

УДК 541.49+546.814

*І.Й. Сейфулліна*<sup>а</sup>, *О.Е. Марцинко*<sup>а</sup>, *О.А. Чебаненко*<sup>а</sup>, *В.В. Дьяконенко*<sup>б</sup>,  
*С.В. Шишкіна*<sup>б, в</sup>, *О.Г. Песарогло*<sup>г</sup>

## СИНТЕЗ, МОЛЕКУЛЯРНА ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНОГО Cu(II)–Ge(IV) КОМПЛЕКСУ З 1,3-ДІАМІНО-2-ГІДРОКСІПРОПАН-N,N,N',N'- ТЕТРАОЦТОВОЮ КИСЛОТОЮ ТА 2,2'-БІПІРИДИНОМ

<sup>а</sup> Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, м. Одеса, Україна

<sup>б</sup> ДНУ НТК «Інститут монокристалів» Національної академії наук України, м. Харків, Україна

<sup>в</sup> Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, м. Харків, Україна

<sup>г</sup> Одеський державний аграрний університет, м. Одеса, Україна

Розроблено методику синтезу та виділено в твердому стані нову координаційну сполуку полімерної будови  $\{[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu_3\text{-hpdt})_2\text{Cu}_2(\text{bipy})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (I), де  $\text{hpdt}^{5-}$  – аніон 1,3-діаміно-2-гідроксіпропан-N,N,N',N'-тетраоцтової кислоти,  $\text{bipy}$  – 2,2'-біпіридин. Встановлено її елементний склад, характер термічного розкладу, молекулярну та кристалічну структуру. За даними рентгеноструктурного аналізу комплекс I є координаційним полімером, в якому полімерний ланцюг утворюється завдяки місточковій функції депротонованих лігандів  $\text{hpdt}^{5-}$ , що координуються одночасно до атомів германію і міді. Атоми Ge(1) і Ge(2) мають однакове координаційне оточення та викривлені октаедричні поліедри. Координаційний поліедр Ge(2) утворено за рахунок координації кисню двох карбоксилатних та однієї депротонованої гідроксильної груп одного ліганду  $\text{hpdt}^{5-}_1$  та карбоксилатної групи другого ліганду  $\text{hpdt}^{5-}_2$  в екваторіальному напрямку. В аксіальному напрямку атом Ge координує атом азоту ліганду  $\text{hpdt}^{5-}_1$  та гідроксо-ліганд. Координаційні поліедри Cu(1) і Cu(2) можна описати як квадратну піраміду, в основі якої знаходяться координовані до  $\text{Cu}^{2+}$  двома атоми азоту молекули  $\text{bipy}$  та один атом азоту і атом кисню карбоксилатної групи ліганду  $\text{hpdt}^{5-}$ . В апікальному напрямі мідь координує депротоновану гідроксильну групу того самого ліганду  $\text{hpdt}^{5-}$ . В кристалі між  $\pi$ -системами біпіридинів двох сусідніх координаційних полімерних ланцюгів, направлених вдовж кристалографічної осі  $\alpha$ , виявлено  $\pi$ - $\pi$ -стекинг взаємодії, завдяки чому утворюються подвійні ланцюги, між якими існують порожнини об'ємом  $623,04 \text{ \AA}^3$ .

**Ключові слова:** 1,3-діаміно-2-гідроксіпропан-N,N,N',N'-тетраоцтова кислота, германій, мідь, 2,2'-біпіридин, координаційний полімер, кристалічна структура.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2020-133-6-159-164

### Вступ

Гетероядерні комплексонати 3d-металів та елементів різних електронних блоків, зокрема на основі 1,3-діаміно-2-гідроксіпропан-N,N,N',N'-тетраоцтової кислоти ( $\text{H}_5\text{hpdt}$ ), в останні десятиріччя привертають все більше уваги як ефективні матеріали нової техніки з унікальними магнітними та іншими корисними для практики властивостями [1,2]. Найбільш перспективними в цьому плані вважаються гетерометалічні комплексні сполуки міді [3,4], особ-

ливо ті, що містять у своєму складі гетероциклічні аміни фенантролінового та біпіридинового типу [5].

Раніше нами було синтезовано та досліджено ряд гетерометалічних Cu–Ge сполук з низкою комплексонів та гідроксикарбонових кислот:  $[\text{Cu}(\mu\text{-HDtpa})_2\{\text{Ge}(\text{OH})_2\}_2]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [6],  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu_3\text{-Thgl})_2\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [7],  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$  [8] (де  $\text{H}_5\text{Dtpa}$  – діетилентриамінпентаоцтова,  $\text{H}_3\text{Thgl}$  – тригідроксиглутарова,  $\text{H}_4\text{Cit}$  – лимонна кислота).

