

УДК 541.49+546.814

**Е. Э. Марцинко¹, И. И. Сейфуллина¹, Е. А. Чебаненко¹, В. В. Дьяконенко²,
С. В. Шишкина^{2,3}, Э. В. Афанасенко¹**¹Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина²Научно-технологический комплекс «Институт монокристаллов»

Национальной академии наук, пр. Науки 60, 61001, Харьков, Украина

³Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы 4, 61072, Харьков, Украина

СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА НА ОСНОВЕ ТАРТРАТОГЕРМАНАТНОГО(IV) АНИОНА И КАТИОНА ТРИСБИПИРИДИНЖЕЛЕЗА(II)

Впервые получен разнометалльно-разнолигандный комплекс $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]_2[\{\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{H}_2\text{Tart})\}(\text{S}_2\text{O}_7)] \times 9\text{H}_2\text{O}$ (**I**) (H_4Tart – винная кислота, bipy – 2,2'-бипиридин). Комплекс охарактеризован методами элементного анализа и ИК-спектроскопии, изучена его термическая устойчивость. В результате рентгеноструктурного анализа установлено, что **I** (CCDC 1576554; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) представляет собой комплексное соединение катион-анионного типа, в котором роль анионов выполняют $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{H}_2\text{Tart})]^{2-}$ и $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, а катионов – два комплекса железа $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$.

Ключевые слова: германий, винная кислота, сульфат железа(II), 2,2'-бипиридин, координационные соединения, кристаллическая структура.

Винная кислота $\text{HOOC-CH}(\text{OH})\text{-CH}(\text{OH})\text{-COOH}$ (H_4Tart) относится к тетраденным политопным лигандам, она широко применяется в пищевой промышленности, косметологии и медицине.

В результате систематического изучения комплексообразования германия(IV) с H_4Tart в различных растворителях авторами было установлено, что в полученных координационных соединениях реализуются различные типы анионов – димерные состава $\text{Ge} : \text{лиганд} = 2:2$ $[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]^{2-}$ (с экзо-лигандами и щелочными металлами) [1, 2] и полимерные состава $2:2$ $[\text{Ge}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Tart})_2]_n^{2n-}$ (с катионом аммония) [2], $[\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]_n^{2n-}$ (с Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) [3], и $2:3$ $[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3]_n^{4n-}$ (с d- и f-металлами) [4], основу которых составляет димерный фрагмент $\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2$ с октаэдрическим либо тригонально-бипирамидальным полиэдром. Некоторые из синтезированных комплексов проявили церebroпротекторную и антигипоксическую активность [5].

В последние годы появилась информация о синтезе и изучении в качестве биологически активных веществ разнолигандных комплексов палладия [6], рутения [7] и других переходных металлов [8, 9] с винной кислотой и 2,2'-бипиридином. В связи с этим была сформулирована цель настоящей работы – разработать методику и синтезировать комплекс $\text{Ge}(\text{IV})$ и $\text{Fe}(\text{II})$ с винной кислотой и 2,2'-бипиридином, установить его состав, термическую устойчивость, определить молекулярную и кристаллическую структуру.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных веществ для синтеза координационного соединения использовали реактивы фирмы Sigma-Aldrich: GeO_2 (99,999%), D-винную кислоту (H_4Tart , 99%), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 97\%$) и 2,2'-бипиридин (bipy , $\geq 98\%$, Fluka).

Синтез I. Навески GeO_2 (0.0523 г, 0.5 ммоль) и H_4Tart (0.113 г, 0.75 ммоль) растворяли при кипячении в 50 мл воды и упаривали при температуре 50 °С до объема 10 мл. Затем к охлажденному до комнатной температуры раствору прибавляли 10 мл 95%-го этанольного раствора, содержащего 0.139 г (0.5 ммоль) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, и 0.234 г (1.5 ммоль) bipy . Через сутки из реакционной среды выпадал кристаллический осадок темно-красного цвета, содержащий пригодные для РСА монокристаллы. Выход 71%.

Элементный анализ. Содержание углерода, водорода и азота определяли с помощью полуавтоматического C,N,H-анализатора, германия и железа – методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2000 DV фирмы Perkin–Elmer, серы – по Шенигеру [10]

Для $\text{C}_{72}\text{H}_{76}\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{N}_{12}\text{O}_{35}\text{S}_2$ (**I**) вычислено (%): C 43.41; H 3.82; Fe 5.63; Ge 7.29; N 8.44; S 3.22; найдено (%): C 43.50; H 3.98; Fe 5.52; Ge 7.09; N 8.31; S 3.09.

