

УДК 541.49:546.289 :547.46

Е. Э. Марцинко¹, И. И. Сейфуллина¹, А. Г. Песарогло², А. Ф. Пожарицкий²¹ Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, кафедра общей химии и полимеров, ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина² Одесский государственный аграрный университет, кафедра ботаники, экологии и химии, ул. Канатная, 99, Одесса, 65039**СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА 2-ГИДРОКСИПРОПИЛЕН-1,3-ДИАМИНОТЕТРААЦЕТАТОГЕРМАНАТОВ НЕКОТОРЫХ s-МЕТАЛЛОВ**

Впервые получены и охарактеризованы методами элементного и рентгенофазового анализов, термогравиметрии, ИК-спектроскопии разнометалльные комплексы германия (IV) и s-металлов (Mg, Ca, Sr, Ba) с 2-гидроксипропилен-1,3-диамино-N,N,N',N'-тетрауксусной кислотой (H₅Hpdta). По результатам исследования совокупностью физических и химических методов установлено, что полученные 2-гидроксипропилен-1,3-диаминотетраацетатогерманаты представляют собой комплексы катион-анионного типа: M[Ge(Hpdta)(OH)(H₂O)]·nH₂O, где M = Mg, n=9 (I); Ca, n=7 (II); Sr, n=7 (III); Ba, n=8 (IV). Предложена схема строения соединений I-IV.

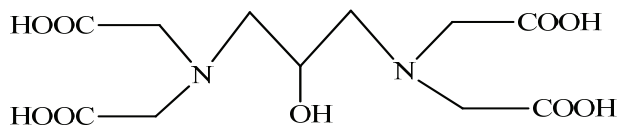
Ключевые слова: германий, 2-гидроксипропилен-1,3-диаминотетрауксусная кислота, комплексообразование, комплексонаты, хелатообразование.

Типичный представитель диаминокарбоновых комплексонов 2-гидроксипропилен-1,3-диаминотетрауксусная кислота – один из наиболее перспективных универсальных хелантов вследствие удачного сочетания в молекуле донорных центров и их взаимного расположения. Координационные соединения металлов с H₅Hpdta находят применение в различных областях техники, химии, медицины [1]. Ранее нами при взаимодействии данного комплексона с диоксидом германия получена комплексная кислота H₂[Ge(Hpdta)(OH)(H₂O)]·H₂O, а на ее основе соединения с неорганическими катионами Кат₃[Ge(Hpdta)(OH)₂]·2H₂O (Кат = Na, K, NH₄) [2], гетероядерные комплексы с f-элементами [Ge(OH)(μ-Hpdta)(μ-OH) Nd(OH)(H₂O)₃]·H₂O [3], [Ge(OH)(μ-Hpdta)(μ-OH)Ln(H₂O)₃]·2H₂O (Ln = Tb, Yb) [4], медью [(H₂O)(OH)Ge(μ-Hpdta)Cu(H₂O)]·2H₂O [5], лантаном [(OH) Ge(μ-Hpdta)(μ-OH) La(H₂O)₄]·H₂O [6].

Настоящая работа является продолжением данных исследований, её цель – синтезировать 2-гидроксипропилен-1,3-диаминотетраацетатогерманаты магния, кальция, стронция и бария; установить их состав, определить строение и некоторые физико-химические свойства.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных веществ для синтеза комплексов использовали диоксид GeO₂ «ос. ч», карбонаты магния MgCO₃, кальция CaCO₃, стронция SrCO₃, бария BaCO₃ и 2-гидроксипропилен-1,3-диамино-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота (H₅Hpdta):



$C_{11}H_{18}O_9N_2$ – белый кристаллический порошок, плохо растворимый в воде, не растворимый в спирте, ацетоне, диэтиловом эфире и бензоле.

Синтез комплексонов проводили в несколько этапов. На первом этапе была получена комплексная 2-гидроксипропилен-1,3-диаминотetraацетатогерманатная кислота: к смеси навесок 0.314 г (0,003 моль) диоксида германия и 0.966 г (0,003 моль) H_5Npdta добавляли 300 мл воды, упаривали на водяной бане при 80-90°C до 60 мл в течение 1,5 ч.

