

УДК 541.49 + 546.289

И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко, Т. Ф. Гудимович

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

МОНО- И СМЕШАННОЛИГАНДНЫЕ ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНАТЫ ГЕРМАНИЯ (IV)

Впервые синтезированы однородно- и разнолигандные комплексы германия (IV) – продукты взаимодействия триаммонийной соли оксиэтилидендифосфоновой кислоты и оксикислот: триоксиглутаровой, винной, лимонной. Определен состав полученных комплексов. Комплексы охарактеризованы совокупностью физико-химических методов исследования: элементного анализа, рентгенофазового анализа, термогравиметрии. Методом ИК-спектроскопии определен способ координации лигандов.

Ключевые слова: германий, оксиэтилидендифосфонат, оксикислота, комплексобразование, стекло.

Повышенный интерес к синтезу и исследованию германийорганических, а также координационных соединений германия обусловлен низкой токсичностью и широким спектром биологического действия многих из них [1]. В результате систематических исследований нами было установлено, что германий (IV) образует достаточно устойчивые, существующие как в растворе, так и в твердом виде комплексные соединения с оксикислотами [2], различными карбоксил- и фосфорсодержащими комплексонами. Была выявлена биологическая активность некоторых из них, в том числе, и соединения германия (IV) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОЭДФ), выделенного из кислых растворов при pH=2 [3—5].

По сравнению с моно- разнолигандные комплексы обладают специфическими свойствами, что определяет их особое место как в химии координационных соединений, так и в других областях химии и биологии. Рядом исследователей было доказано, что ионы металлов, образующие монолигандные комплексы, при повышении pH способны к образованию и смешаннолигандных, в том числе с комплексонами и оксикислотами [6].

Материалы и методы исследования

С целью проверки способности Ge (IV) к проявлению таких свойств нами в качестве объекта исследования была выбрана триаммонийная соль ОЭДФ $(\text{NH}_4)_2\text{O}_3\text{P-C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{-PO}_3\text{H}(\text{NH}_4)$ $(\text{NH}_4)_3\text{HL}$, а в качестве вторичных лигандов: триоксиглутаровая $\text{HOOC-CH}(\text{OH})\text{-CH}(\text{OH})\text{-CH}(\text{OH})\text{-COOH}$ (H_4Toglut), винная $\text{HOOC-CH}(\text{OH})\text{-CH}(\text{OH})\text{-COOH}$ (H_4Tart), и лимонная $\text{HOOC-CH}_2\text{-C}(\text{COOH})(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-COOH}$ (H_4Citr) кислоты.

Синтез комплексов I, II.

К 200 мл 0,05 М водного раствора GeO_2 (0,01 моль) прибавили 2,795 г (0,01 моль) $(\text{NH}_4)_3\text{HL}$ (комплекс I) и 5,59 г (0,02 моль) $(\text{NH}_4)_3\text{HL}$ (комплекс II). Упарен-

Синтез и физико-химическое исследование комплексонатов германия (IV)

ные до 50 мл растворы перенесли на чашку Петри. Через сутки выдерживания при комнатной температуре наблюдалось образование прозрачных “стекел”.

Синтез комплексов III, IV, V.

К 200 мл 0,05 М водного раствора GeO_2 (0,01 моль) прибавили эквимольное количество соответствующей оксикислоты (1,8 г H_4Toglut ; 1,5 г H_4Tart ; 2,1 г H_4Citr) и упарили до половины объема. Затем внесли навеску $(\text{NH}_4)_3\text{HL}$ (2,795 г; 0,01 моль) и полученные растворы сконцентрировали до сиропообразного состояния кипячением на водяной бане. Конечные продукты представляли собой застывшие при комнатной температуре прозрачные “стекла”.

Элементный анализ выполнен на полуавтоматическом С, N, H-анализаторе, содержание германия определили фенилфлуороновым методом на ФЭК-56М после предварительного разложения комплексов кипячением с обратным холодильником в течение 2 часов в 0,1 N растворе соляной кислоты. Состав всех полученных соединений установлен по данным элементного анализа (табл.1).

