

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF HETEROMETALLIC MULTILIGAND Ge(IV) - 3d-METALS COMPLEXES WITH 1-HYDROXYETHANE-1,1- DIPHOSPHONIC ACID AND 1,10-PHENANTHROLINE

Kyrylo Tsymbaliuk ^{a,b}, Olena Martynko ^{ib a*}, Viktoriya Dyakonenko ^{ib c}, Olena Finik ^{ib b},
Inna Seifullina ^{ib a}, Svitlana Shishkina ^{ib c,d}

^aOdesa I.I. Mechnikov National University, 2, Dvoryanska str., Odesa, 65082, Ukraine

^bLLC "Inspectorat Ukraine", 1, Udilny Lane, Odesa, 65044, Ukraine

^cSSI "Institute for Single Crystals", National Academy of Sciences of Ukraine, 60, Nauki ave., Kharkov, 61001, Ukraine

^dInstitute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,

5, Akademika Kukharya str., Kyiv, 02660, Ukraine

*e-mail: lborn@ukr.net

Received: 07 October 2024/ Revised final: 14 November 2024/ Accepted: 18 November 2024

Table S1

Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) in the structure 2 (symmetry operations (i) -x+2, -y+2, -z+2).

Bond type	Bond length, Å	Bond type	Bond length, Å
Ge1—O1	1.881(3)	Ge3—O24	1.816(4)
Ge1—O7	1.864(4)	Ge3—O20	1.891(3)
Ge1—O12	1.865(4)	Ge3—O16	1.890(4)
Ge1—O22	1.855(4)	Co1—N1	2.152(5)
Ge1—O23	1.891(4)	Co1—N2	2.137(5)
Ge1—O8	1.902(3)	Co1—N3	2.157(5)
Ge2—O23	1.891(3)	Co1—N4	2.122(5)
Ge2—O13	1.905(4)	Co1—N5	2.136(5)
Ge2—O9	1.884(3)	Co1—N6	2.144(5)
Ge2—O21	1.881(4)	Co2—N7	2.136(5)
Ge2—O15	1.893(4)	Co2—N8	2.135(5)
Ge2—O24	1.813(4)	Co2—N9	2.123(5)
Ge3—O3 ⁱ	1.897(4)	Co2—N10	2.153(5)
Ge3—O5 ⁱ	1.884(4)	Co2—N11	2.134(5)
Ge3—O22 ⁱ	1.882(3)	Co2—N12	2.157(5)
Type of angle	Bond angles, °	Type of angle	Bond angles, °
N7—Co2—N10	93.0(2)	N1—Co1—N3	90.81(19)
N7—Co2—N12	94.22(18)	N2—Co1—N1	77.79(19)
N8—Co2—N7	78.84(19)	N2—Co1—N3	95.44(19)
N8—Co2—N10	100.0(2)	N4—Co1—N2	92.25(19)
N8—Co2—N12	91.5(2)	N4—Co1—N3	77.87(19)
N9—Co2—N8	95.0(2)	N4—Co1—N5	95.09(18)
N9—Co2—N10	78.0(2)	N4—Co1—N6	97.88(18)
N9—Co2—N11	93.29(19)	N5—Co1—N1	97.93(18)
N9—Co2—N12	96.1(2)	N5—Co1—N2	95.27(19)
N11—Co2—N7	94.70(19)	N5—Co1—N6	77.80(19)
N11—Co2—N10	91.7(2)	N6—Co1—N1	93.51(19)
N11—Co2—N12	77.5(2)	N6—Co1—N3	92.68(18)
O7—Ge1—O1	91.85(16)	O15—Ge2—O13	88.86(16)
O7—Ge1—O12	91.33(18)	O24—Ge2—O23	89.44(17)
O7—Ge1—O8	88.87(15)	O24—Ge2—O9	87.89(16)

O12—Ge1—O1	89.29(16)	O24—Ge2—O21	94.98(17)
O12—Ge1—O23	90.67(18)	O24—Ge2—O15	93.77(16)
O12—Ge1—O8	91.30(16)	O5 ⁱ —Ge3—O3 ⁱ	88.75(16)
O22—Ge1—O1	92.18(16)	O5 ⁱ —Ge3—O20	86.27(17)
O22—Ge1—O7	91.21(17)	O5 ⁱ —Ge3—O16	90.02(17)
O22—Ge1—O23	86.80(17)	O22 ⁱ —Ge3—O3 ⁱ	93.70(15)
O22—Ge1—O8	87.21(16)	O22 ⁱ —Ge3—O5 ⁱ	89.12(16)
O23—Ge1—O8	91.43(15)	O22 ⁱ —Ge3—O20	86.06(16)
O23—Ge2—O13	88.03(17)	O24—Ge3—O3 ⁱ	89.13(16)
O9—Ge2—O23	92.83(15)	O24—Ge3—O22 ⁱ	87.50(16)
O9—Ge2—O13	89.84(16)	O24—Ge3—O20	95.83(16)
O9—Ge2—O15	89.72(15)	O24—Ge3—O16	93.47(17)
O21—Ge2—O23	85.89(16)	O16—Ge3—O3 ⁱ	89.15(15)
O21—Ge2—O13	87.23(17)	O16—Ge3—O20	91.03(16)
O21—Ge2—O15	91.40(16)		

Table S2

Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) in the structure 4 (symmetry operations (i) $-x+2, -y+2, -z+2$).

