

УДК 541.49+546.814

**М. И. Громова¹, Е. А. Чебаненко¹, Е. Э. Марцинко¹, И. И. Сейфуллина¹,
А. Г. Песарогло²**¹Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина²Одесский государственный аграрный университет,
кафедра ботаники, экологии и химии, ул. Канатная, 99, г. Одесса, 65039, Украина**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МАЛАТОГЕРМАНАТНЫХ
КОМПЛЕКСОВ РАЗНЫХ ТИПОВ**

Определены оптимальные условия выделения и состав малатогерманатных комплексов с s-металлами (Mg, Ca, Ba) и органическими экзо-лигандами (никотиновая кислота, никотинамид). Полученные координационные соединения охарактеризованы совокупностью физико-химических методов исследования. Предложены схемы их строения.

Ключевые слова: диоксид германия, яблочная кислота, координационные соединения.

Гидроксикарбоновые кислоты широко применяются в фармацевтической, пищевой промышленности, медицине, косметологии благодаря своей биологической активности. Их типичным представителем является яблочная кислота (H_3Mal). В синтетических модельных исследованиях нитрогеназы она выступает как заменитель лимонной кислоты, вырабатываемой в организме человека. L-яблочная кислота производится микроорганизмами и таким образом интродуцируется в морские и пресные воды, накапливаясь в почвах. Благодаря этому ей принадлежит важная роль в сорбционно-десорбционных равновесиях ионов металлов в почвах и глинах [1]. Она участвует в метаболизме растений и животных, включается во многие биохимические процессы, например, в цикл Кребса [2].

Наличие в молекуле яблочной кислоты гидроксильной группы приводит к увеличению ее кислотных свойств по сравнению с дикарбоновыми кислотами [3].

Малатный лиганд содержит две терминально расположенные карбоксильные группы и гидроксильную в α -положении, что обуславливает возможность образования пяти- и шестичленных циклов. Во всех известных малатно-мостиковых соединениях, кислородный атом алкокси- или гидрокси-групп участвует в координации наряду с α - или β -карбоксильными группами. Структурно охарактеризованные металл-малатные соединения включают мономеры эквимолярного состава: $M(HMal)(H_2O)$, где ($M = Mn(II), Fe(II), Co(II)$), димеры [4], тетрамеры [5] и полимерные цепочечные соединения [6], а также известные 3D координационные полимеры меди разнолигандного типа [7].

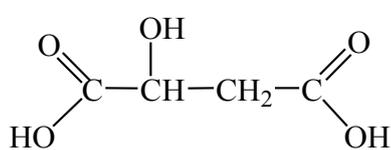
В последние десятилетия были сконструированы металлоорганические блоки, построенные с участием органических линкеров, в частности, основанных на малатных анионах и N-донорных линкерах различной длины, которые могут быть использованы в энантиоселективном катализе, хиральном разделении и нелинейной оптике [1].

По сравнению с d-металлами, малаты s- и p-элементов изучены гораздо меньше. Установлено, что весь ряд щелочных и щелочноземельных металлов с яблочной кислотой образуют малоустойчивые ($\lg K \approx 0,66$) комплексы состава $[MHMal]$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba$) и $[MH_2Mal]$ ($M = Na, K, Mg, Ca$) [8].

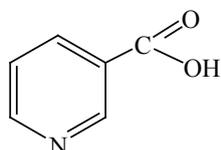
Факт образования в системах $\text{GeO}_2\text{-H}_3\text{Mal-H}_2\text{O}$ комплексных малатогерманатных кислот различного состава был доказан ранее [9]. Однако, из-за высокой растворимости, долгое время не удавалось подобрать условия их выделения в твёрдом виде. В данной работе для выделения высокорастворимых, некристаллизующихся комплексов германия(IV) с яблочной кислотой был выбран метод конструкционных блоков, основанный на взаимодействии существующих в растворе малатогерманатных кислот с внешнесферными лигандами либо солями второго металла.