Таблица 1

Результаты элементного анализа и формулы комплексов I-V

№	Состав комплекса	Брутто-формула	Содержание (найдено/вычислено),%			
			C	H	N	Ge
I	$\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_4)\text{HL}$	$\text{C}_2\text{H}_{15}\text{NO}_{11}\text{P}_2\text{Ge}$	6,70/6,60	4,15/4,13	3,80/3,85	20,30/19,97
II	$\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{NH}_4)_2\text{HL}_2$	$\text{C}_4\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_{16}\text{P}_4\text{Ge}$	8,35/8,21	10,0/9,60	4,70/4,79	12,70/12,42
III	$\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{NH}_4)_3\text{HL}(\text{H}_2\text{Toglut})$	$\text{C}_7\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_{16}\text{P}_2\text{Ge}$	15,2/15,51	4,70/4,62	7,60/7,75	13,50/13,40
IV	$\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{NH}_4)_3\text{HL}(\text{H}_2\text{Tart})$	$\text{C}_6\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{15}\text{P}_2\text{Ge}$	14,00/14,07	4,40/4,50	7,90/8,21	14,40/14,19
V	$\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{NH}_4)_3\text{HL}(\text{H}_2\text{Citr})$	$\text{C}_8\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_{16}\text{P}_2\text{Ge}$	17,05/17,34	4,60/4,52	7,30/7,59	13,50/13,11

Образцы синтезированных веществ для исследования физико-химическими методами были получены измельчением “стекел”, выдержанных в эксикаторе над CaCl_2 до постоянной массы. Их рентгенофазовый анализ был проведен на дифрактометре УРС-50ИМ на железном антикатоде с марганцевым фильтром.

Термогравиметрические кривые (ДТА, ДТГ, ТГ) были записаны на дериватографе Q-1500Д в атмосфере воздуха. Нагревание образцов (масса ~ 150 мг) вели со скоростью 5 град/мин в интервале температур 20-500°C. Эталонном служил прокаленный оксид алюминия.

ИК-спектры поглощения ($400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$) образцов лигандов и комплексов германия, прессованных с KBr были записаны на спектрометре Specord IR-75.

Результаты и их обсуждение

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что нами были получены два однолигандных комплекса германия с различным соотношением $\text{Ge}:(\text{NH}_4)_3\text{HL} = 1:1$ (I) и $1:2$ (II), и три смешаннолигандных с соотношением $\text{Ge}:(\text{NH}_4)_3\text{HL}:\text{оксикислота} = 1:1:1$, в составе которых сохраняются три аммонийные группы.

Все полученные соединения в отличие от исходных кристаллических (GeO_2 , $(\text{NH}_4)_3\text{HL}$, оксикислоты) являются ретгеноаморфными, что указывает на их индивидуальность и отсутствие в них примесей исходных веществ.

Термические превращения $(\text{NH}_4)_3\text{NL}$ и синтезированных комплексов сопровождаются несколькими эндо- и экзотермическими эффектами, которым соответствуют определенные процессы (табл. 2).

Таблица 2

Термические превращения $(\text{NH}_4)_3\text{NL}$ и комплексов I-V

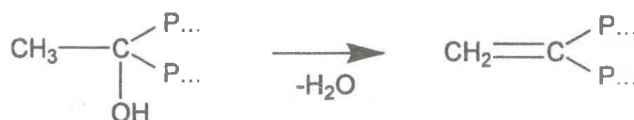
Соединение	Δt (ДТА), °C	t_{max} (ДТА), °C*	Характер процесса	Убыль массы, %		t начала разлож., °C
				найдено	вычислено	
$(\text{NH}_4)_3\text{NL}$	110-150	130 (-)	- NH_3	6,2	6,1	250 (+)
	150-200	190 (-)	- NH_3	6,2	6,1	
	200-230	210 (-)	- NH_3	6,0	6,1	
I	80-150	110 (-)	- 2 H_2O - NH_3	14,4	14,6	260 (+)
II	80-180	100 (-)	- 4 NH_3	11,4	11,6	260 (+)
III	100-140	128 (-)	- 3 NH_3	9,3	9,4	180 (+)
IV	100-135	125 (-)	- 3 NH_3	9,9	10,0	170 (+)
V	110-140	130 (-)	- 3 NH_3	9,3	9,2	170 (+)

* (-) эндо-, (+) — экзотермический эффект.