На втором этапе к 20 мл насыщенного раствора (температура 20°C) комплексной кислоты добавляли эквимолярное количество $MgCO_3$ (комплекс I), $CaCO_3$ (комплекс II), $SrCO_3$ (комплекс III), $BaCO_3$ (комплекс IV). Через 1-3 суток из растворов выпадали осадки соединений I-IV белого цвета. Осадки отделяли на фильтре Шотта, промывали холодной водой и сушили при комнатной температуре до постоянной массы.

Элементный анализ осадков выполнен на полуавтоматическом C,N,H-анализаторе. Содержание германия и других металлов в комплексах определено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2000 DV фирмы Perkin Elmer. Рентгенофазовый анализ проведен с помощью дифрактометра ДРОН-0,5 на медном антикатоде с никелевым фильтром. Термогравиметрические кривые были записаны на дериватографе Q-1500Д в атмосфере воздуха. Нагревание образцов (масса ~ 150 мг) велось со скоростью 5 град/мин в интервале температур 20-500°C. ИК-спектры поглощения (400-4000 cm^{-1}) образцов разнометалльных комплексов записаны на спектрофотометре Frontier фирмы Perkin Elmer.

Результаты и их обсуждение

На основании анализа продуктов синтеза соединений I-IV установлено, что во всех случаях образуются соединения состава Ge : М : N = 1 : 1 : 2 (М = Mg, Ca, Sr, Ba) (табл. 1).

Таблица 1

Состав синтезированных комплексов I-IV

№	Найдено, %					Брутто-формула комплексов	Вычислено, %				
	Ge	М	С	N	H		Ge	М	С	N	H
I	11.80	3.90	21.56	4.51	5.49	$C_{11}H_{34}O_{20}N_2GeMg$	11.88	3.93	21.62	4.59	5.57
II	12.18	6.72	22.31	4.70	5.00	$C_{11}H_{30}O_{18}N_2GeCa$	12.29	6.77	22.35	4.74	5.09
III	11.31	13.67	20.59	4.36	4.64	$C_{11}H_{30}O_{18}N_2GeSr$	11.37	13.78	20.67	4.38	4.70
IV	10.20	19.38	18.66	3.90	4.48	$C_{11}H_{32}O_{19}N_2GeBa$	10.29	19.42	18.71	3.97	4.54

По результатам рентгенофазового анализа все полученные комплексы в отличие от исходных кристаллических веществ являются рентгеноаморфными, что указывает на их чистоту и индивидуальность.

Термическое разложение комплексов I-IV имеет сходный характер: начинается с ряда эндотермических эффектов в интервале температур ~ 70-280 °С (табл. 2).

Таблица 2
Результаты исследования термической устойчивости комплексов I-IV

№ к-са	Характер и температурные интервалы протекающих процессов						
	- n H ₂ O			Деструкция, горение		Остаток	
	t _{max} [*] (ДТА), °С	Δm ТГ, %	Δm Р**, %	t _{max} (ДТА), °С	Δm ТГ, %	m ТГ, %	m Р, %
I	70-120 (100↓)	8.84 n=3	8.75	350-450 (390↑)	43.50	23.60	23.68 GeO ₂ + MgO
	120-290 (230↓)	17.69 n=6	17.60	620-750 (650↑)			
	290-310 (300↓)	2.94 n=1	3.10	770-850 (820↑)			
II	70-110 (100↓)	3.05 n=1	3.00	350-430 (390↑)	39.00	27.00	27.19 GeO ₂ + CaO
	110-280 (150↓)	18.29 n=6	18.30	630-750 (680↑)			
	280-320 (300↓)	3.05 n=1	3.00	750-820 (770↑)			
III	60-110 (100↓)	2.81 n=1	2.80	360-440 (410↑)	34.00	33.00	32.66 GeO ₂ + SrO
	110-260 (140↓)	16.91 n=6	16.90	680-750 (720↑)			
	260-320 (280↓)	2.81 n=1	2.80	780-820 (800↑)			
IV	70-120 (100↓)	5.10 n=2	5.10	320-420 (380↑)	29.00	36.50	36.51 GeO ₂ + BaO
	120-280 (140↓)	15.31 n=6	15.30	440-560 (470↑)			
	280-320 (300↓)	2.55 n=1	2.50	640-740 (710↑)			

*↓↑ – эндо - (экзо) термический эффект.