Материалы и методы исследования

Для получения координационных соединений были использованы: диоксид германия GeO_2 ; карбонаты кальция, магния, бария и биолиганды:

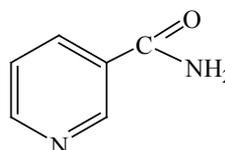


яблочная кислота, H_3Mal



никотиновая кислота,

Nic



никотинамид,

Nad

Синтез комплексов с внешнесферными лигандами осуществлен с учетом данных о составе комплекса германия с яблочной кислотой ($\text{Ge} : \text{лиганд} = 1:2$), существующего в водном растворе в интервале концентраций $\text{H}_3\text{Mal} = 1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-1}$ моль/л [9].

Синтез I, II. Навески, содержащие 0,02 моль GeO_2 и 0,04 моль яблочной кислоты вносили в 500 мл горячей воды. Смесь нагревали ($80-90^\circ\text{C}$) при постоянном перемешивании до полного растворения реагентов, а затем полученный прозрачный раствор ($\text{pH} 2,5$) упаривали на водяной бане до объема 100 мл ($\sim 4,5$ часа) и охлаждали до 50°C (*рабочий раствор*). К 50 мл рабочего раствора кислоты добавляли навески 0,02 моль Nic (**I**), Nad (**II**), перемешивали, упаривали до объема 25 мл ($\text{pH} 3-4$) и выдерживали при комнатной температуре. В течение 2 суток из соответствующих растворов выпадали аморфные осадки комплексов **I, II** белого цвета. Выход продуктов – 70-80%.

Синтез III-V. Для синтеза разнометалльных малатогерманатных комплексов магния (**III**), кальция (**IV**), бария (**V**) на первом этапе готовили насыщенные водные растворы с различными мольными соотношениями $\text{GeO}_2 : \text{H}_3\text{Mal} = 1:1; 1:1,5; 1:2; 1:3$ по методике, аналогичной получению *рабочего раствора*. На втором этапе к указанным растворам добавляли в различных мольных соотношениях $\text{Ge} : \text{M} = 1:0,5; 1:1; 1:2$, где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$ ($\text{pH}=5$, объем 25 мл). Из растворов с мольным соотношением $\text{Ge} : \text{H}_3\text{Mal} : \text{M} = 1:1,5:1$ при добавлении 50 мл 96%-го $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ были выделены осадки комплексов **III, IV, V**. Полученные осадки отделяли на фильтре Шотта, промывали водно-спиртовым раствором, а затем сушили до постоянной массы при комнатной температуре. Выход – 65-75%.

Для полученных комплексов ниже приведены брутто-формулы и результаты элементного анализа:

I – $C_{20}H_{20}O_{15}N_2Ge$ вычислено/найдено %: Ge-12.10/12.00, N-4.66/4.55, C-40.00/40.01, H-3.33/3.30;

II – $C_{20}H_{22}O_{13}N_4Ge$ вычислено/найдено %: Ge-12.13/12.15, N-9.40/9.38, C-40.09/40.12, H-3.68/3.57.

III – $C_{12}H_{20}O_{22}Ge_2Mg_2$ вычислено/найдено %: Ge-20.13/20.10, Mg-6.65/6.60, C-19.96/20.05, H-2.77/2.80;

IV – $C_{12}H_{24}O_{24}Ca_2Ge_2$ вычислено/найдено %: Ge-18.68/18.70, Ca-10.29/10.26, C-18.53/18.55, H-3.09/3.10, O-48.80/49.39;

V – $C_{12}H_{22}O_{23}Ba_2Ge_2$ вычислено/найдено %: Ge-15.22/15.20, Ba-28.77/28.69, C-15.10/15.15, H-2.31/2.23.

Элементный анализ соединений выполнен на полуавтоматическом C, N, H-анализаторе. Содержание германия определяли потенциометрическим титрованием трипирокатехингерманиевой кислоты на приборе Ионмер ЭВ-74 после предварительного разложения комплексов путем кипячения в течение 1,5 часов в 20%-ном растворе азотной кислоты. Содержание германия и других металлов при совместном присутствии определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2000 DV фирмы Perkin Elmer, содержание азота – по Дюма, H_2O – термогравиметрически.

