

УДК 541.49+546.72

Е.Э. Марцинко, И.И. Сейфуллина, А.Г. Песарогло

**ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА РАЗНОМЕТАЛЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ s-(Na, K, Mg, Ca, Sr)-МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ БИС(ЦИТРАТО)ГЕРМАНАТНОЙ КИСЛОТЫ**

Синтезирован ряд новых разнометалльных комплексов s-(Na, K, Mg, Ca, Sr)-металлов на основе бис(цитрато)германатной кислоты  $H_2[Ge(HCit)_2]$  ( $H_4Cit$  — лимонная кислота). Описаны разработанные методики получения пяти координационных соединений состава  $M_2[Ge(HCit)_2] \cdot 2H_2O$  ( $M = Na(I), K(II)$ ),  $[M(H_2O)_6][Ge(HCit)_2] \cdot H_2O$  ( $M = Mg(III), Ca(IV), Sr(V)$ ). На основании результатов исследования методами элементного, рентгенофазового анализов, термогравиметрии и ИК-спектроскопии предложена схема комплексного аниона в соединениях I–V.

**ВВЕДЕНИЕ.** В настоящее время появилось большое число работ, посвященных синтезу и исследованию свойств различных гетерометаллических координационных соединений. Оказалось, что во многих случаях гетероядерные комплексы по своим функциональным (спектральным, магнитным, биологическим и др.) свойствам превосходят моноядерные [1, 2]. Практический интерес представляют комплексы на основе гидроксокарбоновых кислот, поскольку они находят применение в науке, технике, пищевой и фармацевтической промышленности.

Так, лимонная кислота является непосредственным участником цикла трикарбоновых кислот — процесса, обеспечивающего в живом организме окисление промежуточных продуктов расщепления питательных веществ, и применяется в медицине в составе средств, улучшающих энергетический обмен. С учетом того, что смеси  $GeO_2$  с некоторыми гидроксокарбоновыми кислотами используются как добавки в медицине и косметологии [3], можно предположить, что комплексные соединения  $Ge(IV)$  с теми же кислотами окажутся еще более эффективными. Поэтому исследование разнометалльных комплексов германия на основе лимонной кислоты, установление связи между их строением и физико-химическими характеристиками открывает пути для получения новых соединений с полезными функциональными свойствами.

Выделение в твердом виде и исследование бисцитратогерманатных комплексов с внешнесферными лигандами состава  $(HNic)_2[Ge(HCit)_2] \cdot 3H_2O$ ,  $(HDphg)_2[Ge(HCit)_2] \cdot H_2O$  ( $H_4Cit$  — лимонная кислота,  $Nic$  — никотиновая кислота,  $Dphg$  — дифе-

нилгуанидин) [4–6], подтвердили существование в растворе [7] достаточно устойчивой бисцитратогерманатной кислоты, которой соответствует формула  $H_2[Ge(HCit)_2]$ . Кислотный характер и наличие в  $H_2[Ge(HCit)_2]$  свободных донорных центров, способных к образованию связей с другими металлами, определили возможность использования бисцитратогерманатной кислоты в качестве конструкционного блока для синтеза гетерометаллических комплексов. Так, ранее нами были получены разнометалльные бис(цитрато)германаты бария [8] и 3d-металлов ( $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) [9].

В продолжение этих исследований была сформулирована цель настоящей работы — синтез гетерометаллических комплексов на основе бис(цитрато)германатной кислоты и катионов s-металлов (Na, K, Mg, Ca, Sr), а также определение их строения и свойств.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Для синтеза комплексов использовали поэтапный метод “конструкционных блоков”. На первом этапе навески 1.046 г (0.01 моль)  $GeO_2$  и 4.2 г (0.02 моль) моногидрата лимонной кислоты  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  вносили в 400 мл горячей воды. Смесь нагревали (80–90 °С) при постоянном перемешивании до полного растворения реагентов, а затем полученный прозрачный раствор (рН 1.5–2) упаривали на водяной бане до объема 100 мл (~2 ч) и охлаждали. На втором этапе к 20 мл (0.002 моль) насыщенного раствора бис(цитрато)германатной кислоты (70–80 °С) добавляли при постоянном перемешивании до полного растворения навески по 0.004 моль  $KHCO_3$  и  $NaHCO_3$  (комплексы I и II соответственно) и по 0.002 моль  $MgCO_3$  (III),  $CaCO_3$

