

- топодобной структурой. -М.: Изд-во НИИ технико-экономических исследований, 1978.
3. Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. -М.: Наука, 1985.
 4. Щербакова Л.Г., Мамсурова Л.Г., Суханова Г.Е. // Успехи химии. -1979. -**48**, № 3. -С. 423—447.
 5. Портной К.И., Тимофеева Н.И. Кислородные соединения редкоземельных элементов. -М.: Металлургия, 1986.
 6. Нейман А.Я., Подкорытов А.Л., Остроушко А.А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. -1983. -**19**, № 4. - С. 648 - 652.
 7. Подкорытов А.Л., Пантюхина М.И., Жуковский В.М. и др. // Неорган. материалы. -1996. -**32**, № 1. -С. 95—99.
 8. Титов Ю.А. // Доп. НАН України. -1999. -№ 11. -С. 140—144.
 9. Сыч А.М., Новик Т.В. // Журн. неорган. химии. -1977. -**22**, № 1. -С. 68—74.
 10. Nam H.D., Park I.H., Song Y.J., Desu S.B. // Ferroelectrics. -1996. -**186**, № 1-4. -P. 137—140.
 11. Milanova M.M., Kakihana M., Arima M. et al. // J. Alloys and Compounds. -1996. -**242**, № 1-2. -P. 6—10.
 12. Prasadaro A.V., Selvara J-U., Komarneni S. // J. of Materials Research. -1995. -**10**, № 3. -P. 704—707.
 13. Prasadaro A.V., Selvara J-U., Komarneni S., Bhalla A.S. // J. of Materials Research. -1992. -**7**, № 10. -P. 2859—2863.
 14. Сыч А.М., Билык Д.Н., Кленус В.Г., Новик Т.В. // Журн. неорган. химии. -1976. -**21**, № 12. -С. 3220—3225.
 15. Ненашева Е.А., Ротенберг В.А., Гиндин Е.И., Прохватилов В.Г. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. -1979. -**15**, № 10. -С. 1890—1892.
 16. Пивоварова А.П., Страхов В.И., Салтыкова В.А. // Неорган. материалы. -1999. -**35**, № 8. -С. 953—955.
 17. Леонов А.И., Пирютко М.М., Келер Э.К. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1966. -№ 5. -С. 787—792.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 24.12.2003

УДК 546.289.131+654.49

Н.В. Шматкова, И.И. Сейфуллина, В.Н. Ткаченко

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ГЕРМАНИЯ (IV) С САЛИЦИЛАЛЬГИДРАЗОНАМИ АМИНОЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Взаимодействием GeCl_4 с N-[R-бензоил]гидразонами салицилового альдегида ($\text{R-H}_2\text{Bs}$, где $\text{R} = 2-, 3-, 4-\text{NH}_2-$; $\text{H}_2\text{Bs} = \text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{NCH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$) в метаноле получены комплексы $[\text{Ge}(\text{R-Bs-HCl})_2]$ ($\text{R} = 2-$ (I), 3- (II), 4- (III)). Кипячением соединения I в воде синтезирован комплекс состава $[\text{Ge}(2-\text{NH}_2-\text{Bs})_2]$ (IV). Методами масс-спектрометрии, термогравиметрии, ИК- и ПМР-спектроскопий получена их физико-химическая характеристика. Установлено, что комплексы I—IV имеют октаэдрическую конфигурацию. Их координационный полиэдр формируется за счет тридентатной координации лигандов через азотинитрогенный атом азота и кислороды оксиазинной и оксигрупп, при этом в соединениях I—III лиганд координируется в виде гидрохлорида.

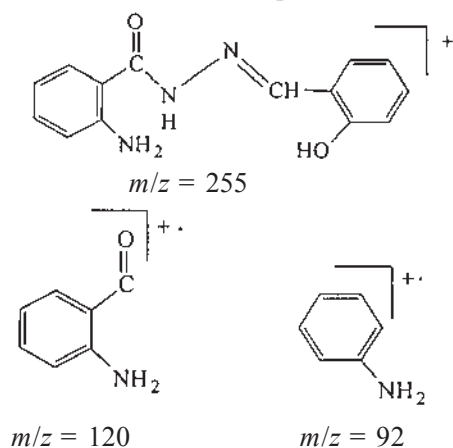
В продолжение исследований по определению возможности получения полихелатных комплексов германия взаимодействием GeCl_4 с азот- и кислородсодержащими лигандами типа арилгидразонов ароматических и гетероциклических кислот в протонных полярных растворителях [1—3] были выбраны в качестве лигандов салицилальгидразоны аминозамещенных (2-, 3-, 4-) бензойных кислот, а в качестве реакционной среды — метанол. Задача настоящего исследования — разработать методики синтеза новых координационных соединений германия (IV), провести их всестороннее исследование методами масс-спектрометрии, термогравиметрии, ИК- и ПМР-спектроскопий.

