

УДК 541.49+546.814

*О.А. Чебаненко^а, О.Е. Марцинко^а, І.Й. Сейфулліна^а, В.В. Дьяконенко^б, С.В. Шишкіна^{б, в}***УТВОРЕННЯ ТА СТРУКТУРА ГЕТЕРОМЕТАЛІЧНОГО КООРДИНАЦІЙНОГО ПОЛІМЕРУ В СИСТЕМІ GeO₂–КСИЛАРОВА, ОКСАЛАТНА КИСЛОТИ–CuCl₂–2,2'-БІПІРИДИН–H₂O/C₂H₅ОН**^а Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, м. Одеса, Україна^б ДНУ НТК «Інститут монокристалів» НАН України, м. Харків, Україна^в Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, м. Харків, Україна

Вперше синтезовано гетерометалічний координаційний полімер $\{[CuCl(bipy)_2]_2[Cu_2(bipy)_2(\mu-C_2O_4)(\mu-HXylar)_2Ge_2(OH)_2(\mu-HXylar)_2Ge_2(\mu-OH)_2] \cdot 4H_2O\}_n$, де *bipy* – 2,2'-біпіридин, $C_2O_4^{2-}$, $HXylar^{4+}$ – оксалат- та монопротонований ксиларат-аніони, відповідно. Склад та будову сполуки встановлено за допомогою сукупності методів дослідження: елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії, термогравіметрії та рентгеноструктурного аналізу. За даними рентгеноструктурного аналізу сполука містить аніон $[Cu_2(bipy)_2(\mu-C_2O_4)(\mu-HXylar)_2Ge_2(OH)_2(\mu-HXylar)_2Ge_2(\mu-OH)_2]^{2-}$ та два катіони $[CuCl(bipy)_2]^+$. Поліедр атому Cu в комплексному аніоні – квадратна піраміда, вершину якої займає атом кисню ксиларової кислоти, внаслідок чого утворюються координаційні полімерні ланцюги $[Cu_2(bipy)_2(\mu-C_2O_4)(\mu-HXylar)_2Ge_2(OH)_2(\mu-HXylar)_2Ge_2(\mu-OH)_2]_n$, які в кристалі пов'язані місточковими молекулами води і формують шари. Катіони $[CuCl(bipy)_2]^+$ розташовані між шарами полімерних ланцюгів аніонів; координаційний поліедр Cu – викривлена біпіраміда.

Ключові слова: германій, мідь, ксиларова кислота, 2,2'-біпіридин, оксалатна кислота, координаційний полімер, кристалічна структура.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-130-3-202-209

Вступ

Проблема створення нових гетерометалічних координаційних полімерів є актуальною для розробки поліфункціональних матеріалів, перспективних для використання в якості сховищ для молекул газів, каталізаторів, електропровідних матеріалів, тощо [1].

В межах систематичного дослідження особливостей комплексоутворення «есенційного» германію з біологічно активними гідроксикарбоновими кислотами, нами було виявлено, що у водному розчині продукти їх взаємодії існують у вигляді стійких гідроксикарбоксилатогерманатних кислот [2–4], на основі яких утворюються гідроксикарбоксилатогерманати, зокрема ксиларатогерманати, з комплексними гексааквакатіонами 3d-металів та їх комплексами з 1,10-фенантроліном, 2,2'-біпіридином [5–9]. Визначена структура одержаних гетерометалічних ксиларатогерманатних координаційних сполук [8,9].

Виявлено, що вони належать до катіон-аніонного типу та містять однаковий циклічний тетраядерний ксиларатогерманатний аніон, що унеможливило утворення сполук полімерного типу при використанні тільки ксиларової кислоти. Нашу увагу привернула оксалатна кислота, широко відома своєю здатністю до утворення місточків різного типу [10–12].

Таким чином, був визначений напрям подальшого дослідження та сформульована мета даної роботи: підібрати умови синтезу, визначити склад та структуру Cu–Ge ксиларатогерманатного координаційного полімеру змішано-лігандного типу з використанням 2,2'-біпіридину та оксалатної кислоти, яка б виконувала роль місточка між германієм та міддю.

Експериментальна частина

Як вихідні речовини для синтезу координаційного полімеру використовували GeO₂ (99,999%) (Aldrich), ксиларову (H₃Xylar) та ок-

салатну ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) кислоти (99%), 2,2'-біпіридин (99%) (Fluka), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98%) (Aldrich).

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

ІЧ спектр поглинання ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) у вигляді таблеток з KBr записували на спектрофотометрі Frontier фірми Perkin Elmer [13,14]. Термогравіметричний аналіз виконували на дериватографі Q-1500Д (повітряна атмосфера, інтервал температур $20\text{--}1000^\circ\text{C}$, швидкість нагрівання 10 град/хв).

