

УДК 541.49+541.64

Е. Э. Марцино, И. И. Сейфуллина, М.С. Ушанлы

Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров  
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина

## КОМПЛЕКСОНАТЫ ГЕРМАНИЯ (IV) С 2-ГИДРОКСИПРОПИЛЕН-1,3-ДИАМИНТЕТРАУКСУСНОЙ И ТРИЭТИЛЕНТЕТРАМИНГЕКСАУКСУСНОЙ КИСЛОТАМИ

Разработаны методики и синтезированы: комплекс германия (IV) с триэтилентетрамин-N, N, N<sup>I</sup>, N<sup>II</sup>, N<sup>III</sup>, N<sup>III</sup> -гексауксусной кислотой (H<sub>6</sub>Ttha) - [(OH)Ge(μ-Ttha)Ge(OH)]·2H<sub>2</sub>O (I), комплексная кислота H<sub>2</sub>[Ge(Hpdta)(OH)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O (II) и ее соединения с неорганическими катионами Kat<sub>3</sub>[Ge(Hpdta)(OH)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (H<sub>3</sub>Hpdta – 2-гидроксипропилен-1,3-диамино-N, N, N<sup>I</sup>, N<sup>I</sup>-тетрауксусная кислота; Kat = Na (III), K (IV), NH<sub>4</sub> (V)). Индивидуальность, состав и строение полученных координационных соединений доказаны совокупностью методов исследования: элементного и рентгенофазового анализов, термогравиметрии, ИК-спектроскопии.

**Ключевые слова:** германий, полиаминокарбоновые кислоты, комплексообразование, комплексоны, хелатообразование.

Исследованиями, проведенными на кафедре общей химии и полимеров начиная с 90-х годов 20 столетия, было установлено, что в системах GeO<sub>2</sub> – комплексон – вода в широком диапазоне pH существуют устойчивые координационные соединения [1]. В твердом виде получены и охарактеризованы комплексоны германия с нитрилтриуксусной [Ge(OH)(Nta)(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O (pH=2), K[Ge(Nta)(OH)<sub>2</sub>]·H<sub>2</sub>O (pH=5), этилендиаминтетрауксусной [Ge(OH)(Hedta)]·H<sub>2</sub>O (pH=2-3), диэтилентриаминпентауксусной [Ge(OH)(H<sub>2</sub>Dtpa)]·H<sub>2</sub>O и N-(2-гидроксиэтил)этилендиаминтриуксусной [Ge(OH)(Hnedtra)]·2H<sub>2</sub>O кислотами (pH=2) [2-6].

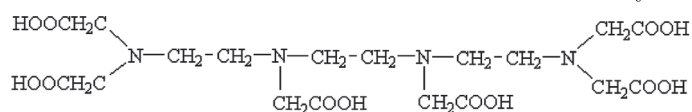
Спектрофотометрически установлено, что в водном растворе GeO<sub>2</sub> с H<sub>3</sub>Hpdta образует комплексную кислоту [1], однако в твердом виде были выделены только разнометалльные комплексы с медью [(H<sub>2</sub>O)(OH)Ge(μ-Hpdta)Cu(H<sub>2</sub>O)]×2H<sub>2</sub>O [7] и рядом лантанидов, из которых структурно охарактеризованы соединения с неодимом [Ge(OH)(μ-Hpdta)(μ-OH)Nd(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O [8], тербием и иттербием [Ge(OH)(μ-Hpdta)(μ-OH)Ln(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] (Ln=Tb, Yb) [9].

Особенностью всех полученных комплексонов является гидролизованная форма комплексообразователя: Ge(OH)<sup>3+</sup>(pH=2-3) и Ge(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>(pH=5), координационное число германия (IV) до шести насыщается за счет связей с гидроксогруппой(ами), донорными атомами лиганда, а также в некоторых случаях молекулой H<sub>2</sub>O. Однако, до настоящего времени комплексообразование германия (IV) с H<sub>6</sub>Ttha кислотой изучено не было, более того, строение и свойства исходной комплексной 2-гидроксипропилен-1,3-диаминотетраацетатогерманатной (IV) кислоты не были определены. Поэтому, целью

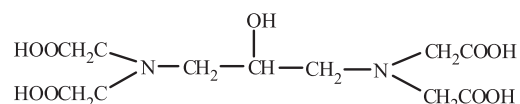
настоящей работы является синтез и всестороннее исследование комплекса Ge (IV) с  $H_6Ttha$ , а также указанной комплексной кислоты и ее соединений с катионами натрия, калия и аммония.

