

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ОДЕССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ И. И. МЕЧНИКОВА

И. И. Сейфуллина

Е. Э. Марцинко

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
ГЕРМАНИЯ(IV) С АНИОНАМИ ЛИМОННОЙ,
ВИННОЙ И КСИЛАРОВОЙ КИСЛОТ**

Монография

ОДЕССА
ОНУ
2015

УДК 541.49:661.782:543.34:661.746
ББК 24.124
С 28

Рекомендовано к печати Ученым советом Одесского
национального университета имени И. И. Мечникова.
Протокол № 7 от 31 марта 2015 года.

Рецензенты:

Г. Л. Камалов, академик НАН Украины, доктор химических наук, профессор, зав. отделом катализа Физико-химического института имени А. В. Богатского НАН Украины;

В. А. Калибачук, доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой медицинской и общей химии Национального медицинского университета имени А. А. Богомольца;

В. Я. Черний, доктор химических наук, старший научный сотрудник отдела физико-неорганической химии Института общей и неорганической химии имени В. И. Вернадского НАН Украины.

Сейфуллина И. И., Марцинко Е. Э.

С 28 Координационные соединения германия(IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот / И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко – Одесса: «Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова», 2015. – 148 с.

ISBN 978-617-689-115-4

Монография посвящена координационным соединениям германия(IV) с анионами лимонной, винной, ксиларовой кислот. В ней продемонстрированы особенности координационно-химического поведения указанных кислот в процессах комплексообразования с ионами различных металлов, при этом основное внимание уделено германию(IV). Представленный теоретический и экспериментальный материал о методах синтеза, составе, структуре, спектральных, термических, магнитных свойствах полученных комплексов германия(IV) представляет собой важную составную часть современной координационной и супрамолекулярной химии, имеет общехимическое и, в целом, общенаучное значение.

Для специалистов, работающих в области неорганической, органической, координационной, бионеорганической и медицинской химии, преподавателей, аспирантов и студентов-магистров специальностей «химия», «биология», «микробиология», «фармакология».

Монографія присвячена координаційним сполукам германію(IV) з аніонами лимонної, винної, ксиларової кислот. В ній продемонстровано особливості координаційно-хімічної поведінки вказаних кислот в процесах комплексоутворення з іонами різних металів, при цьому основну увагу приділено германію(IV). Представлений теоретичний і експериментальний матеріал щодо методів синтезу, складу, структури, спектральних, термічних, магнітних властивостей отриманих комплексів германію(IV) є важливою складовою частиною сучасної координаційної і супрамолекулярної хімії, має загальнохімічне і, в цілому, загальнонаукове значення.

Для фахівців, що працюють в галузі неорганічної, органічної, координаційної, біонеорганічної та медичної хімії, викладачів, аспірантів і студентів-магістрів спеціальностей «хімія», «біологія», «мікробіологія», «фармакологія».

УДК 541.49:661.782:543.34:661.746
ББК 24.124

ISBN 978-617-689-115-4

© И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко, 2015

© Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, 2015

ВВЕДЕНИЕ

Современная координационная химия играет интегрирующую роль между неорганической, органической, аналитической, биологической химией. На ее фундаменте возникли и успешно развиваются супрамолекулярная и биокоординационная химия. На основе биокоординационных соединений создаются новые эффективные нетоксичные медицинские препараты. Особый интерес в этом плане представляют комплексы эссенциальных ионов металлов и органических биомолекул.

В рамках становления и развития нового научного направления «Биокоординационная химия германия» на кафедре общей химии и полимеров ОНУ имени И.И. Мечникова в 2004 году были начаты исследования по дизайну и синтезу координационных соединений германия с гидроксикарбоновыми кислотами. Указанные исследования являются продолжением работ, выполненных еще в 60-х годах прошлого столетия на химическом факультете ОГУ имени И.И. Мечникова под руководством зав. кафедрой неорганической химии к.х.н. Е.М. Белоусовой (диссертационная работа А.Ф. Пожарицкого). Тогда интерес научной группы был сосредоточен на установлении закономерностей комплексообразования германия(IV) с гидроксикарбоновыми кислотами в растворе. На тот момент это было особенно актуально, важно для определения оптимальных условий выделения редкого элемента германия из разбавленных технологических растворов и использования его полупроводниковых свойств.

Приоритетные направления исследований в любой науке, и в координационной химии в частности, диктуются временем, потребностями человеческого общества, динамикой развития технического прогресса. В начале XXI века наряду с другими на первый план выдвигается проблема направленного синтеза биологически активных координационных соединений и создание на их основе эффективных фармакологических препаратов, биоматериалов, модуляторов ферментов. В связи с этим созрело решение вернуться к изучению лигандных свойств гидроксикарбоновых кислот по

отношению к германию(IV) и перейти к новому этапу завершения логической цепочки исследований: синтезу соединений в твердом виде, определению их состава, структуры, свойств, что стало возможным с помощью современных физико-химических методов, особенно рентгеноструктурного анализа.

Этому способствовало заметное расширение объектов координационной химии, включение в последние годы в их перечень гомо- и гетероядерных металлохелатов, координационных полимеров с полидентатными, бифункциональными лигандами, способными связывать один или несколько ионов металла в супрамолекулярные ансамбли различных структурных типов. Для установления особенностей структурообразования таких соединений германия(IV) в качестве лигандов были выбраны лимонная, винная и ксиларовая кислоты, широко применяемые в медицине, пищевой, фармацевтической промышленности, сельском хозяйстве.

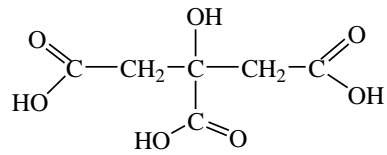
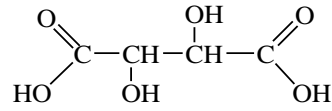
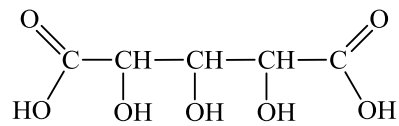
В соответствии с бюджетной тематикой на конкурсной основе авторами разработан и предложен новый синтетический подход к выделению существующих в растворе гидроксикарбоксилатогерманатных комплексных анионов, базирующийся на использовании их способности выступать в роли конструкционных блоков – металлотектонов и образовывать ониевые соединения с органическими молекулами (экзо-лигандами) и разнометалльные комплексы с ионами s-, d-, f-металлов за счет донорно-акцепторных, ион-ионных, ион-дипольных и комбинированных взаимодействий. Определены условия комплексообразования GeO_2 и GeCl_4 с лимонной (H_4Cit), винной (H_4Tart) и ксиларовой (H_5Xylar) кислотами с формированием моно-, ди- и полимерных комплексов. Проведен анализ их кристаллической и супрамолекулярной структуры, определена геометрия координационных полиэдров металлов, типы водородных связей, топология координационных полимеров, установлены фармакологические и биологические свойства ряда соединений. Основные результаты представлены в диссертациях д.х.н. Марцинко Е.Э., к.х.н. Песарогло А.Г., к.х.н. Чебаненко Е.А. (научный консультант и руководитель д.х.н., профессор Сейфуллина И.И.).

Настоящая монография – первая в ряду планируемых к публикации работ, посвященных разработке новых физико-химических подходов, приемов, методов, стратегии направленного получения координационных соединений и супрамолекулярных ансамблей в системах GeO_2 (GeCl_4) – лимонная (винная, ксиларовая) кислота – вода (уксусная кислота, ацетонитрил), а также в присутствии иона второго металла либо экзо-лиганда.

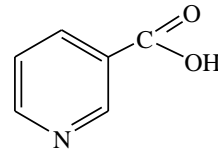
Авторы выражают искреннюю благодарность к.х.н. А.Г. Песарогло, к.х.н. Е.А. Чебаненко (ОНУ имени И.И. Мечникова) за помощь в синтезе соединений, ученым из ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова д.х.н. В.С. Сергиенко, д.х.н. А.Б. Илюхину, к.х.н. Л.Х. Миначевой, к.х.н. А.В. Чуракову за многолетнее плодотворное сотрудничество в проведении рентгеноструктурных исследований, член.-кор. АМН Украины, д.м.н. В.И. Кресюну, д.м.н. В.В. Годован, д.м.н. А.А. Шандре, к.м.н. Е.Ф. Шемонаевой, к.м.н. О.А. Кащенко (Одесский национальный медицинский университет), д.м.н. В.Д. Лукьянчуку (Луганский государственный медицинский университет), д.б.н. Л.Д. Варбанец (Институт микробиологии и вирусологии НАН Украины, г. Киев) за проведенные исследования биологической активности синтезированных соединений, а также руководству ОНУ имени И.И. Мечникова.

Издание монографии посвящается 150-летнему юбилею со дня основания Одесского национального университета имени И.И. Мечникова.

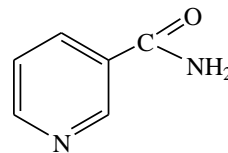
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

лимонная кислота, H₄CitrD-винная кислота, H₄Tartксиларовая кислота, H₅Xylar

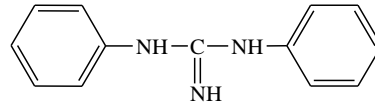
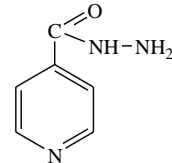
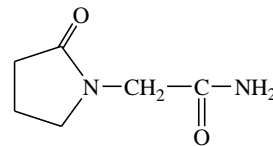
никотиновая кислота, Nic



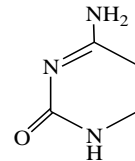
амид никотиновой кислоты, Nad



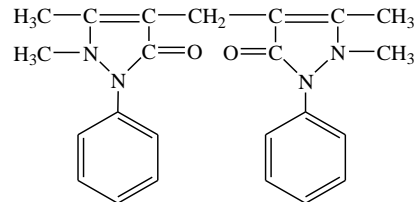
N, N'- дифенилгуанидин, Dphg

гидразид изоникотиновой
кислоты, Ind2-оксо-1-пирролидинацетамид
(пирацетам), Pam

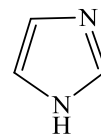
цитозин, Ctz



диантипирилметан, Dam



имидазол (1,3-диазол), Im



M

металл

Ln

лантанид

КЧ

координационное число

ДТА	дифференциальный термический анализ
ДТГ	дифференциальный термогравиметрический анализ
ТГ	термогравиметрия
↓↑	эндо- (экзо) термический эффект
РСА	рентгеноструктурный анализ
СДО	спектры диффузного отражения
РФА	рентгенофазовый анализ
ИК	инфракрасная спектроскопия
λ	молярная электропроводность
$\mu_{\text{эф}}$	эффективный магнитный момент
МБ	магнетон Бора
ДМСО	диметилсульфоксид
ДМФА	диметилформамид
ВС	водородные связи
КБСД	Кембриджский банк структурных данных
ТБП	тригональная бипирамида

1. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ С ГИДРОКСИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

1.1. Особенности строения гидроксикарбоновых кислот

Гидроксикарбоновые кислоты - представители бифункциональных соединений, в состав молекул которых входят гидроксильные и карбоксильные группы, известны уже давно, так как многие из них имеют природное происхождение. Области применения гидроксикарбоновых кислот весьма разнообразны: фармацевтическая, пищевая, текстильная промышленность, медицина, косметология [1, 2].

К наиболее изученным, широко используемым на практике относятся лимонная, винная и ксиларовая кислоты. Присутствие в молекулах наряду с карбоксильными ОН-групп усиливает их кислотные свойства по сравнению с аналогичными карбоновыми кислотами (табл. 1.1) [1].

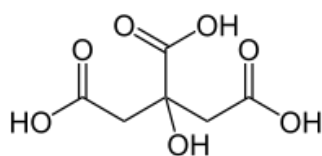
Таблица 1.1

Константы диссоциации гидроксикарбоновых кислот в воде

Структурная формула	Название кислоты	pK ₁	pK ₂	pK ₃
HOOC-CH ₂ -C(OH)(COOH)-CH ₂ -COOH	лимонная	3.08	4.77	5.40
HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH	винная	2.99	4.40	-
HOOC-CH(OH)-CH(OH)-CH(OH)-COOH	ксиларовая	3.16	-	-

Строение указанных гидроксикарбоновых кислот было установлено еще в середине XX века, с появлением и развитием РСА их структуры уточнялись несколько раз. В Кембриджской базе структурных данных КБСД (версия 5.34 февраль 2013 г. [2]) содержатся кристаллографические данные 4 уточненных структур лимонной, 10 винной и 1 ксиларовой кислоты [3-12].

Лимонная кислота (H₄Citr) – моногидрокситрикарбоновая кислота:



Эта кислота относится к биохимическим молекулам, является непосредственным участником цикла трикарбоновых кислот (цикла Кребса) - процесса, который состоит из последовательных реакций с участием специфических ферментов, обеспечивающих в живом организме окисление промежуточных продуктов расщепления питательных веществ [13].

Структура лимонной кислоты впервые определена методом РСА в 1969 году [3]. В 2011 году [4] структуры H_4Citr и ее моногидрата уточнены с помощью метода терагерцовой спектроскопии (электромагнитный спектр между инфракрасным и радиодиапазоном) (рис. 1.1)

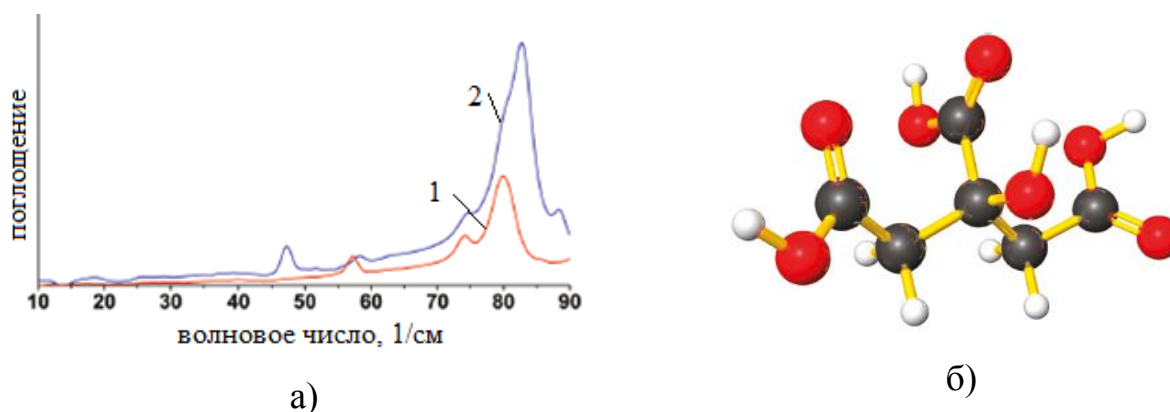
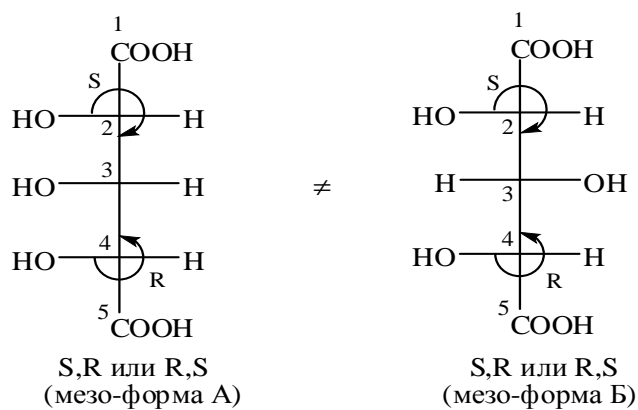


Рис. 1.1. а) - Терагерцовый спектр лимонной кислоты (1) и ее моногидрата (2); б) – рассчитанная структура H_4Citr [4]

Особенность строения молекулы винной кислоты (H_4Tart) заключается в способности образования ахиральных оптических изомеров - мезо-форм, которые не проявляют оптической активности. У винной кислоты существует три стереоизомера, отличающихся пространственным строением: RR (D-винная), SS (L-винная), SR или RS (D,L- или мезо-винная кислота) (рис. 1.2).

L-винная кислота является зеркальным отображением D-винной, они практически не отличаются по физическим и химическим свойствам.



Мезо-формы А и Б являются диастереомерами и имеют не только различные физические константы, но и химические свойства. Атом углерода C^3 в энантиомерах R,R и S,S ахирален, а в мезо-формах S,R (R,S) вносит элемент хиральности, но не является полноценным асимметрическим центром, так как не приводит к появлению оптической активности в мезо-формах А и Б. Такие атомы получили название „псевдоасимметрических центров”.

1.2. Комплексные гидроксикарбоксилаты металлов

Исследование условий образования и свойств соединений ионов металлов с гидроксикарбоновыми кислотами начато еще в конце XIX века. Этапной следует считать работу И.В. Пятницкого [14], в которой рассматривалась проблема участия различных групп гидроксикислот в координации с ионами металлов в зависимости от кислотности среды. При этом отмечалось, что координация гидроксикарбоновых кислот как в кислой среде, так и в щелочной осуществляется лишь за счет карбоксильных групп. В других работах принималась точка зрения, согласно которой в кислой среде координация осуществляется за счет карбоксильных групп, а гидроксильные группы координируются лишь в щелочной среде. Казанской школой радиоспектроскопии были проведены масштабные исследования реакций комплексообразования ионов 3d- и 4f-элементов с α -гидроксикислотами и доказано участие в координации ОН-группы в кислых и сильнокислых средах [15-17].

С некоторым приближением установлен ряд эффективности комплексообразования кислот различного строения, основности и дентатности в отношении ионов металлов (для первой степени комплексообразования, т.е. для монолигандных комплексов): этилендиаминтетрауксусная > нитрилтриуксусная > лимонная > яблочная > винная > щавелевая > малоновая > янтарная > фумаровая > жирные кислоты алифатического ряда \approx гликолевая \approx молочная [18].

Из приведенного ряда следует, что гидроксикарбоновые кислоты можно отнести к соединениям с высокой комплексообразующей способностью, особенно в полностью депротонированных формах.

Специфика гидроксикарбоновых кислот проявляется не только в значительном разнообразии моноядерных и полиядерных структур различных типов металлокомплексов, выделенных в твердом виде, но и в существовании их в водных растворах в широком диапазоне pH [15]. Предполагается, что лиганд в полиядерных молекулярных структурах играет роль мостика, который может быть образован как отдельными (группами) с неподеленными электронными парами, так и полидентатным лигандом в целом. В последнем случае в реализации комплекса той или иной структуры решающую роль играет строение лиганда и взаимное расположение донорных групп в нем. Для водных растворов вследствие конкуренции протонов и ионов металла, определяющими поведением лиганда в реакциях полиядерного комплексообразования, являются его кислотно-основные свойства [15].

К настоящему времени хорошо изучены комплексы лимонной кислоты с d-металлами. Структурно охарактеризованы комплексы $\text{Na}_2[\text{MO}_2(\text{H}_2\text{Citr})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) [19], в которых цитрат-ион выступает как бидентатный лиганд, что встречается довольно редко. Чаще координация лимонной кислоты происходит через депротонированную гидроксо-, α -карбоксилатную и одну β -карбоксилатную группы: $\text{Na}_6[\text{M}_2\text{O}_5(\text{HCitr})_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) [19], $[\text{Cd}_3(\text{HCitr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Zn}_3(\text{HCitr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, $[\text{Cu}_2(\text{Citr})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [20, 21]; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{Citr})(\text{H}_2\text{O})]_n$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]_n[\text{Co}_2(\text{HCitr})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot 6n\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_n$

$[\text{Co}(\text{HCitr})(\text{H}_2\text{O})]_{2n} \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ [22]. С ионами s- и p-металлов в зависимости от pH образуются соединения разного состава: MCitr^{3-} , $\text{M}_2\text{Citr}^{2-}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}$) [23], $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HCitr})]$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HCitr})]$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Citr}]^-$ [24], $[\text{Ga}(\text{H}_3\text{Citr})]^{2+}$, $[\text{GaH}_2\text{Citr}]^+$, $[\text{GaHCitr}]$ [24].

О комплексообразовании винной кислоты с ионами s-, p- и d-металлов в литературе представлен довольно обширный материал [25-38]. Кроме мономерных комплексов различного состава $[\text{NiTart}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ [26], $\text{K}[\text{Al}(\text{Tart})]$ (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) [26], $[\text{GaH}_2\text{Tart}]^+$, $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{Tart})_2]^-$, $[\text{Ga}(\text{H}_3\text{Tart})_2]^+$ (pH=1,5-2,5) [25], $\text{Na}_5[\text{((}\pm\text{)Tart)}_2\text{B}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [28], винная кислота образует большое число координационных ди-, тетра- и полимеров. Данный лиганд может присоединять, по крайней мере, два иона металла без возникновения пространственных препятствий. Образование таких комплексов облегчается тем, что хелатные группировки расположены на различных концах молекулы. Так, тартрат проявляет себя как дитопный лиганд и выполняет мостиковую функцию в ди- ($\text{K}_4[\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{O}_2)_4(\text{Tart})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [29], $[\text{Fe}_2(\text{D-Tart})(\text{L-Tart})]^{2-}$ [30], $[\text{Ni}_2((\text{R,R-Tart})_2(\text{H}_2\text{O})_2)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [31]), тетрамерных ($[\text{Fe}_4(\text{D-Tart})_2(\text{L-Tart})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4-}$ и $[\text{Fe}_4(\text{D-Tart})_4(\text{H}_2\text{O})_8]^{4-}$ [32]) молекулах. Предполагаемые структуры тартратных комплексов представлены на рис. 1.4 [29].

Биядерный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{Tart})(\text{Phen})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Phen - фенантролин) охарактеризован [33] как проявляющий антибактериальную активность, а комплекс $\{[\text{Cu}_2(\text{Tart})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ относится к хиральным координационным полимерам, интерес к которым особенно возрос в последние годы благодаря потенциальной возможности использования в асимметричном катализе, а также в качестве нелинейных оптических материалов [32, 34]. Отмечена также склонность винной кислоты к образованию гетеровалентных комплексов в системах Fe(II)-Fe(III) и V(III)-V(IV) [36].

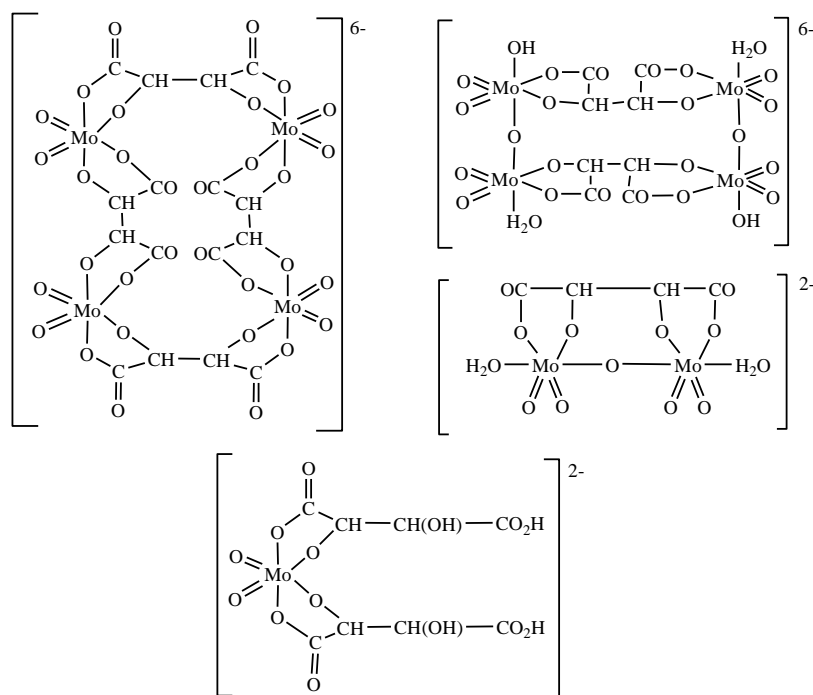


Рис. 1.4. Возможные структуры комплексов Mo(VI) с винной кислотой

По сравнению с лимонной и винной кислотами, информация по координационным соединениям с ксиларовой кислотой ограничена публикациями 60-70-х годов прошлого века [37-40]. Так, в результате комплексообразования иона молибдена (VI) с H_5Xylar получены комплексы с мольным соотношением $M : \text{лиганд} = 2:1$, величины их констант нестойкости ($\approx 10^{-8}$) значительно меньше, чем для комплексов с яблочной ($1,2 \cdot 10^{-2}$) и винной ($2,8 \cdot 10^{-3}$) кислотами [37]. Ионы Cr^{3+} и лантанидов Ln^{3+} с H_5Xylar (pH=4-5) образуют комплексы эквимольного состава [38]. Установлено, что в биядерных Cu(II)-Cr(III) и Zn(II)-Cu(II) комплексах с ксиларовой кислотой реализуется мольное соотношение $M1 : M2 : H_5Xylar = 1:1:2$, в твердом виде выделено соединение $Na_3[CuCr(Xylar)(HXylar)] \cdot 5H_2O$ [39, 40].

1.3. Закономерности комплексообразования диоксида германия с гидроксикарбоновыми кислотами в воде

Пик востребованности германия как важнейшего материала для промышленности полупроводниковых приборов, оптического стекла и т.д. приходится на 60-70-е годы прошлого столетия. Первостепенным становятся

практические задачи, связанные с технологией выделения редкого элемента германия из различных объектов, а также создания и развития чувствительных методов анализа. В связи с этим появляются первые публикации, посвященные исследованию комплексообразования гидроксикарбоновых кислот с германием(IV), появились в 30-годах прошлого столетия. В них вполне достоверно с использованием различных методов: кондуктометрии, потенциометрии, растворимости, оптической активности, вязкости и др. было доказано существование в растворе в широком диапазоне pH комплексов с винной и лимонной кислотами [41, 42].

Установлено, что комплексообразование с GeO_2 приводит к значительному понижению pH раствора, что свидетельствует об образовании кислот, более сильных, чем исходные метагерманиевая и соответствующая гидроксикислота [42]. Однако данные о составе комплексов, существующих в растворе, полученные разными авторами во многих случаях были противоречивы.

К началу 70-х годов отсутствовала информация об областях существования в растворе отдельных комплексов германия с гидроксикарбоновыми кислотами в зависимости от pH и концентрации реагентов. Неясно было, какая форма германия является реагирующей, и какие функциональные группы (ОН или COOH) лигандов участвуют в комплексообразовании, и сопровождается ли это отщеплением протонов.

Этот пробел в области химии комплексообразования германия с гидроксикарбоновыми кислотами в значительной мере был восполнен исследованиями [43-50], проведенными на химическом факультете ОГУ имени И.И. Мечникова под руководством зав. кафедрой неорганической химии Е.М. Белоусовой.

Применение надежной индикаторной системы с салицилфлуороном (Sf) в роли конкурирующего лиганда позволило спектрофотометрически установить, что комплексообразование в большинстве случаев протекает ступенчато, в зависимости от общей концентрации гидроксикарбоновой кислоты (табл. 1.2).

Были получены кривые титрования и определены константы кислотной диссоциации указанных комплексов (табл. 1.3) [43], рассчитаны константы их образования.

Таблица 1.2

Состав комплексов германия в зависимости от общей концентрации гидроксикарбоновой кислоты

Исходная гидроксикарбоновая кислота	Область концентрации гидроксикарбоновой кислоты, в которой существует комплекс данного состава, моль/л	Состав комплекса Ge : лиганд
Лимонная	$1 \cdot 10^{-5} — 5 \cdot 10^{-2}$	1:1
	$6 \cdot 10^{-2} — 1 \cdot 10^{-1}$	1:2
Винная	$1 \cdot 10^{-5} — 7 \cdot 10^{-2}$	1:1
Ксиларовая	$1 \cdot 10^{-5} — 4 \cdot 10^{-1}$	1:2
	$5 \cdot 10^{-1} — 9 \cdot 10^{-1}$	1:3

Таблица 1.3

Константы кислотной диссоциации комплексов германия (IV) с гидроксикарбоновыми кислотами

Комплекс	Константы кислотной диссоциации комплекса [43]	
	$K_1 \cdot 10^3$	$K_2 \cdot 10^5$
Лимонногерманиевый	24.0	19.0
Винногерманиевый	44.0	–
Ксиларовогерманиевый	8.65	9.49

Значения констант образования комплексов в условиях: $C_{\text{общ. Ge}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{sf}} = 2 \cdot 10^{-5}$, $\mu = 0,1$, $t = 25 \pm 0,5^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 1-2$ составили: винногерманиевый – $(1,35 \pm 0,14) \cdot 10^4$, лимонногерманиевый – $(1,09 \pm 0,02) \cdot 10^2$, ксиларовогерманиевый – $6,05 \pm 0,59$ [43]. Тот же порядок констант образования был получен экстракционным методом распределения с введением вторичного лиганда (оксихинолина).

На основании полученных о комплексообразовании германия с рассматриваемыми гидроксикарбоновыми кислотами был сделан вывод, что определяющее влияние на величины констант кислотной ионизации комплексов

оказывает влияние сила исходной кислоты. Ее строение (длина углеводородного радикала, основность, количество ОН-групп) на состав и свойства образующихся комплексов не оказывают. Влияние перечисленных факторов сказывается постольку, поскольку они воздействуют на степень ионизации той карбоксильной группы, которая участвует в координации к германию.

Впервые был доказан факт ступенчатого комплексообразования германия(IV) с винной, лимонной и ксиларовой кислотами и отсутствие тенденции к какому-либо определенному преимущественному составу комплексов. Показано, что состав соответствующих комплексов германия в большинстве случаев зависит от конкретных условий их образования, в частности, от соотношения концентраций реагирующих веществ.

Установлено, что винно- и лимонногерманиевые кислоты, существующие в растворе можно использовать для экстракционного выделения германия(IV). Его полнота зависит от концентрации исходной кислоты. При количестве, меньшем стехиометрически необходимого для связывания германия в соответствующий комплекс, процент извлечения последнего мал. Это связано с тем, что присутствующий в растворе незакомплексованный германий не экстрагируется посредством органических оснований из слабокислых сред.

Максимальное извлечение германия наблюдается при концентрациях гидроксикарбоновых кислот, превышающих стехиометрический минимум. Вероятно, этот избыток необходим для подавления диссоциации комплексов. Следует особо отметить, что избыточное количество кислоты не оказывает конкурирующего действия на экстракцию комплексов.

Полнота выделения германия в органическую фазу зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются прочность образующихся «тройных» комплексов, а также растворимость их в органическую фазу. Прочность экстрагируемых комплексов при прочих равных условиях определяется природой амина.

