УДК 541.49+546.814

Е.Э.Марцинко

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ОНИЕВЫХ БИС(КСИЛАРАТО)ГЕРМАНАТОВ

Разработаны методики синтеза и получены в твердом виде ониевые бис(ксилярато)германаты с рядом органических молекул экзо-лигандов (L): никотиновой кислотой (Nic), амидом никотиновой кислоты (Nad), N,N-дифенилгуанидином (Dphg), 2-оксо-1-пирролидинилацетамидом (пирацетам, Pam), диантипирилметаном (Dam). Комплексы охарактеризованы методами элементного и рентгенофазового анализов, термогравиметрии, ИК-спектроскопии. Предложены молекулярные формулы синтезированных соединений $(HL)_2[Ge(H_2Xylar)_2]\cdot nH_2O$ (H_5Xylar — ксиларовая кислота) и схема строения бис(ксилярато)германатного аниона.

Ключевые слова: диоксид германия, ксиларовая кислота, ониевые соединения, комплексный анион.

ВВЕДЕНИЕ. Синтез и изучение ониевых соединений с комплексными металлсодержащими анионами и органическими катионами (протонированными внешнесферными либо экзо-лигандами) представляет собой интересную область исследований, поскольку почти все ониевые соединения обладают физиологической активностью, такие структуры входят в состав некоторых лекарственных средств, многих природных и биологически важных соединений, таких как бетаины, холин, ацетилхолин [1].

Так, при взаимодействии комплексных оксиэтилидендифосфонато- и бис(цитрато)- и тартратогерманатных кислот с некоторыми, в большинстве своем биологически активными, органическими молекулами были получены ониевые соединения, строение которых определено совокупностью физико-химических методов, включая рентгеноструктурный анализ [2–5]. На примере бис(цитрато)германатов с никотиновой кислотой и дифенилгуанидином установлено, что замена экзо-лиганда не приводит к изменению комплексного аниона.

В результате проведенных ранее [6, 7] исследований комплексообразования диоксида германия с ксиларовой (триоксиглутаровой) кислотой H_5Xylar в воде методом спектрофотометрии с применением конкурирующего лиганда (салицилфлуорона) доказано существование в растворе координационных соединений кислотного характера различных составов в зависимости от исходной концентрации лиганда. Позднее, с участием автора, из систем GeO_2($GeCl_4$) —соль *s*- либо *d*-металла—ксиларовая кислота удалось выделить в твердую фазу и установить структуру ряда гетерометаллических комплексов [8–10].

Цель настоящей работы — разработать методики синтеза ониевых координационных соединений из систем GeO_2—ксиларовая кислота—органический экзо-лиганд и всесторонне охарактеризовать их.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В качестве исходных веществ для синтеза комплексов использованы реактивы фирм Aldrich и Mecrk (99—99.5 %): GeO_2, ксиларовая кислота (H_4Xylar), никотиновая кислота (Nic, $C_6H_5O_2N$), амид никотиновой кислоты (Nad, $C_6H_6ON_2$), N,N-дифенилгуанидин (Dphg, $C_{13}H_{13}N_3$), 2-оксо-1-пирролидинилацетамид (пирацетам, Pam, $C_6H_{10}O_2N_2$), диантипирилметан (Dam, $C_{23}H_{24}O_2N_4$).

Исходя из литературных данных [6], в водном растворе в области концентраций ксиларовой кислоты $1\cdot10^{-5}$—$4\cdot10^{-1}$ моль/л с германием (IV) образуется комплексная кислота состава Ge : лиганд = 1:2. Поэтому при синтезе ониевых бис(ксилярато)германатов на первом этапе навески 2.092 г (0.02 моль) GeO_2 и 7.2 г (0.04 моль) ксиларовой кислоты вносили в 500 мл горячей воды, полученный прозрачный раствор (pH 1.5–2) упаривали на водяной бане до объема 100—мл (~4.5 ч). Затем в раствор (60—70 °C) вводили при постоянном перемешивании навеску одного из указанных органических веществ (L) в мольных соотношениях Ge : L = 1:2, 1:3, 1:4. Из растворов с мольным соотношением Ge : ксилярат : L = 1:2:2 (L = Nic (I), Nad (II), Dphg (III),