## Материалы и методы исследования

В качестве исходных веществ для синтеза комплексов использовали диоксид  $GeO_2$  и тетрахлорид германия  $GeCl_4$  «ос.ч», гидрокарбонаты калия и натрия, карбонат аммония и кислоты: триэтилететрамин -N, N, N', N'', N''', N'''' - гексауксусную ( $H_6Ttha$ )



2-гидроксипропан-1,3-диамино-N, N, N', N'-тетрауксусную ( $H_5Hpdta$ ):



При получении комплекса германия (IV) с  $H_6Ttha$  к 50 мл 0,001 М горячего водного раствора лиганда добавляли 0,05 М водный раствор диоксида германия в различных мольных соотношениях  $GeO_2 : H_6Ttha = 2:1$  (продукт I), 1:1 (продукт Ia). Полученные прозрачные растворы выдерживали в течение суток при комнатной температуре. Образовавшиеся через 5-6 часов осадки отделяли декантацией, промывали водой, сушили до постоянной массы при 20-25 $^{\circ}C$  в эксикаторе над  $CaCl_2$ . Синтез комплексной 2-гидроксипропан-1,3-диаминотетраацетатогерманатной (IV) кислоты проводили двумя способами.

Способ 1. К смеси сухих навесок, состоящей из эквимольного количества (по 0,002 моль)  $H_5Hpdta$  (0,644 г) и  $GeO_2$  (0,2092 г), добавляли 200 мл воды и нагревали до кипения. Взвесь кипятили при постоянном перемешивании до полного растворения реагентов и упаривали на водяной бане при  $t = 80^{\circ}C$  в течение 1,5 часа до 50 мл. Через сутки выпадал белый осадок II.

Способ 2. К взвеси  $H_5Hpdta$  (0,644 г (0,002 моль) в 200 мл горячей воды) добавляли эквимольное количество 0,24 мл  $GeCl_4$ , погружая пипетку в кипящий раствор. Полученный через 10 минут прозрачный раствор упаривали на водяной бане до 50 мл. Через сутки выпадал белый осадок IIa.

Синтез соединений 2-гидроксипропан-1,3-диаминотетраацетатогерманатной (IV) кислоты с неорганическими катионами проводили в несколько этапов. На первом этапе была получена комплексная кислота по способу 1. На втором этапе к 50 мл насыщенного раствора 2-гидроксипропан-1,3-диаминотетраацетатогерманатной (IV) кислоты с  $pH \sim 2$  (комнатная температура) небольшими порциями добавляли  $NaHCO_3$  (III),  $KHCO_3$  (IV) и  $(NH_4)_2CO_3$  (V) до  $pH \sim 5$ , упаривали до 20 мл и оставляли при комнатной температуре. Осадки комплексов III-V белого цвета были выделены при добавлении к их упаренным растворам равного объема этанола. Осадки отделяли на фильтре Шотта, затем промывали водно-спиртовым раствором и сушили до постоянной массы при комнатной температуре.

Элементный анализ осадков выполнен на полуавтоматическом C, N, H-анализаторе [10]. Содержание германия в продуктах I, Ia, II, IIa, V определено рН-метрически пирокатехиновым методом после предварительного разложения образцов кипячением в течение часа в 20%-ном растворе азотной кислоты [11].

Содержание германия, калия и натрия в комплексах III и IV определено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе фирмы "Perkin Elmer" "Optima 2000 DV". Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре ДРОН – 0,5 на медном антикатоде с никелевым фильтром. Термогравиметрические кривые (ДТА, ТГ, ДТГ) записаны на дериватографе Q-1500Д в атмосфере воздуха. Нагревание образцов (масса ~ 150 мг) велось со скоростью 5 град/мин в интервале температур 20-1000°C. Эталонном служил прокаленный оксид алюминия. ИК-спектры поглощения (400-4000 см<sup>-1</sup>) образцов комплексов записаны на спектрометре Shimadzu FTIR-8400S.

