ge(IV) приймають участь гідроксильна і одна карбоксильна групи, друга карбоксильна залишається вакантною. В комплексі **1** реалізується октаедричний координаційний поліедр Ge за рахунок бідентатної координації 2,2'-біпіридину. У сполуках **2, 3** насичення координаційного числа Ge до 5 відбувається за участю гідроксогрупи, в результаті чого утворюється однаковий комплексний аніон складу $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2]^-$.

Ключові слова: германій, нікель, яблучна кислота, 1,10-фенантролін, 2,2'-біпіридин, координаційні сполуки.

Яблучна кислота $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{COOH}$ (H_3Mal) є одним з важливих проміжних продуктів обмінних процесів живих організмів, вона підвищує загальний тонус, сприяє зниженню артеріального тиску. В останні роки яблучна кислота привертає все більше уваги дослідників в якості ліганду для синтезу координаційних сполук металів. Так, одержано низку сполук 3d-металів з різними ізомерами H_3Mal мономерної $[\text{Sr}(\text{S-HMal}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pb}(\text{R}, \text{S-HMal})]$ [1], $(\text{NH}_4)[\text{Zn}(\text{R-H}_2\text{Mal})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Zn}(\text{R-H}_2\text{Mal})_2(\text{S-H}_2\text{Mal})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Zn}(\text{R-HMal})(\text{S-HMal})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [2] та полімерної будови $[\text{Cu}_3(\text{S-Mal})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1], $\{[\text{M}(\text{HMal})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ $\text{M}=\text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$ [3].

Синтез метало-органічних каркасних сполук (metal-organic frameworks MOFs) з різноманітними функціональними властивостями, які застосовуються в гетерогенному каталізі [4], для зберігання та розділення газів [5], здебільшого проводять шляхом включення до структур гетероциклічних лігандів на кшталт 1,10-фенантроліну (phen), 2,2'- (bipy) або 4,4'- (4,4'-bipy) біпіридину. В таких комплексах каркасного типу на основі яблучної кислоти $[\text{M}_2(\text{Mal})_2(4,4'\text{-bipy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$ [6], $[\text{Zn}(\text{HMal})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Co}(\text{HMal})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{Fe}(\text{HMal})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$ [7], $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{Mal})(\text{SO}_4)(4,4'\text{-bipy})_2\text{H}_2\text{O}]_n$ [8] всі структурні одиниці (катиони металу, хіральний малатний ліганд і місткові ліганди 4,4'-bipy, phen, SO_4^{2-}) об'єднуються в тривимірну сітчасту структуру.

В межах систематичних досліджень координаційних сполук на основі гідроксикарбонових кислот нами вже одержано комплекси германію(IV) із яблучною кислотою та 1,10'-фенантроліном – $[\text{Ge}(\text{HMal})_2(\text{phen})] \cdot \text{phen} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $[\text{CuCl}(\text{phen})_2] \cdot [\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2]$, в яких реалізуються дві різні форми германію

Ge⁴⁺ та гідролізована GeOH³⁺ з утворенням викривленого октаедричного та тетрагонально-пірамідального координаційного поліедру, відповідно [9].

Метою даної роботи є синтез та встановлення будови координаційних малато-германатів різного типу з нікелем(II) та 2,2'-біпіридином (1,10-фенантроліном).

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В якості вихідних речовин для синтезу координаційних сполук використовували реактиви фірми Sigma-Aldrich: GeO₂, яблучна кислота (H₃Mal), NiCl₂·6H₂O, 1,10-фенантролін (phen) та 2,2'-біпіридин (bipy, Fluka).

Синтез [Ge(HMal)₂(bipy)]·bipy·2H₂O (1). Наважки 104.6 мг GeO₂, 268 мг яблучної кислоти та 312 мг 2,2'-біпіридину розчиняли у 500 мл киплячої води, далі повільно випаровували розчин до об'єму 40 мл (80 °C). Через 24 години спостерігалось утворення білого осаду. Вихід продукту – 64 %.