Відмінною рисою будови гетероядерного комплексу з 1,3-діаміно-2-гідроксіпропан- $N,N,N',N'$ -тетраоцтовою кислотою



[9] є те, що атоми германію та міді поєднані містковим атомом кисню депротонованої пропанольної групи ліганду  $hpdt^{5-}$ . У координаційну сферу Ge і Cu входять по одному атому азоту і по два карбоксилатних атоми кисню від чотирьох ацетатних гілок сумарно гептадентатного ліганду. При цьому координаційний поліедр атома Ge доповнюється до викривленого октаедра гідроксильним лігандом та молекулою води, а формування тетрагонально-пірамідального поліедру атома Cu відбувається за рахунок атомів кисню молекули води та місточкової депротонованої пропанольної групи ліганду  $hpdt^{5-}$ .

Мета даної роботи – одержати Cu–Ge комплекс з 1,3-діаміно-2-гідроксіпропан- $N,N,N',N'$ -тетраоцтовою кислотою та 2,2'-біпіридином як вторинним лігандом та порівняти його будову з синтезованою раніше гетероядерною комплексною сполукою



#### **Експериментальна частина**

Вихідними речовинами для синтезу сполуки були  $GeO_2$ , 1,3-діаміно-2-гідроксіпропан- $N,N,N',N'$ -тетраоцтова кислота ( $H_5hpdt$ ) (Aldrich), 2,2'-біпіридин (Fluka),  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  (Merck).



Суміш наважок  $GeO_2$  (0,628 г) і  $H_5hpdt$  (1,932 г) розчиняли в 250 мл дистильованої води при нагріванні. Одержаний прозорий розчин упарювали при  $80^\circ C$  до 30 мл (~3 год) і охолоджували до кімнатної температури. На другому етапі додавали 30 мл водного розчину, що містив 1,2 г мідь(II) ацетату, а далі – 15 мл розчину 2,2'-біпіридину в етанолі. До одержаного розчину протягом 4 діб поступово додавали етанол (сумарно 20 мл) до утворення синього осаду, який відділяли на фільтрі Шотта, промивали етанолом і сушили при кімнатній температурі до постійної маси. Вихід продукту 65% від теоретичного.

Придатні для рентгеноструктурного аналізу кристали отримали методом поступової дифузії пари розчинника: водно-спиртовий розчин комплексу в чашці Петрі розмішували в хімічному стакані з широким дном, який наповнювали 95%-вим етанолом. Протягом 7 діб концентрація етанолу в розчині комплексу збільшувалася, що сприяло повільній кристалі-

зації сполуки.

#### **Елементний аналіз**

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

ІЧ спектр поглинання ( $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ ) у вигляді таблеток з KBr записували на спектрофотометрі Frontier фірми Perkin Elmer [10,11]. Термогравіметричний аналіз виконували на дериватографі Q-1500Д (повітряна атмосфера, інтервал температур  $20\text{--}1000^\circ C$ , швидкість нагрівання  $10\text{ град/хв}$ ).

Знайдено, %: C 38,95; H 3,69; N 8,55; Cu 9,86; Ge 11,12.

Для  $C_{42}H_{48}Cu_2Ge_2N_8O_{22}$  розраховано, %: C 39,10; H 3,75; N 8,69; Cu 9,93; Ge 11,26.

ІЧ-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ):  $3390\text{ }\nu(\text{OH})$ ,  $2980\text{ }\nu(\text{C-H})$ , 1675, 1600,  $1580\text{ }\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ ,  $1517\text{ }\nu(\text{C-C}_{\text{ar}})$ , 1445, 1430,  $1400\text{ }\nu_s(\text{COO}^-)$ ,  $1325\text{ }\nu(\text{C-N})$ ,  $1079\text{ }\nu(\text{C-O})$ , 1050, 961, 921  $\delta(\text{C-H})$ ,  $898\text{ }\nu_{\text{as}}(\text{Ge-O-M})$ ,  $845\text{ }\delta(\text{Ge-OH})$ ,  $696\text{ }\nu(\text{Ge-O})$ ,  $645\text{ }\nu(\text{Ge-N})$ ,  $523\text{ }\nu(\text{Cu-O})$ ,  $501\text{ }\nu_s(\text{Ge-O-M})$ ,  $422\text{ }\nu(\text{Cu-N})$ .