**Р – рассчитанное значение.

В интервале 70-120°С наблюдается убыль в массе соответствующая удалению определенного числа молекул кристаллизационной воды. Далее при 120-220°С удаляется еще 6 молекул воды, которые более прочно связаны в комплексах. Достаточно широкий интервал данного процесса вплоть до высокой температуры может объясняться как особым способом упаковки молекул кристаллизационной воды за счет образования сильных внутри- и межмолекулярных водородных связей, так и тем, что часть из этих молекул воды может быть координирована, что отмечалось и ранее для комплексов металлов [7-10].

Затем в интервале ~ 220-280°С удаляется еще одна молекула воды, которая, судя по температуре удаления, является координированной к германию,

что отмечалась ранее для комплексной 2-гидроксипропилен-1,3-диаминотетраацетатогерманатной кислоты [2].

В результате анализа ИК-спектров I-IV выявлен их однотипный характер (для примера на рис. 1 показан спектр комплекса IV). Так, а ИК-спектрах всех комплексов по сравнению со спектром исходной кислоты H_5Hpdta претерпевают изменения полосы поглощения карбоксильных групп: исчезают частоты валентных колебаний $C=O$ свободной карбоксильной группы 1700 см^{-1} и деформационных $C-OH$, при этом появляются полосы, характерные для карбоксилатных ионов $\nu_{as}(C-O)$ ($1685-1679$ и $1615-1600\text{ см}^{-1}$) и $\nu_s(C-O)$ ($1405-1390$ и $1365-1350\text{ см}^{-1}$) [12] и $\nu(C-O)$ алкоголятного типа 1050 см^{-1} [11]. Наличие полосы валентных колебаний связи $Ge-O \sim 670\text{ см}^{-1}$ [2-6] подтверждает связывание депротонированной гидроксильной и карбоксилатных групп лиганда с германием. В ИК-спектрах I-IV была обнаружена еще одна полоса 880 см^{-1} , отнесенная к деформационным колебаниям группы $Ge-O-H$ [7], свидетельствующая о том, что германий входит в состав комплекса в гидролизованной форме.

Сравнением ИК-спектров лиганда и I-IV также установлено, что в спектрах комплексов наблюдается расщепление полосы $\nu(C-H)$ (3000 и 2970 см^{-1}), в то время как бетаиновому строению H_5Hpdta соответствует полоса $\nu(C-H) = 3000\text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует о наличии в молекулах I-IV координированного и свободного атомов азота. Образование координационной связи $N \rightarrow Ge$ подтверждается и появлением в ИК-спектре комплексов полосы $\nu(Ge-N) \sim 640\text{ см}^{-1}$.

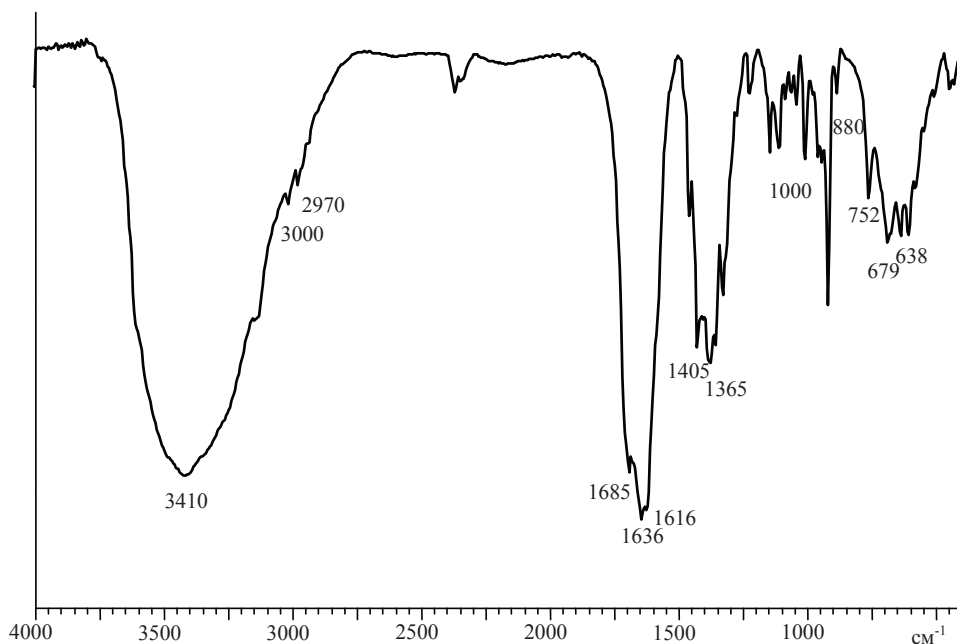
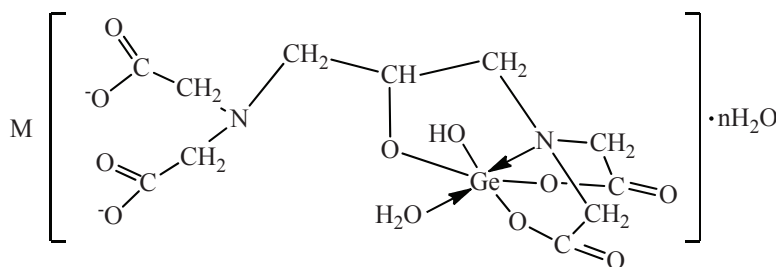