Синтез [Ni(bipy)₃][Ge(OH)(HMal)₂]·12H₂O (2). Робочий розчин, який містив 104.6 мг GeO₂ та 268 мг яблучної кислоти в 100 мл води, нагрівали до кипіння і випаровували до 25 мл при 50°C. На наступному етапі 234 мг 2,2'-біпіридину та 119 мг NiCl₂·6H₂O розчиняли в 10 мл етанолу та нагрівали до 40°C. Розчини змішували та залишали при кімнатній температурі до випадіння рожевого осаду. Вихід продукту – 70 %.

Синтез [Ni(phen)₃][Ge(OH)(HMal)₂]·12H₂O (3). Робочий розчин готували відповідно до синтезу сполуки **2**. На другій стадії наважки 1,10-фенантроліну (270 мг) та NiCl₂·6H₂O (119 мг) розчиняли в 10 мл етанолу та нагрівали до 40°C. Обидва розчини змішували та залишали при кімнатній температурі на 4 доби, протягом яких формувався осад рожевого кольору. Вихід продукту – 63 %.

Елементний аналіз. Вміст Карбону, Гідрогену та Нітрогену визначали за допомогою напівавтоматичного C,N,H-аналізатора Elemental Analyzer CE-440, Германію та Нікелю – методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою на приладі Optima 2000 DV фірми Perkin Elmer.

Для C₂₈GeH₂₈N₄O₁₂ (M = 685.18) (**1**) розраховано, %: C 49.08, Ge 10.60, N 8.18, H 4.12; знайдено, %: C 49.21, Ge 10.53, N 8.03, H 4.32.

Для C₄₆NiGe₂H₆₆N₆O₃₄ (M = 1234.82) (**2**) розраховано, %: C 38.31, Ge 9.87, N 5.85, Ni 4.11, H 4.41; знайдено, %: C 38.08, Ge 10.01, N 5.79, Ni 4.05, H 4.58.

Для C₅₂NiGe₂H₆₆N₆O₃₄ (M = 1523.07) (**3**) розраховано, %: C 41.40, Ge 9.32, N 5.67, Ni 3.51, H 4.25; знайдено, %: C 41.01, Ge 9.54, N 5.52, Ni 3.58, H 4.27.

ІЧ спектри поглинання (400-4000 см⁻¹) комплексів і лігандів в вигляді таблеток з KBr записували на спектрофотометрі Frontier фірми Perkin Elmer.

ІЧ-спектр **1** (ν, см⁻¹): ν(O-H) = 3371; ν(C-H_{Ar}) = 3070, 2926; ν(C=O) = 1718; ν_{as}(COO⁻) = 1671; ν(C-C_{Ar}) = 1584, 1530, 1501; ν_s(COO⁻) = 1452; ν(C-N) = 1317; ν(C-O) = 1099, 1061; δ(C-H) = 1038, 992, 959, 900; ν(Ge-N) = 655; ν(Ge-O) = 729, 769.

ІЧ-спектр **2** (ν, см⁻¹): ν(O-H) = 3396; ν(C-H_{Ar}) = 3075, 3000; ν(C=O) = 1708; ν_{as}(COO⁻) = 1678; ν(C-C_{Ar}) = 1598, 1567, 1493; ν_s(COO⁻) = 1443; ν(C-N) = 1314; ν(C-O) = 1130, 1074; δ(C-H) = 934, 906; δ(Ge-O-H) ~ 854; ν(Ge-O) = 778, 737; ν(Ni-N) = 420 см⁻¹.