## Результаты и их обсуждение

В результате элементного анализа продуктов синтеза I и Ia были получены данные (табл. 1), свидетельствующие об образовании в обоих случаях одного и того же соединения с мольным соотношением Ge : N = 1:2 (то есть соотношение Ge : лиганд = 2:1, так как в одной молекуле лиганда 4 атома азота).

Идентичность продуктов I и Ia была подтверждена результатами рентгенофазового анализа: их рентгенограммы характеризуются одинаковым собственным набором межплоскостных расстояний.

Для комплекса I был снят ИК-спектр и проведено термогравиметрическое исследование.

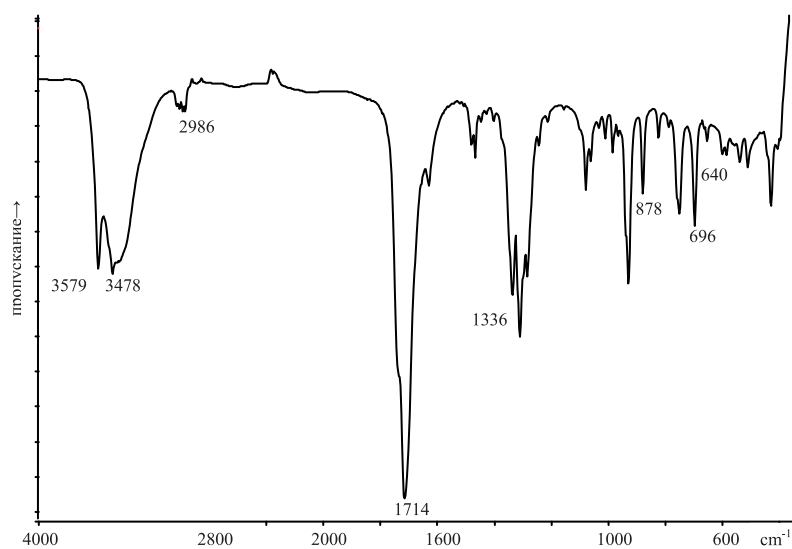


Рис. 1. ИК-спектр синтезированного комплекса I

Таблица 1

Результаты элементного анализа продуктов I и Ia

№	Брутто-формула	Найдено, %				Вычислено, %			
		Ge	N	C	H	Ge	N	C	H
I	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>16</sub> Ge <sub>2</sub>	20.05	7.70	31.21	4.73	20.65	7.96	30.72	4.27
Ia	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub> O <sub>16</sub> Ge <sub>2</sub>	20.12	7.72	31.00	4.46				

Существование в молекуле комплекса только депротонированных карбоксильных групп однозначно определяется присутствием в его ИК-спектре полос асимметричных и симметричных валентных колебаний  $\nu_{as}(\text{COO}) = 1714 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_s(\text{COO}) = 1336 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1) и отсутствием по сравнению со спектром лиганда полосы  $\nu(\text{C=O}) = 1730 \text{ см}^{-1}$   $\text{COOH}$  – группы [4-6, 12, 13]. Вывод о связывании карбоксилатных групп с германием был сделан на основании появления в ИК-спектре комплекса новой полосы валентных колебаний связи  $\text{Ge-O}$  в области  $696 \text{ см}^{-1}$  [4-6].

В ИК-спектре комплекса была обнаружена еще одна полоса  $878 \text{ см}^{-1}$ , отнесенная к деформационным колебаниям группы  $\text{Ge-O-H}$  [4-6], свидетельствующая о том, что германий входит в состав комплекса в гидролизованной форме. Из рассмотренного выше следует, что валентное насыщение каждого атома германия до четырех происходит за счет трех связей с карбоксилатными и одной гидроксильной группами.

Особое внимание в ИК-спектре комплекса было обращено на полосу валентных колебаний связи  $\text{C-H}$ , которую обычно используют в качестве критерия образования координационной связи металл–азот в комплексонах [12]. Смещение  $\nu(\text{C-H})$  происходит в результате индукционного эффекта  $\text{R-C-N} \rightarrow \text{M}$ : бетаиновому строению азотсодержащих комплексонов соответствует полоса  $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$ , при образовании координационной связи  $\text{N} \rightarrow \text{M}$  эта полоса сдвигается в низкочастотную область на  $15\text{-}30 \text{ см}^{-1}$ . В ИК-спектре комплекса одна полоса  $\nu(\text{CH}) = 2986 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о наличии в его молекуле только координированных атомов азота. Образование координационной связи  $\text{N} \rightarrow \text{Ge}$  подтверждается и появлением в ИК-спектре комплекса полосы  $\nu(\text{Ge-N}) = 640 \text{ см}^{-1}$ .