Термоаналитические кривые (ДТА, ДТГ, ТГ) получены на дериватографе Q-1500 Д системы Паулик-Паулик-Эрдей. Скорость нагревания образцов – 10 град/мин, навеска образца – 60(70) мг, эталон – прокаленный оксид алюминия, платиновый тигель, атмосфера статическая воздушная, интервал температур 20-1000°С.

ИК спектры поглощения (400-4000 cm^{-1}) лиганда и комплексов записывали на спектрофотометре Frontier фирмы Perkin Elmer.

ИК-спектр **I** (ν , cm^{-1}): 3387 $\nu(\text{OH})$, 1679 $\nu(\text{COO}^-)$, 1599, 1567, 1490 $\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{аром}})$, 1429 $\nu(\text{COO}^-)$, 1345 $\nu(\text{C}-\text{N})$, 1270 $\delta(\text{C}-\text{OH})$, 1090 $\nu(\text{C}-\text{O})$, 1229, 1128, 936, 854 $\delta(\text{CH})$, 658 $\nu(\text{Ge}-\text{O})$.

Рентгеноструктурный анализ. Кристаллы соединения $\text{C}_{72}\text{H}_{76}\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{N}_{12}\text{O}_{35}\text{S}_2$ (**I**) ($M_r = 1990.44$ г/моль): триклинные, пространственная группа P1, $a = 13.3204(9)$ Å, $b = 13.4135(9)$ Å, $c = 13.5884(9)$ Å, $\alpha = 103.343(6)^\circ$, $\beta = 118.317(7)^\circ$, $\gamma = 90.275(6)^\circ$, $V = 2061.1(3)$ Å³, $Z = 1$, $T = 103(2)$ К, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.215$ мм⁻¹, $D_{\text{выч}} = 1.604$ г/см³, измерено 13924 отражений, 9221 независимых ($R_{\text{int}} = 0.052$, $R_{\text{sigma}} = 0.091$). Окончательные значения $R_1 = 0.098$ (для отражений с интенсивностью $I > 2\sigma(I)$) и $wR_2 = 0.267$ (для всех отражений).

Рентгеноструктурные данные соединения **I** измерены на дифрактометре «Xcalibur-3» ($\text{MoK}\alpha$ излучение, CCD-детектор, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены по F2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по комплексу программ SHELXTL [11, 12]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены по модели «наездника» с $U_{\text{изо}} = nU_{\text{экр}} \text{ неводородного атома, связанного с данным водородным (} n=1.5 \text{ для молекул воды и } n=1.2 \text{ для остальных атомов водорода)}$. Координаты атомов, а также полные таблицы длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджский банк структурных данных (CCDC 1576554; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании данных элементного анализа в комплексе **I** реализуется молярное соотношение Ge : тартрат : Fe : $\text{bipy} = 2:3:2:3$.

По данным РСА **I** представляет собой комплексное соединение катион-анионного типа, в котором роль анионов выполняют $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{H}_2\text{Tart})]_2$ и $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, а катионов – два комплекса железа $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$.

Комплексный анион Атомы германия в комплексном биядерном анионе $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{H}_2\text{Tart})]^{2-}$ (рис. 1) имеют разные типы координации.

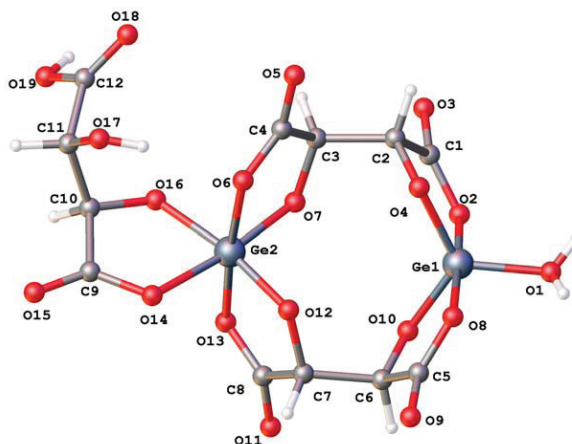


Рис. 1. Молекулярная структура аниона $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{H}_2\text{Tart})]^{2-}$ в **I**

Координационный полиэдр атома Ge1 представляет собой искаженную квадратную пирамиду, в основании которой лежат атомы O2, O4, O8 и O10 двух молекул винной кислоты, а в вершине – атом O1 молекулы воды. Значения длин связей Ge1-O изменяются в пределах $1.756(9) \div 1.938(13)$ Å, а значения валентных углов O-Ge1-O изменяются в пределах $87.1(5) \div 119.1(5)^\circ$ (табл. 1).