#### **Рентгеноструктурний аналіз**

Кристали  $C_{42}H_{48}Cu_2Ge_2N_8O_{22}$  (I) ( $M = 1289,14\text{ г/моль}$ ): моноклінні, просторова група  $P2_1/c$ ,  $a = 14,0153(8)\text{ \AA}$ ,  $b = 15,5144(11)\text{ \AA}$ ,  $c = 26,4749(13)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 104,522(6)^\circ$ ,  $V = 5572,8(6)\text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $T = 294\text{ K}$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1,902\text{ мм}^{-1}$ ,  $D_{\text{обч}} = 1,537\text{ г/см}^3$ , виміряно 39214 відбиттів, 9798 незалежних ( $R_{\text{int}} = 0,1134$ ). Кінцеві значення  $R_1 = 0,0705$  (для 6274 відбиттів з  $I > 2\sigma(I)$ ) та  $\omega R_2 = 0,1707$  (для всіх відбиттів),  $S = 1,018$ .

Параметри елементарної комірки і інтенсивності відбиттів для структури I виміряно на дифрактометрі «Xcalibur-3» ( $\text{MoK}_\alpha$  випромінювання,  $\lambda = 0,71073\text{ \AA}$ , CCD-детектор, графітовий монохроматор,  $\omega$ -сканування). Структуру розшифровано прямим методом з використанням комплексу програм SHELXTL [12]. Положення атомів водню виявлено з різницевого синтезу електронної густини і уточнено за моделлю «наїзника» з  $U_{\text{iso}} = 1,2U_{\text{екв}}$  неводневого атома, пов'язаного з даним водневим. Структури уточнені по  $F^2$  повноматричним МНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів. Координати атомів, а також повні таблиці довжин зв'язків і валентних кутів задепоновано в Кембриджський банк структурних даних (e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) (CCDC 2002494).

#### **Результати та їх обговорення**

Згідно з даними елементного аналізу продукту синтезу відповідає мольне співвідношен-

ня Ge:Cu:H<sub>3</sub>hpdtа:bipy=1:1:1:1.

Термоліз комплексу протікає ступінчасто. На термогравіграмі I спостерігається ендотермічний ефект в широкому інтервалі температур 90–220°C (пік 100°C), який супроводжується зменшенням маси ( $\Delta m_{\text{пр}}=3,00\%$ ,  $\Delta m_{\text{теор}}=2,80\%$ ), що відповідає видаленню двох молекул води. Такий характер терморозкладу свідчить про наявність молекул кристалізаційної води, сполучених між собою розгалуженою системою водневих зв'язків. Подальше нагрівання зразка супроводжується двома екзоэффектами, при яких відбувається окисна термодеструкція органічної частини молекули ( $\Delta m=82,00\%$ ) та утворення кінцевих продуктів – суміші оксидів GeO<sub>2</sub> і CuO (маса залишку  $m_{\text{пр}}=15,00\%$ ,  $m_{\text{теор}}=14,32\%$ ), що узгоджується з раніше здійсненими дослідженнями для різнометальних 1,3-діаміно-2-гідроксіпропан-*N,N,N',N'*-тетраацетатогерманатів, в тому числі рентгенофазовим аналізом залишків [13,14].

Аналіз ІЧ-спектра поглинання I виконувати шляхом порівняння зі спектрами лігандів (H<sub>3</sub>hpdtа, bipy) та літературними даними [10,11,13,14]. В ІЧ-спектрі комплексу порівняно зі спектром H<sub>3</sub>hpdtа спостерігається зміщення смуги валентних коливань зв'язку C–N в кислотних залишках з 3000 до 2980 см<sup>-1</sup>, що вказує на участь в координації атомів азоту ліганду hpdtа<sup>5-</sup>. Поява смуг поглинання при 645 і 422 см<sup>-1</sup> підтверджує утворення зв'язків Ge–N та Cu–N. Про депротонування всіх карбоксильних груп ліганду H<sub>3</sub>hpdtа та їх зв'язок з германієм і α-металом вказує відсутність смуги поглинання,

характерної для вільної групи COOH (1716 см<sup>-1</sup>) та поява трьох груп смуг  $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$  і  $\nu_{\text{с}}(\text{COO}^-)$ . Про місткову функцію OH групи H<sub>3</sub>hpdtа та її депротонування свідчить зникнення порівняно зі спектром ліганду смуги  $\nu(\text{C–OH})$  1210 см<sup>-1</sup> та поява валентних коливань  $\nu(\text{C–O})_{\text{алк}}$ ,  $\nu_{\text{ас}}(\text{Ge–O–M})$ ,  $\nu_{\text{с}}(\text{Ge–O–M})$ .

Наявність інтенсивної та широкої смуги при 3390 см<sup>-1</sup> в ІЧ-спектрі I вказує на присутність в складі комплексу молекул води, що корелює з даними термогравіметричного дослідження. Реалізацію гідролізованої форми GeOH<sup>3+</sup> підтверджено наявністю деформаційних коливань  $\delta(\text{Ge–OH})$ , що є типовим для комплексонатів германію [14].

