

УДК 541.49 + 546.289

Т. Ю. Левандовська, В. В. Багрицький, І. Й. Сейфулліна

Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова, кафедра загальної хімії та полімерів, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

БІСНІТРИЛОТРИОЦТОВІ КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ ГЕРМАНІЮ (IV)

Синтезовані біснїтрилотириоцтові комплекси германію (IV) складу: $\text{Na}_2[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Проведено їх дослідження методами хімічного аналізу, термогравіметрії та ІЧ-спектроскопії. Доведено кристалізаційний характер молекул води у складі комплексів. Встановлено факт ступінчастого декарбоксилування речовин при їх термічному розпаді. Доведено, що координаційний поліедр германію формується за рахунок тридентатної координації двох молекул нїтрилотириоцтової кислоти: через кисні двох карбоксильних груп та нїтрильний азот кожної кислоти. Запропонована схема будови комплексів.

Ключові слова: германій, нїтрилотириоцтова кислота, комплексні сполуки.

Раніше нами було встановлено, що германій (IV) з карбоксил-вміщуючими комплексонами (у тому ж числі з H_3Nta) утворює достатньо стійкі сполуки, які існують у водному розчині у широкому діапазоні рН [1-5]. Взаємодією тетрахлорида германія з гарячим насиченим водним розчином H_3Nta (молярне співвідношення 1:1) була отримана сполука складу $[\text{Ge}(\text{Nta})(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, вивчена її структура та властивості [6]. Встановлено, що комплекс має октаедричну будову, яка формується за рахунок тетрадентатної координації Nta^{3-} , гідроксогрупи та молекули води. Ця робота була розпочата з метою визначення здібності нїтрилотириоцтової кислоти як хелатуючого ліганда до витиснення із внутрішньої сфери комплексу лігандів OH^- , H_2O та одержання нїтрилотириоцтових координаційних сполук германію з катіонами лужних (Na^+ , K^+) та лужноземельних (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) металів.

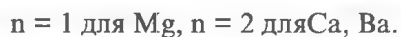
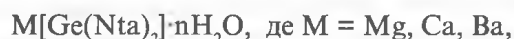
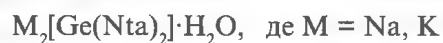
Матеріали і методи дослідження

Як вихідні речовини для синтезу біснїтрилотириоцтових комплексних сполук германію (IV) використовували GeO_2 , H_3Nta , а також карбонати натрію, калію, магнію, кальцію та барію. Для синтезу біс-нїтрилотириоцтових комплексних сполук Ge(IV) з катіонами $\text{M}^+(\text{Na}, \text{K})$, $\text{M}^{2+}(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba})$ наважки GeO_2 (0.015 моль) і H_3Nta (0.03 моль) розчиняли при нагріванні та перемішуванні у 300 мл води. До отриманого істинного розчину з рН ~ 1 малими порціями додавали карбонат відповідного металу до досягнення рН 4-5. Отриманий прозорий розчин упарювали у випадку M^I досуха. У випадку M^{II} розчин упарювали до об'єму ~ 50 мл. З карбонатом кальцію при цьому утворювався осад. Склоподібні в'язкі речовини – продукти взаємодії з карбонатами барію і магнію, висаджували ацетоном. Осади відділяли на фільтрі Шотта і промивали ацетоном. Здобуті білі речовини ви-

сушували у вакуум-ексикаторі до постійної маси. Індивідуальність усіх сполук була доведена методами хімічного аналізу, ІЧ-спектроскопії, а також термогравіметрії. Вміст германію визначали рН-метричним титруванням (на іономері ЭВ-74) трипірокатехінгерманієвої кислоти після руйнування комплексів мокрим спалюванням у присутності концентрованої HNO_3 [7]. Лужні та лужноземельні метали визначали методом атомно-адсорбційної фотометрії, карбон, гідрогеніум та нітрогеніум – полумікрометодом шляхом спалювання зразка на С, Н, N-Analiser. Вміст H_2O розраховували за даними термогравіметрії по кривій зменшення маси. Дери- ватограми знімали на «Дериватографі – Д» System: F.Paulik J.Paulik L.Erdey в платиновому тиглі у повітрі в інтервалі температур 20 – 500 °С, швидкість на- гріву 10 °С/хв, еталон Al_2O_3 , наважка зразка 80 – 190 мг. ІЧ-спектри знімали на спектрофотометрі «Specord IR-75» в межах 4000 – 400 cm^{-1} у таблетках з KBr.

