

УДК 541.49+546.814

Е.Э.Марцинко

## СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОНИЕВЫХ БИС(КСИЛАРАТО)ГЕРМАНАТОВ

Разработаны методики синтеза и получены в твердом виде ониевые бис(ксиларато)германаты с рядом органических молекул экзо-лигандов (L): никотиновой кислотой (Nic), амидом никотиновой кислоты (Nad), N,N-дифенилгуанидином (Dphg), 2-оксо-1-пирролидинилацетамидом (пирацетам, Pam), диантипирилметаном (Dam). Комплексы охарактеризованы методами элементного и рентгенофазового анализов, термогравиметрии, ИК-спектроскопии. Предложены молекулярные формулы синтезированных соединений  $(HL)_2[Ge(H_2Xylar)_2] \cdot nH_2O$  ( $H_5Xylar$  — ксиларовая кислота) и схема строения бис(ксиларато)германатного аниона.

**Ключевые слова:** диоксид германия, ксиларовая кислота, ониевые соединения, комплексный анион.

**ВВЕДЕНИЕ.** Синтез и изучение ониевых соединений с комплексными металлсодержащими анионами и органическими катионами (протонированными внешнесферными либо экзо-лигандами) представляет собой интересную область исследований, поскольку почти все ониевые соединения обладают физиологической активностью, такие структуры входят в состав некоторых лекарственных средств, многих природных и биологически важных соединений, таких как бетаины, холин, ацетилхолин [1].

Так, при взаимодействии комплексных оксиэтилидендифосфонато- и бис(цитрато)- и тартратогерманатных кислот с некоторыми, в большинстве своем биологически активными, органическими молекулами были получены ониевые соединения, строение которых определено совокупностью физико-химических методов, включая рентгеноструктурный анализ [2–5]. На примере бис(цитрато)германатов с никотиновой кислотой и дифенилгуанидином установлено, что замена экзо-лиганда не приводит к изменению комплексного аниона.

В результате проведенных ранее [6, 7] исследований комплексообразования диоксида германия с ксиларовой (триоксиглутаровой) кислотой  $H_5Xylar$  в воде методом спектрофотометрии с применением конкурирующего лиганда (салицилфлуорона) доказано существование в растворе координационных соединений кислотного характера различных составов в зависимости от исходной концентрации лиганда. Позднее, с участием автора, из систем  $GeO_2(GeCl_4)$  — соль *s*- либо *d*-металла — ксиларовая кислота

удалось выделить в твердую фазу и установить структуру ряда гетерометаллических комплексов [8–10].

Цель настоящей работы — разработать методики синтеза ониевых координационных соединений из систем  $GeO_2$  — ксиларовая кислота — органический экзо-лиганд и всесторонне охарактеризовать их.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** В качестве исходных веществ для синтеза комплексов использованы реактивы фирм Aldrich и Merck (99–99.5 %):  $GeO_2$ , ксиларовая кислота ( $H_4Xylar$ ), никотиновая кислота (Nic,  $C_6H_5O_2N$ ), амид никотиновой кислоты (Nad,  $C_6H_6ON_2$ ), N,N-дифенилгуанидин (Dphg,  $C_{13}H_{13}N_3$ ), 2-оксо-1-пирролидинилацетамид (пирацетам, Pam,  $C_6H_{10}O_2N_2$ ), диантипирилметан (Dam,  $C_{23}H_{24}O_2N_4$ ).

Исходя из литературных данных [6], в водном растворе в области концентраций ксиларовой кислоты  $1 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-1}$  моль/л с германием (IV) образуется комплексная кислота состава Ge : лиганд = 1:2. Поэтому при синтезе ониевых бис(ксиларато)германатов на первом этапе навески 2.092 г (0.02 моль)  $GeO_2$  и 7.2 г (0.04 моль) ксиларовой кислоты вносили в 500 мл горячей воды, полученный прозрачный раствор (рН 1.5–2) упаривали на водяной бане до объема 100–мл (~4.5 ч). Затем в раствор (60–70 °С) вводили при постоянном перемешивании навеску одного из указанных органических веществ (L) в мольных соотношениях Ge : L = 1:2, 1:3, 1:4. Из растворов с мольным соотношением Ge : ксиларат : L = 1:2:2 (L = Nic (I), Nad (II), Dphg (III),