Синтез сполуки

Синтез виконували в три стадії. На першій в 100 мл води ($t=80\text{--}90^\circ\text{C}$) розчиняли суміш наважок GeO_2 (1 ммоль), H_3Xylar (1 ммоль), далі розчин упарювали до 20 мл на водяній бані при $t=60\text{--}70^\circ\text{C}$. На другій стадії його охолоджували до кімнатної температури та додавали 20 мл 95%-го етанолу, який містив 1 ммоль $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і 1,5 ммоль біру. На третій стадії до одержаного розчину додавали наважку 0,25 ммоль оксалатної кислоти. Протягом трьох діб утворювався кристалічний осад синього кольору. Вихід 60%. Монокристали, придатні для рентгеноструктурного аналізу, були виділені з реакційного сировища.

Елементний аналіз

Знайдено, %: C 38,75; H 2,60; N 6,90; Cl 2,55; Cu 10,60; Ge 11,90.

Для $\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{O}_{20}\text{N}_6\text{ClCu}_2\text{Ge}_2$ розраховано, %: C 39,59; H 3,05; N 6,76; Cl 2,85; Cu 10,30; Ge 11,68.

ІЧ-спектр (ν , см^{-1}): 3405 $\nu(\text{OH})$, 3079 $\nu_s(\text{C-H})$, 1686, 1599 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1567, 1494, 1474, 1445 $\nu(\text{C-C}_{\text{ar}})$, 1413 $\nu_s(\text{COO}^-)$, 1355 $\nu(\text{C-N})$, 1144 $\delta(\text{C-OH})$, 1071 $\nu(\text{C-O})$, 850 $\nu_{\text{as}}(\text{GeOGe})$, 822 $\delta(\text{Ge-OH})$, 773 $\delta(\text{OCO})$, 732 $\nu(\text{Ge-O})$, 527 $\nu(\text{Cu-O})$, 418 $\nu(\text{Cu-N})$.

Рентгеноструктурний аналіз

Кристали сполуки ($\text{C}_{41}\text{H}_{38}\text{ClCu}_2\text{Ge}_2\text{N}_6\text{O}_{20}$) ($M=1242,48\text{ г/моль}$): триклінна сингонія, просторова група $P\bar{1}$, $a=13.505(2)\text{ \AA}$, $b=13.557(1)\text{ \AA}$, $c=15.073(2)\text{ \AA}$, $\alpha=72,65(1)^\circ$, $\beta=69,69(1)^\circ$, $\gamma=63,33(1)^\circ$, $V=2279,2(5)\text{ \AA}^3$, $Z=2$, $T=294\text{ K}$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=2,375\text{ мм}^{-1}$, $D_{\text{обч}}=1,810\text{ г/см}^3$, виміряні 19214 відбиттів, 8940 незалежних ($R_{\text{int}}=0,1216$, $R_{\text{sigma}}=0,0203$). Кінцеві значення для $R_1=0,087$ (для відбиттів з інтенсивністю $I>2\sigma(I)$) та $wR_2=0,193$ (для всіх відбиттів).

Рентгеноструктурні дані сполуки визначали на дифрактометрі «Xcalibur-3» (MoK α випро-

мінювання, CCD-детектор, графітовий монохроматор, ω -сканування). Структуру розшифровано прямим методом і уточнено за F^2 повноматричним МНК в анізотропному наближенні для неводневих атомів в комплексі програм SHELXTL [15]. Положення атомів водню отримано з карти електронної густини та уточнено з використанням моделі «вершника» $U_{\text{iso}}=nU_{\text{eq}}$ ($n=1,5$ гідроксильних груп та для молекул води і $n=1,2$ для інших атомів водню). Координати атомів, а також повні таблиці довжин зв'язків і валентних кутів депоновано до Кембриджського банку кристалографічних даних (fax: +44-1223-336033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) та доступні із зазначенням номеру CCDC 1976210.

Результати та їх обговорення

За даними рентгеноструктурного аналізу монокристалу продукту реакції, виділеного з системи GeO_2 -ксиларова, оксалатна кислота- CuCl_2 -2,2'-біпіридин- $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, відповідає формула $\{[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]_2[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-HXylar})_2\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-HXylar})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$, яка узгоджується з результатами його елементного аналізу на вміст C, H, N, Cu, Ge, Cl. Синтезована сполука – комплексна сіль, що містить аніон $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-HXylar})_2\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-HXylar})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2]^{2-}$ та два катіони $[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]^+$. При цьому слід відзначити, що атом Cu в комплексному аніоні координований атомом кисню ксиларової кислоти, внаслідок чого утворюються координаційні полімерні ланцюги $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-HXylar})_2\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-HXylar})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2]_n$ вздовж кристалографічного напрямку $[0\text{--}1\text{--}1]$ (рис. 1).