Результати дослідження та їх аналіз

Склад синтезованих комплексних сполук та результати їх елементного аналі- зу зведено в табл. 1. З наведених даних видно, що взаємодія діоксида германія з нітрилотриоцтовою кислотою (мольне співвідношення $\text{GeO}_2 : \text{H}_3\text{Nta} = 1:2$) у вод- ному близькому до нейтрального розчині у присутності одно- та двозарядних катіонів призводить до утворення комплексів, для яких з урахуванням валент- ності германія та характерного для Ge(IV) координаційного числа шість [8], мо- жуть бути запропоновані наступні формули:



Таблиця 1

Результати елементного аналізу біснітрилотриоцтових комплексних сполук германію (IV)

Сполука	Номер	Вміст, %, $\frac{\text{знайдено}}{\text{обчислено}}$					
		M	Ge	C	N	H	H_2O
$\text{Na}_2[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	I	8.85	14.08	28.00	5.40	2.69	3.50
		8.97	14.16	28.09	5.46	2.73	3.51
$\text{K}_2[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	II	14.26	12.98	26.23	5.06	2.52	3.30
		14.32	13.33	26.44	5.14	2.57	3.31
$\text{Mg}[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	III	4.81	14.22	29.04	5.41	2.81	3.70
		4.89	14.80	29.35	5.71	2.85	3.67
$\text{Ca}[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	IV	7.60	13.79	27.12	5.12	3.01	6.88
		7.62	13.84	27.45	5.34	3.05	6.86
$\text{Ba}[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	V	21.96	11.52	23.09	4.23	2.55	5.80
		22.04	11.68	23.17	4.51	2.57	5.79

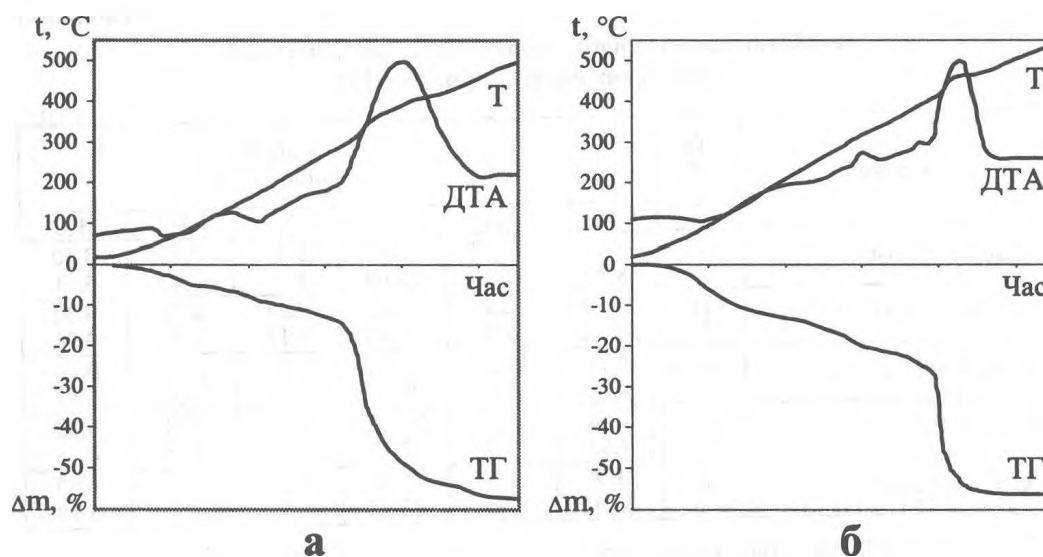
Кристалізаційний характер молекул води був доказаний наявністю низькотемпе- ратурного ефекту на термогравіметричних кривих відповідних сполук. За даними

Таблиця 2

Характеристичні частоти в ІЧ-спектрах біснітрилоцтових сполук германію (IV)