На наличие в молекуле соединения кристаллизационной воды указывает интенсивная широкая полоса в его ИК-спектре при  $3478 \text{ см}^{-1}$ , ответственная за валентные колебания  $\text{OH}$ -групп молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и гидроксидов.

На термогравиметрической кривой комплекса в интервале температур  $70\text{-}135^\circ\text{C}$  (рис.2) наблюдается эндотермический эффект и происходит отделение двух молекул кристаллизационной воды, что согласуется

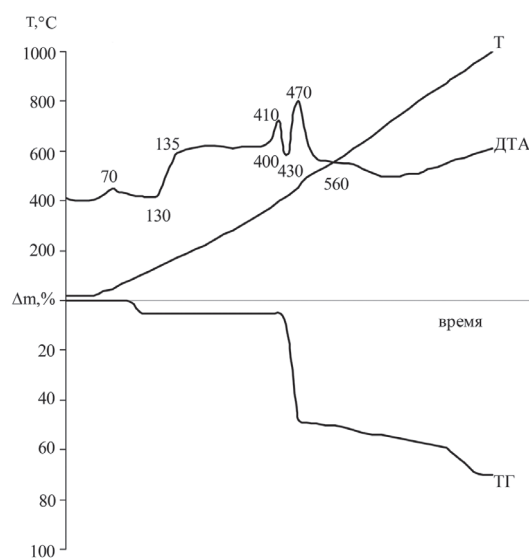
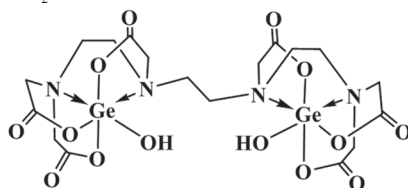


Рис. 2. Термогравиметрическая кривая синтезированного комплекса I

с расчетами по кривой ТГ. Далее, до температуры 400°C образец стабилен. Затем следуют друг за другом ряд экзоэффектов с резкой потерей массы: происходит окислительная термодеструкция вещества. На основании расчета убыли массы по термогравиметрической кривой ( $\Delta m=70\%$ ) и данных рентгенофазового анализа установлено, что конечным продуктом термолитического разложения комплекса при 1000°C является диоксид германия.

Таким образом, на основании совокупности результатов химического анализа, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, а также сравнения полученных данных с таковыми для ранее изученных комплексонов германия [4-6], с учетом характерного для Ge (IV) координационного числа 6 синтезированному комплексу соответствует молекулярная формула  $[(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Ttha})\text{Ge}(\text{OH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и схема строения (без учета кристаллизационной воды):



В результате элементного анализа продуктов синтеза II и IIa были получены данные (табл. 2), свидетельствующие об образовании в обоих случаях одного и того же соединения (что подтверждается и данными рентгенофазового анализа II и IIa) с мольным соотношением Ge : N = 1:2. На основании анализа продуктов синтеза соединений II-V установлено, что с натрием и калием образуются соединения состава Ge : Na(K) : N = 1:2:2, а с аммонием - Ge : N = 1:4.

По результатам рентгенофазового анализа соединение II является кристаллическим, его штрихрентгенограмма характеризуется собственным набором межплоскостных расстояний, комплексы III-V рентгеноаморфны. Это указывает на индивидуальность полученных соединений II-V и отсутствие в них примесей исходных веществ.

Термическое разложение II начинается с двух следующих друг за другом эндотермических эффектов в интервале температур 80-100°C и 100-180°C, при каждом из которых в соответствии с расчетами по термогравиметрической кривой происходит удаление одной молекулы воды (табл. 3). Судя по температуре удаления, одна молекула воды является кристаллизационной, а другая имеет внутрисферный характер. Комплексы III-V также являются кристаллогидратами.