Фрагмент аніона $[(\mu\text{-HXylar})_2\text{Ge}_2(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2]$, як і в роботах [8,9], є симетричним та чотириядерним, який знаходиться в окремому положенні відносно центру симетрії (рис. 2,а). Атоми Ge1 та Ge2 в ньому мають різні типи координації. Координаційний поліедр атома Ge1 – викривлена тригональна біпіраміда, в екваторіальній площині якої знаходяться два атоми кисню депротонованих гідроксильних груп лігандів HXylar^{4-} і атом кисню гідроксильного аніона, а в аксіальному положенні розташовані два атоми кисню двох депротонованих карбоксильних груп лігандів HXylar^{4-} . Значення довжин зв'язків Ge-O в екваторіальному напрямку змінюються в межах $1,742(6)\div 1,787(6)\text{ \AA}$; а в аксіальному напрямку – $1,911(6)\text{ \AA}$ та $1,921(6)\text{ \AA}$. Значення валентних кутів O-Ge-O в екваторіальному напрямку змінюються в межах $115,3(3)\div 127,0(3)^\circ$, а в аксіальному напрямку – $87,1(3)\div 99,0(3)^\circ$ (табл. 1). Коорди-

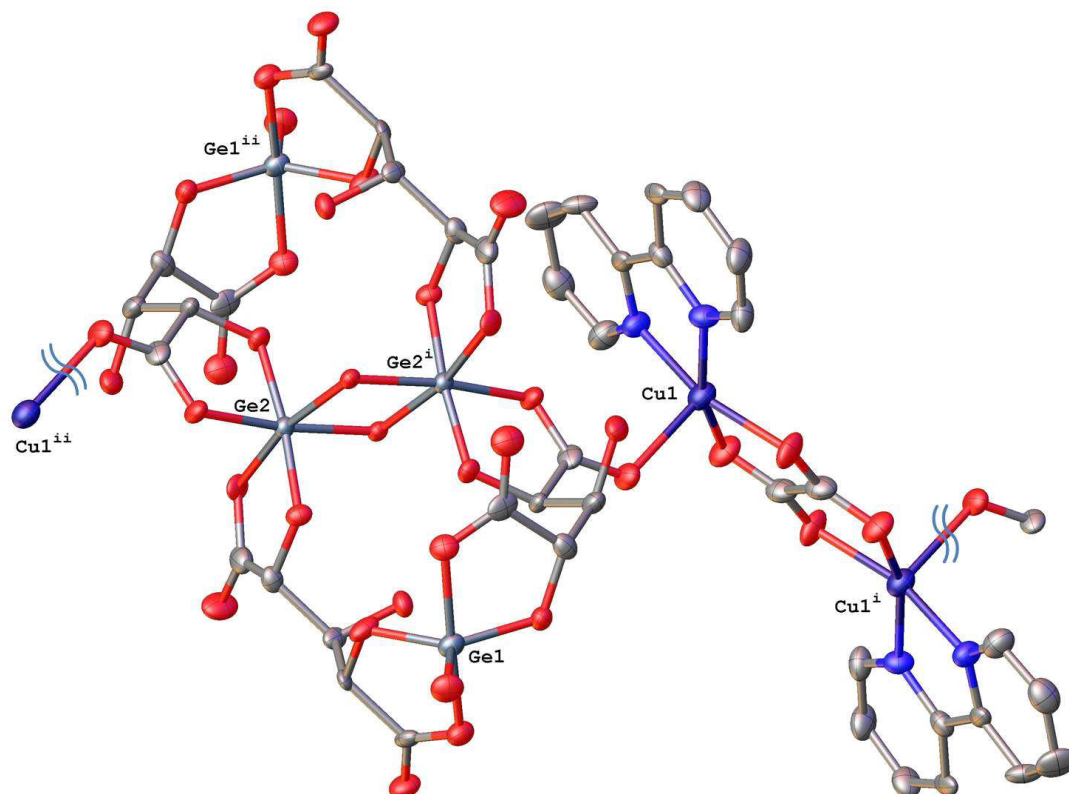


Рис. 1. Фрагмент координаційного полімерного ланцюгу $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-HXylar})_2\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-HXylar})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2]_n$, що повторюється. Атоми водню не відображено

наційний поліедр атома Ge2 – викривлений октаедр, що утворений чотирма атомами кисню депротонованих гідроксильної та карбоксильної груп двох лігандів HXylar^{4-} та двома атомами кисню гідроксогруп, що є містковими між двома атомами Ge2. Довжини зв'язків Ge–O в координаційному поліедрі змінюються в межах 1,819(6)–1,931(6) Å, а валентні кути O–Ge–O – в межах 78,7(2)–96,5(3)^o (табл. 1).

Фрагмент $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)]$ є двоядерним, знаходиться в окремому положенні відносно центру симетрії. Координаційний поліедр атому Cu1 в полімерному аніоні – квадратна піраміда, в основі якої знаходяться два атоми O оксалатного аніона, що виступає в якості місткового між сусідніми атомами Cu1, та два атоми N молекули біпіридину. Вершина піраміди – атом O6 ксиларової кислоти (рис. 2,б). Значення довжин зв'язків Cu1–N та Cu1–O, що лежать в основі піраміди, змінюються в межах 1,957(6)–1,990(6) Å та значно коротші, ніж Cu1–O6 (2,193(6) Å) (табл. 1).