Термоаналитические кривые (ДТА, ДТГ, ТГ) получены на дериватографе Q-1500Д системы Паулик-Паулик-Эрдей. Скорость нагревания образцов – 10 град/мин, навеска образца – 150 мг, эталон – прокаленный оксид алюминия, платиновый тигель, атмосфера статическая воздушная, интервал температур 20-1000°C. Дифрактограммы соединений записывали на дифрактометре типа Дрон с CuK_{α} -излучением и Ni-фильтром. ИК спектры поглощения (400-4000 cm^{-1}) лиганда и комплексов записывали на спектрофотометре Frontier фирмы Perkin Elmer.

Результаты и их обсуждение

По результатам элементного анализа в комплексах **I** и **II** реализуется молярное соотношение Ge : Mal : Nic(Nad)=1:2:2. Установлено, что термическое разложение **I** и **II** происходит ступенчато, начинается в интервале температур ~ 200-280°C и сопровождается одним эндо- и двумя экзо-эффектами (табл. 1).

Таблица 1

Результаты исследования термической устойчивости комплексов **I**, **II**

№	Характер и температурные интервалы протекающих процессов						
	- (x L + m CO ₂)			Окислительная деструкция		GeO ₂ (остаток)	
	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	Δm P, %	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	m ТГ, %	m P, %
I	200-280	56.70	57.10	300-460 340↑	12.51	17.40	17.83
	240↓	x=2 m=2		470-700 580↑	13.39		
II	190-260	57.27	56.64	290-440 410↑	12.26	17.54	17.85
	220↓	x=2 m=2		452-680 530↑	12.93		

*↓↑ – эндо – (экзо) термический эффект;

**P – рассчитанное значение.

По результатам расчета убыли массы по кривой ТГ и анализа продуктов закалки при температуре (t_{\max}) первого эффекта на этой стадии термоллиза наблюдается удаление внешнесферных лигандов и одновременно происходит декарбоксилирование. На последующих высокотемпературных экзо-эффектах продолжается деструкция комплексов и образование в качестве конечного продукта – GeO_2 .

Отнесение характеристических частот колебаний основных функциональных групп, ответственных за образование связей в молекулах **I**, **II** проведено сравнительным анализом их ИК-спектров со спектрами яблочной и никотиновой кислот, никотинамида с использованием данных о структурно охарактеризованных ранее на кафедре общей химии и полимеров имени И.И. Мечникова комплексах германия с гидроксикарбоновыми кислотами [10].

В ИК-спектрах **I**, **II** были обнаружены полосы $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ (табл. 2), характерные для карбоксилатных ионов, при отсутствии полос валентных колебаний вакантных карбоксильных групп. Происходит депротонирование гидроксогруппы яблочной кислоты, о чем свидетельствует отсутствие $\nu(\text{OH})$ в области $\sim 3600 \text{ см}^{-1}$ и появление $\nu(\text{C-O})$ алкоголятного типа. Из этого следует, что все функциональные группы лиганда участвуют в связывании с германием. Последнее нашло подтверждение в появлении полосы валентных колебаний $\nu(\text{Ge-O})$.

Таблица 2

Основные полосы поглощения в ИК-спектрах **I** и **II**

Комплекс	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, см^{-1}	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, см^{-1}	$\nu(\text{Ge-O})$, см^{-1}	$\nu(\text{C-O})$, см^{-1}	$\nu(\text{HN}^+)_{(\text{py})}$, см^{-1}
I	1680/1622	1387/1345	641/570	1020	1590
II	1675/1610	1398/1339	640/554	1021	1575

Образование соответствующих ониевых соединений происходит за счёт протонирования азота пиридинового кольца, которое сопровождается повышением частот его колебаний на $20\text{-}22 \text{ см}^{-1}$ ($1570 - \text{Nic}$, $1555 - \text{Nad}$).

На основании данных элементного анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии для комплексов **I**, **II** были предложены следующие формулы: $(\text{HNic})_2[\text{Ge}(\text{Mal})_2]$ (**I**), $(\text{HNad})_2[\text{Ge}(\text{Mal})_2]$ (**II**). Схемы строения их бис(малато)германатного аниона и внешнесферных катионов HNic^+ , HNad^+ приведены на рис. 1.

