

УДК 541.49+546.814

И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко, Е.А. ЧебаненкоОдесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ Sn (IV)
С ГИДРОКСИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ**

В статье представлен обзор литературы, относящийся к комплексным соединениям олова (IV) с гидроксикарбонowymi кислотами. Приведены результаты исследований комплексообразующей способности кислоты Льюиса – тетрахлорида олова (IV) в сочетании с ионами s-, d-металлов по отношению к гидроксикарбонowym кислотам, полученные в последние годы на кафедре общей химии и полимеров ОНУ имени И.И. Мечникова.

Ключевые слова: тетрахлорид олова, лимонная кислота, ксиларовая кислота, гомо- и гетерометаллические (s-, d-) координационные соединения олова (IV), кристаллическая структура.

В течение 2006-2011 годов на кафедре общей химии и полимеров ОНУ имени И. И. Мечникова был синтезирован ряд новых комплексов германия (IV) с широко используемыми в медицине, пищевой промышленности кислотами: винной, яблочной, лимонной, ксиларовой (тригидроксиглутаровой). С использованием в качестве структурных блоков существующих в системах GeO_2 – гидроксикарбонoвая кислота – H_2O соответствующих комплексных германатных кислот, было получено ≈ 40 гомометаллических соединений с экзoлигандами и гетерометаллических с s-, d-элементами [1-8]. Они были структурно охарактеризованы. Многие из них оказались биологически активными, нетоксичными [9-16], перспективными для создания на их основе лекарственных препаратов, а также катализаторов процесса поликонденсации [17]. Это свидетельствовало о целесообразности продолжения и расширения исследований в данном направлении: синтезировать аналогичные координационные соединения с оловом (IV) – электронным аналогом германия (IV), тем более, что в последнее время в литературе появилась информация о биологической активности оловоорганических соединений [18-26].

В организме человека олово содержится в следующих количествах: в мышцах – 0.33-2.4, костях – 1.4, волосах – 0.05-1.5, печени – 0.1-1.0, ногтях – 12.0, эмали зубов – 93.0, дентине – 0.21-123.0 мг/кг [27]. Его дефицит сопровождается замедлением роста и привеса, деформацией зубов, нарушением минерального состава внутренних органов, ухудшением слуха. Олово входит в состав желудочного фермента гастрин, оказывает влияние на активность флавиновых ферментов, выполняет функцию катализатора редокс-реакций, способно ускорять процессы роста. Препараты олова используются в ветеринарной практике местно, оказывают бактерицидное и фунгицидное действие, возможно их применение при эпиплепсии, заболевании глаз [28]. Для лечения желтухи новорожденных используют препарат, содержащий Sn-гем – дихлоро(протопорфирин IX)олово(IV). Причина заболевания – медленное обезвреживание печенью новорожденных билирубина (желчного пигмента желто-красного цвета), а Sn-гем может быстро уменьшить количество билирубина в кровяном русле, так как является эффективным ингибитором активности фермента гемоксидазы в печени, селезенке, почках и коже.

Раствор трибутилбензоата олова в смеси пропилового спирта с водой используют как эффективное противогрибковое средство, а препарат «сталинон» на основе $(C_2H_5)_2SnJ_2$ – против фурункулёза [29].

Имеются сведения о комплексообразовании оловоорганических соединений с гидроксикарбоновыми кислотами. Совокупностью методов потенциометрического, спектрофотометрического, спектроскопии (1H ЯМР, Мессбауэр) охарактеризованы комплексы диэтилолова (IV), существующие в растворах яблочной и винной кислот [30]. По данным рН-метрии построена диаграмма их распределения в зависимости от рН, определены константы устойчивости. Доказано, что процесс комплексообразования сопровождается депротонированием. Полученные величины второй константы депротонирования ($pK=7.81$ и 6.73 для растворов малатного и тартратного комплекса соответственно) указывают на то, что в координацию вовлекаются не только карбоксильные, но и депротонированные гидроксильные группы. Это подтверждено также методом 1H ЯМР спектроскопии на основании обнаруженной неэквивалентности CH_2 протонов в случае малатного комплекса и в результате дополнительного исследования методом Мессбауэр спектроскопии замороженных растворов. Теоретические расчеты в рамках возможных стереоизомеров октаэдра, тетраэдра, тригональной бипирамиды, только в последнем случае привели к согласованию результатов исследований методами потенциометрии, 1H ЯМР и Мессбауэр спектроскопии. Из экспериментальных данных нельзя было выбрать из четырёх подобных структур (рис. 1), содержащих то ли гидроксогруппу кислоты, то ли OH – как самостоятельный лиганд.

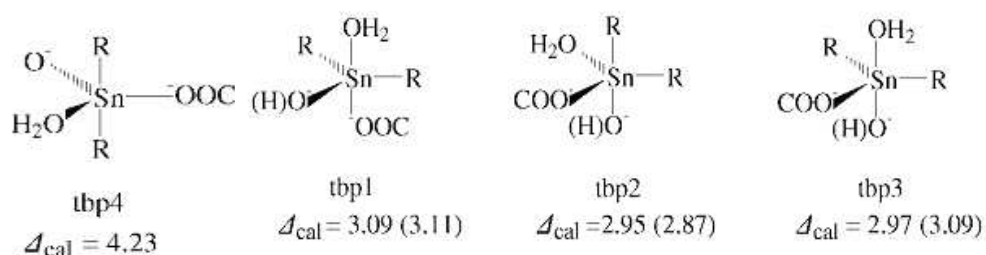


Рис. 1. Предполагаемые схемы строения комплексов диэтилолова (IV) с яблочной и винной кислотами [30]

При сравнении с данными, полученными для малатного комплекса авторы пришли к выводу, что этильная группа располагается в транс-положении (tbp4). Малатный и тартратный комплексы устойчивы до рН 6.0 и 5.2, соответственно, а затем в растворе появляются гидролизованные формы. Характерно, что в отличие от комплексов, которые в твердом виде представляют собой олигомеры или линейные полимеры [19, 31], в растворах были обнаружены только моноядерные тригонально-бипирамидальной геометрии.

Потенциометрически исследовано взаимодействие моноэтилтрихлорида олова с лимонной кислотой [32], в результате которого, по полученным данным, образуется комплекс состава $[MHCitr(OH)_3]^{3-}$, где $M = CH_3Sn^{3+}$. Термодинамически (потенциометрия и калориметрия) и спектроскопически (1H ЯМР и ^{119}Sn Мессбауэр) было охарактеризовано комплексообразование катиона диметилолова (IV) с

лимонной кислотой в водном растворе. В системе зафиксировано наличие шести достаточно стабильных форм комплексов: $[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{Citr})^-]$; $\{[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}]_2(\text{Citr})_2\}^{2-}$; $[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{HCitr})]$; $[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{Citr})\text{OH}]^{2-}$; $\{[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}]_2(\text{Citr})\text{OH}\}$; $\{[(\text{CH}_3)_2\text{Sn}]_2(\text{Citr})(\text{OH})\}^{2-}$ [33].

В работе [34] была получена диаграмма комплексных форм, существующих в данном растворе в зависимости от pH (рис. 2).