Еще более успешным оказался флотоэкстракционный метод извлечения германия в виде винногерманиевого комплекса (полнота 80-100%). В итоге был

сделан вывод, что комплексы германия с винной и лимонной кислотой могут быть рекомендованы для выделения германия из разбавленных слабокислых растворов методами экстракции, флотоэкстракции и ионной флотации.

Несмотря на разнообразие форм комплексов, находящихся в растворе, в момент кристаллизации в твердую фазу может переходить только одна из них, претерпевая при этом искажения своей геометрии в соответствии с требованиями оптимальной упаковки в кристаллической решетке. Поэтому не менее важной остается задача разработки методик синтеза координационных соединений в твердом виде и определение их свойств, структуры, а также возможных областей практического использования. Применительно к германию это особенно актуально, если учесть, что многие из его координационных соединений с биолигандами характеризуются широким спектром фармакологического действия [51].

Следует отметить, что выделение комплексных цитрато-, тартрато- и ксиларатогерманатных(IV) кислот, существующих в водном растворе и описанных в [43-50] долгие годы представляло проблему в связи с высокой растворимостью последних. В первую очередь это требовало подбора условий, разработки методик синтеза и подходов выделению в твердом виде координационных соединений германия(IV) с лимонной, винной и ксиларовой кислотами, выявления особенностей их формирования в зависимости от лиганда, способа получения, растворителя, изучения физико-химических и полезных для практики свойств.

Решение вышеуказанной проблемы было предложено в последние десятилетия в результате систематических исследований, проведенных в основном сотрудниками кафедры общей химии и полимеров Одесского национального университета имени И.И. Мечникова, в том числе и авторами настоящей монографии [52-54]. Более подробно приемы и методы выделения комплексных гидроксикарбоксилатов германия(IV) рассмотрены в следующих разделах.

2. ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ БИС(ЦИТРАТО)ГЕРМАНАТЫ(IV)

2.1. Связывание органических молекул бис(цитрато)-германатными анионами

С целью формирования кристаллической структуры комплексов германия с лимонной кислотой были использованы органические азот- и кислородсодержащие молекулы (экзо-лиганды), способные связываться с германийсодержащей кислотой в протонированной форме с образованием так называемых ониевых соединений. Этот прием был впервые использован авторами для выделения хорошо растворимых соединений германия кислотного характера, например, комплексов с 1-гидроксэтилидендифосфоновой кислотой [55].

В соответствии с разработанными методиками синтеза [56-60] из систем $\text{GeO}_2 - \text{H}_4\text{Citr} - \text{экзо-лиганд (L)} - \text{H}_2\text{O}$ в твердом виде выделены комплексные соединения германия(IV) **1-8** (L = никотиновая кислота Nic (**1**), амид никотиновой кислоты Nad (**2**), гидразид изоникотиновой кислоты Ind (**3**), цитозин Ctz (**4**), дифенилгуанидин Dphg (**5**), имидазол Im (**6**), пирацетам Pam (**7**), диантипирилметан Dam (**8**)).

По результатам элементного анализа установлено, что во всех комплексах реализуется молярное соотношение $\text{Ge} : \text{цитрат} : \text{L} = 1:2:2$. Индивидуальность и чистота **1-8** подтверждены их рентгенофазовым анализом: комплекс **7** - рентгеноаморфный, остальные – кристаллические с индивидуальным набором межплоскостных расстояний, без примеси исходных веществ (для примера в табл. 2.1 приведены межплоскостные расстояния и интенсивности, определенные для комплексов **2, 3 и 8**).

Термогравиметрически определен гидратный состав полученных соединений (табл. 2.2): комплексы **1, 2, 4-6, 8** - кристаллогидраты, а **3 и 7** - безводные соединения. Большой температурный интервал процесса их дегидратации объясняется, видимо, особым способом упаковки молекул воды с

образованием сильных межмолекулярных водородных связей, характерных для различных комплексов металлов с многоосновными органическими кислотами [61, 62].

Таблица 2.1

Межплоскостные расстояния и интенсивности комплексов 2, 3, 8

Комплекс 2		Комплекс 3		Комплекс 8	
d, А	I/I ₀ , %	d, А	I/I ₀ , %	d, А	I/I ₀ , %
10.700	98	14.60	79	14.100	28
10.020	54	7.20	65	12.200	13
8.450	21	6.30	100	7.230	61
7.350	15	5.52	26	6.680	18
6.940	41	5.20	41	5.880	32
6.490	88	4.590	37	5.730	38
5.320	100	4.426	69	4.910	100
5.080	45	3.777	26	4.610	52
4.910	44	3.667	38	4.370	15
4.610	10	3.464	30	4.140	31
4.090	21	3.340	13	4.028	14
3.630	40	3.125	58	3.339	17
3.280	14	2.970	10	3.759	11
3.190	20	2.909	21	3.546	13
3.06	26	2.768	15	3.366	10
2.79	19	2.599	11	3.177	15
2.74	32	2.314	21	3.070	14
2.66	13	2.135	14	3.009	12
2.37	11	2.397	10	2.883	15
2.27	12	2.280	9	2.501	30
2.23	15	1.853	13	2.060	10

Дальнейшее термическое разложение **1-8** происходит ступенчато и сопровождается рядом эндо- и экзо-эффектов. Результаты расчета убыли массы по кривой ТГ и анализ продуктов закалки при температуре максимума эндо-эффекта при $\sim 238-300^\circ\text{C}$ показали, что на этой стадии происходит удаление внешнесферных лигандов, а для ряда комплексов - одновременное декарбоксилирование.

Таблица 2.2

Результаты исследования термической устойчивости комплексов 1-8

№	Характер и температурные интервалы протекающих процессов									
	- n H ₂ O			- (x L + m CO ₂)			Термодеструкция		GeO ₂ (остаток)	
	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	Δm P*, %	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	Δm P, %	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	m ТГ, %	m P, %
1	100-142 130↓	7.25 n=3	7.18	230-278 238↓	48.20 x=2 m=2	48.30	290-439 410↑ 480-740 700↑	3.25 27.15	14.15	13.90
2	80-130 97↓	9.80 n=4	9.84	230-277 245↓	68.31 x=2 m=6	72.54	296-463 430↑ 490-730 600↑	1.56 2.28	13.92	14.02
3	—	n=0	—	223-310 240↓	34.92 x=2 m=0	34.05	315-470 455↑ 480-720 580↑	24.93 25.09	15.06	14.70
4	80-127 112↓	5.25 n=2	5.15	230-265 253↓	41.75 x=2 m=2	43.68	425-580 500↑ 580-820 710↑	7.07 30.40	15.53	14.62
5	90-130 118↓	2.01 n=1	2.02	217-272 258↓	47.76 x=2 m=0	47.06	290-339 318↑ 377-450 415↑ 450-810 500↑	1.20 20.81 16.02	12.20	11.73
6	80-130 115↓	5.50 n=2	5.52	230-260 250↓	21.50 x=2 m=0	21.50	420-580 500↑ 580-880 700↑	21.25 35.75	16.00	16.03
7	—	n=0	—	250-340 300↓	51.67 x=2 m=2	50.57	480-680 590↑	33.47	14.86	14.27
8	85-150 100↓	5.37 n=4	5.51	210-320 270↓	30.47 x=1 m=0	29.83	350-500 390↑ 510-900 710↑	29.39 25.85	8.92	8.09

*P – рассчитанное значение

Такое избирательное декарбоксилирование (табл. 2.2) объясняется влиянием внешнесферного лиганда, прочностью его контактов с комплексным анионом, наличием и спецификой системы водородных связей в кристаллической структуре всего комплекса. При более высоких температурах продолжается термодеструкция комплексов, конечным продуктом термолиза при 1000°C является диоксид германия.

Окончательный вывод о строении изученных комплексов был сделан на основании расшифровки структур комплексов $(\text{HNic})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**) и $(\text{HDphg})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**).

Структурные единицы кристалла **1** – комплексные анионы $[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]^{2-}$, катионы никотиновой кислоты HNic^+ и кристаллизационные молекулы воды. В мономерном комплексном анионе (рис. 2.1) атом Ge координирован по вершинам несколько искаженного октаэдра (транс-граневый изомер) тремя парами атомов кислорода трех сортов от двух тридентатно-хелатных лигандов HCitr^{3-} : гидроксильными (O(3), O(10)), α -карбоксилатными (O(1), O(8)) и β -карбоксилатными (O(4), O(11)) (далее α и β). Вторая - протонированная β -ветвь CCO_2H каждого из двух HCitr^{3-} в координации с атомом Ge не участвуют.

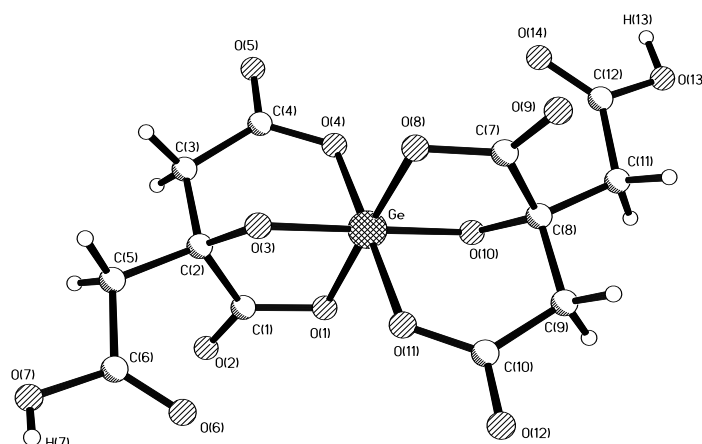


Рис. 2.1. Строение комплексного аниона $[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]^{2-}$ в структуре **1**

При координации замыкаются по два шести- и пятичленных хелатных цикла GeO_2C_3 и GeO_2C_2 . Оба шестичленных металлоцикла имеют

конформацию софы: атомы O(3) и O(10) отклоняются от «своих» пятиатомных плоскостей атомов Ge, O(4), C(2), C(3), C(4) (плоскость 1; $\Delta = \pm 0.0021-0.074$, $\Delta_{cp} = 0.056$ Å) и Ge, O(11), C(8), C(9), C(10) (2; $\Delta = \pm 0.004-0.105$, $\Delta_{cp} = 0.072$ Å) соответственно на 0.845 и 0.834 Å). Оба пятичленных хелатных цикла имеют конформацию конверта с отгибом «клапанов» - атомов O(3) и O(10) от плоскостей атомов Ge, O(1), C(1), C(2) (3; $\Delta = \pm 0.001-0.003$, $\Delta_{cp} = 0.056$ Å) и Ge, O(8), C(7), C(8) (4; $\Delta = \pm 0.014-0.033$, $\Delta_{cp} = 0.023$ Å) соответственно на 0.511 и 0.533 Å. Двугранные углы между плоскостями металлоциклов: 1/2=1.4°, 1/3=93.5°, 1/4=98.8°, 2/3=94.5°, 2/4=99.7°, 3/4=6.3°.

Сходный с установленным в структуре **1** тридентатно-хелатный способ координации лиганда HCitr³⁻ имеет место и в комплексах, выделенных из органических растворителей [Ge(HCitr)Cl(Bipy)]·3.25CH₃CN (рис. 2.2) [63] и {HN(*tret*-Bu)₃}[Ge(HCitr)₂] (рис. 2.3) [64].

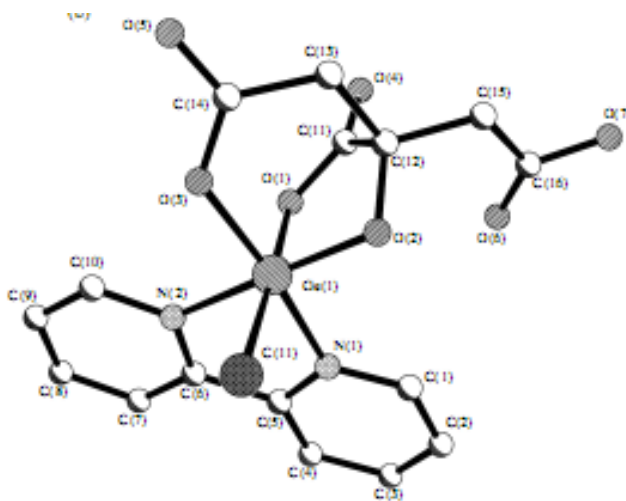


Рис. 2.2. Структура комплекса [Ge(HCitr)Cl(Bipy)]·3.25 CH₃CN [63]

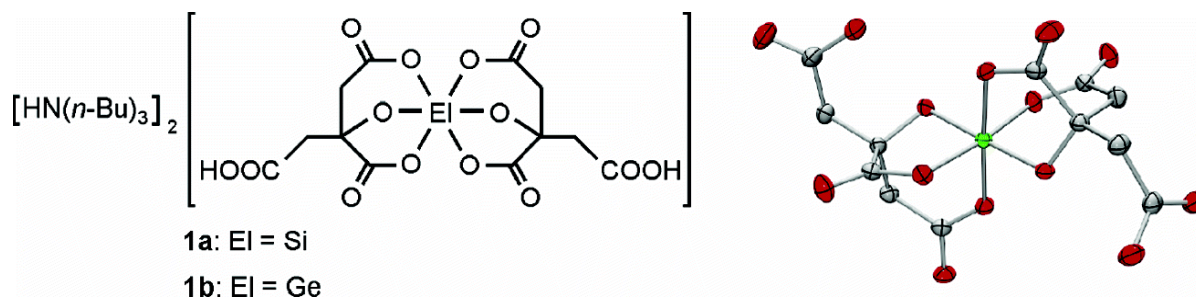


Рис. 2.3. Структура комплекса {HN(*tret*-Bu)₃}[Ge(HCitr)₂] [64]

Геометрические параметры двух независимых катионов HNic^+ в структуре **1** обычные (рис. 2.4). Структурные единицы в кристалле объединены разветвленной сетью водородных связей с участием всех 12 «активных» атомов водорода молекул воды, COOH -групп лигандов HCitr^{3-} комплексных анионов, OH - и NH -групп катионов HNic^+ (прилож. В, табл. В.4). Каждая из трех кристаллизационных молекул H_2O участвует в двух донорных и одной акцепторной водородной связи (рис. 2.5).

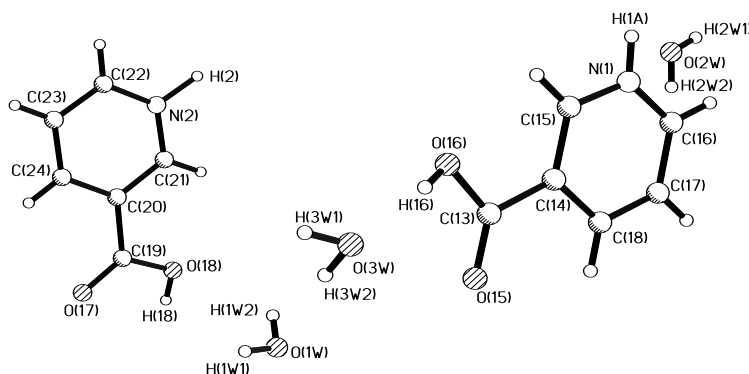


Рис. 2.4. Фрагмент структуры 1: два кристаллографически независимые катиона HNic^+ и три молекулы воды

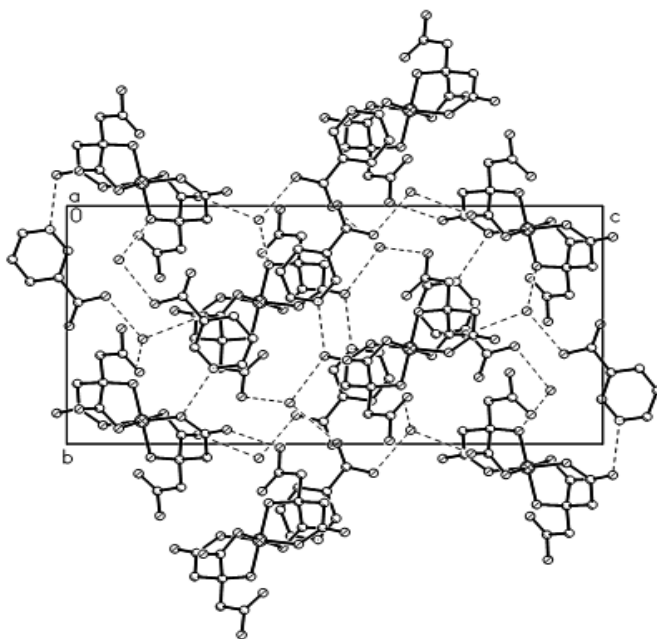


Рис. 2.5. Упаковка структурных элементов в кристалле 1

Известно, что природа внешнесферного лиганда и система водородных связей может влиять на строение координационного полиэдра центрального атома и комплекса в целом. При расшифровке структуры комплекса $(\text{HDphg})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**) особое внимание уделялось тому, имеет ли место такая закономерность в ряду бис(цитрато)германатов. Структурные единицы кристалла **5** – комплексные анионы $[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]^{2-}$ (рис. 2.6 а), катионы HDphg^+ (рис. 2.6 б) и кристаллизационные молекулы воды.

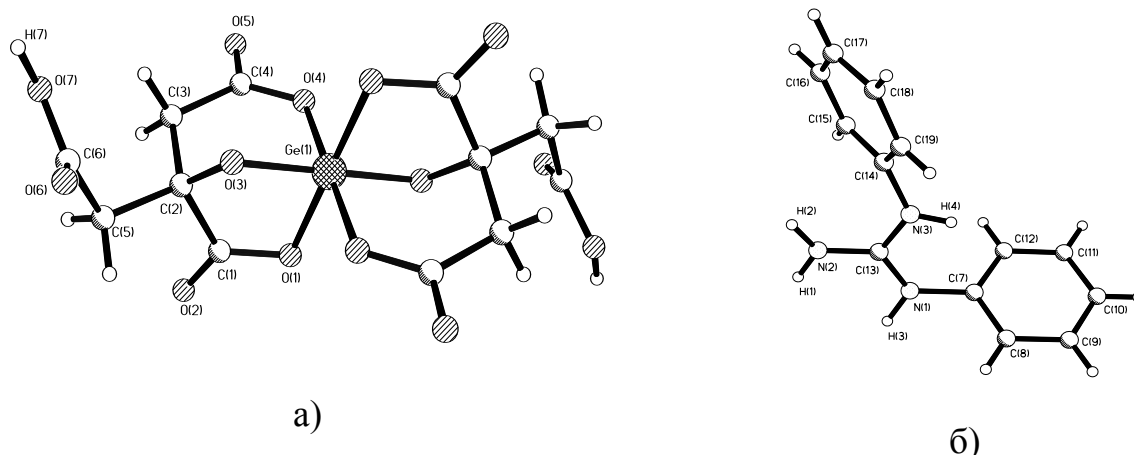


Рис. 2.6. Строение комплексного аниона $[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]^{2-}$ (а) и катиона HDphg^+ (б) в структуре **5**

Строение комплексных анионов в данной структуре и в **1** практически одинаковое с той разницей, что атом германия в **5** находится в центре инверсии, а в **1** – в общей позиции. В centrosymmetric мономерном комплексе $[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]^{2-}$ структуры **5** атом Ge координирован по вершинам искаженного октаэдра (граневый изомер) шестью атомами кислорода двух тридентатно-хелатных лигандов HCitr^{3-} (по одному гидроксильному (O(3)), α - и β -карбоксилатному (соответственно O(1) и O(4)). Вторая – протонированная - β -ветвь SSO_2H каждого лиганда HCitr^{3-} в координации с атомом Ge не участвует.

При координации с германием лиганда HCitr^{3-} в структурах всех бис(цитрато)германатных анионов замыкаются сопряженные пяти- и шестичленные металлоциклы. Первый из них $\text{Ge}(1)\text{-O}(1)\text{-C}(1)\text{-C}(2)\text{-O}(3)$ имеет

конформацию конверта: «клапан» - атом O(3) в **5** (и аналогичные атомы O в **1**) отклоняется от плоскости атомов Ge(1)O(1)C(1)C(2) на 0.542 (**5**) и 0.522 (**1**) Å.

Конформация шестичленных хелатных циклов в трех структурах также аналогична: софа с отклонением атома O(3) в **5** (и аналогичных атомов кислорода в **1**) от плоскости Ge(1)O(4)C(2)C(3)C(4) на 0.791 Å (**5**) и в среднем на 0.840 Å (**1**). Двугранный угол между плоскостями металлоциклов: 98.4° в **5** и, в среднем, 96.6° в **1**.

Связи C-O в лигандах HCitr³⁻ структур **1** и **5** в зависимости от структурной функции атома кислорода, четко разделяются на пять групп: две короткие концевые C(6)-O(6) в свободной ветви CCOOH и C(1)-C(2), C(4)-O(5) в координированных карбоксилатных ветвях: 1.202(3) и средн. 1.234(3) Å соответственно); две промежуточные по длине (C(1)-O(1), C(4)-O(4)) до координированных карбоксилатных атомов кислорода и концевая (C(6)-O(7)-H(7)) в свободной ветви CCOOH – средн. 1.292(3) Å и 1.321(3) Å соответственно и одна длинная (C(2)-O(3)) 1.424(3) Å до координированного гидроксильного атома кислорода.

Основное различие структур **5** и **1** состоит в расположении фрагмента C(5)C(6)O(6)O(7)H(7) относительно связи C(2)-C(5) в лиганде HCitr³⁻. В **5** торсионный угол C(3)C(2)C(5)C(6) равен -76.7°, в **1** – 173.8° и 173.9° (для двух кристаллографически независимых лигандов). Таким образом фрагмент C(5)C(6)O(6)O(7)H(7) в **5** находится к связи C(2)-C(3) в гош-, а в **1** – в транс-положении.

В протонированном катионе HDphg⁺ двугранный угол между плоскостями фенильных колец составляет угол 92.5°. Все атомы азота имеют примерно плоскую геометрию: отклонения атомов N(1), N(2), N(3) от плоскости трех связанных с ними атомов равны соответственно 0.051, 0.039 и 0.042 Å. По одной связи N-C при каждом из трех sp²-гибридизованных атомах азота (N(1)-C(13), N(2)-C(13), N(3)-C(13)) имеют повышенную кратность (средн. N(3)-C(13) 1.331(3) ± 0.006 Å) и существенно короче связей N(1)-C(7) 1.427(3) и N(3)-C(14) 1.428(3) Å.

В структуре $(\text{HDpHg})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**) трансляционно-связанные комплексные анионы $[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]^{2-}$ объединены сильными водородными связями в цепочки вдоль самой короткой оси *b* (рис. 2.7). Под и над цепочками располагаются катионы DpHg^+ , объединяющие цепочки в слои, параллельные плоскости *bc*. Слои объединены ван-дер-ваальсовыми контактами.

Необходимо отметить еще одно различие структур **1** и **5**. В структуре **5** кристаллизационные молекулы воды, имеющие примерно половинную заселенность (0.54(1)), расположены в кристалле достаточно свободно и не задействованы в Н-связях. Кратчайшие межмолекулярные контакты с участием молекулы воды: $\text{O}(1\text{W}) \dots \text{O}(2)$ (Citr) 3.049, $\text{O}(1\text{W}) \dots \text{O}(6)$ (Citr) 3.260 Å. Наоборот, в структуре **1** каждая из трех независимых молекул воды образует по три межмолекулярных контакта.

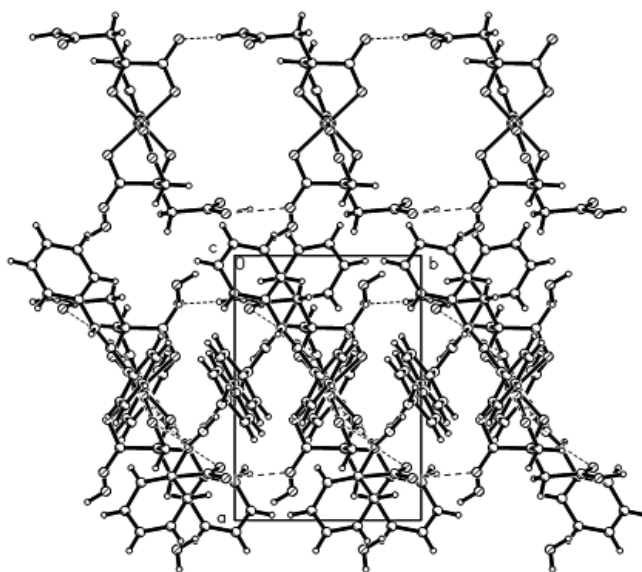


Рис. 2.7. Упаковка структурных единиц в кристалле 5

Более сильное связывание координированного лиганда с DpHg по сравнению с Ni ослабляет влияние молекул кристаллизационной воды. Уменьшается их число, и в структуре **5** в отличие от **1** они не участвуют в образовании межмолекулярных водородных связей. При этом существенно меняется кристаллическая структура всего комплекса. Последнее является очень важным для разработки концепции целенаправленного синтеза супрамолекулярных ансамблей с заданным строением и функциональностью.

Таким образом, при замене внешнесферного органического катиона сохраняется координационный узел Ge (IV) и характер связей в бис(цитрато)германатном анионе, а все структурно охарактеризованные комплексы представляют собой однотипные органические соединения.

Впервые синтезированные комплексы германия с лимонной кислотой оказались достаточно сложными объектами для того, чтобы на основании только данных ИК-спектроскопического исследования точно определить строение, природу связи и способ координации лигандов в них. Причина в том, что лимонная кислота относится потенциально к тетрадентатным лигандам и может координироваться по-разному, так как даже для одноосновных карбоксилатов обнаружено 19 способов координации к металлам [65]. Поэтому полученные данные о строении бис(цитрато)германатов **1** и **5** были использованы при интерпретации ИК-спектров, что облегчило задачу их анализа. Отнесение основных полос поглощения (табл. 2.3) было проведено также с использованием данных, полученных для комплексов германия [51, 63, 64].

Так, в ИК-спектрах бис(цитрато)германатов **1-8** присутствуют полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$, двух пар $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ в более и менее высокочастотной области, указывающие на наличие в молекулах комплексов неравноценных карбоксильных групп: вакантных и связанных с германием. При этом полученные значения $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ (табл. 2.3) соответствуют монодентатной координации этих групп, участвующих в образовании связей Ge-O с различной степенью ковалентности [65]. Происходит депротонирование гидроксогруппы лимонной кислоты (отсутствие $\nu(\text{OH})$ в ИК-спектрах **1-8** в области $\sim 3600 \text{ см}^{-1}$).

Характерно, что в области колебаний $\nu(\text{Ge}-\text{O})$ были зафиксированы вместо одной три полосы близкие по значениям частот, что согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа о наличии в комплексах **1** и **5** связей Ge-O различной длины.

Данные ИК-спектроскопического исследования комплексов 1-8

№	Формула комплекса	$\nu, \text{см}^{-1}$					$\Delta\nu^*, \text{см}^{-1}$
		$\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{Ge}-\text{O})$	
1	$(\text{HNic})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3346- 2900	1722	1692 1632	1391 1356	677 625 558	301 276
2	$(\text{HNad})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3452- 3097	1724	1688 1621	1391 1365	665 643 624	297 256
3	$(\text{HInd})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]$	–	1700	1682 1626	1395 1354	659 632 580	287 272
4	$(\text{HCtz})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3420- 3080	1712	1660 1610	1390 1338	684 632 581	270 272
5	$(\text{HDphg})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	3405- 2988	1732	1673 1598	1400 1364	662 643 560	273 234
6	$(\text{HIm})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3450- 3097	1728	1690 1632	1390 1364	665 642 580	300 268
7	$(\text{HPam})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]$	–	1747	1663 1614	1392 1354	660 624 568	271 260
8	$(\text{HDam})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3100- 2700	1709	1672 1603	1387 1350	609 600 581	285 253

* $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$

Заряд бис(цитрато)германатного комплексного аниона в **1-3** и **6** компенсируется за счет протонирования гетероциклического азота водородом координационно связанной с германием карбоксильной группы и образования пиридиновых катионов независимо от наличия функциональных групп: COOH , $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$, $\text{C}(\text{O})\text{-NH-NH}_2$. Об этом свидетельствует повышение частот колебаний $\nu(\text{C-N})$ гетероциклического кольца ~ на 20-22 см^{-1} (1580, 1570, 1555, 1569 см^{-1} для Nic, Nad, Ind, Im и 1600, 1591, 1577, 1590 см^{-1} для комплексов **1, 2, 3, 6** соответственно) [66].

При этом в ИК-спектрах **2**, **3** по сравнению с Nad и Ind полосы, ответственные за деформационные колебания аминогруппы $\delta(\text{NH}_2) \sim 1640 \text{ см}^{-1}$ сохраняются, что исключает их протонирование.

Так как цитозин в зависимости от pH среды существует в различных формах [67] (рис. 2.8) можно предположить, что в комплексе **4** реализуется форма II, так как он был выделен из раствора с pH ~ 3 .

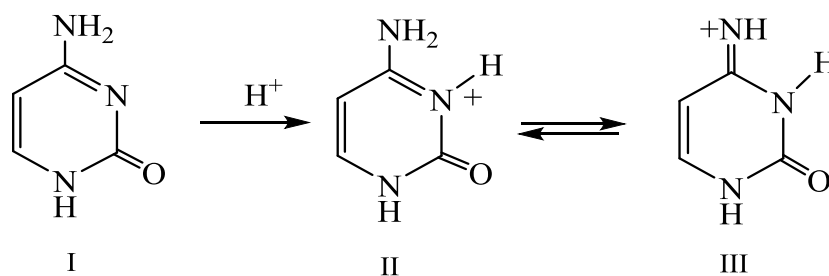
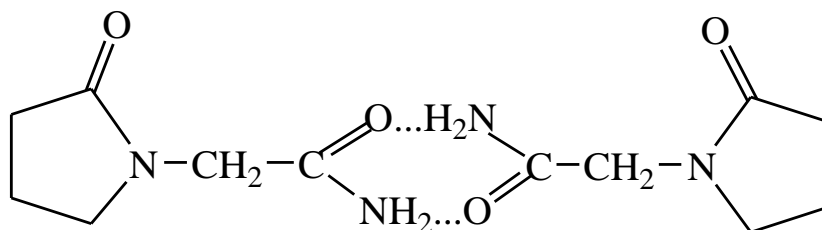


Рис. 2.8. Различные формы существования цитозина в зависимости от pH

Кроме того, в ИК-спектре этого комплекса, по сравнению с исходным цитозином, была обнаружена новая полоса (1618 см^{-1}) связанная с появлением в его молекуле группировки NH^+ , за счет которой компенсируется заряд комплексного аниона.

В ИК-спектре комплекса **5** по сравнению со спектром Dphg присутствует полоса деформационных колебаний $\delta(\text{NH}_2^+) = 1576 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующая о протонировании одной из групп NH экзо-лиганда, что согласуется с данными РСА.