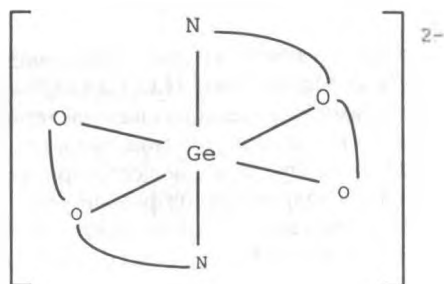
Сполука	$\gamma(\text{H}_2\text{O})$	$\gamma_{\text{as}}(\text{COO})$	$\gamma_{\text{s}}(\text{COO})$	$\gamma(\text{CN})$	$\gamma(\text{Ge-O})$	$\gamma(\text{Ge-N})$
$\text{Na}_2[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3580- 3400 _{ш.} 3215 _{ср.}	1680 _{с.} 1640 _{с.}	1400 _{с.} 1370 _{с.}	1135 _{сл.}	735 _{с.}	665 _{ср.}
$\text{K}_2[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3480- 3380 _{ш.}	1650 _{с., ш.}	1400 _{с.} 1380 _{с.}	1100 _{сл.}	710 _{с.}	625 _{ср.}
$\text{Mg}[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3510- 3400 _{ш.} 3110 _{пл.}	1655 _{с., ш.}	1415 _{с.} 1400 _{с.}	1110 _{сл.}	740 _{ср.}	665 _{ср.}
$\text{Ca}[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3525- 3375 _{ш.} 3030	1650 _{с.} 1610 _{с.}	1425 _{с.} 1390 _{с.}	1120 _{сл.}	740 _{ср.}	650 _{ср.}
$\text{Ba}[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3500- 3400 _{ш.} 3255	1670 _{с.} 1620	1390 _{с.} 1380 _{с.}	1125 _{сл.}	700 _{ср.}	650 _{ср.}

убутку маси було розраховано число вилучених молекул води: одної (Na, K, Mg) або двох (Ca, Ba). Присутність у комплексах молекул води також підтверджувалась появою відповідних смуг поглинання в ІЧ-спектрах (табл. 2). Розклад безводної фази починається практично відразу після процесу дегідратації. При цьому характер термічної деструкції комплексів I – III, V незалежно від зовнішньосферного катіона однотипний: спочатку протікає дегідратація, яка супроводжується ендоефектом, а потім ступінчасте декарбоксилювання, при цьому спостерігається один ендо- і один екзоефект. Декарбоксилювання комплексу IV, на відміну від I – III, V, супроводжується трьома екзоефектами. При нагріванні усіх комплексів до температури $\sim 500^\circ\text{C}$ утворюються продукти горіння та глибокого розпаду. На мал. 1 для прикладу наведені термогравіграми комплексів IV і V.

Рис 1. Термогравіграми сполук $\text{Ba}[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (а) і $\text{Ca}[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б)

Для визначення способу координації Nta^{3-} в комплексах був використаний порівнювальний аналіз характеристичних частот ІЧ-спектрів, особливо в області валентних коливань СОО-груп, а також $g(\text{C} - \text{N})$ та появи нових смуг, характерних для $g(\text{Ge} - \text{N})$, $g(\text{Ge} - \text{O})$. Як видно з табл. 2, в ІЧ-спектрах сполук II, III в області валентних коливань СОО-групи спостерігається одна широка смуга, а в сполуках I, IV, V – дві. Це свідчить про те, що ці групи усі зв'язані і, незалежно від того, з яким металом, в комплексах II і III практично однакові, а в I, IV і V дещо відрізняються. Довгохвильовий зсув $g_{\text{ас}}(\text{COO})$ порівняно з частотою $1570 - 1600 \text{ см}^{-1}$, характерною для іонних зв'язків, дозволяє зробити висновок, що в усіх комплексах зв'язки $\text{Ge} - \text{O}$ мають ковалентний характер [6]. Їх утворення підтверджується також появою характерної для цього зв'язку смуги поглинання в області $700 - 740 \text{ см}^{-1}$. В усіх комплексах разом з СОО-групами ліганду в координації з металом приймає участь і нітрильний атом азоту, що обумовлює довгохвильовий зсув частоти $g(\text{C} - \text{N})$ в ІЧ-спектрі комплексу порівняно з $g(\text{C} - \text{N})$ в спектрі вихідного комплексону. Однак інтенсивність смуги поглинання $g(\text{C} - \text{N})$ порівняно мала і тому вона менш придатна для ідентифікації. Аналіз значень $g(\text{C} - \text{N})$ (табл. 2) показує, що в комплексонатах $\text{M}_2^{II}[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, як і в $\text{M}^{II}[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, атоми азоту обох лігандів Nta^{3-} приймають участь в координації. Про це свідчить також поява в ІЧ-спектрах смуги $g(\text{Ge} - \text{N})$ в області $625 - 665 \text{ см}^{-1}$.

На підставі здобутих даних для біснітрилотриоцтових комплексів германію (IV) була запропонована подальша будова:



При порівнянні цього координаційного поліедру з поліедром раніш здобутого монітрилтриацетату германію [6] можна зробити висновок, що при заміні GeCl_4 на GeO_2 , збільшенні рН і молярного співвідношення реагентів нітрилотриоцтова кислота стає конкурентоспроможною по відношенню до гідроксигрупи і молекули води. Відбувається утворення біслігандного комплексу за рахунок зв'язування германію з двома карбоксильними і однією нітрильною групою кожної з двох молекул нітрилотриоцтової кислоти. При цьому зберігається октаедричний координаційний поліедр германію.