Про присутність у складі комплексу координованої молекули 2,2'-біпіридину свідчать смуги  $\nu(\text{C–N})$  та  $\nu(\text{C–C})$  гетероциклу (1325 і 1517 см<sup>-1</sup>, відповідно), а також низка смуг деформаційних коливань C–H груп ароматичного кільця при 1050, 961, 921 см<sup>-1</sup> [11].

За даними рентгеноструктурного аналізу комплекс  $\{[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu_3\text{-hpdtа})_2\text{Cu}_2(\text{bipy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  є координаційним полімером, в якому полімерний ланцюг утворюється завдяки містчочковій функції депротонованих лігандів hpdtа<sup>5-</sup>, що координуються одночасно до атомів германію і міді. Повторюваний фрагмент полімерного ланцюга містить по два координованих атоми Ge<sup>4+</sup> та Cu<sup>2+</sup> (рис. 1).

Атоми Ge(1) і Ge(2) мають однакове координаційне оточення та викривлені октаедричні поліедри. Координаційний поліедр Ge(2) (рис. 1) утворено за рахунок координації атомів кисню

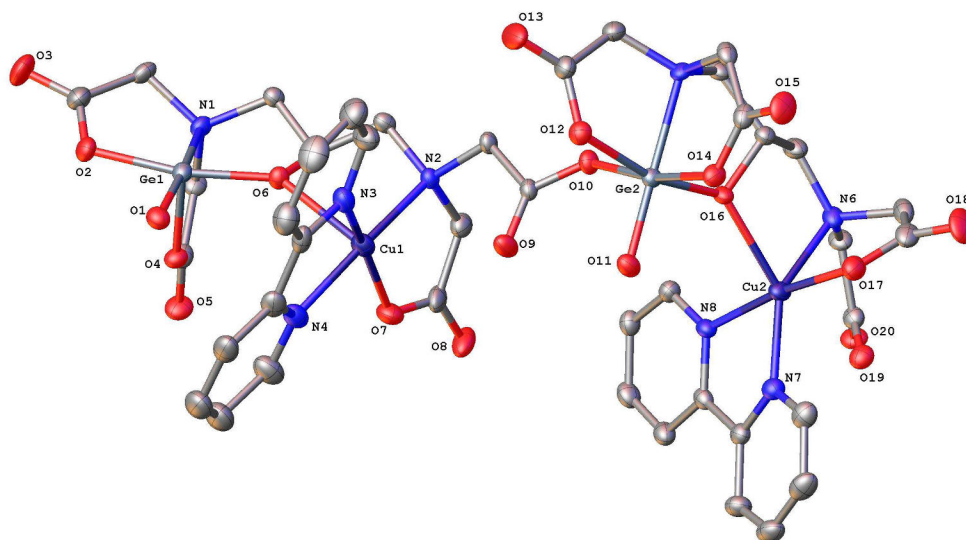


Рис. 1. Молекулярна структура фрагменту полімерного ланцюга, що повторюється, у сполучі  $[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu_3\text{-hpdtа})_2\text{Cu}_2(\text{bipy})_2]_n$  (I). Атоми водню не відображені