Рис. 1. ИК-спектр поглощения комплекса IV

Результаты ИК-спектроскопического исследования хорошо коррелируют с данными термогравиметрии. На наличие прочных внутри- и межмолекулярных водородных связей в молекулах I-IV указывает интенсивная широкая полоса в ИК-спектрах комплексов в области 3400 см^{-1} , ответственная за валентные колебания групп OH молекул воды. Кроме того, в спектрах I-IV присутствуют полосы деформационных $\delta(\text{H}_2\text{O}) \sim 1640\text{ см}^{-1}$ и маятниковых $\rho(\text{H}_2\text{O}) \sim 750\text{ см}^{-1}$ колебаний молекул координированной воды [11].

По результатам совокупности физико-химических методов исследования I-IV можно сделать вывод, что 2-гидроксипропилен-1,3-диаминотetraацетатогерманаты s-металлов представляют собой комплексы катион-анионного типа: $\text{M}[\text{Ge}(\text{Hpdta}(\text{OH}(\text{H}_2\text{O}))\cdot n\text{H}_2\text{O})$, $\text{M} = \text{Mg}$, $n=9$ (I); Ca , $n=7$ (II); Sr , $n=7$ (III); Ba , $n=8$ (IV).

Для данных соединений с учетом полученных ранее результатов РСА по расшифровке структур разнометалльных комплексов германия и d- и f-металлов с H_3Hpdta [3-6] можно предложить следующую схему строения:



$\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$

Литература

1. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
2. Марцино Е. Э., Сейфуллина И. И., Ушанлы М. С. Комплексоны германия (IV) с 2-гидроксипропилен-1,3-диаминотetraацетатом и триэтилентетраминтетраацетатом // Вісник ОНУ. Хімія. – 2011. – Т. 16, № 14. – С.76-84.
3. Марцино Е. Э., Смола С. С., Миначева Л. Х., Сейфуллина И. И. и др. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура гидрата триакватригидрокси (1,3-диамино-2-пропанол-тетраацетат) германия (IV) неодима (III) $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{Nd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2009. Т. 54, № 7. – С.1103-1109.
4. Марцино Е. Э., Миначева Л. Х., Смола С. С., Сейфуллина И. И. и др. Синтез и характеристика ряда гетероядерных 1,3-диамино-2-пропанолтетраацетатов германия (IV) и лантанидов. кристаллическая и молекулярная структура комплексов $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Yb}$ // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 7. – С. 1097–1106.
5. Марцино Е. Э., Миначева Л. Х., Сергиенко В. С., Чебаненко Е. А., Сейфуллина И. И. Новый биядерный комплекс германия (IV) и меди (II) с 1,3-диамино-2-пропанолтетраацетатом. Кристаллическая и молекулярная структура $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Hpdta})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 12. – С. 1987–1994.
6. Сейфуллина И. И., Миначева Л. Х., Сергиенко В. С., Марцино Е. Э. Получение и характеристика гетероядерных комплексов германия (IV) и лантана (хрома (III)) с 1,3-диамино-2-пропанолтетраацетатом. кристаллическая и молекулярная структура $[(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 5. – С. 1097–1106.

