

Цель данной работы – на основании массива экспериментальных данных разработать оптимальные методики синтеза ряда 2-гидроксипропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетраацетатогерманатов s-, d-, f-металлов, охарактеризовать их совокупностью физико-химических методов исследования, проследить зависимость типа образующихся гетерометаллических координационных соединений от электронного строения второго металла.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных веществ в работе использованы GeO_2 «ос.ч.», соли металлов марки «х.ч.» – KHCO_3 , NaHCO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ацетаты лантанидов синтезированы из соответствующих оксидов; а также 2-гидроксипропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетраацетатогерманатная кислота ($\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_9\text{N}_2$, $M=322$ г/моль; «Sigma-Aldrich», 99%):

Опираясь на факт существования в системах GeO_2 – комплексон – вода устойчивых комплексных германатных кислот с мольным соотношением Ge: L=1:1 [7], синтез соответствующих координационных соединений германия с H_5Hpdta осуществлен в несколько этапов. На первом получали *рабочий раствор*: к смеси навесок 0.314 г (3 ммоль) диоксида германия и 0.966 г (3 ммоль) H_5Hpdta добавляли 300 мл воды, упаривали на водяной бане при 80-90°C до 60 мл в течение 1,5 ч.

Гетерометаллические соединения синтезировали добавлением к рабочему раствору при комнатной температуре 3 ммоль солей металлов (ацетатов Co^{2+} (1), Ni^{2+} (2), Cu^{2+} (3), Zn^{2+} (4), La^{3+} (5), нитрата Cr^{3+} (6), ацетатов Pr^{3+} (7), Nd^{3+} (8), Sm^{3+} (9), Eu^{3+} (10), Gd^{3+} (11), Tb^{3+} (12), Dy^{3+} (13), Ho^{3+} (14), Er^{3+} (15), Tm^{3+} (16), Yb^{3+} (17), Lu^{3+} (18), карбонатов Mg (19), Ca (20), Sr (21), Ba (22)) либо небольших порций NaHCO_3 (23), KHCO_3 (24) до pH~5. Через 1-3 суток из растворов выпадали осадки соответствующих комплексных соединений (выход 65-75% от теоретического), которые отделяли на фильтре Шотта, промывали холодной водой и сушили при комнатной температуре до постоянной массы.

Синтез комплексной 2-гидроксипропилен-1,3-диаминтетраацетато-германатной (IV) кислоты проводили двумя способами.

Способ 1. К смеси сухих навесок, состоящей из эквимолярного количества (по 2 ммоль) H_5Hpdta и GeO_2 добавляли 200 мл воды и нагревали до кипения. Взвесь кипятили при постоянном перемешивании до полного растворения реагентов и упаривали на водяной бане при $t = 80^\circ\text{C}$ в течение 1,5 часа до 50 мл. Через сутки выпадал белый осадок 25. Выход 70% от теоретического.

Способ 2. К взвеси H_5Hpdta (2 ммоль в 200 мл горячей воды) добавляли эквимолярное количество GeCl_4 (0,24 мл), погружая пипетку в кипящий раствор. Полученный через 10 минут прозрачный раствор упаривали на водяной бане до 50 мл. Через сутки выпадал белый осадок 25. Выход 74%.

Пригодные для рентгеноструктурного анализа кристаллы комплексов 3, 4, 5 и 8 получены из реакционной среды при добавлении к соответствующим водным растворам ацетонитрила (3:1). Кристаллы 12 и 17 получены комбинаторно-химическим методом из серии растворов различной концентрации при постоянной температуре 20 °C.

Результаты и их обсуждение

На основании элементного анализа продуктов синтеза 2-гидроксипропилен-1,3-диаминтетраацетатогерманатов **1-18** [8] установлено, что во всех случаях образуются соединения состава Ge : M : N = 1 : 1 : 2 (M=Co, Ni, Cu, Zn, La, Cr, Pr, Nd, Sm-Lu). Следовательно, в указанных комплексах H₃Npdta проявляет себя как дитопный лиганд, связывая координационные сферы германия и второго металла.

Термическое разложение комплексов с d-металлами начинается с эндотермического эффекта, при котором происходит удаление определенного числа молекул воды (табл. 1). Термораспад комплекса с медью отличается от остальных наличием двух эндоэффектов в интервале 80-230°C и 230-280°C, температуры максимумов которых свидетельствуют об удалении сначала кристаллизационной, а затем координированной воды. Продукты глубокого термического распада (1000°C) в соответствии с их массой представляют собой смесь оксидов германия (IV) и d-металла.

Таблица 1

Результаты исследования термической устойчивости 2-гидроксипропилендиаминтетраацетатов германия и d-металлов

Второй металл	Характер и температурные интервалы протекающих процессов						
	n H ₂ O			Термодеструкция		Остаток	
	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	Δm P*, %	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	m ТГ, %	m P, %
Co	80-230 (120↓)	21.25 n=8	21.30	360-460 (410↑) 530-740 (580↑) 740-900 (870↑)	48.50	30.00	30.36 GeO ₂ =17.68 CoO=12.68
Ni	70-230 (130↓)	21.20 n=8	21.30	400-520 (430↑) 540-700 (590↑)	39.00	30.50	30.36 GeO ₂ =17.68 NiO=12.68
Cu	80-230 (130↓) 230-280 (260↓)	9.70 n=3 6.40 n=2	9.63 6.42	400-500 (440↑)	34.00	33.00	32.92 GeO ₂ =18.65 CuO=14.27
Zn	80-230 (130↓)	21.00 n=8	21.08	380-480 (450↑)	29.00	31.00	31.05 GeO ₂ =17.50 ZnO=13.55
Cr	100-280 (220↓)	7.00 n=2	7.04	480-570 (500↑)	30.00	35.00	35.30 GeO ₂ =20.45 $\frac{1}{2}$ Cr ₂ O ₃ =14.85
La	100-250 (220↓)	14.00 n=5	13.80	280-420 (400↑) 420-540 (430↑) 540-700 (650↑)	36.00	41.00	41.01 GeO ₂ =16.03 $\frac{1}{2}$ La ₂ O ₃ =24.8