Таблица 1

Некоторые длины связи d (Å) в структуре **I**

| Связь | d, Å | Связь | d, Å |
|---------|-----------|---------|-----------|
| Ge1-O1 | 1.765(12) | Fe1-N2 | 1.968(11) |
| Ge1-O2 | 1.849(12) | Fe1-N3 | 2.001(11) |
| Ge1-O4 | 1.807(10) | Fe1-N4 | 1.959(9) |
| Ge1-O8 | 1.938(13) | Fe1-N5 | 1.967(10) |
| Ge1-O10 | 1.756(9) | Fe1-N6 | 1.957(11) |
| Ge2-O6 | 1.948(8) | Fe2-N7 | 1.962(10) |
| Ge2-O7 | 1.834(9) | Fe2-N8 | 1.949(10) |
| Ge2-O12 | 1.807(9) | Fe2-N9 | 1.983(10) |
| Ge2-O13 | 1.906(8) | Fe2-N10 | 1.969(10) |
| Ge2-O14 | 1.972(7) | Fe2-N11 | 1.937(10) |
| Fe1-N1 | 1.965(9) | Fe2-N12 | 1.960(10) |

Координационный полиэдр атома Ge2 – искаженный октаэдр, образованный шестью атомами кислорода трех молекул винной кислоты. При этом две молекулы винной кислоты с депротонированными обеими карбоксильными и гидроксильными группами являются мостиковыми между атомами Ge1 и Ge2, а третья молекула является терминальным лигандом, у которого только одна карбоксильная и одна гидроксильная группа, связанные с атомом Ge2, депротонированы. Длины связей Ge2-O в структуре **I** изменяются в пределах 1.807(9)÷1.972(7) Å, а валентные углы O-Ge2-O изменяются в пределах 86.1(3)÷99.3(4)°.

Второй анион $S_2O_7^{2-}$ (рис. 2) образуется из сульфат-аниона в кислой среде в результате реакции:

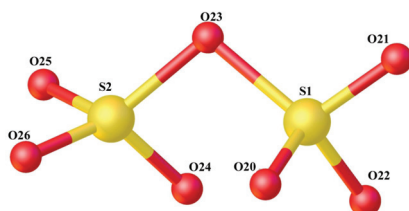


Рис. 2. Структура аниона $S_2O_7^{2-}$ в **I**

В симметрически независимой части элементарной ячейки структуры **I** находятся два катиона $[Fe(bipy)_3]^{2+}$ (А (Fe1) и Б (Fe2)), в которых атомы железа связаны с тремя молекулами бипиридина (рис. 3). Координационные полиэдры катионов железа в структуре **I** – октаэдры. В катионе А длины связей Fe1-N изменяются в пределах 1.959(9)÷2.001(11)Å, а валентные углы N-Fe1-N – в пределах 81.6(4)÷94.7(4)°. В катионе Б длины связей Fe2-N изменяются в пределах 1.949(10)÷1.983(10)Å, а валентные углы N-Fe2-N – в пределах 81.6(4)÷95.1(4)°.

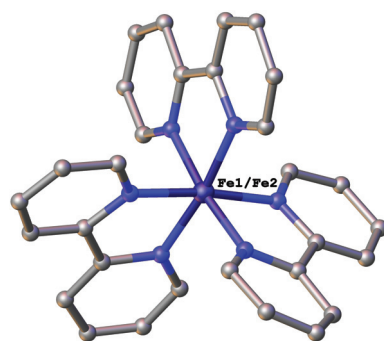


Рис. 3. Структура катиона $[Fe(bipy)_3]^{2+}$ в соединении **I**

В кристалле **I** анионы связаны друг с другом за счет образования межмолекулярных водородных связей (табл. 2), образуя трехмерную сетку. В ячейках сетки находятся гидрофобные молекулы катиона (рис. 4).