При нагревании всех соединений до температуры 100—150 °C происходит удаление молекул аммиака, а для соединения I и молекул воды, что согласуется с результатами элементного анализа остатков образцов, нагретых до данной температуры. Достаточно высокая температура отщепления воды в I позволяет сделать вывод о том, что она входит во внутреннюю сферу комплекса. В отличие от I-V, термический распад $(\text{NH}_4)_3\text{NL}$ сопровождается ступенчатым удалением молекул аммиака в более широком интервале температур.

Разрыв связей в координационном узле комплексов III-V начинается при высоких температурах (170-210 °C) и сопровождается удалением одной молекулы воды, образующейся за счет внутрисферного взаимодействия протона карбоксильной группы оксикислоты и гидроксигруппы, связанной с германием. Последнее было отмечено нами в работах [3, 4].

Характерной особенностью термического разложения всех рассматриваемых оксизетилидендифосфонатов в интервале температур 250-280 °C является экзотермический процесс [7]:



в результате которого происходит удаление одной молекулы воды, что согласуется с соответствующей убылью в массе. Одновременно для разнолигандных комплексов III-V наблюдается удаление соответствующего числа (III, IV -2, V -3) молекул CO_2 , что вообще характерно для координированных карбоксилсодержащих кислот [8].

Анализ остатков образцов, нагретых до температуры 500 °С, показывает, что разложение I-V идет с образованием пирофосфата германия.

Сравнительным анализом ИК-спектров комплексов и лигандов была получена информация о способе координации лигандов и строении молекул полученных соединений. Особое внимание было уделено полосам поглощения, ответственным за колебания основных функциональных групп: фосфоновых, карбоксильных и гидроксильных. Для повышения достоверности результатов интерпретация ИК-спектров была проведена с учетом соответствующих данных для полученных нами ранее комплексонов германия (IV) с установленной структурой [3,4].

В ИК-спектрах I, II полоса поглощения группы P=O (1240 см⁻¹), присутствующая в спектре (NH₄)₃NL, существенно понижается (1170 см⁻¹), что можно объяснить участием фосфоновых групп лиганда в координации с германием. Это подтверждается и появлением полосы поглощения связи Ge-O (615 см⁻¹). В ИК-спектре I присутствуют полосы поглощения деформационных колебаний Н-О-Н (1620 см⁻¹), а также валентных колебаний О-Н в области 3500-3200 см⁻¹. Это согласуется с выводами о наличии двух координированных молекул воды в I, сделанными по результатам элементного анализа и термогравиметрии (температура и убыль в массе первого эндозффекта).

При сравнении ИК-спектров комплексов и лиганда (NH₄)₃NL было обнаружено, что полосы поглощения, характерные для колебаний PO₃²⁻, HPO₃ групп (1145, 1100, 1070 см⁻¹), остаются практически неизменными. Таким образом, был сделан вывод, что указанный лиганд в разнолигандные комплексы входит в молекулярной форме. Следовательно он, по всей вероятности, присоединяется к германию за счет координационных связей с кислородом фрагмента P=O фосфоновых групп, что должно привести к выравниванию всех связей PO. Действительно, при анализе ИК-спектров III-V выяснилось, что полоса ν(P=O) 1240 см⁻¹, которая наблюдалась в ИК-спектре (NH₄)₃NL в спектрах полученных комплексов отсутствует. Этот факт подтверждает участие PO₃-групп в координации с германием и равноценность всех связей PO.

Существование в молекулах разнолигандных комплексов III-V неравноценных карбоксильных групп (координированных и свободных) подтверждается как наличием ν_{ас}(COOH) 1720 см⁻¹, так и полосы ν_с(COO⁻) 1610 см⁻¹, которая отсутствует в спектрах лигандов-оксикислот. При этом в спектрах комплексов появляется полоса ν(Ge-O) 600 см⁻¹, ответственная за координацию германием этих групп.