Таким чином встановлено, що для германію, так само як і для інших елементів IV групи – цирконію, гафнію та олова [9–14], характерне утворення біснітрилоцтових комплексів з тридентатною координацією лігандів і іонами лужних та лужноземельних металів в зовнішній сфері.

Література

1. Сейфуллина И. И., Баталова Т. П., Киреева А. Ю. // Коорд. химия. — 1983. — 9, — № 1, — С. 67.
2. Сейфуллина И. И., Баталова Т. П., Киреева А. Ю. // Ж. общ. химии. — 1993. — 53. № 9. — С. 1933.

3. Сейфулліна І. І., Баталова Т. П., Киреева А. Ю. // Коорд. химия. — 1984. — 10. № 3. — С. 336.
4. Сейфулліна І. І., Баталова Т. П., Киреева А. Ю. // Коорд. химия. — 1986. — 12. № 6. — С. 747.
5. Сейфулліна І. І., Баталова Т. П., Дятлова Н. М. и др. // Коорд. химия. — 1988. — 14. № 6. — С. 767.
6. Илюхин А. Б., Школьников Л. М., Сейфулліна І. І., Баталова Т. П., Дятлова Н. М. // Коорд. химия. — 1991. — 17. № 6. — С. 795.
7. Назаренко В. А. Аналитическая химия германия. — М.: Наука, 1973. — 264 с.
8. Сейфулліна І. І. Растворяющие и комплексообразующие функции органических кислот в направленном синтезе координационных соединений // Дисс. канд. хим. наук. — Одесса, 1970. — 330 с.
9. Анцишкина А. С., Садиков Г. Г., Сергиенко В. С., Давидович Р. Л., Школьников Л. М. // Коорд. химия. — 1996. — 41. № 12. — С. 2019.
10. Давидович Р. Л., Самсонова И. Н., Теплухина Л. В., Щелоков Р. Н. // Коорд. химия. — 1997. — 23. № 5. — С. 355.
11. Давидович Р. Л., Логвинова В. Б., Теплухина Л. В., Кайдалова Т. А. // Коорд. химия. — 1997. — 23. № 6. — С. 427.
12. Садиков Г. Г., Анцишкина А. С., Сергиенко В. С. // Ж. неорган. химии. — 1997. — 42. № 3. — С. 396.
13. Логвинова В. Б., Давидович Р. Л., Илюхин А. Б., Сергиенко В. С., Ткачев В. В., Атовмян Л. О. // Коорд. химия. — 1998. — 24. № 8. — С. 568.
14. Маляр М. А., Илюхин А. Б. // Ж. неорган. химии. — 1998. — 43. № 6. — С. 950.

Левандовская Т. Ю., Багрицкий В. В., Сейфулліна І. І.

Одесский национальный университет им. И. И. Мечникова, кафедра общей химии и полимеров, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

БИСНИТРИЛОТРИУКСУСНОКИСЛЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГЕРМАНИЯ (IV)

Резюме

Синтезированы биснитрилотириуксуснокислые комплексы германия (IV) состава: $\text{Na}_2[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Проведены их исследования методами химического анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии. Доказан кристаллизационный характер молекул воды в составе комплекса. Установлен факт ступенчатого декарбокселирования веществ при их термическом разложении. Доказано, что координационный полиэдр германия формируется за счет тридентатной координации двух молекул нитрилотириуксусной кислоты: через кислороды двух карбоксильных групп и нитрильный азот каждой кислоты. Предложена схема строения комплексов.

Ключевые слова: германий, нитрилотириуксусная кислота, комплексные соединения.

Levandovskaya T. Yu., Bagritskiy V. V., Seifullina I. I.

Odessa National University, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

BISNITRILOTRIACETATES COMPLEXES OF GERMANIUM (IV).

Summary

Bisnitrilotriacetates complexes of Germanium (IV) with composition: $\text{Na}_2[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}[\text{Ge}(\text{Nta})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were synthesized. Their examinations by method of chemical analyses, thermogravimetry and IR-spectroscopy are carried out. It was proved the crystallohydrate nature of solvate molecules of water in complexes. The fact of step decarboxylation of compounds during their thermal decay has been stated. It has been proved that the coordination polyhedron of germanium is shaped for the tridentate coordination of two molecules of nitrilotriacetic acid: through the oxygen atoms of two carboxyl groups and nitrile nitrogen of each acid. The schema of structure of complexes is proposed.

Key words: Germanium, nitrilotriacetic acid, complexes.