

УДК 541.49+546.814

Е. А. Чебаненко, Е. Э. Марцинко, И. И. Сейфуллина, Э. В. АфанасенкоОдесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина**ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ БИС(ГАЛАКТОРАТО)ГЕРМАНАТЫ
КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II), МЕДИ(II): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА**

Впервые синтезированы и охарактеризованы методами элементного анализа, термogrавиметрии, ИК спектроскопии гетерометаллические бис(галактарато)германаты кобальта(II), никеля(II), меди(II). По результатам исследования физическими и химическими методами установлено, что внутренняя сфера полученных соединений представляет собой гетерометаллический $\text{Ge}^{4+}\text{-M}^{2+}$ комплексный анион, заряд которого нейтрализуется гексааквакатионом 3d-металла $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu\text{-HGala})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (HGala^- – анион галактаровой кислоты, M – Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}). Предложена схема их строения.

Ключевые слова: германий, кобальт, никель, медь, галактаровая кислота, координационные соединения.

Галактаровая кислота является продуктом окисления галактозы и представляет собой двухосновную гидроксикислоту. Она обладает рядом полезных свойств [1], способна защищать кожу от окисления и используется в косметологии. Например, запатентована лекарственная композиция с галактаровой кислотой, составляющая гелей, лосьонов и кремов для лечения кожных заболеваний [2]. Благодаря наличию в молекуле четырёх гидроксильных и двух карбоксильных групп является эффективным хелатирующим агентом, в качестве которого она применяется в аналитической химии [3].

Комплексообразование галактаровой кислоты с Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} сопровождается хелатированием, в которое вовлекаются кислороды карбоксильной и α -гидроксильной групп, а с Cd^{2+} и Pb^{2+} – карбоксильной и двух гидроксильной [4, 5]. В изученных координационных соединениях с алюминием $\text{M}_6[\text{Al}_6(\text{H}_2\text{Gala})_4(\text{OH})_8]\cdot 21\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Na}$, K) [6] образуется циклический гексамерный анион, в котором октаэдрический координационный полиэдр AlO_6 образован O-атомами двух карбоксильных и двух гидроксильных групп лиганда, а также мостиковыми OH-группами.

Ранее нами были выделены разнометалльные комплексы германия(IV) с галактаровой кислотой $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}_2(\mu\text{-HGala})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Mg}$, Ca , Ba) и ониевые соединения $(\text{HL})_2[\text{Ge}_2(\mu\text{-HGala})_2]$ (L = изониазид и никотинамид) [7]. Цель настоящей работы – разработка методик синтеза, выделение и определение строения галактаратогерманатов некоторых 3d-металлов (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных веществ для синтеза координационных соединений использованы следующие реактивы (содержание основного вещества 99% – 99.5%): диоксид германия (GeO_2), галактаровая кислота (H_6Gala), ацетаты кобальта, никеля, меди ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Гетерометаллические галактаратогерманаты Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} были синтезированы постадийно. На первой стадии в раствор ($90\text{ }^\circ\text{C}$), содержащий 1.26 г (6 ммоль) H_6Gala в 60 мл NH_4OH ($\text{pH} = 6$) вводили 0.25 мл (2 ммоль) GeCl_4 , нагревали в течение нескольких минут и охлаждали до комнатной температуры. На второй стадии к 20 мл полученного раствора добавляли навески ацетатов: $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III) в мольном соотношении $\text{Ge} : \text{H}_6\text{Gala} : \text{M} = 1:2:3$. Из полученных растворов спустя два дня выпадали мелкокристаллические осадки розового (I), зеленого (II) и голубого (III) цветов. Выход продуктов составил 60-65%.

Содержание германия и других металлов при совместном присутствии определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Perkin Elmer «Optima 2000 DV», углерода и водорода – с помощью полуавтоматического C, N, H-анализатора:

I – $\text{C}_8\text{H}_{40}\text{O}_{31}\text{GeCo}_3$ вычислено/найдено %: Ge-7.85/7.99, Co-19.03/18.89, C-15.48/15.55, H-4.30/4.21;

II – $\text{C}_8\text{H}_{40}\text{O}_{31}\text{GeNi}_3$ вычислено/найдено %: Ge-7.85/7.81, Ni-19.03/19.16, C-15.48/15.30, H-4.30/4.48;

III – $\text{C}_8\text{H}_{40}\text{O}_{31}\text{GeCu}_3$ вычислено/найдено %: Ge-7.72/7.90, Cu-20.32/20.15, C-15.24/15.38, H-4.23/4.03.