При разложении комплекса V потеря массы в результате эндоэффекта при 60-180°C более значительна по сравнению с II-IV. Это, вероятно, объясняется удалением на этом этапе не только молекул кристаллизационной и координированной воды, а и двух молекул аммиака, что характерно для термического разложения солей аммония.

Таблица 2

Состав синтезированных комплексов II-V

№	Найдено, %					Брутто-формулы комплексов	Вычислено, %				
	Ge	Na/K	C	N	H		Ge	Na/K	C	N	H
II и IIa	16.00	-	29.00	6.30	4.09	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_{12}\text{N}_2\text{Ge}$	16.33	-	29.69	6.30	4.50
III	13.55	13.00	24.50	5.30	3.03	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_{13}\text{N}_2\text{GeNa}_3$	13.73	13.05	24.97	5.30	3.59
IV	12.42	19.97	22.76	4.86	3.00	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_{13}\text{N}_2\text{GeK}_3$	12.59	20.29	22.89	4.86	3.30
V	14.00	-	25.62	13.51	5.87	$\text{C}_{11}\text{H}_{31}\text{O}_{13}\text{N}_5\text{Ge}$	14.14	-	25.70	13.63	6.04

Таблица 3

Характеристика термической устойчивости комплексов II-V

№	$\Delta t$ (ДТА), °C	$t_{\max}$ (ДТА), °C *	Убыль массы, %		Характер процесса	Остаток ( $m_{\text{пр}}/m_{\text{расч}}$ , %)
			найдено	вычислено		
II	60-100	90(↓)	4.00	4.05	- H <sub>2</sub> O - H <sub>2</sub> O	GeO <sub>2</sub> (23.50/23.53)
	100-180	130(↓)	4.00	4.05		
III	70-180	130(↓)	10.50	10.22	- 2H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub> + Na <sub>4</sub> GeO <sub>4</sub> (37.50/37.38)
IV	70-175	125(↓)	9.50	9.36	- 2H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub> + K <sub>4</sub> GeO <sub>4</sub> (42.50/42.59)
V	60-180	145(↓)	20.50	20.44	- 2H <sub>2</sub> O - 3NH <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub> (21.00/20.37)

\*↓ – эндотермический эффект.

Дальнейшее термическое разложение II-V (после 200°C) сопровождается рядом экзотермических эффектов, при которых начинается разложение комплексов. Продуктами глубокого термического распада комплексов (1000°C) в соответствии с рассчитанной по кривой ТГ массой остатков (табл. 3), а также данным их рентгенофазового и элементного анализа, являются диоксид германия (II, V) либо смесь мета- и ортогерманатов натрия (III) и калия (IV).

Сравнительным анализом ИК-спектров лиганда H<sub>3</sub>Nrdta и синтезированных комплексов (для примера на рис. 3 и 4 приведены ИК-спектры комплексов II и IV) была получена информация о способе координации лиганда в II-V. В спектре H<sub>3</sub>Nrdta бетаиновому строению соответствует полоса  $\nu(\text{C-N}) = 3000 \text{ см}^{-1}$ , а в спектрах комплексов II-V наблюдается расщепление полосы  $\nu(\text{CH})$  (3000 и 2990  $\text{см}^{-1}$ ), что свидетельствует о наличии в их молекулах координированного и свободного атомов азота. Образование координационной связи N→Ge подтверждается и появлением в ИК-спектре комплексов полосы  $\nu(\text{Ge-N}) \sim 640 \text{ см}^{-1}$ .

Существование в молекуле II неравноценных карбоксильных и карбоксилатных групп однозначно определяется присутствием полос  $\nu(\text{C=O}) = 1700 \text{ см}^{-1}$  (эта полоса соответствует валентным колебаниям COOH группы и присутствует в спектре лиганда H<sub>3</sub>Nrdta), а также