Т а б л и ц а 1

## Брутто-формулы и элементный анализ комплексов I–V

Брутто-формулы	Найдено, %				Вычислено, %				Цвет
	Ge	C	N	H	Ge	C	N	H	
C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>22</sub> N <sub>2</sub> Ge (I)	9.70	35.30	3.65	3.99	9.72	35.36	3.75	4.02	Белый
C <sub>22</sub> H <sub>30</sub> O <sub>19</sub> N <sub>4</sub> Ge (II)	9.93	36.25	7.69	4.07	9.99	36.33	7.70	4.13	”
C <sub>36</sub> H <sub>46</sub> O <sub>18</sub> N <sub>6</sub> Ge (III)	8.02	46.80	7.82	9.01	7.87	46.82	9.10	4.99	”
C <sub>22</sub> H <sub>38</sub> O <sub>21</sub> N <sub>4</sub> Ge (IV)	9.38	34.30	7.29	4.90	9.47	34.44	7.30	4.96	”
C <sub>56</sub> H <sub>66</sub> O <sub>21</sub> N <sub>8</sub> Ge (V)	5.64	53.27	8.83	5.20	5.77	53.35	8.89	5.24	Желтый

Pam (IV), Dam (V) в течение суток выпадали осадки комплексов I, II, III и V, а IV выделен при добавлении 100 мл этанола. Выход соединений I–V — 70–80 % от теоретического.

Элементный анализ выполнен на полуавтоматическом C,N,H-анализаторе [11], содержание германия определено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Perkin Elmer Optima 2000 DV.

ИК-спектры поглощения (400–4000 см<sup>-1</sup>) комплексов в виде таблеток с KBr записаны на спектрофотометре Frontier фирмы Perkin Elmer.

Термоаналитические кривые (ДТА, ДТГ, ТГ) получены на дериватографе Q-1500 Д системы Паулик–Паулик–Эрдей. Скорость нагревания образцов — 10 град/мин, навеска образца — 150 мг, эталон — прокаленный оксид алюминия, платиновый тигель, атмосфера статическая воздушная, интервал температур 20–1000 °С.

Дифрактограммы соединений (рентгенофазовый анализ) записывали на дифрактометре типа Дрон с CuK<sub>α</sub>-излучением и Ni-фильтром.

По результатам элементного анализа (табл. 1) реализуется соотношение Ge : ксиларат : L = 1:2:2. Согласно данным рентгенофазового анализа комплексы I–IV оказались рентгеноаморфными, а V — кристаллическое соединение, с индивидуальным набором межплоскостных расстояний, без примеси исходных веществ (табл. 2).

В результате термогравиметрического анализа соединений I–V установлено, что их термоллиз сопровождается элиминацией в газовую фазу кристаллизационных молекул воды, экзо-лигандов, декарбоксилированием (в зависимости от экзо-лиганда меняется последовательность этих процессов и их температурный интервал), окислительной термодеструкцией и образовани-

Т а б л и ц а 2

## Межплоскостные расстояния и интенсивности комплекса V

<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub> , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub> , %
18.300	72	7.000	39	4.125	26
14.500	54	5.890	58	3.980	45
12.200	15	5.520	22	3.856	34
8.820	100	4.307	49	3.391	21

ем в качестве конечного продукта диоксида германия (табл. 3).

Одинаковый характер процессов, сопровождающих термическое разложение, свидетельствует об однотипном строении комплексов I–V. Некоторые, отмеченные выше, различия в термической устойчивости указывают на особенности кристаллической решетки реализующихся супрамолекулярных ансамблей. Структура последних меняется в зависимости от природы экзо-лиганда, его склонности к протонированию и образованию системы водородных связей.

Массив значений основных частот нормальных колебаний атомных группировок (ОН, СООН), полученный для ониевого соединения германия (IV) [2–5], а также литературные данные [12–14] позволили провести качественный анализ ИК-спектров синтезированных комплексов.

В ИК-спектрах соединений I–V отсутствует высокочастотная полоса валентных колебаний спиртовой гидроксогруппы в области 3590–3650 см<sup>-1</sup>, при этом присутствует ν(C–O), характерная для алкоколятов (табл. 4) [12]. С учетом того, что в молекуле ксиларовой кислоты имеются три гидроксогруппы, сделан вывод, что все они де-

