

УДК 541.49+541.64

И. И. Сейфуллина¹, Е. Э. Марцинко¹, О. С. Крыжановская¹,
Т. В. Ложичевская², С. Н. Савин¹

¹Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина

²Одесский государственный медицинский институт,
кафедра фармацевтической химии,
Валиховский пер., 2, Одесса, 65082, Украина

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГЕРМАНИЯ(IV) НА ОСНОВЕ 1-ГИДРОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Синтезирован ряд координационных соединений германия(IV) с 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой H_4Oedph : комплексная кислота (I) и ее комплексы с экзо-лигандами (L): гидразидом изоникотиновой кислоты Ind (II), дифенилгуанидином Dphg (III), пирацетамом Pam (IV), имидазолом Im (V) и цитозином Ctz (VI). Комплексы изучены методами химического и рентгенофазового анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии. Сравнительным анализом результатов исследования соединений I-VI и ранее структурно охарактеризованного 1-гидроксиэтилидендифосфонатогерманата никотиновой кислоты Nic (VII) установлено строение синтезированных комплексов. Изучена каталитическая активность GeO_2 , H_4Oedph и комплекса I в реакции поликонденсации малеинового ангидрида с этиленгликолем.

Ключевые слова: диоксид германия, 1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота, координационные соединения, экзо-лиганды, поликонденсация.

1-Гидроксиэтилидендифосфоновая кислота $H_2O_3P-C(OH)(CH_3)-PO_3H_2$ является представителем ряда дифосфоновых комплексонов [1], с которой к настоящему времени структурно исследовано достаточно большое число комплексов металлов. Так, в обзоре 2000 года [2] установлено, что в 22-х из изученных 47 комплексов замыкаются более одного (от двух до четырех) пяти-шестичленных хелатных циклов; в 24-х соединениях образуется только по одному шестичленному металлоциклу, а в одном случае — в структуре двухвалентного олова $[Sn_2(Oedph)]$, в которой лиганд выполняет гексадентатную μ_6 -мостиковую функцию и каждый из шести фосфоновых атомов O(P) монодентатно связан атомом Sn, не замыкается ни одного хелатного цикла. Из-за такого координационно-химического поведения по сравнению с другими гидроксид- и аминокислотными дифосфоновыми кислотами H_4Oedph помещена в «обособленную группу фосфорсодержащих комплексонов» и представляет интерес для дальнейшего изучения.

Спектрофотометрически [3] было доказано, что в системе $GeO_2 - H_4Oedph - H_2O$ при pH = 2 в растворе существует комплекс с молярным соотношением Ge : лиганд = 1:1, имеющий кислотный характер. В твердом виде были выделены 1-гидроксиэтилидендифосфонатогерманаты с экзо-

лигандами общей формулы $(\text{AH})_6[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, где А = никотиновая кислота Nic (VII) либо никотинамид Nad [4–6].

Строение внешнесферного разнолигандного комплекса с никотиновой кислотой VII расшифровано методом рентгеноструктурного анализа. Основу структуры его кристаллов составляют гексаядерные циклические комплексные анионы $[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_6(\mu\text{-Oedph})_6]^{6-}$ (рис. 1). Атомы германия в структуре попарно соединены гидроксильными и оксиэтилидендифосфонатными мостиками. Каждый атом германия координирован по вершинам двумя гидроксоатомами в цис-позициях друг к другу и четырьмя атомами кислорода четырех фосфоновых групп. Происходит замыкание двух шестичленных циклов $\text{GeO}_2\text{P}_2\text{C}$ и восьмичленного биметаллического $\text{Ge}_2\text{O}_4\text{P}_2$. Таким образом, каждый лиганд выполняет тетрадентатную трис(хелатно)- μ -мостиковую функцию [6].

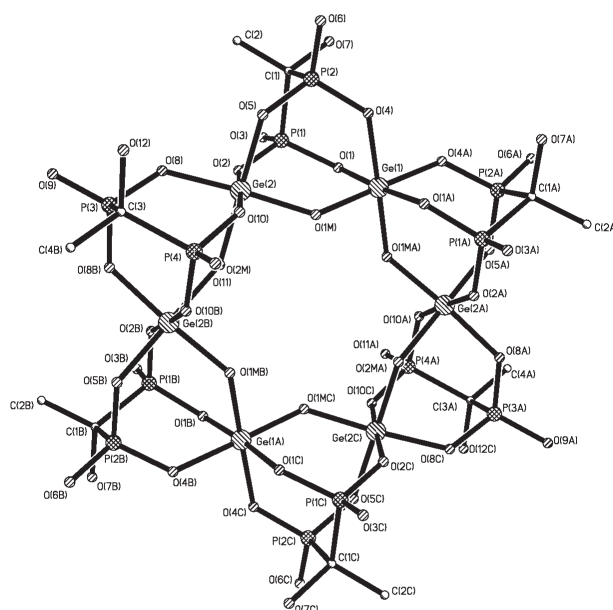


Рис. 1. Кристаллическая структура гексаядерного аниона в $(\text{NicH})_6[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