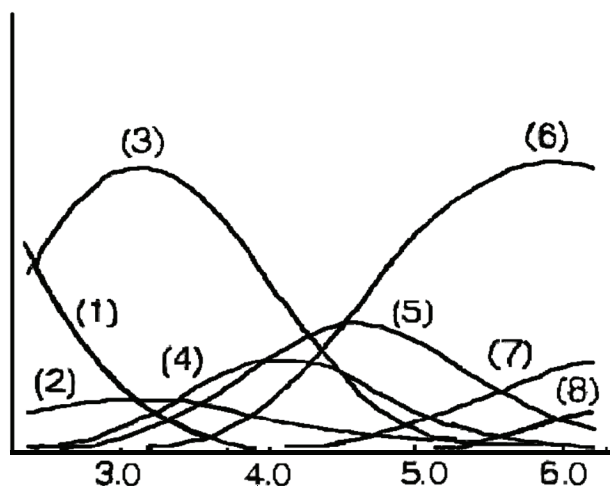


Рис. 2. Диаграмма распределения различных форм в системе $[\text{SnMe}_2^{2+}] = [\text{Citr}^{3-}] = 4 \cdot 10^{-3}$ моль л⁻³:
 (1) – $[\text{SnMe}_2^{2+}]$; (2) – $[\text{SnMe}_2(\text{OH})^-]$; (3) – $[\text{SnMe}_2(\text{H}_2\text{Citr})]$;
 (4) – $[\text{SnMe}_2_2(\text{Citr})]$; (5) – $[\text{SnMe}_2(\text{HCitr})]$; (6) – $[\text{SnMe}_2_2(\text{Citr})(\text{OH})^-]$;
 (7) – $[\text{SnMe}_2(\text{Citr})]^{2-}$; (8) – $[\text{SnMe}_2(\text{OH})_2]$ [34]

В 2006 году в журнале Applied Organometallic Chemistry [35] была опубликована обзорная статья, посвященная образованию и стабильности моно-, ди- и триметилстаннато(IV)карбоксилатным комплексам, в том числе малатным (Mal) и цитратным (Citr), существующим в растворе. По результатам потенциометрических измерений установлено, что с яблочной кислотой только $\text{CH}_3\text{Sn}^{3+}$ как катион образует комплексы состава $\text{M}(\text{Mal})\text{OH}$ и $\text{M}(\text{Mal})(\text{OH})_2$ ($\lg K = 6.35$ и 2.54 соответственно). С лимонной кислотой было зафиксировано существование самых различных форм комплексов: моноядерных, протонированных, гидролизированных и полиядерных в зависимости от катиона $\text{CH}_3\text{Sn}^{3+}$, $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+$ (табл. 1).

Авторы [35] продолжили исследования в данном направлении. Свою следующую статью [36] они посвятили калориметрическому определению термодинамических параметров (ΔG° , ΔH° и $T\Delta S$) исследованных систем, в частности CH_3SnCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ – яблочная(лимонная) кислоты – вода. Были предложены равновесия, существующие в этих системах, и проведена их оценка с использованием специальных компьютерных программ. Термодинамические параметры образования различных комплексных форм приведены в табл. 2.

Таблица 1

Константы образования комплексных форм в системе
(CH₃)_xSn^(4-x) – лимонная кислота при I = 0 моль л⁻¹ и t = 25 °С [35]

| Комплексная форма | logβ _{рqr} [*] | | |
|--------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| | (CH ₃)Sn | (CH ₃) ₂ Sn | (CH ₃) ₃ Sn |
| MCitr | 12.81 | | |
| M(Citr)OH | 9.26 | | |
| M(Citr)(OH) ₂ | 3.84 | | |
| M(Citr)(OH) ₃ | -3.56 | | |
| MCitr | | 7.71 | |
| M(Citr)H | | 12.348 | |
| M(Citr)OH | | 1.85 | |
| M ₂ (Citr) ₂ | | 17.43 | |
| M ₂ (Citr)OH | | 8.44 | |
| M ₂ (Citr)OH ₂ | | 3.854 | |
| MCitr | | | 3.367 |
| M(Citr)H | | | 8.908 |
| M(Citr)H ₂ | | | 13.381 |

* Значение logβ относится к равновесию: pM + qCitr + rH₂O ⇌ M_p(Citr)_q(OH)_r + rH.

Таблица 2

Термодинамические параметры образования комплексных форм в системах CH₃Sn³⁺ – яблочная(лимонная кислота) при I=0 моль·л⁻¹ и t=25°С [36]

| Комплексная форма | logK | -ΔG ^{0b} | ΔH ^{0b} | TΔS ^{0b} |
|--------------------------|------|-------------------|------------------|-------------------|
| M(Mal)OH | 7.8 | 44.8 | 7.5 | 52.3 |
| M(Mal)(OH) ₂ | 6.0 | 34.2 | 7.5 | 41.7 |
| M(Mal)(OH) ₃ | 5.0 | 28.5 | 5.6 | 34.1 |
| MCitr | 12.8 | 73.1 | -15.0 | 58.1 |
| M(Citr)OH | 10.8 | 61.4 | 2.5 | 63.9 |
| M(Citr)(OH) ₂ | 7.3 | 41.7 | 4.4 | 46.1 |
| M(Citr)(OH) ₃ | 5.5 | 31.6 | 7.1 | 38.7 |

Аналогичные данные для систем (CH₃)₂Sn²⁺{(CH₃)₃Sn⁺} – лимонная кислота приведены ниже (табл. 3).

Таблица 3

Термодинамические параметры образования комплексных форм для систем $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}\{(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+\}$ – лимонная кислота при $I=0$ моль·л⁻¹ и $t=25^\circ\text{C}$ [36]

| M | Комплексная форма | logK | $-\Delta G^{0b}$ | ΔH^{0b} | $T\Delta S^{0b}$ |
|---------------------------------|-----------------------|------|------------------|-----------------|------------------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}^{2+}$ | MCitr | 7.7 | 44.0 | 6.5 | 50.5 |
| | M(Citr)H | 5.9 | 33.8 | 6.3 | 40.1 |
| | M(Citr)OH | 4.7 | 26.9 | -0.7 | 26.2 |
| $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}^+$ | MCitr | 3.4 | 19.2 | 5.3 | 24.5 |
| | M(Citr)H | 2.5 | 14.2 | 6.0 | 20.2 |
| | M(Citr)H ₂ | 2.1 | 12.0 | 9.4 | 21.4 |

В результате авторам [35, 36] удалось получить сравнительную характеристику стабильности координационных оловоорганических соединений с карбоксилатными лигандами в зависимости от числа протонированных и депротонированных карбоксильных групп, гидроксогрупп, присутствующих в молекулах лигандов, а также от заряда катиона алкилолова (IV).

Информация о комплексобразовании тетраоксида олова (IV) с гидроксикарбоновыми кислотами в растворе ограничивается буквально несколькими статьями. На основании данных полученных методами поляриметрии, pH-метрии и мессбауэровской спектроскопии в растворе SnCl_4 с d-винной кислотой в широком диапазоне pH=2-11 образуются гидрокситартратные комплексы состава 1:2, причем депротонирование винной кислоты начинается в сильноокислой области pH [37].