Т а б л и ц а 3

Результаты исследования термической устойчивости комплексов I—V

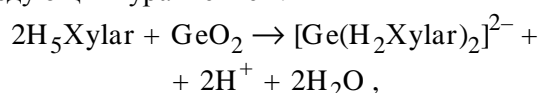
Комп- лекс	Характер и температурные интервалы протекающих процессов									
	-nH <sub>2</sub> O			-(xL + mCO <sub>2</sub> )			Термодеструкция		GeO <sub>2</sub> (остаток)	
	t <sub>max</sub> , °C (ДТА)	Δm, % (ТГ)	Δm, % (Р*)	t <sub>max</sub> , °C (ДТА)	Δm, % (ТГ)	Δm, % (Р)	t <sub>max</sub> , °C (ДТА)	Δm, % (ТГ)	m, % (ТГ)	m, % (Р)
I	50–190, 100↓	9.38, n=4	9.64	200–320, 260↓	56.44	56.52	320–600, 540↑	18.94	13.99	14.00
					x=2, m=4		750–950, 850↑	1.25	”	”
II	60–180, 100↓	7.5, n=3	7.43	190–360, 280↓	58.10	57.54	360–620, 540↑	11.50	14.77	14.39
					x=2, m=4		710–870, 850↑	8.13	”	”
III	50–180, 100↓	8.13, n=4	7.80	190–380, 240↓	45.70, x=2	45.77	780–870, 850↑	15.80	11.37	11.34
				380–650, 600↑	19.00, m=4	19.07			”	”
IV	60–138, 100↓	7.03, n=3	7.04	140–280, 210↓	11.31, m=2	11.48	430–1000, 960↑	19.80	13.39	13.56
				280–430, 340↑	48.47	48.53			”	”
					x=2, m=2					
V	70–150, 100↓	4.29, n=3	4.17	160–240, 230↓	6.99, m=2	6.98	460–690, 600↑	12.50	8.54	8.30
				240–400, 330↑	61.45, x=2	61.68	710–900, 870↑	6.23	”	”

\* Р — рассчитанное значение.

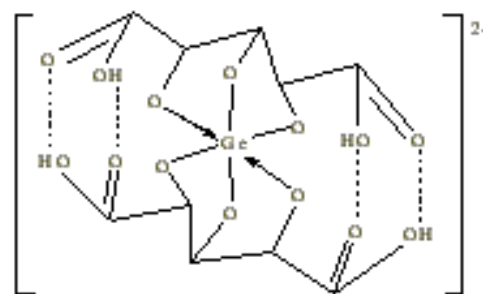
протонированы и связаны с Ge(IV). Это нашло подтверждение в появлении полос валентных колебаний ν(Ge–O): 669, 676, 695, 682, 696 см<sup>-1</sup> для I–V соответственно [13].

Известно, что карбоновые кислоты даже в газовой фазе благодаря сильным водородным связям существуют в виде димеров, для которых, в отличие от мономеров, характерна более низкочастотная полоса ν(C=O) ~ 1700 см<sup>-1</sup>, а также ряд полос в области 3000–2500 см<sup>-1</sup> ν(OH) и 1420, 1300–1200 см<sup>-1</sup>, обусловленных взаимодействием δ(OH) и ν(C–O) димеров [14]. Из табл. 4 видно, что в ИК-спектрах соединений I–V присутствует набор полос, характерных для COOH димеризованных молекул. В отличие от II–V в комплексе с никотиновой кислотой (I) наблюдается также и полоса ν(C=O) = 1734 см<sup>-1</sup> свободной COOH-группы Nic.

Исходя из вышеизложенного, реакция комплексообразования может быть представлена следующим уравнением:



а комплексному аниону соответствует следующая схема строения:



Выделяющиеся в процессе образования комплексов протоны связываются с внешнесферными лигандами. В соединениях I, II протонируется атом азота гетероцикла Nic и Nad, на что указывает повышение частоты валентных колебаний ν(CN) кольца в ИК-спектрах комплексов I, II и сохранение в II полосы δ(NH<sub>2</sub>) = 1640 см<sup>-1</sup> амидной группы. В ИК-спектре комплекса III по сравнению со спектром Dphg присутствует полоса деформационных колебаний δ(NH<sub>2</sub><sup>+</sup>) = 1577 см<sup>-1</sup>, свидетельствующая о протонировании одной из групп NH экзо-лиганда. В спектре IV об-

Т а б л и ц а 4

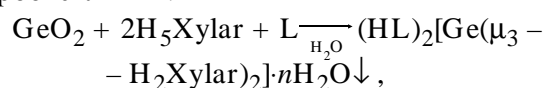
## Результаты анализа ИК-спектров комплексов I–V

Комп-лекс	Полоса, см <sup>-1</sup>	Примечание
Группа $\geq\text{C}-\text{OH}$		
I–V	—	Отсутствует узкая интенсивная полоса несвязанной OH-группы
I	1066	Полоса $\nu(\text{C}-\text{O})$ , характерная для алкоголятов
II	1067	
III	1074	
IV	1068	
V	1076	
Группа $-\text{COOH}$		
I	2875–2525	Группа небольших полос, наиболее высокочастотная, вызвана $\nu(\text{OH})$ , остальные — составные частоты; характерна для димеров
II	3073–2687	
III	3000–2800	
IV	3041–2900	
V	3060–2800	
I	1676	Сильная полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ , характерная для димеров
II	1670	
III	1660	
IV	1666	
V	1678	
I	1375; 1273	Обе обязаны взаимодействию между плоскими деформационными O–H- и валентными C–O-колебаниями димеров
II	1400; 1326	
III	1430; 1331	
IV	1402; 1333	
V	1400; 1310	
I	944	Широкая полоса, средней интенсивности. Неплоскостные деформационные колебания O–H-димера
II	944	
III	940	
IV	947	
V	929	