В работе использовали GeCl_4 (ч.), $d=1.89$ г/см³, гидразиды 2-, 3-, 4-аминозамещенных бензойной кислоты, полученные по общей методике гидразинолизом метиловых эфиров соответствующих кислот [4], салициловый альдегид (ч.). Органические растворители (метанол, ДМФА) очищали и абсолютировали по методикам, приведенным в работе [5].

Наличие в молекулах гидразидов двух нуклеофильных центров предполагает получение смеси продуктов конденсации по амино- и гидразидной группам с преобладанием конденсации по последней как более основной. Гидразиды были синтезированы в метаноле реакцией конденсации салицилового альдегида и соот-

© Н.В. Шматкова, И.И. Сейфуллина, В.Н. Ткаченко, 2005

ветствующего гидразида, взятых в мольном соотношении 1:1 по общей методике [4]. Продукты очищали перекристаллизацией из метанола. Выход 60—70 %. Индивидуальность гидразонов контролировали методом ТСХ на пластинках SILUFOL-W-254 в элюенте состава бензол : ацетон : гексан = 5:2:3. Полученные салицилальгидразоны идентифицировали по температурам плавления (195, 210 и 200 °С для 2-, 3-, 4-NH₂-H₂Bs соответственно) и наличию следящих пиков в масс-спектрах:



В итоге было доказано, что полученные гидразоны не содержат примеси продуктов двойной конденсации.

Синтез комплексных соединений I—III осуществляли следующим образом: к горячим растворам лиганда (0.002 М в 10 мл СН₃ОН) прибавляли при непрерывном перемешивании 0.001 М GeCl₄. При этом цвет растворов менялся на ярко-желтый. Полученные растворы I, II выдерживали 0.5 ч при температуре 60 °С и оставляли на изотермическое испарение, а раствор III выдерживали 15 мин до образования осадка. Соединения отделяли на фильтре Шотта, промывали небольшим количеством метанола и сушили в эксикаторе над СаСl₂.

Элементный анализ проводили по следующим методикам: хлор определяли меркурометрически [6], азот — по Дюма [6], а германий — потенциометрическим титрованием трипирока-техингерманиевой кислоты на приборе Ионмер ЭВ-74 [7].

Найдено, %:	N	Ge	Cl
I	12.7	10.9	10.8
II	13.2	11.3	10.7
III	12.6	11.0	10.8
Для C ₂₈ H ₂₄ N ₆ O ₄ GeCl ₂ вычислено, %:	12.9	11.1	10.9

ИК-спектры поглощения (400—4000 см⁻¹) лигандов и комплексов, таблетированных с КВг, записывали на спектрофотометре Specord 75IR. Молярную электропроводность 10⁻³ М растворов в ДМФА измеряли с помощью кондуктометра С.Л.Р.Е.

Термогравиметрические исследования проводили на Q-дериwатографе системы Паулик—Паулик—Эрдей. Образцы нагревали на воздухе от 20 до 1000 °С со скоростью 10 град/мин. Масс-спектры снимали на приборе МХ-1320 путем прямого ввода пробы в область ионизации при ионизирующем напряжении 70 эВ. Спектры ЯМР растворов в ДМСО-*d*₆ регистрировали на спектрометре VXR-300 фирмы Varian на ядрах ¹H (300 МГц). Химические сдвиги сигналов пересчитывали в шкалу ТМС.

Предварительные исследования показали, что при взаимодействии GeCl₄ с R-H₂Bs независимо от их соотношения (от 1:1 до 1:4) и концентрации лиганда (0.1 и 0.2 моль/л) образуются комплексы одинакового состава, который соответствует валовой формуле C₂₈H₂₄N₆O₄GeCl₂. Комплексы I—III представляют собой кристаллические вещества, растворимые в ДМФА и ДМСО. По данным электропроводности, они являются трехионными электролитами (λ, Ом⁻¹ см²моль⁻¹: I — 140, II — 145, III — 151).

