

УДК 541.49 + 546.289

Т. А. Сывак*, Е. Э. Марцинко*, С. Э. Самбурский, И. И. Сейфуллина****Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров,
ул. Дворянская, 2, г. Одесса**Одесская служба по экспертному обеспечению таможенных органов,
ул. Гайдара, 21а, г. Одесса**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТОГИДРОКСИГЕРМАНАТОВ
s-(Mg, Ca, Ba) И d-(Mn) МЕТАЛЛОВ**

Впервые разработаны методики синтеза и выделены в кристаллическую фазу разнометалльные этилендиаминтетраацетато-гидроксигерманаты s-(Mg, Ca, Ba) и d-(Mn) металлов. Определён их состав, рентгенофазовым анализом подтверждена их индивидуальность. Соединения охарактеризованы методами химического анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии. Определён характер термолита комплексов, получена информация об их однотипном строении и сохранении координационного полиэдра германия таким же как и в исходной этилендиаминтетраацетато-гидрокси-германиевой кислоте.

Ключевые слова: германий, этилендиаминтетраауксусная кислота, разнометалльные комплексы.

Поли(гомо- и гетеро-)ядерные комплексонаты p- и d-металлов находят широкое применение в самых различных областях современной науки, техники, медицины и сельского хозяйства [1]. В первую очередь это относится к комплексам на основе этилендиаминтетраауксусной кислоты (H_4Edta) и ее аналогов, свойства которых изучены наиболее глубоко.

На протяжении ряда лет на кафедре общей химии и полимеров проводились исследования по синтезу комплексонатов германия. Так, были синтезированы и определена структура моноядерных координационных соединений с комплексонами моно-, ди- и триаминного типа: нитрилтриауксусной $[Ge(OH)(Nta)(H_2O)] \cdot 2H_2O$, этилендиаминтетраауксусной $[Ge(OH)(HEdta)] \cdot H_2O$ и диэтилентриаминпентаауксусной $[Ge(OH)(H_2Dtpa)] \cdot H_2O$ кислотами [2–4]. Последние два построены аналогично. Из-за стерических затруднений не все донорные центры лигандов связываются с германием, часть из них остаются вакантными и способны к координации другими металлами. Это определяет возможность использования данных комплексов в качестве исходных для получения гетероядерных соединений, которые особенно перспективны с точки зрения создания новых катализаторов, материалов для электроники и оптики.

Ранее нами на основе моноядерного комплекса $[Ge(OH)(HEdta)]$ как конструкционном блоке были синтезированы впервые гетероядерные комплексонаты германия с кобальтом, никелем и медью. Установлено, что при взаимодействии комплексной этилендиаминтетраацетато-гидроксигерманиевой кислоты с ионами Co^{2+} , Ni^{2+} образуются катион-анионные комплексы с гексааквакомплексом d-металла в качестве катиона, а с Cu^{2+} – гетероядерный комплекс, в котором ион меди соединен с карбоксилатными ионами двух германийсодержащих комплексных анионов и четырьмя молекулами координированной воды [5].

Факт образования разнометалльных комплексов различного типа в ряду одинаковых по природе рассматриваемых d-металлов обусловил интерес к проведению дальнейших исследований в данном направлении.

Таким образом, была сформулирована цель настоящей работы: расширить перечень изучаемых разнометалльных этилендиаминтетраацетатных комплексов германия за счёт s- (Mg, Ca, Ba) и d-(Mn) металлов; проследить влияние второго металла на строение и свойства образующихся координационных соединений.

Материалы и методы исследования

В качестве исходного вещества для синтеза разнометалльных этилендиаминтетраацетатов послужила этилендиаминтетраацетатогидроксигерманиевая кислота $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HEdta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, для которой ранее была разработана методика синтеза и получена полная физико-химическая характеристика, включая структуру [3].

Синтез $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HEdta})] \cdot \text{H}_2\text{O}$: к взвеси H_4Edta (0.01 моль в 600 мл воды) добавляли эквимолярное количество порошка GeO_2 , нагревали до полного растворения реагентов и упаривали до 150 мл. Через сутки из раствора выпадали белые кристаллы комплексной кислоты.