© Е.Э. Марцинко, И.И. Сейфуллина, А.Г. Песарогло, 2011

Т а б л и ц а 1

Результаты элементного анализа комплексов I–V

Соединение	Брутто-формула	Найдено, %				Вычислено, %			
		Ge	M	C	H	Ge	M	C	H
I	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>16</sub> GeNa <sub>2</sub>	13.55	8.58	27.00	2.50	13.63	8.64	27.04	2.63
II	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>16</sub> GeK <sub>2</sub>	12.78	13.59	25.00	2.40	12.86	13.82	25.50	2.48
III	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>21</sub> GeMg	12.01	4.01	23.85	4.00	12.09	4.04	23.96	3.99
IV	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>21</sub> GeCa	11.68	6.37	23.03	3.80	11.75	6.49	23.36	3.89
V	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>21</sub> GeSr	10.69	13.10	21.50	3.65	10.93	13.19	21.68	3.61

Т а б л и ц а 2

Результаты исследования термической устойчивости комплексов I–V

Соединение	–nH <sub>2</sub> O			Деструкция, горение		Остаток	
	t <sub>max</sub> * (ДТА), °C	Δm <sub>практ</sub>	Δm <sub>теор</sub>	t <sub>max</sub> (ДТА), °C	Δm <sub>практ</sub> , % (суммарно)	Δm <sub>практ</sub>	Δm <sub>теор</sub>
		%				%	
I	60–140 (105↓)	6.70 n=2	6.76	180–290 (250↑) 290–500 (450↑) 500–780 (720↑) 780–880 (825↑)	62.30	31.00	31.28 Na <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub>
II	60–130 (100↓)	6.25 n=2	6.38	190–290 (260↑) 290–500 (410↑) 540–700 (710↑) 780–870 (820↑)	60.75	33.00	33.18 K <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub>
III	100–180 (160↓)	21.25 n=7	20.98	190–300 (280↑) 300–550 (480↑) 550–780 (630↑) 780–870 (820↑)	55.25	23.50	24.08 MgGeO <sub>3</sub>
IV	80–230 (170↓)	19.90 n=7	20.43	230–330 (280↑) 330–500 (430↑) 500–730 (620↑)	54.00	26.10	26.05 CaGeO <sub>3</sub>
V	90–240 (170↓)	19.00 n=7	18.97	210–330 (280↑) 350–510 (430↑) 510–800 (680↑)	50.00	31.00	31.35 SrGeO <sub>3</sub>

\* ↓ — эндо-, ↑ — экзотермический эффект.

(IV), SrCO<sub>3</sub> (V). Полученные растворы (pH 4–5) оставляли при комнатной температуре.

Для выделения осадков комплексов I, II и IV к их растворам добавляли двукратный избыток 96 %-го этанола (выход продуктов 70–75%). Осадки соединений III и V выпадали из соответствующих растворов через 1–2 сут (выход продуктов 80–85 %). Полученные осадки отделяли на филь-

тре Шотта, промывали водно-спиртовым раствором и эфиром, а затем сушили до постоянной массы при комнатной температуре.

Содержание германия и других металлов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2000 DV (фирма Perkin Elmer), углерода и водорода — с помощью полуавтоматическо-

го C,N,H-анализатора. Гидратный состав устанавливали с привлечением расчетов по термогравиметрической кривой. Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе Q-1500Д (воздушная атмосфера, интервал температур 20—1000 °С, скорость нагрева 10 град/мин), рентгенофазовый анализ (РФА) — на дифрактометре ДРОН-0,5 на медном антикатоде с никелевым фильтром. ИК-спектры поглощения (400—4000 см<sup>-1</sup>) комплексов записывали на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S.

На основании элементного анализа (табл. 1) продуктов синтеза разнометалльных бисцитратных комплексов германия (IV) с ионами *s*- и *d*-элементов установлено, что в зависимости от иона второго металла образуются соединения различного состава: Na (К) : Ge : лиганд = 2:1:2 и Mg (Ca, Sr) : Ge : лиганд = 1:1:2.

По результатам рентгенофазового анализа все комплексы являются кристаллическими, их штрих-рентгенограммы характеризуются собственным набором межплоскостных расстояний, что исключает наличие примеси исходных веществ.