*P – рассчитанное значение

В ИК-спектрах исследуемых соединений наблюдается одна полоса $\nu(\text{CH})$, смещенная по сравнению со спектром лиганда с 3000 до $\sim 2990 \text{ см}^{-1}$, следовательно, в их молекулах оба атома азота координированы. Это находит подтверждение и в появлении в ИК-спектрах полосы $\nu(\text{Ge-N}) \sim 640 \text{ см}^{-1}$.

Присутствие в ИК-спектрах комплексов по две полосы в области $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ ($1682\text{-}1667$ и $1615\text{-}1600 \text{ см}^{-1}$) и $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ ($1398\text{-}1340$ и $1358\text{-}1300 \text{ см}^{-1}$) было отнесено за счет карбоксилатных групп, связанных с германием и d-металлом [7-9]. Комплексы не содержат свободной группы COOH , на что указывает отсутствие полосы $\nu(\text{C=O})$, имеющейся в ИК-спектре комплексона (1700 см^{-1}). В отличие от соединений с Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , в ИК-спектрах комплексов с La^{3+} и Cr^{3+} отмечена полоса деформационных колебаний мостиковой OH -группы 1000 см^{-1} .

Структурные единицы кристалла комплекса с медью **3** – биядерные гетерометаллические комплексные молекулы $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Hpdt})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]$ (рис. 1) и три молекулы кристаллизационной воды [10].

Атомы германия и меди связаны атомом кислорода *изо*-пропанольной группы полностью депротонированного лиганда Hpdt^{5-} . В координационную сферу атомов Ge и Cu входят по одному атому азота и по два карбоксильных атома кислорода четырех ацетатных ветвей гептадентатного лиганда Hpdt^{5-} . Координационный полиэдр атома Ge дополняется до искаженного октаэдра атомами кислорода концевых гидроксогрупп и молекулы воды.

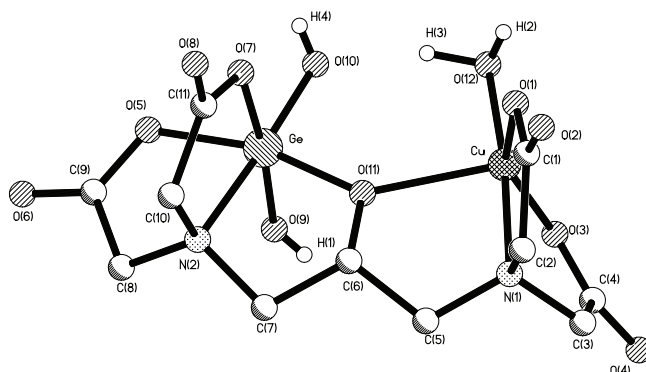


Рис. 1. Кристаллическая структура комплексной молекулы $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\text{Hpdt})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]$

Координационный полиэдр атома Cu достраивается до вытянутой тетрагональной пирамиды (ТП) (4+1) атомом кислорода молекулы воды в экваториальной плоскости; в апикальной вершине – мостиковый атом кислорода.

В кристалле молекулы объединены водородными связями непосредственно и через молекулы воды с образованием трехмерного каркаса.

Аналогичный рассмотренному биядерный фрагмент (рис. 2) сохраняется и в тетрамерном комплексе $[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-Hpdt})_2\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \times 12\text{H}_2\text{O}$ (**4**), который формируется за счет мостиковой карбоксильной группы [11]. Искаженный октаэдр каждого атома Zn достраивается атомами кислорода двух молекул воды на существенно различающихся расстояниях. Структурные элементы объединены водородными связями с образованием каркаса.

Тетрамерный комплекс укреплен в кристалле **4** двумя внутримолекулярными ВС, образованными атомами водорода концевых гидроксильных групп и кислорода молекул воды, связанных соответственно с атомами Ge и Zn.

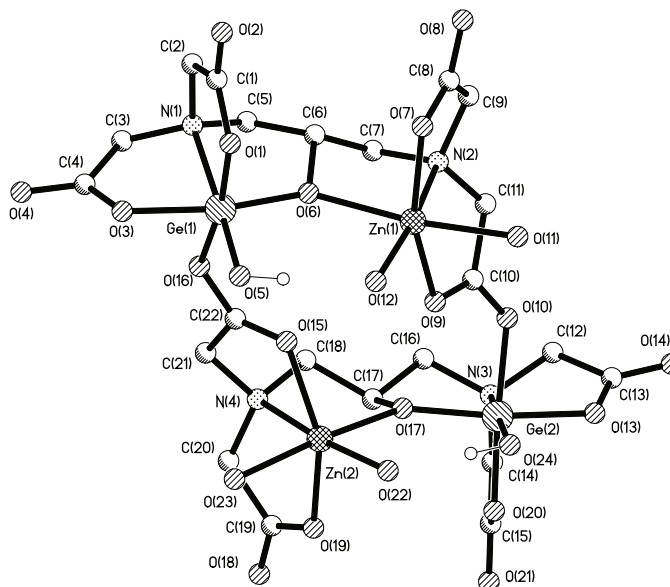


Рис. 2. Кристаллическая структура тетрамера $[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-Npda})_2\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$

Таким образом, два переходных металла (Cu в **3** и Zn в **4**) образуют, соответственно, би- и тетраядерные молекулы различного строения, в которых лиганд выполняет мостиковую функцию, но проявляет при этом различную дентатность.