## Вибрані довжини зв'язку та валентні кути у сполуці I

Зв'язок	d, Å	Зв'язок	d, Å
Ge2–O12	1,933 (5)	Cu2–O16	2,170 (4)
Ge2–O16	1,847 (4)	Cu2–O17	1,917 (5)
Ge2–O10	1,924 (5)	Cu2–N8	1,984 (6)
Ge2–O14	1,893 (5)	Cu2–N6	2,170 (6)
Ge2–O11	1,759 (4)	Cu2–N7	1,979 (6)
Ge2–N5	2,100 (5)	Cu1–O6	2,302 (4)
Ge1–O2	1,956 (5)	Cu1–N2	2,106 (5)
Ge1–O4	1,893 (4)	Cu1–O7	1,920 (6)
Ge1–O6	1,842 (4)	Cu1–N4	1,993 (6)
Ge1–O1	1,758 (5)	Cu1–N3	1,968 (7)
Ge1–N1	2,085 (6)		
Кут	ω, град	Кут	ω, град
O12–Ge2–N5	80,5 (2)	O1–Ge1–O4	89,1 (2)
O16–Ge2–O10	89,1 (2)	O1–Ge1–O6	100,4 (2)
O16–Ge2–O14	92,6 (2)	O16–Cu2–N6	79,81 (17)
O16–Ge2–N5	84,16 (18)	O17–Cu2–O16	91,46 (19)
O10–Ge2–O12	86,1 (2)	O17–Cu2–N6	83,8 (2)
O10–Ge2–N5	85,6 (2)	O17–Cu2–N7	92,1 (3)
O14–Ge2–O12	89,6 (2)	N8–Cu2–O16	95,15 (18)
O14–Ge2–N5	84,7 (2)	N8–Cu2–N6	100,6 (2)
O11–Ge2–O12	97,0 (2)	N7–Cu2–N8	81,0 (3)
O11–Ge2–O16	98,6 (2)	N2–Cu1–O6	81,11 (17)
O11–Ge2–O10	98,7 (2)	O7–Cu1–O6	104,1 (2)
O11–Ge2–O14	90,9 (2)	O7–Cu1–N2	83,3 (2)
O2–Ge1–N1	79,8 (2)	O7–Cu1–N4	88,1 (3)
O4–Ge1–O2	89,6 (2)	N4–Cu1–O6	95,6 (2)
O4–Ge1–N1	85,0 (2)	N3–Cu1–O6	92,3 (2)
O6–Ge1–O4	92,69 (19)	N3–Cu1–N2	108,4 (2)
O6–Ge1–N1	84,8 (2)	N3–Cu1–N4	81,4 (3)
O1–Ge1–O2	95,4 (2)		

двох карбоксилатних та однієї депротонованої гідроксильної груп одного ліганду  $hpda^{5-}_1$  та карбоксилатної групи другого ліганду  $hpda^{5-}_2$  в екваторіальному напрямі. В аксіальному напрямку атом Ge координує атом азоту ліганду  $hpda^{5-}_1$  та гідроксо-ліганд. Довжини зв'язків Ge–O<sub>hpda</sub> в координаційному поліедрі коливаються в межах 1,843(4)÷1,957(5) Å, Ge–O<sub>OH</sub> 1,758(5)÷1,759(5) Å, а Ge–N 2,085(6)÷2,100(5) Å. Валентні кути O–Ge–O та N–Ge–O змінюються в межах 79,8(2)÷97,0(2)<sup>0</sup> (табл. 1). Між координованим германієм гідроксильним лігандом та карбонільними групами  $hpda^{5-}_2$  виявлено міжмолекулярні водневі зв'язки O11–H...O9 (відстань H...O 2,14 Å, валентний кут O–H...O 160<sup>0</sup>) та O1–H...O19 (H...O 1,99 Å, O–H...O 158<sup>0</sup>).

Координаційні поліедри Cu(1) і Cu(2) можна описати як квадратну піраміду, в основі якої знаходяться координовані до Cu<sup>2+</sup> двома атомами азоту молекули *bipy* та один атом азоту і атом кисню карбоксилатної групи ліганду  $hpda^{5-}$ . В

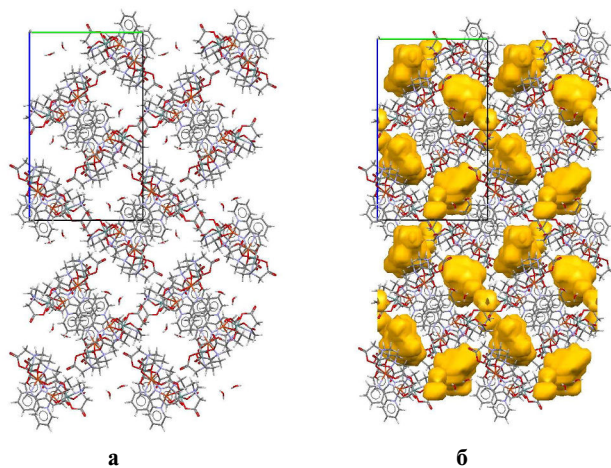


Рис. 2. Кристалічна будова сполуки  $[Ge_2(OH)_2(\mu_3-hpda)_2Cu_2(bipy)_2]_n$  (а) та порожнини (б) в кристалі. Проекція вздовж кристалографічної осі а

апікальному напрямку мідь координує депротоновану гідроксильну групу того ж ліганду  $hpda^{5-}$ . Довжини зв'язків Ge–N та Ge–O в основі піраміди змінюються в межах 1,919(6)÷2,171(5) Å, а довжини зв'язків Ge–O в апікальному напрямі 2,170(5)÷2,302(5) Å. Валентні кути O–Cu–N, O–Cu–O, N–Cu–N в координаційному поліедрі змінюються в межах 79,8(2)÷108,4(3)<sup>0</sup> (таблиця).