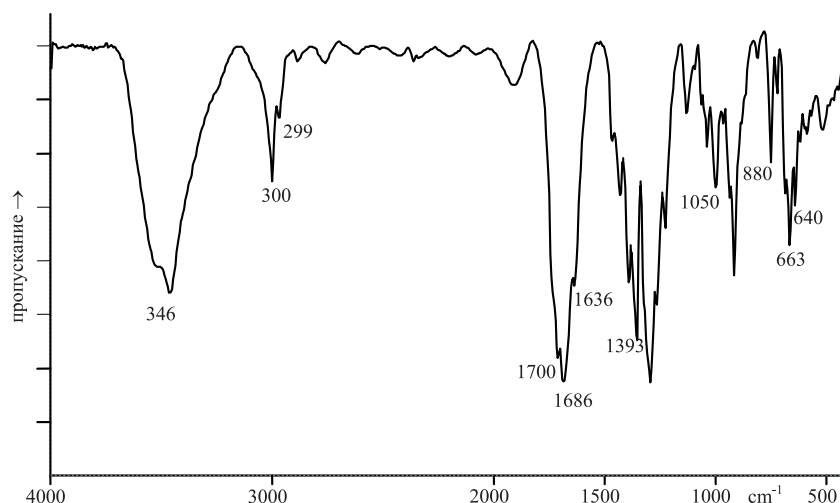


Рис. 3. ИК-спектр поглощения комплекса II

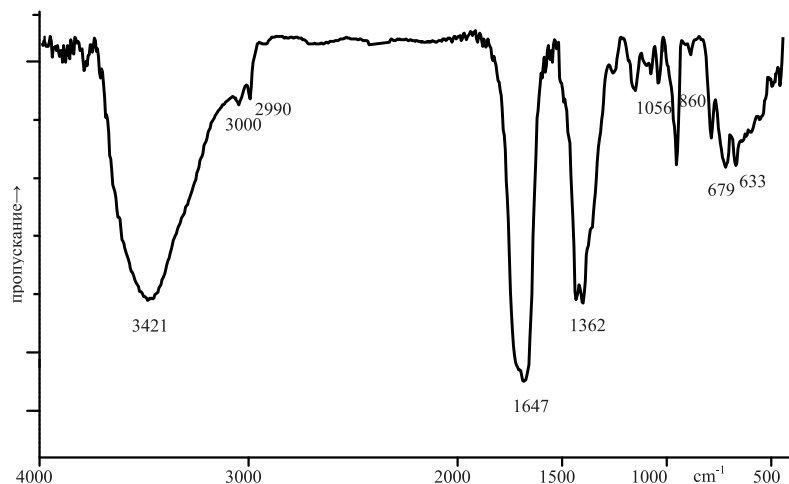


Рис. 4. ИК-спектр поглощения комплекса IV

$\nu_{as}(\text{COO}) = 1686 \text{ cm}^{-1}$  и  $\nu_s(\text{COO}) = 1393 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 3) [13] и  $\nu(\text{C-O})$  алкоголятного типа  $1050 \text{ cm}^{-1}$  [14] при отсутствии деформационных колебаний C-OH. Вывод о связывании депротонированной гидроксильной и карбоксилатных групп лиганда с германием был сделан на основании появления в ИК-спектре II новой полосы валентных колебаний связи Ge-O =  $663 \text{ cm}^{-1}$  [1-7].

В ИК-спектре комплекса II была обнаружена еще одна полоса  $880 \text{ cm}^{-1}$ , отнесенная к деформационным колебаниям группы Ge-O-H [5], свидетельствующая о том, что германий входит в состав комплекса в гидролизованной форме. Кроме того, в спектре II присутствует четкая полоса деформационных молекул координированной воды  $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1636 \text{ cm}^{-1}$  [40] и узкая полоса валентных колебаний  $\nu(\text{OH}) = 3460 \text{ cm}^{-1}$ .

ИК-спектры комплексов III-V в области колебаний  $\nu(\text{C-H})$ ,  $\nu(\text{Ge-N})$ ,  $\nu(\text{C-O})$  алкоголятного типа,  $\nu(\text{Ge-O})$ ,  $\nu(\text{OH})$  и  $\delta(\text{GeOH})$  подобны спектру соединения II. Существенным отличием является присутствие в спектрах III-V только полос  $\nu_{as}(\text{COO}) = 1647 \text{ cm}^{-1}$  и  $\nu_s(\text{COO}) = 1362 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 4), сдвинутых в низкочастотную область по сравнению со спектром II, характерных для карбоксилатных групп, связанных с ионами натрия, калия и аммония. Обращает на себя внимание и факт отсутствия в спектрах III-V полосы деформационных колебаний молекул координированной воды  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  в области  $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ .

С учетом данных элементного анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии, можно сделать вывод, что в отличие от комплекса II, выделенного из кислой среды, во внутренней сфере германия в комплексах III-V ( $\text{pH}=5$ ) произошло замещение координационно связанной молекулы воды на гидроксогруппу. Это наблюдалось ранее для комплекса германия с нитрилтриуксусной кислотой  $\text{H}_3\text{Nta}$ : неэлектролит  $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Nta})(\text{H}_2\text{O})]$  превращался в двухионный электролит  $\text{K}[\text{Ge}(\text{OH})_2(\text{Nta})]$ , в котором комплексообразователем следует считать  $\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}$  [3].

На основании совокупности данных различных методов исследования, с учетом характерных для исследуемых металлов степеней окисления и координационного числа германия равного 6, предложены молекулярные формулы комплексной 2-гидроксипропан-1,3-диаминотетраацетатогерманатной (IV) кислоты  $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{Hpda})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II), ee

соединений с неорганическими катионами  $\text{Kat}_3[\text{Ge}(\text{Hpdta})(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Kat} = \text{Na}$  (III),  $\text{K}$  (IV),  $\text{NH}_4$  (V)) и схемы строения синтезированных комплексов (рис. 5).

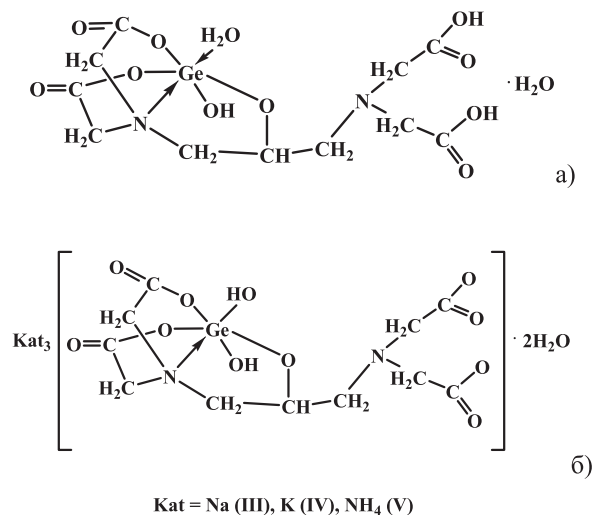


Рис. 5. Схемы строения комплексов II (а) и III-V (б)

## Литература

1. Баталова Т. П. Синтез, физико-химические свойства и биологическая активность комплексов германия (IV): Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. – Одесса, 1991. – 162 с.
2. Илюхин А.Б., Школьникова Л. М., Сейфуллина И. И., Баталова Т. П. Синтез, структура и свойства комплекса германия (IV) с нитрилтриуксусной кислотой // Коорд. химия. – 1991. – Т. 17, №6. – С.795-800.
3. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Миначева Л.Х., Сывак Т.А. и др. Синтез, свойства, молекулярная и кристаллическая структура гидрата калий нитрилтриацетатодигидрогосгерманата (IV)  $[\text{K}[\text{Ge}(\text{Nta})(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}]$  // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т.54, №9. – С. 1428-1434.
4. Сейфуллина И. И., Баталова Т. П., Колчинский Е.В., Бельский В. К.. Физико-химические исследования этилендиаминтетраацетата германия (IV) // Коорд. химия. – 1990. – Т. 16, №6. – С.773-779.
5. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Илюхин А.Б., Сергиенко В.С. Синтез, строение и свойства комплекса германия (IV) с диэтилентриаминпентауксусной кислотой. Кристаллическая структура  $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Dtra})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  // Журн. неорган. химии. – 1998. – Т. 43, №10. – С.1628-1631.
6. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Миначева Л.Х., Шур Т.А. и др. Синтез, свойства и кристаллическая структура 1,5-гидрата{N-(2-гидроксиэтил) этилендиаминотриацетато}-гидрогосгермания (IV)  $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{HNedtra})] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, №10. – С. 1621-1628.
7. Марцинко Е. Э., Миначева Л. Х., Сейфуллина И. И. и др. Новый биядерный комплекс германия(IV) и меди(II) с 1,3-диамино-2-пропанолтетрауксусной кислотой. Кристаллическая и молекулярная структура  $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Hpdta})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 12. – С. 1987-1994.
8. Марцинко Е.Э., Смола С.С., Миначева Л.Х., Сейфуллина И. И. и др. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура гидрата триакватригидроко(1,3-диамино-2-пропанол-тетраацетато) германия(IV) неодима(III)  $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{Nd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  // Журн. неорган. химии. – 2009. Т.54. №7. – С.1103-1109.
9. Марцинко Е. Э., Миначева Л. Х., Смола С.С., Сейфуллина И.И. и др. Синтез и характеристика ряда гетероядерных 1,3-диамино-2-пропанолтетраацетатов германия(IV) и лантанидов. кристаллическая и молекулярная структура комплексов  $[\text{Ge}(\text{OH})(\mu\text{-Hpdta})(\mu\text{-OH})\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Ln= Tb, Yb // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 7. – С. 1097-1106.
10. Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 221 с.
11. Назаренко В. А. Аналитическая химия германия. М.: Наука, 1973. – 262 с.
12. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексоны металлов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.