Сделано предположение, что комплексы $[\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{Tart})_2]^{4+}$ (pH=2); $[\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{HTart})_2]^{6-}$ (pH=4); $[\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{Tart})_2]^{8-}$ представляют собой искаженные октаэдры, имеющие в плоскости 4OH – группы, а молекулы винной кислоты присоединяются в аксиальном положении через атом кислорода карбоксильных групп, что обуславливает их более сильную оптическую активность. Их характерной особенностью является наличие фрагмента $\text{Sn}(\text{OH})_4$, который с течением времени, по видимому, превращается в SnO_2 , что согласуется с выводами [37].

В последние годы в связи с выявленной биологической активностью (антимикробная, противовоспалительная, противоопухолевая) [18-26] оловоорганических комплексов с биолигандами, возрос интерес к исследованию их структурных особенностей. Получено ряд таких соединений с самыми разнообразными органическими биолигандами [38-40], в том числе и карбоксилатными [41-43].

В работе [39] представлены, в частности, данные о синтезе, свойствах, кристаллической структуре, противоопухолевой активности продуктов взаимодействия триметилхлорида (**a**) и трибутилхлорида (**б**) олова $\{(\text{R}_3\text{Sn})_2[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{COO})_2]\}_n$ (R = Me: **a**; Bu: **б**) с яблочной кислотой. Соединения **a** и **б** были получены по схеме (см. схему 1) взаимодействием R_3SnCl с яблочной кислотой соответственно в мольных соотношениях 2:1 в присутствии этилата натрия в метаноле в атмосфере азота. Полученные соединения были идентифицированы совокупностью данных ИК, ЯМР (¹H, ¹²C, ¹¹⁹Sn) – спектроскопии, термогравиметрии. На рисунке 3 показано, что комплекс **a** имеет полимерное строение.

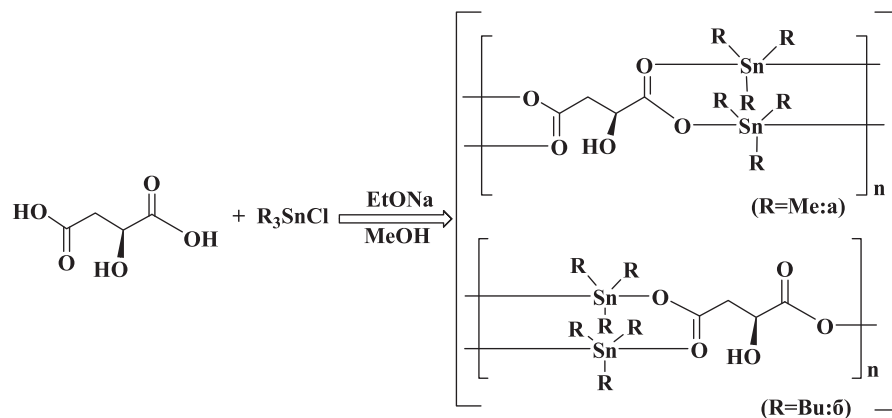


Схема 1.

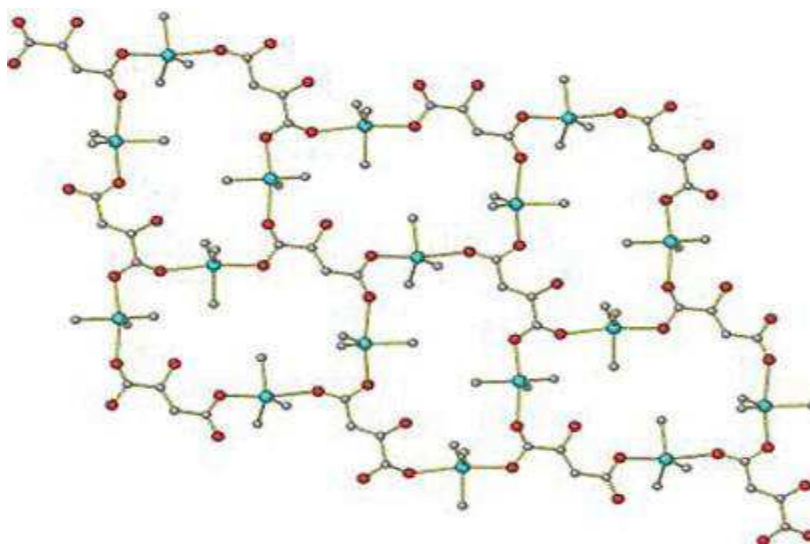


Рис. 3. 2D каркасная кристаллическая структура комплекса а [39]

Его 2D каркасную структуру составляют 22-членные циклы. Последние формируются из повторяющихся единиц (рис. 4)

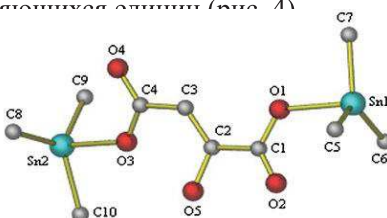


Рис. 4. Повторяющийся фрагмент в комплексе а [39]

Каждая депротонированная молекула яблочной кислоты проявляет себя как тетрадентатный лиганд. Происходит формирование тригонально-бипирамидального полиэдра олова, при этом аксиальные положения занимают кислородные атомы лиганда. При увеличении длины алифатической цепи (метил – бутил) в катионе олова структура комплекса изменилась. На рисунках 5 – 7 представлены повторяющаяся единица, 1D зигзагообразная цепь и 2D супрамолекулярная структура комплекса **б**. В ней за счет межмолекулярных C-H...O связей формируется 2D супрамолекулярная каркасная структура. В комплексе **б** в результате образования цепочечной структуры карбоксилатные группы мостикового лиганда связывают два оловянных центра разного типа: Sn(1)-пента- и Sn(2)-тетракоординированный. В случае Sn(2) реализуются три связи с бутильной группой и одна с атомом кислорода, формируется искажённый тетраэдр. В отличие от него полиэдр Sn(1) – искажённая тригональная бипирамида.

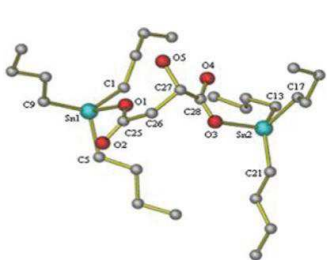


Рис. 5. Повторяющийся фрагмент в комплексе **б** [39]

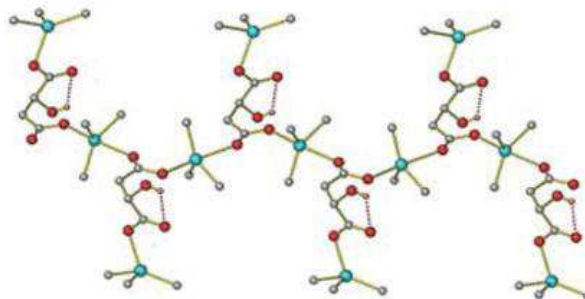


Рис. 6. 1D полимерная цепь комплекса **б** [39]