Практически одинаковые частоты ν_{as} и ν_{s} , ответственные за колебания карбоксилатных групп в ИК-спектрах 2-гидроксипропилен-1,3-диамин-тетраацетатогерманатов Co(II), Ni(II), Zn(II) позволяют предположить, что по структуре они наиболее близки. Это находится в соответствии с характером их термического разложения, а также с данными СДО комплексов германия с кобальтом и никелем. В спектрах диффузного отражения для первого наблюдаются две полосы, соответствующие переходам ${}^4\text{T}_{1\text{g}}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2\text{g}}$ (7900 см^{-1}) и ${}^4\text{T}_{1\text{g}}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1\text{g}}(\text{P})$ (18630 см^{-1}), а для второго – три 8740 см^{-1} (${}^3\text{A}_{2\text{g}} \rightarrow {}^3\text{T}_{2\text{g}}$), 15150 см^{-1} (${}^3\text{A}_{2\text{g}} \rightarrow {}^3\text{T}_{1\text{g}}$) и 23910 см^{-1} (${}^3\text{A}_{2\text{g}} \rightarrow {}^3\text{T}_{1\text{g}}(\text{P})$) [12], что свидетельствует об октаэдрической геометрии координационных полиэдров кобальта и никеля.

Отличия в структурах **3** и **4**, по-видимому, связаны с особенностями их электронного строения как комплексообразователей: геометрическая лабильность координационного окружения Cu^{2+} , склонность к искажению полиэдра, обусловленная эффектом Яна-Теллера и стабильная d^{10} конфигурация Zn^{2+} .

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что координационные соединения **1**, **2** и **4** имеют однотипное строение – им соответствует молекулярная формула $[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-Npda})_2\text{M}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \times 12\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$.

При расшифровке структуры гетероядерного комплекса с лантаном **5** установлено, что данное соединение построено из комплексных биядерных молекул $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (**5**) (рис. 3) и молекул кристаллизационной воды [13]. Атомы германия и лантана связаны мостиковым атомом кислорода гидролиганда и депротонированным атомом кислорода *изо*-пропанольной группы полностью депротонированного лиганда Hpdta^{5-} . В координационную сферу атома Ge и La входят по одному атому азота и по два карбоксильных атома кислорода четырех ацетатных ветвей гептадентатного лиганда Hpdta^{5-} . Координационный полиэдр атома Ge дополняется до искаженного октаэдра атомом кислорода концевой гидроксигруппы, атома La – до девятивершинника атомами кислорода четырех молекул воды.

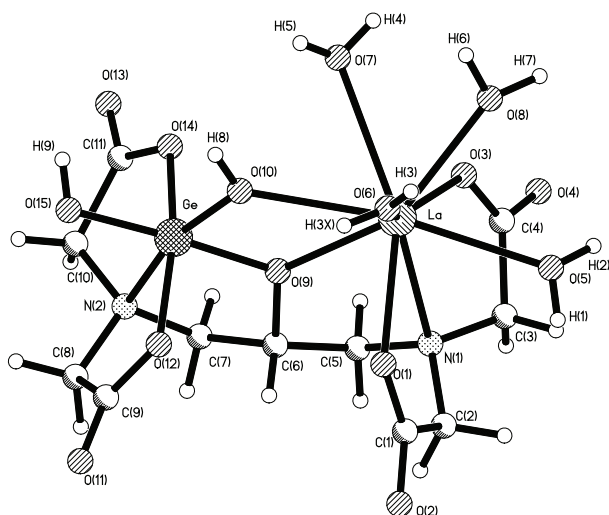
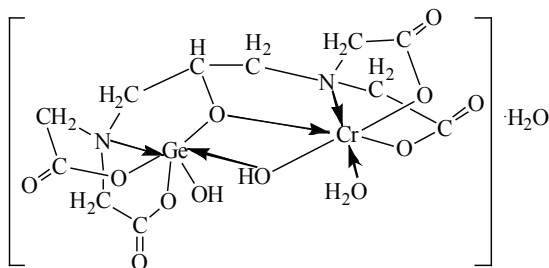


Рис. 3. Кристаллическая структура комплексной молекулы $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4]$

В соответствии с данными ИК-спектроскопии и термогравиметрии пространственная организация и набор донорных атомов в координационной сфере германия в гетероядерном комплексе с хромом сохраняются такими же, как и с лантаном $[(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})] \times \text{H}_2\text{O}$ (**6**). Учитывая валентное состояние хрома равное трем и возможное для него координационное число – шесть, можно предположить, что его полиэдр формируется за счет трех валентных связей с кислородами двух карбоксильных групп лиганда и мостиковой гидроксигруппы, а также трех координационных связей с атомом азота и кислородами мостиковой депротонированной гидроксигруппы лиганда и молекулы воды (см. схему ниже).

При сравнении термограмм двенадцати полученных разнометалльных 2-гидроксипропилен-1,3-диаминтетраацетатогерманатов лантанидов **7-18** (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+}) установлено, что все комплексы являются кристаллогидратами.