Координаційний поліедр Cu2 в катіоні $[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]^+$ – викривлена біпіраміда (рис. 2,в), в екваторіальній площині якої знаходяться атоми N3, N6, C11, а в аксіальній – атоми N4 та N5

двох молекул біпіридину (рис. 2,в). Довжини зв'язків Cu2–N змінюються в межах 1,965(5)–2,137(6) Å, а Cu2–C11 дорівнює 2,291(4) Å (табл. 1). Слід зазначити, що в аксіальному напрямку довжини зв'язків помітно коротші, ніж в екваторіальному. Значення валентних кутів в екваторіальному напрямку змінюються в межах 106,0(3)–137,4(2)^o (ідеальне значення 120^o), а в аксіальному напрямку – 79,3(3)–98,3(3)^o (ідеальне значення 90^o).

В кристалі координаційні полімерні ланцюжки $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-HXylar})_2\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-HXylar})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2]_n$ пов'язані через місточки молекули води (табл. 2) та утворюють шари, паралельні кристалографічній площині (111). Катіони $[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]^+$ розташовані між шарами полімерних ланцюгів аніонів (рис. 3).

Аналіз ІЧ-спектра сполуки виявив набір смуг коливання, який повністю корелює з встановленою структурою координаційного полімеру. Смуги $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, $\delta(\text{C-OH})$, $\nu_{\text{as}}(\text{GeOGe})$, $\delta(\text{GeOH})$, $\nu(\text{Ge-O})$ відповідають за зв'язок германію з функціональними групами ксиларатного ліганду. Подібний набір був зафіксований в раніше одержаних нами ксиларатогерманатах з 1,10-фенантроліном і 2,2-біпіриди-

Таблиця 1
Вибрані довжини зв'язку та валентні кути у сполуці (операції симетрії (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $-x+1, -y, -z+1$)

Зв'язок	$d, \text{Å}$	Зв'язок	$d, \text{Å}$
Ge2–O12	1,819(6)	Cu1–O18 ⁱⁱ	1,990(6)
Ge2–O16 ⁱ	1,927(6)	Cu1–O6	2,193(6)
Ge2–O16	1,912(5)	Cu1–N1	1,985(8)
Ge2–O5 ⁱ	1,829(6)	Cu1–O17	1,957(6)
Ge2–O13	1,930(6)	Cu1–N2	1,963(7)
Ge2–O7 ⁱ	1,931(6)	Cu2–Cl1	2,291(4)
Ge1–O10	1,769(6)	Cu2–N3	2,057(5)
Ge1–O3	1,787(6)	Cu2–N5	1,965(5)
Ge1–O15	1,742(6)	Cu2–N6	2,137(6)
Ge1–O8	1,921(6)	Cu2–N4	1,982(5)
Ge1–O1	1,911(6)	O12–C9	1,387(10)
Кут	ω , град	Кут	ω , град
O12–Ge2–O16	94,6(2)	O17–Cu1–O6	99,9(3)
O12–Ge2–O13	85,9(3)	O17–Cu1–N1	92,4(3)
O16–Ge2–O13	91,0(2)	N2–Cu1–O6	100,2(3)
O10–Ge1–O3	127,0(3)	N2–Cu1–N1	83,2(3)
O10–Ge1–O8	87,5(3)	N3–Cu2–Cl1	137,4(2)
O10–Ge1–O1	88,4(3)	N3–Cu2–N6	106,0(3)
O3–Ge1–O8	87,1(3)	N5–Cu2–Cl1	90,5(2)
O3–Ge1–O1	87,4(3)	N5–Cu2–N3	98,8(3)
O15–Ge1–O10	115,3(3)	N5–Cu2–N6	79,3(3)
O15–Ge1–O3	117,7(3)	N6–Cu2–Cl1	116,6(2)
O15–Ge1–O8	99,0(3)	N4–Cu2–Cl1	92,6(2)
O15–Ge1–O1	91,9(3)	N4–Cu2–N3	79,6(3)
O1–Ge1–O8	169,1(3)	N4–Cu2–N6	98,3(3)
N1–Cu1–O6	106,1(3)	C9–O12–Ge2	116,4(5)

ном та їх комплексними катіонами з Fe(II), Ni(II) і циклічним тетрадерним ксиларатогерманатним аніоном [8,9]. Останнє свідчить про наявність в структурі одержаного полімеру подібного фрагменту.

На бідентатну координацію оксалатної кислоти до міді вказує наявність в ІЧ-спектрі $\delta(\text{OCO})$ та $\nu(\text{Cu}-\text{O})$ [10]. Про присутність в комплексі молекул 2,2'-біпіридину та їх координа-

цію до Cu свідчать наступні смуги коливання: $\nu_s(\text{C}-\text{H})$, $\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{ar}})$, $\nu(\text{C}-\text{N})$, $\nu(\text{Cu}-\text{N})$ [14]. Широка смуга $\nu(\text{OH})$ з максимумом 3405 cm^{-1} підтверджує утворення кристалогідрату та узгоджується з результатами термогравіметричного дослідження координаційного полімеру.