Для получения разнометалльных комплексов германия (IV) с магнием, кальцием, барием и марганцем (II) готовили смеси веществ разного состава:

а) 0.005 моль $[\text{Ge}(\text{OH})\text{HEdta}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и эквимолярного количества $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ либо $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$;

б) 0.005 моль $[\text{Ge}(\text{OH})\text{HEdta}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 0.0025 моль соответствующих ацетатов.

Указанные смеси помещали в воду (100 мл) и перемешивали при комнатной температуре до полного растворения реагентов. По варианту а) комплексы из раствора выделяли добавлением 50 мл 96%-го этилового спирта. Осадки отделяли на фильтре Шотта, промывали 30%-ным этанолом и сушили при комнатной температуре. По варианту б) были получены неоднородные осадки, содержащие примесь исходной комплексной кислоты.

Образцы для исследования физико-химическими методами получены измельчением осадков, выдержанных при комнатной температуре до постоянной массы.

Содержание германия, магния, кальция, бария и марганца определено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе фирмы "Perkin Elmer" "Optima 2000 DV". Анализ на углерод, водород и азот выполнен на полуавтоматическом C, N, H –анализаторе.

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН – 0,5 на медном антикатоде с никелевым фильтром. Межплоскостные расстояния определяли по таблицам [6].

Термогравиметрические кривые (DTA, DTG, TG) были записаны на дериватографе Q-1500Д в атмосфере воздуха. Нагревание образцов (масса ~150 мг) вели со скоростью 5 град/мин в интервале температур 20-1000°C. Эталонном служил прокаленный оксид алюминия.

ИК-спектры поглощения (400–4000 cm^{-1}) образцов исходных комплексной кислоты и разнометалльных комплексов, прессованных с KBr, были записаны на спектрометре Spесrоrd IR-75.

Результаты и их обсуждение

Для выделенных в твердом виде разнометалльных комплексов в соответствии с данными элементного анализа (табл. 1) установлено, что независимо от исходного мольного соотношения компонентов (M (Mg, Ca, Ba, Mn) : [Ge(OH)(HEdta)]·H₂O = 1:1), во всех случаях образуются соединения состава M : Ge : N = 1 : 2 : 4, в молекулы которых входят два комплексных германийсодержащих аниона. Гидратный состав всех синтезированных соединений определен с привлечением расчетов по термогравиметрическим кривым. В итоге предложены следующие формулы комплексов: Mg[Ge(OH)(Edta)]₂·6H₂O (I), Ca[Ge(OH)(Edta)]₂·6H₂O (II), Ba[Ge(OH)(Edta)]₂·7H₂O (III), Mn[Ge(OH)(Edta)]₂·7H₂O (IV).

Таблица 1

Результаты химического анализа комплексов I-IV

№	Брутто-формула	Содержание (найденно/вычислено), %						M, г/моль
		M	Ge	H	N	C	H ₂ O	
I	C ₂₀ H ₂₆ O ₁₈ N ₄ Ge ₂ Mg·6H ₂ O	2.64/ 2.7	16.25/ 16.37	4.25/ 4.28	6.40/ 6.31	26.9/ 27.05	12.24/ 12.17	887.2
II	C ₂₀ H ₂₆ O ₁₈ N ₄ Ge ₂ Ca·6H ₂ O	4.37/ 4.43	16.25/ 16.08	4.20/ 4.21	6.29/ 6.2	26.49/ 26.57	11.86/ 11.96	903.2
III	C ₂₀ H ₂₆ O ₁₈ N ₄ Ge ₂ Ba·7H ₂ O	13.41/ 13.46	14.17/ 14.26	3.90/ 3.93	5.2/ 5.5	23.6/ 23.57	12.42/ 12.37	1018.2
IV	C ₂₀ H ₂₆ O ₁₈ N ₄ Ge ₂ Mn·7H ₂ O	5.92/ 5.87	15.29/ 15.5	4.21/ 4.27	6.07/ 5.98	25.58/ 25.64	13.42/ 13.46	936.2

По результатам рентгенофазового анализа все полученные комплексы являются кристаллическими, их штрих-рентгенограммы характеризуются собственным набором межплоскостных расстояний, что свидетельствует об их индивидуальности и чистоте. Для примера в табл. 2 приведены основные межплоскостные расстояния (d, Е) и интенсивности (I/I₀) для комплексов II–IV.