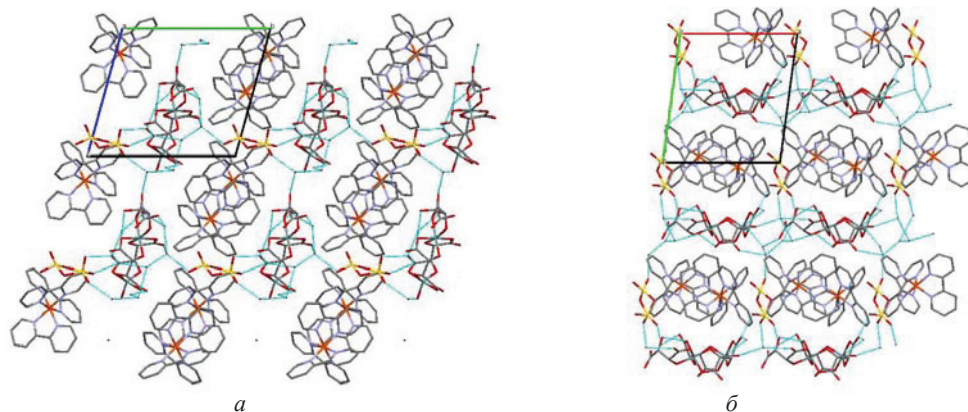


Рис. 4. Кристаллическая структура соединения **I**.
Виды вдоль кристаллографической оси *a* (а) и оси *c* (б)

Таблица 2

Геометрические характеристики водородных связей в структуре **I**

| D-H...A | d(H-A)/Å | D-H-A° |
|-----------------------------|----------|--------|
| O1-H1B...O8 | 2.37 | 100.4 |
| O1-H1B...O35 ¹ | 2.13 | 136.7 |
| O17-H17...O6 | 2.05 | 169.1 |
| O19-H19A...O31 ² | 2.02 | 121.0 |
| O27-H27A...O25 | 2.12 | 121.9 |
| O27-H27A...O26 | 2.59 | 124.4 |
| O27-H27B...O28 | 1.57 | 163.6 |
| O28-H28A...O32 ¹ | 2.29 | 121.2 |
| O28-H28B...O29 | 1.92 | 161.8 |
| O29-H29A...O35 ³ | 2.56 | 107.7 |
| O30-H30A...O3 | 1.92 | 148.6 |
| O30-H30B...O29 | 2.06 | 149.9 |
| O31-H31A...O33 ¹ | 1.97 | 164.2 |
| O31-H31B...O27 ⁴ | 1.96 | 141.0 |
| O32-H32A...O30 ⁵ | 2.43 | 153.7 |
| O32-H32B...O21 | 2.03 | 156.0 |
| O34-H34A...O33 | 2.03 | 142.4 |
| O35-H35B...O22 ⁶ | 2.08 | 121.3 |

¹+x,-1+y,+z; ²-1+x,+y,-1+z; ³-1+x,-1+y,+z; ⁴1+x,+y,1+z; ⁵+x,1+y,+z; ⁶1+x,+y,+z

При термораспаде **I** в интервале температур 80-150 °С (табл. 3) наблюдается эндоэффект и происходит элиминация в газовую фазу девяти молекул кристаллизационной воды, что согласуется с убылью массы на термогравиметрической кривой в расчете на одну молекулу комплекса. В результате второго эндоэффекта при 150-270 °С происходит удаление координированной молекулы воды и одной молекулы диоксида углерода, образовавшейся при декарбоксилировании свободной карбоксильной группы лиганда. При данной температуре этот процесс является характерным для гидроксикарбоксилатов германия [5]. В интервале 270-340 °С наблюдается экзоэффект с удалением двух молекул 2,2'-бипиридина.

Дальнейшее термическое разложение **I** сопровождается окислительной деструкцией комплекса. Согласно расчету массы остатка образца и литературным данным [5, 13], конечными продуктами термоллиза при 600 °С являются оксид железа(III) и диоксид германия.