Их масс-спектры содержат пик иона хлороводорода с m/z 36 и пики комплексных ионов с m/z 580 [Ge(R-Bs)₂]⁺, в которых, в основном, присутствует наиболее распространенный изотоп германия ⁷⁴Ge. Их интенсивность увеличивается в ряду 2-, 3-, 4-NH₂: I — 20.4, II — 34.5, III — 53.3 %. Наличие таких пиков характерно для устойчивых внутрикомплексных соединений Ge (IV) состава Ge : L = 1:2 с тридентатной координацией лиганда [1, 2]. Основное направление распада [Ge(R-Bs)₂]⁺ под действием электронного удара такое же, как и для исходных салицилальгидразонов.

Анализ термогравиграмм соединений I—III показал, что термолиз их протекает однотипно. Так, начало разложения комплексов происходит в интервале температур 160—215 °С и сопровождается эндо-эффектом ($t_{\text{макс}} = 205$ °С) с убылью массы по ТГ 11.5—12.4 %. Изотермическим закаливанием образцов I—III, нагретых до указанной температуры, и их элементным анализом было установлено, что при этом происходит отщепление двух молекул HCl (Δm , %: I — 12.6; II — 12.3; III — 12.2; $\Delta m_{\text{теор}} = 12.52$ %).

Последующая деструкция и высокотемпературное выгорание органической части молекулы сопровождается рядом эндо- и экзоэффектов при $t_{\text{макс}} \sim 360$ (↓), 400 (↑) и 620 (↑).

Способ координации лигандов в комплексах I—III определяли методом ИК-спектроскопии [8]. Сравнительный анализ их ИК-спектров в области колебаний характеристических частот функциональных групп, ответственных за образование связей с германием, позволил отметить следующее:

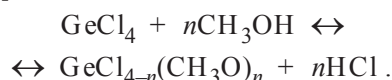
- в спектрах салицилальгидразонов имеются интенсивные полосы поглощения $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{Ar-NH}_2)$ и $\nu(\text{NH})$ в области 3410—3390, 3360—3320 и 3270—3220 см^{-1} соответственно; в спектрах I—III в этой области сохраняется только полоса валентных колебаний при 3340—3320 см^{-1} ;

- в области 1660—1595 см^{-1} в спектрах лигандов присутствуют три полосы поглощения, которые можно идентифицировать соответственно как $\nu(\text{C=O}) = 1660$ см^{-1} , $\sigma(\text{Ar-NH}_2) + \nu(\text{C=N}) = 1620$ см^{-1} и колебания бензольного кольца при 1595 см^{-1} ; в спектрах комплексов исчезает первая полоса, сохраняются вторая и третья, а также появляется новая полоса скелетных колебаний фрагмента $>\text{C=N-N=C}<$ при 1605 см^{-1} .