© Е.Э.Марцинко , 2015

Таблица 1

Брутто-формулы и элементный анализ комплексов I—V

Брутто-формулы	Найдено, %				Вычислено, %				Цвет
	Ge	C	N	H	Ge	C	N	H	
$C_{22}H_{30}O_{22}N_2Ge$ (I)	9.70	35.30	3.65	3.99	9.72	35.36	3.75	4.02	Белый
$C_{22}H_{30}O_{19}N_4Ge$ (II)	9.93	36.25	7.69	4.07	9.99	36.33	7.70	4.13	"
$C_{36}H_{46}O_{18}N_6Ge$ (III)	8.02	46.80	7.82	9.01	7.87	46.82	9.10	4.99	"
$C_{22}H_{38}O_{21}N_4Ge$ (IV)	9.38	34.30	7.29	4.90	9.47	34.44	7.30	4.96	"
$C_{56}H_{66}O_{21}N_8Ge$ (V)	5.64	53.27	8.83	5.20	5.77	53.35	8.89	5.24	Желтый

Pam (IV), Dam (V)) в течение суток выпадали осадки комплексов I, II, III и V, а IV выделен при добавлении 100 мл этанола. Выход соединений I–V — 70—80 % от теоретического.

Элементный анализ выполнен на полуавтоматическом C,N,H-анализаторе [11], содержание германия определено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Perkin Elmer Optima 2000 DV.

ИК-спектры поглощения (400—4000 $см^{-1}$) комплексов в виде таблеток с KBr записаны на спектрофотометре Frontier фирмы Perkin Elmer.

Термоаналитические кривые (ДТА, ДТГ, ТГ) получены на дериватографе Q-1500 Д системы Паулик–Паулик–Эрдей. Скорость нагревания образцов — 10 град/мин, навеска образца — 150 мг, эталон — прокаленный оксид алюминия, платиновый тигель, атмосфера статическая воздушная, интервал температур 20—1000 °С.

Дифрактограммы соединений (рентгенофазовый анализ) записывали на дифрактометре типа Дрон с CuK_α-излучением и Ni-фильтром.

По результатам элементного анализа (табл. 1) реализуется соотношение Ge : ксиларат : L = 1:2:2. Согласно данным рентгенофазового анализа комплексы I–IV оказались рентгеноаморфными, а V — кристаллическое соединение, с индивидуальным набором межплоскостных расстояний, без примеси исходных веществ (табл. 2).

В результате термогравиметрического анализа соединений I–V установлено, что их термолиз сопровождается элиминацией в газовую фазу кристаллизационных молекул воды, экзо-лигандов, декарбоксилированием (в зависимости от экзо-лиганда меняется последовательность этих процессов и их температурный интервал), окислительной термодеструкцией и образованием в качестве конечного продукта диоксида германия (табл. 3).

Таблица 2

Межплоскостные расстояния и интенсивности комплекса V

d, Å	I/I_0, %	d, Å	I/I_0, %	d, Å	I/I_0, %
18.300	72	7.000	39	4.125	26
14.500	54	5.890	58	3.980	45
12.200	15	5.520	22	3.856	34
8.820	100	4.307	49	3.391	21

Одинаковый характер процессов, сопровождающих термическое разложение, свидетельствует об однотипном строении комплексов I–V. Некоторые, отмеченные выше, различия в термической устойчивости указывают на особенности кристаллической решетки реализующихся супрамолекулярных ансамблей. Структура последних меняется в зависимости от природы экзо-лиганда, его склонности к протонированию и образованию системы водородных связей.

Массив значений основных частот нормальных колебаний атомных группировок (OH, COOH), полученный для ониевых соединений германия (IV) [2–5], а также литературные данные [12–14] позволили провести качественный анализ ИК-спектров синтезированных комплексов.

В ИК-спектрах соединений I–V отсутствует высокочастотная полоса валентных колебаний спиртовой гидроксогруппы в области 3590—3650 $см^{-1}$, при этом присутствует ν(C–O), характерная для алкоголятов (табл. 4) [12]. С учетом того, что в молекуле ксиларовой кислоты имеются три гидроксогруппы, сделан вывод, что все они де-