В ИК-спектрах всех комплексов присутствует полоса (820 см⁻¹), отнесенная к колебаниям связи Ge-OH [3,4].

С учетом того, что германий (IV) в водном растворе в интервале pH 2-8 существует в форме Ge(OH)₄, процесс образования разнолигандных комплексов описывается уравнением типа:

$$\text{Ge(OH)}_4 + (\text{NH}_4)_3\text{NL} + \text{H}_2\text{Toglut} = [\text{Ge(OH)}_2(\text{NH}_4)_3\text{NL}(\text{H}_2\text{Toglut})] + 2\text{H}_2\text{O}$$
из которого следует, что происходит вытеснение только двух гидроксильных групп с конденсацией соответствующего количества молекул воды.

Используя вышеизложенную интерпретацию ИК-спектров, данные о составе комплексов и термическом распаде был сделан вывод о том, каким образом германий (IV) реализует характерное для него координационное число, равное шести, в полученных соединениях (рис. 1).

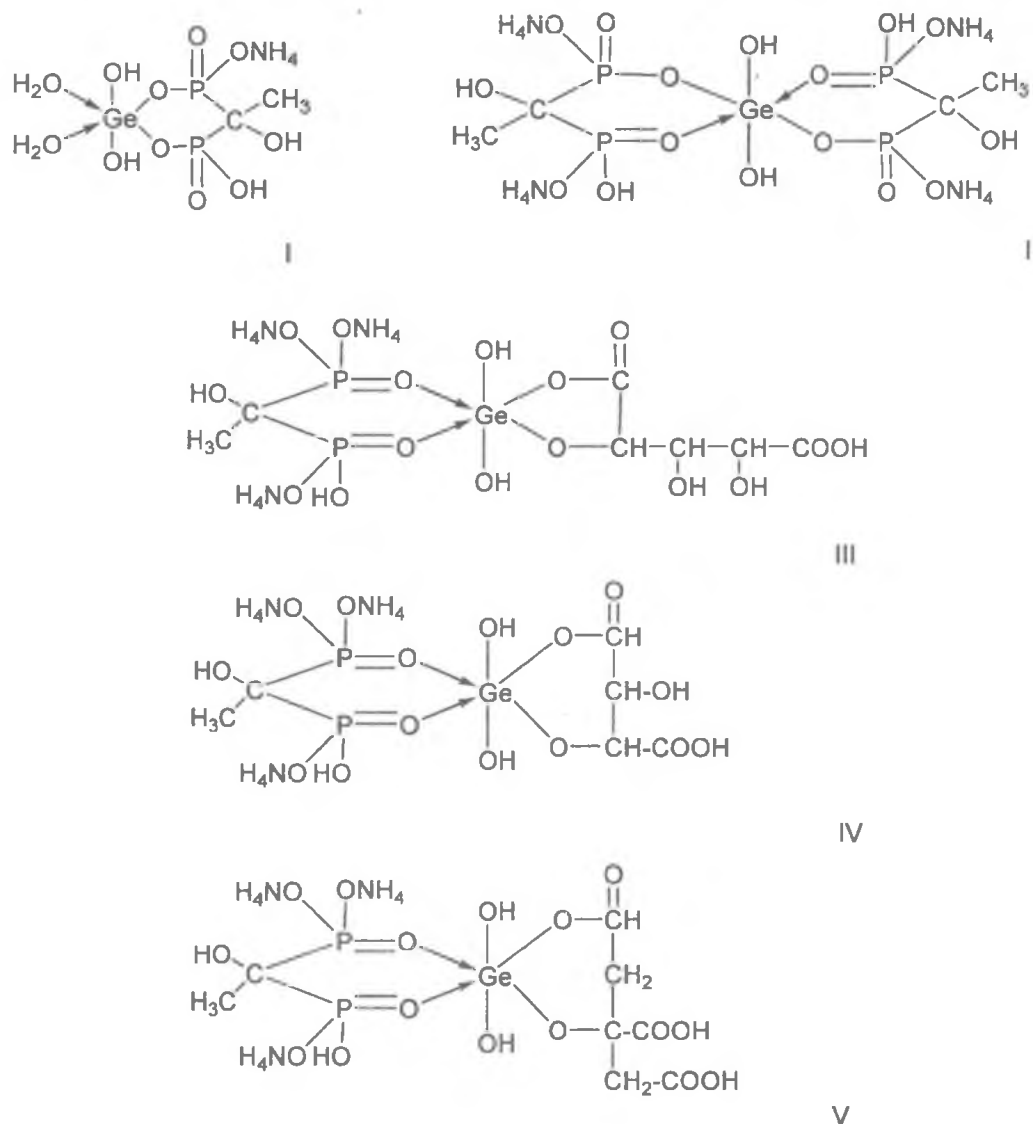


Рис. 1. Схемы строения комплексов I-V

Исходя из представленных схем строения полученных соединений, их стеклообразное состояние, вероятно, можно объяснить наличием многочисленных внутри- и межмолекулярных водородных связей.

Литература

1. Лукевиц Э. Я., Гар Т. К., Игнатович Л. М., Миронов В. Ф. Биологическая активность соединений германия. — Рига.: Зинатие, 1990. — 191 с.
2. Пожарицкий А. Ф. Исследование комплексных соединений германия с некоторыми оксикислотами // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Одесса, 1974. 129 с.
3. Сейфуллина И. И., Баталова Т. П., Колчинский Е. В., Бельский В. К. Физико-химическое исследование этилендиаминтетраацетата германия (IV) // Координац. химия. 1990. — 16, — №6, С.773.

Синтез и физико-химическое исследование комплексонов германия (IV)

4. Сейфуллина И. И., Марцинко Е. Э., Илюхин А. Б., Сергиенко В. С. Синтез, свойства и строение комплекса германия (IV) с диэтилтриаминпентауксусной кислотой. Кристаллическая структура $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Dtra})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорганической химии. 1998. — 43, — №10, С.1628.