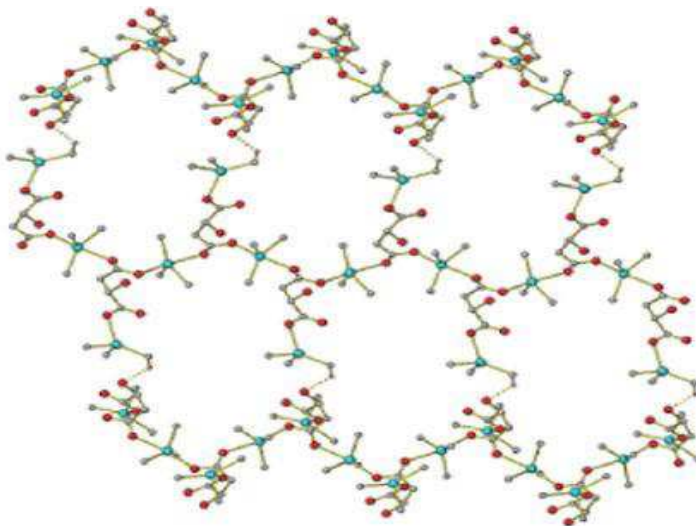
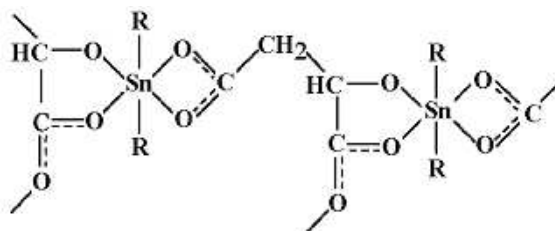


Рис. 7. 2D каркасная структура комплекса **б**, образующаяся за счет межмолекулярных связей C-H...O [39]

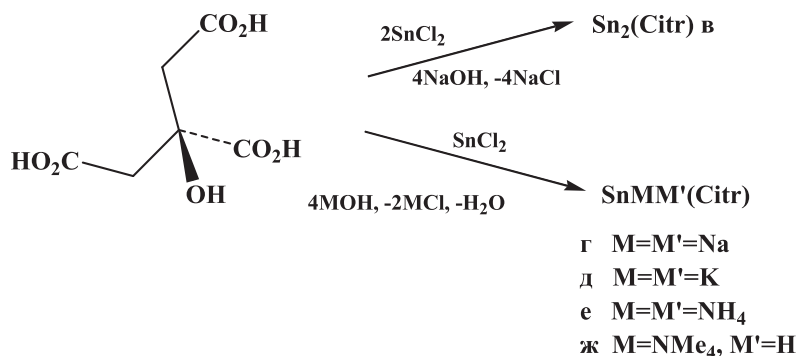
Насыщение внутренней координационной сферы происходит с участием двух атомов кислорода, расположенных аксиально, и трех бутильных атомов углерода в экваториальной плоскости. Следует отметить, что соединения **а** и **б** проявляют более высокую противоопухолевую активность по сравнению с ранее изученными этими же авторами [44].

Комплексное оловоорганическое соединение с яблочной кислотой также было получено и с катионом дибутилолова [45]. На основании данных элементного анализа ИК-, Раман и ^{119}Sn Мессбауэр спектроскопии, полученных для рассматриваемого комплекса, авторы предложили для него следующую схему строения:



Эта схема согласуется с информацией о частотах валентных колебаний $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$. В ИК-спектре комплекса отсутствуют полосы $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{C}=\text{O})$ (3416 см^{-1} и 1731 см^{-1} соответственно, имеющиеся в спектре свободной яблочной кислоты) и появляются $\nu_{\text{as}}(\text{COO})=1568$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO})=1402\text{ см}^{-1}$, свидетельствующие о том, что в результате координации к олову (IV) произошло депротонирование гидроксильной и двух карбоксильных групп. Разница $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}) = 165,9\text{ см}^{-1}$ указывает на бидентатное связывание карбоксильных групп мостикового лиганда, как и представлено на выше приведенной схеме. Координационный полиэдр двух атомов олова одинаковый (октаэдр) в отличие от описанных в статье [39].

Информация, имеющаяся в литературе о комплексных соединениях катиона Sn^{4+} , выделенных в твердом виде, в настоящее время весьма ограничена. Взаимодействием SnCl_2 и лимонной кислоты в щелочной среде были получены различные цитраты [38]:



Кристаллический комплекс **ж** $(\text{NMe}_4)[\text{Sn}(\text{HCitr})]$, удалось выделить из эквимольной смеси SnCl_2 и H_4Citr , при добавлении в водный раствор метанола. Интересным оказался тот факт, что при выдерживании на воздухе исходного водного раствора **ж**, он превращался в вязкую жидкость, из которой кристаллизовался продукт другого состава. При расшифровке структуры полученных кристаллов методом РСА, установлено, что данное соединение является продуктом окисления и представляет собой бисцитратный комплекс четырехвалентного олова $[\text{NMe}_4]_2[\text{Sn}(\text{HCitr})_2] \times 3.5\text{H}_2\text{O}$, состоящий из анионов $[\text{Sn}(\text{HCitr})_2]^{2-}$, катионов тетраметиламмония и кристаллизационных молекул воды.

Применение оловянной фольги в пищевой промышленности, в частности, для покрытия внутренней поверхности пакетов с фруктовыми соками стимулировало интерес исследователей к изучению электрохимического поведения олова в цитратных буферных растворах [46-48]. В результате электрохимических экспериментов из раствора лимонная кислота – лимоннокислый натрий (pH=3) в твердом виде был выделен комплекс $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]$ [49]. Проведено его ИК-спектроскопическое изучение: получен набор основных полос поглощения функциональных групп (COOH, OH), ответственных за образование связей с Sn(IV). Предложена модель структуры комплекса (рис.8), для нее рассчитан теоретический ИК-спектр. Его сравнение с полученным экспериментально показало хорошее соответствие. Однако методом рентгеноструктурного анализа рассматриваемый комплекс не был охарактеризован.

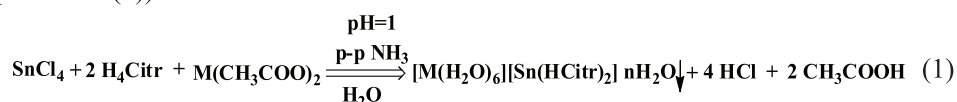


Рис. 8. Теоретическая структура $[\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{2-}$ [49]

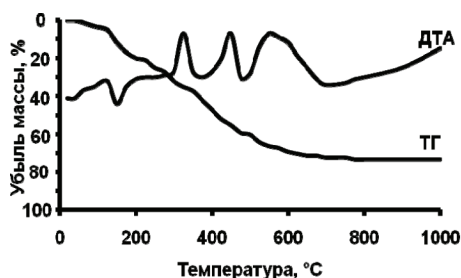
К тому же, следует отметить, что сведения о координационных соединениях, полученных взаимодействием SnCl_4 с гидроксикарбоновыми кислотами мы в литературе не нашли.

В связи с этим были начаты исследования комплексообразующей способности кислоты Льюиса – тетрахлорида олова по отношению к гидроксикарбоновым кислотам, а именно лимонной и ксиларовой.