Термоаналитические кривые (ДТА, ДТГ, ТГ) получены на дериватографе Q-1500 Д системы Паулик-Паулик-Эрдей. Скорость нагревания образцов – 10 град/мин, навеска образца – 60(70) мг, эталон – прокаленный оксид алюминия, платиновый тигель, атмосфера статическая воздушная, интервал температур 20-1000 $^\circ\text{C}$.

Для получения данных ИК-спектроскопии был использован спектрофотометр «Frontier» фирмы Perkin Elmer.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании данных элементного анализа в комплексах I-III реализуется мольное соотношение $\text{Ge} : \text{лиганд} : \text{M} (\text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}) = 1:2:3$.

Обнаружена аналогия ИК-спектров I-III (рис. 1). Сравнительный анализ ИК-спектров галактаровой кислоты и комплексов I-III показал, что для последних характерно появление двух интенсивных полос $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) \sim 1600\text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) \sim 1390\text{ см}^{-1}$, а также полос валентных колебаний связи $\text{M}-\text{O} \sim 530\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о депротонировании карбоксильных групп и связывании их с M^{2+} . Значения частот валентных колебаний карбоксилатных ионов, отсутствие узкой полосы $\nu(\text{OH})$ в области 3600 см^{-1} и появление полосы $\nu(\text{Ge}-\text{O})$ при 685 см^{-1} , подобно обнаруженному в ИК-спектрах бис(ксиларато)германатов d-металлов [8, 9] позволяет заключить, что в I-III реализуется координационный узел германия, сформированный за счет связей с атомами кислорода гидроксигрупп без участия карбоксильных. Это находит подтверждение в отсутствии полос валентных колебаний $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{он}^-}$, характерных для галактаровой кислоты и появлении $\nu(\text{C}-\text{O})$ алколятного типа [10].

Термолиз рассматриваемых комплексов носит однотипный характер. В интервале температур 90-360 $^\circ\text{C}$ наблюдаются три следующих друг за другом эндотермических эффекта, сопровождающихся большой убылью массы: в интервале 80-150 $^\circ\text{C}$ происходит дегидратация (удаление пяти молекул кристаллизацион-

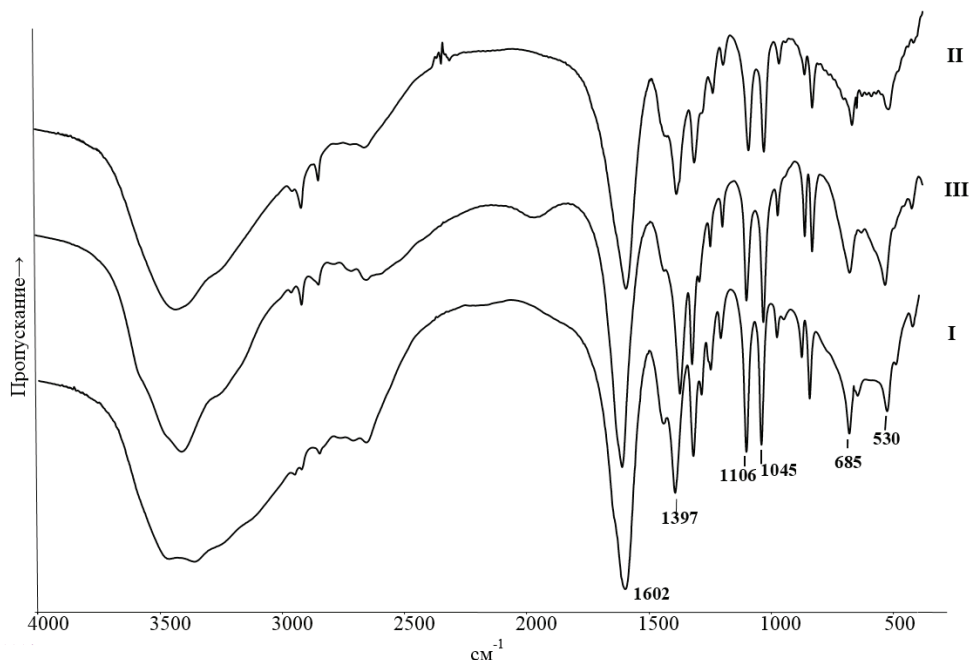
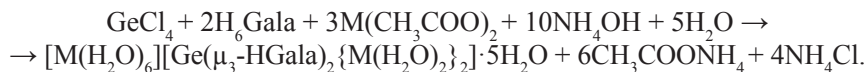


Рис. 1. ИК-спектры соединений I-III.