5. Сейфуллина И. И., Марцинко Е. Э., Шматкова Н. В., Ткаченко В. Н. Координационные соединения германия и их биологическая активность // Вестник Одесского государственного университета. 1998. — №2, С.19.
6. Самир Абу Али, Добрынина Н. А., Мартыненко Л. И., Борисова А. П. Смешанные комплексы, образованные редкоземельными элементами с нитрилтриуксусной и яблочной кислотами // Журн. неорганической химии. 1980. — 25, — №12, С.3250.
7. Афонин Е. Г., Печурова Н. И. Физико-химическое изучение оксиэтилдидифосфонатов натрия // Ж. общ. химии. 1987. — 57, — №3, С.538
8. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. — М.: Высшая школа, 1985. — 455 с.

І. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцинко, Т. Ф. Гудимович

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

МОНО- ТА ЗМІШАНОЛІГАНДНІ ОКСІЕТИЛІДЕНДИФОСФОНАТИ ГЕРМАНІЮ (IV)

Резюме

Вперше синтезовані однородно- та змішанолігандні комплекси германію (IV), які є продуктами взаємодії триамонійної солі оксиетилдидифосфонової кислоти та оксикислот: триоксиглутарової, тартратної та цитратної. Визначений склад отриманих комплексів. Комплекси охарактеризовані сукупністю фізико-хімічних методів дослідження: елементного аналізу, рентгенофазового аналізу, термогравіметрії. Методом ІЧ-спектроскопії встановлений спосіб координації лігандів.

Ключові слова: германій, оксиетилдидифосфонат, оксикислота, комплексоутворення, скло.

I. I. Seifullina, E. E. Martsinko, T. F. Gudimovich

Odessa national university, department of general chemistry and polymers,
str. Dvoryanskaya, 2, Odessa, 65026, Ukraine

GERMANIUM (IV) OXYETHYLYDENDIFOSFONATS MONO- AND HETEROLIGANDS

Summary

Germanium (IV) oxyethylendendifosfonats mono- and heteroligands with tartaric, citric, threeoxylglutaric acids were synthesized and their composition was determined. The complexes were characterized by IR spectroscopy, thermal analysis and studied by X-ray diffraction analysis. The schemes of structure of complexes were proposed.

Keywords: germanium, oxyethylendendifosfonats, oxyacid, complexformation, glass