Таблица 2

Данные рентгенофазового анализа

II		III		IV	
d, Е	I/I ₀ , %	d, Е	I/I ₀	d, Е	I/I ₀
14,21	100	16,3	59,68	11,0	64,53
8,99	48,2	11,8	40,86	8,82	29,07
6,79	57,5	8,17	36,56	7,6	96,51
5,97	18,13	6,9	31,18	6,63	97,67
5,66	22,3	6,49	44,62	5,45	100
4,8	30,1	5,97	75,27	4,56	75
4,56	100	5,389	100	4,178	81,4
3,433	37,8	4,71	28,49	3,524	31,4
3,222	24,35	4,30	45,7	3,091	40,12
2,93	21,76	4,028	33,87	2,570	14,53
2,739	20,2	3,222	26,88	2,488	16,28
2,632	22,3	2,303	27,96	2,361	24,4
2,599	17,6			2,226	19,19
2,397	16,58			2,195	18,02
2,205	19,17			1,905	19,19
2,155	19,17			1,836	25

Результаты термогравитрического исследования I-IV указывают на многостадийную схему термолитиза. Термическое разложение всех комплексов протекает однотипно ступенчато и сопровождается несколькими эндо- и экзотермическими эффектами, которым соответствуют определённые процессы (табл. 3).

Таблица 3

Термические превращения комплексов I–IV

№	Соединение	Δt (ДТА), °C	t_{\max} (ДТА), °C *	Характер процесса
I	$\text{Mg}[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Edta})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$	80–140 145–360	100 (↓) 150 (↓)	–6 H ₂ O –2 CO ₂
II	$\text{Ca}[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Edta})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$	80–130 140–350	110 (↓) 155 (↓)	–6 H ₂ O –2 CO ₂
III	$\text{Ba}[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Edta})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$	70–120 120–340	120 (↓) 210 (↓)	–7 H ₂ O –2 CO ₂
IV	$\text{Mn}[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Edta})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$	70–120 130–350	120 (↓) 170 (↓)	–7 H ₂ O –2 CO ₂

Из табл. 2 видно, что вначале происходит дегидратация с элиминированием в газовую фазу указанного числа молекул воды. При втором эндоэффекте наблюдается убыль массы, которая по расчётам ТГ соответствует потере двух молекул CO₂, что вообще характерно для процессов декарбоксилирования комплексонов металлов в состав которых входят свободные карбоксилатные ионы [7]. Дальнейшее термическое разложение I-IV в интервале температур ~380–650°C (~540↑) сопровождается экзoeffектом с резкой убылью массы. На этой стадии происходит декарбоксилирование связанных карбоксильных групп и окислительная термодеструкция. Твердый остаток при 1000°C представляет собой смесь диоксида германия и оксидов соответствующих металлов.

В результате сравнительного анализа ИК-спектров комплексов I-IV и исходной комплексной кислоты [Ge(OH)(HEdta)]·H₂O (с учетом литературных данных для комплексонов, моноядерных комплексонов германия и других металлов [3, 8, 9]) была получена информация о способе координации лиганда и строении молекул синтезированных соединений. В табл. 4 приведены основные полосы поглощения в ИК-спектрах исходной комплексной германиевой кислоты и представителей рассматриваемых комплексонов металлов s-(Ba) и d-(Mn).

Таблица 4

Данные ИК-спектроскопии

[Ge(OH)(HEdta)]·H ₂ O	IV	III	Отнесение полос
3593–3440	3500–3399	3447	$\nu(\text{OH})$
2982	3004	2997	$\nu(\text{CH})$
1731	–	–	$\nu_{\text{as}}(\text{COOH})$
1711	1703	1708	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$
–	1615	1605	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$
1478	1476	1473	$\delta(\text{CH}_2)$

Окончание таблицы 4

[Ge(OH)(HEdta)]·H ₂ O	IV	III	Отнесение полос
-	1415	1404	$\nu_s(\text{COO})$
1314	1311	1314	$\nu_s(\text{COO}^-)$
1090	1087	1080	$\nu_{as}(\text{CCN})$
933	938	938	$\nu_s(\text{CCN})$
875	874	874	$\delta(\text{Ge-OH})$
814	818	818	$\nu_s(\text{CCN})$
774	775	776	$\delta(\text{COO}^-)$
647	663	658	$\nu(\text{Ge-N})$