Таблица 3

Результаты исследования термической устойчивости комплекса **I**

| № | Δt (ДТА), °С | t_{\max}^* (ДТА), °С | Характер процесса | Убыль массы, % | |
|----------|----------------------|------------------------|--|----------------|-----------|
| | | | | найдено | вычислено |
| I | 80-150 | 110(↓) | - 9 H ₂ O | 8.13 | 8.14 |
| | 150-270 | 250(↓) | - (H ₂ O + CO ₂) | 3.13 | 3.11 |
| | 270-340 | 280(↑) | - 2 bipy | 15.50 | 15.67 |
| | 340-390 | 360(↑) | окислительная термодеструкция | 17.00 | 17.00 |
| | 390-440 | 420(↑) | | 17.50 | 17.50 |
| | 440-600 | 550(↑) | формирование конечных продуктов термоллиза Fe ₂ O ₃ +2GeO ₂ | 20.74 | 20.84 |

* ↓↑ – эндо – (экзо) термический эффект.

Отнесение полос поглощения в ИК-спектре **I** было проведено в соответствии с данными, полученными авторами для тартратогерманатов с внешнесферными лигандами и другими металлами [1-5], а также с литературными данными для карбоксилатных комплексов различных металлов [14].

Так, в спектре комплекса обнаружены полосы $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-) = 1679 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{с}}(\text{COO}^-) = 1429 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующие о том, что карбоксильные группы винной кислоты депротонированы либо связаны прочными водородными связями, что коррелирует с результатами РСА. Наличие интенсивной широкой полосы валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ при 3387 см^{-1} , деформационных колебаний $\delta(\text{C-OH}) = 1270 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{C-O})$ алкоголятного типа = 1090 см^{-1} согласуется с присутствием в составе комплекса свободных и связанных гидроксильных групп, а также кристаллизационных молекул воды.

Образование комплекса железа с 2,2'-бипиридином подтверждается рядом полос в области валентных колебаний связи С-С ароматического кольца, а также плоскостных и неплоскостных деформационных колебаний связи С-Н [15].

Таким образом, можно отметить следующие особенности комплекса **I** по сравнению с ранее изученными тартратогерманатами [1-5]: в **I** присутствуют два типа

аниона – комплексный германийсодержащий $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{H}_2\text{Tart})]^{2-}$ и простой дисульфатный $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$; комплексный анион содержит два мостиковых полностью депротонированных лиганда Tart^{4-} и один немостиковый дипротонированный $\text{H}_2\text{Tart}^{2-}$; два атома германия в димерном анионе имеют различный координационный полиэдр – искаженный октаэдр и квадратную пирамиду, формирование которой происходит за счет не типичной для $\text{Ge}(\text{IV})$ координации молекулы воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martsinko E.E., Seifullina I.I., Minacheva L.Kh., Pesaroglo A.G., Sergienko V.S.* Synthesis, Properties, and Molecular and Crystal Structure of Diantipyrylmethanium Bis(μ -Tartrato)dihydroxydigermanate(IV) Tetrahydrate $(\text{HDam})_2[\text{Ge}_2(\mu\text{-L})_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2008. – Vol. 53, N 11. – P. 1694-1702. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023608110053>
2. *Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E., Sergienko V.S., Chebanenko E.A., Churakov A.V.* Strategy for the Synthesis of Di- and Polymer Tartratogermanates with Single-Charge Cations. Crystal Structures of $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_{2n}[\text{Ge}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Tart})_2]_n \cdot n\text{MeCN} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *Rus. J. Coord. Chem.* – 2013. – Vol. 39, N 11. – P. 751-757. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070328413110043>
3. *Martsinko E.E., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V.* Crystal and molecular structure of tetraaquabarium Di- μ -tartrato-di- μ -hydroxydigermanate(IV) pentahydrate $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2011. – Vol. 56, N 1. – P. 26-31. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023611010190>
4. *Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Sergienko V.S.* Structural Features of Copper(II) and Lanthanide(III) Tartratogermanate(IV) Complexes // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2014. – Vol. 59, N 4. – P. 298-302. <https://doi.org/10.1134/S0036023614040172>
5. *Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э.* Координационные соединения германия(IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот. Одесса: ОНУ, 2015. – 148 с.
6. *Ohno K., Sugaya T., Kato M., Matsumoto N. et al.* Lattice Water-Induced Helical Stacking of Tartrate-Bridged Dinuclear Palladium(II) Complexes: The Role of Hydrogen Bonding // *Cryst. Growth. Des.* – 2014. – Vol. 14 – P. 3675-3679. <http://dx.doi.org/10.1021/cg500143w>
7. *Bhat S.S., Kumbhar A.S., Kumbhar A.A., Khan A.* Efficient DNA Condensation Induced by Ruthenium(II) Complexes of a Bipyridine-Functionalized Molecular Clip Ligand // *Chem. Eur. J.* – 2012. – Vol. 18. – P. 16383–16392. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201200407>
8. *Manna S.C., Zangrando E., Ribas J., Chaudhuri N.R.* Self-Assembled 1D Water Cluster in a Supramolecular Architecture of Co^{II} (Tartrate) (Phenanthroline/Bipyridine): An Assessment of Magnetic Property // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2007. – Vol. 29. – P. 4592–4595. <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.200700574>
9. *Kaizaki S., Kato-Igawa Y., Tsukuda T., Nakano M.* Synthesis and characterization of a series of bis(L-tartrate)-bridged dinuclear transition metal complexes with 2,2'-bipyridine // *J. Coord. Chem.* – 2010. – Vol. 63, N 6 – P. 967-976. <http://dx.doi.org/10.1080/00958971003681990>
10. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. – Москва: Химия, 1975. – 224 с.
11. *Sheldrick G.M.* Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Cryst. C.* – 2015. – Vol. 71. – P. 3-8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
12. *Sheldrick G.M.* SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Cryst. A.* – 2015. – Vol. 71. – P. 3-8. <http://dx.doi.org/10.1107/S2053273314026370>
13. *Зборицк А.М.* Конспект лекций по дисциплине «Теория металлургических процессов». – Донецк: ГБУЗ «ДонНТУ», 2008. – 101с.
14. *Григорьев А.И.* Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – М.: Наука, 1977. – 85с.
15. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. – М: Изд. МГУ, 2012. – 54с.