ІЧ-спектр **3** (ν , cm^{-1}): $\nu(\text{O-H}) = 3387$; $\nu(\text{C-H}_{\text{Ar}}) = 3066, 2920$; $\nu(\text{C=O}) = 1708$; $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1671$; $\nu(\text{C-C}_{\text{Ar}}) = 1586, 1518, 1497$; $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1446$; $\nu(\text{C-N}) = 1315$; $\nu(\text{C-O}) = 1105, 1081$; $\delta(\text{C-H}) = 998, 967, 908$; $\delta(\text{Ge-O-H}) \sim 855$; $\nu(\text{Ge-O}) = 760, 725$; $\nu(\text{Ni-N}) = 418 \text{ cm}^{-1}$.

Термоаналітичні криві (ДТА, ДТГ, ТГ) одержані на дериватографі STAR^o SW 9.00 (швидкість нагрівання зразків – 5 °C/хв, наважка зразку – 9,1760 мг, інтервал температур 20-1000°C).

Мас-спектри отримано прямим мас-спектрометричним аналізом (DIMS – direct infusion mass spectrometry) на приладі Bruker Daltonics DataAnalysis 3.3. Елементний, термогравіметричний та мас-спектрометричний аналізи проведено на базі Віденського університету в межах гранту стипендіального фонду Австрії OeAD для молодих вчених.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За результатами елементного аналізу продуктів **1-3** встановлено, що в їх складі реалізується мольне співвідношення Ge : малат : біру = 1:2:2, Ge : малат : Ni : біру (phen) = 1:2:1:3.

Порівняльним аналізом ІЧ-спектрів комплексів **1-3** і вихідних яблучної кислоти, 1,10-фенантроліну або 2,2'-біпіридину, з урахуванням відповідних літературних даних [2, 9-14], було проведено віднесення характеристичних частот коливань функціональних груп, які відповідають за утворення зв'язків з металами.

Встановлено, що в **1-3** присутні смуги валентних коливань $\nu(\text{C-C}_{\text{Ar}})$ ароматичного кільця $\sim 1598\text{-}1493 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C-N}) \sim 1315 \text{ cm}^{-1}$, а також $\nu(\text{Ge-N}) = 655 \text{ cm}^{-1}$ (для **1**), $\nu(\text{Ni-N}) = 420 \text{ cm}^{-1}$ (для **2, 3**), що свідчить про наявність в молекулах комплексів біру або phen. Смуги коливань $\nu(\text{C=O}) \sim 1708 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) \sim 1671 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) \sim 1448 \text{ cm}^{-1}$ є характерними для вакантних карбоксильних та монодентатно зв'язаних карбоксилатних груп ($\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) \sim 220 \text{ cm}^{-1}$). В **1-3** зафіксовані також смуги $\nu(\text{C-O}) \sim 1130 \text{ cm}^{-1}$ алкогольної групи $\nu(\text{Ge-O}) \sim 778\text{-}725 \text{ cm}^{-1}$. Відмінністю ІЧ-спектрів різнометальних комплексів **2, 3** є наявність смуги деформаційних коливань зв'язку Ge-O-H $\sim 855 \text{ cm}^{-1}$.

При терморозкладі **1** в температурному інтервалі 80-230°C відбувається елімінація в газову фазу двох молекул води ($\Delta m_{\text{пр}} = 5.30 \%$, $\Delta m_{\text{теор}} = 5.26 \%$). При нагріванні від 270 до 360°C видаляються одна молекула біру та дві молекули CO₂ ($\Delta m_{\text{пр}} = 58.39 \%$, $\Delta m_{\text{теор}} = 58.50 \%$). Подальший розклад супроводжується екзо-ефектом, при якому відбувається окисна термодеструкція органічної частини комплексу, що завершується утворенням кінцевого продукту – GeO₂ (маса залишку $m_{\text{пр}} = 30.00 \%$, $m_{\text{теор}} = 30.54 \%$).

Однаковий склад, подібність у характері термолізу та ІЧ-спектрах сполуки **1** та охарактеризованого раніше комплексу [Ge(HMal)₂(phen)]·phen·2H₂O [9] свідчить про те, що вони є аналогічними різнолігандними структурами. Таким чином, комплексу **1** відповідає формула [Ge(HMal)₂(біру)]·біру·2H₂O (рис. 1).