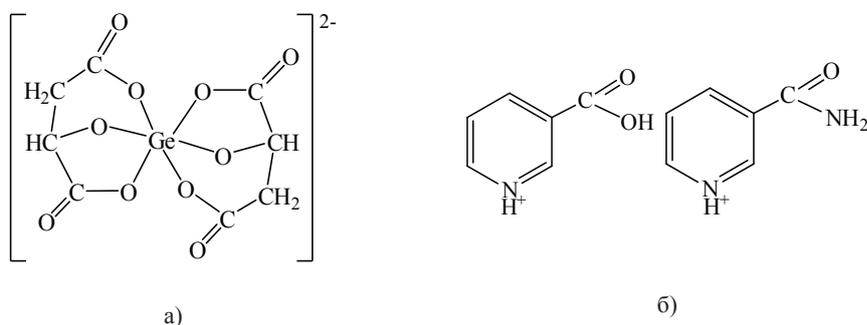


Рис. 1. Схемы строения бис(малато)германатного аниона (а) и внешнесферных катионов HNic^+ и HNad^+ (б)

Элементный анализ малатогерманатов **III-V** показал, что в них реализуется мольное соотношение $\text{Ge} : \text{Mal} : \text{M} = 1:1,5:1$ ($\text{M} = \text{Mg(III)}, \text{Ca(IV)}, \text{Ba(V)}$). Термическое разложение **III-V** протекает однотипно, ступенчато, что характерно для гетерометаллических комплексов германия с винной, ксиларовой кислотами. На термогравиграммах **III-V** (рис. 2) в интервале температур 70-180°C наблюдается эндоэффект, при котором происходит убыль массы, соответствующая удалению определенного количества молекул кристаллизационной воды. За эндоэффектом следуют три (для **IV** – четыре) экзоэффекта, в результате которых происходит непрерывный ряд следующих процессов: деакватация, декарбоксилирование, окислительная термодеструкция и образование конечных продуктов. Масса остатков рассчитанных по кривой ТГ соответствует мегагерманатам указанных металлов, что нашло подтверждение в результате РФА конечных продуктов.

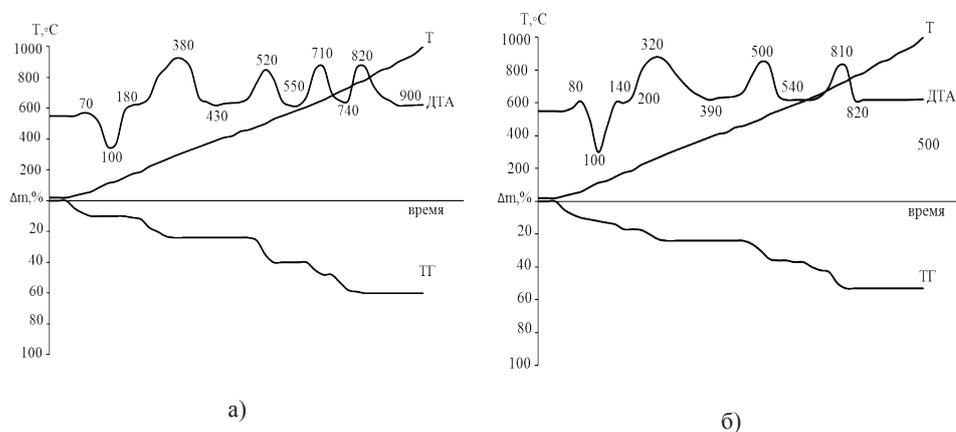


Рис. 2. Термогравиграммы комплексов **IV** (а), **V** (б)

Способ координации и форма яблочной кислоты в рассматриваемых координационных соединениях были определены методом ИК-спектроскопии. Отнесение характеристических полос поглощения основных функциональных групп в их ИК-спектрах проведено в соответствии с данными для малатных комплексов различных металлов и накопленными авторами в ходе систематического исследования гомо- и гетерометаллических координационных соединений германия (табл. 3).

В результате их сравнения сделаны следующие заключения: в спектрах **III-V** отсутствует полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ характерная для свободной карбоксильной группы и наблюдаются $\nu_{\text{ас}}(\text{COO}^-)$, $\nu_{\text{с}}(\text{COO}^-)$, $\nu(\text{C}-\text{O})$ и $\nu(\text{OH})_{\text{гидр}}$. Наряду с ними присутствует ряд полос ответственных за колебания связей с германием: $\nu(\text{Ge}-\text{O})$, $\nu(\text{GeOGe})$, $\delta(\text{Ge}-\text{OH})$, $\nu(\mu-\text{OH})$, а также $\nu(\text{M}-\text{O})$. Из приведенного выше следует, что все гидроксильные и карбоксильные группы кислоты в комплексах **III-V** депротонированы и связаны с ионами металлов. В их молекулах в качестве комплексообразователя выступает гидролизованная форма германия.