При термическом разложении комплексонов празеодима, неодима и самария в интервале 80-130°C наблюдается эндотермический эффект, при котором происходит удаление одной молекулы кристаллизационной воды, в то время как для других комплексов этот процесс протекает при более высокой температуре (90-170°C) с удалением двух молекул H₂O. Далее, на термогравиграммах всех соединений наблюдается эндоэффект с убылью массы, соответствующей отделению еще трех молекул воды в несколько различающемся интервале температур: 130-250°C для комплексов Pr, Nd, Sm и 170-260°C для Eu-Lu. В среднем температура этого процесса свидетельствует о внутрисферном характере удаляемой воды. Дальнейшее термическое разложение двенадцати комплексов сопровождается рядом экзоэффектов с окислительной термодеструкцией комплексов. Продукты их глубокого термического распада при 1000°C в соответствии с их массой представляют собой смесь оксидов германия(IV) и лантанида.

Одинаковый состав и обнаруженные лишь незначительные различия в характере термического разложения гетероядерных комплексов германия с лантанидами начала (Pr, Nd, Sm), а также середины и конца ряда (Eu-Lu), косвенно указывают на образование соединений сходного строения. В основном это подтверждается и сравнительным анализом их ИК-спектров. Так, в спектрах всех соединений наблюдаются полосы $\nu(\text{CH})$, смещенные по сравнению со спектром H₅Hpdta с 3008 до ~2990 см⁻¹, $\nu(\text{Ge-N}) \sim 640$ см⁻¹ и $\nu(\text{Ln-N}) \sim 530$ см⁻¹, свидетельствующие о координации двух атомов азота лиганда [2, 141]. Комплексы не содержат свободных карбоксильных групп, на что указывает отсутствие полосы $\nu(\text{C=O})$, имеющейся в ИК-спектре H₅Hpdta (1700 см⁻¹) и наличие полос карбоксилатных ионов, связанных с германием и лантанидом в области 1640 и 1580 см⁻¹ ($\nu_{\text{as}} \text{COO}$), 1405 и 1365 см⁻¹ ($\nu_{\text{s}} \text{COO}$).

Однако, кроме присутствующих в ИК-спектрах всех комплексов полос $\nu(\text{OH})$ в области 3500-3300 см⁻¹ и деформационных колебаний мостиковой OH-группы при 1000 см⁻¹, в спектрах соединений с празеодимом, неодимом, и самарием наблюдается узкая полоса валентных колебаний $\nu(\text{OH}) = 3550$ см⁻¹. Следовательно, при общем подобии строения всех комплексов, в структуре групп комплексов Pr, Nd, Sm и Eu-Lu имеются различия, выявленные в результате PCA соединений с неодимом, тербием и иттербием.

Разнометалльный комплекс [Ge(OH)(μ-Hpdta)(μ-OH)Nd(OH)(H₂O)₃] (**8**) построен из комплексных биядерных молекул, аналогичных молекулам соединения **5** (рис. 3) [14], с той разницей, что координационное число атома Nd дополняется до 9 атомами кислорода концевой гидроксогруппы и трех молекул воды.

Строение биядерного гетерометаллического комплекса $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hhpda})(\mu\text{-OH})\text{Nd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3] \times \text{H}_2\text{O}$ (**8**) в общих чертах сходно со структурой соединений $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hhpda})(\mu\text{-OH})\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3]$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ (**12**), Yb (**17**)). Это относится и к координационной сфере октаэдра GeNO_5 , и к функции лиганда-комплексона. Основное различие заключается в том, что в структурах **12** и **17** лиганд Hpdta^{5-} полностью депротонирован. Это компенсируется отсутствием концевых гидроксолигандов при атомах тербия и иттербия, присутствующего в комплексе с неодимом. Кроме того, в этих соединениях присутствуют две кристаллизационные молекулы воды (а не одна, как в комплексе неодима), что влияет на упаковку структурных единиц в кристаллах. В координационных полиэдрах атомов Ln трех соединений при переходе от начала (Nd) к середине (Tb) и концу (Yb) ряда лантанидов в результате «лантанидного сжатия» уменьшаются соответствующие расстояния: Ln-N 2.807(3) (Nd), 2.670(3) (Tb) и 2.628(3) Å (Yb); Ln-O 2.362(2)-2.723(2), 2.302(2)-2.445(3) и 2.255(2)-2.405(2) Å соответственно.

Присутствие дополнительной кристаллизационной молекулы воды в данных комплексах по сравнению с комплексом неодима приводит к принципиальному различию в упаковке структурных единиц в кристаллах этих соединений: структура с Nd имеет слоистое строение, с Tb и Yb – каркасное.

На основании совокупности результатов исследования двенадцати гетерометаллических 2-гидроксипропилен-1,3-диаминтетраацетатов германия (IV) и лантанидов (Pr , Nd , Sm-Lu) различными физико-химическими методами можно сделать вывод, что все они относятся к биядерным комплексам, в которых мостиковую функцию выполняют комплексон и OH -группа, реализуется гидролизованная форма $\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}$. При этом с лантанидами начала ряда (Pr , Nd , Sm) выделяются в твердом виде гидроксокомплексы с комплексообразователем LnOH^{2+} , $\text{KЧ}_{\text{Ln}}=9$ и формой лиганда Hhpda^{4-} , а в комплексах середины и конца ряда Eu-Lu лиганд Hpdta^{5-} полностью депротонирован, $\text{KЧ}_{\text{Ln}}=8$, комплексообразователь – Ln^{3+} .