ной воды), при 150-260°C – деакватация (удаление десяти молекул координированной воды), что коррелирует с результатами ИК-спектроскопии (наличие полосы $\nu(\text{OH})$ в области 3350 cm^{-1}). В интервале 260-360°C происходит элиминация в газовую фазу четырех молекул CO_2 . Дальнейшее нагревание комплексов сопровождается их окислительной деструкцией и образованием в качестве конечного продукта смеси оксидов GeO_2 и CoO (NiO , CuO) (I-III), что согласуется с массой остатков образцов при 1000 °C (табл. 1).

На основании полученных данных предложена молекулярная формула синтезированных комплексов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu\text{-HGala})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+}) и уравнение реакции их образования:

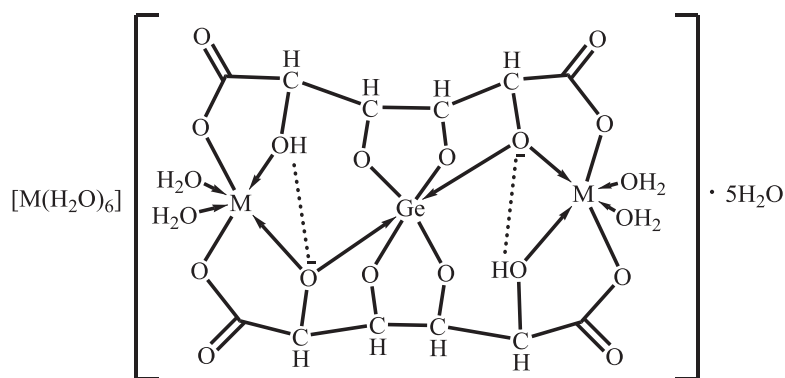


На основании результатов элементного анализа, характерных координационных чисел равных шести для германия и для второго металла, а также одинакового характера термораспада, можно заключить, что в их составе реализуется трехъядерный комплексный анион подобно ранее структурно охарактеризованному в гетерометаллических бис(ксиларато)германатах 3d-металлов [8, 9] с тем отличием, что одна гидроксильная группа кислоты молекулы лиганда в I-III не депротонируется, а участвует в формировании водородной связи (рис. 2).

Таблица 1

Результаты исследования термической устойчивости комплексов I-III

№ к-са	Характер и температурные интервалы процессов протекающих							
	- xH ₂ O		Декарбоксилирование		Окислительная деструкция		Остаток	
	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	m ТГ, %	m Р, %
I	80-150 (95↓) 150-240 (180↓)	9.67 x=5 19.35 x=10	240-360 (260↓)	18.90	360-790 (410↑)	17.18	34.90	35.44 3CoO GeO ₂
II	80-160 (100↓) 160-260 (180↓)	9.71 x=5 19.40 x=10	260-330 (280↓)	19.00	330-790 (450↑)	16.89	35.00	35.44 3NiO GeO ₂
III	80-150 (100↓) 150-230 (180↓)	9.52 x=5 19.00 x=10	230-370 (280↓)	18.60	370-770 (570↑)	16.38	36.50	36.47 3CuO GeO ₂



M = Co, Ni, Cu

Рис. 2. Схема строения бис(галактарато)германатов I-III.