Таблица 3

Результаты исследования термической устойчивости комплексов I—V

Комплекс	Характер и температурные интервалы протекающих процессов									
	$-nH_2O$			$-(xL+mCO_2)$			Термодеструкция		GeO_2 (остаток)	
	t_{max}, °C (ДТА)	Δm, % (ТГ)	Δm, % (Р*)	t_{max}, °C (ДТА)	Δm, % (ТГ)	Δm, % (Р)	t_{max}, °C (ДТА)	Δm, % (ТГ)	m, % (ТГ)	m, % (Р)
I	50–190, 100↓	9.38, n=4	9.64	200–320, 260↓	56.44 x=2, m=4	56.52	320–600, 540↑	18.94	13.99	14.00
							750–950, 850↑	1.25	"	"
II	60–180, 100↓	7.5, n=3	7.43	190–360, 280↓	58.10 x=2, m=4	57.54	360–620, 540↑	11.50	14.77	14.39
							710–870, 850↑	8.13	"	"
III	50–180, 100↓	8.13, n=4	7.80	190–380, 240↓	45.70, x=2	45.77	780–870, 850↑	15.80	11.37	11.34
				380–650, 600↑	19.00, m=4	19.07			"	"
IV	60–138, 100↓	7.03, n=3	7.04	140–280, 210↓	11.31, m=2	11.48	430–1000, 960↑	19.80	13.39	13.56
				280–430, 340↑	48.47 x=2, m=2	48.53			"	"
V	70–150, 100↓	4.29, n=3	4.17	160–240, 230↓	6.99, m=2	6.98	460–690, 600↑	12.50	8.54	8.30
				240–400, 330↑	61.45, x=2	61.68	710–900, 870↑	6.23	"	"

* Р — рассчитанное значение.

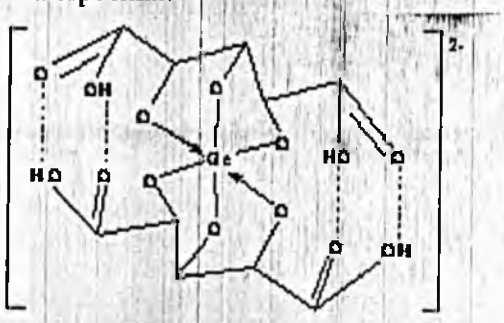
протонированы и связаны с Ge(IV). Это нашло подтверждение в появлении полос валентных колебаний ν(Ge–O): 669, 676, 695, 682, 696 $см^{-1}$ для I–V соответственно [13].

Известно, что карбоновые кислоты даже в газовой фазе благодаря сильным водородным связям существуют в виде димеров, для которых, в отличие от мономеров, характерна более низкочастотная полоса ν(C=O) ~ 1700 $см^{-1}$, а также ряд полос в области 3000—2500 $см^{-1}$ ν(OH) и 1420, 1300—1200 $см^{-1}$, обусловленных взаимодействием δ(OH) и ν(C–O) димеров [14]. Из табл. 4 видно, что в ИК-спектрах соединений I–V присутствует набор полос, характерных для COOH димеризованных молекул. В отличие от II–V в комплексе с никотиновой кислотой (I) наблюдается также и полоса ν(C=O) = 1734 $см^{-1}$ свободной COOH-группы Nic.

Исходя из вышеизложенного, реакция комплексообразования может быть представлена следующим уравнением:

$$2H_5Xylar + GeO_2 \rightarrow [Ge(H_2Xylar)_2]^{2-} + 2H^+ + 2H_2O,$$

а комплексному аниону соответствует следующая схема строения:



Выделяющиеся в процессе образования комплексов протоны связываются с внешнесферными лигандами. В соединениях I, II протонируется атом азота гетероцикла Nic и Nad, на что указывает повышение частоты валентных колебаний ν(CN) кольца в ИК-спектрах комплексов I, II и сохранение в II полосы δ(NH_2) = 1640 $см^{-1}$ амидной группы. В ИК-спектре комплекса III по сравнению со спектром Dphg присутствует полоса деформационных колебаний δ(NH_2^+) = 1577 $см^{-1}$, свидетельствующая о протонировании одной из групп NH экзо-лиганда. В спектре IV об-

Таблица 4

Результаты анализа ИК-спектров комплексов I–V

Комплекс	Полоса, $см^{-1}$	Примечание
		Группа $\geqslant C-OH$
I–V	—	Отсутствует узкая интенсивная полоса несвязанной ОН-группы
I	1066	Полоса ν(C–O), характерная для алкоголятов
II	1067	
III	1074	
IV	1068	
V	1076	
		Группа –COOH
I	2875–2525	Группа небольших полос, наиболее высокочастотная, вызвана ν(OH), остальные — составные частоты; характерна для димеров
II	3073–2687	
III	3000–2800	
IV	3041–2900	
V	3060–2800	
I	1676	Сильная полоса ν(C=O), характерная для димеров
II	1670	
III	1660	
IV	1666	
V	1678	
I	1375; 1273	Обе обязаны взаимодействию между плоскими деформационными O–H- и валентными C–O-колебаниями димеров
II	1400; 1326	
III	1430; 1331	
IV	1402; 1333	
V	1400; 1310	
I	944	Широкая полоса, средней интенсивности. Неплоскостные деформационные колебания O–H-димера
II	944	
III	940	
IV	947	
V	929	

наружена полоса при 1695 $см^{-1}$, характеризующая валентные колебания карбонильной группы пирролидинового кольца, что с большой долей вероятности можно расценить как результат протонирования кислорода этой группы. В комплексе V в качестве органического катиона выступает протонированный диантипирилметан, образующийся в кислых средах и являющийся однозарядным гидрофобным катионным противоионом, его протонирование проходит по кислороду карбонильных групп [15].