Bond type	Bond length, Å	Bond type	Bond length, Å
Ge1—O16 ⁱ	1.881(6)	Ge3—O24	1.829(7)
Ge1—O20 ⁱ	1.871(7)	Ge3—O9	1.882(6)
Ge1—O23	1.880(6)	Ge3—O13	1.875(6)
Ge1—O1	1.867(7)	Ge3—O22 ⁱ	1.904(6)
Ge1—O5	1.887(6)	Cu1—O25	2.217(8)
Ge1—O22	1.872(6)	Cu1—O27	1.927(6)
Ge2—O24	1.796(7)	Cu1—O26	1.977(7)
Ge2—O12	1.886(6)	Cu1—N1	2.017(8)
Ge2—O8	1.863(6)	Cu1—N2	2.025(9)
Ge2—O23	1.897(6)	Cu2—O28	1.958(8)
Ge2—O6	1.928(6)	Cu2—N3	2.142(11)
Ge2—O2	1.888(6)	Cu2—N4	1.964(10)
Ge3—O19	1.870(7)	Cu2—N5	1.982(9)
Ge3—O15	1.908(7)	Cu2—N6	2.019(9)
Type of angle	Bond angles, °	Type of angle	Bond angles, °
O16 ⁱ —Ge1—O5	178.6(3)	O8—Ge2—O12	92.0(3)
O20 ⁱ —Ge1—O16 ⁱ	91.8(3)	O8—Ge2—O6	86.7(3)
O20 ⁱ —Ge1—O5	87.2(3)	O8—Ge2—O2	89.9(3)
O20 ⁱ —Ge1—O22	89.3(3)	O23—Ge2—O6	91.9(3)
O23—Ge1—O16 ⁱ	88.8(3)	O2—Ge2—O23	87.4(3)
O23—Ge1—O5	92.2(3)	O2—Ge2—O6	89.8(3)
O1—Ge1—O16 ⁱ	87.2(3)	O19—Ge3—O15	89.0(3)
O1—Ge1—O20 ⁱ	92.0(3)	O19—Ge3—O9	92.2(3)
O1—Ge1—O23	90.7(3)	O19—Ge3—O13	86.5(3)
O1—Ge1—O5	91.8(3)	O19—Ge3—O22 ⁱ	87.2(3)
O22—Ge1—O16 ⁱ	94.0(3)	O24—Ge3—O15	88.5(3)
O22—Ge1—O23	88.0(3)	O24—Ge3—O9	93.9(3)
O22—Ge1—O5	87.0(3)	O24—Ge3—O13	96.0(3)
O24—Ge2—O12	97.2(3)	O24—Ge3—O22 ⁱ	86.8(3)
O24—Ge2—O8	94.0(3)	O9—Ge3—O15	87.4(3)
O24—Ge2—O23	88.7(3)	O13—Ge3—O9	92.0(3)
O24—Ge2—O6	86.9(3)	O13—Ge3—O22 ⁱ	87.5(3)
O12—Ge2—O23	89.3(3)	O22 ⁱ —Ge3—O15	93.1(3)
O12—Ge2—O2	86.2(3)		

Selected bond lengths (Å) and bond angles (°) in the structure 5 (symmetry operations (i) -x+2, -y+2, -z+2).