Аналіз термогравірами показав, що в інтервалі температур $70-110^\circ\text{C}$ ($100\downarrow^\circ\text{C}$) спостерігається ендотермічний ефект, що супроводжується зменшенням маси, який відповідає видаленню двох молекул кристалізаційної води ($\Delta m_{\text{практ}} = 3,00\%$, $\Delta m_{\text{теор}} = 2,89\%$). Наступний ендотермічний ефект ($110-230^\circ\text{C}$ ($180\downarrow^\circ\text{C}$)) із зменшенням маси $13,00\%$, пов'язаний з видаленням в газову фазу однієї молекули 2,2'-біпіридину ($\Delta m_{\text{теор}} = 12,88\%$). Подальший терморозклад комплексу супроводжується екзо ефектом ($230-320^\circ\text{C}$ ($290\uparrow^\circ\text{C}$)) з елімінацією двох молекул bipy і однієї молекули HCl ($\Delta m_{\text{практ}} = 30,00\%$, $\Delta m_{\text{теор}} = 28,70\%$). В результаті наступних трьох екзо ефектів ($330-400^\circ\text{C}$ ($370\uparrow^\circ\text{C}$), $400-560^\circ\text{C}$ ($500\uparrow^\circ\text{C}$), $560-930^\circ\text{C}$ ($810\uparrow^\circ\text{C}$)) відбувається окисна термодеструкція комплексу та утворення кінцевих продуктів – суміші оксидів GeO_2 та CuO (відповідно до маси залишку $\Delta m_{\text{практ}} = 28,50\%$, $\Delta m_{\text{теор}} = 29,73\%$ та літературних даних щодо терморозкладу ксиларатогерманатів [5,9]).

Висновки

Одержані результати свідчать про те, що введення оксалатної кислоти в досліджену реакційну систему сприяло утворенню гетерометалічного координаційного полімеру, але його структура виявилася непередбачуваною: оксалатна кислота як містчковий ліганд зв'язує два атоми міді, а не германій та мідь. Зберігається циклічний тетрамерний германійксиларатний фрагмент, раніше відмічений в подібних сполуках [8,9]. Координаційне число міді доповнюється до п'яти атомом кисню карбоксилатної групи HXylar^{4-} , яка поєднує атоми Ge та Cu, що і відіграє головну роль в утворенні саме такого гетерометалічного координаційного полімеру. В побудові його кристалічної структури беруть

Таблиця 2
Геометричні характеристики водневих зв'язків у сполуці (операції симетрії (i) $-x+1, -y+1, -z$; (iii) $x, y-1, z$; (iv) $-x+2, -y, -z$)

D–H...A	$d(\text{D}-\text{H}), \text{Å}$	$d(\text{H}\cdots\text{A}), \text{Å}$	$d(\text{D}\cdots\text{A}), \text{Å}$	D–H...A, град
O16–H16...O19	0,82	1,89	2,695(8)	168
O19–H19B...O1 ⁱ	0,82	2,04	2,791(9)	152
O20–H20A...O4	0,85	1,97	2,747(9)	151
O20–H20B...O14 ⁱⁱⁱ	0,85	1,89	2,702(9)	160
O15–H15...O20 ^{iv}	0,82	1,94	2,713(9)	157