Пирацетам в свободном виде находится в ассоциированном состоянии за счет образования межмолекулярных водородных связей типа $\text{NH}\dots\text{O}$:



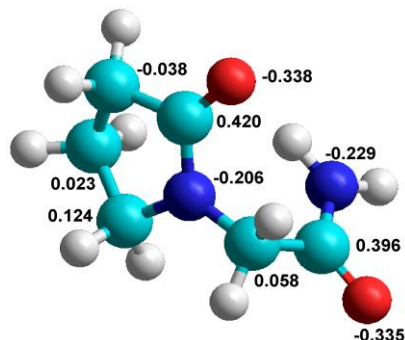
Отнесение характеристических полос в его ИК-спектре было проведено в соответствии с данными [68]: $\nu(\text{NH})$ отвечают 3343 и 3170 см^{-1} (несколько заниженные, вследствие участия NH_2 в водородных связях). Полосы деформационных колебаний NH_2 накладываются на интенсивную полосу „амид 1” карбамидной группы при 1654 см^{-1} , а $\nu(\text{C}=\text{O})$ лактамного кольца наблюдается при $\sim 1695 \text{ см}^{-1}$.

В структурно охарактеризованных комплексах пираретама с d-металлами в зависимости от иона-комплексообразователя зафиксированы различные способы его координации: монодентатная с участием кислорода карбонильной группы пирролидинового цикла, бидентатная с привлечением еще и кислорода ацетамидной группы и даже мостиковая [69, 70]. Следовательно, в молекуле Ram при образовании ониевых соединений протонироваться могут оба указанных атома кислорода, а возможно и NH_2 -группа.

Сравнение ИК-спектров пираретама и комплекса **7** показало, что полосы валентных колебаний NH_2 накладываются на полосы ОН-групп. В этой области наблюдается интенсивная широкая расщепленная полоса с максимумами 3422, 3277, 3214, 3056 см^{-1} , свидетельствующая о наличии в комплексе системы водородных связей с участием этих групп. Основное отличие проявляется в отсутствии в спектре **7** частоты, характеризующей валентные колебания карбонильной группы пирролидинового кольца при 1695 см^{-1} , что с большой долей вероятности можно расценивать как результат протонирования ее кислорода.

Для подтверждения этого был произведен расчет зарядов на каждом из атомов в молекуле пираретама с помощью пробной версии программы Nureg Chem 7 Professional. Установлено, что максимальные отрицательные заряды сосредоточены на атомах кислорода: -0,338; -0,335 (на карбонилах пирролидинового кольца и амидной группы соответственно). Не смотря на небольшую разницу между зарядами на атомах кислорода, с учетом ИК-спектроскопических данных можно утверждать, что в молекуле пираретама при

образовании ониевого соединения **7** протонируется кислород пирролидинового кольца:



В комплексе **8** в качестве органического катиона выступает протонированный диантипирилметан, образующийся в кислых средах и являющийся однозарядным гидрофобным катионным противоионом, протонируются атомы кислорода карбонильных групп [71]. В ИК-спектре **45** обнаружены не две полосы свободного и протонированного карбонила, а одна при 1670 см^{-1} (в Dam $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1741\text{ см}^{-1}$), что, вероятно произошло из-за образования внутримолекулярной водородной связи в катионе HDam^+ :

На присутствие в молекулах **1, 2, 4-6, 8** кристаллизационной воды указывает широкая полоса валентных колебаний $\nu(\text{H}_2\text{O})$ в их ИК-спектрах, ширина которой меняется из-за специфики образующихся в каждом случае систем меж- и внутримолекулярных водородных связей [72].

Таким образом, установлено, что комплексы **38-45** представляют собой ониевые соединения, содержащие одинаковый бис(цитрато)германатный анион и органический катион – протонированный экзо-лиганд (рис. 2.9).

Таким образом, найдена возможность препаративного выделения в твердом виде высокорастворимой бис(цитрато)германатной кислоты в виде ониевых соединений с экзо-лигандами. *В ряду впервые синтезированных ониевых бис(цитрато)германатов установлено, что:*

- комплексы **1-8** относятся к катион-анионному типу и состоят из протонированной формы экзо-лиганда и комплексного

- германийсодержащего аниона, что свидетельствует о способности последнего к распознаванию и связыванию органических молекул;
- в бис(цитрато)германатном анионе два лиганда HCitr^{3-} координированы тридентатно-циклически с замыканием пяти- и шестичленных металлоциклов и образованием октаэдрического полиэдра германия;
 - строение комплексного аниона в основном сохраняется при замене органического катиона, лишь в незначительной степени происходит искажение октаэдрического координационного полиэдра германия, а основное влияние внешнесферного лиганда проявляется в особенностях реализующихся водородных связях, формирующих кристаллическую решетку комплексов в целом.

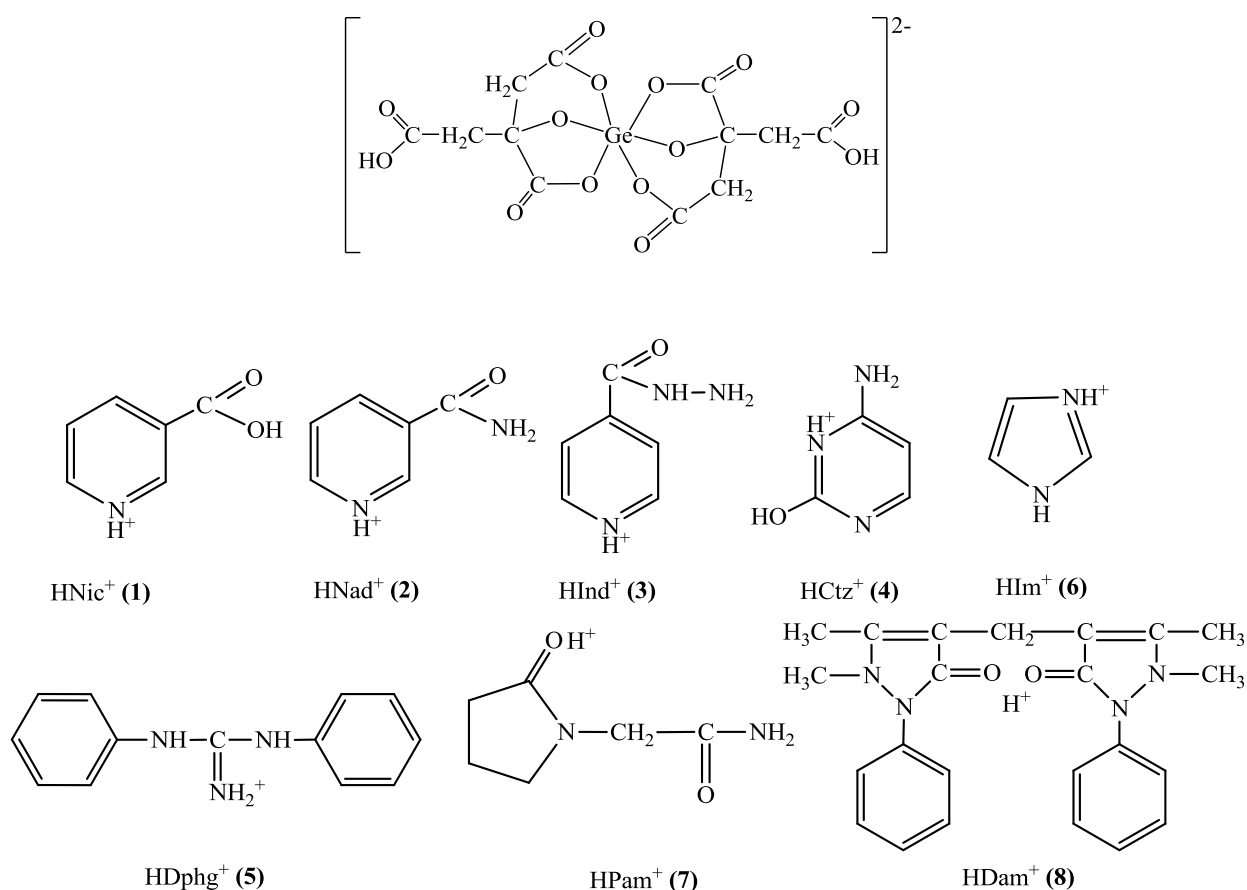


Рис. 2.9. Схемы строения бис(цитрато)германатного аниона и протонированных экзо-лигандов в комплексах 1-8

2.2. Бис(цитрато)германаты s- и d-металлов, выделенные из водных растворов

Установленный факт выделения в твердом виде ониевых соединений **1-8**, результаты исследования их физико-химических свойств и структуры подтвердили существование в растворе достаточно устойчивой бис(цитрато)германатной кислоты. Кислотный характер и наличие в ней свободных донорных центров, способных к образованию связей с другими металлами, определили возможность использовать ее в качестве конструкционного блока для синтеза гетерометалльных комплексов.

На основании элементного анализа продуктов синтеза разнометалльных бисцитратных комплексов германия (IV) с ионами s- и d-элементов [73-75] из систем $\text{GeO}_2 - \text{H}_4\text{Citr} - \text{NaHCO}_3 (\text{KHCO}_3) - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{GeO}_2(\text{GeCl}_4) - \text{H}_4\text{Citr} - \text{соль}$ двухвалентного металла – H_2O установлено, что в зависимости от иона второго металла образуются соединения различного состава: Na (K) : Ge : лиганд = 2:1:2 и (комплексы **9** и **10**), Mg (Ca, Sr, Ba, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn) : Ge : лиганд = 1:1:2 (комплексы **11-20**, соответственно).

При исследовании термической устойчивости **9-13**, **15-20** установлено, что их термолиз носит сложный, ступенчатый характер (для примера на рис. 2.10 приведены термограммы разнометалльных комплексов с магнием **11** и никелем **18**).

На первой стадии термораспада в интервале 60-250°C наблюдается эндотермический эффект. Широкий температурный интервал, высокая температура процесса и соответствующая убыль массы, зафиксированная на кривых ТГ, позволяет заключить, что комплексы **11-13** и **15-20** содержат объединенные водородными связями молекулы как кристаллизационной, так и координированной воды (суммарно 10 молекул H_2O **1**, **15-20** и 7 для **12**, **13**), в отличие от разнометалльных комплексов со щелочными металлами **9**, **10**.

На основании расчета убыли массы по термогравиметрической кривой и данных РФА установлено, что конечными продуктами термолиза при 1000°C являются метагерманаты соответствующих металлов.

Обнаруженный одноподобный характер термолита рассмотренных соединений косвенно указывает на их аналогичное строение. Это нашло подтверждение в том, что набор характеристических частот полос поглощения в ИК-спектрах **9-13** и **15-20** оказался практически одинаковым. Для примера на рис. 2.11 приведены ИК-спектры разнометалльных комплексов с калием и магнием.

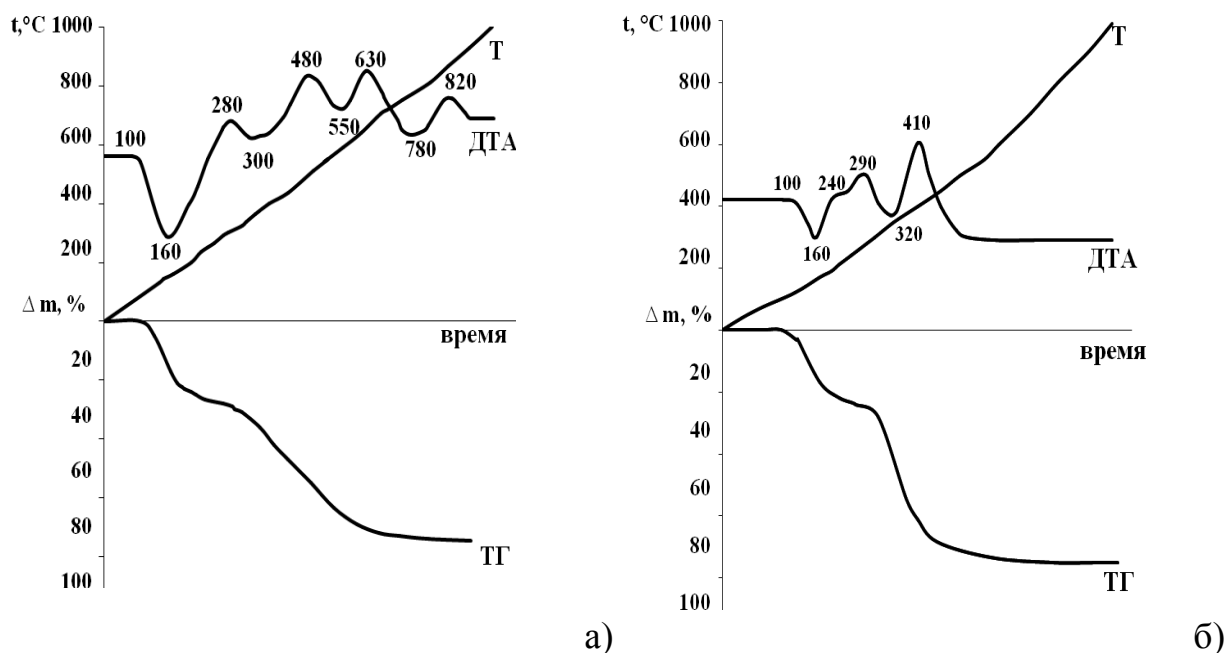


Рис. 2.10. Термогравиметрические кривые комплексов 11 (а) и 18 (б)

Отнесение полос поглощения, обнаруженных в рассматриваемых ИК-спектрах (табл. 2.4) было сделано в соответствии с данными, полученными для бис(цитрато)германатов с экзо-лигандами [56-59], а также с информацией, имеющейся в литературе об аква- и карбоксилатных комплексах различных металлов [76-78].

О наличии вакантной группы COOH в молекулах всех комплексов свидетельствуют имеющиеся в их ИК-спектрах частоты $\nu(\text{C}=\text{O})=1704-1710 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{O})=1260-1248 \text{ см}^{-1}$. Отмечено также появление характеристических полос карбоксилатных групп $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$, $\nu(\text{Ge}-\text{O})$, $\nu(\text{C}-\text{O})$ алколюлятного типа при отсутствии деформационных колебаний $\text{C}-\text{OH}$.

В ИК-спектрах **9-13** и **15-20** присутствуют полосы валентных колебаний молекул воды в области $3450-3520\text{ см}^{-1}$. Отличием спектров разнометалльных комплексов с двухвалентными металлами является наличие полос деформационных $\delta(\text{H}_2\text{O})$, маятниковых $\rho(\text{H}_2\text{O})$ и верных $w(\text{H}_2\text{O})$ колебаний, характерных для гексааквакомплексов [78].

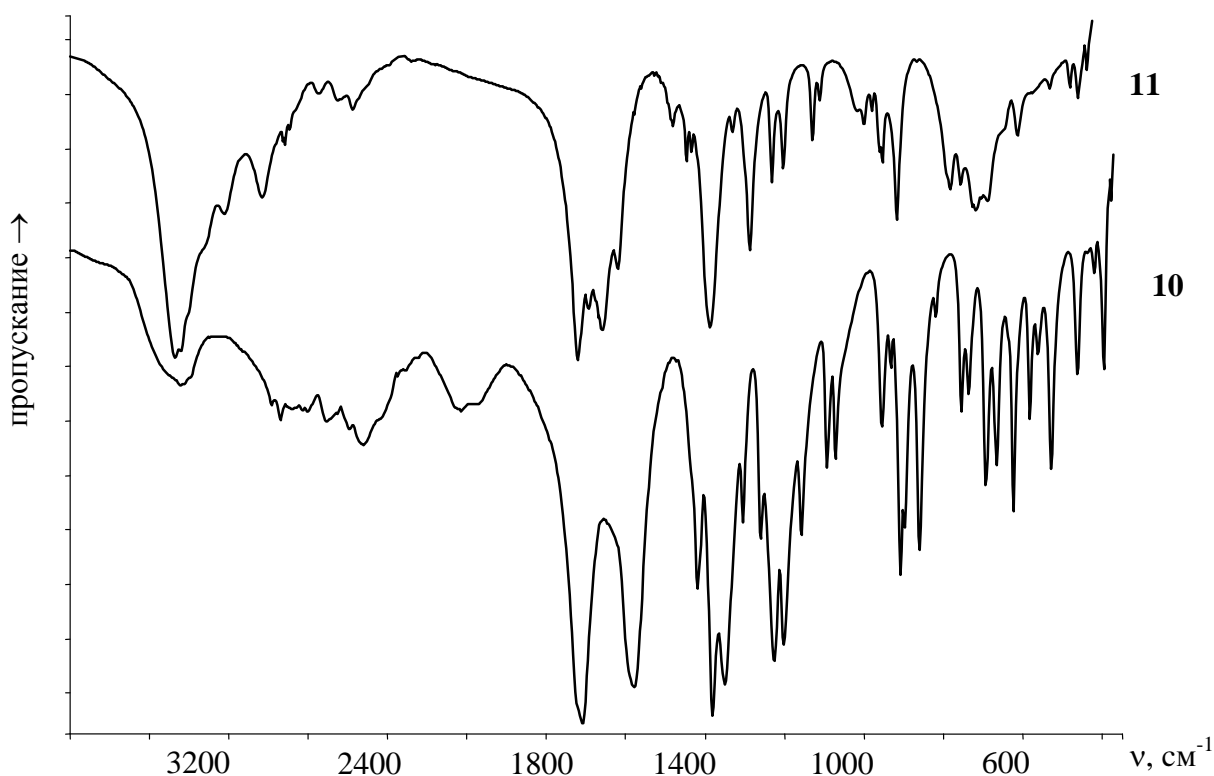


Рис. 2.11. ИК-спектры комплексов 10 и 11

ИК-спектры **9-13** и **15-20** были интерпретированы следующим образом: в данных комплексах сохраняется не только такая же, как и в ониевых бис(цитрато)германатах (раздел 2.1) координируемая форма HCitr^{3-} , но и сам полиэдр германия GeO_6 (в связях участвуют кислороды депротонированных двух карбоксильных и одной гидроксильной групп).

Это нашло подтверждение в результате РСА комплексов **11**, **15**, **17** и **19**. Для **16** и **20** определены только параметры кристаллической решетки. Установлено, что все указанные соединения изоструктурны и состоят из

комплексных анионов $[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]^{2-}$, катионов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и четырех кристаллизационных молекул воды (рис. 2.12, 2.13).

В мономерном центросимметричном комплексном анионе $[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]^{2-}$, атом Ge координирован по вершинам слегка искаженного октаэдра (граневый изомер) 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 Ge не участвует.

Таблица 2.4

Характеристические частоты в ИК-спектрах комплексов 9-13 и 15-20

Отнесение ν , cm^{-1}	Комплекс										
	9	10	11	12	13	15	16	17	18	19	20
$\nu(\text{OH}) (\text{H}_2\text{O})$	3470	3450	3523	3521	3524	3523	3520	3524	3524	3528	3529
$\nu(\text{C}=\text{O})$ (своб. COOH)	1708	1709	1705	1707	1706	1705	1707	1706	1709	1704	1710
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1580	1579	1677 1601	1674 1602	1672 1599	1677 1601	1675 1600	1672 1599	1675 1598	1679 1597	1676 1600
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1420 1350	1421 1352	1421 1359	1418 1358	1420 1360	1421 1359	1421 1360	1420 1360	1420 1360	1416 1361	1418 1357
$\nu(\text{C}-\text{O}) (\text{COOH})$	1255	1260	1255	1248	1255	1255	1255	1255	1254	1249	1253
$\nu(\text{C}-\text{O}) (\text{OH})$	1072	1073	1072	1071	1072	1072	1070	1072	1072	1069	1073
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	-	-	1641	1630	1639	1641	1643	1639	1639	1638	1636
$\rho(\text{H}_2\text{O})$ маятниковые	-	-	731	729	730	731	731	730	730	735	731
$\omega(\text{H}_2\text{O})$ веерные	-	-	471	470	470	471	472	470	470	531	541
$\nu(\text{Ge}-\text{O})$	667 630 582	668 628 580	665 633 582	663 637 584	670 634 579	665 635 580	668 633 581	670 635 581	670 633 579	668 635 581	669 628 578

Координация цитратного лиганда приводит к образованию сочлененных шести- и пятичленного хелатных циклов GeO_2C_3 и GeO_2C_2 . Во всех соединениях, шестичленный металлоцикл имеет конформацию софы, а пятичленный - конформацию конверта с отгибом «клапана» - атома O(3).

Связи Ge-O неравноценны по длине. Связи Ge-O(3)(гидроксил) во всех комплексах существенно короче, чем Ge-O(карбоксилат). При этом они заметно отличаются от связи Ge-O(4) β-ветви и существенно длиннее, чем Ge-O(1) для α-ветви. В зависимости от структурной функции атома кислорода лиганда, связи C-O в кристаллах можно разделить на три группы. Наиболее короткие - концевые связи C-O(карбонил), связи C-O(карбоксил) в координированных и концевой (протонированной) карбоксилатных ветвях имеют промежуточные значения, а наиболее длинная связь C-O - до координированного (депротонированного) гидроксильного атома кислорода O(3).

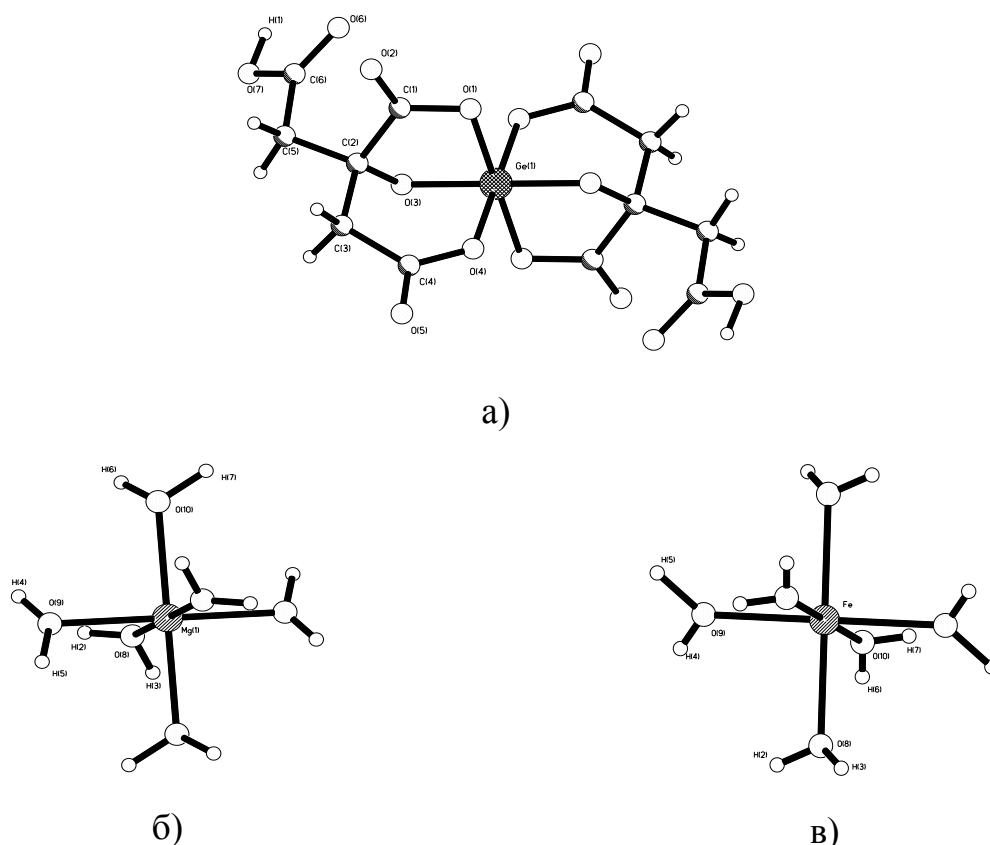


Рис. 2.12. Структура комплексного аниона $[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]^{2-}$ (а) и катионов $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (б) и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (в) в структурах 11 и 15

Интервал расстояний C-C(Citr) в структурах **11**, **15**, **17** и **19** составляет 1.499(5)-1.545(6) Å. Октаэдрические углы OGeO ($86.61(10)^\circ - 90.59(14)^\circ$) не существенно отклоняются от идеального значения 90° . Аналогичный тридентатно-бис(хелатный) способ координации лиганда HCitr^{3-} обнаружен

также в структурах $(\text{HNic})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $(\text{HDphg})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**) (раздел 2.1). Соотношение длин связей и валентных углов во фрагментах $\text{Ge}(\text{HCitr})_n$ ($n=1, 2$) в приведенных соединениях в основном такое же, как в разнометалльных комплексах **11**, **15**, **17** и **19**.

Протонированная некоординированная β -ветвь цитратного лиганда находится в *транс*-положении относительно его депротонированной координированной β -ветви. Торсионный угол $\text{C}(3)\text{-C}(2)\text{-C}(5)\text{-C}(6)$ в соединениях **11**, **15**, **17** и **19** лежит в интервале $179.4^\circ - 179.8^\circ$. Из всех упомянутых выше соединений только в комплексе $(\text{HNic})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**), две β -ветви находятся в *гаш*-позиции относительно друг друга (торсионный угол $\text{C}(3)\text{-C}(2)\text{-C}(5)\text{-C}(6)$ 76.8°).

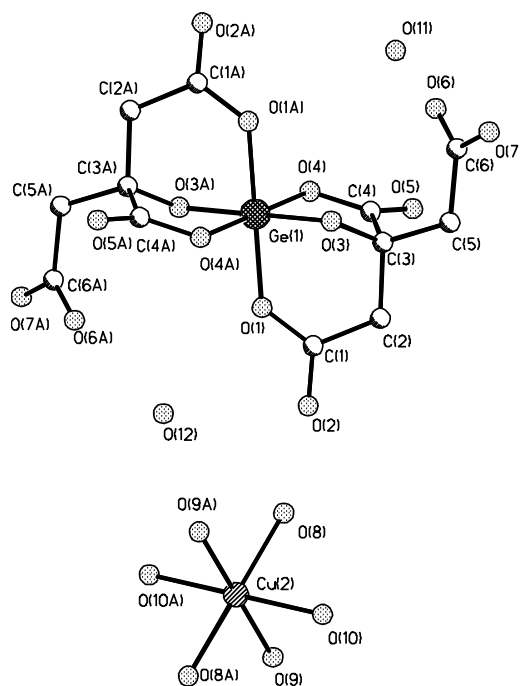


Рис. 2.13. Структура комплексного аниона $[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]^{2-}$ и катиона $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ в структуре **19**

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

В кристаллах **11**, **15**, **17** и **19** комплексные катионы $[M(H_2O)_6]^{2+}$ и анионы $[Ge(HCit)_2]^{2-}$ объединены непосредственно между собой и через кристаллизационные молекулы воды водородными связями (ВС) в трехмерный каркас. В образовании ВС участвуют 11 имеющихся донорных атомов водорода – пяти молекул воды и гидроксильной группы некоординированной протонированной β -карбоксилатной ветви CH_2CO_2H . Роль акцепторов ВС выполняют три координированных и три некоординированных атома кислорода лиганда $HCitr^{3-}$. На рис. 2.14 приведена упаковка молекул в кристалле комплекса **15**.

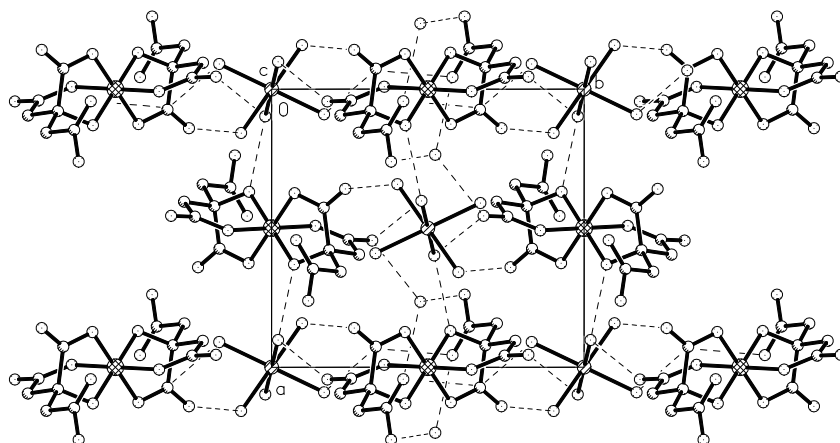
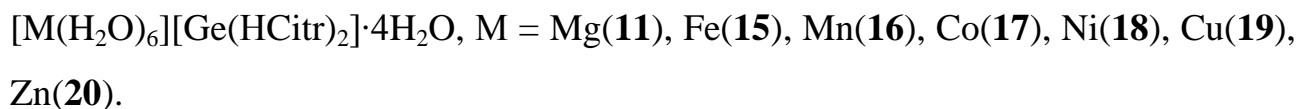
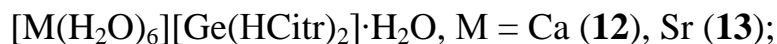
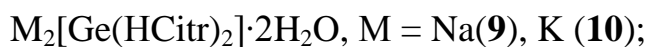


Рис. 2.14. Упаковка молекул в кристалле комплекса **15**

Полученные величины магнитных моментов кобальтового и никелевого комплексов $\mu_{эф} = 5.08$ МБ (**17**), $\mu_{эф} = 3.05$ МБ (**18**) свидетельствуют об октаэдрической геометрии их координационного полиэдра [79]. Это подтверждает и анализ спектров диффузного отражения этих комплексов, в которых для $Co(II)$ наблюдается две полосы, соответствующие переходам ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$ (6858 см^{-1}) и ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ (19790 см^{-1}), а для $Ni(II)$ - три полосы 8510 см^{-1} (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$), 14025 см^{-1} (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$) и 24654 см^{-1} (${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$) [80].

Таким образом, на основании совокупности данных, полученных различными методами исследования для бис(цитрато)германатов s- и d-металлов предложены следующие молекулярные формулы:



Комплекс с барием **14**, полученный по аналогичной методике с вышерассмотренными **9-13** и **15-20**, существенно отличался от них по своим свойствам [82]. Так, при нагревании **14** температура первого экзоэффекта и сопровождающая его убыль массы (рис. 2.15), оказались более высокими по сравнению с остальными комплексами. Это можно объяснить тем, что комплекс **14** в отличие от других бис(цитрато)германатов не содержит вакантных карбоксильных групп, которые в первую очередь должны были бы подвергнуться декарбоксилированию [81].

Кроме того, на основании расчета убыли массы по кривой ТГ и РФА остатка при 1000°C, конечный продукт термолиза данного комплекса представляет собой смесь GeO_2 и $BaCO_3$.