<i>Bond type</i>	<i>Bond length, Å</i>	<i>Bond type</i>	<i>Bond length, Å</i>
Ge1—O23	1.890(4)	Ge3—O5 ⁱ	1.912(6)
Ge1—O12	1.916(6)	Ge3—O20	1.877(5)
Ge1—O22	1.861(5)	Ge3—O3 ⁱ	1.890(5)
Ge1—O8	1.847(5)	Zn1—O25	2.135(6)
Ge1—O7	1.888(6)	Zn1—O27	2.075(7)
Ge1—O1	1.876(5)	Zn1—O28	2.087(6)
Ge2—O24	1.825(5)	Zn1—O26	2.097(5)
Ge2—O23	1.908(5)	Zn1—N1	2.154(7)
Ge2—O13	1.908(5)	Zn1—N2	2.127(7)
Ge2—O9	1.862(5)	Zn2—O30	2.097(7)
Ge2—O15	1.912(5)	Zn2—O29	2.086(8)
Ge2—O19	1.883(5)	Zn2—N5	2.202(6)
Ge3—O24	1.845(5)	Zn2—N6	2.141(7)
Ge3—O16	1.911(6)	Zn2—N4	2.183(8)
Ge3—O22 ⁱ	1.866(5)	Zn2—N3	2.121(8)
<i>Type of angle</i>	<i>Bond angles, °</i>	<i>Type of angle</i>	<i>Bond angles, °</i>
O23—Ge1—O12	91.8(2)	O22 ⁱ —Ge3—O3 ⁱ	89.8(2)
O22—Ge1—O23	86.7(2)	O20—Ge3—O16	90.6(3)
O22—Ge1—O12	87.2(2)	O20—Ge3—O5 ⁱ	87.8(3)
O22—Ge1—O7	92.5(2)	O20—Ge3—O3 ⁱ	90.4(2)
O22—Ge1—O1	90.7(2)	O3 ⁱ —Ge3—O16	86.7(3)
O8—Ge1—O23	90.1(2)	O3 ⁱ —Ge3—O5 ⁱ	89.4(3)
O8—Ge1—O12	91.9(2)	O25—Zn1—N1	95.0(3)
O8—Ge1—O7	88.4(3)	O27—Zn1—O28	85.2(2)
O8—Ge1—O1	92.4(2)	O27—Zn1—O26	84.7(3)
O7—Ge1—O23	88.0(2)	O27—Zn1—N1	97.4(3)
O1—Ge1—O12	88.0(2)	O27—Zn1—N2	95.4(3)
O1—Ge1—O7	92.2(2)	O28—Zn1—O25	87.3(2)
O24—Ge2—O23	87.1(2)	O28—Zn1—O26	98.4(2)
O24—Ge2—O13	86.9(2)	O28—Zn1—N1	90.3(3)
O24—Ge2—O15	95.1(2)	O26—Zn1—O25	84.2(2)
O24—Ge2—O19	92.7(2)	O26—Zn1—N2	93.2(3)
O23—Ge2—O13	92.5(2)	N2—Zn1—O25	94.5(3)
O23—Ge2—O15	87.1(2)	N2—Zn1—N1	78.1(3)
O9—Ge2—O23	89.7(2)	O30—Zn2—N5	91.7(3)
O9—Ge2—O13	91.4(2)	O30—Zn2—N6	97.7(3)
O9—Ge2—O15	86.6(2)	O30—Zn2—N3	93.5(4)
O9—Ge2—O19	90.6(3)	O29—Zn2—O30	84.7(3)
O19—Ge2—O13	88.6(2)	O29—Zn2—N6	94.6(4)
O19—Ge2—O15	91.9(2)	O29—Zn2—N4	90.8(3)
O24—Ge3—O16	94.3(2)	O29—Zn2—N3	98.4(3)
O24—Ge3—O22 ⁱ	87.3(2)	N6—Zn2—N5	77.8(3)
O24—Ge3—O5 ⁱ	89.6(2)	N6—Zn2—N4	91.4(4)
O24—Ge3—O20	92.5(2)	N4—Zn2—N5	94.0(3)
O22 ⁱ —Ge3—O16	87.6(2)	N3—Zn2—N5	89.9(3)
O22 ⁱ —Ge3—O5 ⁱ	94.0(2)	N3—Zn2—N4	78.5(4)

Geometric characteristics of hydrogen bonds in the structure of 2.

