

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

ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ КОМПЛЕКСНИХ ТАРТРАТОГЕРМАНАТІВ РІЗНИХ СТРУКТУРНИХ ТИПІВ

Варіюванням вихідних реагентів GeO_2 і GeCl_4 , розчинника, температури, співвідношення Ge : ліганд, другого металу, часу реакції розроблено оптимальні методики синтезу гомо- та гетерометалічних тартратогерманатів різних структурних типів. Встановлено, що основу їх структури складають димерні фрагменти $[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2]$ з октаедричним або тригонально-біпірамідальним поліедром та повністю депротонуваним містковим лігандом, які залежно від умов синтезу можуть об'єднуватися в полімерні ланцюжки і сітки містковими гідроксо- або оксогрупами, а також містковим депротонуваним лігандом Tart^{4-} .

ВСТУП. В останні десятиріччя центр досліджень, спрямованих на створення біологічно активних речовин, поступово зміщується в бік їх пошуку серед координаційних сполук біометалів з біологічно активними органічними лігандами. З цієї точки зору перспективним є шлях синтезу нових комплексів на основі біомікроелементу германію та винної кислоти (H_4Tart), яка застосовується в фармакології, медицині та харчовій промисловості.

Особливістю будови молекули винної кислоти $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ є здатність до утворення ахіральних ізомерів — мезо-форм, які не проявляють оптичної активності. У винної кислоти існують три стереоізомери, що відрізняються просторовою будовою: RR (D -винна), SS (L -винна), SR або RS (D,L - або мезо-винна кислота). L -винна кислота є дзеркальним відображенням D -винної, вони практично не відрізняються за фізичними і хімічними властивостями. В структурі H_4Tart за допомогою водневих зв'язків між карбоксильними групами формуються ланцюги з димерів, які об'єднані в шари біфуркатними водневими зв'язками між OH -групами (спиртовими і карбоксильними) [1].

Комплексоутворення винної кислоти з іонами p - і d -металів широко представлені в літературі [2–14]. Завдяки своїй дитопності, тобто розташованим на різних кінцях молекули хелатуючим групам, даний ліганд, крім мономерних комплексів різного складу $\text{Na}_5[\text{B}(\text{Tart})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [2], $\text{K}[\text{Al}(\text{Tart})]$ (pH 4.05); $\text{K}[\text{Al}(\text{OH})(\text{HTart})]$ (pH 6.55); $\text{K}_2[\text{Al}(\text{OH})\text{Tart}]$ (pH 10.08) [3], $[\text{GaH}_2\text{Tart}]^+$, $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{Tart})_2]^+$, $[\text{Ga}(\text{H}_3\text{Tart})_2]^+$ (pH 1.5–2.5) [4], $[\text{NiTart}$

$(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ [5], утворює велику кількість координаційних ди-, тетра- та полімерів без виникнення просторових перешкод.

Так, тартрат виконує місткову функцію в ди- ($\text{K}_4\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_4(\text{D-Tart}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [6], $[\text{Fe}_2(\text{D-Tart})(\text{L-Tart})]^{2-}$ [7], $\text{Ni}_2(\text{D-H}_2\text{Tart})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [8]) та тетрамерних ($[\text{Fe}_4(\text{D-Tart})_2(\text{L-Tart})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, $[\text{Fe}_4(\text{D-Tart})_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ [9]) молекулах. Встановлено, що полімерний комплекс, що складається з димерних фрагментів $[\text{Cu}_2(\text{Tart})(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Phen — фенантролін) проявляє антибактеріальну активність [10], а сполука $\{[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{Tart})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ належить до хіральних координаційних полімерів, інтерес до яких особливо виріс в останні роки завдяки потенційній можливості використання в асиметричному каталізі, а також в якості нелінійних оптичних матеріалів [11, 12]. Методами pH -метрії та месбаурівської спектроскопії доведено утворення полімерних гідроксокомплексів стану (IV) в широкому діапазоні pH : $[\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{Tart})_2]^{4-}$ (pH 2); $[\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{HTart})_2]^{6-}$ (pH 4); $[\text{Sn}(\text{OH})_4(\text{Tart})_2]^{8-}$ (pH > 6) [13].