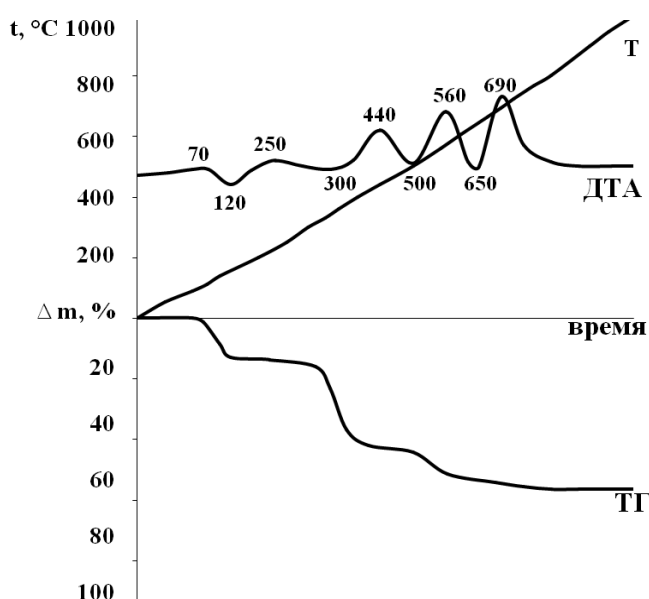


Рис. 2.15. Термогравиграмма комплекса **14**

На депротонирование ОН-группы лимонной кислоты и, следовательно, ее связь с германием, указывает исчезновение в ИК-спектре **14** характерных для нее колебаний в области $\sim 3600 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с H_4Citr . Это подтверждается присутствием трех полос $\nu(\text{Ge-O}) = 666, 634 \text{ и } 583 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующих о неравноценности связей Ge-O.

Отсутствие в ИК-спектре комплекса (рис. 2.16) полосы $\nu(\text{C=O}) \sim 1720 \text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектром молекулы лимонной кислоты и комплексов **9-13** и **15-20** свидетельствует о том, что в **14** нет свободных карбоксильных групп. В то же время наблюдается полоса $\nu(\text{COOH}) = 1694 \text{ см}^{-1}$, характерная для координированной карбоксильной группы, а также полосы $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1623$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1416 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1604$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1440 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к связям карбоксилатных ионов с германием и барием различной степени ионности. На основании $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 207 \text{ и } 164 \text{ см}^{-1}$ сделан вывод о том, что в комплексе **14** присутствуют, соответственно, монодентатные и би- либо тридентатные карбоксилатные группы [65].

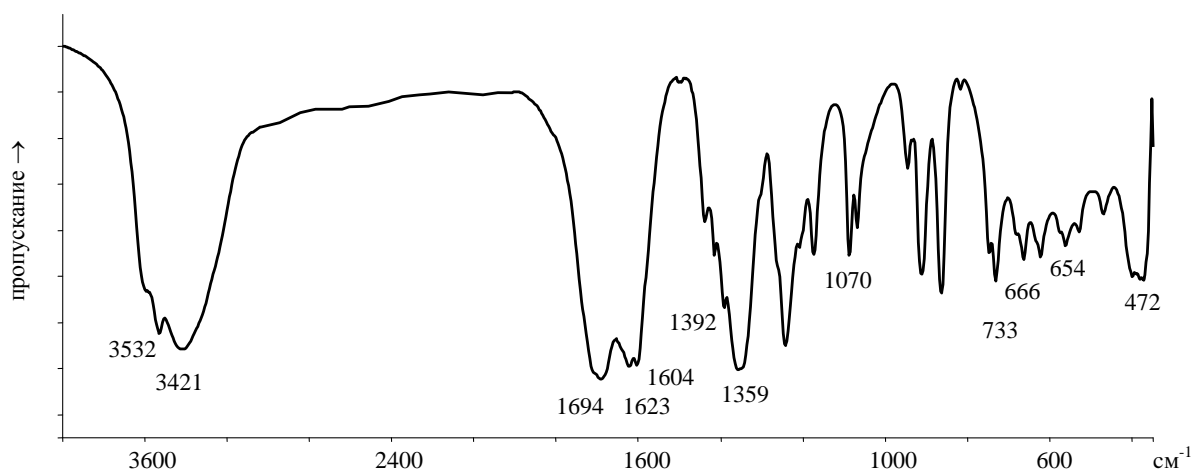


Рис. 2.16. ИК-спектр комплекса 14

Указанные особенности свойств соединения **14** были объяснены в результате РСА его кристалла. Структура **14** имеет цепочечное строение: в цепочке ионы Ba^{2+} связывают кристаллографически независимые анионы

$[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]^{2-}$ (рис. 2.17 А, Б) с помощью атомов кислорода пентадентатных трис(хелатно)- μ_3 -мостиковых лигандов HCitr^{3-} (за дентатность принимается количество атомов кислорода лиганда HCitr^{3-} , связанных с атомами Ge и Ba).

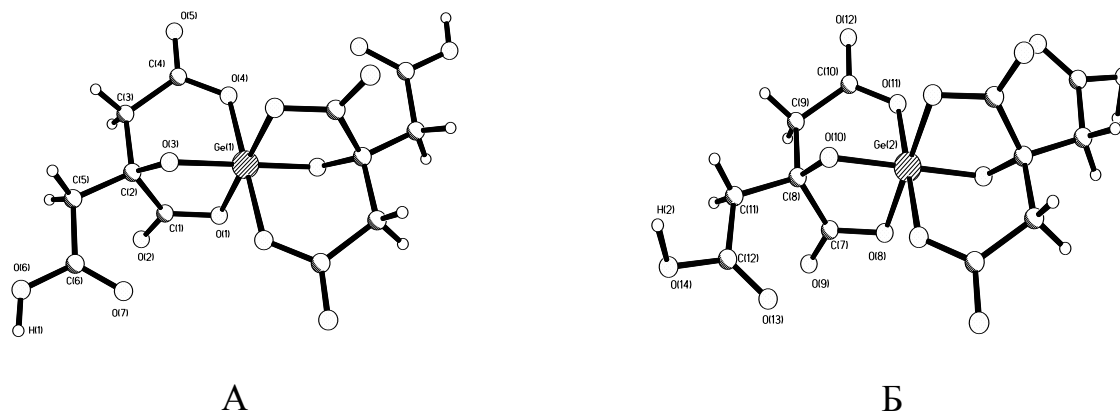


Рис. 2.17. Структура комплексных анионов атомов Ge(1) (А) и Ge(2) (Б)

Такой тридентатно-бис(хелатный) (относительно атома Ge) способ координации лиганда HCitr^{3-} сходный с установленным в структурах **1**, **5**, **11**, **15**, **17** и **19**. Соотношение длин связей Ge-O и C-O в указанных соединениях в основном такое же, как в **14**.

В кристалле **14** формируются полимерные цепочки $[\text{Ge}(2)(\text{HCitr})_2]\text{Ba}(1)(\text{H}_2\text{O})_3[\text{Ge}(1)(\text{HCitr})_2]\text{Ba}(1)(\text{H}_2\text{O})_3[\text{Ge}(2)(\text{HCitr})_2]$ (рис. 2.18).

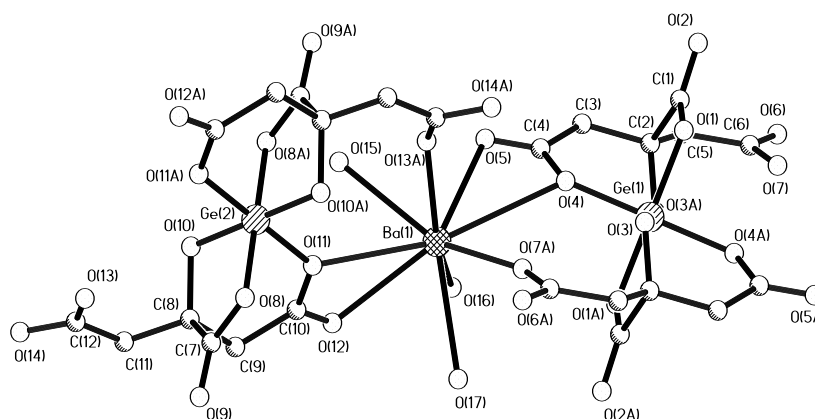


Рис. 2.18. Фрагмент координационного полимера в структуре **14**

В каждом из двух мономерных комплексов А и Б атом Ge координирован по вершинам слегка искаженного октаэдра (граневый изомер) тремя парами атомов кислорода трех сортов двух тридентатно-бис(хелатных) (по отношению к атомам Ge) лигандов HCitr^{3-} : гидроксильными (O(3) и O(10) в А и Б соответственно), α -карбоксилатными (O(1) и O(8)) и β -карбоксилатными (O(4) и O(11)). Вторая - протонированная - β -карбоксилатная ветвь $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ каждого из двух лигандов HCitr^{3-} в А и Б в координации с атомом Ge не участвует, она связана с атомом бария.

Координация цитратных лигандов приводит к образованию шести- и пятичленных хелатных циклов GeO_2C_3 и GeO_2C_2 . Оба шестичленных цикла в комплексах А и Б имеют конформацию софы: атомы O(3) и O(10) отклоняются от «своих» пятиатомных плоскостей атомов Ge(1), O(4), C(2), C(3), C(4) (плоскость 1, $\Delta_{\text{ср.}} = 0.047 \text{ \AA}$ – средняя величина отклонения атомов от соответствующей плоскости) и Ge(2), O(11), C(8), C(9) и C(10) (2, $\Delta_{\text{ср.}} = 0.058 \text{ \AA}$) соответственно на 0.872 и 0.904 \AA . Пятичленные металлоциклы в А и Б имеют конформацию конверта с отгибом «клапанов» - атомов O(3) и O(10) - от плоскостей Ge(1), O(1), C(1) и C(2) (3, $\Delta_{\text{ср.}} = 0.007 \text{ \AA}$) и Ge(2), O(8), C(7) и C(8) (4, $\Delta_{\text{ср.}} = 0.004 \text{ \AA}$) на 0.494 и 0.526 \AA соответственно. Двугранные углы: 1/3 101.3°, 2/4 104.5°.

Координационный полиэдр катиона Ba^{2+} образован двумя карбоксилатными атомами кислорода (O(4), O(5) и O(11), O(12)) монокоординированной атомом Ge β -ветви и карбонильным атомом кислорода (O(7) и O(13)) протонированной некоординированной атомом Ge β -ветви лиганда HCitr^{3-} от каждого из анионов А и Б. Таким образом, по отношению к ионам Ba^{2+} протонированный лиганд HCitr^{3-} является тридентатным моно(хелатно)-мостиковым. Координационное число атома Ba дополняется до девяти тремя атомами кислорода молекул воды. Длины связей Ba-O различаются: семь лежат в интервале 2.718(8)-2.857(7) \AA , а две более длинные

связи с атомами кислорода O(4) и O(11), координирующими атомы Ge, равны 3.081(7) и 3.064(6) Å.

При координации лиганда HCitr^{3-} с атомом Ba замыкаются два неплоских четырехчленных цикла BaO_2C . Атомы C(4) и C(10) в А и Б соответственно отклоняются в противоположные стороны от соответствующих трехатомных плоскостей атомов Ba(1), O(4), O(5) (5) и Ba(1), O(11), O(12) (6) на -0.170 и 0.549 Å. Двугранный угол 5/6 32.8°.

В кристалле **14** цепочки - $[\text{Ge}(2)(\text{HCitr})_2]\text{Ba}(1)(\text{H}_2\text{O})_3[\text{Ge}(1)(\text{HCitr})_2]\text{Ba}(1)(\text{H}_2\text{O})_3[\text{Ge}(2)(\text{HCitr})_2]$ - объединены водородными связями. Донорами водородных связей (ВС) являются атомы водорода карбоксильных атомов O(6) и O(14) некоординированных протонированных β -ветвей Н лигандов Citr^{3-} в комплексах А и Б и все молекулы воды, за исключением O(17). Последняя в ВС не участвует. Акцепторы ВС - гидроксильные (O(3), O(10)) и карбоксильные (O(5) и O(12)) атомы кислорода координированных β -ветвей, атомы O(2), O(8) и O(9) α -ветвей лигандов HCitr^{3-} комплексов А и Б и кристаллизационные молекулы воды. В кристалле имеются как непосредственные, так и через молекулы воды контакты между цепочками и ВС $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$. В целом структура **14** каркасная (рис. 2.19).

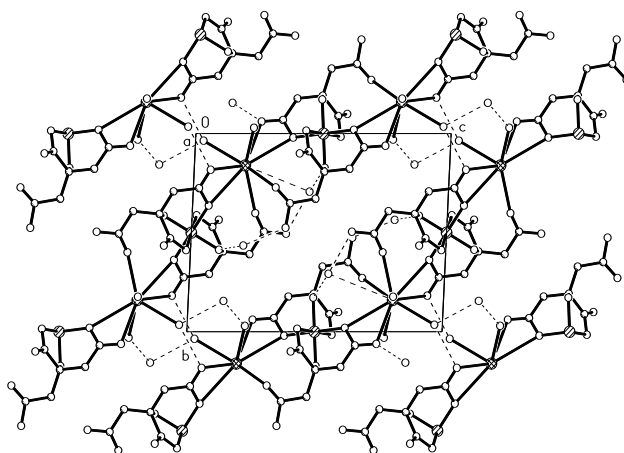
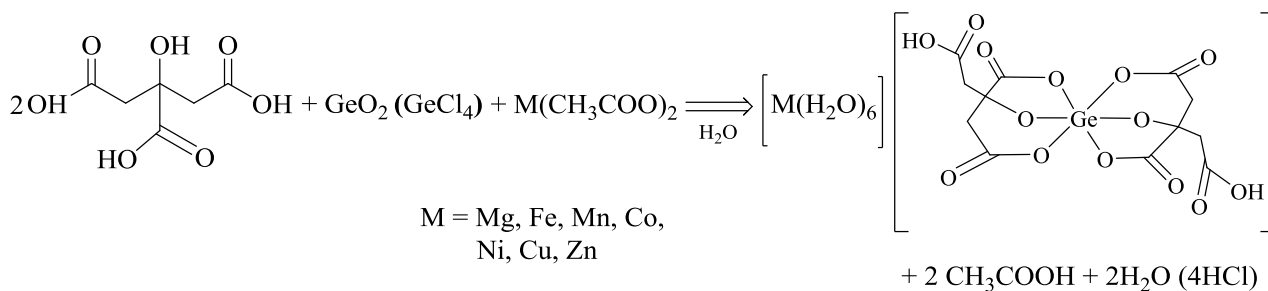


Рис. 2.19. Проекция структуры **14** вдоль оси *a*

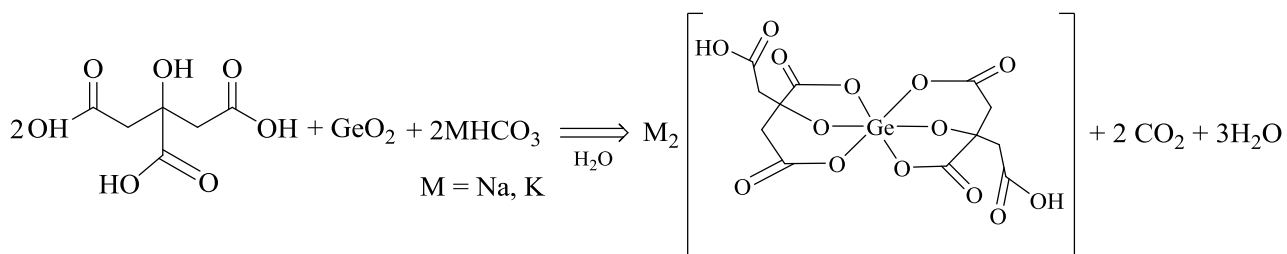
Таким образом, впервые получен гетерометаллический координационный полимер $\{[\text{Ge}(\mu\text{-HCitr})_2\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**14**), который формируется на основе мономерных бис(цитрато)германатных анионов и катионов бария; в указанном комплексе зафиксирована тридентатно-мостиковая функция карбоксильных групп, тогда как во всех полученных в рамках данного исследования соединениях они выполняют только монодентатную функцию.

На основании проведенных исследований *установлены следующие особенности химических реакций GeO_2 , GeCl_4 с лимонной кислотой в водном растворе:*

- при взаимодействии как диоксида, так и тетрахлорида германия с лимонной кислотой и ацетатами некоторых s- и d-металлов в диапазоне pH 0 – 3.5 образуются бис(цитрато)германаты одинакового состава и строения, при этом кристаллизация полученных комплексов и качество монокристаллов лучше в реакции с GeCl_4 :



- при взаимодействии диоксида германия с H_4Citr и гидрокарбонатами щелочных металлов образуются соли с аналогичным бис(цитрато)германатным анионом:



- только с барием из водного раствора выделен гетерометаллический полимер $\{[\text{Ge}(\mu\text{-HCitr})_2\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$, в котором тем не менее сохраняется структура мономерного фрагмента $[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]$.

2.3. Влияние замены растворителя на строение и свойства германатных анионов на основе лимонной кислоты

Для установления влияния замены растворителя на строение и свойства германатных анионов на основе лимонной кислоты в соответствии с разработанной методикой синтеза [83, 84] взаимодействием GeCl_4 с H_4Citr в растворе 85%-ной уксусной кислоты в твердом виде был получен комплекс **21**, в котором реализуется мольное соотношение $\text{Ge} : \text{лиганд} = 1:2$.

По результатам РСА монокристалл **21** построен из centrosymmetric димерных комплексных анионов $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Citr})(\text{H}_{2.5}\text{Citr})(\text{OH})]_2^-$, катионов диоксония $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$, молекул уксусной кислоты и воды (рис. 2.20).

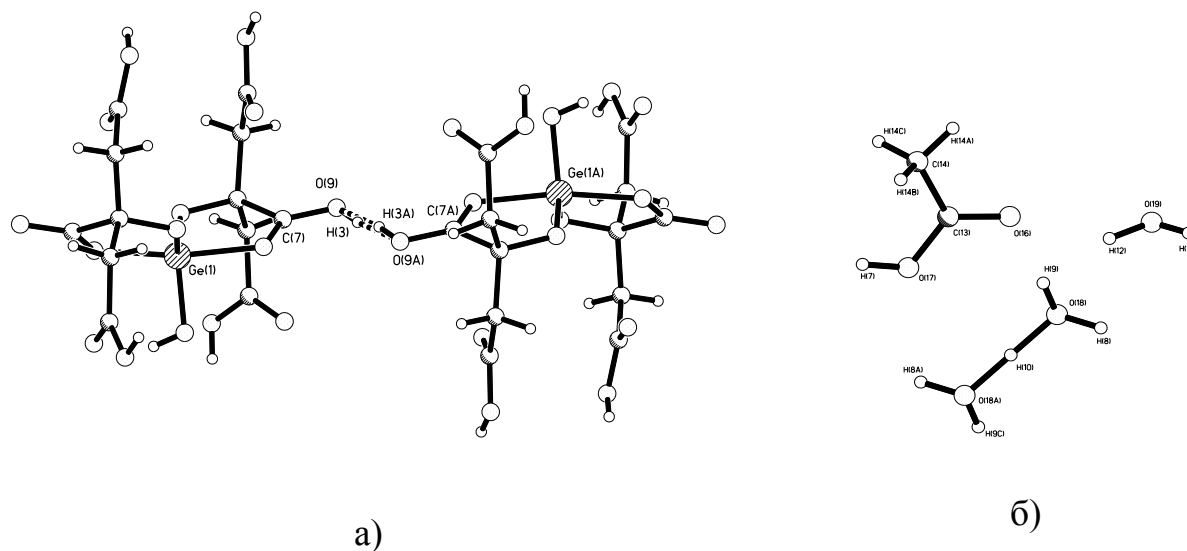


Рис. 2.20. Структурные элементы кристалла **21**: а - димерный анион $[\text{Ge}_2(\text{H}_2\text{Citr})_2(\text{H}_{2.5}\text{Citr})_2(\text{OH})_2]^-$; б - $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$, CH_3COOH и H_2O

В кристаллографически независимом анионе $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Citr})(\text{H}_{2.5}\text{Citr})(\text{OH})]^{0.5-}$ (рис. 2.21), присутствуют два несколько различающихся по составу цитратных лиганда. Один из них - $\text{H}_2\text{Citr}^{2-}$ (А) содержит полностью депротонированную карбоксильную группу в ацетатной α -ветви. Во втором лиганде $\text{H}_{2.5}\text{Citr}^{1.5-}$ (Б) в α -ветви аналогичная группа полупротонирована, т. е. протон Н(3) при карбоксильном атоме кислорода является общим для двух мономерных

анионов и статистически занимает свою позицию в каждом из них с заселенностью 0.5.

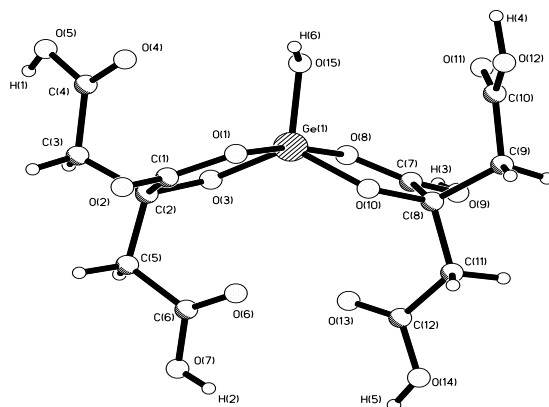


Рис. 2.21. Структура аниона $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Citric})(\text{H}_{2.5}\text{Citric})(\text{OH})]^{0.5-}$ в **21**

В димере мономерные комплексы $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Citric})(\text{H}_{2.5}\text{Citric})(\text{OH})]^{0.5-}$ объединены двумя, связанными центром инверсии, сильными внутримолекулярными водородными связями $\text{O}(9)\text{-H}(3)\dots\text{O}(9)$ (рис. 2.20а). В каждом из лигандов А и Б присутствуют по две протонированные разомкнутые β -ацетатные ветви H_2CCOOH , не участвующие в координации с атомом Ge. Координационный полиэдр атома Ge – тригональная бипирамида (ТБП). Ее основание образовано двумя атомами кислорода депротонированных спиртовых групп двух лигандов А и Б и атомом кислорода концевой гидроксильной группы (Ge-O 1.7585-1.7754 Å, углы $\text{O}_{\text{экв}}\text{Ge}(1)\text{O}_{\text{экв}}$ 116.26-127.64°).

В аксиальных позициях находятся *карбоксильный* атом кислорода депротонированной карбоксилатной группы α -ветви лиганда А ($\alpha\text{-Ge-O}(\text{C})(\text{карб})$ 1.8882(12) Å) и *карбонильный* атом кислорода полупротонированной ацетатной α -ветви Б лиганда ($\alpha\text{-Ge-O}(\text{C})$ 1.9615(12) Å, $\text{O}(1)\text{Ge}(1)\text{O}(8)$ 170.47(5)°). Следует отметить, что в комплексах Ge с лимонной кислотой образование связи атома германия через карбонильный, как в Б, а не карбоксильный атом кислорода карбоксилатной группы встречается *впервые*. Связь эта заметно длиннее, чем $\alpha\text{-Ge-O}(\text{C})(\text{карб})$ в **21** и выходит за пределы интервала расстояний, наблюдаемых для связей $\alpha\text{-Ge-O}(\text{C})(\text{карб})$ в ранее

рассмотренных комплексах германия с лимонной кислотой (1.89-1.92 Å – разделы 2.1 и 2.2).

В **21** реализуется бидентатный моно(хелатный) способ координации лимонной кислоты: сходным образом (через спиртовый и α -карбоксовые атомы кислорода) происходит координация лиганда $\text{H}_2\text{Cit}^{2-}$ в соединении $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Cit})_2(\text{Mfm})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Mfm – морфолиниометил, рис. 2.22) [85].

При координации с германием лигандов А и Б в структуре замыкаются два практически плоских пятичленных металлоцикла: $\text{Ge}(1)\text{O}(8)\text{C}(7)\text{C}(8)\text{O}(10)$ ($\Delta_{\text{ср.}}=0.0265$ Å) и $\text{Ge}(1)\text{O}(3)\text{C}(2)\text{C}(1)\text{O}(1)$ ($\Delta_{\text{ср.}}=0.0265$ Å), угол между ними – 130.2° . В дигидрате протона $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$ центральный атом водорода Н(10) находится в центре инверсии. Геометрические параметры катиона: $\text{H}(10)\dots\text{O}(18)$ 1.207, $\text{O}(18)\dots\text{O}(18\text{A})$ 2.414 Å, угол $\text{O}(18)\text{H}(10)\text{O}(18\text{A})$ 180° .

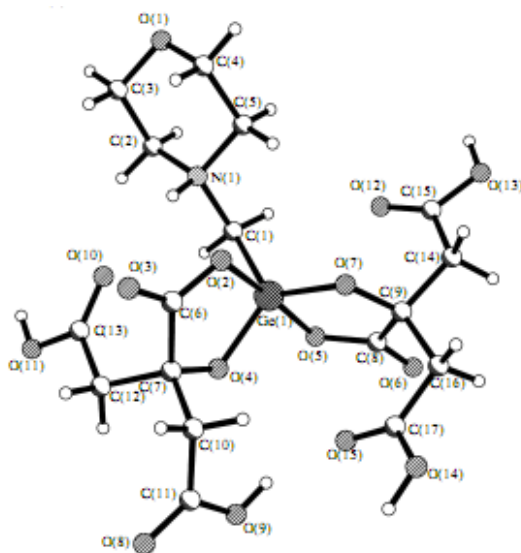


Рис. 2.22. Структура комплекса $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Cit})_2(\text{Mfm})]$ [84]

В кристалле **21** структурные элементы – комплексный германийсодержащий дианион, катион диоксония, молекулы уксусной кислоты и воды – объединены ВС с образованием каркаса (рис. 2.23). ВС непосредственно связывают между собой анионы. Акцепторами в этих связях являются атомы Н карбоксовых групп четырех свободных β -ветвей, полупротонированной координированной α -ветви и концевой гидроксильной группы. Донорами выступают все карбонильные атомы О лигандов А и Б.

Уксусная кислота образует одну донорную и одну акцепторную ВС с комплексным анионом и катионом. Катион связан с комплексом одной донорной связью, а молекула воды образует две донорные и одну акцепторную связь с анионом.

Характер термораспада (табл. 2.5) согласуется со структурой рассматриваемого комплекса: при первом эндоэффекте наблюдается убыль массы, соответствующая элиминации в газовую фазу четырех молекул воды (двух кристаллизационных и двух из диоксония); при втором - удаление двух сольватных молекул уксусной кислоты; при третьем - декарбоксилирование не связанных с германием восьми карбоксильных групп четырех цитратных анионов и двух молекул воды, образующихся в результате взаимодействия внутрисферных ОН-групп и протонов указанных карбоксильных групп. Конечный продукт термораспада при 1000°C - диоксид германия.

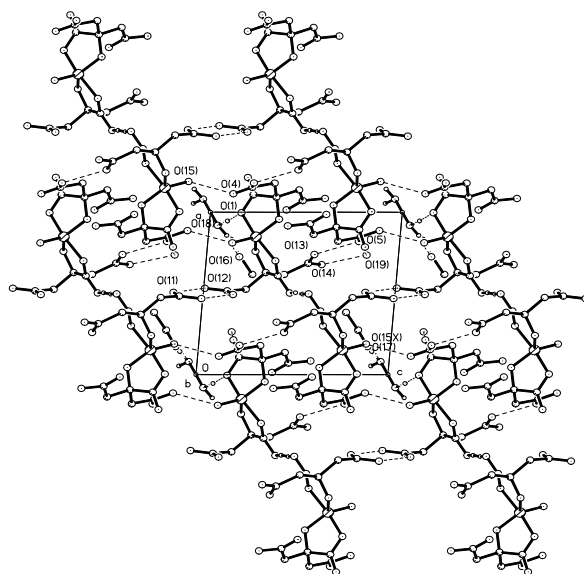


Рис. 2.23. Упаковка молекул в кристалле 21

В результате измерения молярной электропроводности комплекса **21** установлено, в водном растворе он представляет собой электролит типа 1:4, $\lambda=521 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ (за счёт первичной диссоциации на внешнюю и внутреннюю сферу димера, его распада, и частичного депротонирования

четырёх вакантных карбоксильных групп лигандов в мономере), а в метаноле, этаноле и ДМСО – неэлектролит ($\lambda=40-12 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$) [81, 86].

Таблица 2.5

Термодеструкция комплекса 21

Процесс	$-(4\text{H}_2\text{O})$	$-(2\text{CH}_3\text{COOH})$	$-(8\text{CO}_2+2\text{H}_2\text{O})$	Термодеструкция	GeO_2 (остаток)
$\Delta t(t_{\text{max}}^*, \text{ } ^\circ\text{C})$ $\uparrow\downarrow$	90-145 (100 \downarrow)	145-180 (150 \downarrow)	200-260 (250 \downarrow)	265-300 (280 \uparrow)	
$\Delta m \text{ ТГ, \%}$	6.44	10.59	34.24	29.95	18.75
$\Delta m_{\text{теор.}, \%}$	6.44	10.59	34.24	30.28	18.45

Наличие ряда малоинтенсивных полос 2746, 2623, 2554 см^{-1} а ИК-спектре **21** (рис. 2.24) было интерпретировано как результат образования димеров [72], что коррелирует со структурой комплекса.