$D-H\cdots A$	Symmetry operations	$H\cdots A, \text{Å}$	$D\cdots A, \text{Å}$	$D-H\cdots A, ^\circ$
O22—H9A \cdots O32	-x+2, -y+1, -z+2	1.90	2.688(5)	161
O23—H10 \cdots O32	x, y+1, z	1.88	2.670(5)	161
O11—H15 \cdots O29	-x+1, -y+1, -z+2	2.00	2.807(7)	160
O26—H26 \cdots O2	-x+1, -y+1, -z+1	1.82	2.601(5)	147
O39—H39A \cdots O14	x, y, z	2.06	2.812(7)	146
O35—H35A \cdots O21	x, y, z	2.44	3.028(8)	127
O35—H35B \cdots O34	x, y+1, z	1.94	2.780(7)	164
O37—H37A \cdots O27	x, y, z	2.00	2.833(10)	160
O37—H37B \cdots O38	x, y, z	2.16	2.886(13)	141
O33—H33A \cdots O30	x, y, z	1.98	2.784(7)	156
O33—H33B \cdots O19	x, y-1, z	1.96	2.800(6)	166
O32—H32A \cdots O33	x, y, z	2.02	2.824(6)	154
O32—H32B \cdots O24	-x+2, -y+1, -z+2	1.91	2.731(5)	157
O27—H27A \cdots O28	x, y, z	1.85	2.715(10)	174
O27—H27B \cdots O25	x, y, z	1.94	2.774(7)	160
O34—H34A \cdots O33	x, y, z	1.88	2.735(7)	169
O34—H34B \cdots O2	x, y-1, z	1.91	2.752(6)	166
O36—H36A \cdots O34	x, y, z	1.84	2.701(8)	152
O36—H36B \cdots O37	x, y, z	2.00	2.777(9)	152
O29—H29A \cdots O15	-x+1, -y+1, -z+2	2.04	2.901(7)	179
O29—H29B \cdots O28	x, y, z	2.08	2.779(8)	138
O38—H38A \cdots O27	-x+1, -y, -z+1	2.08	2.862(11)	150
O30—H30A \cdots O40	-x+1, -y+1, -z+2	2.02	2.798(5)	151
O30—H30B \cdots O10	-x+2, -y+1, -z+2	1.87	2.720(6)	176
O40—H40A \cdots O8	x-1, y, z	2.06	2.914(6)	172
O40—H40B \cdots O20	-x+1, -y+2, -z+2	2.25	3.002(6)	146
O31—H31A \cdots O9	-x+2, -y+1, -z+2	2.15	2.926(6)	150
O31—H31B \cdots O3	x, y-1, z	2.03	2.889(6)	175
O41—H41A \cdots O6	x, y, z	1.99	2.794(6)	158
O41—H41B \cdots O40	x+1, y, z	2.20	2.961(6)	149

Table S5

Geometric characteristics of hydrogen bonds in the structure of 4.

$D-H\cdots A$	Symmetry operations	$H\cdots A, \text{Å}$	$D\cdots A, \text{Å}$	$D-H\cdots A, ^\circ$
O18—H18 \cdots O31	-x+1, -y+1, -z+1	2.17	2.742(18)	126
O23—H23 \cdots O36	-x+1, -y+1, -z+1	1.90	2.643(8)	154
O4—H4 \cdots O3	-x+1, -y, -z+1	2.22	2.826(13)	130
O22—H22 \cdots O36	x, y, z	1.84	2.683(9)	167
O25—H25A \cdots O35	x, y, z	2.07	2.917(10)	147
O27—H27B \cdots O15	x, y, z	1.88	2.744(9)	149
O26—H26A \cdots O17	x, y, z	1.85	2.659(10)	153
O28—H28A \cdots O3	x, y, z	2.08	2.693(12)	121
O28—H28B \cdots O29	x, y, z	2.09	2.73(2)	123
O28—H28B \cdots O30	x, y, z	1.80	2.55(2)	134
O36—H36A \cdots O24	x, y, z	1.89	2.677(9)	151
O36—H36B \cdots O35	x, y, z	1.87	2.667(10)	151
O35—H35A \cdots O32	-x+1, -y+1, -z+1	1.85	2.703(16)	168
O37—H37A \cdots O17	x, y, z	1.95	2.760(11)	157
O33—H33A \cdots O13	x, y, z	2.08	2.851(11)	147
O33—H33B \cdots O5	-x+1, -y+1, -z+1	2.14	2.947(11)	155
O32—H32A \cdots O33	x, y, z	1.90	2.70(2)	152
O32—H32B \cdots O14	x, y, z	2.00	2.743(14)	143
O34—H34A \cdots O14	x, y, z	1.91	2.768(14)	177
O30—H30B \cdots O11	x, y, z	2.17	3.02(2)	168

Table S6

Geometric characteristics of hydrogen bonds in the structure of 5.