Стаття надійшла до редакції 25.12.2017

О. Е. Марцино¹, І. Й. Сейфулліна¹, О. А. Чебаненко¹, В. В. Дьяконенко²,
С. В. Шишкіна^{2,3}, Е. В. Афанасенко¹

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська 2,
Одеса, 65082, Україна

²Науково-технологічний комплекс «Інститут монокристалів» НАН України,
пр. Науки 60, 61001, Харків, Україна

³Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, пл. Свободи 4, 61072,
Харків, Україна

СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНА ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА КОМПЛЕКСУ НА ОСНОВІ ТАРТРАТОГЕРМАНАТНОГО(IV) АНІОНУ І КАТІОНУ ТРИСБІПРИДИНЗАЛІЗА(II)

Вперше одержано різнометально-різнолігандний комплекс $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]_2[\{\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{H}_2\text{Tart})\}(\text{S}_2\text{O}_7)] \times 9\text{H}_2\text{O}$ (**I**) (H_4Tart – винна кислота, bipy – 2,2'-біпіридин). Комплекс охарактеризовано методами елементного аналізу та ІК-спектроскопії, вивчена його термічна стійкість.

При терморозкладі комплексу при 80-150 °С спостерігається ендоефект з елімінацією в газову фазу 9 молекул кристалізаційної води; в результаті другого ендоефекту при 150-270 °С відбувається видалення координованої молекули води і однієї молекули CO_2 , що утворився при декарбоксілюванні вільної COOH -групи ліганду. В ІЧ-спектрі комплексу виявлені смуги $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)=1679 \text{ см}^{-1}$ та $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)=1429 \text{ см}^{-1}$, які свідчать про те, що карбоксильні групи винної кислоти депротоновані або зв'язані міцними водневими зв'язками. Наявність інтенсивної широкої смуги валентних коливань $\nu(\text{OH})$ при 3387 см^{-1} , деформаційних коливань $\delta(\text{C-OH}) = 1270 \text{ см}^{-1}$, а також $\nu(\text{C-O})$ алкоголятного типу $= 1090 \text{ см}^{-1}$ вказують на присутність в складі комплексу вільних і зв'язаних гідроксильних груп, а також кристалізаційних молекул води.