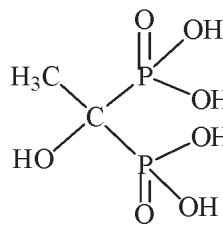
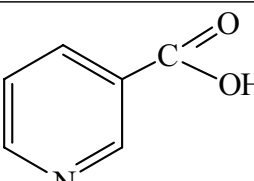
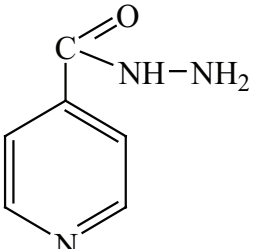
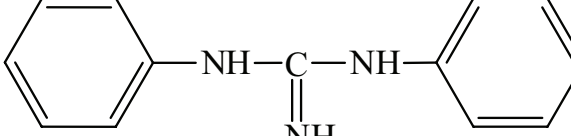
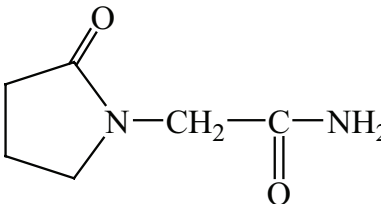
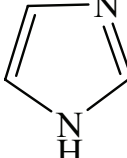
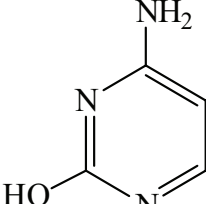
Цель данной работы — синтез ряда новых координационных соединений германия (IV) с H_4Oedph , их всестороннее исследование совокупностью современных методов, установление строения, а также изучение каталитической активности комплексной 1-гидроксиэтилидендифосфонатогерманатной кислоты в реакции поликонденсации малеинового ангидрида и этиленгликоля в сравнении с H_4Oedph и GeO_2 . Последнее представляло практический интерес, так как известно, что в качестве катализаторов поликонденсации дикарбоновых кислот с гликолями используют кислоты (в том числе карбоновые) и их соли, а также ряд оксидов металлов: магния, свинца, тория, урана и др. [7]. Кроме того, ранее нами была показана высокая каталитическая активность бисмалато- и бисцитратогерманиевых комплексных кислот в процессе поликонденсации малеинового ангидрида с этиленгликолем [8].

Материалы и методы исследования

В качестве исходных веществ для синтеза комплексов использовали диоксид германия GeO_2 «ос.ч» и нижеперечисленные лиганды (табл. 1).

Таблица 1

Исходные реагенты

1-гидроксиэтилиден- дифосфоновая кислота (H_4Oedph)	
никотиновая кислота (Nic)	
гидразид изоникотино- вой кислоты (Ind)	
дифенилгуанидин (Dphg)	
пирацетам, 2-оксо-1- пирролидинацетамид (Pam)	
имидазол, 1,3-дiazол (Im)	
цитозин, 4-амино-2- гидроксипиримидин (Ctz)	

При синтезе комплексной 1-гидроксиэтилидендифосфонатогерманатной кислоты к горячему водному раствору H_4Oedph (2,06 г, 0,01 моль) в 200 мл воды добавляли эквимольное количество диоксида германия (1,046 г), полученный прозрачный раствор кипятили (~40 мин), медленно упаривали до объема 20 мл и переносили в чашку Петри. Через сутки при комнатной температуре наблюдалось образование комплекса в виде прозрачного «стекла» (выход — 100%).

Синтез 1-гидроксиэтилидендифосфонатогерматов с экзо-лигандами проводили по однотипной методике: к 20 мл водного раствора, содержащего 0,01 моль комплексной кислоты, добавляли эквимольное количество Ind (II), Dphg (III), Pam (IV), Im (V) и Ctz (VI). Зеленоватый осадок II и белые осадки III–VI выпадали из полученных растворов после добавления трехкратного избытка этанола. Осадки отделяли на фильтре Шотта, промывали водно-спиртовой смесью, сушили до постоянной массы при 20–25 °С в эксикаторе над $CaCl_2$. Выход продуктов составил 65–70 % от теоретического. Комплекс VII с никотиновой кислотой в качестве внешнесферного лиганда синтезирован по аналогичной методике [6].