При дослідженні термічної стійкості комплексів **2** і **3** виявлено особливості їх термолізу: ступінчастий характер, високі температури та широкий інтервал елімінації молекул води в газову фазу. На початковій стадії відбувається видалення в газову фазу 12 молекул води ($\Delta m_{\text{пр}} = 17.50$ (**2**), 14.50 (**3**) %, $\Delta m_{\text{теор}} = 17.49$ (**2**), 14.18

(**3**) %), що супроводжується першим ендотермічним ефектом при температурі 110-220 °С (↓170 °С). В інтервалі 220-260 °С (↓225 °С) в результаті ендоефекту спостерігається процес деакватації – видалення двох молекул води, які утворюються за рахунок взаємодії протону карбоксильної групи з гідроксильною GeOH, що є типовим для подібних комплексів германію ($\Delta m_{\text{пр}} = 3.00$ (**2**), 2.40 (**3**) %, $\Delta m_{\text{теор}} = 2.91$ (**2**), 2.36 (**3**) %) [15].

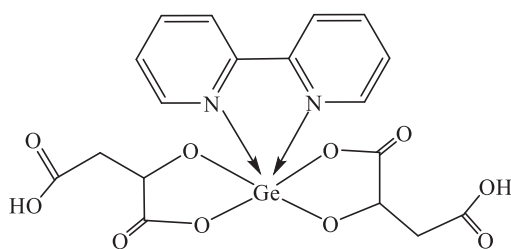


Рис. 1. Схема будови різнолігандного комплексу **1**

Fig. 1. Scheme of the structure of different-ligand complex **1**

Наступний ендотермічний ефект на термограмах **2**, **3** відбувається в інтервалі 260-340 °С (↓300 °С) і супроводжується значним убутком маси, пов'язаним з видаленням двох молекул bipy або phen, разом з тим відбувається декарбоксилювання.

За останнім ендоефектом безпосередньо один за одним спостерігаються два екзоефекти в інтервалах 400-570 °С (↑550 °С), 600-880 °С (↑710 °С), при яких відбувається окисна термодеструкція комплексів та утворення суміші $\text{NiGeO}_3 + \text{GeO}_2$, що узгоджується з масою кінцевих продуктів (маса залишку $m_{\text{пр}} = 31.50$ (**2**), 25.50 (**3**) %, $m_{\text{теор}} = 31.48$ (**2**), 25.53 (**3**) %).

В мас-спектрах аніонів комплексів **2** і **3** спостерігається утворення однакових уламкових іонів $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ та $[\text{Ge}(\text{HMal})_2]$ з $m/z \sim 243$ та 337 (рис. 2).

Подібність ІЧ-спектрів, терморозкладу та мас-спектрів аніонів сполук **2** і **3** та раніше структурно охарактеризованого різнометального комплексу $[\text{CuCl}(\text{phen})_2] \cdot [\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2]$ [9] вказує на їх однотипну будову $[\text{Ni}(\text{phen})_3] [\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Ni}(\text{bipy})_3] \cdot [\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**3**). Ліганд – яблучна кислота – координується в монопротонованій формі, проявляє себе як бідентатний. У зв'язках з Ge(IV) приймають участь одна гідроксильна і одна карбоксильна групи, друга карбоксильна залишається вакантною, тобто насичення координаційного числа Ge до 5 відбувається за участю гідроксогрупи, в результаті чого утворюється однаковий комплексний аніон складу $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2]$ (рис. 3а).

Катіони $[\text{Ni}(\text{bipy}/\text{phen})_3]^{2+}$ (рис. 3 б) в комплексах **2**, **3** формуються за рахунок координації нікелем трьох молекул 2,2'-біпіридину або 1,10-фенантроліну, як було раніше зафіксовано для біс(цитрато)- та тартратогерманатів [11, 12]. Встановлено, що комплекси **2**, **3** відносяться до катіон-аніонного типу та утворюються в результаті електростатичної взаємодії.