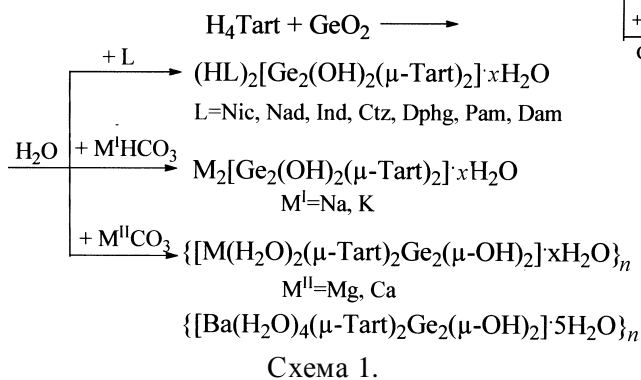
При дослідженні комплексоутворення GeO_2 з винною кислотою застосування надійної індикаторної системи з саліцилфлуороном як конкуруючого ліганду дозволило спектрофотометрично встановити, що в області концентрації H_4Tart $1 \cdot 10^{-5}$ – $7 \cdot 10^{-2}$ моль/л існує комплекс складу Ge : ліганд = 1:1 [14]. Ряд комплексів германію (IV) виділено в твердому стані [15–18].

Мета даної роботи — дослідити особливості синтезу та встановити вплив різних факторів (pH середовища, температура, мольне співвідношення реагуючих речовин і їх концентрація, роз-

чинник) на формування різних структурних типів гомо- і гетерометалічних тартратогерманатів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У якості вихідних речовин для синтезу використані реактиви фірм Aldrich і Merck (вміст основної речовини 99–99.5 %): GeO_2 , GeCl_4 , D-винна кислота (H_4Tart), нікотинава кислота (Nic, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$), амід нікотинової кислоти (Nad, $\text{C}_6\text{H}_6\text{ON}_2$), гідразид ізонікотинової кислоти (Ind, $\text{C}_6\text{H}_7\text{ON}_3$), цитозин (Ctz, $\text{C}_4\text{H}_5\text{ON}_3$), N,N-дифенілгуанідин (Dphg, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$), 2-оксо-1-піролідинацетамід (пірацетам, Pam, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$), діантипірилметан (Dam, $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4$), солі NaHCO_3 , KHCO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ацетати лантанідів синтезовано за методикою [19] з відповідних оксидів.

У результаті дослідження взаємодії діоксиду германію з винною кислотою і низкою вказаних вище органічних молекул або солей s-металів у воді в різних умовах (рН середовища, мольне співвідношення реагуючих речовин, температура, час) запропоновано оптимальні методики синтезу відповідних онієвих і різнометалічних сполук (схема 1). На першому етапі готували побочий розчин комплексної тартратогерманатної кислоти: наважку 1.046 г (0.01 моль) GeO_2 і 1.5 г (0.01 моль) винної кислоти вносили в 250 мл гарячої води, нагрівали до повного розчинення реагентів (рН 2), упарювали на водяній бані до об'єму 50 мл (~2.5 год).



Онієві тартратогерманати синтезовано додаванням до 50 мл робочого розчину 0.01 моль Nic (I), Nad (II), Ind (III), Ctz (IV), Dphg (V), Pam (VI) і Dam (VII). Суміші перемішували до повного розчинення реагентів протягом 5 хв (рН 3) та упарювали до 10 мл. Комплекси I–VI виділено при додаванні до їх розчинів рівного об'єму етанолу. Придатні для рентгеноструктурного аналізу (РСА) білі кристали комплексу VII випадали протягом доби з вихідного розчину. Вихід продуктів склав 70–80 % від теоретичного.

Синтез тартратогерманатів s-металів. У 50 мл робочого розчину (80 °С) поступово вносили наважки 0.01 моль NaHCO_3 (VIII), KHCO_3 (IX) і 0.005 моль MgCO_3 (X), CaCO_3 (XI), BaCO_3 (XII) та перемішували. Потім каламутні розчини (рН 4–5) двічі фільтрували. З розчинів комплексів IX і XII через кілька діб випадали кристали, придатні для РСА. Осади сполук VIII, X, XI виділено після додавання 30–35 мл ацетонітрилу. Вихід — 70 %.