Содержание германия и фосфора при совместном присутствии определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе фирмы «Perkin Elmer» «Optima 2000 DV», содержание азота — по Дюма [9]. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на дериватографе Q-1500Д (воздушная атмосфера, интервал температур 20–1000 °С, скорость нагрева 10 град/мин). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН — 0,5 на медном антикатоде с никелевым фильтром. ИК спектры поглощения (400–4000 cm^{-1}) комплексов записывали на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S.

При исследовании каталитической активности комплекса I и исходных H_4Oedph и GeO_2 полигликольмалеинат (ПГМ) синтезировали поликонденсацией в расплаве при 180 °С по методике [10] из малеинового ангидрида (МА) «ч.д.а.» и этиленгликоля (ЭГ) «ч.д.а.» без катализатора (модельная система) и в его присутствии (при разных мольных соотношениях катализатор : ЭГ от 0,001:1 до 0,01:1). Синтез проводили до достижения кислотного числа ~ 45. Кислотное число определяли титрованием отобранных проб непосредственно из реакционной среды, а также по количеству воды, выделившейся в насадке Дина-Старка.

Результаты и их обсуждение

По результатам элементного анализа состав выделенной в твердом виде комплексной кислоты соответствовал установленному для нее в растворе [3] $Ge : \text{лиганд} = 1:1$. Для комплексов с экзо-лигандами (L) мольное соотношение $Ge : \text{лиганд} : L = 1:1:1$. Данные элементного анализа и состав синтезированных соединений приведены в табл. 2. Результаты исследований различными методами комплекса VII приведены для сравнения в соответствии с [6].

Таблица 2

Результаты элементного анализа соединений I–VII

№	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
	Ge	P	N		Ge	P	N
I	23.30	20.00	—	$C_2H_8O_9P_2Ge$	23.37	19.96	-
II	15.50	13.24	9.00	$C_8H_{17}N_3O_{11}P_2Ge$	15.59	13.32	9.02
III	13.38	11.41	7.62	$C_{15}H_{23}N_3O_{10}P_2Ge$	13.45	11.49	7.78
IV	15.32	13.23	6.00	$C_8H_{20}N_2O_{12}P_2Ge$	15.43	13.17	5.95
V	18.24	15.65	7.00	$C_5H_{14}N_2O_{10}P_2Ge$	18.31	15.63	7.06
VI	16.42	14.20	9.25	$C_6H_{15}N_3O_{11}P_2Ge$	16.52	14.10	9.55
VII	16.00	13.60	2.90	$C_8H_{15}NO_{12}P_2Ge$	16.08	13.73	3.10

В результате рентгенофазового анализа установлено, что комплекс I — рентгеноаморфный, а II–VII являются кристаллическими веществами, их дифрактограммы характеризуются собственным набором межплоскостных расстояний и отличаются от таковых для исходных веществ.

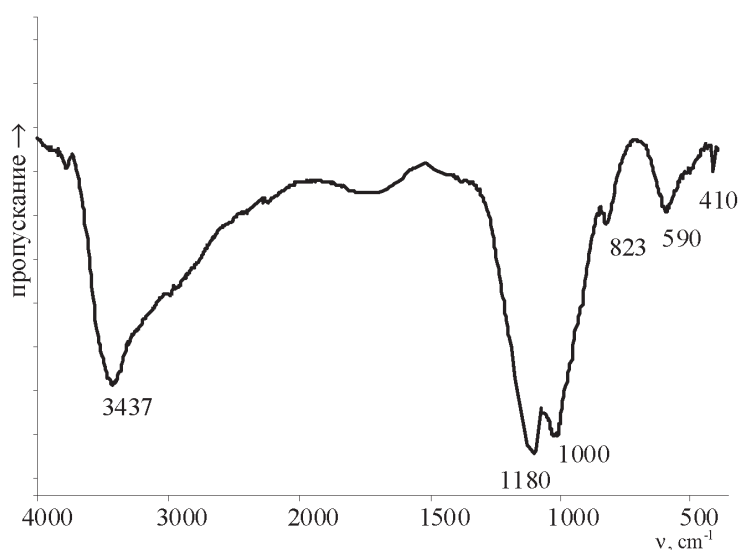


Рис. 2. ИК-спектр комплексной кислоты I

При анализе ИК-спектров внимание в первую очередь было уделено полосам поглощения фосфоновых групп, ответственных за координацию H_4Oedph , которые, согласно литературным данным [11, 12], находятся в области $900\text{--}1250\text{ см}^{-1}$: $1030\text{--}1050$ и $900\text{--}950\text{ см}^{-1}$ — $\nu_{as}(P(OH)_2)$ и $\nu_s(P(OH)_2)$; $1170\text{--}1200$ и $1050\text{--}1090\text{ см}^{-1}$ — $\nu_{as}(PO_2)$ и $\nu_s(PO_2)$; $1080\text{--}1130$ и $950\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ — $\nu_{as}(PO_3)$ и $\nu_s(PO_3)$. В ИК-спектре комплексной кислоты I (рис.2) исчезают полосы 1050 и 925 см^{-1} ($\nu_{as}(P(OH)_2)$ и $\nu_s(P(OH)_2)$, соответственно), наблюдаемые в спектре H_4Oedph , и появляется интенсивная полоса 1180 см^{-1} , которую можно отнести к асимметричным колебаниям O–P–O в группе PO_3H^- , а также полоса 1000 см^{-1} , относящаяся к симметричным колеба-