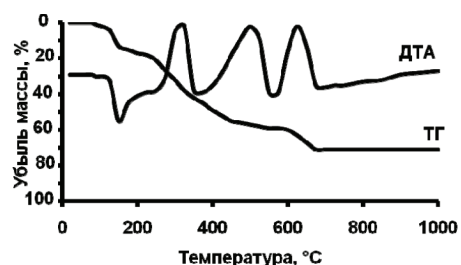
Из систем SnCl_4 – лимонная кислота – соль s-, d-металла – вода при создании pH среды ~ 1 удалось выделить в твердом виде гетерометаллические бис(цитрато)станнаты (IV) с ионами s- и d-металлов: $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCitr})_2] \times n\text{H}_2\text{O}$ (M=Mg, n=4 (1); Mn, n=2 (2); Fe, n=4 (3); Co, n=4 (4); Ni, n=4 (5); Cu, n=4 (6); Zn, n=3 (7)) (уравнение (1)).



Состав, свойства и строение комплексов были установлены с помощью совокупности физических и химических методов исследования. Изучен термолит соединений **1-7** (рис. 9).



а



б

Рис. 9. Термогравиметрические кривые комплексов а – 1, б – 2

На первом этапе для них наблюдался эндотермический эффект в интервале температур $\sim 90\text{--}270^\circ\text{C}$, при котором происходила убыль массы, соответствующая удалению определенного числа от 8 до 10 молекул воды (рис. 9). Дальнейшее повышение температуры (после 270°C) сопровождалось рядом экзотермических эффектов, при которых начиналось разложение комплексов. Продукты глубокого термического распада **1-7** (1000°C) в соответствии с их массой представляли собой смесь диоксида олова и соответствующего металла.

Однотипный характер термолита комплексов **1-7**, косвенно указывает на образование соединений аналогичного строения.

ИК-спектры указанных комплексов (**1-7**) также подобны (табл. 4).

Их интерпретация проведена в соответствии с данными теоретически рассчитанного ИК-спектра бисцитратного комплекса олова (IV), описанного в [88]. В ИК-спектрах отмечено наличие полос $\nu(\text{C}=\text{O})$, характерных для свободных карбоксильных групп, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ карбоксилатных и $\nu(\text{C}-\text{O})$ групп алколятного типа, а также $\nu(\text{Sn}-\text{O})$.

Из этого следует, что в связях с комплексообразователем участвуют кислороды депротонированных карбоксильных и гидроксильной групп. По-видимому, происходит образование разнометалльных комплексов катион-анионного типа поскольку в их ИК-спектрах присутствуют полосы деформационных и маятниковых колебаний воды ($\delta(\text{H}_2\text{O}) \sim 1640\text{ см}^{-1}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}) \sim 720\text{ см}^{-1}$), характерных для гексааквакомплексов металлов.

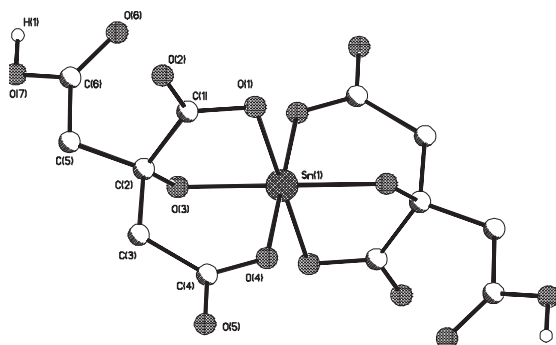
Таблица 4

Характеристические частоты в ИК-спектрах бисцитратостаннатных комплексов с двухвалентными металлами 1-7

| Отнесение ν , см ⁻¹ | Комплекс | | | | | | |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| $\nu(\text{C}=\text{O})$ (COOH) | 1702 | 1707 | 1710 | 1708 | 1711 | 1706 | 1712 |
| $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ | 1680 1614 | 1685 1610 | 1689 1608 | 1692 1599 | 1695 1600 | 1687 1605 | 1688 1609 |
| $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ | 1417 1347 | 1418 1358 | 1416 1346 | 1418 1360 | 1417 1346 | 1416 1348 | 1418 1359 |
| $\nu(\text{C}-\text{O})$ | 1079 | 1077 | 1073 | 1078 | 1075 | 1068 | 1080 |
| $\delta(\text{H}_2\text{O})$ | 1640 | 1639 | 1638 | 1639 | 1639 | 1638 | 1639 |
| $\rho(\text{H}_2\text{O})$ маятниковые | 719 | 720 | 718 | 720 | 719 | 720 | 719 |
| $\nu(\text{Sn}-\text{O})$ | 550 | 549 | 548 | 550 | 547 | 548 | 549 |
| $\nu(\text{M}-\text{O})$ | | 481 | 482 | 499 | 498 | 486 | 518 |

Это нашло подтверждение в результате рентгеноструктурного анализа **1**, **4**, **5**.

Установлено, что они изоструктурны, построены из центросимметричных октаэдрических катионов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и анионов $[\text{Sn}(\text{HCitr})_2]^{2-}$ (рис. 10) и кристаллизационных молекул воды [50].

Рис. 10. Структура комплексного аниона $[\text{Sn}(\text{HCitr})_2]^{2-}$ в **1**, **4**, **5** [50]

В мономерном центросимметричном комплексном анионе $[\text{Sn}(\text{HCitr})_2]^{2-}$ атом Sn координирован по вершинам слегка искаженного октаэдра тремя парами атомов кислорода трех сортов двух тридентатно-бис(хелатных) лигандов HCitr^{3-} : гидроксильным O(3), α -карбоксилатным O(1) и β -карбоксилатным O(4). Вторая – протонированная – β -карбоксилатная ветвь $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ в координации с атомом Sn не участвует.

В центросимметричном катионе $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (M= Mg, Co, Ni) ион металла координирован по вершинам слегка искаженного октаэдра атомами кислорода шести молекул воды.

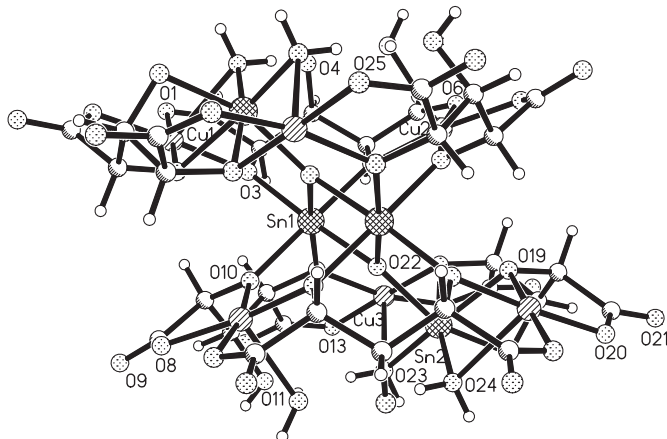


Рис. 12. Центросимметричные гетерометаллические фрагменты $[\text{Sn}_4\text{Cu}_6(\text{HXylar})_2(\text{Xylar})_4\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ (A) в **8** [51]