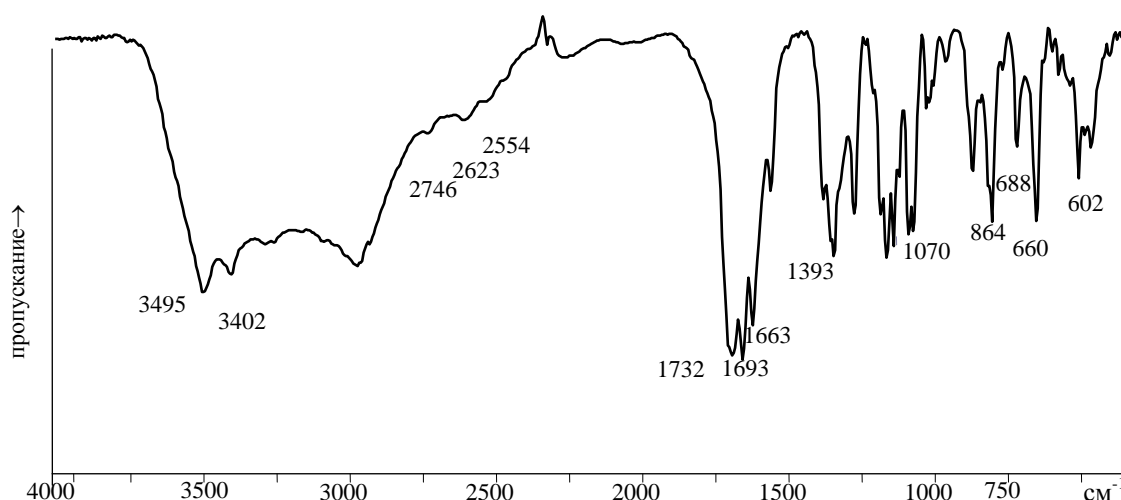


Рис. 2.24. ИК-спектр комплекса 21

Присутствие полос $\nu(\text{C}=\text{O})=1732$, $\nu(\text{C}=\text{O})=1693$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)=1663$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)=1393 \text{ см}^{-1}$ свидетельствовало о наличии в **21** неравноценных карбоксильных групп (свободных, координированной и карбоксилатной, соответственно), $\nu(\text{C}-\text{O})=1070 \text{ см}^{-1}$ - о депротонировании спиртовой ОН-группы и ее связывании с германием ($\nu(\text{Ge}-\text{O})=688, 660, 602 \text{ см}^{-1}$), а полосы $\delta(\text{GeOH})=864 \text{ см}^{-1}$ - о том, что германий входит в состав комплекса в гидролизованной форме.

Изучена реакционная способность рассматриваемой бис(цитрато)гидроксигерманатной кислоты в реакциях с катионами металлов и экзо-лигандами. Так, растворением выделенной комплексной кислоты в воде при взаимодействии с гидрокарбонатами натрия и калия в соответствии с разработанной методикой синтеза [87] в твердом виде были получены комплексы с мольным соотношением $M : Ge : \text{лиганд} = 4:1:3$, $M = Na$ (**22**), K (**23**).

Комплексы **22** и **23** практически не растворимы в метаноле, этаноле, ДМСО, а в воде диссоциируют по типу сильных электролитов на внешнюю и внутреннюю сферу ($\lambda=466 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) [86].

Их термическое разложение носит сложный, ступенчатый характер (табл. 2.6). Первый эндоэффект сопровождается удалением одной молекулы кристаллизационной воды, а второй – удалением ещё трех – (**22**) (двух – **23**).

Таблица 2.6

Результаты исследования термической устойчивости комплексов **22**, **23**

№	Характер и температурные интервалы протекающих процессов									
	- n H ₂ O			-n CO ₂			Термоеструкция		Остаток	
	$\Delta t(t_{\text{max}}, ^\circ\text{C})$ (ДТА)	Δm ТГ, %	Δm Р*, %	$\Delta t(t_{\text{max}}, ^\circ\text{C})$ (ДТА)	Δm ТГ, %	Δm Р*, %	$\Delta t(t_{\text{max}}, ^\circ\text{C})$ (ДТА)	Δm ТГ, %	m ТГ, %	m Р, %
22	90-110 (100↓)	2.05 n=1	2.23	175-250 (220↓)	10.85 n=2	10.90	360-490 (390↑)	42.70	27.00	27.14 Na ₄ GeO ₄
	110-175 (150↓)	6.60 n=3	6.70	250-360 (340↓)	21.70 n=4	21.85	490-680 (590↑) 680-950 (910↑)			
23	90-120 (100↓)	2.00 n=1	2.10	170-245 (210↓)	10.12 n=2	10.34	370-500 (400↑)	43.65	34.00	34.37 K ₄ GeO ₄
	120-170 (160↓)	4.10 n=2	4.23	245-370 (350↓)	20.55 n=4	20.67	500-700 (680↑) 700-980 (950↑)			

*Р – рассчитанное значение

При третьем и четвертом эндоэффектах наблюдается последовательное декарбоксилирование карбоксильных групп лигандов не связанных с германием (двух, а затем четырех), что согласуется с убылью массы. Конечная

стадия термораспада - окислительная термодеструкция и образование ортогерманатов натрия и калия, масса которых соответствовала теоретически вычисленной для них.

В практически одинаковых ИК-спектрах **22** и **23** отсутствуют полосы деформационных колебаний Ge–ОН, в высокочастотной области обнаружены полосы $\nu(\text{OH}) = 3476\text{-}3335 \text{ см}^{-1}$ (кристаллизационных молекул воды), $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1735\text{-}1733$, $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1690\text{-}1688 \text{ см}^{-1}$ (свободных и координированных карбоксильных групп), $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1663\text{-}1661$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1588\text{-}1586 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1444\text{-}1440$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1350\text{-}1346 \text{ см}^{-1}$ (карбоксилатных групп, связанных с германием и щелочными металлами соответственно). Все гидроксигруппы лимонной кислоты в депротонированной форме связываются с германием, о чём свидетельствует появление полос $\nu(\text{C-O}) = 1090 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{Ge-O}) = 660, 600 \text{ см}^{-1}$.

По результатам РСА структура **23** образована комплексными анионами $[\text{Ge}(\text{HCitr})_2(\text{H}_2\text{Citr})]^{4-}$ (рис. 2.25) и катионами калия, вокруг которого располагаются молекулы координированной воды.

Координационный полиэдр германия – октаэдр, образованный шестью атомами кислорода трёх лигандов (двух HCitr^{3-} и одного $\text{H}_2\text{Citr}^{2-}$) выполняющих бидентатную *моно*(хелатную) функцию. Координация цитратных лигандов в **23** такая же как и в структуре **21**. Связь осуществляется через гидроксильные и α -карбоксилатные атомы кислорода от трёх лигандов. Один монопротонированный цитратный анион (рис. 2.25) образует внутримолекулярную ВС (O(1)-H(1)...O(4)), два остальных (моно- и би-протонированные) участвуют в межмолекулярных ВС. Связи Ge-O неравноценны по длине: Ge-O(гидроксил) (средн. 1.829(2) Å) существенно короче, чем Ge-O(карбоксилат) (средн. 1.940(2) Å). Длины связей Ge-O для однотипных атомов кислорода в **23** различаются (1.909 и 1.975 Å). Следует отметить, что эти значения относятся к монопротонированным анионам и оба этих атома не участвуют в образовании коротких ВС. При координации с германием цитратных лигандов в структуре **23** замыкаются три пятичленных

металлоцикла: $\text{Ge}(1)\text{O}(19)\text{C}(18)\text{C}(15)\text{O}(21)$, $\text{Ge}(1)\text{O}(12)\text{C}(12)\text{C}(9)\text{O}(14)$,
 $\text{Ge}(1)\text{O}(7)\text{C}(3)\text{C}(6)\text{O}(5)$.

Катионы калия объединяют анионы $[\text{Ge}(\text{HCitr})_2(\text{H}_2\text{Citr})]^{4-}$ в каркас, который дополнительно укрепляют ВС. Донорами в этих связях являются атомы Н карбоксильных групп четырех протонированных β -ветвей и трёх координационных молекул воды. Акцепторами выступают карбонильные атомы кислорода цитратных лигандов. Некоординированные β -карбоксигруппы имеют различную конформацию, которая определяется ВС.

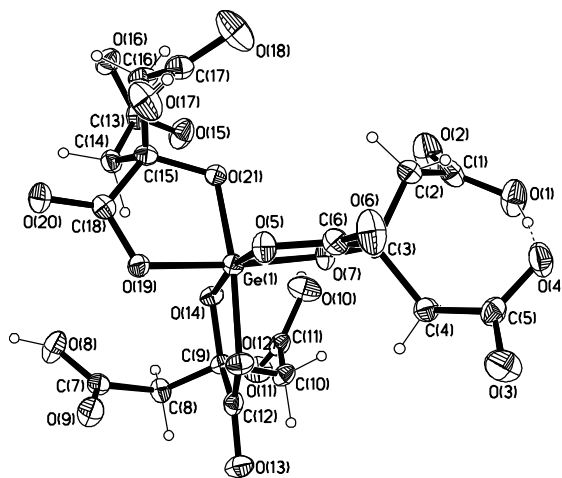


Рис. 2.25. Строение комплексного аниона $[\text{Ge}(\text{HCitr})_2(\text{H}_2\text{Citr})]^{4-}$ в **23**

Октаэдрический комплекс $[\text{M}(\text{Citr})_3]$ (безотносительно степени протонирования лиганда) может существовать в виде двух изомеров – *mer*- и *fac*-расположение атомов кислорода координированной центральной карбоксилатной ветви. В комплексе **23** присутствует *fac*-изомер. В КБСД приведены данные для 22 октаэдрических трисцитратов металлов, все они, как и **23**, имеют *fac*-строение. Следует отметить, что все эти 22 соединения являются комплексами $\text{Ti}(\text{IV})$, а **23** – *первый* трисцитратный комплекс в ряду полученных к настоящему времени комплексов германия (IV).

Таким образом, продуктам взаимодействия бис(цитрато)гидрокси-германатной кислоты с гидрокарбонатами натрия и калия соответствует молекулярная формула $\text{M}_4[\text{Ge}(\text{HCitr})_2(\text{H}_2\text{Citr})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}=\text{Na}$, $n=4$ (**22**), K , $n=3$ (**23**).

В результате исследования реакционной способности бис(цитрато)-гидроксигерманатной кислоты **21** с экзо-лигандами, карбонатами кальция и бария, а также ацетатами магния, марганца, кобальта, меди и цинка установлено, что образуются аналогичные ониевые соединения **1-8** и разнометалльные комплексы **11-20**. Это доказано совокупностью физико-химических методов, включая РСА кристаллов **2**, **14** и **19** (разделы 2.1, 2.2).

Кристаллы **2** образованы центросимметричными анионными комплексами $[\text{Ge}(\text{HCit})_2]^{2-}$, катионами HNad^+ и молекулами кристаллизационной воды (рис. 2.26) [88]. Строение октаэдрического координационного узла GeO_6 полностью совпадает с найденным нами в соединениях $(\text{HNic})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**) $(\text{HDphg})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**5**), $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Mg}$ (**11**), Fe (**15**), Co (**17**), Cu (**19**), $\{[\text{Ge}(\mu\text{-HCitr})_2\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**14**).

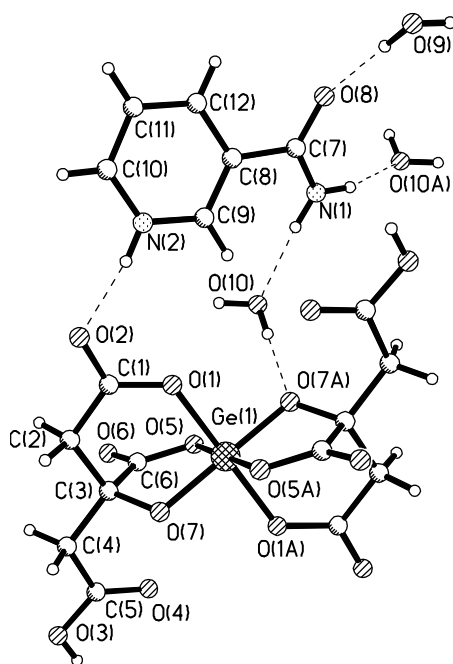


Рис. 2.26. Структурные единицы комплекса $(\text{HNad})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Следует отметить, что во всех указанных соединениях комплекс имеет кристаллографическую симметрию -1 , а в соединении аналогичного строения $\{\text{HN}(\text{tret-Bu})_3\}[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]$ [64] комплексный анион имеет собственную симметрию 2 – в координационном полиэдре германия две пары *транс*-

позиций друг к другу занимают пропионатные и ацетатные ветви лиганда, в третьей паре находятся атомы кислорода депротонированных спиртовых групп. Возможно, строение комплекса $\{\text{HN}(t\text{-ret-Bu})_3\}[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]$ определяется исходным реагентом и условиями синтеза (авторы [64] получали его из $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ в тетрагидрофуране).

Молекула Nad может существовать в виде двух конформеров с *син*- и *анти*-расположением атомов азота. Кристаллизация Nad в той или иной форме определяется системой водородных связей. В нашем случае атомы азота находятся в *син*-позиции (рис. 2.26). Присутствие в структуре **2** восьми “активных” атомов водорода приводит к образованию разветвленной системы ВС, объединяющих структурные единицы в трехмерный каркас.

Характерно, что в этих комплексах, в отличие от продуктов взаимодействия со щелочными металлами, молярное соотношение Ge : лиганд не меняется и сохраняется равным 1:2, как и в исходной кислоте. Правда при этом происходит существенная структурная перестройка комплексного аниона: германий, входит в его состав в негидролизованной форме, формируется характерный для него октаэдрический полиэдр с тридентатно-циклической HCitr^{3-} формой лиганда. Из чего следует, что на реакционную способность бис(цитрато)гидроксигерманатной кислоты **21** существенное влияние оказывает природа и комплексообразующая способность второго металла [84], а также pH раствора.

Таким образом, обнаружено, что уксусная кислота, как растворитель, в отличие от воды, способствует кристаллизации комплексной кислоты.

С целью выяснения возможности выделения бис(цитрато)гидроксигерманатной (IV) кислоты из других реакционных сред (ацетонитрил, метанол) параллельно был проведен её синтез из выше указанных растворителей. Оказалось, что метанол и ацетонитрил, как и вода, не способствуют кристаллизации рассматриваемой комплексной кислоты. Однако, из водно-ацетонитрильной среды (1:1) после повышения pH до $\sim 2-3$

добавлением раствора аммиака удалось синтезировать соединение **24** с брутто-формулой $C_{12}H_{19}GeNO_{16}$.

По результатам РСА структура **24** образована комплексными анионами $[Ge(OH)(H_2Citric)_2]^-$ (рис. 2.27), ионами аммония и молекулами кристаллизационной воды. Полиэдр атома германия – квадратная пирамида, образованная пятью атомами кислорода двух цитратных лигандов и гидроксо-группы, находящейся в апикальном положении. Координированные атомы кислорода карбоксильных групп находятся в *транс*-позиции друг к другу. В анионе $[Ge(OH)(H_2Citric)_2]^-$ атом Ge(IV) координирован одним спиртовым атомом кислорода и одним карбоксильным из α -ветви каждого из двух лигандов $H_2Citric^{2-}$. Обе β -ветви каждого лиганда протонированы и в координации с атомом Ge не участвуют. Заряд аниона компенсируется зарядом катиона NH_4^+ . Все “активные” атомы водорода участвуют в образовании водородных связей. Совместное действие ВС объединяет структурные единицы в каркас.

Образование пятичленных металлоциклов в **24** типично для цитратов металлов. Из 333 комплексов *p*-, *d*- и *f*-металлов с лимонной кислотой (КБСД, версия 5.33 август 2012 г., [2]) в 324 наблюдается образование подобных циклов, причем в 124 соединениях β -карбоксильные ветви не участвуют в координации. Характерно, что, несмотря на одинаковые комплексообразующие формы германия ($Ge(OH)^{3+}$), способ координации лиганда в **21** и **24** – бидентатный моно(хелатный), а их координационные полиэдры германия различные: **24** – тригональная бипирамида, в которой кислород гидроксильной группы находится в экваториальной плоскости, а в апикальном положении – кислороды карбоксилатной и карбонильной групп. Различное строение пятивершинников в комплексах **21** и **24** трудно объяснить различной степенью протонирования, скорее всего это вызвано конформационной гибкостью аниона, который может подстраиваться под структурные требования сопутствующих структурных единиц.

Соединение **24** также было исследовано методами термогравиметрии и ИК-спектроскопии. Данные полученные в результате этих исследований

полностью отвечали структуре комплекса. Характерно, что ИК-спектры **21** и **24** отличаются тем, что в последнем отсутствуют полосы характерные для димера (ряд малоинтенсивных полос 2746, 2623, 2554 см^{-1}) и присутствуют две полосы валентных колебаний $\nu_3 = 3121$ и $\nu_4 = 1409 \text{ см}^{-1}$ тетраэдрического иона NH_4^+ [78].

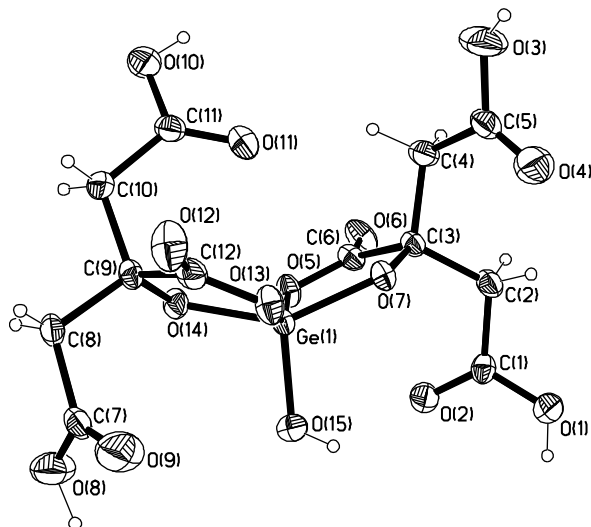
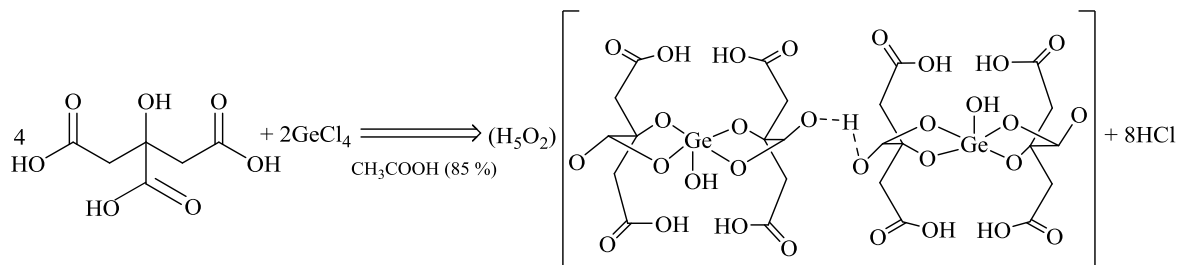


Рис.2.27 . Строение комплексного аниона $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Citr})_2]^-$ в **24**

В результате всестороннего изучения влияния замены воды на органические растворители в реакциях тетрахлорида германия с лимонной кислотой показано:

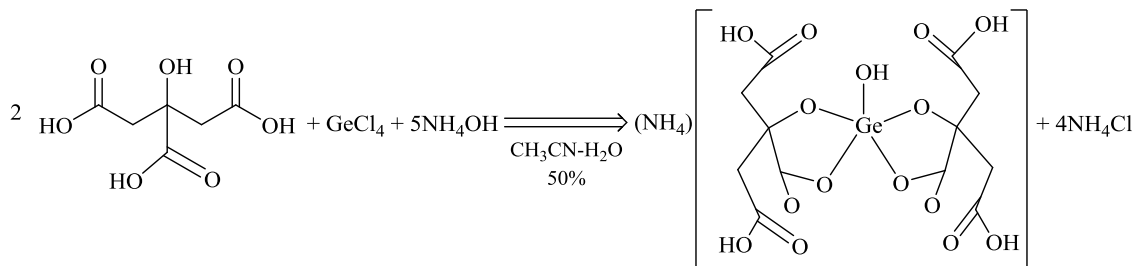
- из 85% уксусной кислоты в отличие от всех рассмотренных выше растворителей в твердом виде выделяется комплексная бис(цитрато)гидроксигерманатная(IV) кислота димерного строения в соответствии с уравнением реакции:



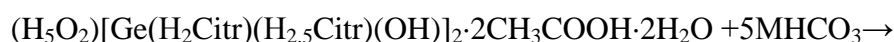
- в анионе впервые полученной комплексной кислоты $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Citr})(\text{H}_{2.5}\text{Citr})(\text{OH})]_2^-$ впервые зафиксировано образование связи лиганда с германием через карбонильный, а не карбоксильный атом

кислорода карбоксилатной группы, как во всех ранее изученных комплексах германия с лимонной кислотой;

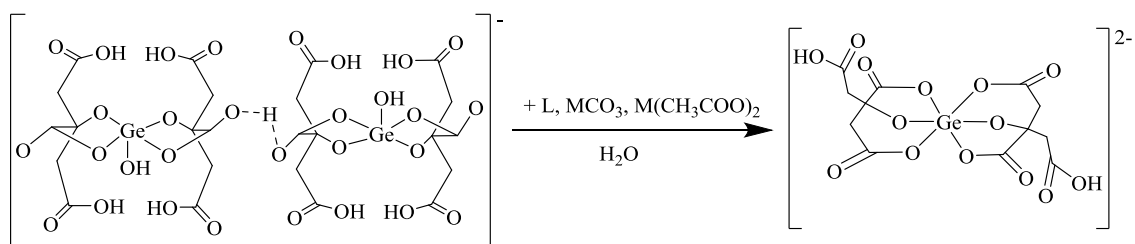
- в смешанном растворителе ацетонитрил : вода (1:1) при pH ~ 2-3 синтезирован аммоний бис(цитрато)гидроксигерманат:



- при взаимодействии с гидрокарбонатами щелочных металлов бис(цитрато)гидроксигерманатная(IV) кислота в результате частичного гидролиза превращается в два комплекса: выпадающий в осадок трисцитрат и второй, с более гидролизованной формой германия, который остается в растворе:



- в реакциях бис(цитрато)гидроксигерманатной кислоты с экзо-лигандами, карбонатами Ca, Ba, ацетатами Mg и d-металлов образуются рассмотренные ранее соединения с бис(цитрато)германатными анионами:



- в соединениях $(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Cit})_2(\text{H}_2.5\text{Cit})(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Cit})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_4[\text{Ge}(\text{HCitr})_2(\text{H}_2\text{Cit})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ реализуется бидентатный моно(хелатный) способ координации лимонной кислоты через спиртовый и α -карбоксильные атомы кислорода, в отличие от тридентатно бис(хелатного) в бис(цитрато)германатах s-, d-металлов и экзо-лигандов.

3. ДИ- И ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГЕРМАНИЯ(IV) С ВИННОЙ КИСЛОТОЙ

3.1. Особенности кристаллизации комплексов с биядерными тартратогерманатными анионами в различных растворителях

В соответствии с разработанными методиками синтеза [89] из систем $\text{GeO}_2 - \text{H}_4\text{Tart} - \text{экзо-лиганд (L)} - \text{H}_2\text{O}$ ($L = \text{Nic}$ (25), Nad (26), Ind (27), Ctz (28), Dphg (29), Pam (30) и Dam (31)) в твердом виде выделены комплексные соединения с мольным соотношением $\text{Ge} : \text{тартрат} : L = 1:1:1$. По результатам рентгенофазового анализа комплексы 26 и 29 оказались рентгеноаморфными, а остальные – кристаллическими, с индивидуальным набором межплоскостных расстояний, без примеси исходных (для примера в табл. 3.1 приведены межплоскостные расстояния и интенсивности диоксида германия, никотиновой и винной кислот, а также комплекса 25).

Таблица 3.1

Межплоскостные расстояния и интенсивности для GeO_2 , Nic, H_4Tart и комплекса 25

GeO_2		Nic		H_4Tart		Комплекс 25	
d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %	d, Å	I/I ₀ , %
4.299	25	5.770	100	7.740	50	13.000	100
3.417	100	4.380	50	4.757	100	8.480	24
2.474	14	4.200	30	4.427	17	7.600	20
2.349	26	3.750	15	4.299	40	7.070	12
2.269	18	3.590	40	3.823	28	6.400	41
2.155	21	3.440	50	3.552	20	5.880	18
1.882	7	3.317	70	3.050	10	5.520	8.5
1.868	15	3.200	40	3.009	12	5.140	16
1.717	9	3.070	15	2.806	22	4.258	11.5
1.566	18	2.629	20	2.691	21	3.790	10
1.419	12	2.349	25	2.629	12	3.700	9.7
1.411	14	2.195	30	2.542	75	3.496	16
1.393	8	2.263	10	2.461	12	3.222	17

В результате РСА комплекса **31** установлено, что структурные единицы его кристалла – димерные комплексные анионы $[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]^{2-}$ (рис. 3.1), два кристаллографически независимых катиона HDam^+ (рис. 3.2) и кристаллизационные молекулы воды.

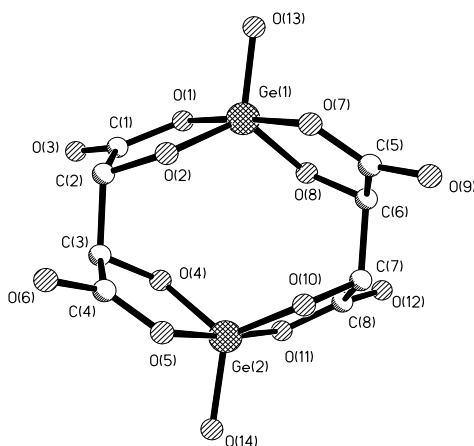


Рис. 3.1. Структура комплексного аниона $[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]^{2-}$ в **31**

В комплексном анионе две полностью депротонированные молекулы винной кислоты Tart^{4-} выполняют роль мостика между двумя атомами германия. Каждый атом Ge связан с двумя карбоксильными (средн. Ge-O 1.911(6) Å) и двумя гидроксильными (средн. Ge-O 1.768(6) Å) атомами кислорода двух кристаллографически независимых лигандов Tart^{4-} .

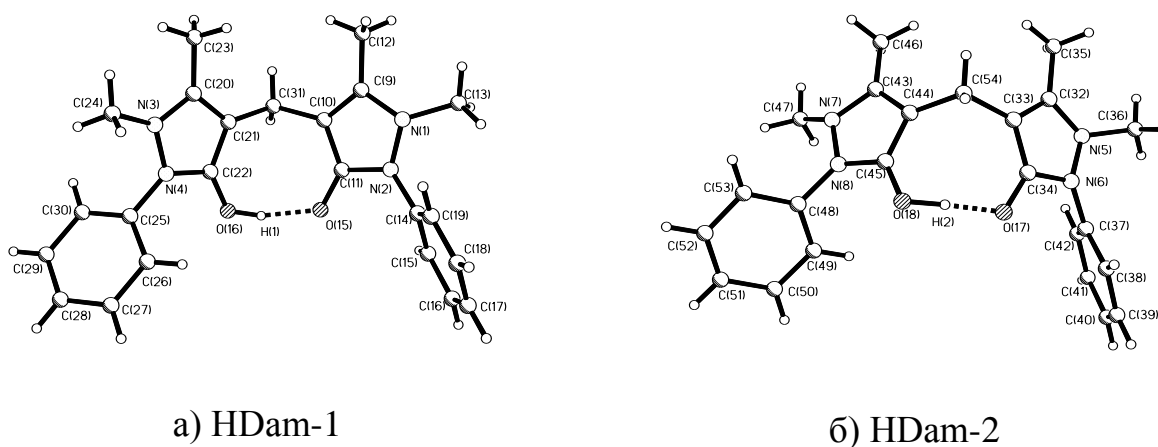


Рис. 3.2. Структура катиона HDam^+ в **31**: HDam-1(a), HDam-2 (б)

Координация каждого атома Ge дополняется до тригонально-бипирамидальной (ТБ) атомом O гидроксолиганда (средн. Ge-O 1.748(7) Å). В экваториальных позициях ТБ атома Ge(1) находятся атомы O(2), O(8) и O(13), полиэдра Ge(2) – атомы O(4), O(10), O(14) (углы $O_{\text{экв}}\text{Ge}(1)O_{\text{экв}}$ и $O_{\text{экв}}\text{Ge}(2)O_{\text{экв}}$ лежат соответственно в интервалах 117.2°-123.5° и 117.5°-122.5°). Аксиальные позиции ТБ заняты атомами O(1), O(7) (полиэдр Ge(1)) и атомами O(5), O(11) (полиэдр Ge(2)) (углы O(1)Ge(1)O(7) 175.3°, O(5)Ge(2)O(11) 174.1°).

В комплексе **31**, содержащем два кристаллографически независимых лиганда Tart⁴⁻, асимметрические центры – атомы C(2), C(3), C(6) и C(7). Установлено, что все эти атомы имеют абсолютную конфигурацию R, т.е. оба депротонированных лиганда Tart⁴⁻ в **31** являются D-изомерами. Наличие двух лигандов Tart⁴⁻ с одинаковой конфигурацией асимметрических атомов углерода объясняет и отсутствие центра инверсии в псевдо-центросимметричном димере.

Геометрические параметры двух кристаллографически независимых катионов HDam⁺ в комплексе (HDam)₂[Ge₂(OH)₂(μ-Tart)₂]·4H₂O (**31**) согласуются между собой и с литературными данными [75]. Оба катиона характеризуются цис-конформацией с расположением карбонильных групп по одну сторону плоскости центрального фрагмента C(10)C(31)C(21) (HDam-1) (C(33)C(54)C(44) – HDam-2) с псевдоторсионными углами O(15) C(11)C(22) O(16) -7.4°, O(17)C(34)C(45)O(18) 11.3°. Угол между плоскостями двух пиразолоновых циклов в HDam-1 и HDam-2 равен соответственно 64.5° и 62.9°.

Однозначно показано, что протонирование обоих катионов происходит по одному из карбонильных атомов O(16) в HDam-1 и O(18) в HDam-2. В результате в обоих случаях образуется прочная внутримолекулярная связь (рис. 3.2). В кристалле **31** комплексные анионы [Ge₂(OH)₂(μ-Tart)₂]²⁻ связаны в цепочки Н-связью O(14)-H(14A)...O(13). Через молекулу O(1w) цепочки связаны между собой в слой, параллельный плоскости ab (рис. 3.3). Между слоями располагаются катионы HDam-1 и HDam-2, связанные между собой и комплексными анионами вандерваальсовыми силами.

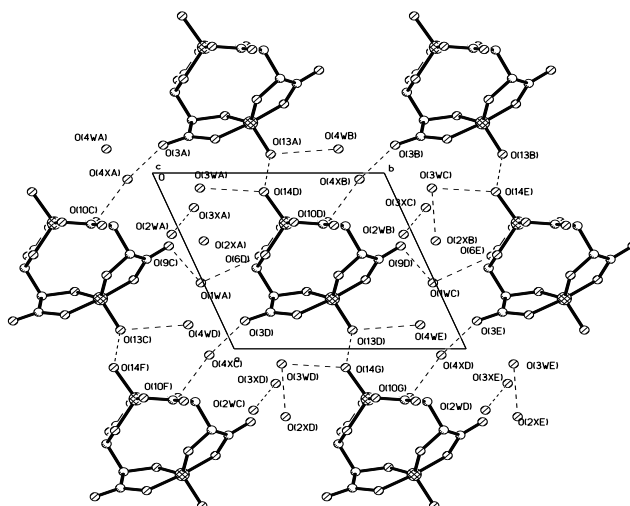


Рис. 3.3. Упаковка комплексных анионов в кристалле 31

Описание термоллиза комплексов **25-31** проводилось в рамках димерной модели, рентгеноструктурно доказанной для **31**. Из всех комплексов только **28** является безводным соединением, на его термограмме отсутствует низкотемпературный эндоэффект дегидратации (рис. 3.4), остальные – кристаллогидраты.