ям группы PO_3^{2-} [12]. Следовательно, в составе комплекса присутствуют фосфоновые группировки в различных формах: монопротонированной и депротонированной.

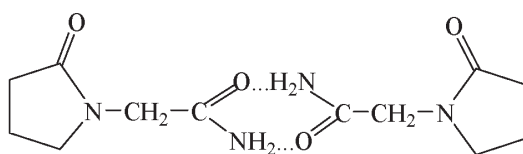
В спектрах комплексов с экзо-лигандами II–VII обнаружены полосы только в области $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3)$ (1090–1120 и 955–985 см^{-1}), что свидетельствует о наличии в молекулах этих комплексов полностью депротонированных групп PO_3^{2-} .

Об образовании связи германия с H_4Oedph судили по появлению в ИК-спектрах всех соединений полосы поглощения $\text{Ge}-\text{O}_{\text{фосф}} \sim 590 \text{ см}^{-1}$. Наряду с этим обнаружена полоса, ответственная за колебания связи $\text{Ge}-\text{O}-\text{H}$ (820–830 см^{-1}), свидетельствующая о том, что германий входит в состав этих комплексов в гидролизованной форме. Сдвиг данной полосы в низкочастотную область по сравнению с $\delta(\text{GeOH})$ в карбоксилсодержащих комплексонах германия (IV) [13–15], возможно, происходит из-за мостикового характера гидроксогруппы.

Сравнительный анализ ИК спектров Ind, Im, Nic и соответствующих комплексов II, V, VII показал, что в области колебаний гетероциклического кольца произошли изменения: повышение частот колебаний $\nu(\text{C}-\text{N})$ на 20–25 см^{-1} ((1551, 1570, 1580 см^{-1} для Ind, Im, Nic и 1576, 1591, 1600 см^{-1} для II, V, VII). Полоса, ответственная за деформационные колебания аминогруппы $\delta(\text{NH}_2) \sim 1640 \text{ см}^{-1}$ в спектре II по сравнению Ind сохраняется, что исключает ее протонирование. Следовательно, гидразид изоникотиновой кислоты, имидазол и никотиновая кислота входят в состав комплексов в N-протонированной по азоту гетероцикла форме.

В ИК-спектре комплекса с дифенилгуанидином III появляется новая полоса деформационных колебаний $\delta(\text{NH}_2^+) = 1576 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующая о протонировании одной из групп NH внешнесферного Dphg. Такая же форма Dphg была обнаружена ранее в этилендиаминтетраацетатогидроксо- и бисцитратогерманатах [15, 16].

Известно, что пирацетам в свободном виде находится в ассоциированном состоянии за счет образования межмолекулярных водородных связей:

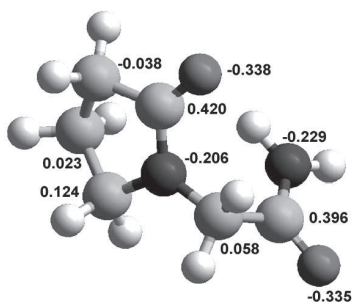


Отнесение характеристических полос в его ИК-спектре было проведено в соответствии с данными [17]: $\nu(\text{NH})$ отвечают 3343 и 3170 см^{-1} (несколько заниженные, вследствие участия NH_2 в водородных связях). Полосы деформационных колебаний NH_2 накладываются на интенсивную полосу «амид 1» карбамидной группы при 1654 см^{-1} , а $\nu(\text{C}=\text{O})$ лактамного кольца наблюдается при $\sim 1695 \text{ см}^{-1}$. В структурно охарактеризованных комплексах с d-металлами в зависимости от иона-комплексообразователя зафиксированы различные способы его координации: монодентатная с участием кислорода карбонильной группы пирролидинового цикла, бидентатная с

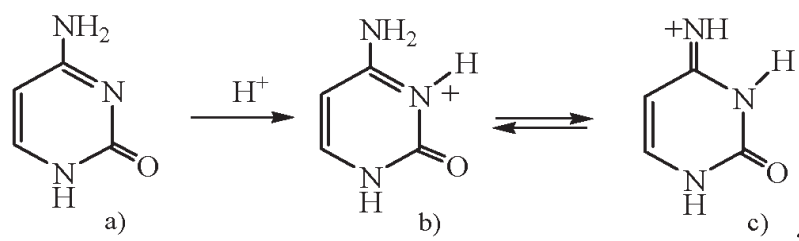
привлечением еще и кислорода ацетамидной группы и даже мостиковая [17–19]. Из этого следует, что протонироваться могут оба указанных атома кислорода, а возможно и NH_2 -группа.