Одержання комплексної кислоти та гетероядерних комплексів з d- та f-металами у водному розчині виявилось неможливим. Як засіб управління напрямом процесу комплексоутворення використано заміну води на органічні розчинники (оцтова кислота, ацетонітрил), а вихідного GeO_2 — на GeCl_4 . Варіюванням умов синтезу, подібно зазначеному для одержання I–XII, знайдено оптимальні методики синтезу сполук:

Одержання комплексної кислоти та гетероядерних комплексів з d- та f-металами у водному розчині виявилось неможливим. Як засіб управління напрямом процесу комплексоутворення використано заміну води на органічні розчинники (оцтова кислота, ацетонітрил), а вихідного GeO_2 — на GeCl_4 . Варіюванням умов синтезу, подібно зазначеному для одержання I–XII, знайдено оптимальні методики синтезу сполук:

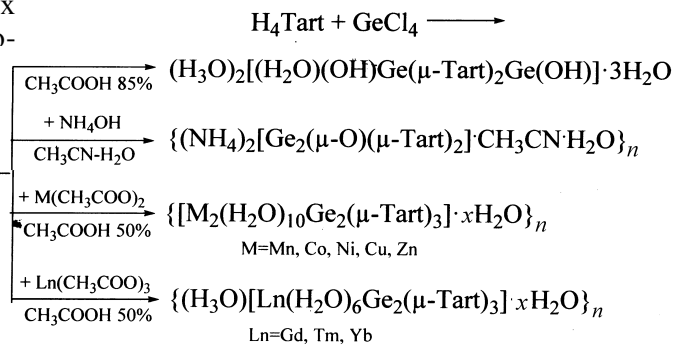


Схема 2.

Синтез комплексної тартратогерманатної кислоти (XIII). У 50 мл 85 %-ї оцтової кислоти розчиняли 0.01 моль H_4Tart . До отриманого розчину додавали GeCl_4 в мольному співвідношенні $\text{GeCl}_4 : \text{H}_4\text{Tart} = 1:1$ і нагрівали на водяній бані при 50 °С протягом 10 хв. Отриманий прозорий розчин витримували протягом 5 діб до утворення осаду, який відокремлювали на фільтрі Шотта, промивали холодною оцтовою кислотою і сушили до постійної маси. Вихід продукту 55 %. З отриманого розчину був вирощений монокристал, придатний для РСА.

Синтез амоній тартратогерманату (XIV). У

50 мл 50 %-го ацетонітрилу розчиняли наважку 0.01 моль винної кислоти, додавали 0.01 моль GeCl_4 і доводили рН розчину амоній гідроксидом до $\approx 2-3$. Отриманий розчин нагрівали 5 хв при температурі 40°C . Через 2 доби з розчину випадав осад XIV (вихід 55 %), що містив придатні для РСА монокристали.

Гетерометалічні тартратогерманати синтезували в декілька етапів. Спочатку був приготований 0.3 М розчин винної кислоти в оцтовій кислоті (40°C , 25 мл), до якого додавали GeCl_4 у мольному співвідношенні $\text{GeCl}_4 : \text{H}_4\text{Tart} = 2:3$, охолоджували до кімнатної температури і вливали рівний об'єм насичених водних розчинів ацетатів Mn^{2+} (XV), Co^{2+} (XVI), Ni^{2+} (XVII), Cu^{2+} (XVIII), Zn^{2+} (XIX), Gd^{3+} (XX), Tm^{3+} (XXI), Yb^{3+} (XXII) у мольних співвідношеннях $\text{M}(\text{Ln}) : \text{Ge} = 1:1$. Кристалічні осаді XV–XXII випадали з розчинів при додаванні 15 мл ацетонітрилу (вихід продуктів 50–60 % від теоретичного). Монокристали XVIII, XX–XXII вирощували методом повільної дифузії парів ацетонітрилу в розчин комплексу.