Отже, кожний ліганд  $hpda^{5-}$  бере участь у координації двох атомів Ge та одного атому Cu, забезпечуючи полімерну будову сполуки. Молекула 2,2'-біпіридину та гідроксильний ліганд доповнюють координаційні поліедри Cu<sup>2+</sup> та Ge<sup>4+</sup>, відповідно.

В кристалі між  $\pi$ -системами біпіридинів двох сусідніх координаційних полімерних ланцюгів, направлених вдовж кристалографічної осі а (рис. 2,а), виявлено  $\pi$ - $\pi$ -стекинг взаємодії  $C(\pi)\dots C(\pi)'$  (1–x, 1–y, 1–z) 3,31 Å та  $C(\pi)\dots C(\pi)''$  (2–x, 1–y, 1–z) 3,32 Å, завдяки чому утворюються подвійні ланцюги, між якими існують порожнини об'ємом 623,04 Å<sup>3</sup> (рис. 2,б).

**Висновки**

Таким чином, при введенні в систему  $GeO_2-Cu(CH_3COO)_2-H_3hpda$  вторинного ліганду – 2,2'-біпіридину – утворюється змішано-лігандно-гетероядерна комплексна сполука полімерної будови. На відміну від монолігандного комплексу  $[(H_2O)(OH)Ge(\mu-hpda)Cu(H_2O)]\cdot 3H_2O$  [9], в I ліганд-комплексон є містковим між двома атомами Ge і атомом Cu. При введенні гетероциклічного аміну відбувається заміщення координованих молекул води, як в координаційному оточенні міді, так і германію. Молекула 2,2'-біпіридину витискує з координаційної сфе-

ри міді також і координовану карбоксилатну групу, яка зв'язується з сусіднім атомом германію, в результаті чого утворюється полімерний ланцюг. Завдяки наявності в молекулі синтезованого комплексу біпіридинів і  $\pi$ - $\pi$ -стекинг взаємодій між ними стало можливим формування в кристалі подвійних ланцюгів з порожнинами.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Synthesis* and structure of some Co(III)–Bi(III) heterometallic complexes: [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>NCS][Bi(EDTA)]<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, trans-[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][Bi(EDTA)(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O, and [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>3</sub>)[Bi(EDTA)]·3H<sub>2</sub>O / Stavila V., Wignacourt J.-P., Holt E.M., Conflant P., Drache M., Gulea A. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2003. – Vol.353. – P.43-50.
2. A one dimensional 3d–4f heterometallic chain based on Gd<sup>3+</sup> nodes and tetranuclear {Cr<sub>4</sub>(hdpta)<sub>2</sub>} complex ligands: synthesis, structure and magnetic properties / Liu S.-Q., Dong C.-L., Zhao H. Zhang H., Ni J., Liu X.-Y., Zhang J.J. // *J. Cluster Sci.* – 2016. – Vol.27. – P.883-894.
3. He F., Tong M.-L. Chen X.-M. Synthesis, structures, and magnetic properties of heteronuclear Cu(II)–Ln(III) (Ln = La, Gd, or Tb) complexes // *Inorg. Chem.* – 2005. – Vol.44. – P.8285-8292.
4. *Heterobimetallic* Cu(II)–Hg(II) polynuclear complexes containing Hg(SCN)<sub>4</sub><sup>2-</sup> unit – synthesis, spectroscopic investigations, X-ray studies and magnetic properties / Machura B., Switlicka A., Mrozinski J., Kruszynski R., Kysz J. // *Polyhedron.* – 2010. – Vol.29. – P.2023-2032.
5. *Chemistry* at the apical position of square-pyramidal copper(II) complexes: synthesis, crystal structures, and magnetic properties of mononuclear Cu(II), and heteronuclear Cu(II)–Hg(II) and Cu(II)–Co(II) complexes containing [Cu(AA)(BB)]<sup>+</sup> moieties (AA=acetylacetonate, salicylaldehyde; BB=1,10-phenanthroline, Me<sub>2</sub>bipy=4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine) / Madalan A.M., Kravtsov V.Ch., Pajic D., Zadro K., Simonov Yu.A., Stanica N., Ouahab L., Lipkowski J., Andruh M. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2004. – Vol.357. – P.4151-4164.
6. *Synthesis* and the crystal and molecular structures of a germanium(IV)-copper(II) heteronuclear diethylenetriaminepentaacetate complex, [Cu(μ-HDtpa)<sub>2</sub>{Ge(OH)}<sub>2</sub>]·12H<sub>2</sub>O / Sergienko V.S., Aleksandrov G.G., Seifullina I.I., Martsinko E.E. // *Crystallogr. Rep.* – 2004. – Vol.49. – P.788-791.
7. *Synthesis*, properties, and molecular and crystal structure of hexaaquacopper(IV) bis(diaquacuprato-μ<sub>3</sub>-trihydroxyglutarato)germanate(IV) dihydrate [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Ge(μ<sub>3</sub>-Thgl)<sub>2</sub>{Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O / Martsinko E.E., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2011. – Vol.56. – P.190-196.
8. *Bis(citrato)germanates* of bivalent 3d metals (Fe, Co, Ni, Cu, Zn): crystal and molecular structure of [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Ge(HCit)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O / Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Pesaroglo A.G., Seifullina I.I., Churakov A.V., Sergienko V.S. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2011. – Vol.56. – Article No. 1243.
9. A new binuclear germanium(IV) and copper(II) complex with 1,3-diamino-2-propanoltetraacetic acid: crystal and molecular structure of [(H<sub>2</sub>O)(OH)Ge(μ-Hpdta)Cu(H<sub>2</sub>O)]·3H<sub>2</sub>O / Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Sergienko V.S., Chebanenko E.A., Seifullina I.I. // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2010. – Vol.55. – P.1874-1881.
10. Bellamy L.J. The infra-red spectra of complex molecules. – London: Chapman and Hall, 1975. – 433 p.
11. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. – М: Изд. МГУ, 2012. – 54 с.
12. *Sheldrick G.M.* Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr., Sect. C.* – 2015. – Vol.C71. – P.3-8.
13. *Martsinko E.E.* 2-Hydroxypropyl-1,3-diamintetraacetagermanatics: synthesis, properties, structural features // *Odesa National University Herald. Chem.* – 2014. – Vol.19. – No. 3(51). – P.6-19.
14. *Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э.* Гомо- и гетерометаллические комплексоны германия (IV). – Одеса: Фенікс, 2011. – 168 с.