Сравнение ИК-спектров пирацетама и соответствующего комплекса **IV** показало, что полосы валентных колебаний NH_2 накладываются на характерные для OH -групп. В этой области наблюдается интенсивная широкая расщепленная полоса с максимумами 3432 , 3220 , 3006 см^{-1} , свидетельствующая о наличии в комплексе системы водородных связей с участием этих групп. Основное отличие проявляется в отсутствии в спектре комплекса частоты, характеризующей валентные колебания карбонильной группы пирролидинового кольца при 1695 см^{-1} , что с большой долей вероятности можно расценивать как результат протонирования кислорода этой группы.

Для подтверждения этого был произведен расчет зарядов на каждом из атомов в молекуле пирацетама с помощью пробной версии программы Nucleon Chem 7 Professional. Установлено, что максимальные отрицательные заряды сосредоточены на атомах кислорода: $-0,338$; $-0,335$ (на карбонилах пирролидинового кольца и амидной группы соответственно). Хотя разница между зарядами на атомах кислорода не существенная, однако, с учетом ИК-спектроскопических данных протонируется кислород пирролидинового кольца:



С учетом того, что цитозин в зависимости от pH среды существует в различных формах [20]:



можно предположить, что в комплексе **VI** реализуется форма b), так как он был выделен из раствора при $\text{pH} \sim 3,5$. Действительно, в ИК-спектре этого комплекса, по сравнению с исходным цитозином, была обнаружена новая полоса (1618 см^{-1}), связанная с появлением в его молекуле группировки NH^+ , за счет которой был компенсирован заряд комплексного аниона.

Термогравиметрическое исследование **I–VII** показало, что они являются кристаллогидратами (табл. 3).

Таблица 3

Результаты исследования термической устойчивости комплексов

№ к-са	Характер и температурные интервалы протекающих процессов						
	- n H ₂ O			деструкция, горение		GeP ₂ O ₇ (остаток)	
	$t_{\max}^*$ (ДТА), °С	Δm ТГ, %	Δm Р**, %	$t_{\max}$ (ДТА), °С	Δm ТГ, %	m ТГ, %	m Р, %
I	45–150 (115↓) 160–210 (180↓)	6.00, n=1 6.00, n=1	5.80 5.80	325–350 (330↑) 410–600 (450↑)	3.00 5.00	80.00	79.40
II	80–155 (100↓)	7.80, n=2	7.73	160–300 (250↑) 330–460 (350↑) 460–570 (530↑) 710–880 (830↑)	7.00 15.00 7.50 10.70	52.00	52.96
III	90–140 (110↓)	6.60, n=2	6.67	270–340 (310↑) 400–550 (530↑) 730–850 (810↑)	7.00 17.00 23.40	46.00	45.70
IV	90–150 (110↓)	7.60, n=2	7.65	250–320 (300↑) 320–450 (410↑) 790–870 (850↑)	18.70 5.00 15.70	53.00	52.40
V	80–150 (120↓)	9.00, n=2	9.08	340–400 (360↑) 500–560 (530↑) 780–870 (850↑)	20.00 5.00 4.00	62.00	62.18
VI	85–160 (130↓)	8.00, n=2	8.19	320–390 (340↑) 410–560 (500↑) 780–860 (840↑)	11.25 11.25 13.50	56.00	56.10
VII	70–140 (105↓)	8.00, n=2	8.00	160–300 (250↑) 360–500 (430↑) 700–850 (825↑)	8.00 14.00 15.00	55.00	54.60

*↓↑ — эндо — (экзо) термический эффект.