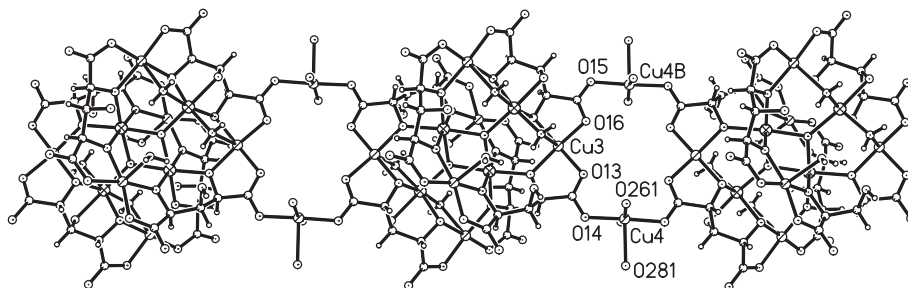


Рис. 13. Упаковка фрагментов $[\text{Sn}_4\text{Cu}_6(\text{HXylar})_2(\text{Xylar})_4\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ в кристалле **8** [51]

Проведен анализ пустот в каркасе (гипотетическая структура с полностью заселенной позицией Cu5 и без кристаллизационных молекул воды) с помощью программы PLATON [51]. Выявлено 29 позиций с расстояниями большими 1 Å до ближайшей Ван-дер-Ваальсовой сферы атомов каркаса (рис. 14).

В структуре **8** локализованы 15 позиций кристаллизационных молекул воды, из которых только три (O105, 108, 109) упорядочены, остальные двенадцать частично заселены или статистически неупорядочены. Две из этих молекул воды (O103, 111) замещают неупорядоченный фрагмент (Cu5O29-31). Кристаллическая структура **8** стабилизирована водородными связями с участием полимерных комплексных молекул и сольватных молекул H₂O.

Произведено отнесение основных полос поглощения в ИК-спектре комплекса **8**. Присутствует сильная, широкая (3389 – 3211 см⁻¹) полоса валентных колебаний ν(OH) (молекул воды, гидроксильных и карбоксильных групп). Такого же типа интенсивная полоса отмечена в области 1645 – 1613 см⁻¹, что может быть объяснено наличием в структуре комплекса координированных молекул воды и карбоксилатных групп. С последним согласуется присутствие ν_s(COO⁻) = 1392 см⁻¹

[52]. Полосы средней интенсивности 1128, 1059, 993 см^{-1} , вероятнее всего относятся к колебаниям $\nu(\text{C-O-M})$ карбоксилатных и депротонированных гидроксогрупп, связанных с металлами [7, 53, 54]. На координацию последних указывают также ряд полос: 822, 804 ($\delta(\text{O-C=O}) + \nu(\text{MO})$) [55], 624, 573, 485 см^{-1} , ответственных за колебания связей Sn-O-Sn [52, 38] и Sn-O, очевидно, отличающихся по длине и энергии [56], а также 440 см^{-1} – $\nu(\text{Cu-O})$ [53].

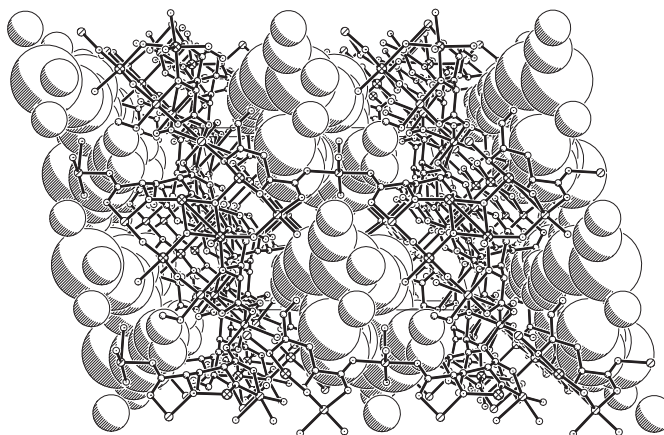


Рис. 14. Пустоты в каркасе 8 [51]

В результате сравнения данных РСА и ИК-спектроскопии отмечено, что отнесение основных полос поглощения функциональных групп, ответственных за пространственную организацию полиэдров Sn(IV) и Cu(II) вполне соответствует структуре **8**, несмотря на её сложность.

Следует отметить, что комплекс **8**, состоящий из «металл-органических каркасов» (металлические узлы связанные органическими лигандами – мостиками), относится к микропористым металлоорганическим координационным полимерам – новому классу соединений, имеющих перспективы широкого практического применения, прежде всего для сорбции, хранения газов, разделения смесей и катализа. Изучение его строения и свойств относится к междисциплинарной области, охватывающей химию координационных соединений, супрамолекулярную химию и материаловедение.

Список литературы

1. Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г., Марцинко Е.Э. и др. Бисцитратогерманатные комплексы с органическими катионами. Кристаллическая структура $(\text{HNic})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2006. – Т. 51, №12. – С. 2010-2017.
2. Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г., Марцинко Е.Э. и др. Синтез, свойства и кристаллическая структура гидрата бис(цитрато)германата дифенилгуанидиния $(\text{HDphg})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 1.08\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 2, № 4. – С. 550-555.
3. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Миначева Л.Х. и др. Синтез, свойства, молекулярная и кристаллическая структура тетрагидратадиантипирилметаний бис(m-тарtrato) дигидроксо-дигерманата (IV) $(\text{HDam})_2[\text{Ge}_2(\text{m-Tart})_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т. 53, № 11 – С. 1814-1822.