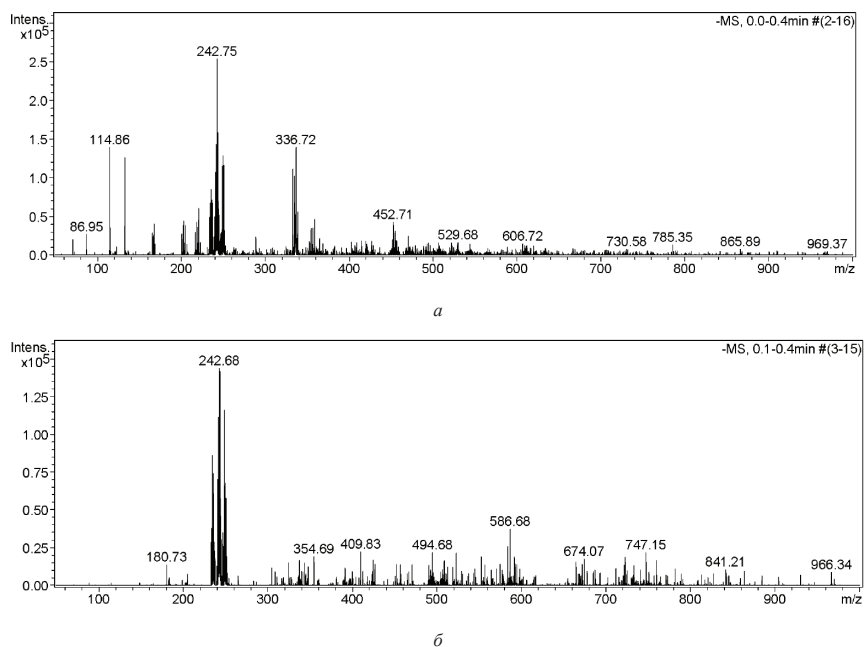


Рис. 2. Мас-спектри аніонів комплексів 2 (а) та 3 (б)

Fig. 2. Mass spectra of anions of complexes 2 (a) and 3 (b)

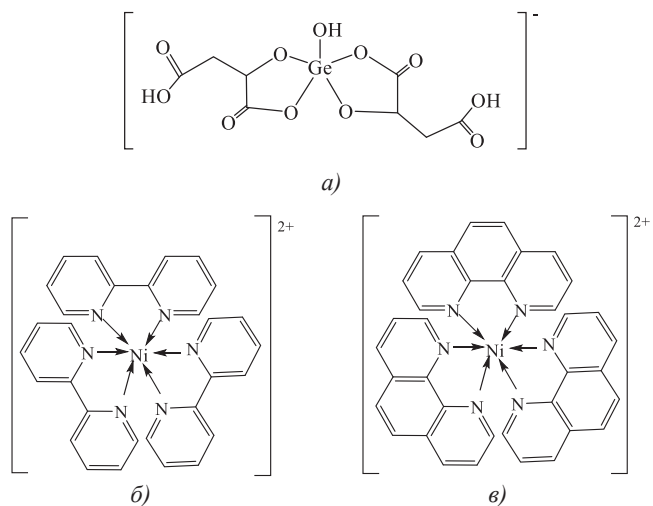


Рис. 3. Схеми будови аніону $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2]^-$ (а) та катіонів $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (б) $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ (в) в комплексах 2 та 3

Fig. 3. Schemes of structures of anions (a) and cations $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (b) $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ (c) in complexes 2 and 3