Інформація щодо складу, будови поліедрів комплексоутворювачів та способу координації лігандів, а також повна фізико-хімічна характеристика одержаних сполук отримана методами атомно-емісійної (Optima 2000 DV, Perkin–Elmer) та ІЧ-спектроскопії (спектрофотометр Frontier FT-IR, Perkin–Elmer), вимірюванням магнітної сприйнятливості і молярної електропровідності (кондуктометр Експерт-002), спектроскопії дифузного відбиття (СДВ, спектрофотометр Lambda 9, Perkin–Elmer), термогравіметрії (дериватограф Q-1500D), рентгенофазового (РФА, дифрактометр Дрон з CuK_α -випромінюванням і Ni-фільтром) та рентгеноструктурного (РСА, дифрактометр Bruker SMART APEX II, MoK_α , λ 0.71073 Å, графітовий монохроматор, ψ -сканування) аналізів.

При взаємодії діоксиду германію з винною кислотою і органічними молекулами (гідрокарбонатами лужних металів) у воді отримано ряд аніонних комплексів $(\text{HL})_2[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{OH})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, L = Nic (I), Nad (II), Ind (III), Ctz (IV), Dphg (V), Pam (VI), Dam (VII) та $\text{M}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, M = Na (VIII), K (IX), що містять біядерні димеризовані аніони (рис. 1). В аніоні два атоми германію зв'язані з двома карбоксильними і двома гідроксильними атомами кисню двох кристалографічно незалежних аніонів Tart⁴⁻, які

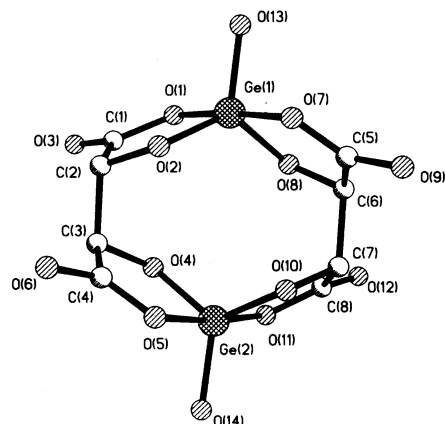


Рис. 1. Будова комплексного аніона $[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{OH})_2]^{2-}$ у структурах I–IX.

виконують місткову функцію. Координація Ge доповнюється до тригонально-біпірамідальної атомом кисню гідроксоліганду, в якості комплексоутворювача виступає гідролізована форма GeOH^{3+} . Відбувається замикання чотирьох практично плоских п'ятичленних металоциклів. Термоліз I–IX протікає однотипно, його особливістю є наявність стадії деакватації в інтервалі температур $190-290^\circ\text{C}$ (\downarrow), яка з'являється в результаті внутрішньосферної нейтралізації протона органічного катіона гідроксогрупою гідролізованої форми германію GeOH^{3+} .

При аналізі ІЧ-спектрів сполук I–IX виявлено, що в них зникає смуга валентних коливань $\nu(\text{C}=\text{O}) \sim 1738 \text{ cm}^{-1}$ винної кислоти і з'являються нові — $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Ge}-\text{O}) \sim 710, 660, 600 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{Ge}-\text{OH}) \sim 860 \text{ cm}^{-1}$, які відповідають за зв'язки в димерному аніоні [20, 21]. В комплексах I–III протонується гетероциклічний атом нітрогену, незалежно від наявності в їх молекулах функціональних груп COOH , $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, $\text{C}(\text{O})\text{-NH-NH}_2$, на що вказує підвищення частоти валентних коливань $\nu(\text{CN})$ гетероциклічного кільця в ІЧ-спектрах і збереження смуг, відповідальних за $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1707 \text{ cm}^{-1}$ (Nic) і $\delta(\text{NH}_2^+) = 1640 \text{ cm}^{-1}$ (Nad і Ind), порівняно з вихідними органічними молекулами. На відміну від ІЧ-спектру Ctz, у спектрі комплексу IV з'являється нова смуга при 1618 cm^{-1} , характерна для групи NH^+ . Дані про те, що цитозин при рН $\sim 3.5-4$ існує в протонуваний по нітрогену гетероциклу формі [22], дозволяє припустити її реалізацію і в онієвій сполуці IV. Протонування в катіоні NDam^+ (за ре-