При исследовании термической устойчивости соединений I–V установлено, что их термолит носит сложный, ступенчатый характер (табл. 2). На первой стадии в интервале температур 60—240 °С наблюдается эндотермический эффект. Для комплексов III–V по сравнению с I, II его более широкий температурный интервал и высокая температура начала позволяет заключить, что соединения III–V содержат молекулы не только кристаллизационной, но и координированной воды. Дальнейшее разложение комплексов I–V протекает однотипно: за указанным эндоэффектом наблюдается ряд следующих друг за другом экзоэффектов, происходит окислительная термодеструкция веществ. На основании расчета убыли массы по термогравиметрической кривой и данных РФА установлено, что конечными продуктами термолита при 1000 °С являются метагерманаты соответствующих металлов (табл. 2).

Обнаруженный однотипный характер термолита комплексов I, II и III–V косвенно указывает на образование соединений аналогичного строения. Это нашло подтверждение в том, что набор характеристических частот полос поглощения в ИК-спектрах соединений I, II и III–V соответственно оказался практически одинаковым. Для примера на рис. 1 приведены ИК-спектры комплексов II и III.

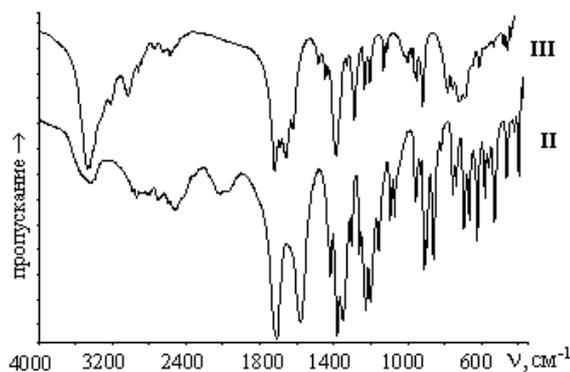


Рис. 1. ИК-спектры комплексов II и III.

Т а б л и ц а 3

Характеристические частоты в ИК-спектрах комплексов I–V

Отнесение, ν, см <sup>-1</sup>	Комплекс				
	I	II	III	IV	V
ν(OH) (H <sub>2</sub> O)	3470	3450	3523	3521	3524
ν(C=O) (своб. COOH)	1708	1709	1705	1707	1706
ν <sub>as</sub> (COO <sup>-</sup> )	1580	1579	1677	1674	1672
ν <sub>s</sub> (COO <sup>-</sup> )			1601	1602	1599
	1420	1421	1421	1418	1420
ν(C–O) (COOH)	1350	1352	1359	1358	1360
	1255	1260	1255	1248	1255
ν(C–O) (OH)	1072	1073	1072	1071	1072
δ(H <sub>2</sub> O)	—	—	1641	1630	1639
ρ(H <sub>2</sub> O) маятниковые	—	—	731	729	730
ω(H <sub>2</sub> O) веерные	—	—	471	470	470
ν(Ge–O)	667	668	665	663	670
	630	628	633	637	634

Отнесение полос поглощения, обнаруженных в рассматриваемых ИК-спектрах (табл. 3), было сделано в соответствии с данными, полученными для бис(цитрато)германатов с экзо-лигандами и другими металлами [4–6, 8, 9], а также с информацией, имеющейся в литературе об аква- и карбоксилатных комплексах различных металлов [10, 11]. В ИК-спектрах соединений I–V присутствуют полосы валентных колебаний молекул воды в области 3450—3520 см<sup>-1</sup> в зависимости от комплекса.

О наличии вакантной группы COOH в молекулах соединений I–V свидетельствуют имеющиеся в их ИК-спектрах частоты ν(C=O) = 1704—1710 и ν(C–O) = 1260—1248 см<sup>-1</sup>. Во всех комплексах

сах отмечено появление характеристических полос двух  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  и двух  $\nu_s(\text{COO}^-)$  в более и менее высокочастотной области (табл. 3), а также  $\nu(\text{C}-\text{O})$  алкоголятного типа в области 1069—1073  $\text{cm}^{-1}$  [13] при отсутствии деформационных колебаний  $\text{C}-\text{OH}$ . Зафиксированные особенности ИК-спектров соединений I–V были интерпретированы следующим образом: в данных комплексах сохраняется не только такая же, как и в бис(цитрато)германатах с органическими катионами, барием и *d*-металлами [4—6, 8, 9], координируемая форма  $\text{HCitr}^{3-}$ , но и сам полиэдр германия  $\text{GeO}_6$  (в связях участвуют кислороды депротонированных двух карбоксильных и одной гидроксильной групп). Это находит подтверждение в появлении полос, характерных для колебаний связей  $\nu(\text{Ge}-\text{O})$  (табл. 3).