Полученные данные согласуются с зафиксированными особенностями гомоядерных комплексонатов лантанидов: в одинаковых условиях с лантанидами цериевой группы легко осаждаются именно гидроксокомплексы, в то время как с иттриевой преимущественно образуются более растворимые средние комплексонаты [16], что широко используется в аналитической химии.

По результатам рентгенофазового анализа 2-гидроксипропилен-1,3-диаминтетраацетатогерманаты s-металлов Mg , Ca , Sr , Ba в отличие от исходных кристаллических веществ являются рентгеноаморфными, что делает невозможным определение их структуры методом РСА. Термическое разложение этих четырех комплексов носит аналогичный характер: начинается с ряда эндотермических эффектов в интервале температур $\sim 70\text{-}280^\circ\text{C}$ (табл. 2).

В интервале $70\text{-}120^\circ\text{C}$ наблюдается убыль в массе соответствующая удалению определенного числа молекул кристаллизационной воды. Далее при $120\text{-}220^\circ\text{C}$ 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 комплексонатов металлов [9]. Затем в интервале $\sim 220\text{-}280^\circ\text{C}$ удаляется еще одна молекула воды, которая, судя по температуре удаления, координирована к германию.

Таблица 2

Результаты исследования термической устойчивости
2-гидроксипропилен-1,3-диаминтетраацетатогерманатов 19-22

Второй металл	Характер и температурные интервалы протекающих процессов						
	n H ₂ O			Термодеструкция		Остаток	
	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	Δm Р*, %	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	m ТГ, %	m Р, %
Mg	70-120 (100↓) 120-220 (200↓) 220-280 (260↓)	8.84, n=3 17.69, n=6 2.94, n=1	8.75 17.60 3.10	350-450 (390↑) 620-750 (650↑) 770-850 (820↑)	43.50	23.60	23.68 GeO ₂ + MgO
Ca	70-110 (100↓) 110-200 (150↓) 200-250 (230↓)	3.05, n=1 18.29, n=6 3.05, n=1	3.00 18.30 3.00	350-430 (390↑) 630-750 (680↑) 750-820 (770↑)	39.00	27.00	27.19 GeO ₂ + CaO
Sr	60-110 (100↓) 110-210 (140↓) 210-260 (230↓)	2.81, n=1 16.91, n=6 2.81, n=1	2.80 16.90 2.80	300-440 (410↑) 680-750 (720↑) 780-820 (800↑)	34.00	33.00	32.66 GeO ₂ + SrO
Ba	70-120 (100↓) 120-220 (140↓) 220-280 (250↓)	5.10, n=2 15.31, n=6 2.55, n=1	5.10 15.30 2.50	320-420 (380↑) 440-560 (470↑) 640-740 (710↑)	29.00	36.50	36.51 GeO ₂ + BaO

*Р – рассчитанное значение

На наличие прочных внутри- и межмолекулярных водородных связей в данных комплексах указывает интенсивная широкая полоса в ИК-спектрах в области 3400 см⁻¹, ответственная за валентные колебания групп ОН молекул воды (рис. 4).

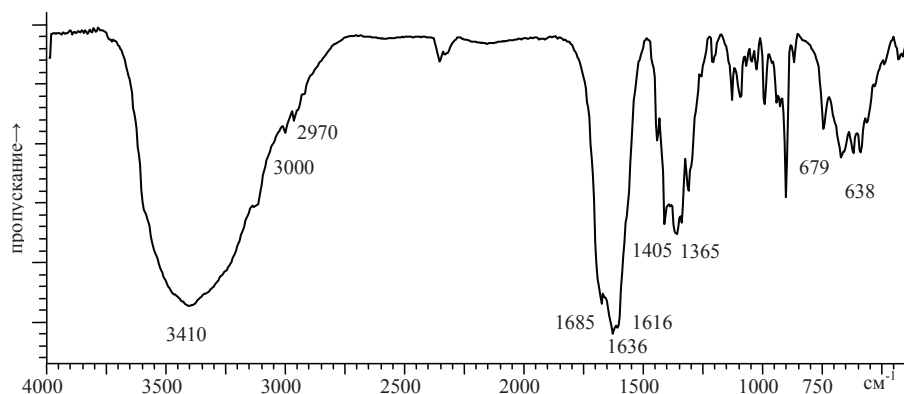
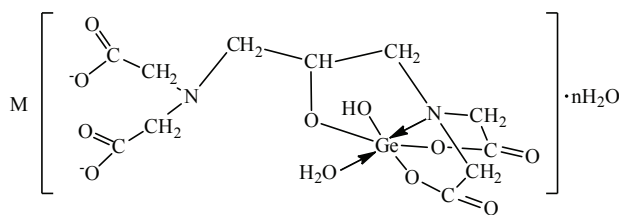


Рис. 4. ИК-спектр поглощения
2-гидроксипропилендиаминтетраацетатогерманата бария

В ИК-спектрах разнометалльных комплексов по сравнению со спектром исходной кислоты H_5Hpdta изменения претерпевают полосы поглощения карбоксильных групп: исчезает полоса валентных колебаний $C=O$ свободной карбоксильной группы 1700 см^{-1} и появляются, характерные для карбоксилатных ионов $\nu_{as}(COO)$ ($1685\text{-}1679$ и $1615\text{-}1600\text{ см}^{-1}$) и $\nu_s(COO)$ ($1405\text{-}1390$ и $1365\text{-}1350\text{ см}^{-1}$).