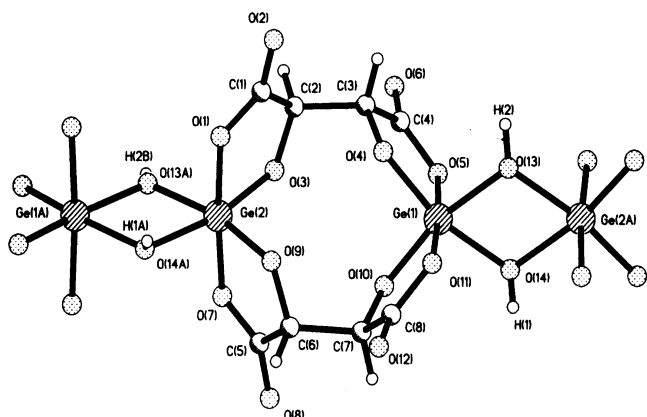


Рис. 2. Структура полімерного аніона $\{[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2-}\}_n$ у сполуці XII.

зультатами PCA) проходить по атому оксигену однієї з карбонільних груп, у результаті чого утворюється внутрішньомолекулярний водневий зв'язок.

В аналогічних умовах з катіоном барію отримано гетерометалічний координаційний полімер $\{[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$ (XII), в аніоні якого (рис. 2) димерні фрагменти об'єднані в ланцюжок двома гідроксильними містками (форма комплексоутворювача $\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}$, координаційний поліедр $\text{Ge}(\text{IV})$ — октаедр). Між полімерними ланцюжками комплексних аніонів знаходяться стопки катіонів барію і молекули кристалізаційної води. Поліедр катіона Ba^{2+} — викривлена квадратна антипризма (координаційне число 8).

З іонами Mg^{2+} та Ca^{2+} виділено комплекси X, XI з таким же мольним співвідношенням $\text{M} : \text{Ge} : \text{ліганд} = 1:2:2$, що і в XII. Термоліз X—XII проходить ступінчасто і супроводжується для кожного з різним числом ендотермічних ефектів. Для XII спостерігається відповідність даних термогравіметрії і PCA про кількість молекул кристалізаційної води ($5\text{H}_2\text{O}$), яка видаляється при більш низькій температурі, і координованої ($4\text{H}_2\text{O}$). Ідентичність полімерної будови аніонів у сполуках X—XII (схема 1) підтверджується наявністю в їх ІЧ-спектрах смуг $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) \sim 1680 \text{ cm}^{-1}$ і $\nu_{\text{s}}(\text{CO-O}) \sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Ge-O}) \sim 686, 637, 600 \text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{Ge-OH}) \sim 855 \text{ cm}^{-1}$, а також смуги деформаційних коли-

вань місткової OH-групи при 1010 cm^{-1} .

При зміні вихідного реагенту (GeO_2 на GeCl_4) та розчинника (85 %-ва оцтова кислота замість води) методом самозбірки виділено тартратогерманатну кислоту в вигляді комплексу $(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{OH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (XIII). Сполука XIII в органічних розчинниках є неелектролітом, а у воді, скоріш за все, руйнується ($\lambda = 620 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$). При загальній подібності димерної будови аніона $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{OH})]^{2-}$ зі структурою раніше розглянутого в онієвих сполуках (рис. 1), в ньому вперше зафіксовано присутність в одній молекулі двох атомів германію з різними поліедрами — тригонально-біпірамідального і октаедричного, формування якого відбувається за рахунок додаткової координації молекули води. Така структура комплексу корелює з результатами ІЧ-спектроскопії і термогравіметрії. Термодеструкція XIII відбувається ступінчасто: перший ендоефект пов'язаний з елімінацією в газову фазу двох іонів оксонію, другий — чотирьох кристалізаційних молекул води, третій — трьох молекул води. Вище 290°C відбувається термодеструкція комплексу і утворення кінцевого продукту — діоксиду германію.