$D-H\cdots A$	Symmetry operations	$H\cdots A, \text{Å}$	$D\cdots A, \text{Å}$	$D-H\cdots A, ^\circ$
O23—H23 \cdots O39	-x+1, -y+1, -z+1	1.86	2.660(6)	163
O22—H22 \cdots O39	x, y, z	1.87	2.673(8)	165
O39—H39A \cdots O34	-x+1, -y+1, -z+1	1.88	2.749(9)	171
O39—H39B \cdots O24	x, y, z	1.92	2.668(7)	144
O25—H25A \cdots O14	x+1, y, z	1.79	2.664(7)	162
O25—H25B \cdots O34	-x+2, -y+1, -z+1	1.93	2.814(8)	167
O27—H27A \cdots O36	x, y, z	1.86	2.821(11)	176
O28—H28A \cdots O12	x+1, y, z	1.86	2.825(8)	165
O28—H28B \cdots O16	-x+2, -y+1, -z+1	1.90	2.749(7)	144
O26—H26A \cdots O17	-x+2, -y+1, -z+1	1.73	2.741(8)	173
O26—H26B \cdots O37	x, y, z	1.97	2.737(11)	132
O30—H30A \cdots O32	x, y, z	1.94	2.738(11)	137
O30—H30B \cdots O31	x, y, z	1.73	2.661(11)	156
O35—H35A \cdots O15	x, y, z	2.10	2.947(10)	175
O35—H35B \cdots O7	x, y, z	2.21	2.923(9)	142
O37—H37A \cdots O17	x, y, z	1.94	2.772(8)	161
O37—H37B \cdots O36	-x+2, -y+1, -z+1	2.11	2.981(13)	174
O29—H29A \cdots O14	x, y, z	1.87	2.734(9)	172
O29—H29B \cdots O38	x-1, y, z	1.89	2.752(12)	168
O32—H32A \cdots O5	-x+1, -y+1, -z+1	2.09	2.867(8)	152
O32—H32B \cdots O13	x, y, z	1.92	2.731(9)	158
O34—H34A \cdots O35	x, y, z	2.12	2.956(11)	161
O34—H34B \cdots O33	x, y, z	1.80	2.568(16)	146
O11—H11 \cdots O10	-x+1, -y, -z+1	2.08	2.866(9)	155
O36—H36A \cdots O35	x, y, z	1.98	2.806(12)	157
O31—H31A \cdots O21	x, y, z	1.89	2.753(10)	174
O33—H33A \cdots O32	-x+1, -y+1, -z+1	1.80	2.648(19)	169
O33—H33B \cdots O6	x, y, z	1.84	2.693(13)	169

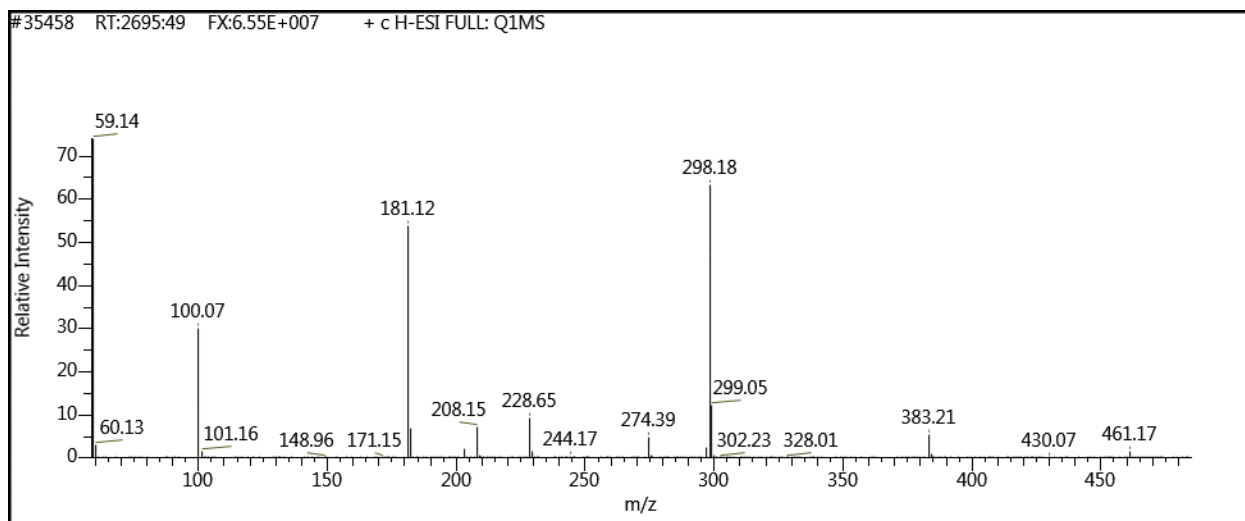


Figure S1. ESI(+)-mass spectrum of the solution of compound 1.