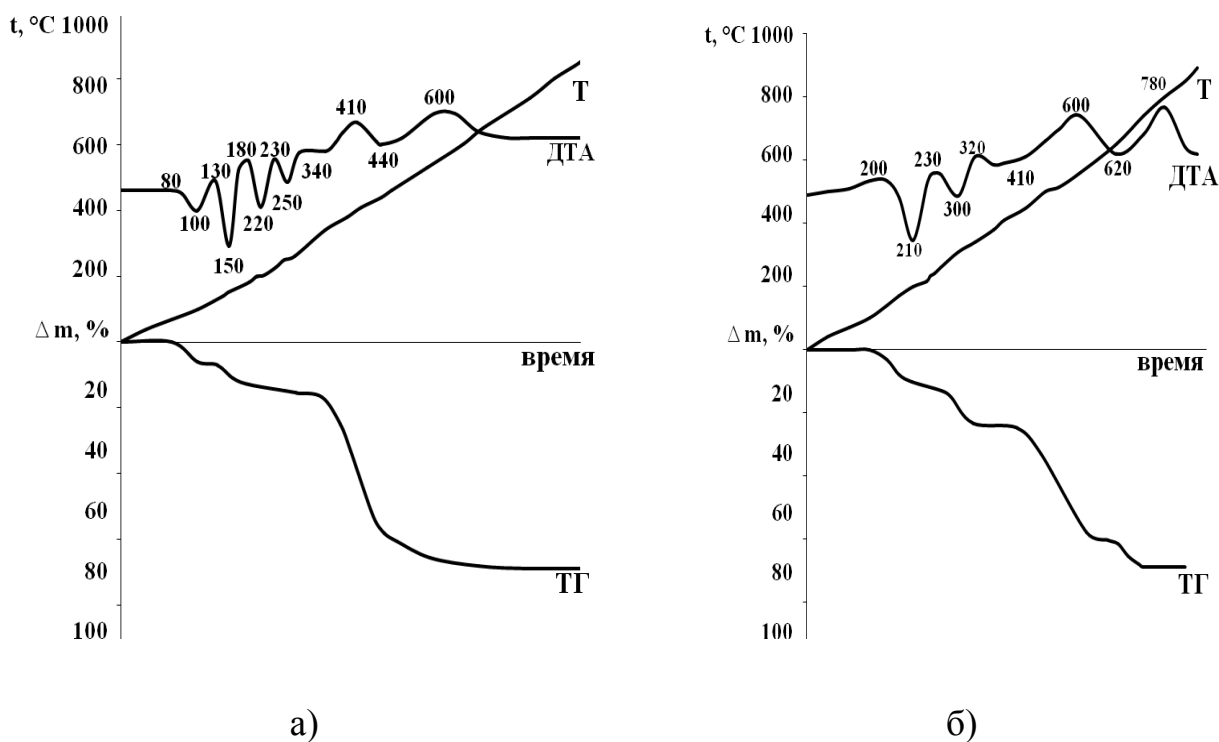


Рис. 3.4. Термограммы комплексов 25 (а) и 28 (б)

При анализе термогравиграмм **25-31** обнаружено, что в **26, 27, 29** и **31** удаление кристаллизационной воды происходит одновременно (70-180°C), а в **25, 30** в два этапа: вначале две молекулы (70-130°C), а затем еще две (130-180°C), что обусловлено особым способом упаковки молекул воды в их структурах. На следующем этапе в интервале (190-290°C) наблюдается один или два эндотермических эффекта с убылью массы, которая по результатам расчета по кривым ТГ соответствует потере двух молекул воды на димер. Их образование происходит в результате внутрисферной нейтрализации протона органического катиона гидроксогруппой гидролизованной формы германия. Этот факт подтверждает наличие GeOH^{3+} в составе комплексов **25-31**. Конечным продуктом термолиза всех соединений является диоксид германия, который устойчив до окончания нагрева (1000°C).

Данные, зафиксированные термогравиметрически, получили свое подтверждение и в результате ИК-спектроскопического исследования (рис. 3.5). Так, в ИК-спектрах кристаллогидратов **25-27, 29-31** в отличие от **28** вместо полосы валентных колебаний ОН-группы присутствовала широкая полоса (~3540-3177 см^{-1}), охватывающая еще и область, характерную для $\nu(\text{H}_2\text{O})$, а наличие в **25-31** гидролизованной формы германия подтвердилось появлением в их ИК-спектрах новой $\delta(\text{GeOH})$ (табл. 3.2).

В ИК-спектрах комплексов по сравнению со спектром винной кислоты исчезают полосы поглощения деформационных колебаний ОН и COOH групп 747, 987, 1130, 1217, 1266 см^{-1} и интенсивная $\nu(\text{C}=\text{O})$ в области 1738 см^{-1} [76-78], что однозначно свидетельствует о равноценном связывании с германием указанных группировок. На это указывает и появление новых полос, асимметричных и симметричных валентных колебаний карбоксилатных ионов и $\nu(\text{Ge}-\text{O})$ (табл. 3.2). Характерно, что, если $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ в спектре калиевой соли винной кислоты отвечает частота 1594 см^{-1} , то для комплексов **25-31** она имеет более высокое значение ~1640 см^{-1} , что находится в соответствии с преимущественно ковалентным характером связи Ge-O по сравнению с K-O. На основании полученной величины $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 293 \text{ см}^{-1}$ (табл.

3.2) установлено, что каждая карбоксильная группа координируется к комплексообразователю монодентатно [65].

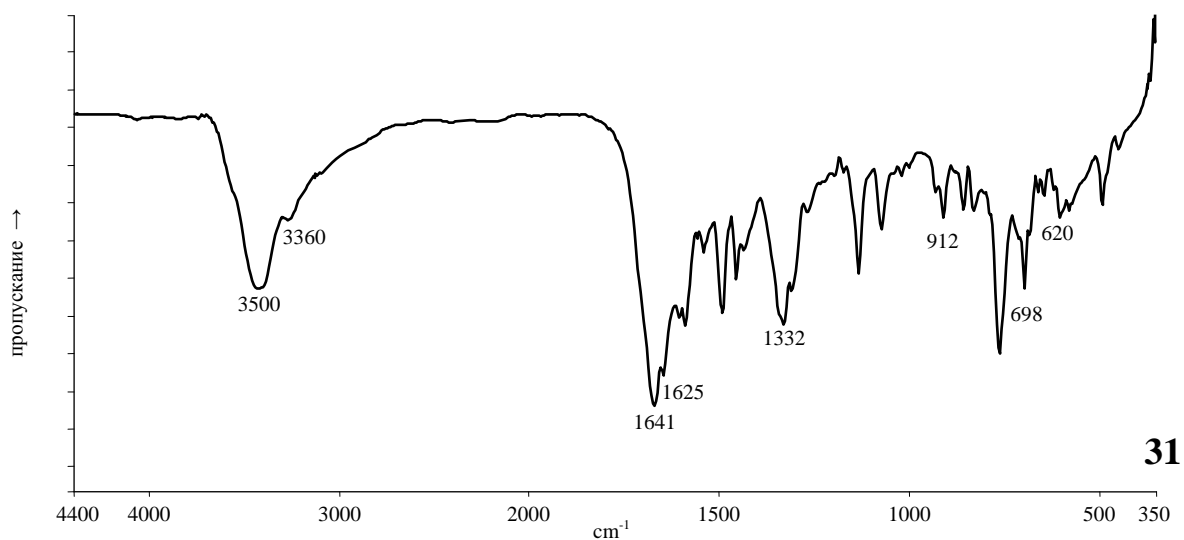
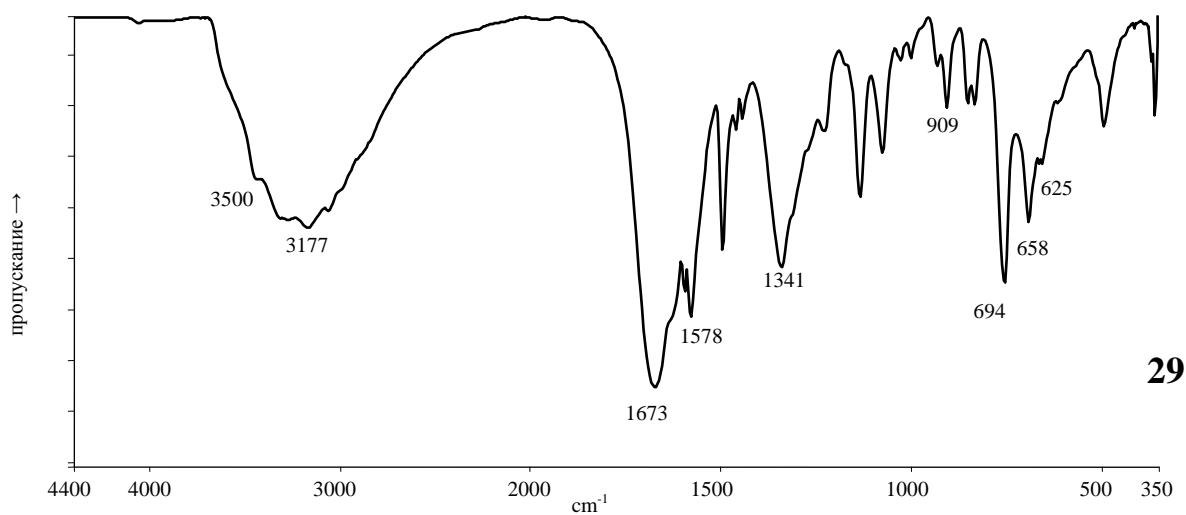
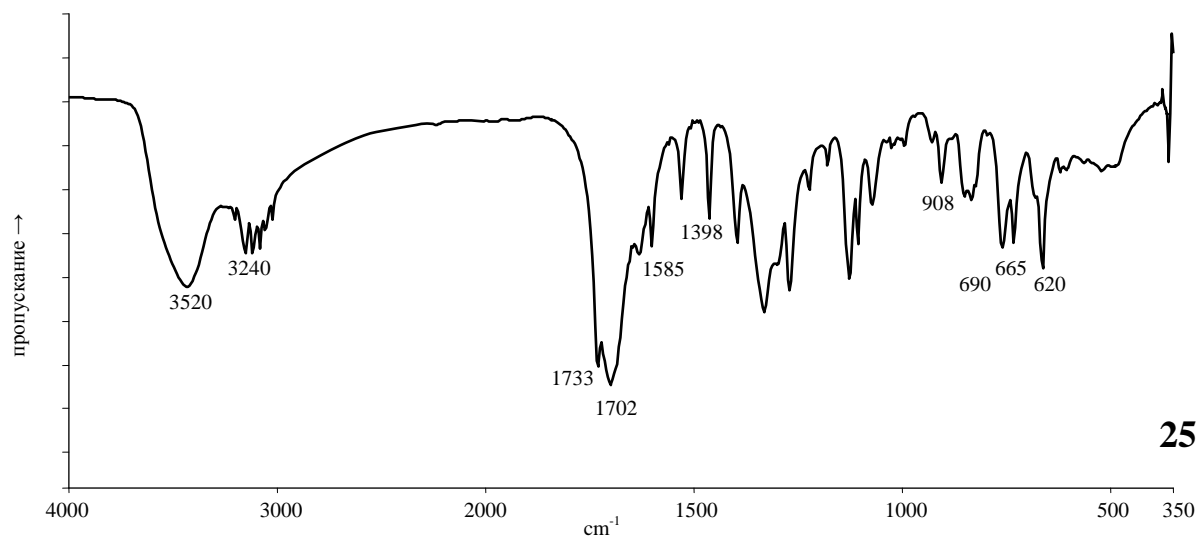


Рис. 3.5. ИК-спектры комплексов 25, 29 и 31

Характеристические частоты (см⁻¹) функциональных групп 25-31

№	$\nu(\text{H}_2\text{O}) + \nu(\text{OH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{Ge-O})$	$\delta(\text{GeOH})$	$\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$
25	3520-3240	1702	1398	690, 665, 620	908	304
26	3500-3180	1694	1401	700, 675, 620	908	293
27	3582-3200	1659	1337	700, 673, 642	907	322
28	3523	1631	1339	684, 660, 636	910	292
29	3500-3177	1673	1341	694, 658, 625	909	332
30	3541-3180	1684	1399	700, 687, 663	908	285
31	3500-3360	1641	1332	698, 665, 620	912	309

Обращает на себя внимание согласование структурных и ИК-спектроскопических данных: в спектре **31** обнаружены не две полосы свободного и протонированного карбонила, а одна в области более длинных волн 1670 см⁻¹ (в Dam $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1741\text{см}^{-1}$), что происходит из-за образования внутримолекулярной водородной связи в катионе HDam⁺. Подобное уже было отмечено для ониевого бис(цитрато)германата **8** (раздел 2.1), а на примере **31** доказано рентгеноструктурно.

Как и в ониевых бис(цитрато)германатах в **25-27** протонируется гетероциклический азот, независимо от наличия в их молекулах функциональных групп: COOH, C(O)NH₂, C(O)-NH-NH₂, на что указывает повышение частоты валентных колебаний $\nu(\text{C-N})$ гетероциклического кольца в ИК-спектрах и сохранение полос ответственных за $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1733\text{ см}^{-1}$ (Nic) и $\delta(\text{NH}_2^+) = 1640\text{ см}^{-1}$ (Nad и Ind) по сравнению с исходными экзо-лигандами.

В комплексе **28**, поскольку он был выделен из кислой среды, внешнесферный катион представляет собой форму II цитозина (рис. 2.8), что подтверждается появлением в ИК-спектре полосы поглощения в области ~ 1618 см⁻¹, характерной для колебаний группировки NH⁺. Аналогия в протонировании Dphg (появление полосы $\delta(\text{NH}_2^+) = 1576\text{ см}^{-1}$) и Ram (отсутствие $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1695\text{см}^{-1}$ пирролидинового кольца) была обнаружена также и при сравнении ИК-спектров **29** и **30** с **5** и **7**, соответственно.

Исходя из полученных данных, для **25-31** предложены молекулярные формулы $(HL)_2[Ge_2(OH)_2(\mu-Tart)_2] \cdot nH_2O$, L = Nic, n=4 (**25**), Nad, n=1 (**26**), Ind, n=4 (**27**), Ctz, n=0 (**28**), Dphg, n=2 (**29**), Pam, n=4 (**30**), Dam, n=4 (**31**).

При добавлении карбонатов щелочных металлов к раствору тартратогерманатной кислоты, полученному растворением и нагреванием в течение 2,5 часов смеси GeO_2 и D-винной кислоты в воде, получены соединения **32** и **33** с мольным соотношением германий : тартрат : Na (K) = 1:1:1 [90].

ИК-спектры данных комплексов сходны между собой (рис. 3.6). В спектрах **32, 33** обнаружена широкая полоса валентных колебаний $\nu(OH) \sim 3440 \text{ см}^{-1}$, указывающая на присутствие кристаллизационных молекул воды. По сравнению со спектром винной кислоты отмечено исчезновение полосы $\nu(C=O)$ и появление $\nu_{as}(COO) \sim 1685 \text{ см}^{-1}$, $\nu_s(COO) \sim 1350 \text{ см}^{-1}$, $\nu(C-O) \sim 1070 \text{ см}^{-1}$ алкоолятного типа, свидетельствующие о связывании с германием не только карбоксилатных, но и депротонированных спиртовых групп лиганда, а также $\nu(Ge-O) \sim 710, 660, 600 \text{ см}^{-1}$ и $\delta(GeOH) \sim 860 \text{ см}^{-1}$.

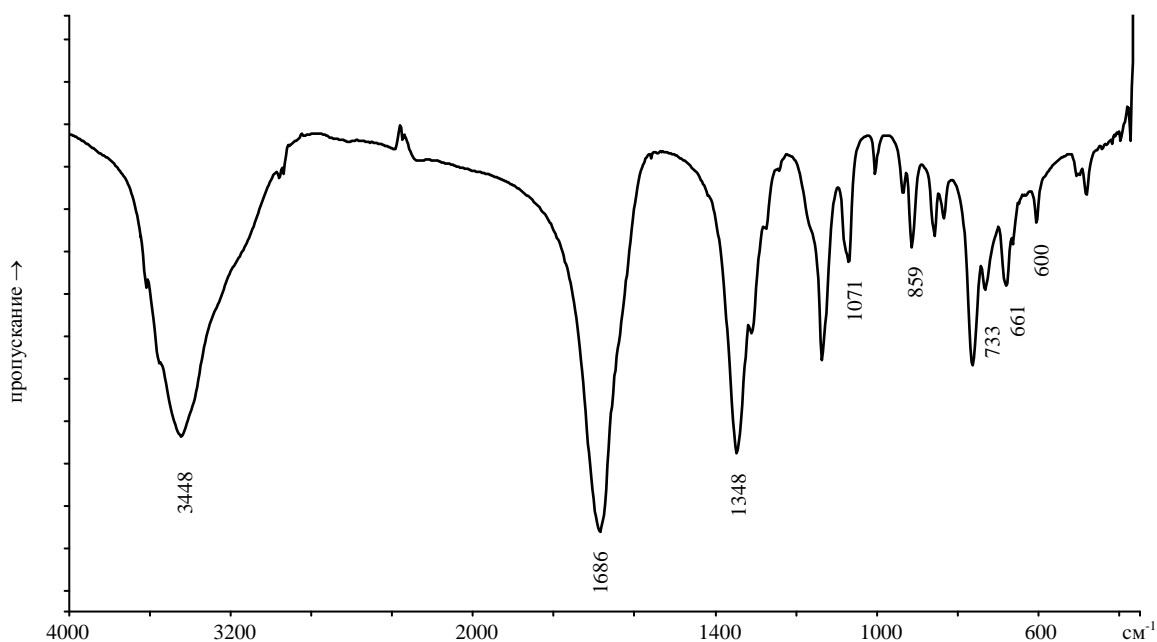


Рис. 3.6. ИК-спектр комплекса 33

По данным РСА структура $K_2[Ge_2(OH)_2(\mu-Tart)_2] \cdot 4.5H_2O$ (**33**) образована комплексными двумя кристаллографически независимыми анионами

одинакового строения $[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]^{2-}$ (рис. 3.7), катионами K^+ , молекулами координированной (атомами К) и кристаллизационной воды.

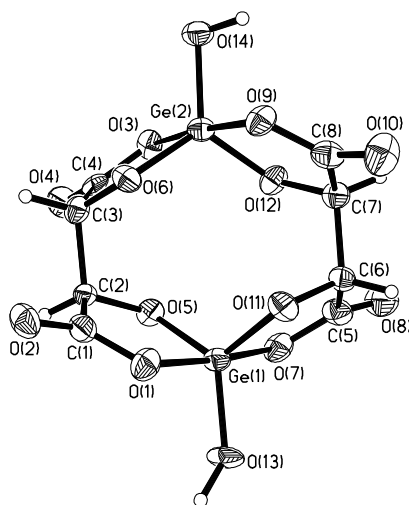


Рис. 3.7. Структура $[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]^{2-}$ в комплексе **33**

Анионы имеют структуру, сходную с рассмотренной выше в ониевом соединении **31**. Атомы германия имеют КЧ 5, полиэдр – тригональная бипирамида с атомами кислорода депротонированных гидроксогрупп Tart^{4-} и гидроксогруппы в основании и атомами кислорода карбоксилатных групп в апикальном положении. В структуре присутствуют два катиона калия с полиэдрами нерегулярной формы и КЧ 7 и 8. Они объединяют комплексные анионы в каркас, в пустотах которого содержатся кристаллизационные молекулы воды. Водородные связи дополнительно скрепляют каркас и включают в него кристаллизационные молекулы воды.

С учетом практически одинакового термораспада **32** и **33**, им соответствует молекулярная формула $\text{M}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, $\text{M}=\text{Na}$ (**32**), K (**33**).

Следует отметить, что образование димеров $\text{A}_2(\mu\text{-Tart})_2$ (А – произвольный элемент) характерно не только для германия. В КБСД (версия 5.34 февраль 2013 г., [2]) присутствует 307 соединений, содержащих бидентатно координированный тартрат-ион (содержащих пятичленный

оксокарбоксилатный цикл), в 115 из них присутствуют димерные фрагменты $A_2(\mu\text{-Tart})_2$.

При исследовании взаимодействия диоксида германия с винной кислотой в воде не удалось выделить комплексную кислоту в твердом виде. Она была получена в результате комплексообразования GeCl_4 с H_4Tart в водно-уксуснокислом растворе [91-93]. Комплекс **34** с мольным соотношением $\text{Ge} : \text{тарtrat} = 1:1$ по данным измерения молекулярной электропроводности в метаноле, этаноле и ДМСО является неэлектролитом, а в воде, по всей вероятности, разрушается ($\lambda = 620 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) [81, 86].

В его ИК-спектре обнаружен набор основных характеристических полос поглощения (см^{-1}): 3433 ($\nu(\text{OH}) + \nu(\text{H}_2\text{O})$), 1693 ($\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$), 1342 ($\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$), 1130 ($\nu(\text{C-O})$), 852 ($\delta(\text{GeOH})$), 760 ($\delta(\text{OCO})$), 713 ($\rho(\text{H}_2\text{O})$), 692, 660, 622 ($\nu(\text{GeO})$), 493 ($\omega(\text{H}_2\text{O})$). Отсутствие полосы $\nu(\text{C=O})$ 1738 см^{-1} и наличие нерасщепленных сильных полос $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ свидетельствует о депротонировании всех карбоксильных групп лиганда и их монодентатном ($\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 251 \text{ см}^{-1}$) связывании с германием, что находит подтверждение в появлении полос $\nu(\text{GeO})$ [94]. Зафиксированная в спектре полоса $\nu(\text{C-O})$ при отсутствии $\delta(\text{COH})$ свидетельствует о связывании с комплексообразователем также всех депротонированных спиртовых групп винной кислоты. Комплекс содержит гидролизованную форму германия и координированные молекулы воды, на что указывают полосы деформационных колебаний Ge-O-H , маятниковых и веерных H_2O .

По данным РСА структурные единицы кристалла $(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{OH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**34**) - димерные комплексные анионы (рис. 3.8), ион оксония и кристаллизационные молекулы воды.

В биядерном анионе $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{OH})]^{2-}$ комплексной тартратогерманатной кислоты **34** впервые зафиксировано присутствие двух атомов германия с различным полиэдром: один из атомов Ge имеет КЧ 5, полиэдр – тригональная бипирамида (строение аналогично **31** и **33**), с концевым

гидроксо-лигандом в экваториальной плоскости (Ge(2)-O(15) 1.756(3) Å) и атомами карбоксилатных групп в аксиальных позициях, второй – КЧ 6, полиэдр – октаэдр с атомами карбоксилатных групп в транс-положении друг к другу, атомы кислорода гидроксогруппы и координированной молекулы воды в транс-позициях к атомам кислорода депротонированных гидроксогрупп Tart⁴⁻.

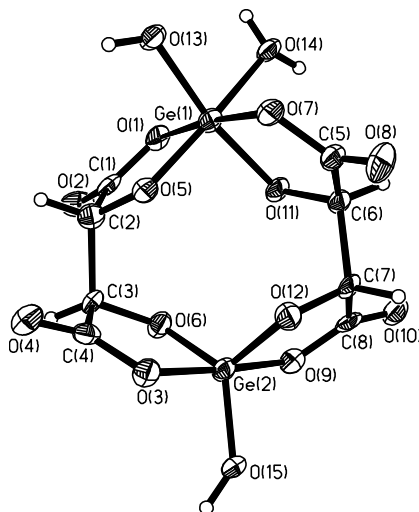


Рис. 3.8. Структура аниона $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{OH})]^{2-}$ в **34**

Следует отметить, что координация атома Ge с молекулами воды – явление довольно редкое. Так, на сегодняшний день структурно изучено лишь два соединения, в которых имеются связи Ge-H₂O - $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Nta})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [95] и $[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-Hpdt})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]$ [96]. Длины связи Ge-H₂O 1.922(3) и 1.890(5) Å в этих соединениях близки к найденным в **34**.

В комплексном анионе структуры **34** присутствуют 4 практически плоских пятичленных металлоцикла: Ge(1)O(1)O(3)C(1)C(2) (1, $\Delta=0.022$ Å), Ge(1)O(7)O(9)C(5)C(6) (2, $\Delta=0.020$ Å), Ge(2)O(4)O(5)C(3)C(4) (3, $\Delta=0.045$ Å), Ge(2)O(10)O(11)C(7)C(8) (4, $\Delta=0.042$ Å). Углы между средними плоскостями металлоциклов: 1/2 97.1°, 3/4 113.2°.

В структуре **34** присутствует разветвленная система ВС, объединяющих комплексные анионы, ионы оксония и молекулы кристаллизационной воды в каркас (рис. 3.9).

Семь позиций кислорода ионов оксония и молекул кристаллизационной воды занимают пять атомов кислорода, одна позиция разупорядочена (расстояние $O \dots O$ 1 Å), две позиции заселены наполовину (рис. 3.10, крупными кружками обозначены позиции с частичной заселенностью).

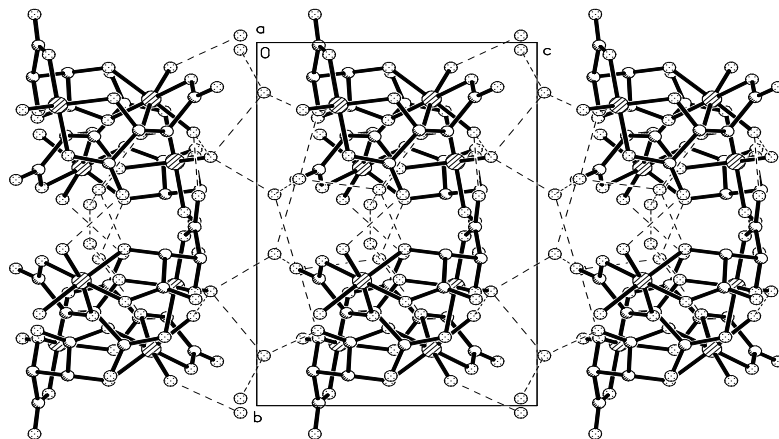


Рис. 3.9. Упаковка молекул в кристалле 34

Частично локализованы несколько позиций атомов водорода (рядом из них приписаны половинные заселенности), но в рамках рутинного рентгеноструктурного эксперимента с кристалла данного качества однозначно выявить положение всех атомов водорода в частично неупорядоченной структуре невозможно. Судя по распределению коротких ВС, в структуре должен осуществляться легкий перескок “кислых” протонов между атомами кислорода.

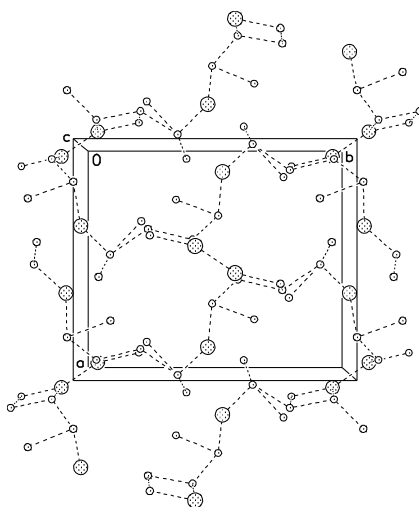
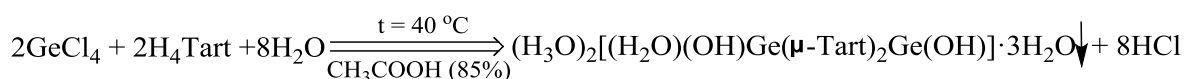


Рис. 3.10. Упаковка атомов кислорода ионов оксония и молекул кристаллизационной воды в структуре 34

В результате всестороннего изучения продуктов комплексообразования GeO_2 и GeCl_4 с винной кислотой обнаружены следующие закономерности:

- в кристаллическом виде ониевые соединения, комплексы катион-анионного типа со щелочными металлами и комплексная тартратогерманатная кислота построены из димерных анионов с одинаковым биядерным фрагментом $\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2$, в котором атомы германия объединены двумя полностью депротонированными молекулами лигандов Tart^{4-} ; димерные тартратогерманатные анионы являются рецепторами для связывания субстратов – катионов щелочных металлов и экзо-лигандов;
- комплексная тартратогерманатная кислота выделяется в твердом виде только из органического растворителя – 85% уксусной кислоты, как и в случае бис(цитрато)гидроксигерманатной кислоты (раздел 2.3):



- в структуре $(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{OH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ впервые зафиксировано присутствие в одной молекуле двух атомов германия с различным полиэдром: тригонально-бипирамидальным (КЧ 5) и октаэдрическим, формирование которого происходит за счет дополнительной координации молекулы воды.

3.2. Структура и супрамолекулярная организация комплексов с полимерными тартратогерманатными анионами

В результате элементного анализа выделенных из систем $\text{GeO}_2 - \text{H}_4\text{Tart} - \text{MCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}$ (35), Ca (36), Ba (37)) тартратогерманатов установлено, что в них реализуется мольное соотношение $\text{M} : \text{Ge} : \text{лиганд} = 1:2:2$.

Исходя из такого состава можно было предположить димерное строение указанных соединений, однако РСА комплекса 37 показал, что структурными единицами его кристалла являются анионы $\{[\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]^{2-}\}_\infty$,

гидратированные катионы $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и кристаллизационные молекулы воды (рис. 3.11) [97, 98].

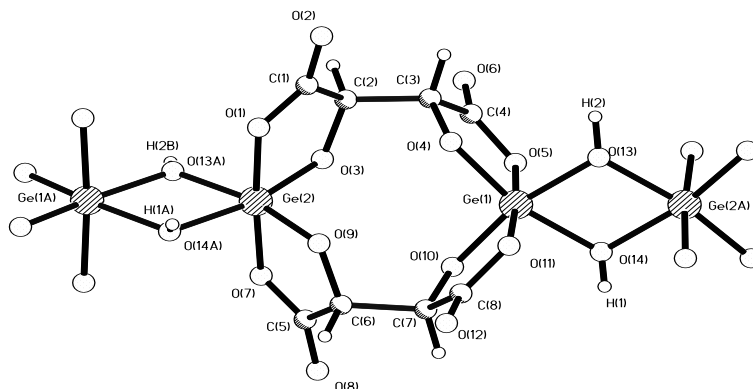


Рис. 3.11. Структура полимерной цепочки $\{[\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]^{2-}\}_\infty$ в **37**

Димерный фрагмент $[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2]$ в **37** аналогичен найденному в структурах **31**, **33** и **34** (раздел 3.1): два полностью депротонированных лиганда Tart^{4-} выполняют тетрадентатную бис(хелатно)-мостиковую функцию, связывая два кристаллографически независимых атома германия ($\text{Ge}(1)$ и $\text{Ge}(2)$) со сходной геометрией. В координации каждого атома Ge участвуют два карбоксильных (средн. Ge-O 1.904(3) Å) и два гидроксильных атома кислорода (средн. Ge-O 1.833(3) Å) двух лигандов Tart^{4-} .