У середовищі ацетонітрил—вода (1:1) у результаті спонтанної самозбірки при pH 2–3 утворюється комплекс $(\text{NH}_4)_{2n}[\text{Ge}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Tart})_2]_n$ (XIV) з полімерним аніоном, в якому димери $[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2]$ об'єднані оксо-містком (рис. 3). В аніоні два атоми германію зв'язані двома тетрадентатними *bic*(хелатно)містковими лігандами Tart^{4-} через два карбоксилатні і два спиртові атоми оксигену. Координаційний поліедр атомів Ge — тригональна біпіраміда. В формуванні системи водневих зв'язків приймають участь атоми гідрогену катіонів амонію і молекул води, а також донорні атоми оксигену лігандів і води. В ІЧ-спектрі XIV присутня широка смуга валентних коливань (OH) кристалізаційних молекул

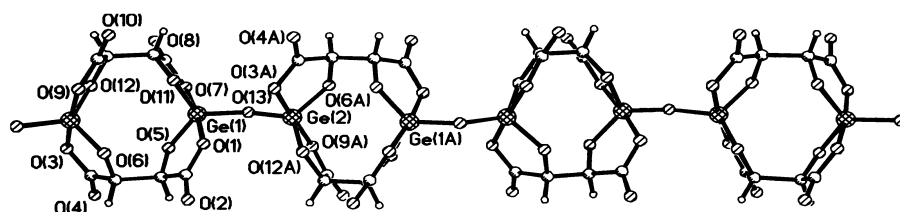


Рис. 3. Будова полімерного ланцюга $[\text{Ge}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Tart})_2]_n^{2n-}$ у структурі XIV.

води в області 3500–3422 cm^{-1} . Наявність у спектрі смуг поглинання $\nu_{as}(\text{COO}) = 1677 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_s(\text{COO}) = 1341$, $\nu(\text{C-O}) = 1063$, $\nu(\text{Ge-O}) = 691, 680 \text{ cm}^{-1}$ свідчить про депротонування карбоксильних і гідроксильних груп ліганду та їх зв'язування з германієм. Спостерігаються і смуги з частотою 845 і 491 cm^{-1} , характерні для валентних коливань місткової групи Ge–O–Ge [20], $\nu_3 = 3125$, $\nu_4 = 1401 \text{ cm}^{-1}$ — тетраедричного іона NH_4^+ [21].

При збільшенні кількості ліганду (співвідношення Ge : тартрат = 2:3) і синтезі у 50 %-й оцтовій кислоті отримано комплекси $\{[\text{M}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{M}^{2+} = \text{Mn}$ (XV), $x = 1$; Co (XVI), $x = 3$; Ni (XVII), $x = 2$, Cu (XVIII), $x = 3$; Zn (XIX), $x = 2$).

У результаті РСА сполуки XVIII встановлено, що основу її структури складають комплексні аніони $\{\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3\}_n^{4n-}$ (рис. 4), в яких димери $[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2]$ зв'язуються в полімерний ланцюг не оксо-містком, як в XIV, а третім тетраедричним *bis*-(хелатно)містковим лігандом Tart^{4-} . Кожний атом Ge координований трьома карбоксильними і трьома спиртовими атомами кисню трьох лігандів. Поліедр Ge(1) і Ge(2) однаковий — октаедр (рис. 4). Фрагменти $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5$ входять у структуру ланцюгу за рахунок зв'язку 3*d*-металу з киснем карбоксилатної групи ліганду, координованої до германію. Спільна дія водневих зв'язків O–H...O об'єднує ланцюги і кристалізаційні молекули води в каркас.

Будову XV–XVII і XIX визначено шляхом порівняння результатів ІЧ-спектроскопічного і термогравіметричного дослідження з даними, отриманими для комплексу XVIII. В ІЧ-спектрах XV–XIX присутні смуги (ОН) кристалізаційних молекул води, $\nu(\text{C-O})$, $\nu_{as}(\text{COO})$, $\nu_s(\text{COO})$, $\nu(\text{Ge-O})$, $\nu(\text{M-O})$, які свідчать про депротонування карбоксильних, гідроксильних груп ліганду, а також їх зв'язок з германієм й іншим металом. Термоліз сполук XV–XIX є однотипним: в інтервалі 60–300 °C спостерігаються три ендоефекти, при яких відбувається елімінація в газову фазу молекул кристалізаційної і координованої води; далі — чотири екзоєфекти, що супроводжуються окисною термодеструкцією комплексів і утворенням кінцевих продуктів — метагерманатів відповідних металів.

