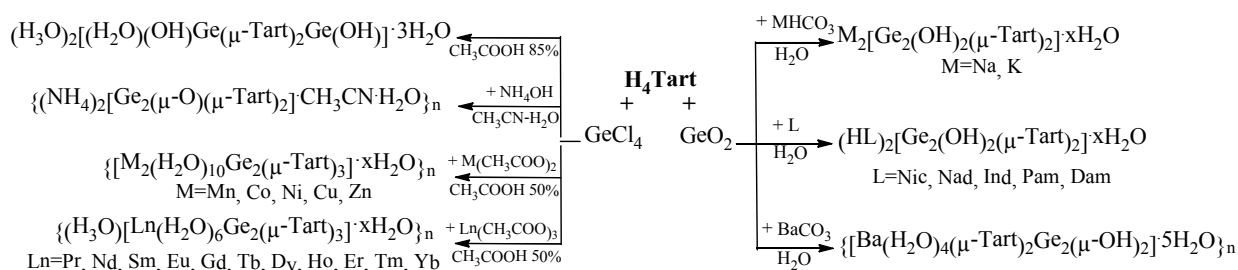


## ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ ТАРТРАТОГЕРМАНАТОВ

Марцинко Е.Э.<sup>1</sup>, Сейфуллина И.И.<sup>1</sup>, Чебаненко Е.А.<sup>1</sup>, Громовая М.И.<sup>1</sup>, Песарогло А.Г.<sup>2</sup><sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, Одесса, Украина  
e-mail: lborn@ukr.net<sup>2</sup>Одесский государственный аграрный университет, Одесса, Украина

В последнее десятилетие центр тяжести исследований, направленных на создание биологически активных веществ, постепенно смещается в сторону их поиска среди координационных соединений биометаллов с биологически активными органическими лигандами. С этой точки зрения перспективным является путь синтеза новых комплексов на основе германия и винной кислоты ( $H_4Tart$ ), применяемой в фармакологии, медицине и пищевой промышленности.

В работе проанализировано влияние метода синтеза (исходных реагентов  $GeO_2$  и  $GeCl_4$ , растворителя, соотношения  $Ge$  : лиганд, второго металла) на состав и строение тартратогерманатов. Установлено, что основу структуры всех комплексов германия с винной кислотой составляют димерные фрагменты  $[Ge_2(\mu-Tart)_2]$ , которые в зависимости от условий синтеза могут объединяться мостиковыми гидроксо- или оксо-группами, а также мостиковым депротонированным лигандом  $Tart^{4-}$ .



Так, при взаимодействии диоксида германия с винной кислотой в воде получен ряд анионных комплексов со щелочными металлами и органическими молекулами (Nic – никотиновая кислота, Nad – никотинамид, Ind – изониазид, Pam – пирacetам, Dam – диантипирилметан), построенные из биядерных димерных анионов, в которых атомы германия объединены двумя полностью депротонированными молекулами лигандов  $Tart^{4-}$ . Координация каждого атома Ge дополняется до тригонально-бипирамидальной атомом кислорода гидроксолиганда.

В аналогичных условиях с катионом бария получен гетерометаллический координационный полимер, в анионе которого димерные фрагменты объединены в цепочку двумя гидроксильными мостиками (форма комплексообразователя  $Ge(OH)_2^{2+}$ , координационный полиэдр  $Ge(IV)$  - октаэдр). Между полимерными цепочками комплексных анионов находятся стопки катионов бария и молекулы кристаллизационной воды. Координационный полиэдр катиона  $Ba^{2+}$  – сильно искаженная квадратная антипризма (координационное число 8).

С использованием в качестве исходного реагента тетрагидрида германия и проведении синтеза в 85% уксусной кислоте удалось выделить комплексную тартратогерманатную кислоту. В структуре  $(H_3O)_2[(H_2O)(OH)Ge(\mu-Tart)_2Ge(OH)] \cdot 3H_2O$  впервые зафиксировано присутствие в одной молекуле двух атомов германия с различным полиэдром: тригонально-бипирамидальным и октаэдрическим, формирование которого происходит за счет дополнительной координации молекулы воды.

В среде ацетонитрил-вода (1:1) в результате спонтанной самозборки при pH 2-3 образуется аммонийная соль с полимерным анионом, в котором димеры  $[Ge_2(\mu-Tart)_2]$  соединены оксо-мостиком. Координационный полиэдр германия – тригональная бипирамида.

При увеличении количества лиганда (соотношение  $Ge$  : тартрат = 2:3) и синтезе в 50% уксусной кислоте винная кислота получен ряд координационных полимеров с мостиковым лигандом, связывающим димерные частицы в полимерный анион с негидролизованной формой и октаэдрическим полиэдром  $Ge(IV)$ .

Установлено, что тартратогерманаты 3d-металлов представляют собой нейтральные координационные полимеры линейного строения типа «лестница», образованные полимерной цепочкой  $\{Ge_2(\mu-Tart)_3\}_n^{4n-}$  с тетраденатным бис(хелатно)мостиковым лигандом, а фрагменты  $M(H_2O)_5$  входят в структуру цепочки.

Прослежено влияние на структуру тартратогерманатов замены 3d- на 4f-металл: структурными единицами кристаллов анионных комплексов 4f-металлов также являются цепочки  $\{Ge_2(\mu-Tart)_3\}_n^{4n-}$ , но, в отличие от комплексов с 3d-металлами, в соединениях с лантанидами полимерные цепочки объединяются в параллельные анионные слои фрагментом  $Ln(H_2O)_6^{3+}$ , то есть образуются разветвленные координационные полимеры типа «сетка».