Однако в структуре **37** полиэдр каждого атома Ge дополняется до октаэдра двумя мостиковыми OH -группами (средн. Ge-O 1.914(3) Å), что приводит к формированию полимерной цепочки анионов вдоль оси 4_1 (рис. 3.11). В структурах **31** и **33** реализуются дискретные димерные анионы состава $[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]^{2-}$, а в **37** – полимерные анионы $\{[\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]^{2-}\}_\infty$.

В **37** каждый атом Ge формирует по два практически плоских пятичленных металлоцикла: $\text{Ge}(1)\text{O}(10)\text{C}(7)\text{C}(8)\text{O}(11)$ (1, $\Delta = 0.026$ Å) (Δ - усредненное отклонение атомов от средней плоскости хелатного цикла), $\text{Ge}(1)\text{O}(4)\text{C}(3)\text{C}(4)\text{O}(5)$ (2, $\Delta = 0.011$ Å), $\text{Ge}(2)\text{O}(1)\text{C}(1)\text{C}(2)\text{O}(3)$ (3, $\Delta = 0.026$ Å), $\text{Ge}(2)\text{O}(7)\text{C}(5)\text{C}(6)\text{O}(9)$ (4, $\Delta = 0.009$ Å). Кроме того, два атома Ge также

включены в четырехчленный биметаллический хелатный цикл Ge(1)O(13)O(14)Ge(2) (5, $\Delta = 0.003 \text{ \AA}$). Двугранные углы между средними плоскостями металлоциклов: $1/2 81.6^\circ$, $3/4 81.5^\circ$.

Наличие циклических систем вокруг каждого из атомов Ge в кристалле **37** приводит к существенным искажениям их полиэдров. Наиболее сильно (по сравнению с идеальным углом 90°) в экваториальной плоскости уменьшен угол O(13)GeO(14) в 4-членных металлоциклах: $75.00(10)^\circ$ и $74.45(10)^\circ$ в полиэдрах Ge(1) и Ge(2) соответственно. Противолежащие углы O(4)Ge(1)(10) и O(2)Ge(2)O(9) равны соответственно $101.36(12)^\circ$ и $100.94(12)^\circ$. В 5-членных хелатных циклах средняя величина угла при атомах Ge(1) и Ge(2) составляет соответственно $86.21(11)^\circ$ и $87.06(11)^\circ$. Углы между аксиальными транс-партнерами: O(11)Ge(1)O(5) $175.94(12)^\circ$, O(1)Ge(2)O(7) 175.46° , между экваториаль-ными транс-партнерами: O(4)Ge(1)O(14) $165.05(11)^\circ$, O(9)Ge(2)O(13A) $166.25(11)^\circ$, O(10)Ge(1)O(13) и O(3)Ge(2)O(14A) $165.70(11)^\circ$ и $166.30(11)^\circ$ соответственно.

В соединении **37**, как и в других тартратогерманатах, в каждом из двух кристаллографически независимых лигандах Tart⁴⁻ присутствует по два асимметрических центра – атомы C(2), C(3) и C(6), C(7), все они имеют абсолютную конфигурацию R, отвечающую D-изомеру винной кислоты, используемой в синтезе **37**.

Координационный полиэдр катиона Ba²⁺ (координационное число равно 8) – сильно искаженная квадратная антипризма. Каждая из квадратных граней образована двумя карбонильными атомами кислорода от двух лигандов Tart⁴⁻ при атомах Ge(1) (и Ge(2) соответственно) и двух молекул воды. Двугранный угол между плоскостями этих граней равен 17.1° . Расстояния Ba-O лежат в интервале $2.701(3)$ - $2.807(3) \text{ \AA}$.

Между полимерными цепочками комплексных анионов находятся стопки катионов бария (вокруг второй системы осей 4_1) и молекулы кристаллизационной воды. Все структурные единицы объединены водородными связями в каркас (рис. 3.12). Донорами валентных ВС выступают

все 9 молекул воды и 2 мостиковые гидроксильные группы, акцепторами – все молекулы воды, три координированных карбоксильных атома кислорода (кроме O(1)) и атомы O координированных спиртовых групп.

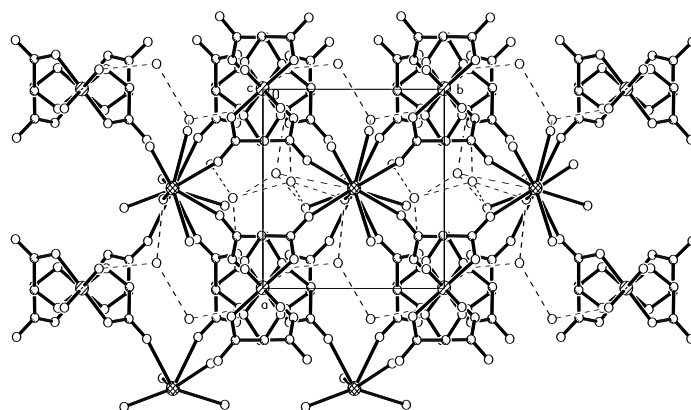


Рис. 3.12. Упаковка структурных единиц в кристалле **37**

Отсутствие структурных данных для **35** и **36** усложнило задачу определения их строения. ИК-спектр **37** (рис. 3.13) был использован как модель для установления состава координационных узлов Ge(IV), Mg и Ca в этих комплексах.

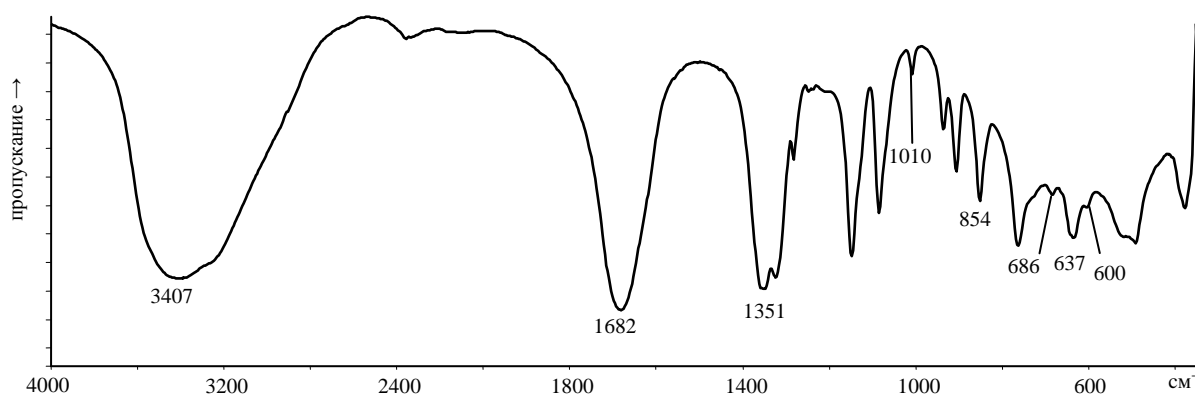


Рис. 3.13. ИК-спектр комплекса **37**

ИК-спектр **37** содержит ограниченное число полос и оказался достаточно простым для интерпретации. Так, в спектре комплекса **37** присутствуют полосы $\nu_{as}(\text{COO}^-) = 1682 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu_s(\text{COO}^-) = 1351 \text{ cm}^{-1}$, значит все карбоксилатные

группы лиганда связаны и равноценны, что согласуется с результатами РСА **37**. Обнаружены полосы $\nu(\text{Ge-O}) = 686, 637, 600 \text{ см}^{-1}$, $\delta(\text{Ge-OH}) = 854 \text{ см}^{-1}$, а также полоса деформационных колебаний мостиковой ОН-группы при 1010 см^{-1} .

Сравнение ИК-спектров **35-37** показало, что они практически идентичны. Такая аналогия в ИК-спектрах, исходя из теоретических представлений, возможна только в случае однотипного строения соединений.

Для более полной характеристики **35-37** изучена их термическая устойчивость (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Результаты исследования термической устойчивости **35-37**

№	Характер и температурные интервалы протекающих процессов						
	- n H ₂ O			Термодеструкция		Остаток	
	t _{max} (ДТА), °С	Δm ТГ, %	Δm P*, %	t _{max} (ДТА), °С	Δm ТГ, %	m ТГ, %	m P, %
35	70-210 (100↓) 210-280 (220↓)	11.65 n=5 5.85 n=2	11.60 5.79	360-470 (430↑) 470-860 (710↑)	28.75	40.00	40.13 MgGeO ₃ + GeO ₂
36	60-250 (110↓)	17.50 n=6	17.45	380-470 (440↑) 470-680 (600↑)	32.50	42.50	42.85 CaGeO ₃ + GeO ₂
37	60-130 (80↓) 130-200 (150↓) 200-320 (250↓)	11.88 n=5 9.25 n=4	11.68 9.35	330-440 (400↑) 450-810 (730↑)	31.87	47.00	47.02 BaGeO ₃ + GeO ₂

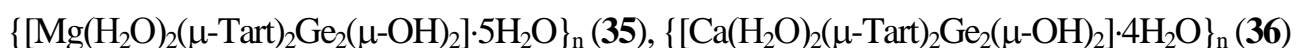
P* - рассчитанное значение

Следует отметить, что для **37** наблюдается соответствие данных термогравиметрии и РСА, а именно число кристаллизационных молекул воды (5), которая удаляется при более низкой температуре, и координационной (4) точно совпадает с установленным в структуре. Исходя из этого **35** содержит 5 кристаллизационных и 2 координированных молекулы воды. Для **36** с учетом характерного для Ca²⁺ координационного числа равного шести – это 4 и 2 соответственно, поскольку еще четыре связи он, подобно Ba²⁺, образует с Tart⁴⁻. Дальнейший термораспад **35-37** происходит однотипно.

Необходимо отметить, что конечным продуктом термораспада тартратогерманата бария **37** является смесь BaGeO₃ и GeO₂, что отличает его от

бис(цитрато)германата бария **14** (раздел 2.2), при нагревании которого до 1000°C образуется GeO_2 и BaCO_3 . По-видимому, значение имеет различная прочность связей бария с карбоксилатными группами лиганда в этих комплексах.

В итоге для комплексов **35-37** предложены следующие формулы:



При комплексообразовании GeCl_4 с винной кислотой в 50% водно-ацетонитрильном растворе образование осадка не наблюдалось. Он был выделен при повышении pH до $\sim 2\text{-}3$ за счёт добавления раствора аммиака [90]. По результатам элементного анализа мольное соотношение в соединении **38** Ge : тартрат : N = 1:1:1.5.

В его ИК-спектре, кроме полос, присутствующих в спектре **34** (раздел 3.1) $\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})=3500\text{-}3422 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1677 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1341 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{C-O}) = 1063 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Ge-O}) = 680, 600 \text{ см}^{-1}$, зафиксированы полосы $\nu_{\text{as}} = 845$ и $\nu_{\text{s}} = 491 \text{ см}^{-1}$ характерные для валентных колебаний мостиковой группы Ge-O-Ge [94], $\nu_3 = 3125$ и $\nu_4 = 1401 \text{ см}^{-1}$, характерные для тетраэдрического иона NH_4^+ [72], а также полоса 2223 см^{-1} ответственная за колебания $\text{C}\equiv\text{N}$ ацетонитрила (при отсутствии $\delta(\text{GeOH})$).

Результаты ИК-спектроскопического исследования полностью согласуются с данными РСА. Соединение $(\text{NH}_4)_{2n}[\text{Ge}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Tart})_2]_n$ (**38**) построено из комплексных полимерных анионов $[\text{Ge}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Tart})_2]_n^{2n-}$ (рис. 3.14), в структуре которых легко выделяются фрагменты аналогичные димерам $[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]^{2-}$ в **31** и **33**, катионов NH_4^+ и кристаллизационных молекул ацетонитрила и воды.

В комплексном анионе два атома германия связаны двумя тетрадентатными бис(хелатно)мостиковыми лигандами полностью депротонированной винной кислоты. Каждый атом Ge координирован двумя

карбоксилатными (средн. Ge-O 1.908(3) Å) и двумя спиртовыми (средн. Ge-O 1.778(3) Å) атомами кислорода двух лигандов Tart⁴⁻.

Координационный полиэдр атомов Ge(1) и Ge(2) тригональная бипирамида (ТБП). Ее основание образовано двумя атомами кислорода депротонированных гидроксильных групп лиганда и кислородом оксо-группы. В аксиальных позициях лежат атомы кислорода карбоксилатных групп лигандов. Димеры А связываются атомами кислорода O(13) и O(13A) оксо-мостиков в полимерные цепочки, в которых димер играет роль элементарного звена (рис. 3.14). То есть, окружение германия аналогично найденному в **31**, **33** и **37** с учетом замены координированных гидроксогрупп на мостиковые оксо-атомы. Полимерные цепочки, параллельные оси b, катионы аммония и молекулы кристаллизационной воды объединяют в каркас, в пустотах которого расположены разупорядоченные молекулы MeCN.

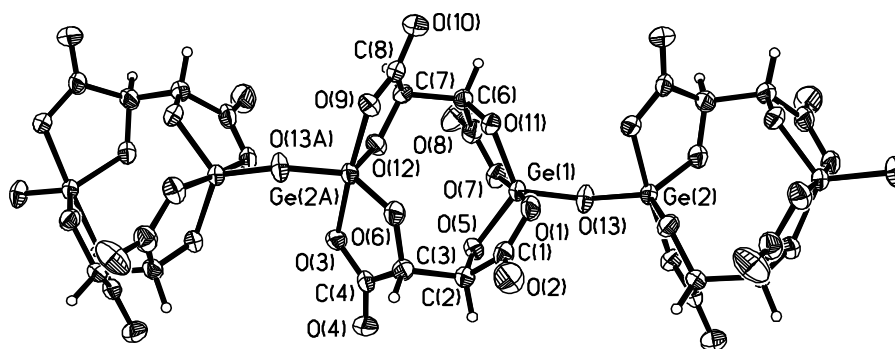


Рис. 3.14. Структура полимерной цепочки $[\text{Ge}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Tart})_2]_n^{2n-}$ в **38**

Система водородных связей формируется с участием атомов водорода катионов аммония и молекул воды, а также донорных атомов кислорода лигандов и воды.

Из систем $\text{GeO}_2(\text{GeCl}_4)$ – винная кислота – соль d, f -металла – H_2O выделить разнометалльные комплексы не удалось. Поэтому для получения тартратогерманатов переходных элементов и лантанидов было решено заменить водную среду на 50%-ный раствор CH_3COOH и провести синтез взаимодействием GeCl_4 с винной кислотой и ацетатом d, f-металла [99].

Получены продукты, в которых реализуется мольное соотношение $M : Ge : \text{тарtrat} = 2:2:3$, $M = Mn$ (**38**), Co (**39**), Ni (**40**), Cu (**41**), Zn (**42**) и $Ln : Ge : \text{тарtrat} = 1:2:3$, $Ln = La$ (**43**), Pr (**44**), Nd (**45**), Sm (**46**), Eu (**47**), Gd (**48**), Tb (**49**), Dy (**50**), Ho (**51**), Er (**52**), Tm (**53**), Yb (**54**), Lu (**55**).

РСА комплекса $[Cu_2(H_2O)_{10}Ge_2(\mu\text{-Tart})_3]_n \cdot 3nH_2O$ (**41**) установлено, что структурными единицами его кристалла являются полимерные анионы $[Ge_2(\mu\text{-Tart})_3]_n^{4n-}$ (рис. 3.15), фрагменты $Cu(H_2O)_5$ и кристаллизационные молекулы воды.

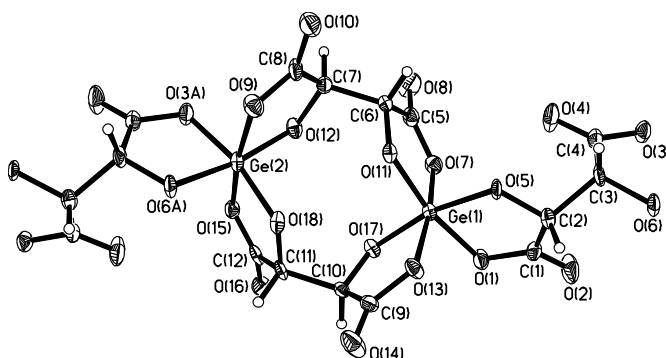


Рис. 3.15. Структура фрагмента аниона $[Ge_2(\mu\text{-Tart})_3]_n^{4n-}$ в структуре **41**

В комплексном анионе два атома германия, как и в других рассмотренных тартратогерманатах **31**, **33**, **34**, **37**, **38**, связаны двумя тетрадентатными бис(хелатно)мостиковыми лигандами полностью депротонированной винной кислоты. Однако, в **41** димеры $[Ge_2(\text{Tart})_2]$ связываются в полимерную цепочку не гидроксо- или оксо-мостиками, а третьим тетрадентатным бис(хелатно)мостиковым лигандом депротонированной винной кислоты (рис. 3.16). Каждый атом Ge в **41** координирован тремя карбоксильными и тремя спиртовыми атомами кислорода трех лигандов Tart^{4-} . Координационный полиэдр атомов $Ge(1)$ и $Ge(2)$ – октаэдр.

Фрагменты $Cu(H_2O)_5$ входят в структуру цепочки (рис. 3.17). КЧ атома меди 6 реализуется за счёт пяти координированных молекул воды и атома кислорода карбоксилатной группы лиганда, связанной с германием.

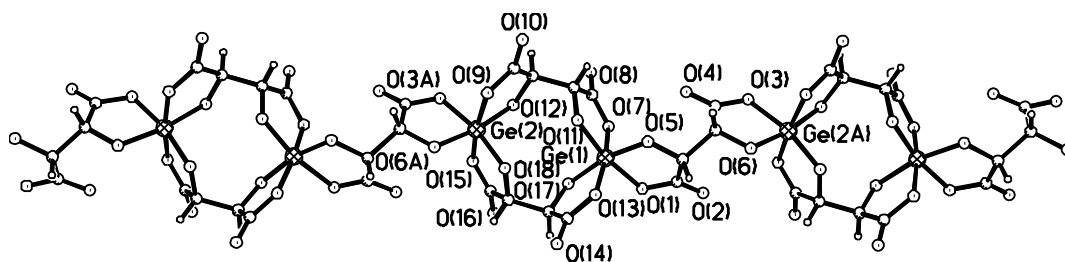


Рис. 3.16. Структура полимерной цепочки $[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3]_n^{4n-}$ в **41**

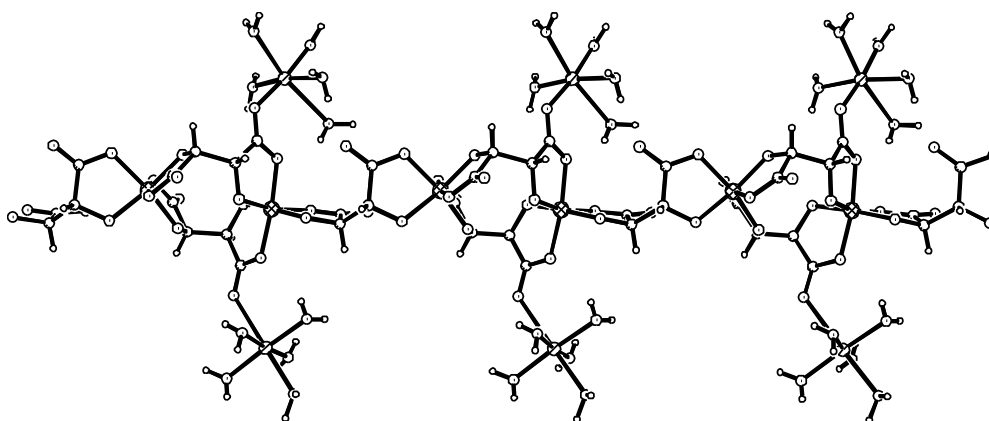


Рис. 3.17. Структура полимерной цепочки $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3]_n$ в **41**

Лиганды винной кислоты при координации с атомами германия образуют 6 плоских пятичленных металлоцикла: $\text{Ge}(2)\text{O}(12)\text{C}(7)\text{C}(8)\text{O}(9)$, $\text{Ge}(2)\text{O}(3)\text{C}(4)\text{C}(3)\text{O}(6)$, $\text{Ge}(2)\text{O}(18)\text{C}(11)\text{C}(12)\text{O}(15)$, $\text{Ge}(1)\text{O}(5)\text{C}(2)\text{C}(1)\text{O}(1)$, $\text{Ge}(1)\text{O}(7)\text{C}(5)\text{C}(6)\text{O}(11)$, $\text{Ge}(1)\text{O}(17)\text{C}(10)\text{C}(9)\text{O}(13)$.

В структуре кроме десяти координированных к меди молекул воды присутствуют три кристаллографически независимые кристаллизационные молекулы воды. Совместное действие ВС О-Н...О объединяет цепочки анионов и кристаллизационные молекулы воды в каркас.

Структурными единицами кристаллов изоструктурных комплексов $\{(\text{H}_3\text{O})[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\text{Ln}^{3+} = \text{Gd}$ (**48**) $x=3.5$; Tm (**53**) $x=3$; Yb (**54**) $x=3$ являются аналогичные найденным в **41** цепочки $\{\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3\}_n^{4n-}$ (рис. 3.16), которые фрагментом $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ объединяются в параллельные слои (рис. 3.18). Таким образом, КЧ атомов лантанида 8 реализуется за счёт шести координированных молекул воды и двух атомов кислорода карбоксилатной

группы лиганда, связанной с германием. Во внешней сфере комплексов присутствуют ионы оксония.

Для установления строения всех соединений **38-55**, проведено их ИК-спектроскопическое и термогравиметрическое исследование в сравнении со структурно охарактеризованными соединениями. Нужно отметить, что ИК-спектры блоков соединений **38-42** и **43-55** схожи между собой и, в основном, имеют близкие значения характеристических частот полос поглощения (рис. 3.19).

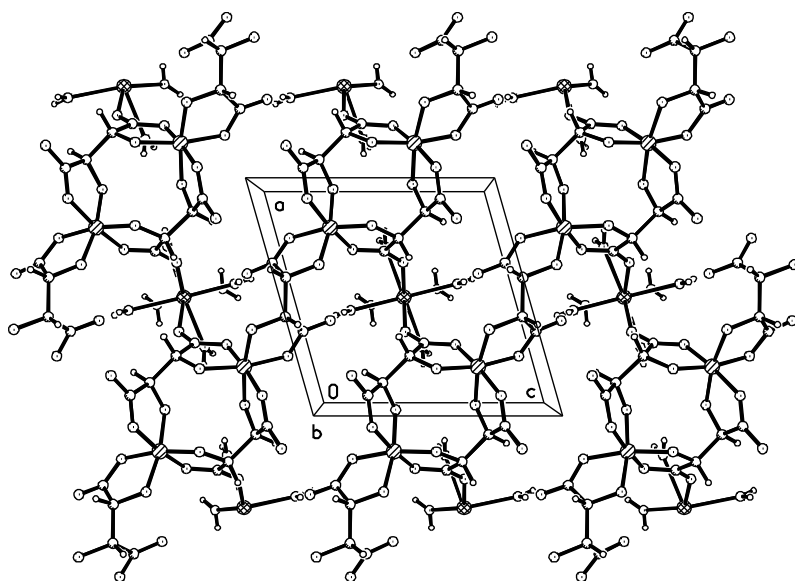


Рис. 3.18. Строение полимерного слоя в структуре **48**

Наличие в ИК-спектрах всех комплексов широкой полосы валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ в области $3500\text{-}3400\text{ см}^{-1}$ согласуется с присутствием в их составе кристаллизационных молекул воды. Все гидроксильные группы винной кислоты в депротонированной форме связываются с германием ($\nu(\text{C-O}) \sim 1080\text{ см}^{-1}$). Наличие двух полос $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) \sim 1689\text{-}1660$ и $1625\text{-}1595\text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) \sim 1425\text{-}1400$ и $1370\text{-}1326\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о депротонировании всех карбоксильных групп винной кислоты и связывании их с германием и другим металлом. Обнаружены также полосы валентных колебаний связей $\nu(\text{Ge-O}) \sim 650\text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{M-O}) \sim 518\text{-}481\text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{Ln-O}) \sim 450\text{ см}^{-1}$.

Анализ спектров СДО комплексов кобальта (**39**) и никеля (**40**), в которых для **39** наблюдаются две полосы, соответствующие переходам ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}$ (7900 см^{-1}) и ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ (18630 см^{-1}), а для **40** - три 8740 см^{-1}

Совокупность результатов, полученных методами РСА, СДО и ИК-спектроскопии свидетельствует об однотипной структуре соединений в пределах ряда d- (**38-42**) и f-металлов (**43-55**). Возможное отличие их строения может заключаться в числе молекул кристаллизационной и координированной воды. Поэтому при изучении термической устойчивости **38-55** (табл. 3.4) особое внимание было уделено эндотермическим эффектам до 300°C .

Таблица 3.4

Термическая устойчивость комплексов 38-55

№	Δt (ДТА), $^\circ\text{C}$	t_{\max} (ДТА), $^\circ\text{C}$	Характер процесса	№	Δt (ДТА), $^\circ\text{C}$	t_{\max} (ДТА), $^\circ\text{C}$	Характер процесса
38	90-150	130↓	- 6 H ₂ O	47	80-160	110↓	- 5 H ₂ O
	150-200	190↓	- 4 H ₂ O		160-280	190↓	- 6 H ₂ O
	200-260	240↓	- H ₂ O				
39	70-130	100↓	- 6 H ₂ O	48	70-170	110↓	- 4.5 H ₂ O
	130-210	160↓	- 5 H ₂ O		170-270	200↓	- 6 H ₂ O
	210-300	250↓	- 2 H ₂ O				
40	60-140	120↓	- 7 H ₂ O	49	80-160	120↓	- 4 H ₂ O
	140-200	160↓	- 3 H ₂ O		160-270	190↓	- 6 H ₂ O
	200-300	250↓	- 2 H ₂ O				
41	85-170	120↓	- 8 H ₂ O	50	80-175	120↓	- 4 H ₂ O
	170-210	180↓	- 3 H ₂ O		175-260	190↓	- 6 H ₂ O
	210-250	230↓	- 2 H ₂ O				
42	70-140	110↓	- 6 H ₂ O	51	80-160	110↓	- 4 H ₂ O
	140-200	160↓	- 4 H ₂ O		160-270	180↓	- 6 H ₂ O
	200-280	240↓	- 2 H ₂ O				
43	80-160	120↓	- 6 H ₂ O	52	80-170	120↓	- 4 H ₂ O
	160-260	180↓	- 6 H ₂ O		170-290	190↓	- 6 H ₂ O
44	80-170	120↓	- 6 H ₂ O	53	80-160	120↓	- 4 H ₂ O
	170-250	190↓	- 6 H ₂ O		160-260	180↓	- 6 H ₂ O
45	70-160	120↓	- 6 H ₂ O	54	75-180	125↓	- 4 H ₂ O
	160-280	190↓	- 6 H ₂ O		180-280	200↓	- 6 H ₂ O
46	70-150	100↓	- 5 H ₂ O	55	80-160	110↓	- 4 H ₂ O
	150-260	180↓	- 6 H ₂ O		160-280	180↓	- 6 H ₂ O

Так, в интервале температур от 60°C до 300°C наблюдается три (для **38-42**) и два (для **43-55**) последовательных эндоэффектов, при которых, в соответствии с расчётами по кривой ТГ, происходит убыль массы, равная элиминации в газовую фазу определенного количества молекул кристаллизационной и координированной воды.

Характерно, что для комплекса **41** обнаружено полное соответствие данных термогравиметрии и РСА: суммарное число кристаллизационных и координированных молекул воды (13) совпало с установленным в структуре. С учетом данных СДО и того, что атом меди в **41** образует одну связь с кислородом карбоксилатной группы, и координационного числа равного шести, можно предположить, что число молекул воды, входящих во внутреннюю сферу атомов Mn, Co, Ni, Zn также равно пяти. Исходя из этого, комплекс **38** содержит 1 кристаллизационную и 10 координированных молекул воды, для **39** – соответственно – 3 и 10, а для **40, 42** – 2 и 10.

На термогравиграфмах **43-55** в результате второго высокотемпературного эндоэффекта ~ 160-290°C удаляется одинаковое количество (6) молекул воды для всех комплексов, а в интервале температур ~ 70-180°C разное. С учетом наличия в каждом комплексе внешнесферного иона оксония, определено число молекул кристаллизационной воды 5 (**43-45**), 4 (**46, 47**), 3.5 (**48**), 3 (**49-55**).

Рассмотренным комплексам соответствуют молекулярные формулы:

$\{[M_2(H_2O)_{10}Ge_2(\mu-Tart)_3] \cdot xH_2O\}_n$, $M^{2+} = Mn$, $x=1$ (**38**), Co , $x=2$ (**39**), Ni , $x=3$ (**40**), Cu , $x=3$ (**41**), Zn , $x=3$ (**42**);

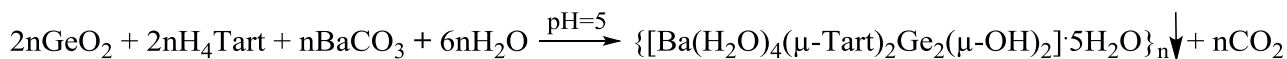
$\{(H_3O)[Ln(H_2O)_6Ge_2(Tart)_3] \cdot xH_2O\}_n$, $Ln^{3+} = La$, $x=5$ (**43**), Pr , $x=5$ (**44**), Nd , $x=5$ (**45**), Sm , $x=4$ (**46**), Eu , $x=4$ (**47**), Gd , $x=3.5$ (**48**), Tb (**49**), Dy (**50**), Ho (**51**), Er (**52**), Tm (**53**), Yb (**54**), Lu (**55**), для **49-55** $x=3$.