Надійшла до редакції 12.06.2020

## SYNTHESIS, MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURE OF A HETEROMETALLIC CU(II)–Ge(IV) COMPLEX WITH 2-HYDROXY-1,3-DIAMINOPROPANE-N,N,N',N'-TETRACETIC ACID AND 2,2'-BIPYRIDINE

I.I. Seifullina<sup>a</sup>, E.E. Martsinko<sup>a, \*</sup>, E.A. Chebanenko<sup>a</sup>, V.V. Dyakonenko<sup>b</sup>, S.V. Shishkina<sup>b, c</sup>, A.G. Pesaroglo<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, Ukraine

<sup>b</sup> SSI «Institute for Single Crystals», National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

<sup>c</sup> V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

<sup>d</sup> Odessa State Agrarian University, Odessa, Ukraine

\* e-mail: lborn@ukr.net

A novel synthesis method was developed which allows isolating a new coordination compound with polymeric structure {[Ge<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(μ<sub>3</sub>-hppta)<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>(bipy)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub> (I) (where hppta<sup>5-</sup> – anion of 2-hydroxy-1,3-diaminopropane-N,N,N',N'-tetracetic acid, bipy – 2,2'-bipyridine) in solid state. Elemental composition, features of thermal decomposition, and molecular and crystalline structure of the synthesized complex were established. According to the data of X-ray diffraction analysis, complex I is a coordination polymer. The polymer chain is formed due to the bridging function of deprotonated ligands hppta<sup>5-</sup>, which are simultaneously coordinated with germanium and copper atoms. Ge(1) and Ge(2) atoms have the same coordination environment and distorted octahedral polyhedrons. The coordination polyhedron of Ge(2) is formed due to the coordination of oxygen atoms of two carboxylate and one deprotonated hydroxyl groups of one ligand hppta<sup>5-</sup><sub>1</sub> and carboxylate group of the second ligand hppta<sup>5-</sup><sub>2</sub> in the equatorial direction. In the axial direction, the Ge atom coordinates with the nitrogen atom of the ligand hppta<sup>5-</sup><sub>1</sub> and the hydroxo-ligand. The coordination polyhedrons of Cu(1) and Cu(2) are square pyramids, in which molecules of bipy are

coordinated with  $\text{Cu}^{2+}$  by two nitrogen atoms. One nitrogen atom and one oxygen atom of the carboxylate group of the  $\text{hpdt}^{5-}$  ligand are located in the base of a square pyramid. In the apical direction, copper coordinates with deprotonated hydroxyl group of the same  $\text{hpdt}^{5-}$  ligand. A  $\pi$ - $\pi$ -stacking interaction was detected in the crystal between the  $\pi$ -systems of bipyridines of two neighboring coordination polymer chains directed along the crystallographic axis a that form double chains with the cavities of  $623.04 \text{ \AA}^3$ .

**Keywords:** 2-hydroxy-1,3-diaminopropane-N,N,N',N'-tetracetic acid; germanium; copper; 2,2'-bipyridine; coordination polymer, crystal structure.