7. Марцинко Е. Э. Однородно- и разнометалльные комплексонаты германия (IV): дис. ... кандидата хим. наук : 02.00.01. – Одесса, 2005. – 155 с.
8. Сейфуллина И. И., Марцинко Е. Э., Илюхин А. Б., Сергиенко В. С. Синтез, строение и свойства комплекса германия (IV) с диэтиленetriаминпентауксусной кислотой. Кристаллическая структура $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Dtpa})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 1998. – Т. 43, № 10. – С.1628-1631.
9. Марцинко Е. Э., Сейфуллина И. И., Миначева Л. Х., Щур Т. А., Сергиенко В. С. Синтез, свойства и кристаллическая структура 1,5-гидрата {N-(2-гидроксиэтил) этилендиаминотриацетато}-гидроксогермания (IV) $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HNdtpa})]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, № 10. – С. 1621-1628.
10. Марцинко Е. Э., Сейфуллина И. И., Миначева Л. Х., Щур Т. А., Сергиенко В. С. Гидрат дифенилгуанидиний (этилендиаминтетраацетато) гидроксогерманата. Синтез, физико-химическая характеристика и кристаллическая структура $(\text{HDphg})[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Edta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, № 12 – С. 2023-2029.
11. Григорьев А. И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений – М.: Наука, 1977. – 85с.
12. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул: Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1963. – 590 с.

Стаття надійшла до редакції 07.03.12

О. Е. Марцинко¹, И. И. Сейфуллина¹, А. Г. Песарогло², А. Ф. Пожарицкий

¹ Одеський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026

² Одеський державний аграрний університет, кафедра ботаніки, екології та хімії, вул. Канатна, 99, Одеса, 65039

СИНТЕЗ ТА ХАРАКТЕРИСТИКА 2-ГІДРОКСИПРОПІЛЕН-1,3-ДІАМІНОТЕТРААЦЕТАТОГЕРМАНАТІВ ДЕЯКИХ s-МЕТАЛІВ

Резюме

Вперше одержано та охарактеризовано методами елементного і рентгенофазового аналізів, термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії різнометалльні комплекси германію (IV) і s-металів (Mg, Ca, Sr, Ba) з 2-гідроксипропілен-1,3-діаміно-N,N,N',N'-тетраацетовою кислотою (H₅Npdta). По результатам дослідження фізичними та хімічними методами встановлено, що отримані 2-гідроксипропілен-1,3-діамінотетраацетатогерманати являють собою комплекси катіон-аніонного типу: $M[\text{Ge}(\text{Hpdta})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\cdot n\text{H}_2\text{O}$, M = Mg, n=9 (I); Ca, n=7 (II); Sr, n=7 (III); Ba, n=8 (IV). Запропонована схема будови сполук I-IV.

Ключевые слова: германій, 2-гідроксипропілен-1,3-діаміно-N,N,N',N'-тетраацетова кислота, комплексоутворення, комплексонати, хелатоутворення.

E. E. Martsinko¹, I. I. Seifullina¹, E. G. Pesaroglo¹, A.F. Pozharitsky

¹Odessa National University, department of general chemistry and polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026

²Odessa State Agrarian University, department кафедра of botany, ecology and chemistry,
Kanatnaya St., 97, Odessa, 65039

SYNTHESIS AND CHARACTERISTIC OF 2-HYDROXYPROPYLENE-1,3-DIAMINETETRAACETOGERMANATES OF SOME s-METALS

Summary

Different metal complexes of germanium (IV) and s-metals (Mg, Ca, Sr, Ba) with 2-hydroxypropylene-1,3-diamino-N,N,N',N'-tetraacetic acid (H₅Hpdta) are obtained for the first time and characterized by methods of elementary and X-Ray powder diffraction analysis, thermogravimetry, IR-spectroscopy. By results of research by set of physical and chemical methods it is established, that obtained 2-hydroxypropylene-1,3-diaminetetraacetogermanates are complexes of cationic-anionic type: M[Ge(Hpdta(OH(H₂O)))]·nH₂O, where M = Mg, n=9 (**I**); Ca, n=7 (**II**), Sr, n=7 (**III**); Ba, n=8 (**IV**). The scheme of structure of compounds **I-IV** is offered.

Keywords: germanium, 2-hydroxypropylene-1,3-diamino-N,N,N',N'-tetraacetic acid, complexforming, complexonates, chelateforming.