В результаті рентгеноструктурного аналізу встановлено, що **I** (CCDC 1576554) являє собою комплексну сполуку катіон-аніонного типу, в якому роль аніонів виконують $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{H}_2\text{Tart})]^{2-}$ та $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$, а катіонів – два комплекси феруму $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Атоми германію в комплексному біядерному аніоні мають різні типи координації. Координаційний поліедр атома Ge1 – викривлена квадратна піраміда, в основі якої лежать атоми O2, O4, O8 і O10 двох молекул винної кислоти, а в вершині – атом O1 молекули води. Координаційний поліедр атома Ge2 – викривлений октаедр, утворений шістьма атомами кисню трьох молекул винної кислоти. При цьому дві молекули винної кислоти з депротонованими обома карбоксильними і гідроксильними групами є містковими між атомами Ge1 і Ge2, а третя молекула є термінальним лігандом, у якого тільки одна карбоксильна і одна гідроксильна група депротоновані і зв'язані з атомом Ge2. В катіонах $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ координаційні поліедри феруму – октаедри.

Ключові слова: германій, винна кислота, ферум(II) сульфат, 2,2'-біпіридин, координаційні сполуки, кристалічна структура.

**E. E. Martsinko¹, E. A. Chebanenko¹, I. I. Seifullina¹, V. V. Dyakonenko²,
S. V. Shishkina^{2,3}, E. V. Afanasenko¹**

¹Odessa Mechnikov National University, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

²SSI «Institute for Single Crystals», National Academy of Sciences of Ukraine,
Nauki Ave 60, Kharkiv, 61001, Ukraine

³V.N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svobody sq., Kharkiv 61077, Ukraine

SYNTHESIS, MOLECULAR AND CRYSTALLINE STRUCTURE OF THE TARTRATOGERMANATIC (IV) ANION- AND TRISBIPYRIDINEIRON CATION (II)-BASED COMPLEX

Different metal and different ligand complex $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]_2[\{\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{H}_2\text{Tart})\}(\text{S}_2\text{O}_7)] \times 9\text{H}_2\text{O}$ (**I**) (H_4Tart – tartaric acid, bipy – 2,2'-bipyridine) was obtained for the first time. The complex was characterized with the methods of elemental analysis and IR-spectroscopy, the thermal stability was also investigated. By the X-ray analysis it was identified that **I** (CCDC 1576554) is complex compound of cation-anionic type in which $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{H}_2\text{Tart})]^{2-}$ and $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ are anions, and cations – two iron complexes $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$. Coordination polyhedron of Ge1 is distorted square pyramid, in the base of which there are O2, O4, O8 and O10 atoms of tartaric acid, and in the top is O1 atom of water molecule. Value of Ge1-O bond length vary within the limits 1.756(9)–1.938(13) Å, and values of the valence angles of O-Ge1-O vary in the limits 87.1(5)–119.1(5). Polyhedron of Ge2 atom is distorted octahedron, formed with six oxygen atoms of three tartaric acids. In this, two molecules of tartaric acid with deprotonated both carboxylic and hydroxyl groups are bridging ligands between Ge1 and Ge2, and third molecule is terminal ligand, which has only one carboxylic and hydroxyl group. The ones, bonded with Ge2 atom, are deprotonated. Bond length of Ge2-O in the structure **I** vary within the limits 1.807(9)–1.972(7) Å, and valence angles vary within the limits 86.1(3)–99.3(4)°. In the crystal **I** anions are bonded with each other through forming of intermolecular hydrogen bonds and generate a three-dimensional net. In the cells of this net hydrophobic cation molecules are located.

There are some characteristics of complex **I** comparatively to the previously studied tartratogermanates: in **I** two types of anions are presented – complex germanium-containing $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{H}_2\text{Tart})]^{2-}$ and simple disulfate $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$; complex anion; contains two fully deprotonated bridging ligands Tart^{4-} and one non-bridging deprotonated $\text{H}_2\text{Tart}^{2-}$; two germanium atoms in dimeric anion have different coordination polyhedron – distorted octahedron and square pyramid, which is formed because of nontypical for Ge(IV) coordination of water molecules.

Keywords: germanium, tartaric acid, iron(II) sulfate, 2,2'-bipyridine, coordination compounds, crystalline structure.