**Р — рассчитанное значение.

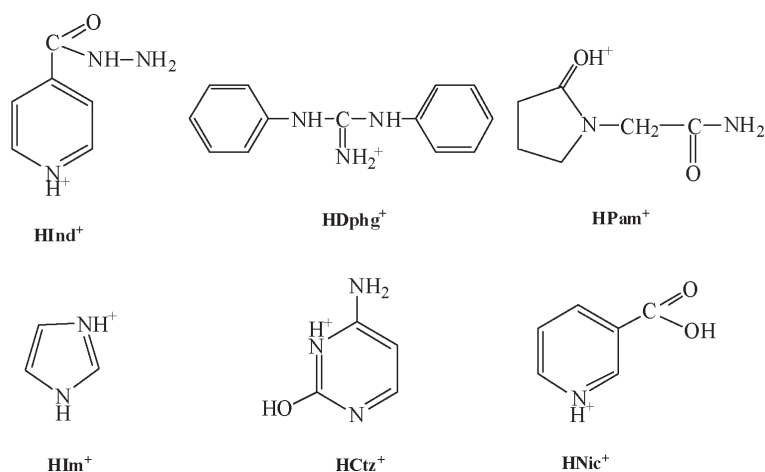
На термогравиграмме комплексной кислоты в интервале температур 160–210 °С наблюдается эндоэффект с убылью массы, соответствующей удалению одной молекулы воды. Вероятно, в данном случае также имеет место твердофазная реакция (аналогичная наблюдалось для карбоксилсодержащих комплексных кислот [13–15]), в результате которой происходит внутрисферная нейтрализация с участием протона фосфоновой группы лиганда и гидроксогруппы, связанной с германием. Этот факт свидетельствует в пользу того, что германий входит в состав комплекса в гидролизованной форме, а более высокая температура удаления воды по сравнению с температурой подобного процесса для карбоксилсодержащих комплексонатов германия ($\Delta t=30-80^\circ$) говорит о более прочной связи гидроксогруппы (дополнительной координации), что согласуется с данными ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа **VII**.

Процесс выгорания органической части молекул всех комплексов сопровождается рядом экзоэффектов. По данным рентгенофазового и хими-

ческого анализом конечным продуктом разложения I–VII при 800 °С является пирофосфат германия GeP_2O_7 .

С учетом аналогии данных различных методов исследования комплексов I–VI и структурно охарактеризованного VII, рассмотренным соединениям соответствуют молекулярные формулы: $\text{H}_6[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I), $(\text{AH})_6[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, A = Ind (II), Dphg (III), Pam (IV), Im (V), Ctz (VI), Nic (VII).

Комплексы с экзо-лигандами относятся к катион-анионному типу, состоят из гексаядерного германиевого аниона (рис. 1) и катиона следующего строения:



Анализ экспериментальных данных исследования каталитической активности комплекса I и исходных H_4Oedph и GeO_2 при синтезе полигликольмалеината показал, что при 180 °С диоксид германия лишь немного ускоряет процесс поликонденсации (рис. 3, кривая 2), в присутствии H_4Oedph реакция идет быстрее.

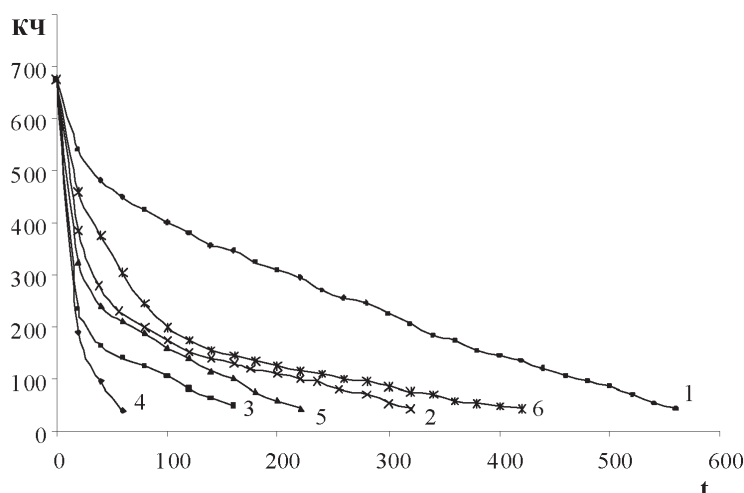


Рис. 3. Зависимость кислотного числа полиэфиров (мг KOH на 1 г смолы), синтезированных в присутствии различных количеств катализатора от продолжительности реакции (t, мин): 1 — без катализатора; 2 — 1 % GeO_2 ; 3 — 1 % H_4Oedph ; 4 — 1 % I; 5 — 0,5 % I; 6 — 0,1% I

При использовании комплексной кислоты $H_6[Ge(OH)Oedph]_6 \cdot 6H_2O$ (рис. 3, кривые 4, 5, 6) скорость поликонденсации значительно увеличивается (табл. 4).