Таким образом, в синтезированных ониевых соединениях бис(ксиларато)германатный анион содержит дважды протонированную форму лиганда H_2Xylar^{3-} с димеризованными COOH-группами, в нем октаэдрический полиэдр германия реализуется только за счет связей с кислородами депротонированных гидроксогрупп без участия карбоксильных:

$$GeO_2 + 2H_5Xylar + L \xrightarrow[H_2O]{} (HL)_2[Ge(\mu_3 - H_2Xylar)_2]\cdot nH_2O\downarrow,$$

где L=Nic, Nad, Dphg, Pam, Dam.

РЕЗЮМЕ. Розроблено методики синтезу та отримано в твердому стані онієві біс(ксиларато)германати з низкою органічних молекул екзо-лігандів (L): нікотиновою кислотою (Nic), амідом нікотинової кислоти (Nad), N,N-дифенілгуанідином (Dphg), 2-оксо-1-піролідинілацетамідом (пірацетам, Pam), діантипірилметаном (Dam). Комплекси охарактеризовано методами елементного та рентгенофазового аналізів, термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії. Запропоновано молекулярні формули синтезованих сполук $(HL)_2[Ge(H_2Xylar)_2]\cdot nH_2O$ (H_5Xylar — ксиларова кислота) і схема будови біс(ксиларато)германатного аніона.

Ключові слова: діоксид германію, ксиларова кислота, онієві сполуки, комплексний аніон.

SUMMARY. The optimal conditions for the isolation onium bis(xylarato)germanates with organic exoligands (L — nicotinic acid, nicotinamide, diphenylguanidine, 2-oxo-1-pyrrolidinylacetamide, diantipyrylmethane) have been determined and synthesized for the first time. The resulting coordination compounds were characterized by methods of elementary and X-Ray powder diffraction analysis, thermogravimetry, IR-spectroscopy, The molecular formulas synthesized compounds $(HL)_2[Ge(H_2Xylar)_2]\cdot nH_2O$ (H_5Xylar — xylaric acid) and scheme of bis(xylarato)germanates anion structure have been proposed.

Keywords: germanium dioxide, xylaric acid, onium compounds, complex anion.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Горленко В.А., Кузнецова Л.В., Яныкина Е.А.* Органическая химия. Ч. III, IV. -М: Прометей, 2012.
2. *Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Александров Г.Г. и др.* // Журн. неорган. химии. -2004. -49, № 6. -С. 928—937.
3. *Сейфуллина И. И., Песарогло А. Г., Мишачева Л. Х.*

и др. // Там же. -2006. -**51**, № 12. -С. 2010—2017.
4. *Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г., Марцинко Е.Э. и др.* // Там же. -2007. -**52**, № 4. -С. 550—555.
5. *Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Миначева Л.Х. и др.* // Там же. -2008. -**53**, № 11. -С. 1814—1822.
6. *Сейфуллина И.П., Белоусова Е.М., Пожарицкий А.Ф.* // Журн. общ. химии. -1975. -**45**, № 7. -С. 1311—1314.
7. *Белоусова Е.М., Сейфуллина И.И., Пожарицкий А.Ф., Бобровская М.М.* // Журн. неорган. химии. -1975. -**20**, №12. -С. 3256—3260.
8. *Марцинко Е.Э., Песарогло А.Г., Миначева Л.Х. и др.* // Там же. -2011. -**56**, № 2. -С. 228—234.
9. *Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И. и др.* // Там же. -2012. -**57**, № 3. -С. 393—400.
10. *Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И и др.* // Там же. -2013. -**58**, № 2. -С. 187—194.
11. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. -М.: Химия, 1975.
12. *Григорьев А.И.* Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. -М.: Наука, 1977.
13. *Гар Т.К., Минаев Н.А., Миронов В.Ф. и др.* Инфракрасные спектры поглощения соединений германия. -М.: Наука, 1977.
14. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул: Пер. с англ. -М.: Изд-во иностр. лит., -1963.
15. *Юнусходжаев А.Н., Харитонов Ю.Я., Дусматов А.Ф.* // Журн. неорган. химии. -1989. -**34**, № 5. -С. 1236—1240.

Одесский национальный университет
им. И.И.Мечникова

Поступила 22.04.2015