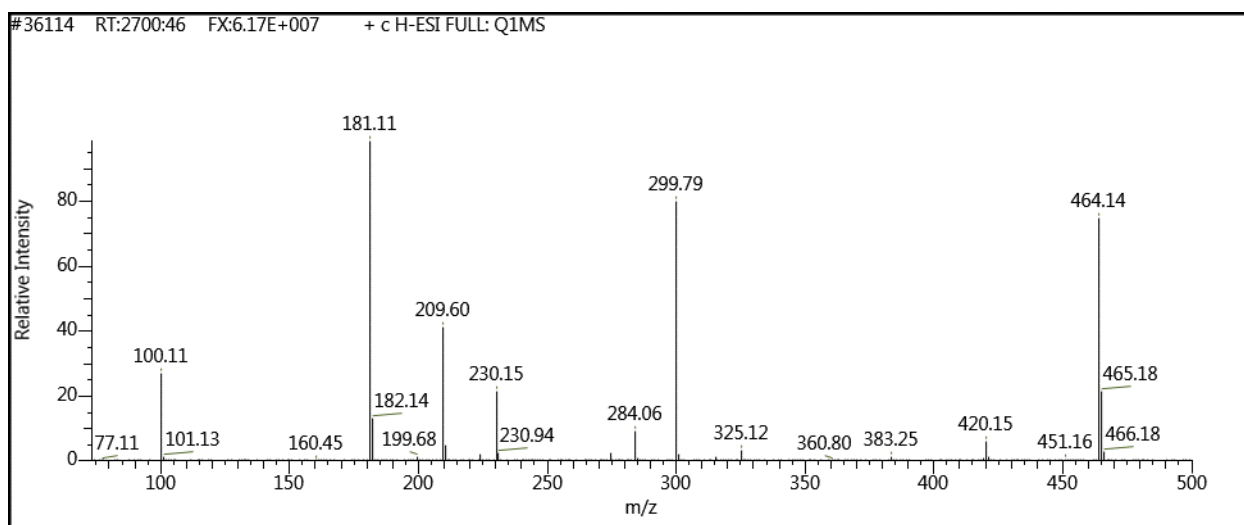


Figure S2. ESI(+)-mass spectrum of the solution of compound 2.

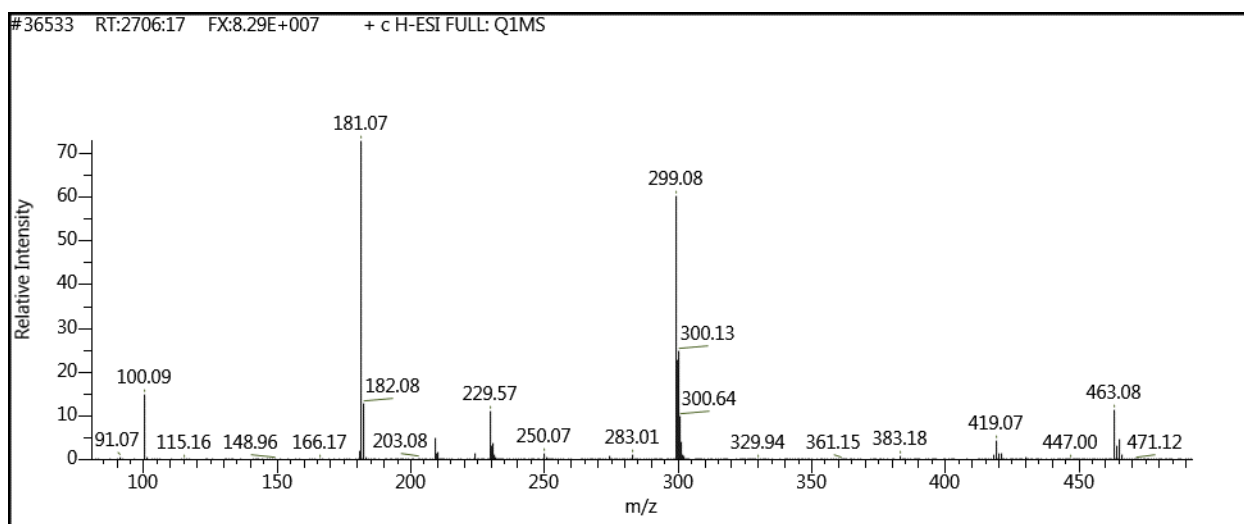


Figure S3. ESI(+)-mass spectrum of the solution of compound 3.