Из приведенной схемы видно, что лиганд в этих случаях выполняет роль мостика и проявляет себя как тритопный, гексадентатный. Указанные комплексы следует рассматривать как разнометалльные, их внутренняя сфера представляет собой гетерометаллический Ge⁴⁺-M²⁺ комплексный анион, заряд которого нейтрализуется гексааквакатионом второго металла (Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Марцинко Е.Э. (2S,3R,4S,5R)-2,3,4,5-тетрагидроксигександиовая (галактаровая) кислота: особенности строения, изомерия, комплексообразующие свойства // Вісник ОНУ. Хімія. – 2015. – Т. 20, № 3. – С. 25-33. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3\(55\).53991](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3(55).53991)
2. Патент RU (11) 2134568 (13) C1, 6 A61K7/00, A61K7/48, A61K33/30 Композиции для лечения кожных нарушений и способы их применения / Юджин Г. Гэнс, Джонах Шакнай. Опубл. 20.08.1999.
3. Mehlretter C.L., Alexander B.H., Rist C.E. Sequestration by Sugar Acids // Ind. Eng. Chem. – 1953. – Vol. 45, N 12. – P. 2782-2784. <http://dx.doi.org/10.1021/ie50528a060>
4. Saladini M., Menabue L., Ferrari E. Sugar complexes with metal²⁺ ions: thermodynamic parameters of associations of Ca²⁺, Mg²⁺ and Zn²⁺ with galactaric acid // Carbohydrate Res. – 2001. – Vol. 336, N 1. – P. 55–61. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215\(01\)00243-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215(01)00243-9)
5. Saladini M., Ferrari E., Menabue L. Co-coordination of transition metal ions by galactaric acid: a potentiometric and spectroscopic study // J. of Inorg. Biochem. – 2002. – Vol. 92, N 2. – P. 121-127. [http://dx.doi.org/10.1016/S0162-0134\(02\)00544-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0162-0134(02)00544-5)
6. Klufers P., Kramer G., Piotrowski H., Senker J. Polyot metal complexes. Galactarato complexes with Aluminium and Copper(II) // Z. Naturforsch. – 2002. – Vol. 57b. – P. 1446-1453.
7. Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Афанасенко Э.В. Синтез и строение разнометалльных и оиевых комплексных соединений германия(IV) с галактаровой кислотой, ионами Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, изониазидом и никотинамидом // Вісник ОНУ. – Хімія. – 2017. – Т. 22, № 1. – С. 30-37.
8. Марцинко Е.Э., Песароголо А.Г., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И., Сергиенко В.С., Чураков А.В. Синтез, свойства, молекулярная и кристаллическая структура дигидрата бис(диаквакупрато-μ₃-тригидроксиглутарато) германата(IV) гексааквамеди(II) [Cu(H₂O)₆][Ge(μ₃-Thgl)₂{Cu(H₂O)₂}]₂·2H₂O // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 2. – С. 228–234.
9. Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И., Чебаненко Е.А., Сергиенко В.С., Чураков А.В. Синтез и характеристика ксиларатогерманатов кобальта(II) и марганца(II). Молекулярная и кристаллическая структура комплексов [M(H₂O)₆][Ge(μ₃-L)₂{M(H₂O)₂}]₂·4H₂O·nCH₃CN (M = Co, n = 0; M = Mn, n = 1) // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 2. – С. 187-194.
10. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – М.: Наука, 1977. – 85с.

Стаття надійшла до редакції 06.02.2017

О. А. Чебаненко, О. Е. Марцинко, І. Й. Сейфулліна, Е. В. Афанасенко

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра загальної хімії та полімерів, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна

ГЕТЕРОЯДЕРНІ БІС(ГАЛАКТОРАТО)ГЕРМАНАТИ КОБАЛЬТУ(II), НІКЕЛЮ(II), КУПРУМУ(II): СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Вперше синтезовано та охарактеризовано методами елементного аналізу, термогравиметрії, ІЧ спектроскопії гетерометалічні бис(галактарато)германати кобальту(II), нікелю(II), купруму(II). За результатами дослідження фізичними та хімічними методами встановлено, що внутрішня сфера одержаних сполук являє собою гетерометалічний Ge⁴⁺-M²⁺ комплексний аніон, заряд якого нейтралізований гексааквакатионом 3d-металу [M(H₂O)₆][Ge(μ-HGala)₂{M(H₂O)₂}]·5H₂O (HGala⁵⁻ – аніон галактарової кислоти, M – Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺). Запропонована їх будови.

Ключові слова: германій, кобальт, нікель, купрум, галактарова кислота, координаційні сполуки.

E. A. Chebanenko, E. E. Martsinko, I. I. Seifullina, E. V. Afanasenko
Odessa Mechnikov National University, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082

GETERONUCLEAR BIS(GALACTARATO)GERMINATES OF COBALT(II), COPPER(II), NICKEL(II): SYNTHESIS, STRUCTURE AND CHEMICOPHYSICAL PROPERTIES

Heterometallic bis(galactarato)germanates of cobalt(II), copper(II) and nickel(II) were synthesized for the first time and characterized with the method of elemental analyses, thermogravimetry and IR-spectroscopy.