Таблица 4

Кинетические характеристики поликонденсации МА и ЭГ при использовании различных катализаторов

Катализатор	Содержание катализатора, %	$\nu \cdot 10^3$, моль·с ⁻¹ ·л ⁻¹	Цикл катализатора	$K_{пк}$, л·с ⁻¹ ·моль ⁻¹	Время реакции, мин
—	—	2,3	—	0,3	420
GeO ₂	1	4,1	1,8	0,7	330
H ₄ Oedph	0,5	4,7	2,1	0,9	210
H ₄ Oedph	1	5,9	2,6	1,5	170
I	0,1	2,0	0,9	0,3	570
I	0,5	3,8	1,7	0,6	230
I	1	5,8	2,6	1,4	55

При уменьшении количества катализатора I с 1 % до 0,5 %, а затем до 0,1% (рис. 3, кривые 4, 5, 6) отмечено уменьшение скорости реакции поликонденсации. Следует отметить, что комплексная кислота I ускоряет реакцию пропорционально ее содержанию в системе (табл. 4), при этом наблюдается линейная зависимость скорости поликонденсации от содержания данного катализатора (рис. 4).

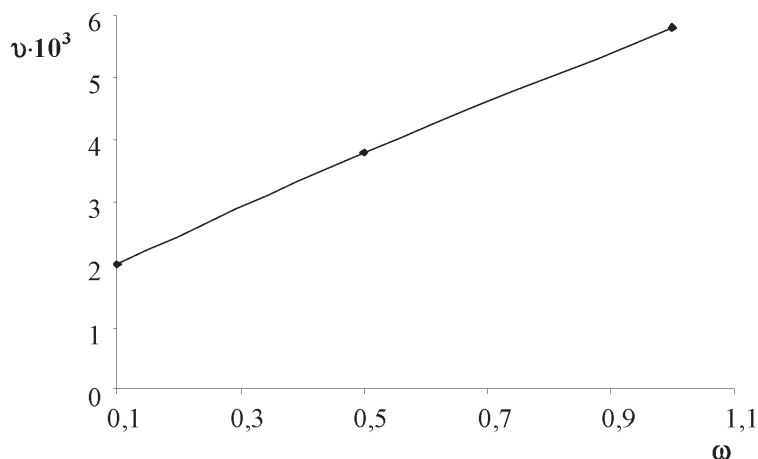


Рис. 4. Зависимость скорости поликонденсации (ν , моль·с⁻¹·л⁻¹) от содержания катализатора I (ω , %) при 180 °C

Исходя из полученных экспериментальных данных, можно утверждать, что каталитические свойства комплекса I выше, чем у применяемых в настоящее время веществ [7] и изученных нами ранее комплексов германия с гидроксикислотами [8]. Следовательно, он может быть предложен в качестве эффективного катализатора синтеза полигликольмалеината.

Литература

1. Сергиенко В. С. Является ли 1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота комплексоном // Журн. неорган. химии. — 2000. — Т. 45, № 6. — С. 948–949.
2. Сережкин В. Н., Сережкина Л. Б., Сергиенко В. С. Кристаллоструктурная роль 1-оксиэтан-1,1-дифосфонат-ионов // Журн. неорган. химии. — 2000. — Т. 45, № 4. — С. 592–598.
3. Сейфуллина И. И., Баталова Т. П., Киреева А. Ю. О комплексообразовании германия (IV) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой в водных растворах // Коорд. химия. — 1983. Т. 9, № 1. — С. 67–70.
4. Баталова Т. П., Киреева А. Ю., Сейфуллина И. И. Изучение 1-оксиэтилидендифосфонатов германия (IV) // Комплексоны и хелатообр. сорбенты. Труды. ИРЕА. — Москва, 1985. — С. 39–43.
5. Марцинко Е. Э. Однородно- и разнометалльные комплексоны германия (IV): дис. ... кандидата хим. наук : 02.00.01. — Одесса, 2005. — 155 с.
6. Сейфуллина И. И., Марцинко Е. Э., Александров Г. Г., Сергиенко В. С. Синтез, свойства и строение полиядерных оксиэтилидендифосфонатогерманатов; кристаллическая и молекулярная структура двух солей на их основе // Журн. неорган. химии. — 2004. — Т. 49, № 6. — С. 928–937.
7. Виноградова С. В., Васнев В. А. Поликонденсационные процессы и полимеры. — М.: Наука, 2000. — 373 с.
8. Марцинко Е. Э., Сейфуллина И. И., Песарогло А. Г., Боровская Т. В. и др. Влияние бисцитратных (малатных) германиевых кислот на процесс поликонденсации малеинового ангидрида с этиленгликолем. // Журн. прикл. химии. — 2007. — Т. 80, №10. — С. 1670–1673.
9. Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу. — М.: Химия, 1965. — 104 с.
10. Горопцева А. Н., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. — Л.: Химия, 1972. — 415 с.
11. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Попов К. И. Комплексоны и комплексоны металлов. — М.: Химия, 1988. — 544 с.
12. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул: Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1963. — 590 с.
13. Сейфуллина И. И., Марцинко Е. Э., Илюхин А. Б., Сергиенко В. С. Синтез, строение и свойства комплекса германия (IV) с диэтилентриаминпентауксусной 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.
14. 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.
15. 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.
16. Сейфуллина И. И., Песарогло Л. Г., Миначева Л. Х., Марцинко Е. Э., Сергиенко В. С. Дифенилгуанидиний бис(цитрато)германат. Синтез, свойства и кристаллическая структура $(\text{HDphg})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2]\cdot 1.08\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. — 2007. — Т. 52, №4. — С. 550–555.
17. Юнусходжаев А. Н., Харитонов Ю. Я., Дусматов А. Ф. Комплексные соединения цинка (II) с пиратацетамом // Журн. неорган. химии. — 1989. — Т. 34, № 4. — С. 867–872.
18. Юнусходжаев А. Н., Харитонов Ю. Я., Дусматов А. Ф. Комплексные соединения никеля (II) с пиратацетамом // Журн. неорган. химии. — 1989. — Т. 34, № 5. — С. 1236–1240.
19. Сабиров В. Х., Порай-Кошиц М. А., Стручков Ю. Т. Кристаллическая структура динитратодиакви-бис- (пиратацетам) меди (II) // Коорд. химия. — 1992. — Т. 18, № 3. — С. 292–296.
20. Perrotta A. T., Wadkins T. S., Beer M. D. Chemical resau, multiple iorizable groups, and general acid-base catalysis in the HDV genomic ribozyme // RNA Society. — 2006. — Vol. 12. — P. 1282–1291.