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ghosh A., Rao C.N.R. Chiral and Achiral Malate Frameworks with Different Dimensionalities // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2008. – Vol. 634. – P. 1115-1122. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.200700582>
2. Zhang R.H., Hong Q.-M., Yang J.-M. et. al. Syntheses, spectroscopies and structures of zinc complexes with malate // *Inorg. Chim. Acta.* – 2009. – Vol. 362. – P. 2643-2649. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2008.12.001>
3. Feng-Tong Xie, Li-Mei Duan, Ji-Qing Xu et. al. Solvothermal syntheses and structural characterisation of three isostructural 3D metal-malate coordination polymers: $\{[M(C_4H_4O_2)(H_2O)] \cdot H_2O\}_n$ (M = Co^{II}, Ni^{II}, Co^{II}/Ni^{II}) // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – P. 4375-4379. <https://doi.org/10.1002/ejic.200400556>
4. Corma A., García H., Llabrés i Xamena F.X. Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis // *Chem. Rev.* – 2010. – Vol. 110, N 8. – P. 4606-4655. <http://dx.doi.org/10.1021/cr9003924>
5. Getman R.B., Bae Y.S., Wilmer C.E., Snurr R.Q. Review and analysis of molecular simulations of methane, hydrogen, and acetylene storage in metal-organic frameworks // *Chem. Rev.* – 2012. – Vol. 112, N 2. – P. 703-723. <http://dx.doi.org/10.1021/cr200217c>
6. Yutkin M.P., Zavakhina M.S., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P. Synthesis and characterization of expected and unexpected topologies of homochiral porous metal(II) malate frameworks // *Inorg. Chim. Acta.* – 2013. – Vol. 394. – P. 367-372. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2012.08.012>
7. Lu J., Chu D.-Q., Yu J.-H., Zhang X., Bi M.-H., Xu J.-Q. In situ ligands syntheses involving malic acid in hydrothermal condition // *Inorg. Chim. Acta.* – 2006. – Vol. 359. – P. 2495–2500. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2006.02.043>
8. Lah N., Kralj Cigi I., Leban I. Solvothermal synthesis of a novel mixed valence Cu(I)/Cu(II) complex containing sulphate, malate and 4,4'-bipyridine, $[Cu^I Cu^{II}_2 (mal)(SO_4)(bpy)_2 \cdot H_2O]_n$. Unique binding mode of the malate anion // *Inorg. Chem. Commun.* – 2003. – Vol. 6. – P. 1441-1444. <http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2003.08.029>
9. 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, N 2. – P. 28-33. [http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11\(2\).11](http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11(2).11)
10. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Pirozhok O., Dyakonenko V., Shishkina S. Synthesis and structural characteristics of bis(citrate)germanates(IV) $(Hbipy)_2[Ge(HCit)_2] \cdot 2H_2O$ and $[CuCl(bipy)_2][Ge(HCit)_2] \cdot 8H_2O$ // *Chem. J. Moldova.* – 2016. – Vol. 11, N 2. – P. 52-57. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.369>
11. 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 // *Chem. J. Moldova.* – 2018. – Vol. 13, N 2. – P. 56-62. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2018.513>
12. 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>
13. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – М.: Наука, 1977. – 85 с.
14. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. – М.: Изд. МГУ, 2012. – 54 с.
15. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э. Координационные соединения германия(IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот. Одесса: ОНУ. 2015. – 148 с.

Стаття надійшла до редакції 18.01.2020

Е. В. Афанасенко, И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко, Е. А. Чебаненко
Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская 2,
Одесса, 65082, Украина

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ГЕРМАНИЯ(IV) С ЯБЛОЧНОЙ КИСЛОТОЙ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Впервые выделены смешаннолигандный $[Ge(HMal)_2(bipy)] \cdot bipy \cdot 2H_2O$ (1) и разнолигандно-разнометалльные $[Ni(phen)_3][Ge(OH)(HMal)_2] \cdot 12H_2O$ (2), $[Ni(bipy)_3][Ge(OH)(HMal)_2] \cdot 12H_2O$ (3) комплексы германия(IV) с яблочной кислотой (H_3Mal) и гетероци-