#### REFERENCES

1. Stavila V., Wignacourt J.-P., Holt E.M., Conflant P., Drache M., Gulea A. Synthesis and structure of some  $\text{Co(III)-Bi(III)}$  heterometallic complexes:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}][\text{Bi}(\text{EDTA})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{trans-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2][\text{Bi}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , and  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)][\text{Bi}(\text{EDTA})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . *Inorganica Chimica Acta*, 2003, vol. 353, pp. 43-50.
2. Liu S.-Q., Dong C.-L., Zhao H. Zhang H., Ni J., Liu X.-Y., Zhang J.J. A one dimensional 3d-4f heterometallic chain based on  $\text{Gd}^{3+}$  nodes and tetranuclear  $\{\text{Cr}_4(\text{hdpta})_2\}$  complex ligands: synthesis, structure and magnetic properties. *Journal of Cluster Science*, 2016, vol. 27, pp. 883-894.
3. He F., Tong M.-L. Chen X.-M. Synthesis, structures, and magnetic properties of heteronuclear  $\text{Cu(II)-Ln(III)}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Gd, or Tb}$ ) complexes. *Inorganic Chemistry*, 2005, vol. 44, pp. 8285-8292.
4. Machura B., Switlicka A., Mrozinski J., Kruszynski R., Kysz J. Heterobimetallic  $\text{Cu(II)-Hg(II)}$  polynuclear complexes containing  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$  unit – Synthesis, spectroscopic investigations, X-ray studies and magnetic properties. *Polyhedron*, 2010, vol. 29, pp. 2023-2032.
5. Madalan A.M., Kravtsov V.Ch., Pajic D., Zadro K., Simonov Yu.A., Stanica N., Ouahab L., Lipkowski J., Andruh M. Chemistry at the apical position of square-pyramidal copper(II) complexes: synthesis, crystal structures, and magnetic properties of mononuclear  $\text{Cu(II)}$ , and heteronuclear  $\text{Cu(II)-Hg(II)}$  and  $\text{Cu(II)-Co(II)}$  complexes containing  $[\text{Cu}(\text{AA})(\text{BB})]^+$  moieties ( $\text{AA} = \text{acetylacetonate, salicylaldehyde}$ ;  $\text{BB} = 1,10\text{-phenanthroline, Me}_2\text{bipy} = 4,4'\text{-dimethyl-2,2'-bipyridine}$ ). *Inorganica Chimica Acta*, 2004, vol. 357, pp. 4151-4164.
6. Sergienko V.S., Aleksandrov G.G., Seifullina I.I., Martsinko E.E. Synthesis and the crystal and molecular structures of a germanium(IV)-copper(II) heteronuclear diethylenetriaminepentaacetate complex,  $[\text{Cu}(\mu\text{-HDtpa})_2\{\text{Ge}(\text{OH})\}_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . *Crystallography Reports*, 2004, vol. 49, pp. 788-791.
7. Martsinko E.E., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. Synthesis, properties, and molecular and crystal structure of hexa-aquacopper(IV) bis(diaquacuprato- $\mu_3$ -trihydroxyglutarato)-germanate(IV) dihydrate  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{m}_3\text{-Thgl})_2\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, vol. 56, pp. 190-196.
8. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Pesaroglo A.G., Seifullina I.I., Churakov A.V., Sergienko V.S. Bis(citrato)germanates of bivalent 3d metals ( $\text{Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$ ): crystal and molecular structure of  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, vol. 56, article no. 1243.
9. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Sergienko V.S., Chebanenko E.A., Seifullina I.I. A new binuclear germanium(IV) and copper(II) complex with 1,3-diamino-2-propanoltetraacetic acid: crystal and molecular structure of  $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Hpdt})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, vol. 55, pp. 1874-1881.
10. Bellamy L.J., *The infrared spectra of complex molecules*. Chapman and Hall, London, 1975. 433 p.
11. Tarasevich B.N., *IR spectra of the main classes of organic compounds*. MSU Publishers, Moscow, 2012. 54 p.
12. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 2015, vol. 71, pp. 3-8.
13. Martsinko E.E. 2-Hydroxypropyl-1,3-diamintetraacetagermanates: synthesis, properties, structural features. *Odesa National University Herald. Chemistry*, 2014, vol. 19, no. 3(51), pp. 6-19.
14. Seifullina I.I., Martsinko E.E., *Gomo i getero-metallicheskie kompleksnaty germaniya(IV)* [Homo- and heterometallic complex compounds of germanium (IV)]. Feniks Publishers, Odessa, 2011. 168 p. (in Russian).