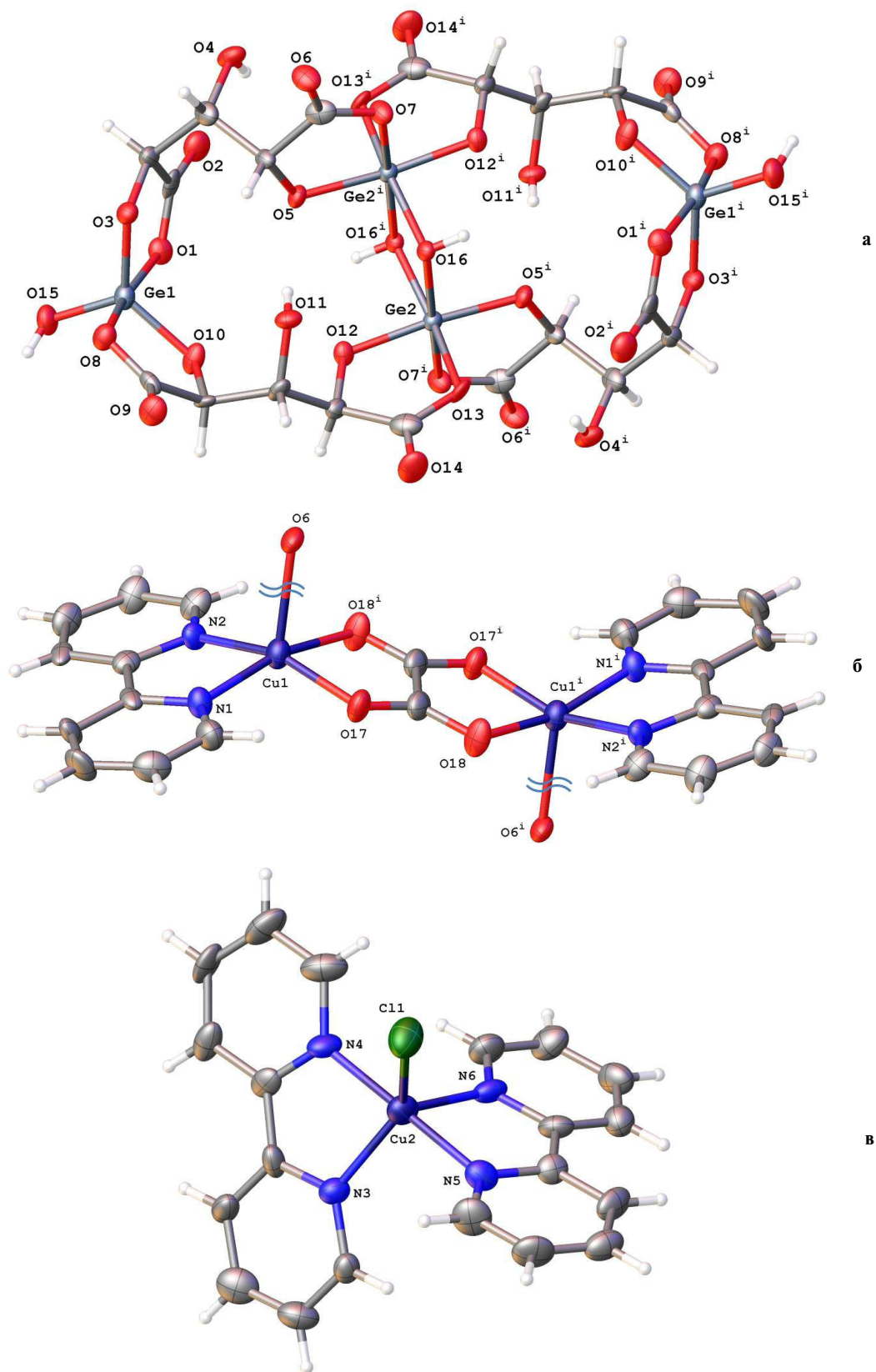


Рис. 2. Молекулярна будова фрагментів: $[(\mu\text{-HXylar})_2(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2]$ (а), $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)]$ (б) (подвійною хвилястою лінією позначено зв'язок міді з HXylar^{4-}) та катіона $[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]^+$ (в)

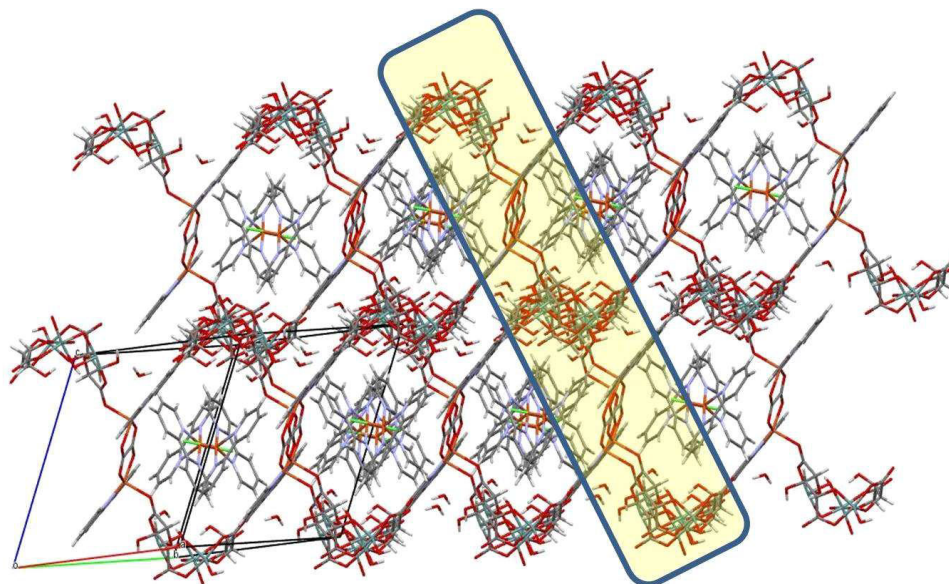


Рис. 3. Кристалічна будова сполуки (шари полімерних координаційних ланцюжків аніонів та катіонів виділено жовтим кольором)

участь катіони $[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]^+$, гетерометалічні полімерні аніони $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-HXylar})_2\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-HXylar})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2]^{2-}$, що зв'язані між собою містковими молекулами кристалізаційної води.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Klongdee F., Boonmak J., Youngme S.* Effect of pH on the charge-assisted hydrogenbonded assembly of the anionic $[\text{Cu}(\text{oxalate})_2]_2$ building unit and N,N'-ditopic cations // *Acta Crystallogr., Sect. C.* – 2018. – Vol.74. – P.300-306.

2. *Synthesis, properties, and molecular and crystal structure of diantipyrylmethanium bis(μ -tartrato)dihydroxydigermanate(IV) tetrahydrate $(\text{HDAm})_2[\text{Ge}_2(\mu\text{-L})_2(\text{OH})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$* / Martsinko E.E., Seifullina I.I., Minacheva L.Kh., Pesaroglo A.G., Sergienko V.S. // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2008. – Vol.53. – P.1694-1702.