Отличием ИК-спектров комплексов III–V является наличие полос деформационных  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ , маятниковых  $\rho(\text{H}_2\text{O})$  и веерных  $\omega(\text{H}_2\text{O})$  колебаний, характерных для гексааквакомплексов двухвалентных металлов [11].

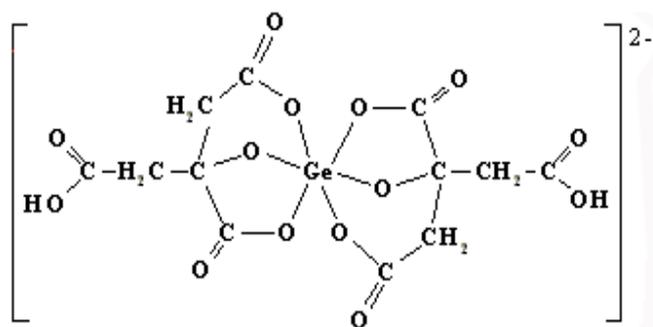


Рис. 2. Схема строения комплексного аниона в соединениях I–V.

На основании совокупности данных, полученных различными методами исследования, для комплексов I–V предложены следующие молекулярные формулы:  $\text{M}_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{K}(\text{I}), \text{Na}(\text{II})$ ),  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mg}(\text{III}), \text{Ca}(\text{IV}), \text{Sr}(\text{V})$ ). С учетом структуры ранее полученных бис(цитрато)германатов [4—6, 8, 9] строение комплексного аниона, одинакового для всех рассмотренных соединений, можно представить схемой, приведенной на рис. 2.

Одесский национальный университет  
им. И.И. Мечникова

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовано ряд нових різнометальних комплексів *s*-(Na, K, Mg, Ca, Sr)-металів на основі бис(цитрато)германатної кислоти  $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]$  ( $\text{H}_4\text{Citr}$  — лимонна кислота). Описано розроблені методи одержання п'яти координаційних сполук складу  $\text{M}_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Na}(\text{I}), \text{K}(\text{II})$ ),  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mg}(\text{III}), \text{Ca}(\text{IV}), \text{Sr}(\text{V})$ ). На підставі результатів дослідження методами елементного, рентгенофазового аналізу, термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії запропоновано схему будови комплексного аніону в сполуках I–V.

**SUMMARY.** The row of new mixed-metal complexes of *s*-(Na, K, Mg, Ca, Sr)-metals on the basis of bis(citrate)germanate acid  $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]$  ( $\text{H}_4\text{Citr}$  — citric acid) was synthesized. Methods of synthesis of 5 coordination compounds of composition  $\text{M}_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Na}(\text{I}), \text{K}(\text{II})$ ),  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Mg}(\text{III}), \text{Ca}(\text{IV}), \text{Sr}(\text{V})$ ) were described. The scheme of complex anion in I–V compounds was proposed on the basis of element, X-ray powder diffraction analysis, thermogravimetry and IR-spectrometry.

1. Пилипенко А.Г., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометальные комплексы и их применение в аналитической химии. -М.: Химия, 1983.
2. Lehn J.M. Supramolecular Chemistry. – Weinheim: VCH, 1995.
3. Лукевиц Э.Я., Гар Т.К., Игнатович Л.М., Митронов В.Ф. Биологическая активность соединений германия. -Рига: Зинатие, 1990.
4. Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г., Марцино Е.Э. и др. // Журн. неорган. химии. -2006. -**51**, № 12. -С. 2010—2017.
5. Сейфуллина И.И., Песарогло Л.Г., Миначева Л.Х. и др. // Там же. -2007. -**52**, № 4. -С. 550—555.
6. Сейфуллина И.И., Марцино Е.Э., Миначева Л.Х. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -**75**, № 1. -С. 3—8.
7. Сейфуллина И.И., Белоусова Е.М., Пожарицкий А.Ф., Бобровская М.М. // Журн. неорган. химии. -1973. -**18**, № 10. -С. 2766—2771.
8. Песарогло А.Г., Марцино Е. Э., Миначева Л. Х. и др. // Там же. -2010. -**55**, № 9. -С. 1449—1455.
9. Марцино Е. Э., Миначева Л. Х., Песарогло А.Г. и др. // Там же. -2011. -**56**, № 8.
10. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
11. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. -М.: Наука, 1977.

Поступила 17.05.2011