**І. Й. Сейфулліна¹, О. Е. Марцинко¹, О. С. Крижановська¹,
Т. В. Ложичевська², С. М. Савін¹**

¹Одеський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна

²Одеський державний медичний університет, кафедра фармацевтичної хімії,
Валіховський пров., 2, Одеса, 65082, Україна

КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ ГЕРМАНІЮ(IV) НА ОСНОВІ 1-ГІДРОКСІЕТИЛІДЕНДИФОСФОНОВОЇ КИСЛОТИ ТА ЇХ ЗАСТОСУВАННЯ

Синтезовано ряд координаційних сполук германію(IV) з 1-гідроксіетилідендифосфоновою кислотою H_4Oedph : комплексна кислота (I) та її комплекси з екзо-лігандами (L): гідразидом ізонікотинової кислоти Ind (II), дифенілгуанідом Dphg (III), пірацетамом Pam (IV), імідазолом Im (V) і цитозином Ctz (VI). Комплекси вивчено методами хімічного і рентгенофазового аналізу, термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії. При порівнянні результатів дослідження сполук I-VI і раніше структурно охарактеризованого 1-гідроксіетилідендифосфонатогерманата нікотинової кислоти Nic (VII) встановлено будову синтезованих комплексів. Вивчено каталітичну активність GeO_2 , H_4Oedph і комплексу I в реакції поліконденсації малеїнового ангідриду з етиленгліколем.

Ключові слова: діоксид германію, 1-гідроксіетилідендифосфорова кислота, координаційні сполуки, екзо-ліганди, поліконденсація.

**I. I. Seifullina¹, E. E. Martsinko¹, O. S. Kryzhanovskaya¹,
T. V. Lozhichevskaya², S. N. Savin¹**

¹Odessa I. I. Mechnykov National University, department of general chemistry
and polymers, Dvoryanskaya st., 2, Odessa, 65082, Ukraine

²Odessa State Medical University, department of pharmaceutical chemistry,
Valikhovskiy lane, 2, Odessa, 65082, Ukraine

COMPLEX COMPOUNDS OF GERMANIUM (IV) ON BASIS OF 1-HYDROXYETHYLENEDIPHOSPHONIC ACID AND THEIR APPLICATION

Summary

The row of coordination compounds of germanium (IV) with 1-hydroxyethylenediphosphonic acid H_4Oedph is synthesized: complex acid (I) and its complexes with exo-ligands (L): hydrazide of isonicotinic acid Ind (II), diphenylguanidine Dphg (III), pyracitam Pam (IV), imidazole Im (V) and citozine Ctz (VI). Complexes are studied by the methods of chemical and X-ray powder diffraction analysis, thermogravimetry and IR-spectrometry. The structure of the synthesized complexes is set by the comparative analysis of the results of research of compounds I-VI and before structurally characterized 1-hydroxyethylenediphosphonategermanate of nicotinic acid Nic (VII). Catalytic activity of GeO_2 , H_4Oedph and complex I in reaction of polycondensation of maleinic anhydride with ethyleneglycol is studied.

Key words: germanium dioxide, 1-hydroxyethylenediphosphonic acid, coordination compounds, exo-ligands, polycondensation.