3. *The conditions of formation of heterometallic complexes in the GeCl_4 (SnCl_4)-citric acid- $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-H}_2\text{O}$ systems. The crystal and molecular structures of $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$) and $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$)* / Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2013. – Vol.58. – P.515-522.

4. *Synthesis and the crystal and molecular structure of the silver(I)-germanium(IV) polymeric complex with citrate anions $\{[\text{Ag}_2\text{Ge}(\text{HCit})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$* / Sergienko V.S., Martsinko E.E., Seifullina I.I., Churakov A.V., Chebanenko E.A. // *Crystallogr. Rep.* – 2016. – Vol.61. – P.203-208.

5. *Synthesis, properties, and molecular and crystal structure of hexaaquacopper(IV) bis(diaquacuprato- μ_3 -trihydroxyglutarato)-germanate(IV) dihydrate $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu_3\text{-Thgl})_2\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$*

/ Martsinko E.E., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2011. – Vol.56. – P.190-196.

6. *Heteronuclear alkali metal bis(μ -trihydroxyglutarato)-dihydroxydigermanates(IV): the crystal and molecular structure of $\text{K}_4[\text{Ge}_2(\mu\text{-Thgl})_2(\text{OH})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$* / Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Pesaroglo A.G., Sergienko V.S. // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2012. – Vol.57. – P.343-349.

7. *Synthesis and characterization of cobalt(II) and manganese(II) xylaratogermanates: the molecular and crystal structures of the $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu_3\text{-L})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ complexes ($\text{M}=\text{Co}$, $n=0$; $\text{M}=\text{Mn}$, $n=1$)* / Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Chebanenko E.A., Sergienko V.S., Churakov A.V. // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2013. – Vol.58. – P.152-159.

8. *Synthesis and structure of frame xylaratogermanate salts with protonated phenanthroline and its complexes with Fe(III) and Ni(II) as cations* / Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Martsinko E.E., D'yakonenko V.V., Shishkina S.V. // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2019. – Vol.64. – P.1132-1137.

9. *Structural features and properties of heteronuclear germanium(IV) and some 3d metal complexes with xylaric acid and 2,2'-bipyridine* / Chebanenko E.A., Martsinko E.E., Seifullina I.I., Dyakonenko V.V., Shishkina S.V. // *J. Struct. Chem.* – 2018. – Vol.59. – P.1462-1468.

10. *Study of the interaction between $[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+}$ and oxalate in dimethyl sulfoxide. Crystal structure of $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{ox}]\text{SO}_4\cdot [\text{Cu}(\text{bipy})\text{ox}]$* / Castro I., Faus J., Julve M., Munoz M.C., Diaz W., Solans X. // *Inorg. Chim. Acta.* – 1991. – Vol.179. – P.59-66.

11. *Dickie D.A., Kemp R.A.* Crystal structure of catena-poly[di-ammonium [di- μ -oxalato-cuprate(II)]] // *Acta Crystallogr., Sect. E.* – 2016. – Vol.72. – P.1780-1782.

12. Liu C., Abboud K.A. Crystal structures of μ -oxalato-bis[azido(histamine)-opper(II)] and μ -oxalato-bis[dicyanamido(histamine)copper(II)] // *Acta Crystallogr., Sect. E.* – 2015. – Vol.71. – P.1379-1383.

13. Bellamy L.J. The infrared spectra of complex molecules. – London: Chapman and Hall, 1975. – 433 p.

14. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. – М: Изд. МГУ, 2012. – 54 с.

15. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr., Sect. C.* – 2015. – Vol.71. – P.3-8.

Надійшла до редакції 20.01.2020

THE FORMATION AND STRUCTURE OF THE HETEROMETALLIC COORDINATION POLYMER IN THE SYSTEM GeO_2 -XYLARIC, OXALIC ACIDS-CuCl₂-2,2'-BIPYRIDINE-H₂O/C₂H₅OH

E.A. Chebanenko ^a, E.E. Martsinko ^{a, *}, I.I. Seifullina ^a, V.V. Dyakonenko ^b, S.V. Shishkina ^{b, c}

^a Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, Ukraine

^b SSI «Institute for Single Crystals», National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