клическими аминами – 2,2'-бипиридином (bipy), 1,10-фенантролином (phen). Установлено, что в соединениях **1-3** яблочная кислота координируется в монопротонированной форме, с Ge(IV) связываются гидроксильная и одна карбоксильная группы лиганда, вторая карбоксильная остается вакантной. В комплексе **1** реализуется октаэдрический координационный полиэдр Ge за счет бидентатной координации 2,2'-бипиридина. В соединениях **2, 3** насыщение координационного числа Ge до 5 происходит с участием гидроксогруппы, в результате чего образуется одинаковый комплексный анион состава $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2]^-$.

Ключевые слова: германий, никель, яблочная кислота, 1,10-фенантролин, 2,2'-бипиридин, координационные соединения.

E. V. Afanasenko, I. I. Seifullina, E. E. Martsinko, E. A. Chebanenko
Odessa Mechnikov National University, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HOMO- AND HETEROMETALLIC GERMANIUM (IV) COORDINATION COMPOUNDS WITH MALIC ACID AND HETEROCYCLIC AMINES

The mixed-ligand $[\text{Ge}(\text{HMal})_2(\text{bipy})] \cdot \text{bipy} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) and mixed-ligand-heterometallic $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{Ni}(\text{bipy})_3][\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (**3**) germanium complexes with malic acid (H_3Mal) and heterocyclic amines 2,2'-bipyridine (bipy), 1,10-phenanthroline (phen) were obtained for the first time. It was established that in the IR-spectra of **1-3** stretching vibrations of aromatic rings $\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{ar}}) \sim 1598\text{-}1493\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{N}) \sim 1315\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{N}) \sim 1315\text{ cm}^{-1}$, and also $\nu(\text{Ge}-\text{N}) = 655\text{ cm}^{-1}$ (for **1**), $\nu(\text{Ni}-\text{N}) = 420\text{ cm}^{-1}$ (for **2, 3**) are presented. This evidences about the presence of bipy or phen in the molecules of compounds. The absorption bands $\nu(\text{C}=\text{O}) \sim 1708\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) \sim 1671\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) \sim 1448\text{ cm}^{-1}$ are specific for the vacant carboxylic and monodentate protonated carboxylate groups ($\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) \sim 220\text{ cm}^{-1}$). The absorption bands $\nu(\text{C}-\text{O}) \sim 1130\text{ cm}^{-1}$ of the alcoholic group $\nu(\text{Ge}-\text{O}) \sim 778\text{-}725\text{ cm}^{-1}$ have been also detected in the IR-spectra of **1-3**. The feature of heterometallic complexes **2, 3** is presence of deformation vibrations band of the bond Ge-O-H $\sim 855\text{ cm}^{-1}$. In the mass-spectra of anions **2** and **3** the formation of same fragmentation ions $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ge}(\text{HMal})_2]$ with $m/z \sim 243$ and 337. In the compounds **1-3** malic acid coordinates in the monoprotonated form, one hydroxyl and one carboxyl groups take part in the formation of bonds with Ge(IV) atom, the second carboxyl group stays vacant. In the complex **1** the octahedral coordination polyhedron of Ge is formed through the bidentate coordination of 2,2'-bipyridine (bipy). Complexes **2,3** are of cation-anionic type with the electrostatic interaction between their cations and anions. In **2,3** Germanium has coordination number 5 and saturates its coordination sphere by binding to the OH-group, and as the result similar complex anion with the composition $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HMal})_2]^-$ is formed. Cations $[\text{Ni}(\text{bipy}/\text{phen})_3]^{2+}$ are formed through the coordination three molecules of 2,2'-bipyridine (bipy), 1,10-phenanthroline (phen) by nickel atom.

Keywords: germanium, nickel, malic acid, 1,10-phenanthroline, 2,2'-bipyridine, coordination compounds.