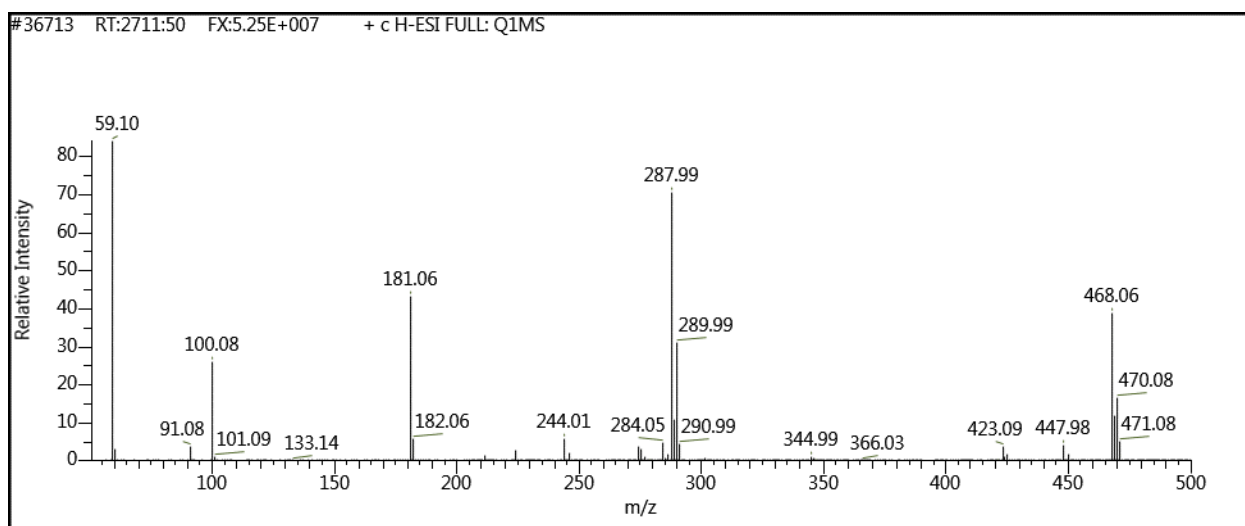


Figure S4. ESI(+)-mass spectrum of the solution of compound 4.

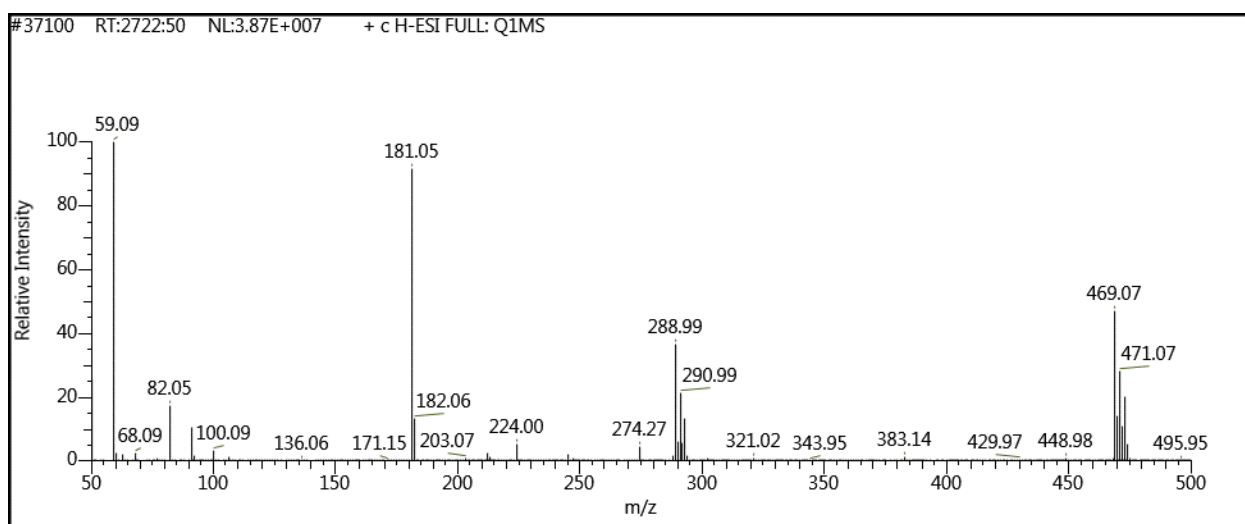


Figure S5. ESI(+)-mass spectrum of the solution of compound 5.