^c V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

* e-mail: lborn@ukr.net

A heterometallic coordination compound $[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]_2[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-HXylar})_2\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-HXylar})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2]_n \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (where *bipy* is 2,2'-bipyridine, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ is the oxalate anion and HXylar^{4-} is the xylaric anion) was synthesized for the first time. It was characterized by the methods of elemental analysis, IR-spectroscopy, thermogravimetry and X-ray diffraction. According to the results of X-ray diffraction analysis, the compound contains one anion $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-HXylar})_2\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-HXylar})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2]^{2-}$ and two cations $[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]^+$. Fragment $(\mu\text{-HXylar})_2(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2$ is symmetrical and tetranuclear. Germanium atoms exhibit two different coordination polyhedrons. The coordination polyhedrons of two Ge atoms are distorted trigonal bipyramids. Their equatorial planes are occupied by the two oxygen atoms of carboxyl groups of HXylar^{4-} ligands and the oxygen atom of hydroxyl anion, while the axial positions are occupied by the two oxygen atoms of two deprotonated carboxyl groups of HXylar^{4-} ligands. The coordination polyhedrons of two central Ge atoms are distorted octahedrons formed by four oxygen atoms of deprotonated hydroxyl and carboxyl groups of two HXylar^{4-} ligands and two oxygen atoms of the hydroxyl ligand. The oxygen atoms of the hydroxyl ligand form a bridge between two central germanium atoms. The coordination polyhedron for copper in anion $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-HXylar})_2\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-HXylar})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2]^{2-}$ is a square bipyramid, the top of which is occupied by the oxygen atom of xylaric acid. This leads to the formation of coordination polymer chains $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)(\mu\text{-HXylar})_2\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-HXylar})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2]_n$, that interact with each other through hydrogen bonds of water molecules and form layers in the crystal. The cations $[\text{CuCl}(\text{bipy})_2]^+$ are located between layers of coordination polymer chains. In the cation, copper forms distorted-bipyramidal coordination polyhedron.

Keywords: germanium; copper; xylaric acid; 2,2'-bipyridine; oxalic acid; coordination compound; crystal structure.

REFERENCES

1. Klondke F., Boonmak J., Youngme S. Effect of pH on the charge-assisted hydrogen-bonded assembly of the anionic $[\text{Cu}(\text{oxalate})_2]_2$ building unit and $\text{N}_3\text{N}'$ -ditopic cations. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 2018, vol. 74, pp. 300-306.

2. Martsinko E.E., Seifullina I.I., Minacheva L.Kh., Pesaroglo A.G., Sergienko V.S. Synthesis, properties, and molecular structure of diantipyrylmethanium bis(μ -tartrato)dihydroxydigermanate(IV) tetrahydrate $(\text{HDAm})_2[\text{Ge}_2(\mu\text{-L})_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, vol. 53, pp. 1694-1702.

3. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. The conditions of formation of heterometallic complexes in the GeCl_4 (SnCl_4)-citric acid- $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ systems. The crystal and molecular structures of $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$) and $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, vol. 58, pp. 515-522.

4. Sergienko V.S., Martsinko E.E., Seifullina I.I., Churakov A.V., Chebanenko E.A. Synthesis and the crystal and molecular structure of the silver(I)-germanium(IV) polymeric complex with citrate anions $\{[\text{Ag}_2\text{Ge}(\text{HCit})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$. *Crystallography Reports*, 2016, vol. 61, pp. 203-208.

5. 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 hexaaquacopper(IV) bis(diaquacuprato- μ_3 -trihydroxyglutarato)-germanate(IV) dihydrate $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu_3\text{-Thgl})_2\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, vol. 56, pp. 190-196.

6. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Pesaroglo A.G., Sergienko V.S. Heteronuclear alkali metal bis(μ -trihydroxyglutarato)dihydroxydigermanates(IV): the crystal and molecular structure of $\text{K}_4[\text{Ge}_2(\mu\text{-Thgl})_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, vol. 57, pp. 343-349.

7. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Chebanenko E.A., Sergienko V.S., Churakov A.V. Synthesis and characterization of cobalt(II) and manganese(II) xylarato-germanates: the molecular and crystal structures of the $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu_3\text{-L})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ complexes ($\text{M}=\text{Co}$, $n=0$; $\text{M}=\text{Mn}$, $n=1$). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, vol. 58, pp. 152-159.

8. Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Martsinko E.E., D'yakonenko V.V., Shishkina S.V. Synthesis and structure of frame xylarato-germanate salts with protonated phenanthroline and its complexes with Fe(III) and Ni(II) as cations. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2019, vol. 64, pp. 1132-1137.

9. Chebanenko E.A., Martsinko E.E., Seifullina I.I., Dyakonenko 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. *Journal of Structural Chemistry*, 2018, vol. 59, pp. 1462-1468.

10. Castro I., Faus J., Julve M., Munoz M.C., Diaz W., Solans X. Study of the interaction between $[\text{Cu}(\text{bipy})]^{2+}$ and oxalate in dimethyl sulfoxide. Crystal structure of $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{ox}]\text{SO}_4 \cdot [\text{Cu}(\text{bipy})\text{ox}]$. *Inorganica Chimica Acta*, 1991, vol. 179, pp. 59-66.

11. Dickie D.A., Kemp R.A. Crystal structure of catena-poly[di-ammonium [di- μ -oxalato-cuprate(II)]]. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 2016, vol. 72, pp. 1780-1782.

12. Liu C., Abboud K.A. Crystal structures of μ -oxalato-bis[azido(histamine)-opper(II)] and μ -oxalato-bis[dicyanamido-(histamine)copper(II)]. *Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications*, 2015, vol. 71, pp. 1379-1383.

13. Bellamy L.J., *The infrared spectra of complex molecules*. Chapman and Hall, London, 1975. 433 p.

14. Tarasevich B.N., *IR spectra of the main classes of organic compounds*. MSU Publishers, Moscow, 2012. 54 p.

15. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 2015, vol. 71, pp. 3-8.