Таблица 3

Основные полосы поглощения в ИК-спектрах H_3Mal и комплексов

	H_3Mal	III	IV	V
$\nu(OH)_{гидр.}, \nu(H_2O)$	3396	3514-3450	3500-3414	3500-3436
$\nu(C=O)(COOH)$	1733	-	-	-
$\nu_{as}(COO^-)$	-	1641	1661/1563	1660/1561
$\nu_s(COO^-)$	-	1482/1421	1435/1363	1400/1356
$\delta(C-OH)$	1275	-	-	-
$\nu(C-O)_{спирт.}$	-	1052	1051	1051
$\nu(\mu-OH)$	-	980	978	973
$\nu(GeOGe)$	-	886	907	909
$\delta(Ge-OH)$	-	853	822	823
$\nu(Ge-O)$	-	592	618	643
$\nu(M-O)$		433	430	488
$\Delta\nu=\nu_{as}(COO^-)-\nu_s(COO^-)$	-	159/220	226/200	260/205

С учётом данных элементного анализа о мольном соотношении $Ge : Mal : M=1:1,5:1$ и ИК-спектроскопии о наличии мостиковых группировок комплексы имеют полимерное строение, структурной единицей которых является одинаковый димерный малатогерманатный анион (рис. 3):

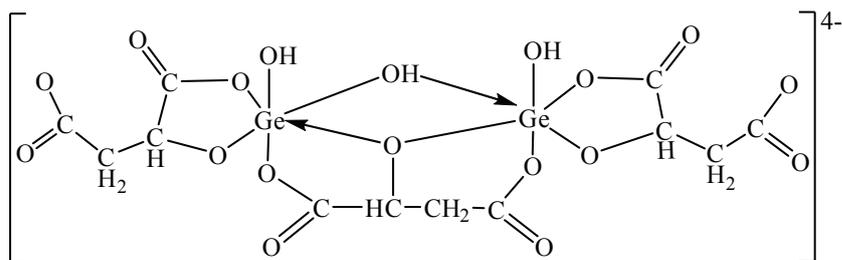


Рис. 3. Схема строения димерного малатогерманатного аниона в комплексах III-V

По всей вероятности, формирование кристаллической структуры III-V происходит в результате связывания карбоксилатных групп указанных анионов с катионами Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} в зигзагообразные полимерные цепочки. Реальность их образования доказана рентгеноструктурным анализом малатных комплексов d-металлов. Обнаружено, что способ координации карбоксилатных групп зависит

от катиона. В **III**, исходя из величины $\Delta\nu$ (табл. 3), присутствуют одна карбоксилатная группа связанная монодентатно ($\Delta\nu=220\text{ см}^{-1}$) и вторая – бидентатно ($\Delta\nu=159\text{ см}^{-1}$), тогда как в **IV**, **V** обе координированы монодентатно (табл. 3).

На основании совокупности полученных данных для **III-V** были предложены следующие формулы:



Указанный состав находит подтверждение в результатах термогравиметрии: массы конечных продуктов термораспада **III-V** (соответствующие метагерманаты MGeO_3) полученные экспериментально совпадают с теоретически вычисленными для приведенных формул.

Таким образом, установлено, что в рассмотренных ониевых и гетерометаллических соединениях малатогерманатные анионы отличаются по составу и строению. Решающую роль в этом играют условия их синтеза, в особенности среда ($\text{pH}=3-4$ для **I**, **II** и $\text{pH}=5$ для **III-V**), в зависимости от которой растут степень диссоциации H_3Mal и склонность германия к реализации гидролизованной формы.