The IR-spectrum of the synthesized compounds showed the presence of $\nu_{as}(\text{COO}^-) \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_s(\text{COO}^-) \sim 1390 \text{ cm}^{-1}$ and valence vibrations of the bond M-O $\sim 530 \text{ cm}^{-1}$. All this points on the deprotonation of carboxylic groups. The values of valence vibrations of carboxylate ions, the absence of narrow band $\nu(\text{OH})$ at 3600 cm^{-1} and presence of $\nu(\text{Ge-O})$ at 685 cm^{-1} allows us to conclude, that germanium coordination unit is formed by the bonding with oxygen atoms in hydroxyl groups and without any participation of ones in carboxylic groups. This statement is confirmed by the absence of hydroxyl $\nu(\text{C-O})$ vibrations, which are specific for galactaric acid, and presence of alkoxy $\nu(\text{C-O})$ vibrations. It was found that inner sphere of the synthesized compounds performs to be different-metal $\text{Ge}^{4+}\text{-M}^{2+}$ complex anion, the charge of which is neutralized by the hexa-aqua cation of 3d-metal $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu\text{-HGala})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (HGala⁵⁻ – galactaric acid anion, M – Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺). Their structure and chemical reaction is suggested to be next: $\text{GeCl}_4 + 2\text{H}_6\text{Gala} + 3\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 10\text{NH}_4\text{OH} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu_3\text{-HGala})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{CH}_3\text{COONH}_4 + 4\text{NH}_4\text{Cl}$

Keywords: germanium, cobalt, nickel, cuprum, galactaric acid, coordination compounds.

REFERENCES

1. Martsinko E.E. (2S, 3R, 4S, 5R) -2,3,4,5-tetrahydroxyhexanedioic (galactaric) acid: structural features, isomers, complexing properties. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2015, vol. 20, no 3, pp. 25-33. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3\(55\).53991](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3(55).53991)
2. Yudzhin G. Gens, Dzhonah Shaknay. *Kompozitsii dlya lecheniya kozhnykh narusheniy i sposoby ih primeneniya*. Patent RU no 2134568, 1999.
3. Mehlretter C.L., Alexander B.H., Rist C.E. *Sequestration by Sugar Acids*. Ind. Eng. Chem., 1953, vol. 45, no 12, pp. 2782-2784. <http://dx.doi.org/10.1021/ie50528a060>
4. Saladini M., Menabue L., Ferrari E. *Sugar complexes with metal 2+ ions: thermodynamic parameters of associations of Ca²⁺, Mg²⁺ and Zn²⁺ with galactaric acid*. Carbohydrate Res., 2001, vol. 336, no 1, pp. 55-61. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215\(01\)00243-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215(01)00243-9)
5. Saladini M., Ferrari E., Menabue L. *Co-coordination of transition metal ions by galactaric acid: a potentiometric and spectroscopic study*. J. of Inorg. Biochem., 2002, vol. 92, no 2, pp. 121-127. [http://dx.doi.org/10.1016/S0162-0134\(02\)00544-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0162-0134(02)00544-5)
6. Klufers P., Kramer G., Piotrowski H., Senker J. *Polyot metal complexes. Galactarato complexes with Aluminium and Copper(II)*. Z. Naturforsch., 2002, vol. 57b, pp. 1446-1453.
7. Chebanenko E.A., Martsinko E.E., Seifullina I.I., Afanasenko E.V. *Synthesis and structure of different-metal and onium germanium (IV) coordination compounds with galactaric acid, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ ions, isoniazidum and nicotinamidum*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2017, vol. 22, no 1, pp. 30-37.
8. 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 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Ge}(\mu_3\text{-Thgl})_2\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$* . Rus. J. Inorg. Chem., 2011, vol. 56, no 2, pp. 190-196. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023611020197>

9. 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) Xylaratogermanates: The Molecular and Crystal Structures of the $[M(H_2O)_6][Ge(\mu_3-L)_2\{M(H_2O)_2\}_2] \cdot 4H_2O \cdot nCH_3CN$ Complexes ($M = Co, n = 0; M = Mn, n = 1$)*. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2013, vol. 58, no 2, pp. 152-159. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023613020174>
10. Grigor'ev A.I. *Vvedenie v kolebatel'nuju spektroskopiju neorganicheskikh soedinenij*. Moscow, Nauka, 1977, 85 p. (in Russian)