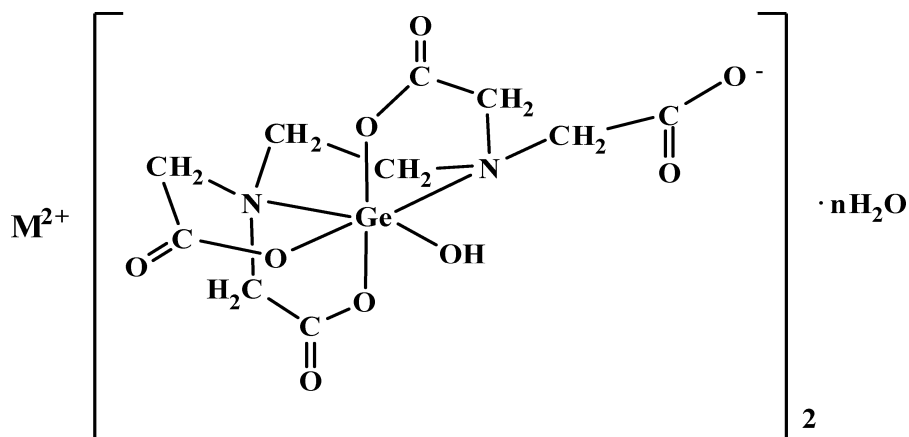
В спектрах комплексонов и комплексонатов металлов частоты $\nu(\text{C-O})$, $\nu(\text{C=O})$ обладают достаточно высокой характеристичностью, поэтому этим полосам было уделено основное внимание, так как именно карбоксильные группы ответственны за координацию лиганда. Для COOH – групп характерны интенсивные полосы поглощения в области $1750\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ ($\nu\text{ C=O}$), для COO^- – групп – $1630\text{--}1590\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{as}\text{C-O}$) и $1420\text{--}1380$ ($\nu_s\text{C-O}$) [10].

Особое внимание было обращено на полосу валентных колебаний связи C-N, которую обычно используют в качестве критерия образования координационной связи металл–азот в комплексонатах [8]. Смещение $\nu(\text{C-N})$ происходит в результате индукционного эффекта $\text{R-C-N}\rightarrow\text{M}$: бетаиновому строению азотсодержащих комплексонов соответствует полоса $\sim 3020\text{ см}^{-1}$, при образовании координационной связи $\text{N}\rightarrow\text{M}$ эта полоса сдвигается в низкочастотную область.

При сравнении ИК-спектров I–IV и исходной комплексной кислоты $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HEdta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (табл. 4) было обнаружено, что они характеризуются практически одинаковым набором полос поглощения, ответственных за колебания связей в координационном полиэдре германия ($\nu(\text{CH})$, $\nu(\text{Ge-N})$, $\nu(\text{OH})$, $\delta(\text{GeOH})$, $\nu_{as}(\text{C-O})$). Следовательно, во всех комплексах полиэдр германия сохраняется таким же, как в $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HEdta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$: искаженный октаэдр, насыщение координационного числа германия до 6 происходит за счет связей с гидроксогруппой, тремя карбоксильными группами и двумя атомами азота лиганда.

Вместе с тем в ИК-спектрах I–IV, по сравнению с $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HEdta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, исчезает полоса валентных колебаний свободной карбоксильной группы $\nu(\text{C=O})\sim 1730\text{ см}^{-1}$ и появляются полосы, характерные для валентных асимметричных и симметричных колебаний неравноценных карбоксилатных групп: координированных ($\nu_{as}(\text{COO})\sim 1708\text{ см}^{-1}$, $\nu_s(\text{COO})\sim 1404\text{ см}^{-1}$) и свободных ($\nu_{as}(\text{COO})\sim 1605\text{ см}^{-1}$, $\nu_s(\text{COO})\sim 1314\text{ см}^{-1}$). Последнее согласуется с результатами термического исследования, при котором происходит последовательное удаление (постадийное декарбоксилирование) вначале свободных, а затем координированных карбоксилатных ионов.

По совокупности результатов исследования для комплексов I–IV были предложены следующие схемы строения (рис. 1).