Структурними одиницями кристалів ізоструктурних комплексів $\{(\text{H}_3\text{O})[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3]\}$

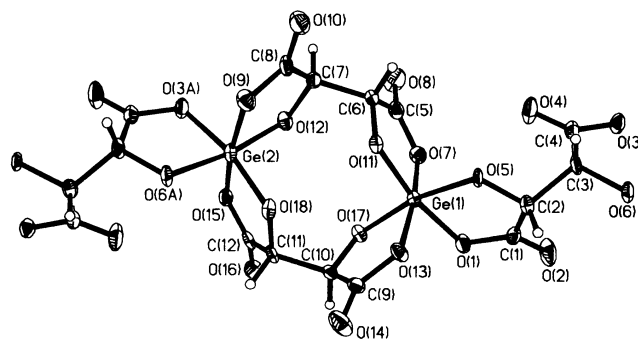


Рис. 4. Фрагмент аніона $[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3]_n^{4n-}$ у тартратогерманатах XV–XXII.

$x\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}$ (XX), $x = 3.5$; Tm (XXI), $x = 3$; Yb (XXII), $x = 3$) є аналогічні знайденому у сполуці XVIII полімерні ланцюжки $\{\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3\}_n^{4n-}$ (рис. 4), які фрагментом $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ об'єднуються в паралельні шари. Координаційне число атомів лантанідів 8 реалізується за рахунок шести координованих молекул води і двох атомів кисню карбоксилатних груп ліганду, зв'язаних з германієм. У зовнішній сфері комплексів присутні іони оксонію.

Отже, в тартратогерманатах XV–XXII однакові полімерні ланцюжки $\{\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3\}_n^{4n-}$ з 3*d*-металами утворюють нейтральні координаційні полімери лінійної будови типу “сходи”, а з 4*f*-елементами — розгалужені полімери типу “сітка”.

Таким чином, на підставі отриманих даних щодо різноманітності структур комплексів германію (IV) з *D*-винною кислотою зроблено висновки, що їх тип змінюється в залежності від цілого ряду факторів: вихідної речовини (GeO_2 , GeCl_4) розчинника (вода, 85 % або 50 %-ва оцтова кислота, суміш ацетонітрил—вода), природи зовнішньосферних катіонів (органічна сполука в протонованій формі, іони *s*-, *d*-, *f*-металів), від методики синтезу.

Всі одержані комплекси містять тартратогерманатні аніони: димерні $[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]^{2-}$ (з екзо-лігандами і лужними металами), $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{OH})]^{2-}$ (у комплексній кислоті) і полімерні $[\text{Ge}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Tart})_2]_n^{2n-}$ (з катіоном амонію), $[\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]_n^{2n-}$ (з Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}), $[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3]_n^{4n-}$ (з *d*- і *f*-металами), основу яких складає димерний фрагмент $\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2$ з октаедричним або тригонально-біпірамідальним поліедром та повністю депротонованим містковим лігандом. З однозарядними катіонами утворю-

ються сполуки типа солей з тартратогерманатними аніонами, а з двох- та тривалентними *s*-, *d*-, *f*-металами — гетерометалічні комплекси.

Автори висловлюють подяку В.С.Сергієнку, А.Б.Люхіну, Л.Х.Міначьовій та А.В.Чуракову за виконання рентгеноструктурного аналізу та участь в обговоренні його результатів.

РЕЗЮМЕ. Варьированием исходных реагентов GeO_2 и GeCl_4 , растворителя, температуры, соотношения Ge: лиганд, второго металла, времени реакции разработаны оптимальные методики синтеза гомо- и гетерометаллических тартратогерманатов разных структурных типов. Установлено, что основу их структуры составляют димерные фрагменты $[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2]$ с октаэдрическим либо тригонально-бипирамидальным полиэдром и полностью депротонированным лигандом, которые в зависимости от условий синтеза могут объединяться в полимерные цепочки и сетки мостиковыми гидроксо- или оксогруппами, а также мостиковым депротонированным лигандом Tart^{4-} .