4. *Pesaroglo A.G., Martsinko E.E., Seifullina I.I. et al.* The Coordination Polymer Triaquabarium- μ -bis(citrato) germanate Trihydrate: Synthesis, Properties, Molecular and Crystal Structure of $\{[\text{Ge}(\mu\text{-HCit})_2\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ // *Rus. J. of Inorg. Chem.* – 2010. – Vol. 55, № 9. – P. 1366-1372.
5. *Марцинко Е.Э., Песарогло А.Г., Сейфуллина И.И. и др.* Бис(цитрато)германаты двухвалентных 3d-металлов (Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \times 4\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. неорган. химии.* – 2011. – Т. 56, № 8. – С. 1247-1253.
6. *Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г.* Получение и характеристика разнометалльных комплексов s(Na, K, Mg, Ca, Sr)-металлов на основе бис(цитрато)германатной кислоты // *Укр. хим. журн.* – 2011. – Т. 77, № 9. – С. 3-6.
7. *Марцинко Е.Э., Песарогло А.Г., Миначева Л.Х. и др.* Синтез, свойства, молекулярная и кристаллическая структура дигидрата бис(диаквакупрато- μ_3 -тригидроксилугларато) германата(IV) гексааквамеди(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu_3\text{-Thgl})_2\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. неорган. химии.* – 2011. – Т. 56, № 2. – С. 228–234.
8. *Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И. и др.* Гетероядерные бис(m-тригидроксоглугтарато)дигидроксодигерманаты (IV) щелочных металлов. Кристаллическая и молекулярная структура $\text{K}_4[\text{Ge}_2(\text{m-Thgl})_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Журн. неорган. химии.* – 2012. – Т. 57, № 3. – С. 393–400.
9. *Лук'янчук В.Д., Сейфуллина І.Й., Висоцький А.А. і ін.* Скринінг і порівняльна оцінка церебропротекторної активності координаційних сполук германію на моделі закритої черепно-мозкової травми // *Ліки.* – 2006. – № 5-6. – С. 38-41.
10. *Варбанец Л.Д., Рзаева О.Н., Сейфуллина И.И. и др.* Влияние координационных соединений германия на активность ряда гликозидаз // *Мікробіол. журн.* – 2007. – Т. 69, № 3. – С. 11-18.
11. *Пат. № 20555* и, Україна, МПК(2006) А62К 35/30. Спосіб фармакологічної корекції закритої черепно-мозкової травми / *Лук'янчук В.Д., Сейфуллина І.Й., Висоцький А.А., Марцинко О.Е., Песарогло О.Г.;* № 10903; Заявл. 16.10.2006; Опубл. 15.01.2007, Бюл. № 1.
12. *Лук'янчук В.Д., Висоцький А.А., Марцинко О.Е. і ін.* Розробка режиму дозування координаційної сполуки германію з нікотиновою і винною кислотами в умовах закритої черепно-мозкової травми методом двох факторного експерименту // *Військова медицина України.* – 2007. – Т. 7, № 3. – С. 80-85.
13. *Шубчинська А.С., Варбанець Л.Д., Сейфуллина І.Й. і ін.* Вплив координаційних сполук германію на біосинтез і активність протеаз *Bacillus* sp. та *Yarrowia lipolytica* // *Мікробіол. журн.* – 2008. – Т. 70, № 4. – С. 3-9.
14. *Лук'янчук В.Д., Житіна І.О., Сейфуллина І.Й. і ін.* Скринінг і порівняльна оцінка протиішемічної ефективності серед координаційних сполук германію при гострій цереброваскулярній недостатності // *Фармаколог. та лікар. токсикологія.* – 2010. – Т. 14-15, № 1-2. – С. 61-64.
15. *Лук'янчук В.Д., Шутка А.А., Сейфуллина І.Й. і ін.* Порівняльна протигіпоксична активність координаційних сполук германію // *Одеський медичний журнал.* – 2010. – Т. 118, № 2. – С. 11-13.
16. *Лук'янчук В.Д., Житіна І.О., Кравець Д.С. і ін.* Експериментально-математичний аналіз режиму застосування потенційного нейропротектора ОК-7 при церебральному і ішемічному інсульті // *Одеський медичний журнал.* – 2011. – Т. 128, № 6. – С. 19-21.
17. *Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г. і ін.* Влияние бисцитратных (малатных) германиевых кислот на процесс поликонденсации малеинового ангидрида с этиленгликолем // *Журн. прикл. химии* – 2007. – Т. 80, № 10. – С. 1670-1673.
18. *Al-Najjar A. A., Mohamed M. M. A., Shoukry M. M. et al.* Interaction of dipropultin (IV) with amino acids, peptides, dicarboxylic acids and DNA constitutes // *J. Coordinat. Chem.* – 2006. – Vol. 59, Is.2. – P. 193-206.
19. *Gajda-Schrantz K., Nagy L., Kuzmann E. et al.* Coordination sphere symmetry of di-n-butyltin(IV) complexes containing ligands with {O,O} donor atoms // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 1998. – Vol. 232, № 1-2. – P. 151-158.
20. *Nagy L., Pellerito L., Fiore T. et al.* Equilibrium, Structural and Biological Activity Studies on [Organotin(IV)]ⁿ⁺ Complexes // *Advances in Organometallic Chem.* – 2008. – Vol. 57. – P. 353-447.
21. *Pellerito L., Nagy L.* Organotin(IV)ⁿ⁺ complexes formed with biologically active ligands: equilibrium and structural studies, and some biological aspects // *Coordinat. Chem. Rev.* – 2002. – Vol. 224. – P. 111–150.
22. *Buck B., Mascioni A., Que L. et al.* Dealkylation of Organotin Compounds by Biological Dithiols: Toward the Chemistry of Organotin Toxicity // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125, № 44. – P. 9-15.
23. *Saxena A. K., Miller L., Huber F.* Organotin compounds and cancer chemotherapy // *Appl. Organometal. Chem.* – 2003. – Vol. 17, № 10. – P. 781–787.
24. *Gielen M., Biesemans M., Willem R.* Organotin compounds: from kinetics to stereochemistry and antitumour activities // *Appl. Organometal. Chem.* – 2005. – Vol. 19, № 4. – P. 440–450.
25. *Gielen M.* Tin-based antitumour drugs // *Appl. Organometal. Polym.* – 2005. – Vol. 19. – P. 440-447.