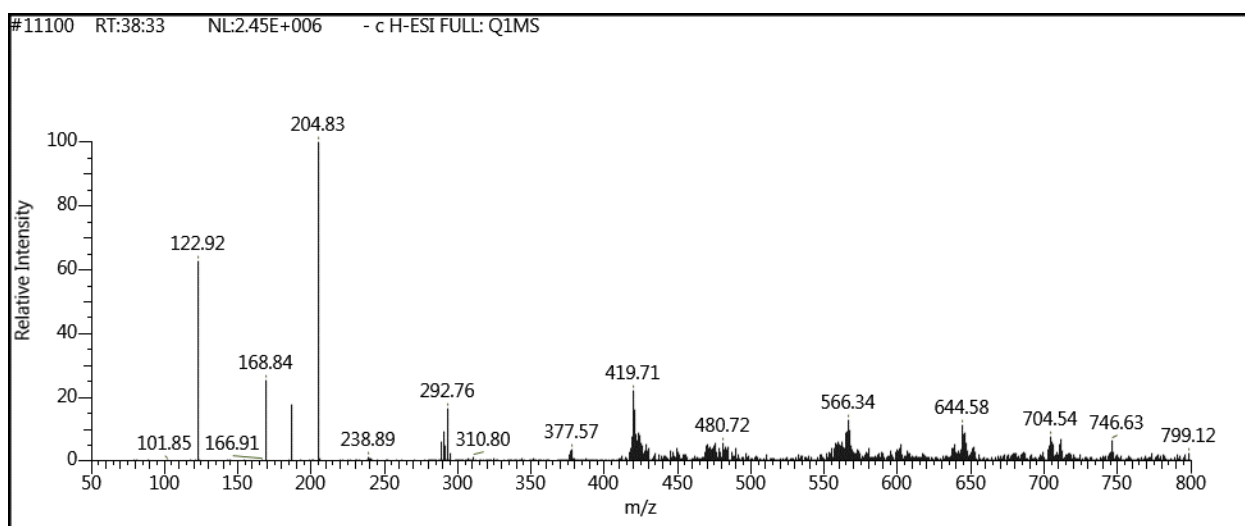
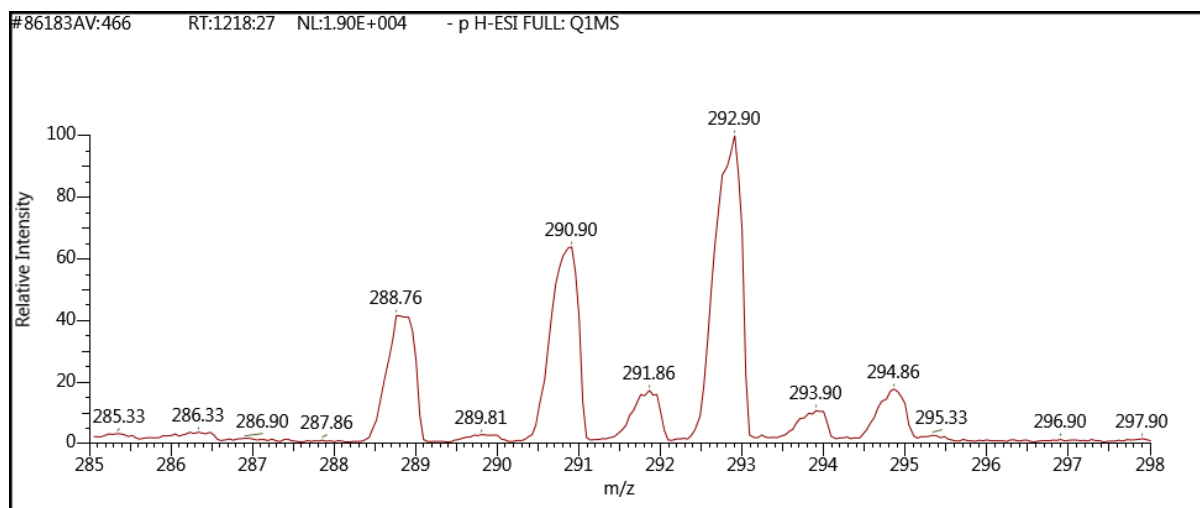
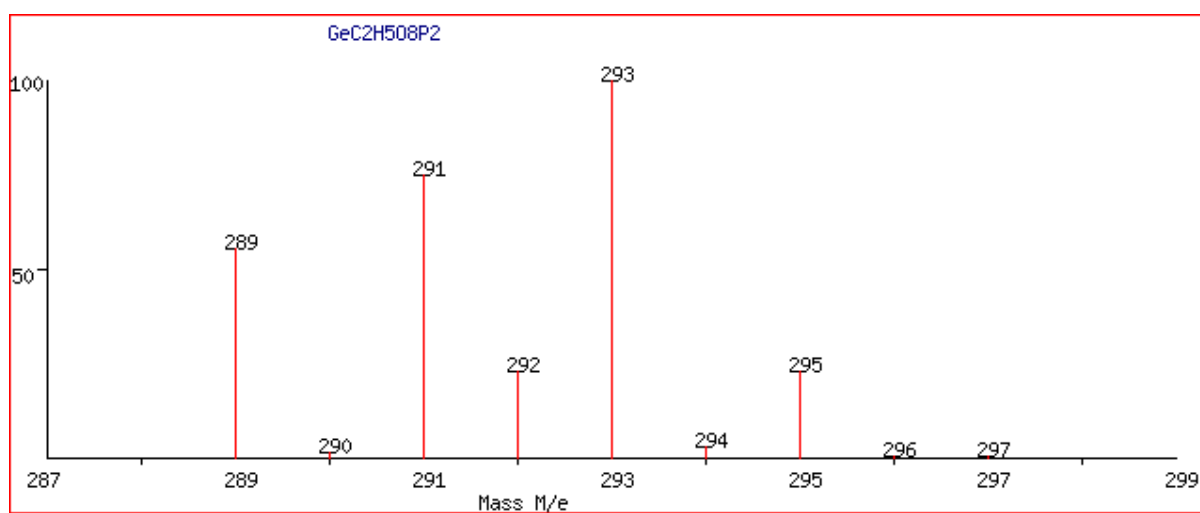


Figure S6. ESI(-)-mass spectrum of the solution of compound 5.



(a)



(b)

Figure S7. Measured (a) and calculated (b) isotope pattern of $[\text{GeC}_2\text{H}_5\text{O}_8\text{P}_2]^-$ species.