В отличие от ранее рассмотренных соединений с d- и f-металлами в ИК-спектрах комплексов с s-элементами наблюдается не смещение, а расщепление полосы $\nu(CN)$ (3000 и 2970 см^{-1}), что говорит о координации только одного из атомов азота лиганда. Кроме того, в спектрах присутствует четкая полоса деформационных колебаний молекул координированной воды $\delta(H_2O) \sim 1640\text{ см}^{-1}$.

По результатам совокупности физико-химических методов исследования можно сделать вывод, что 2-гидроксипропилендиаминтетраацетатогерманаты s-металлов представляют собой комплексы **19-22** катион-анионного типа: $M[Ge(OH)(Hpdta)(H_2O)] \cdot nH_2O$, $M = Mg$ (**19**), $n=9$; Ca , $n=7$ (**20**); Sr , $n=7$ (**21**); Ba , $n=8$ (**22**). Для данных соединений с учетом полученных результатов РСА по расшифровке структур комплексов германия и d- и f-металлов с H_5Hpdta можно предложить следующую схему строения:



$M = Mg, Ca, Sr, Ba$

На основании элементного анализа продуктов синтеза соединений **23-25** [8] установлено, что с натрием и калием образуются соединения состава $Ge : Na(K) : N = 1 : 2 : 2$, а для комплекса германия **25** реализуется молярное соотношение $Ge : N = 1 : 2$.

По результатам рентгенофазового анализа комплексы **23, 24** рентгеноаморфны, а **25** – кристаллический.

Термическое разложение **25** начинается с двух следующих друг за другом эндотермических эффектов в интервале температур $80\text{-}100^\circ\text{C}$ и $100\text{-}180^\circ\text{C}$, при каждом из которых в соответствии с расчетами по термогравиметрической кривой происходит удаление одной молекулы воды (табл. 3.5). Судя по температуре удаления, одна молекула воды является кристаллизационной, а другая носит внутрисферный характер. Комплексы **23, 24** также являются кристаллогидратами.

Продуктами глубокого термического распада комплексов (1000°C) в соответствии с рассчитанной по кривой ТГ массой остатков, а также данным их рентгенофазового и элементного анализов, являются диоксид германия (**25**) либо смесь мета- и ортогерманатов натрия (**23**) и калия (**24**).

Существование в молекуле **25** неравноценных карбоксильных и карбоксилатных групп однозначно определяется присутствием полос, $\nu(C=O) = 1700\text{ см}^{-1}$, а также $\nu_{as}(COO) = 1686\text{ см}^{-1}$ и $\nu_s(COO) = 1393\text{ см}^{-1}$ и $\nu(C-O)$ алколятного типа 1050 см^{-1} при отсутствии деформационных колебаний $C-OH$. Вывод о связывании депрото-

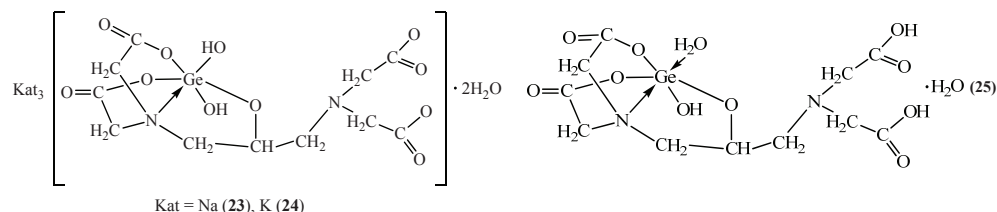
нированной гидроксильной и карбоксилатных групп лиганда с германием был сделан на основании появления в ИК-спектре **25** новой полосы валентных колебаний связи Ge-O при 663 см⁻¹.

В ИК-спектре комплекса была обнаружена еще одна полоса 880 см⁻¹, отнесенная к деформационным колебаниям группы Ge-O-H [7, 9], свидетельствующая о том, что германий входит в состав комплекса в гидролизованной форме. Кроме того, в спектре **25** присутствует четкая полоса координированной воды $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1636 \text{ см}^{-1}$ и узкая полоса валентных колебаний $\nu(\text{OH}) = 3460 \text{ см}^{-1}$.

ИК-спектры комплексов **23**, **24** в области колебаний $\nu(\text{C-H})$, $\nu(\text{Ge-N})$, $\nu(\text{C-O})$ алкоолятного типа, $\nu(\text{Ge-O})$, $\nu(\text{OH})$ и $\delta(\text{GeOH})$ подобны спектру соединения **25**. Существенным отличием является присутствие в спектрах **23**, **24** только полос $\nu_{\text{as}}(\text{COO})=1647 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO})=1362 \text{ см}^{-1}$, характерных для карбоксилатных групп, связанных с ионами натрия и калия.

С учетом данных элементного анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии, можно сделать вывод, что в отличие от комплекса **25**, выделенного из кислой среды, во внутренней сфере комплексов **23**, **24** (рН=5) произошло замещение координированной молекулы воды на гидроксогруппу. Это было доказано методом РСА для комплекса германия с нитрилтриуксусной кислотой H₃Nta: неэлектролит [Ge(OH)(Nta)(H₂O)] при повышении рН превращался в двухионный электролит K[Ge(OH)₂(Nta)] с комплексообразователем Ge(OH)₂²⁺ [17].