26. *Gianguzza A., Giuffre O., Piazzese D. et al.* Aqueous solution chemistry of alkyltin(IV) compounds for speciation studies in biological fluids and natural waters // *Coordinat. Chem. Rev.* – 2012. – Vol. 256. – P. 222-239.
27. Скальный А. В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. – М.: Мир, 2004. – 215 с.
28. *Ленский А.С. Белавин И.Ю., Быликин С.Ю.* Биофизическая и бионеорорганическая химия. – М.: МИА, 2008. – 408 с.
29. *Киселёв Ю. М., Добрынина Н. А.* Химия координационных соединений. – М.: Академия, 2007. – 343 с.
30. *Gajda-Schranz K., Nagy L., Fiore T. et al.* /Equilibrium and spectroscopic studies of diethyltin(IV) complexes formed with hydroxymono- and di-carboxylic acids and their thioanalogues // *J. Chem. Soc.* – 2002. – P. 152–158.
31. *Gajda-Schranz K., Nagy L., Kuzmann E. et al.* Symmetry of the co-ordination sphere of di-n-butyltin(IV) in complexes with sulfanylcarboxylic acids // *J. Chem. Soc.* – 1997. – №12. – P. 2201-2206.
32. *Foti C., Gianguzza A., Sammartano S.* Interaction of alkyltin (IV) compounds with ligands of interest in the speciation of natural fluids: carboxylate and hydrocarboxylate complexes of monomethyltin (IV) trichloride // *Soc. Chim. Italiana.* – 2002. – Vol. 92, № 7-8. – P. 705-715.
33. *Cardiano P., Giuffre O., Pellerito L. et al.* Thermodynamic and spectroscopic study of the binding of dimethyltin(IV) by citrate at 25°C // *Appl. Organometal. Chem.* – 2006. – Vol. 20. – P. 425–435.
34. *Arena G., Contino A., Musumeci S. et al.* Formation and Stability Constants of Dimethyltin(IV) Complexes Tripolyphosphate, and Nitritotriacetate in Aqueous Solution // *J. Chem. Soc.* – 1990. – P. 3383-3387.
35. *De Robertis A., Gianguzza A., Giuffre O. et al.* Interaction of methyltin(IV) compounds with carboxylate ligands. Part 1: formation and stability of methyltin(IV)–carboxylate complexes and their relevance in speciation studies of natural waters // *Appl. Organometal. Chem.* – 2006. – Vol. 20. – P. 89–98.
36. *De Stefano C., Gianguzza A., Giuffre O. et al.* Interaction of methyltin(IV) compounds with carboxylate ligands. Part 2: formation thermodynamic parameters, predictive relationships and sequestering ability // *Appl. Organometal. Chem.* – 2008. – Vol. 22. – P. 30–38.
37. *Запольный А.Е., Храмов А.С., Глебов А.Н.* Исследование комплексообразования олова (IV) с d-винной кислотой методами мессбауэровской спектроскопии и поляриметрии // *Коорд. химия.* – 1992. – Т. 18, №8. – С. 835-839.
38. *Deacon P. R., Mahon M. F., Waterfied P. C.* Synthesis and characterization of tin (II) and tin (IV) citrates // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1997. – P. 3705-3712.
39. *Ma C. L., Zhang S. L., Zhang R. F.* Chiral self-assembly of triorganotin complexes: Syntheses, characterization, crystal structures and antitumor activity of organotin(IV) complexes containing (R)-(+)-methylsuccinic acid, (S)-(+)-methylglutaric acid and L-(-)-malic acid ligands // *Polyhedron.* – 2012. – Vol. 31. – P. 478–485.
40. *Zhang Rufen, Ren Yun, Wang Qingfeng et al.* Syntheses and Characterization of 2D and 3D Organotin Polymer with Phenylsuccinic Acid and Trimethyltin Chloride Under Different Conditions // *J. Inorgan. Organometal. Polym.* – 2010. – Vol. 20. – P. 399–404.
41. *Ma C., Wang Q., Zhang R.* Self-Assembly of Triorganotin Complexes: Syntheses, Characterization, and Crystal Structures of Dinuclear, 1D Polymeric Chain, and 2D Network Polymers Containing Chiral (+)-(1R,3S)-Camphoric Acid and meso-cis-4-Cyclohexene-1,2-dicarboxylic Acid Ligands // *European J. Inorgan. Chem.* – 2008. – №11. – P. 1926–1934.
42. *Li Shun-Li, Ping Guang-Ju, Liu Jie et al.* A novel chiral 3D supramolecular framework based on organotin cluster // *Inorg. Chem. Commun.* – 2008. – Vol. 11. – P.220-228.
43. *Tiekink E. R.* Structural chemistry of organotin carboxylates: a review of the crystallographic literature // *Appl. Organometal. Chem.* – 1991. – Vol. 5, № 1. – P. 1-23.
44. *Zhang P. L., Gao W. Y., Turner S.* Gleevec (STI-571) inhibits lung cancer cell growth (A549) and potentiates the cisplatin effect in vitro // *Mol. Cancer.* – 2003. – Vol.2. – P. 40-48.
45. *Gajda-Schranz K., Nagy L., Kuzmann E. et al.* Coordination sphere symmetry of di-n-butyltin(IV) complexes containing ligands with {O,O} donor atoms // *J. Radioanalyt. Nucl. Chem.* – 1998. – Vol. 232, № 1. – P. 151 – 158.
46. *Gervasi C. A., Alvarez P. E., Fiori Bimbi M. V. et al.* Comparative cyclic voltammetry and SEM analysis of tin electrodes in citrate buffer solutions // *J. Electroanal. Chem.* – 2007. – Vol. 601, № 1-2. – P. 194–204.
47. *Gervasi C.A., Fiori Bimbi M.V., Alvarez P. E. et al.* Characterization of anodic tin passive films formed in citrate buffer solutions // *J. Electroanal. Chem.* – 2009. – Vol. 625, № 1. – P. 60–68.
48. *Gervasi C. A., Palacios P. A., Fiori Bimbi M. V.* Electrochemical studies on the anodic behavior of tin in citrate buffer solutions // *J. Electroanal. Chem.* – 2010. – Vol. 639, № 1-2. – P. 141–146.
49. *Bichara L. C., Bimbi M. V., Gervasi C. A. et al.* Evidences of the formation of a tin(IV) complex in citric–citrate buffer solution: A study based on voltammetric, FTIR and ab initio calculations // *J. Molec. Struct.* – 2012. – P. 95–101.

50. Марцинко Е. Э., Миначева Л. Х., Чебаненко Е. А. и др. Условия образования гетерометаллических комплексов в системах GeCl_4 (SnCl_4) – лимонная кислота – $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – H_2O . Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \times 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$) и $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \times 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$) // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 5. – С. 588-595.
51. Сергиенко В.С., Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э. и др. Синтез и физико-химическая характеристика ксиларатного пористого Sn-Cu координационного полимера. Структура $[\text{Sn}_4\text{Cu}_{8.5}(\text{HL})_2(\text{L})_4\text{O}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{12.5}] \times 17.2\text{H}_2\text{O}$ // Кристаллография. – 2013. – Т. 58, № 2. – С. 222-227.
52. Korsunsky V. I., Antonov P. G., Lutsko T. P. Dimeric structure of the complex anion $[(\text{SnCit})_4\text{Pt}(\text{m-SnCit})_2\text{Pt}(\text{SnCit})_4]^{6-}$ ($\text{Cit}^{3-} = \text{OOC-CH}_2\text{-C}(\text{OH})(\text{COO})\text{-CH}_2\text{-COO}$) with two bridging tin atoms obtained by the method of radial distribution functions of atoms in powder samples and in solution // Polyhedron. – 1992. – Vol. 11, № 11. – P. 1403-1409.
53. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / [пер. с англ. Л. В. Христенко]. – М.: Мир, 1991. – 536 с.
54. Гар Т. К., Минаев Н. А., Миронов В. Ф. и др. Инфракрасные спектры поглощения соединений германия. – М.: Наука, 1977. – 217 с.
55. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений. – М.: Высшая школа, 1985. – 455 с.
56. Feng S., Tang Y., Xiao T. Anodization, Precursor Route to Flowerlike Patterns Composed of Nanoporous Tin Oxide Nanostrips on Tin Substrate // J. Phys. Chem. – 2009. – Vol. 113. – P. 4809-4813.

Стаття надійшла до редакції 22.01.13

І. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцинко, О. А. Чебаненко

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

КООРДИНАЦІЙНІ СПОЛУКИ SN (IV) З ГІДРОКСИКАРБОНОВИМИ КИСЛОТАМИ

Резюме

В статті представлено огляд літератури, який відноситься до комплексних сполук стануму (IV) з гидроксикарбоновими кислотами. Наведено результати досліджень комплексоутворюючої здатності кислоти Льюїса – тетрахлориду стануму (IV) в сукупності з йонами s-, d-металів по відношенню до гидроксикарбонових кислот, які були отриманні в останні роки на кафедрі загальної хімії та полімерів ОНУ імені І.І. Мечникова.

Ключові слова: тетрахлорид стануму, лимонна кислота, ксиларова кислота, гомо- і гетерометалічні (s-, d-) координаційні сполуки стануму (IV), кристалічна структура.

I. I. Seifullina, E. E. Martsinko, E. A. Chebanenko

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

COORDINATION COMPOUNDS SN (IV) WITH HYDROXYCARBOXYLIC ACIDS

Summary

This article presents a review of the literature, related to complex compounds of tin (IV) with hydroxycarboxylic acids. Results of investigations of complexing ability of a Lewis acid – tin tetrachloride (IV) in combination with the s-, d-metals ions relative to hydroxycarboxylic acids, obtained in recent years at the Department of General chemistry and polymers ONU I. I. Mechnikov.

Key words: tin tetrachloride, citric acid, xylaric acid, homo- and heterometallic (s-, d-) coordination compounds of tin (IV), the crystal structure.