M = Mg, Ca(n=6); Ba, Mn (n=7)

Рис. 1. Схемы строения комплексов I-IV

Следует отметить, что, по сравнению с ранее полученными разнометалльными комплексонами [5] на основе этилендиаминтетраацетатогерманиевой кислоты, описанные выше комплексы имеют аналогичное строение независимо от внешнего сферного катиона s- или d- металла. По-видимому, здесь особую роль играет то, что у иона Mn^{2+} в слабом поле лигандов симметричное электронное облако, вследствие равномерного распределения пяти d-электронов на $t_{2g}^3 e_g^2$.

Литература

1. Пилипенко А. Г., Тананайко М. М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. – М.: Химия, 1983. – 224 с.
2. Синтез, структура и свойства германия (IV) с нитрилтриуксусной кислотой / А. Б. Илюхин, Л. М. Школьников, И. И. Сейфуллина, Т. П. Баталова // Коорд. химия. – 1991. – Т. 17, № 6. – С. 795–800.
3. Физико-химические исследования этилендиаминтетраацетата германия (IV) / И. И. Сейфуллина, Т. П. Баталова, Е. В. Колчинский, В. К. Бельский // Коорд. химия. – 1990. – Т. 16, № 6. – С. 773–779.
4. Синтез, строение и свойства комплекса германия (IV) с диэтилентриаминпентауксусной кислотой. Кристаллическая структура $[Ge(OH)(H_2Dtpa)] \cdot H_2O$ / И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко, А. Б. Илюхин, В. С. Сергиенко // Журн. неорган. химии. – 1998. – Т. 43, №10. – С. 1628–1631.
5. Марцинко Е. Э., Сейфуллина И. И., Зуб В. Я. Синтез и исследование этилендиаминтетраацетатогидроксогерманатов Co(II), Ni(II), Cu(II) // Коорд. химия. – 2005. – Т. 31, № 11. – С. 839–843.
7. Толкачев С. С. Таблицы межплоскостных расстояний. – Л.: Химия, 1968. – 132 с.
8. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. М.: Высшая школа, 1985. С. 455.
9. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
10. Марцинко Е. Э. Однородно- и разнометалльные комплексонаты германия (IV): Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. – Одесса, 2005. – 155 с.
11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 412 с.

Т. А. Сивак*, О. Е. Марцинко*, С. Е. Самбурський, І. Й. Сейфулліна***

*Одеський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, м. Одеса

**Одеська служба по експертному забезпеченню митних органів,
вул. Гайдара, 21а, м. Одеса

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ

ЕТИЛЕНДІАМІНТЕТРААЦЕТАТОГІДРОКСИГЕРМАНАТИВ s-(Mg, Ca, Ba) ТА d-(Mn) МЕТАЛІВ

Резюме

Розроблено методики синтезу і вперше виділено в твердому виді різнометальні етилендіамінтетраацетатогідроксигерманати s-(Mg, Ca, Ba) та d-(Mn) металів. Визначено їх склад, рентгенофазовим аналізом підтверджена індивідуальність. Сполуки охарактеризовано методами хімічного аналізу, термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії. Визначено характер термолізу комплексів, одержана інформація про їх однотипну будову і збереження координаційного поліедру германію таким, як і в вихідній етилендіамінтетраацетатогідроксигерманієвій кислоті.

Ключові слова: германій, етилендіамінтетраацетова кислота, різнометальні комплекси.

T. A. Syvak*, E. E. Martsinko*, S. E. Samburskii, I. I. Seifullina***

*Odessa National University, department of general chemistry and polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa

** Central Customs Directorate of laboratory research and expert works,
Gaydara St., 21a, Odessa

SYNTHESIS AND STUDIES

ETHYLENEDIAMINETETRAACETATOHYDROXYGERMANATES s-(Mg, Ca, Ba) AND d-(Mn) METALS

Summary

The methods have been devised and 4 novel different-metal (Mg (II), Ca(II), Ba(II), Mn(II)) germanium (IV) complexes on the basis of ethylenediaminetetraacetic acid have been synthesized in aqueous solutions. The complexes have been studied by elementary and X-ray phase analysis, thermogravimetry and IR spectroscopy.

Keywords: germanium, ethylenediaminetetraacetic acid, different-metal complexes.