Литература

1. Gerke J., Romer W., Jungk A. The excretion of citric and malic acids by proteoid roots of *Lupinus albus* L.: effects on soil solutions concentrations of phosphate, iron, and aluminium in the proteoid rhizosphere in samples of an Oxisol and a Luvisol // *Z. Pflanzenernahr. Bodenk.* – 1994. – № 157. – P. 289-294.
2. Sigel H. Metal ions in biological systems: Vanadium and its role in life. – M. Dekker: New York. – 1995. – С. 5, P. 147-209.
3. Васильев В.П., Зайцева Г.А., Тукумова Н.В. Комплексные соединения редкоземельных элементов // *Журнал неорганической химии.* – 1997. – Т. 44, № 10. – С. 1640-1643.
4. Biagioli M., Strinna-Erre L., Micera G. Molecular structure, characterization and reactivity of dioxo complexes formed by vanadium(V) with α -hydroxycarboxylate ligands // *Inorg. Chim. Acta.* – 2000. – Vol. 310. – P. 1-9.
5. Xie Feng-Tong, Duan Li-Mei, Xu Ji-Qing Solvothermal syntheses and structural characterisation of three isostructural 3D metal-malate coordination polymers: $\{[\text{M}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}/\text{Ni}^{\text{II}}$) // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2004. – P. 4375-4379.
6. Zhou Z.-H., Ye J.-J., Deng Y.-F. Monomeric and polymeric nickel complexes of malate: X-ray crystal structure of polymeric homochiral S-malato nickel(II), $[\Delta\text{-Ni}(\text{S-Hmal})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *Polyhedron.* – 2002. – Vol. 21. – P. 787-790.
7. Lah N., Kralj Cigi I., Leban I. Solvothermal synthesis of a novel mixed valence Cu(I)/Cu(II) complex containing sulphate, malate and 4,4'-bipyridine, $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{mal})(\text{SO}_4)(\text{bpy})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Unique binding mode of the malate anion // *Inorg. Chem. Commun.* – 2003. – Vol. 6. – P. 1441-1444.
8. Havlova P., Havel J., Bartusek M. Tartrate (VI) of molybdenum (VI) // *Collect. Czech. Chem. Commun.* – 1982. – Vol. 47, № 6. – P. 1570-1579.
9. Daniele P. G., De Stefano C., Gluffre O., Prenesti E., Sammartano S. Interaction of L-malic acids with alkaline metals and open chain polyammonium cations in aqueous solution // *Talanta.* – 2001. – Vol. 54. – №1. – P. 25-36.
10. Сейфуллина И. И., Песарогло А. Г., Миначева Л. X. 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.

Стаття надійшла до редакції 23.09.14

**М. І. Громова¹, О. А. Чебаненко¹, О. Е. Марцинко¹, І. І. Сейфулліна¹,
О. Г. Песарогло²**

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра загальної хімії та полімерів, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна

²Одеський державний аграрний університет, кафедра ботаніки, екології та хімії, вул. Канатна, 99, м. Одеса, 65039, Україна

СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ МАЛАТОГЕРМАНАТНИХ КОМПЛЕКСІВ РІЗНИХ ТИПІВ

Резюме

Визначено оптимальні умови виділення і склад малатогерманатних комплексів з s-металами (Mg, Ca, Ba) і органічними екзо-лігандами (нікотинова кислота, нікотинамід). Отримані координаційні сполуки охарактеризовано сукупністю фізико-хімічних методів дослідження. Запропоновано схеми їх будови.

Ключові слова: діоксид германію, яблучна кислота, координаційні сполуки.

**M. I. Gromovaya¹, E. A. Chebanenko¹, E. E. Martsinko¹, I. I. Seifullina¹,
A. G. Pesaroglo²**

¹Odessa Mechnikov National University, Department of General Chemistry and Polymers, Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

²Odessa State Agrarian University, Department of Botany, Ecology and Chemistry, Kanatnaya St., 99, Odessa, 65039, Ukraine

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES MALATOGERMANIUM COMPLEXES OF VARIOUS TYPES

Summary

The optimal conditions for the isolation and structure malatogermanium complexes with s-metals (Mg, Ca, Ba) and organic ekzoligands (nicotinic acid, nicotinamide) have been determined. The resulting coordination compounds were characterized set of physicochemical methods. The schemes of their structure have been proposed.

Keywords: germanium dioxide, malic acid, coordination compounds.