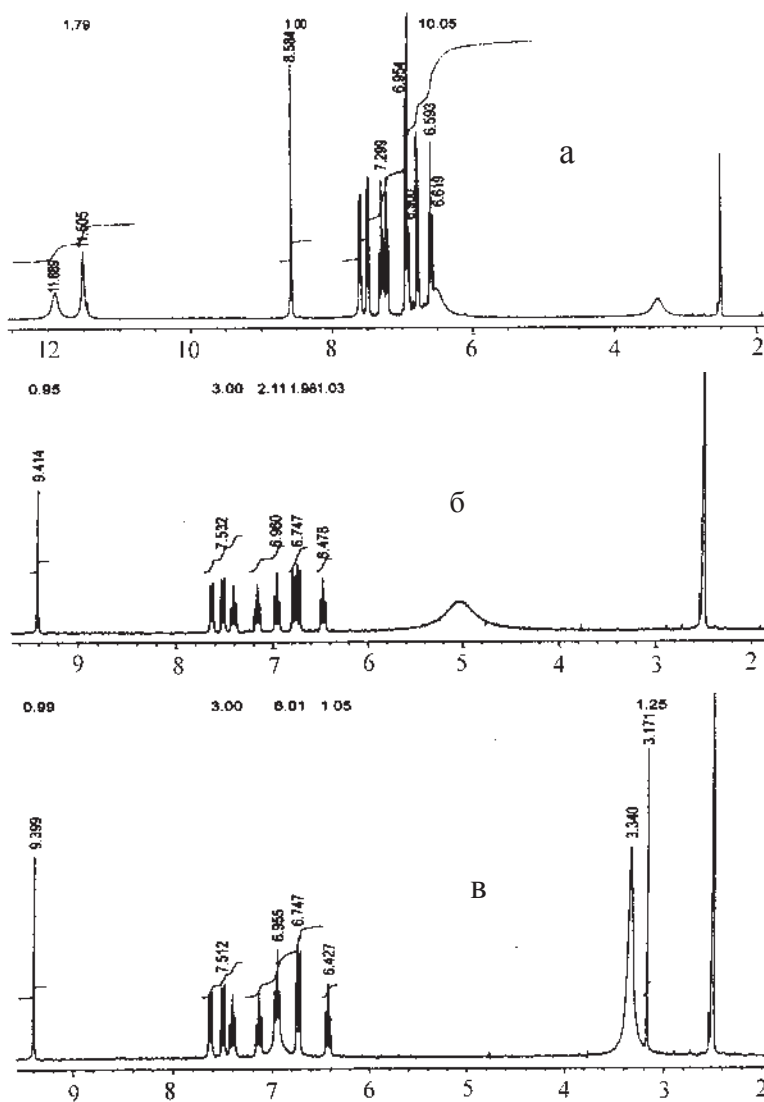
Эти изменения, с учетом смещения в высокочастотную область $\nu(\text{Ph-O})$ в спектрах комплексов на 20 см^{-1} (1290 см^{-1} в лигандах), и появление новой полосы валентных колебаний $\nu(\text{Ge-O}) = 680$ см^{-1} свидетельствуют о том, что лиганды входят в состав комплексов в дважды депротонированной форме с образованием связей германия с кислородами оксиазинной и депротонированной гидроксигрупп. Таким образом, достигается валентное насыщение Ge (IV). Следовательно, присутствие ионов хлора в составе комплексов предположительно можно объяснить протонированием аминогруппы бензольного кольца хлороводородом (по аналогии с полученным ранее в CH_3OH комплексом Ge (IV) с салицилальгидразоном β -пиридинкарбоновой кислоты, лиганд

в котором, по данным РСА, координируется в виде гидрохлорида [3]).

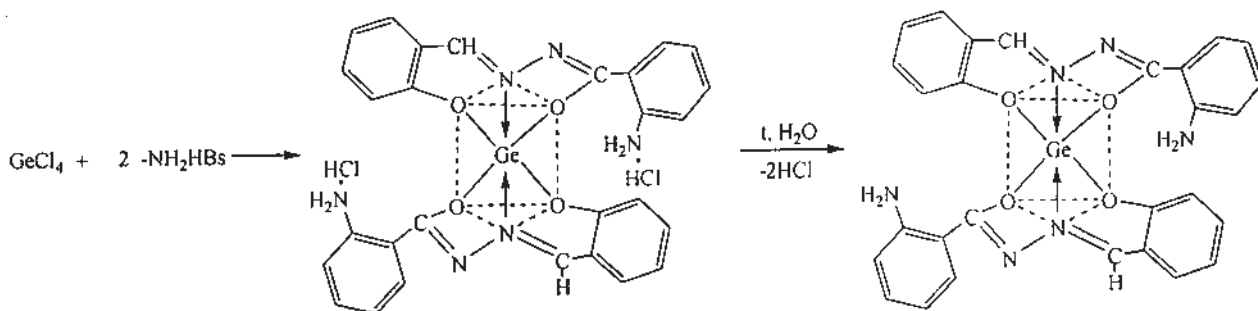
Образование HCl происходит в результате смещения кето-енольного равновесия в молекуле лиганда в сторону енольной формы и ее депротонирования при образовании связи Ge-O , а также за счет сольволиза GeCl_4 по схеме [9]:



Кипячением комплекса I в H_2O (0.001 М в 15 мл) было получено соединение, которому, по результатам элементного анализа, соответствует валовая формула $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_4\text{Ge}$ (IV).



ПМР-спектры 2-NH₂-H₂Bs (а), комплексов I (б) и IV (в).