REFERENCES

1. Martsinko E.E., Seifullina I.I., Minacheva L.Kh., Pesaroglo A.G., Sergienko V.S. *Synthesis, Properties, and Molecular and Crystal Structure of Diantipyrylmethanium Bis(μ-Tartrato)dihydroxydigermanate(IV) Tetrahydrate (HDam)₂[Ge₂(μ-L)₂(OH)₂] · 4H₂O*. Rus. J. Inorg. Chem., 2008, vol. 53, no 11, pp. 1694-1702. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023608110053>
2. Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E., Sergienko V.S., Chebanenko E.A., Churakov A.V. *Strategy for the Synthesis of Di- and Polymer Tartratogermanates with Single-Charge Cations. Crystal Structures of K₂[Ge₂(OH)₂(μ-Tart)₂] · 4.5H₂O and (NH₄)_{2n}[Ge₂(μ-O)(μ-Tart)₂]_n · nMeCN · nH₂O*. Rus. J. Coord. Chem., 2013, vol. 39, no 11, pp. 751-757. <http://dx.doi.org/10.1134/s1070328413110043>
3. Martsinko E.E., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. *Crystal and molecular structure of tetraaquabarium Di-μ-tartrato-di-μ-hydroxydigermanate(IV) pentahydrate [Ba(H₂O)₄]*

- [Ge₂(μ-Tart)₂(μ-OH)₂]-5H₂O*. Russ. J. Inorg. Chem., 2011, vol. 56, no 1, pp. 26-31. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023611010190>
- Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Sergienko V.S. *Structural Features of Copper(II) and Lanthanide(III) Tartratogermanate(IV) Complexes*. Russ. J. Inorg. Chem., 2014, vol. 59, no 4, pp. 298-302. <https://doi.org/10.1134/S0036023614040172>
 - Seifullina I.I., Martsinko E.E. *Koordinatsionnyie soedineniya germaniya(IV) s anionami limonnoy, vinnoy i ksilarovoy kislot*. Odessa, ONU, 2015, 148 p. (in Russian)
 - Ohno K., Sugaya T., Kato M., Matsumoto N. et al. *Lattice Water-Induced Helical Stacking of Tartrate-Bridged Dinuclear Palladium(II) Complexes: The Role of Hydrogen Bonding*. Cryst. Growth. Des., 2014, vol. 14, pp. 3675-3679. <http://dx.doi.org/10.1021/cg500143w>
 - Bhat S.S., Kumbhar A.S., Kumbhar A. A., Khan A. *Efficient DNA Condensation Induced by Ruthenium(II) Complexes of a Bipyridine-Functionalized Molecular Clip Ligand*. Chem. Eur. J., 2012, vol. 18, pp. 16383–16392. <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201200407>
 - Manna S.C., Zangrando E., Ribas J., Chaudhuri N.R. *Self-Assembled 1D Water Cluster in a Supramolecular Architecture of Co^{II} (Tartrate) (Phenanthroline/Bipyridine): An Assessment of Magnetic Property*. Eur. J. Inorg. Chem., 2007, vol. 29, pp. 4592–4595. <http://dx.doi.org/10.1002/ejic.200700574>
 - Kaizaki S., Kato-Igawa Y., Tsukuda T., Nakano M. *Synthesis and characterization of a series of bis(L-tartrate)-bridged dinuclear transition metal complexes with 2,2'-bipyridine*. J. Coord. Chem., 2010, vol. 63, no 6, pp. 967-976. <http://dx.doi.org/10.1080/00958971003681990>
 - Klimova V.A. *Osnovnyie mikrometodyi analiza organicheskikh soedineniy*. Moskva, Himiya, 1975, 224 p. (in Russian)
 - Sheldrick G.M. *Crystal structure refinement with SHELXL*. Acta Cryst. C., 2015, vol. 71, pp. 3-8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
 - Sheldrick G.M. *SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination*. Acta Cryst. A., 2015, vol. 71, pp. 3-8. <http://dx.doi.org/10.1107/S2053273314026370>
 - Zborschik A.M. *Konspekt lektsiy po distsipline «Teoriya metallurgicheskikh protsessov»*. Donetsk, GVUZ «DonNTU», 2008, 101p. (in Russian)
 - Grigor'ev A.I. *Vvedenie v kolebatel'nuju spektroskopiju neorganicheskikh soedinenij*. Moscow, Nauka, 1977, 85p. (in Russian)
 - Tarasevich B.N. *IK spektryi osnovnyih klassov organicheskikh soedineniy*. Moscow, MGU, 2012, 54p. (in Russian)