13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул: Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1963. – 590 с.  
14. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений – М.: Наука, 1977. – 85 с.

**О. Е. Марцинко, І. Й. Сейфулліна, М.С. Ушанли**

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

### **КОМПЛЕКСОНАТИ ГЕРМАНІЮ (IV) З 2-ГІДРОКСИПРОПІЛЕН-1,3-ДІАМИНТЕТРАОЦТОВОЮ ТА ТРИЕТИЛЕНТЕТРАМІНГЕКСАОЦТОВОЮ КИСЛОТАМИ**

#### **Резюме**

Розроблено методики та синтезовано: комплекс германію (IV) с триетилентетрамін-N, N, N<sup>I</sup>, N<sup>II</sup>, N<sup>III</sup>, N<sup>III</sup>-гексаоцтовою кислотою (H<sub>6</sub>Ttha) - [(OH)Ge(μ-Ttha)Ge(OH)]·2H<sub>2</sub>O (I), комплексна кислота H<sub>2</sub>[Ge(Hpdta)(OH)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O (II) та її сполуки з неорганічними катіонами Kat<sub>3</sub>[Ge(Hpdta)(OH)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (H<sub>5</sub>Hpdta – 2-гідроксіпропілен-1,3-діаміно-N, N, N<sup>I</sup>, N<sup>I</sup>-тетраоцтова кислота; Kat = Na (III), K (IV), NH<sub>4</sub> (V)). Індивідуальність, склад та будову отриманих координаційних сполук доведено сукупністю методів дослідження: елементного та рентгенофазового аналізів, термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії.

**Ключові слова:** германій, поліамінокарбоніві кислоти, комплексоутворення, комплексонати, хелатоутворення.

**E. E. Martsinko, I. I. Seifullina, M. S. Ushanli**

Odessa I.I. Mechnykov National University, department of general chemistry and polymers,  
Dvoryanskaya st., 2, Odessa, 65082, Ukraine

### **GERMANIUM (IV) COMPLEXONATES WITH 2-HYDROXYPROPYLENE-1,3-DIAMINETETRAACETIC AND TRIETHYLENETETRAMINEHEXAACETIC ACIDS**

#### **Summary**

Methodologies worked out and: germanium (IV) complex with triethylenetetramine-N, N, N<sup>I</sup>, N<sup>II</sup>, N<sup>III</sup>, N<sup>III</sup>-hexaacetic acid (H<sub>6</sub>Ttha) - [(OH)Ge(μ-Ttha)Ge(OH)]·2H<sub>2</sub>O (I), complex acid H<sub>2</sub>[Ge(Hpdta)(OH)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O (II) and its compounds with inorganic cations Kat<sub>3</sub>[Ge(Hpdta)(OH)<sub>2</sub>]×2H<sub>2</sub>O (H<sub>5</sub>Hpdta – 2-hydroxypropylene-1,3-diamino-N, N, N<sup>I</sup>, N<sup>I</sup>-tetraacetic acid; Kat = Na (III), K (IV), NH<sub>4</sub> (V)) have been synthesized. Individuality, composition and structure of the obtained coordination compounds is well-proven by the combination of research methods: elementary and X-ray powder diffraction analysis, thermogravimetry, infrared spectroscopy.

**Keywords:** germanium, polyaminocarbonic acids, complex formation, complexonates, chelate formation.