Предложены молекулярные формулы комплексной 2-гидроксипропилен-1,3-диаминтетраацетатогерманатной (IV) кислоты H₂[Ge(Hpdta)(OH)(H₂O)]·H₂O (**25**), ее соединений с неорганическими катионами Kat₃[Ge(OH)₂(Hpdta)]·2H₂O, Kat = Na (**23**), K (**24**) и схемы строения синтезированных комплексов:



Таким образом, при комплексообразовании германия(IV) с H₃Hpdta образуется 2-гидроксипропилен-1,3-диаминтетраацетатогерманатная кислота, на основе комплексного аниона которой в зависимости от электронного строения второго металла образуются различные типы координационных супрамолекулярных соединений: катион-анионные, гетеробиядерные и тетраядерные (рис. 5).

Из рассмотренного выше следует, что строение гетероядерных 2-гидроксипропилен-1,3-диаминтетраацетатов германия(IV) меняется в зависимости от природы второго металла (s-, d- или f-блок):

- строение внутренней сферы координационных соединений катион-анионного типа с s-металлами зависит от рН раствора при их синтезе: в разнометалльных комплексах с элементами второй группы (рН 4-4.5) строение аниона сохраняется таким же, как в комплексной кислоте [Ge(H₂O)(OH)(Hpdta)]²⁻, а со щелочными металлами в близкой к нейтральной среде происходит изменение состава аниона [Ge(OH)₂(Hpdta)]³⁻, в нем реализуется форма комплексообразователя Ge(OH)₂²⁺;

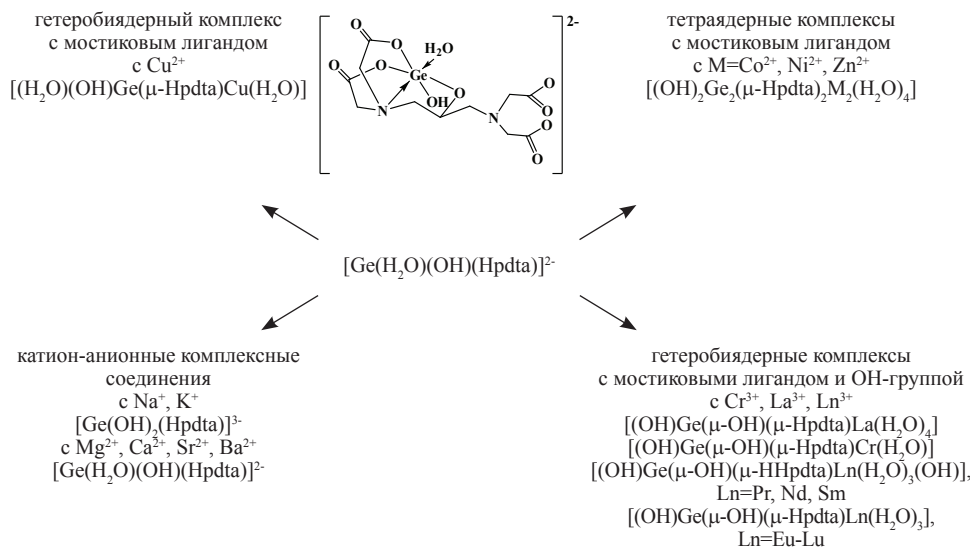


Рис. 5. Типы координационных супрамолекулярных соединений на основе аниона $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})(\text{Hpdta})]^{2-}$

- с двухвалентными переходными элементами образуются гетероядерные комплексы с мостиковым лигандом, однако в ряду соединений d-металлов наблюдаются некоторые различия в структуре, обусловленные как валентностью и координационным числом металла, так и спецификой электронной конфигурации (в частности, иона меди d^9);
- с Cr^{3+} , La^{3+} и ионами лантанидов (III) образуются гетеробиядерные комплексы с мостиковым лигандом и мостиковой OH-группой, что объясняется их более высокой степенью окисления.
- биядерный Ge-Ge комплекс с H_2Hpdta в кислой среде не образуются: с учетом формы комплексообразователя $\text{Ge}(\text{OH})^{3+}$ и полной диссоциации лиганда Hpdta^{5-} компенсация зарядов невозможна.

Литература

1. Гридчин С.Н., Кочергина Л.А., Пырзу Д.Ф. Термодинамика комплексообразования с 2-оксипропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислотой // Журн. неорган. химии. – 2004. – Т. 49, № 2. – С. 345-348.
2. Гридчин С.Н., Кочергина Л.А., Васильев В.П., Пырзу Д.Ф. Комплексообразование ионов магния и кальция с 2-гидроксипропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислотой // Журн. общей химии. – 2005. – Т. 75, № 3. – С. 375-378.
3. Гридчин С.Н., Кочергина Л.А. Комплексообразование цинка, кадмия, и марганца(II) с 2-гидроксипропилен-1,3-диамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислотой // Журн. общей химии. – 2006. – Т. 76, № 4. – С. 600-603.
4. Robles J., Matsuzaka Y., Inomata S. et al. Syntheses and Structure of Vanadium (III) Complexes Containing 1,3-Diaminopropane-N,N,N',N'-tetraacetate ($[\text{V}(\text{trdta})]^-$) and 1,3-Diamino-2-propanol-N,N,N',N'-tetraacetate ($[\text{V}_2(\text{dpot})_2]^{2-}$) // Inorg. Chem. – 1993. – Vol. 32, № 1. – P. 13-18.