SUMMARY. Optimal methods of synthesis homo- and heterometallic tartratogermanates different structural types have been developed by varying initial reagents: GeO_2 and GeCl_4 , solvent, temperature, ratio of Ge: ligand: second metal, reaction time. It was found that the basis of their structure constitute dimer fragments $[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2]$ with octahedral or trigonal-bipyramidal polyhedron completely deprotonated ligand, which depending on the synthesis conditions can be combined in the polymer chains and nets by bridging hydroxo- or oxogroups, and also by bridge deprotonated ligand Tart^{4-} .

ЛІТЕРАТУРА

1. Luner P.E., Patel A.D., Swenson D.C. // Acta Crystallogr. Section C. -2002. -**C58**, № 6. -P. o333—o335.
2. Zviadre I.I., Belskii V.K., Svarc E.M. // Latvijas Kimijas Zurn. -2001. -1. -P. 23—33.
3. Гнеденков С.В., Хрисанфова О.А., Игнатъева Л.Н.

и др. // Журн. неорган. химии. -2005. -**50**, № 12. -С. 2050—2058.

4. Иванова В.Ю., Чавела В.В., Сальников Ю.И. // Структура и динамика молекулярных систем. -2003. -**10**, № 3 -С. 134—136.
5. Заяц В.Я., Мосин В.В., Козлов Г.А., Шевченко Ю.И. // Координац. химия. -1992. -**18**, № 3. -С. 287—291.
6. Dengel A.C., Griffith W.P., Powell R.D. et al. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1986. -7. -P. 555—556.
7. Wang L., Zhang Ch., Wu F. // J. Coord. Chem. -2006. -**59**, № 7. -P. 803—813.
8. Bostelaar L.J., De Graaff R.G., Hulsbergen F.B. et al. // Inorg. Chem. -1984. -**23**, № 15. -P. 2294—2297.
9. Чавела В.В., Безрядин С.Г., Семенов В.Э. и др. // Координац. химия. -2003. -**29**, № 6. -С. 448—453.
10. Fend L.-X., Tang D.-X. // Amer. Chem. Soc. -2007. -**111**, № 15. -P. 5750—5755.
11. Jian F., Zhao P., Wang Q. // J. Coord. Chem. -2005. -**58**, № 13. -P. 1133—1138.
12. Meng X., Shi J.-C., Tong Q. // Ibid. -2008. -**61**, № 22. -P. 3549—3555.
13. Запольный А.Е., Храмов А.С., Глебов А.Н. // Координац. химия. -1992. -**18**, № 8. -С. 835—839.
14. Белоусова Е.М., Сейфуллина И.И., Пожарицкий А.Ф., Бобровская М.М. // Журн. неорган. химии. -1973. -**18**, № 10. -С. 2766—2771.
15. Марцино Е.Э., Сейфуллина И.И., Миначева Л.Х. и др. // Там же. -2008. -**53**, № 11. -С. 1814—1822.
16. Марцино Е.Э., Песарогло А.Г., Миначева Л.Х. и др. // Там же. -2011. -**56**, № 1. -С. 29—34.
17. Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И., Илюхин А.Б. и др. // Координац. химия. -2013. -**39**, № 11. -С. 643—649.
18. Сейфуллина И.И., Илюхин А.Б., Марцино Е.Э. и др. // Журн. неорган. химии. -2014. -**59**, № 4. -С. 452—456.
19. Шахно И.В., Шевцова З.Н., Федоров П.И., Коровин С.С. Химия и технология редких и рассеянных элементов. -М.: Высш. шк., 1976.
20. Гар Т.К., Минаев Н.А., Миронов В.Ф. и др. Инфракрасные спектры поглощения соединений германия. -М.: Наука, 1977.
21. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. -М.: Наука, 1977.
22. Perrotta A.T., Wadkins T.S., Beer M.D. // RNA Society. -2006. -**12**. -P. 1282—1291.

Одеський національний університет
ім. І.І.Мечникова

Надійшла 20.02.2015