REFERENCES

1. Ghosh A., Rao C.N.R. *Chiral and Achiral Malate Frameworks with Different Dimensionalities*. Z. Anorg. Allg. Chem., 2008, vol. 634, pp. 1115-1122. <http://dx.doi.org/10.1002/zaac.200700582>
2. Zhang R.H., Hong Q.-M., Yang J.-M. et. al. *Syntheses, spectroscopies and structures of zinc complexes with malate*. Inorg. Chim. Acta., 2009, vol. 362, pp. 2643-2649. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2008.12.001>
3. Feng-Tong Xie, Li-Mei Duan, Ji-Qing Xu et. al. *Solvothermal syntheses and structural characterisation of three isostructural 3D metal-malate coordination polymers: $\{[M(C_4H_4O_3)(H_2O)] \cdot H_2O\}_n$ ($M = Co^{II}, Ni^{II}, Co^{II}/Ni^{II}$)*. Eur. J. Inorg. Chem., 2004, pp. 4375-4379. <https://doi.org/10.1002/ejic.200400556>
4. Corma A., García H., Llabrés i Xamena F.X. *Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis*. Chem. Rev., 2010, vol. 110, no 8, pp. 4606-4655. <http://dx.doi.org/10.1021/cr9003924>
5. Getman R.B., Bae Y.S., Wilmer C.E., Snurr R.Q. *Review and analysis of molecular simulations of methane, hydrogen, and acetylene storage in metal-organic frameworks*. Chem. Rev., 2012, vol. 112, no 2, pp. 703-723. <http://dx.doi.org/10.1021/cr200217c>
6. Yutkin M.P., Zavakhina M.S., Samsonenko D.G., Dybtsev D.N., Fedin V.P. *Synthesis and characterization of expected and unexpected topologies of homochiral porous metal(II) malate frameworks*. Inorg. Chim. Acta., 2013, vol. 394, pp. 367-372. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2012.08.012>
7. Lu J., Chu D.-Q., Yu J.-H., Zhang X., Bi M.-H., Xu J.-Q. *In situ ligands syntheses involving malic acid in hydrothermal condition*. Inorg. Chim. Acta., 2006, vol. 359, pp. 2495-2500. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2006.02.043>
8. Lah N., Kralj Cigi I., Leban I. *Solvothermal synthesis of a novel mixed valence Cu(I)/Cu(II) complex containing sulphate, malate and 4,4'-bipyridine, $[Cu^I Cu^{II}_2 (mal)(SO_4)(bpy)_2 \cdot H_2O]_n$. Unique binding mode of the malate anion*. Inorg. Chem. Commun., 2003, vol. 6, pp. 1441-1444. <http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2003.08.029>
9. 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. 28-33. [http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11\(2\).11](http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.11(2).11)
10. Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E., Pirozhok O., Dyakonenko V., Shishkina S. *Synthesis and structural characteristics of bis(citrate)germanates(IV) $(Hbipy)_2[Ge(HCit)_2] \cdot 2H_2O$ and $[CuCl(bipy)_2]_2[Ge(HCit)_2] \cdot 8H_2O$* . Chem. J. Moldova, 2016, vol. 11, no 2, pp. 52-57. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2016.369>
11. 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*. Chem. J. Moldova, 2018, vol. 13, no 2, pp. 56-62. <http://dx.doi.org/10.19261/cjm.2018.513>
12. 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>
13. Grigor'ev A.I. *Vvedenie v kolebatel'nuju spektroskopiju neorganicheskikh soedinenij*. Moscow, Nauka, 1977, 85p. (in Russian)
14. Tarasevich B.N. *IK spektryi osnovnykh klassov organicheskikh soedineniy*. Moscow, MGU, 2012, 54 p. (in Russian)
15. Seifullina I.I., Martsinko E.E. *Koordinatsionnyie soedineniya germaniya(IV) s anionami limonnoy, vinnoy i ksilarovoy kislot*. Odessa, ONU, 2015, 148 p. (in Russian)