Найдено, %:	N	Ge	Cl
IV	14.2	12.4	—
Для $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_4\text{Ge}$ вычислено, %:	15.5	12.5	—

Данное соединение является неэлектролитом ($\lambda = 40 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$). Его масс-спектр также содержит пик с m/z 580, который для него, в отличие от соединений I—III, является молекулярным $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bs})_2]^+$. Характерно, что основное направление распада $[\text{Ge}(\text{R-Bs})_2]^+$ под действием электронного удара протекает аналогично I—III. Термогравиметрическая кривая комплекса IV, в отличие от I—III, не содержит низкотемпературного эффекта и характеризуется только наличием ряда высокотемпературных эффектов, характерных для комплекса I. Также была выявлена идентичность ИК-спектров I и IV в области характеристических частот, рассмотренных выше. Таким образом, был сделан вывод, что координационный узел I и IV одинаковый, то есть хлороводород действительно протонирует аминогруппу.

При наличии в комплексах I—III двух связей германия с атомами кислорода молекулы лиганда с учетом энергетической выгодности образования сопряженных пяти- и шестичленных металлоциклов логично предположить образование связи с азотом атома азота. На основании данных ИК-спектроскопии такой вывод однозначно сделать невозможно. Поэтому для ответа на этот вопрос были привлечены данные ПМР-спектров салицилальгидразона ортоаминобензойной кислоты и комплексов I, IV (рисунок). Выбор их в качестве объектов исследования был обусловлен возможностью участия аминогруппы в координации с германием.

Как видно из рисунка, в ПМР-спектрах комплексов I, IV отсутствуют сигналы протонов групп OH- и NH- , наблюдающиеся в спектре лиганда при 11.889 и 11.505 м.д. соответственно, и происходит смещение в слабое поле сигнала

протона ($-\text{CH}=\text{N}$)-группы (8.584 в лиганде) на 0.83 (I) и 0.812 м.д. (IV) [8]. Указанное смещение не только свидетельствует о тридентатной координации лиганда с участием этого атома азота, но и *цис*-изомерной форме лиганда [10]. Сигнал протонов группы Ar-NH_2 в спектре лиганда наблюдается при 6.512 м.д., а в спектре комплекса I — при 5.05 м.д., что вызвано обменным взаимодействием NH_3^+ с H_2O растворителя [5]. В спектре IV сигнал протонов аминогруппы смещается в сильное поле и участвует в обменном взаимодействии с протонами ароматического кольца, при этом появляется сигнал протонов H_2O при 3.2 м.д., характерный для спектра лиганда. Отмеченное однозначно указывает на отсутствие связи аминогруппы с германием, даже в случае *орто*-производного, и подтверждает координацию лиганда в I—III в виде гидрохлорида.

На основании полученных данных была предложена схема получения комплекса I и его превращения в IV (см. выше).

Таким образом, процесс комплексообразования с рассмотренными лигандами оказывается преобладающим в сравнении с сольволизом GeCl_4 в метаноле. Отсюда следует, что для синтеза хелатных комплексов германия в среде протонных полярных растворителей с использованием в качестве исходного GeCl_4 необходим направленный подбор соответствующих полидентатных хелатирующих лигандов.

РЕЗЮМЕ. Взаємодію GeCl_4 з N-[R-бензоїл]гідразонами салицилового альдегіду ($\text{R-H}_2\text{Bs}$, де R = 2-, 3-, 4- NH_2 -; H_2Bs — $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CO-NH-NCH-C}_6\text{H}_4\text{OH}$) у метанолі отримані комплекси $[\text{Ge}(\text{R-Bs-HCl})_2]$ (R = 2- (I), 3- (II), 4- (III)). Взаємодію I з H_2O одержано комплекс складу $[\text{Ge}(2\text{-NH}_2\text{-Bs})_2]$ (IV). Сукупністю даних мас-спектрометрії, термогравіметрії, ІЧ- та ПМР-спектроскопій визначені їх фізико-хімічні характеристики. Встановлено, що комплекси I—IV мають октаедричну конфігурацію. Їх координаційний поліедр формується завдяки тридентатній координації лігандів через атоми нітрогену азотемінової групи

та оксигенів оксиазинної та оксигруп, причому в I—III ліганд координується у вигляді гідрохлориду.

SUMMARY. The complexes $[\text{Ge}(\text{R}-\text{Bs}-\text{HCl})_2]$ ($\text{R} = 2-$ (I), $3-$ (II), $4-$ (III)) have been obtained by interreaction of GeCl_4 with salicylaldehyde $\text{N}-[\text{R}-\text{benzoyl}]$ -hydrazone ($\text{R}-\text{H}_2\text{Bs}$, where $\text{R} = 2-, 3-, 4-\text{NH}_2-$; $\text{H}_2\text{Bs} = \text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{NCH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$) in methanol. The complex $[\text{Ge}(2-\text{NH}_2-\text{Bs})_2]$ (IV) has been synthesized by boiling of I in H_2O . Their physicochemical characteristic has been obtained by mass-spectrometry, thermogravimetry, IR, NMR ^1H spectroscopy methods. It has been stated complexes I—IV to have octahedral configuration. Their coordination polyhedron is formed by nitrogen atom of the azomethine group and oxygen atoms of oxyazin and oxy group. Ligand in I—III is coordination as hydrochloride.

1. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Мазена А.В. // Координац. химия. -2002. -28, № 1. -С. 17—20.

2. Шматкова Н.В., Сейфуллина И.И., Гудимович Т.Ф. // Вопросы химии и хим. технологии. -2003. -№ 2. -С. 20—23.
3. Сейфуллина И.И., Шматкова Н.В., Старикова З.А. // Журн. неорган. химии. -2003. -48, № 12. -С. 34—38.
4. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии / Пер. с нем. -М.: Химия, 1968.
5. Гордон А., Форд Р. Спутник химика / Пер. с англ. -М.: Мир, 1976.
6. Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу. -М.: Химия, 1965.
7. Назаренко В.В. Аналитическая химия германия. -М.: Наука, 1973.
8. Dutta R.L., Munkir Hossain // J. Sci. Ind. Res. -1985. -44. -P. 635—674.
9. Шевченко Ф.Д., Кузина Л.А. // Укр. хим. журн. -1963. -29, № 4. -С. 354—356.
10. Орысик С.И., Пехньо В.И., Рыбачук Л.Н. // Тез. докл. XXI Междунар. Чугаевской конф. по координац. химии. -Киев, 10—13 июня 2003. -С. 107.

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Поступила 15.10.2003

УДК 678.01:66.096.4:547.458.8

С.В. Рябов, С.М. Кобилінський, Н.В. Козак, Ю.М. Нізельський, Ю.Ю. Керча

ОСОБЛИВОСТІ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ЙОНІВ МІДІ З ХІТОЗАНОМ

Показано особливості комплексоутворення йонів міді з хітозаном, який є одним з найбільш поширених полісахаридів у природі. Застосовуючи комплексні методи досліджень — ІЧ- та електронну спектроскопію, електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) — встановлено склад та будову (геометрію) комплексів, що утворюються на поверхні хітозану. Для хітозану з низьким ступенем деацильовання можливе утворення комплексів міді за участю киснів залишкових ацильних груп.

Хітин — полі- $\beta(1 \rightarrow 4)$ - N -ацетил- D -глюкозамін — є одним з найбільш поширених в природі полісахаридів після целюлози. Він міститься в панцирях ракоподібних — крабів, криля, в клітинах більшості грибків та деяких водоростях. Хітозан — полі- $\beta(1 \rightarrow 4)$ - D -глюкозамін — одержують шляхом деацильовання хітину. Завдяки присутності первинних аміногруп хітозан утворює стійкі хелатні комплекси з йонами металів. Хелатні властивості хітозану по відношенню до багатьох йонів металів були вивчені, зокрема, для Cu^{2+} [1—4], Hg^{2+} [2], Cd^{2+} [4, 5], Co^{2+} [4], Pb^{2+} , Cr^{3+} [6]. Хітозан та його похідні також широко використовуються при створенні носіїв у хроматографії [7, 8], завдяки своїй протибактеріальній та фунгіцидній активності — для розробки нових ліків та медпрепаратів

[9, 10], а також при видаленні шкідливих речовин та йонів із стічних вод [11, 12].

Дослідженню будови комплексів міді на поверхні хітозану присвячено декілька публікацій [3, 13, 14, 18, 19]. Однак єдиної думки щодо будови та симетрії подібних комплексів до теперішнього часу не існує. Значною мірою це зумовлено наявністю центрів комплексоутворення різної природи та умовами синтезу. Лігандами для металу в хітозані можуть виступати як атоми азоту, так і кисню OH -груп чи залишкових ацильних груп. Автори роботи [18], використовуючи потенціометричний метод, встановили, що при $\text{pH} < 6.1$ утворюється комплекс, який має структуру $[\text{CuNH}_2(\text{OH})_2]$, четверте місце в якому займає або вода, або кисень гідроксильної групи. В роботі [19] запропоновано

© С.В. Рябов, С.М. Кобилінський, Н.В. Козак, Ю.М. Нізельський, Ю.Ю. Керча, 2005