наружена полоса при  $1695\text{ см}^{-1}$ , характеризующая валентные колебания карбонильной группы пирролидинового кольца, что с большой долей вероятности можно расценить как результат протонирования кислорода этой группы. В комплексе V в качестве органического катиона выступает протонированный диантипирилметан, образующийся в кислых средах и являющийся однозарядным гидрофобным катионным противоионом, его протонирование проходит

по кислороду карбонильных групп [15].

Таким образом, в синтезированных ониевых соединениях бис(ксиларато)германатный анион содержит дважды протонированную форму лиганда  $\text{H}_2\text{Xylar}^{3-}$  с димеризованными  $\text{COOH}$ -группами, в нем октаэдрический полиэдр германия реализуется только за счет связей с кислородами депротонированных гидроксогрупп без участия карбоксильных:



где L=Nic, Nad, Dphg, Pam, Dam.

**РЕЗЮМЕ.** Розроблено методики синтезу та отримано в твердому стані онієві бис(ксиларато)германати з низкою органічних молекул екзо-лігандів (L): нікотиновою кислотою (Nic), амідом нікотинової кислоти (Nad), N,N-дифенілгуанідином (Dphg), 2-оксо-1-піролідинілацетамідом (пірацетам, Pam), діантипірилметаном (Dam). Комплекси охарактеризовано методами елементного та рентгенофазового аналізу, термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії. Запропоновано молекулярні формули синтезованих сполук  $(\text{HL})_2[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Xylar})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_5\text{Xylar}$  — ксиларова кислота) і схема будови бис(ксиларато)германатного аніона.

**Ключові слова:** діоксид германію, ксиларова кислота, онієві сполуки, комплексний аніон.

**SUMMARY.** The optimal conditions for the isolation onium bis(xylarato)germanates with organic exo-ligands (L — nicotinic acid, nicotinamide, diphenylguanidine, 2-oxo-1-pyrrolidinylacetamide, diantipyryl methane) have been determined and synthesized for the first time. The resulting coordination compounds were characterized by methods of elementary and X-Ray powder diffraction analysis, thermogravimetry, IR-spectroscopy. The molecular formulas synthesized compounds  $(\text{HL})_2[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Xylar})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_5\text{Xylar}$  — xylaric acid) and scheme of bis(xylarato)germanates anion structure have been proposed.

**Keywords:** germanium dioxide, xylaric acid, onium compounds, complex anion.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Горленко В.А., Кузнецова Л.В., Яныкина Е.А. Органическая химия. Ч. III, IV. -М: Прометей, 2012.
2. Сейфуллина И.И., Марцино Е.Э., Александров Г.Г. и др. // Журн. неорганической химии. -2004. -49, № 6. -С. 928—937.
3. Сейфуллина И. И., Песарогло А. Г., Миначева Л. Х.

- и др. // Там же. -2006. -**51**, № 12. -С. 2010—2017.
4. Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г., Марцинко Е.Э. и др. // Там же. -2007. -**52**, № 4. -С. 550—555.
5. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Миначева Л.Х. и др. // Там же. -2008. -**53**, № 11. -С. 1814—1822.
6. Сейфуллина И.И., Белоусова Е.М., Пожарицкий А.Ф. // Журн. общ. химии. -1975. -**45**, № 7. -С. 1311—1314.
7. Белоусова Е.М., Сейфуллина И.И., Пожарицкий А.Ф., Бобровская М.М. // Журн. неорганической химии. -1975. -**20**, №12. -С. 3256—3260.
8. Марцинко Е.Э., Песарогло А.Г., Миначева Л.Х. и др. // Там же. -2011. -**56**, № 2. -С. 228—234.
9. Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И. и др. // Там же. -2012. -**57**, № 3. -С. 393—400.
10. Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И. и др. // Там же. -2013. -**58**, № 2. -С. 187—194.
11. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. -М.: Химия, 1975.
12. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. -М.: Наука, 1977.
13. Гар Т.К., Минаев Н.А., Миронов В.Ф. и др. Инфракрасные спектры поглощения соединений германия. -М.: Наука, 1977.
14. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул: Пер. с англ. -М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
15. Юнусходжаев А.Н., Харитонов Ю.Я., Дусматов А.Ф. // Журн. неорганической химии. -1989. -**34**, № 5. -С. 1236—1240.

Одесский национальный университет  
им. И.И.Мечникова

Поступила 22.04.2015