5. *Tircso G., Benyei A., Brucher E. et al.* Equilibria and Structure of the Lanthanide(III)-2-hydroxy-1,3-diaminopropane-N,N,N',N'-tetraacetate Complex: Formation of Alkoxo-Bridged Dimers in Solid State and Solution // *Inorg. Chem.* –2006. – Vol. 45, № 13. – P. 4951-4956.
6. *Wullens H., Bodart N., Devillers M. Declercq J.-P.* A new dodecannuclear bismuth poliaminocarboxylate complex with 2-hydroxy-1,3-diaminopropanetetraacetic acid // *Inorgan. Chimica Acta.* – 2003. – Vol. 343. – P. 335-342.
7. *Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э.* Гомо- и гетерометаллические комплексоны германия (IV) // Одеса: Фенікс, 2011. – 168 с.
8. *Марцинко Е.Э.* Координационная и супрамолекулярная химия комплексных анионов германия (IV), олова (IV) с комплексонами и гидроксикарбоновыми кислотами: дис. ... доктора хим. наук : 02.00.01. – Киев, 2014. – 396 с.
9. *Марцинко Е.Э.* Однородно- и разнометалльные комплексоны германия (IV): дис. ... кандидата хим. наук : 02.00.01. – Одесса, 2005. – 155 с.
10. *Марцинко 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-пропанолтетрауксусной кислотой. 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.
11. *Сейфуллина И.И., Миначева Л.Х., Марцинко Е.Э., Сергиенко В.С. и др.* Тетрамерные комплексы германия(IV) и двухвалентных кобальта, никеля, цинка с 1,3-диамино-2-пропанолтетрауксусной кислотой. Кристаллическая и молекулярная структура $[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-Hpdta})_2\text{Zn}_2(\text{H}_2\text{O})_4] \times 12\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. неорган. химии.* – 2012. – Т. 57, № 12. – С. 1644-1651.
12. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. – Москва: Мир, 1987. – Т. 2. – 443 с.
13. *Сейфуллина И.И., Миначева Л.Х., Сергиенко В.С., Марцинко Е.Э.* Получение и характеристика гетероядерных комплексов германия(IV) и лантана (хрома (III)) с 1,3-диамино-2-пропанолтетрауксусной кислотой. кристаллическая и молекулярная структура $[(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{La}(\text{H}_2\text{O})_4] \times \text{H}_2\text{O}$ // *Журн. неорган. химии.* – 2012. – Т. 57, № 5. – С. 1097–1106.
14. *Марцинко Е.Э., Смола С.С., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И. и др.* Синтез, кристаллическая и молекулярная структура гидрата триакватригидроксо(1,3-диамино-2-пропанол-тетраацетато) германия(IV) неодима(III) $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{Nd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3] \times \text{H}_2\text{O}$ // *Журн. неорган. химии.* – 2009. – Т. 54, № 7. – С. 1103-1109.
15. *Марцинко 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 $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3] \times 2\text{H}_2\text{O}$, Ln= Tb, Yb // *Журн. неорган. химии.* – 2011. – Т. 56, № 7. – С. 1097–1106.
16. *Координационная химия редкоземельных элементов / Под ред. В.И. Спицина, Л.И. Мартыненко.* – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 254 с.
17. *Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Миначева Л.Х., Сывак Т.А. и др.* Синтез, свойства, молекулярная и кристаллическая структура гидрата калий нитрилтриацетатодигидроксогерманата (IV) $\text{K}[\text{Ge}(\text{Nta})(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // *Журн. неорган. химии.* – 2009. – Т. 54, № 9. – С. 1428-1434.

Стаття надійшла до редакції 12.05.14

О. Е. Марцинко

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра загальної хімії та полімерів, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна

2-ГІДРОКСИПРОПІЛЕН-1,3- ДІАМІНТЕТРААЦЕТАТОГЕРМАНАТИ: СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ, ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ

Резюме

Узагальнено експериментальні дані та запропоновано оптимальні методики синтезу та способи вирощування кристалів 25 гомо- та гетероядерних комплексів германію(IV) і ряду s-, d-, f-металів з 2-гідроксипропілен-1,3-діамін-N,N,N',N'-тетраацетатом

лотою (H_3Hpdta). Визначено їх спектральні властивості і термічна стійкість, розглянуто особливості будови. Проведена порівняльна характеристика синтезованих 2-гідроксипропілен-1,3-діамін- N,N,N',N' -тетраацетатогерманатів залежно від електронної будови другого металу. Простежено закономірності утворення на основі комплексного аніону $[Ge(H_2O)(OH)(Hpdta)]^{2-}$ різних типів супрамолекулярних сполук: катіон-аніонних, гетеробіядерних і тетраядерних.

Ключові слова: діоксид германію, комплекси, гетероядерні комплексонати, координаційні сполуки.

E. E. Martsinko

Odessa Mechnikov National University, Department of General Chemistry and Polymers, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

2-HYDROXYPROPYL-1,3-DIAMINETETRAACETAGERMANATICS: SYNTHESIS, PROPERTIES, STRUCTURAL FEATURES

Summary

We generalized the experimental data and proposed optimal synthesis techniques and methods for growing crystals of 25 homo- and heteronuclear complexes of germanium (IV) and a series of s-, d-, f-metals with 2-hydroxypropylene-1,3-diamine- N,N,N',N' -tetraacetic acid (H_3Hpdta). Determined their spectral properties and thermal stability are described features of the structure. We compared characteristics of the synthesized 2-hydroxypropylene-1,3-diamine- N,N,N',N' -tetraacetagermanatics depending on the electronic structure of the second metal. Have been discovered laws of formation on the basis of the complex anion $[Ge(H_2O)(OH)(Hpdta)]^{2-}$ different types of supramolecular compounds: cation-anion, heterobinuclear and tetranuclear.

Keywords: germanium dioxide, complexes, heteronuclear complex, coordination compounds.