Таким образом, на примере тартратогерманатов получено наибольшее количество разнообразных по структуре координационных полимеров и обнаружены следующие закономерности:

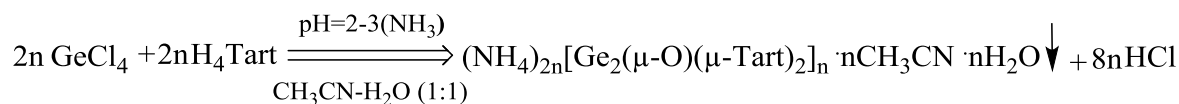
- основу структуры рассмотренных комплексов германия с винной кислотой составляют полимерные тартратогерманатные анионы, а

различные катионы входят в состав внешней сферы $(\text{NH}_4)_{2n}[\text{Ge}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Tart})_2]_n$ или полимерной цепи $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3]_n$, либо объединяют цепочки анионов в трехмерный каркас $\{[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$, $\{(\text{H}_3\text{O})[\text{LnGe}_2(\mu\text{-Tart})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}\}_n$;

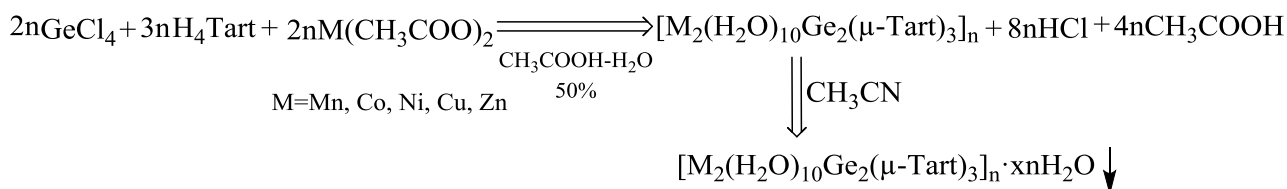
- все полимерные анионы состоят из димеров $[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2]$, объединенных в цепочки мостиками: два гидроксо-, один оксо- либо депротонированный лиганд Tart^{4-} ;
- полимерный тартратогерманатный анион с атомами германия, объединенными двумя гидроксильными мостиками (форма комплексообразователя $\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}$, координационный полиэдр $\text{Ge}(\text{IV})$ - октаэдр, КЧ=6) получен только из водного раствора при $\text{pH}=5$:



в среде ацетонитрил-вода (воды 50%) в результате спонтанной самозборки при pH 2-3 образуется полимерный анион с оксо-мостиком, в котором координационный полиэдр германия – тригональная бипирамида (КЧ=5):



- при увеличении количества лиганда (соотношение $\text{Ge} : \text{тартрат}=2:3$) и синтезе в 50% уксусной кислоте винная кислота выполняет роль мостика, связывая димерные частицы в полимерный анион с негидролизованной формой и октаэдрическим полиэдром $\text{Ge}(\text{IV})$ (КЧ=6):



4. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГЕРМАНИЯ(IV) С КСИЛАРОВОЙ КИСЛОТОЙ

4.1. Выделение димерных ксиларатогерманатов в реакциях с солями s-металлов

Результаты элементного анализа продуктов комплексообразования диоксида германия, ксиларовой кислоты и солей щелочных металлов в водных растворах [100] соответствовали валовым формулам $C_5H_9O_{10,5}GeNa_2$ (**56**), $C_5H_8O_{10}GeK_2$ (**57**) $C_5H_8O_{10}GeLi_2$ (**58**) с мольным соотношением Ge : лиганд = 1:1, не зависимо от исходного соотношения GeO_2 и H_5Xylar (1:1 или 1:2).

На основании полученного валового состава достаточно сложно было предложить молекулярную формулу образующихся комплексов. Это удалось в результате РСА выращенного монокристалла **57**. Установлено, что его структурные единицы – анионы $[Ge_2(\mu-Xylar)_2(OH)_2]^{4-}$ (рис. 4.1) катионы калия и кристаллизационные молекулы воды.

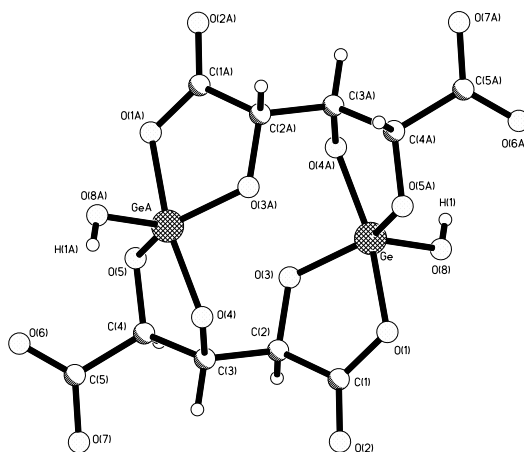


Рис. 4.1. Строение димерного комплексного аниона $[Ge_2(OH)_2(\mu-Xylar)_2]^{4-}$

В центросимметричном биядерном комплексном анионе два атома германия связаны двумя полностью депротонированными тетрадентатными (за дентатность принято число атомов кислорода лиганда $Xylar^{5-}$, связанных с

атомами германия) бис(хелатно)- μ_2 -мостиковыми лигандами Xylar^{5-} , бидентатными моно(хелатными) относительно каждого атома германия(IV).

Координационный полиэдр атома Ge(IV) – искаженная тригональная бипирамида. Ее основание образовано атомами кислорода O(8) концевой гидроксильной группы ($\text{Ge-O}_{\text{он}}$ 1.760(2) Å) и атомами O(3), O(5A) двух спиртовых групп двух лигандов Xylar^{5-} (средн. $\text{Ge-O}_{\text{сп}}$ 1.797(2) Å, углы $\text{O}_{\text{экв}}\text{GeO}_{\text{экв}}$ 110.12(11) $^\circ$ -137.11(10) $^\circ$). Аксиальные позиции заняты атомом кислорода O(4A) спиртовой группы ($\text{Ge-O}_{\text{сп}}$ 1.853(2) Å) и атомом O(1) карбоксилатной группы ($\text{Ge-O}_{\text{карб}}$ 1.944(2) Å) двух симметрично связанных лигандов Xylar^{5-} . Угол $\text{O}_{\text{акс}}\text{GeO}_{\text{акс}}$ равен 163.68(10) $^\circ$. Вторая карбоксилатная группа лиганда в координации с атомом Ge не участвует.

В комплексном анионе в **57** координация каждого лиганда Xylar^{5-} приводит к образованию двух пятичленных хелатных циклов. Цикл GeO(3)C(2)C(1)O(1) практически плоский ($\Delta_{\text{ср}}$ 0.0063 Å- среднее отклонение атомов от их средней плоскости). Цикл GeO(5A)C(4A)O(4A) имеет конформацию конверта с отгибом атома C(3A) от плоскости остальных четырех атомов ($\Delta_{\text{ср}}$ 0.0304 Å) на 0.442 Å. С участием двух лигандов Xylar^{5-} замыкается гофрированный 10-членный цикл.

В **57** присутствуют связи C-O трех типов, из них наиболее длинная связь атомов C до координированных спиртовых атомов кислорода (средн. 1.417(3) Å), в координированной карбоксилатной группе длины связей C=O и C-O равны соответственно 1.225(4) и 1.295(3) Å, а в свободной карбоксилатной - связи C=O и C-O несколько выровнены (1.233(4) и 1.270(4) Å).

В структуре **57** есть два кристаллографически независимых катиона K^+ (рис. 4.2). Полиэдр иона $\text{K}(1)^+$ образован семью атомами кислорода: двух молекул воды (O(9) и O(10)), атомом O(8) концевой гидроксильной группы координированной к атому германия, двумя карбонильными атомами кислорода O(2) двух комплексных анионов и двумя атомами O(6), O(7) карбоксилатной группы лиганда. Интервал расстояний K(1)-O 2.685(3)-2.889(3) Å. Полиэдр второго иона $\text{K}^+(2)$ (K(2)-O 2.675(3)-3.262(3) Å) составляют атом

кислорода молекулы воды O(10) и восемь атомов кислорода шести лигандов Xylar⁵⁻ (прилож. Г, табл. Г.2): два атома O(6) свободных карбоксильных групп, связанные с германием атомы O(3), O(4) и два атома O(5) спиртовых групп, а также два координированных карбоксильных атома O(1). В результате все атомы кислорода комплексного аниона участвуют в контактах с ионами K⁺.

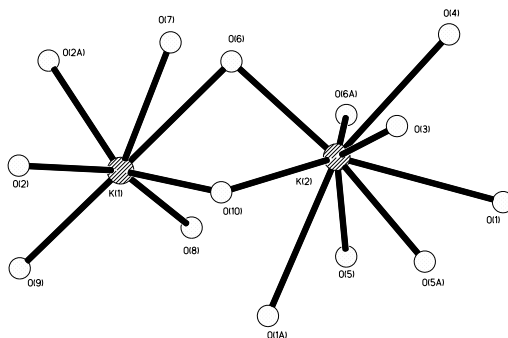


Рис. 4.2. Окружение катионов K(1)⁺ и K(2)⁺ в соединении 57

В кристалле структурные единицы объединены в трехмерный каркас, в котором можно выделить стопки комплексных анионов вдоль оси *b* (рис. 4.3 а, б), объединенных водородными связями (ВС) O(8)-H(1)...O(4).

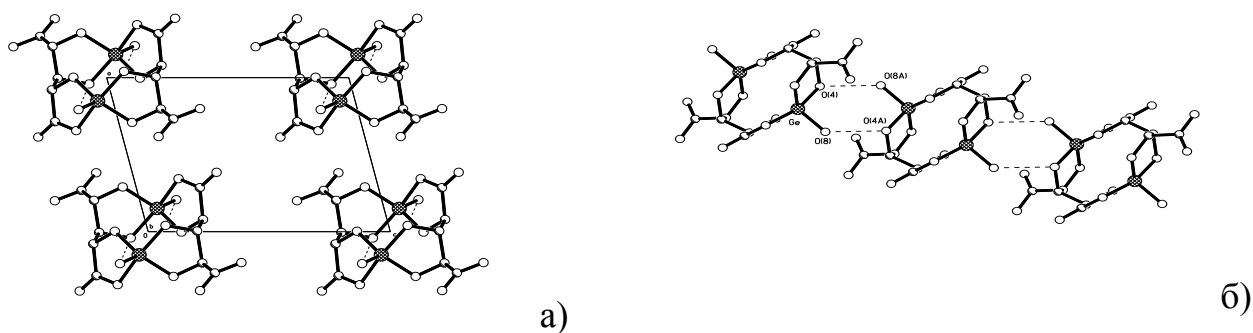


Рис. 4.3. Расположение комплексных анионов в кристалле 83:

а) проекция вдоль оси *b*

б) фрагмент ленты димерных комплексных анионов

Между стопками анионов вдоль оси *c* располагаются, выстраиваясь в ленты, сочлененные по общим ребрам O(10)...O(6) полиэдры катионов K(1), K(2) (рис. 4.4). Между собой ленты катионов связаны вдоль осей *a* и *b* атомами

кислорода, входящими в полиэдры атомов Ge, и укреплены ВС с участием молекул воды.

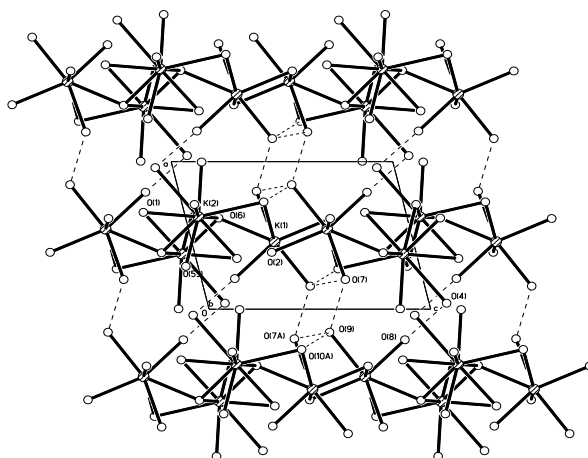


Рис. 4.4. Упаковка полиэдров катионов калия в соединении 57

Для полной физико-химической характеристики синтезированных комплексов и определения молекулярных формул **56-58** проведено их сравнительное исследование методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии.

В результате анализа подобных между собою ИК-спектров комплексов **56-58** отмечено, что они не содержат свободных групп COOH, на что указывает отсутствие полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$, имеющейся в спектре исходной ксиларовой кислоты (1732 см^{-1}). В **56-58** появляются по две новые полосы в области $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$ 1670, 1600 (**56**), 1677, 1604 (**57**), 1678, 1600 (**58**) см^{-1} и $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O})$ 1395, 1346 (**56**), 1398, 1353 (**57**), 1396, 1350 (**58**) см^{-1} , характерные для COO^- -групп, связанных с германием и щелочным металлом (для примера рис. 4.5 приведен ИК-спектр комплекса **57**).

Об образовании связи германия с лигандом можно судить также по появлению в ИК-спектрах **56-58** полосы валентных колебаний Ge-O при ~ 715 , 670, 605 см^{-1} , наряду с этим обнаружена полоса, ответственная за колебания связи Ge-O-H ($\sim 830 \text{ см}^{-1}$).

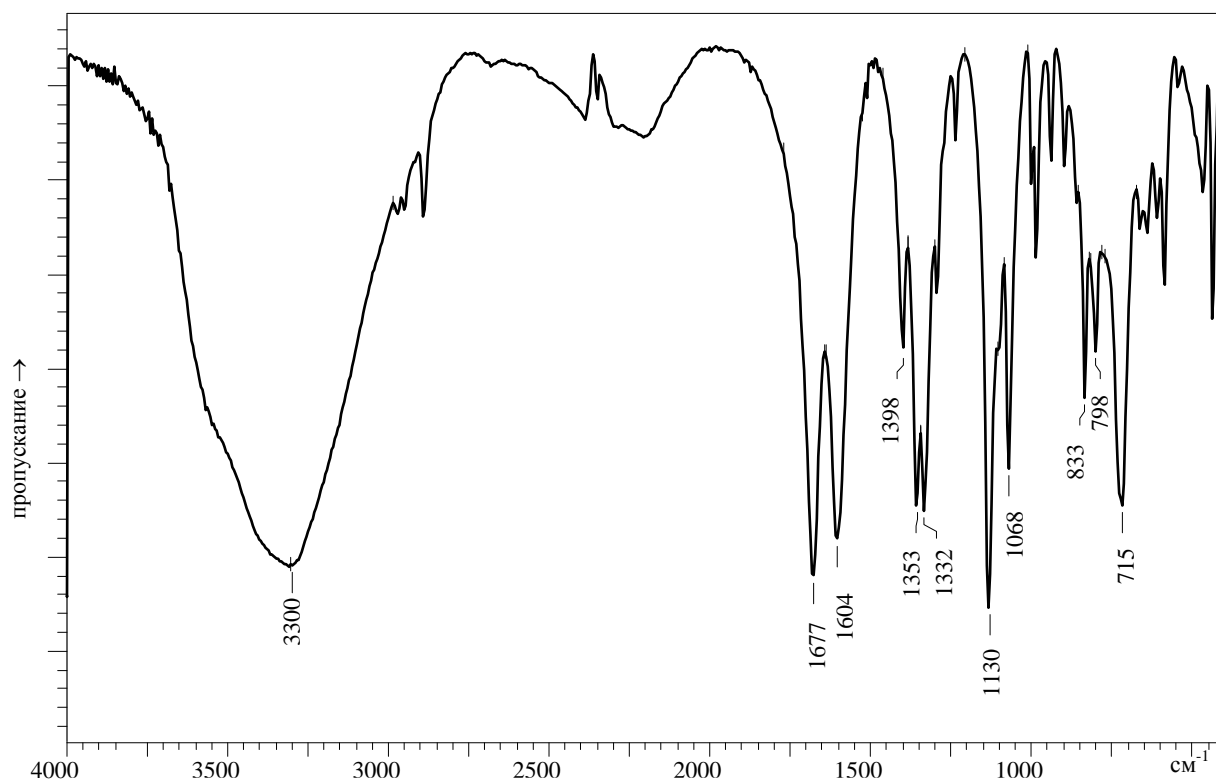


Рис. 4.5. ИК-спектр комплекса $K_4[Ge_2(OH)_2(\mu\text{-Xylar})_2]\cdot 4H_2O$ (57)

В ИК-спектрах **56-58** отсутствуют по сравнению со спектром H_5Xylar полосы валентных колебаний свободных ОН-групп в области $3590\text{-}3650\text{ см}^{-1}$ и появляются новые $\nu(C-O) \sim 1070\text{ см}^{-1}$, характерные для алкоголятов [78], т.е. все гидроксильные группы лиганда связаны с комплексообразователем.

Термическое разложение **56-58** (табл. 4.1) начинается с эндотермического эффекта, при котором происходит удаление 2,5 (**56**) и 2 (**57, 58**) молекул кристаллизационной воды.

Далее в широком интервале температур до 340°C для **56** и 370°C для **57, 58** образцы термостабильны; нагревание происходит без убыли массы. При более высокой температуре происходит окислительная термодеструкция комплексов. Конечными продуктами термораспада **56-58**, с учетом убыли массы по кривой ТГ и РФА остатков при 800°C , являются метагерманаты щелочных металлов (табл. 4.1).

Исходя из димерного строения **57**, установленного в результате РСА, а также аналогий, наблюдаемых в ИК-спектрах и характере термораспада рассматриваемых комплексов, для **56-58** предложены молекулярные формулы:

$M_4[Ge_2(OH)_2(\mu\text{-Xylar})_2]\cdot nH_2O$, M = Na, n=5 (**56**), K, n=4 (**57**), Li, n=4 (**58**).

Таблица 4.1

Термические превращения комплексов **56-58**

№	Δt (ДТА), °С	t_{max} (ДТА), °С	Характер процесса	Убыль массы, %	
				найдено	вычислено
56	90-130	150(↓)	- 2.5 H ₂ O термодеструкция	12.60	12.65
	340-390	370(↑)		20.00	
	390-560	490(↑)		11.65	
	560-710	650(↑)		<u>8.75</u>	
				Σ 53.00	
57	130-170	150(↓)	- 2 H ₂ O термодеструкция	9.00	9.5
	370-500	380(↑)		21.25	
	640-870	670(↑)		<u>14.75</u>	
				Σ 45.00	
58	130-170	150(↓)	- 2 H ₂ O термодеструкция	11.40	11.44
	370-500	380(↑)		21.25	
	640-870	670(↑)		<u>19.35</u>	
				Σ 52.00	

Таким образом, димерные ксиларатогерманатные анионы способны связывать ионы щелочных металлов, при этом с катионом калия формируется супрамолекулярный ансамбль, в котором все атомы кислорода комплексного аниона участвуют в контактах с K⁺.

4.2. Продукты взаимодействия бисксиларатогерманатных анионов с некоторыми d-, s-металлами и органическими молекулами

Данные элементного анализа продуктов взаимодействия GeO₂ (GeCl₄) с ксиларовой кислотой и ацетатами Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ в воде показали, что независимо от исходного реагента образуются разнометалльные комплексы с мольным соотношением M : Ge : лиганд = 3:1:2 (комплексы **59-63**) [101, 102].

Значения молярной электропроводности водных растворов комплексов **59-763** (110.7 (**59**), 94.0 (**60**), 110.3 (**61**), 135.8 (**62**), 146.2 (**63**) Ом⁻¹·моль⁻¹·см²) указывают на то, что данные соединения являются двухионными электролитами [81]. В результате РСА комплексов **59** и **60** установлено, что структурными единицами их кристаллов являются гетерометаллические комплексные анионы

$[\text{Ge}(\mu_3\text{-Xylar})_2\{\text{M}(1)(\text{H}_2\text{O})_2\}_2]^{2-}$ (рис. 4.6), гексааквакатионы $[\text{M}(2)(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и молекулы кристаллизационной воды (M(2) – ион металла в составе гексааквакатиона, M(1) – внутрисферный) [101]. В **59** также присутствует сольватная молекула ацетонитрила.

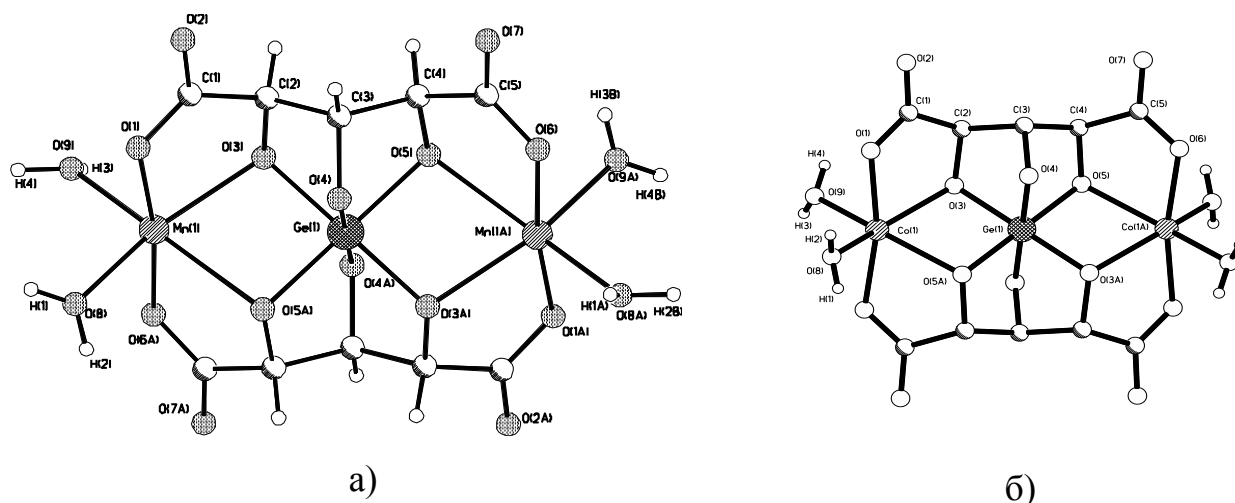


Рис. 4.6. Структура комплексных анионов $[\text{Ge}(\mu_3\text{-Xylar})_2\{\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2]^{2-}$ в **59** (а), $[\text{Ge}(\mu_3\text{-Xylar})_2\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2]^{2-}$ в **60** (б)

В центросимметричном трехъядерном комплексном анионе **59** и **60** центральный атом Ge(1) связан с двумя атомами металла двумя мостиковыми полностью депротонированными пентадентатными *тетра*(хелатно)- μ_3 -мостиковыми лигандами Xylar⁵⁻, тридентатными *трис*(хелатными) относительно атома германия (IV), бидентатными *моно*(хелатными) относительно каждого атома второго металла. Координационный полиэдр (КП) атома Ge(1) – слегка искаженный октаэдр, образованный только гидроксильными атомами кислорода двух лигандов Xylar⁵⁻ (средн. Ge(1)-O в **59** 1.892(3) Å, в **60** 1.8858(14)).

КП атома M(1) в комплексном анионе – сильно искаженный октаэдр. Основание КП образовано двумя мостиковыми спиртовыми атомами кислорода (средн. M(1)-O(OH) в **59** 2.255(3) Å, в **60** 2.1756(14) Å) двух лигандов Xylar⁵⁻ и атомами кислорода двух молекул воды (средн. M(1)-O(w) в **59** 2.175(4) Å, в **60** 2.0693(17) Å). Аксиальные вершины КП атома M(1) заняты концевыми

карбоксильными атомами O(1) и O(6A) двух лигандов Xylar⁵⁻ (средн. M(1)-O в **59** 2.135(4) Å, в **60** 2.0801(15) Å). Наиболее сильно искажены угловые параметры полиэдра M(1). Аксиальный угол O(1)M(1)O(6A) в **59** равен 172.55(14)°, в **60** – 168.52(6)°. В экваториальной плоскости угол между противоположными атомами O(3) и O(8) составляет 147.77(18)° и 148.63(6)°, O(5A) и O(9) 153.76(13)° и 155.45(7)° соответственно в **59** и **60**.

В centrosимметричном катионе структуры **59** и **60** координационный полиэдр атома M(2) – несколько искаженный октаэдр, образованный шестью молекулами воды. Длины связей M(2)-O(w) в **59** варьируют в интервале 2.140(5)-2.172(4) Å (средн. 2.166(4) Å), в **60** – 2.014(2)-2.156(2) Å (средн. 2.038(2) Å).

По геометрическим параметрам и объему элементарной ячейки, а также общему строению кристаллы соединений **59**, **60** и гетероядерного комплекса [Cu(H₂O)₆][Ge(μ₃-Xylar)₂{Cu(H₂O)₂]₂·4H₂O (**62**) [102] можно считать изоструктурными (рис. 4.7).

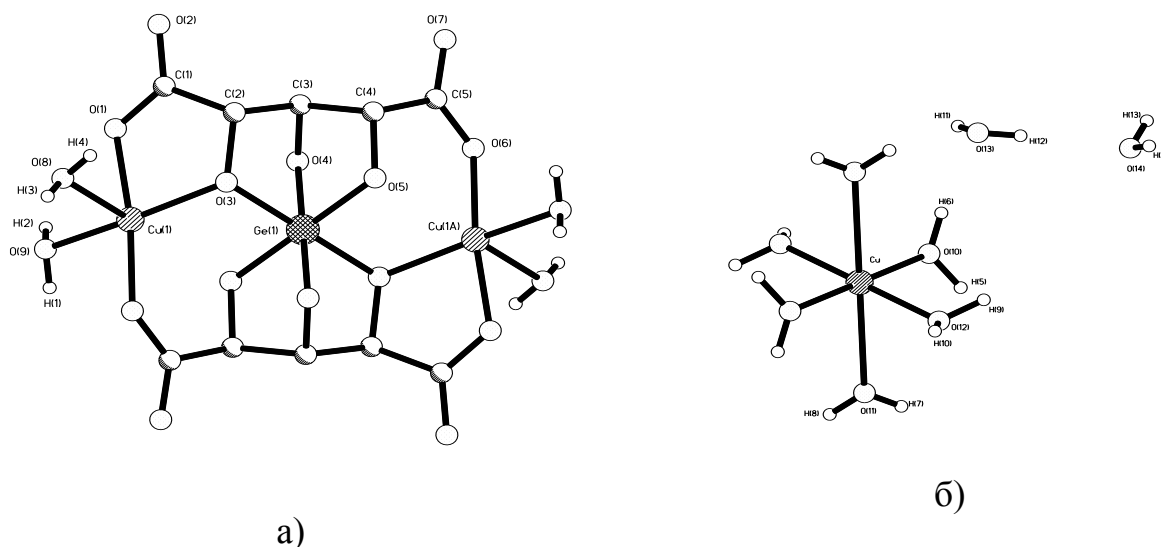


Рис. 4.7. Строение аниона [Ge(μ₃-Xylar)₂{Cu(H₂O)₂]₂²⁻ (а), катиона [Cu(H₂O)₆]²⁺ и кристаллизационные молекул воды (б) в кристалле **62**

Тем не менее, между структурой **60** и **62** существуют некоторые различия, которые являются следствием разного электронного строения ионов M^{2+} (Co^{2+} ($3d^7$) в **60**, Cu^{2+} ($3d^9$) в **62**). Координационный полиэдр иона Cu^{2+} в анионе - не октаэдр, а, в соответствии с эффектом Яна-Теллера, характерная для него асимметрично вытянутая квадратная бипирамида (4+1+1). Квадрат, образованный атомом Cu , дополняется двумя аксиальными связями – с атомом кислорода одной из молекул воды ($Cu-O(H_2O)$ 2.3643(14) Å) и мостиковым гидроксильным атомом $O(5A)$ ($Cu-O(5A)$ 2.4814(14) Å). Аксиальный угол $OCuO$ в **62** равен $156.32(5)^\circ$, экваториальные углы $OCuO$ между противоположными атомами – $172.22(6)^\circ$ и $165.07(5)^\circ$.

В центросимметричном катионе этого соединения координационный полиэдр атома Cu – также сильно вытянутая квадратная бипирамида (4+2) (КБП), образованная атомами кислорода молекул воды. Средняя длина связи $Cu-O(w)_{экр.}$ 1.9428(14), $Cu-O(w)_{акс.}$ 2.5151(14) Å. В статье [102] ошибочно указана формула соединения **62** (две, а не четыре кристаллизационных молекул H_2O), а также КП атома $Cu(1)$ в комплексном анионе: вытянутая квадратная пирамида (4+1), а не КБП (4+1+1).

При координации лиганда в структурах указанных комплексов с атомами Ge и $M(1)$ замыкаются пять металлоциклов: два сочлененных по связям $Ge(1)-O(4)-C(3)$ пятичленных $GeOC_2O$ (А, Б), два пятичленных MO_2C_2O (В, Г) и шестичленный $GeOC_3O$ (Д). Хелатные циклы А и Б имеют конформацию конверта с отгибом одного и того же «клапана». Оба металлоцикла В и Г имеют конформацию уплощенного конверта, а шестичленный цикл Д имеет конформацию несимметричной ванны. Кроме того, с участием двух лигандов $Xylar^{5-}$ в анионе замыкаются два связанных центром инверсии практически плоских биметаллических четырехчленных цикла $M(1)O_2Ge(1)$.

В координированных карбоксильных группах связи $C-O$ различаются по длине несущественно: средн. $C-O(карбонил)$ 1.253 Å, $C-O(карбоксил)$ 1.264(2) Å. Как и следует ожидать, наиболее длинная связь - до координированных

спиртовых атомов кислорода: в **62** средн. 1.442(20), в **60** средн. 1.428(2) Å, в **59** средн. 1.430(5) Å.

На рис. 3.59, 3.60 приведена упаковка структурных элементов соединений **59**, **60** и **62**. Все семь кристаллографических независимых молекул воды в обеих структурах участвуют в образовании ВС; донорами служат карбонильные (O(2) и O(7)), два гидроксильных (O(5) и O(4)) атома кислорода лиганда Xylar^{5-} и атомы кислорода трех молекул воды O(14), O(13), O(12) в **60** и четырех молекул воды (O(14), O(13), O(11), O(8)) в **59** и **62**.

Кроме этого, роль доноров ВС структуры **59** играют два карбоксильных (O(1), O(6)) атома кислорода лиганда Xylar^{5-} и атом азота сольватной молекулы, чем и объясняется различная упаковка кристаллов в комплексах (рис. 4.8, 4.9). Все три структуры имеют каркасное строение.

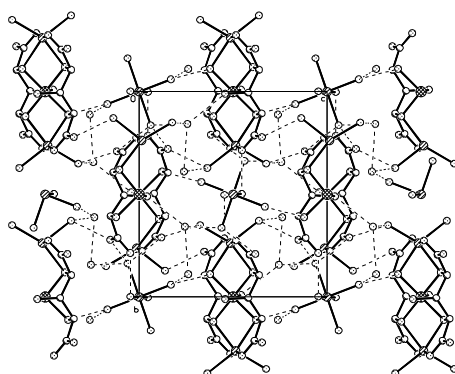


Рис. 4.8. Упаковка молекул в кристалле 59

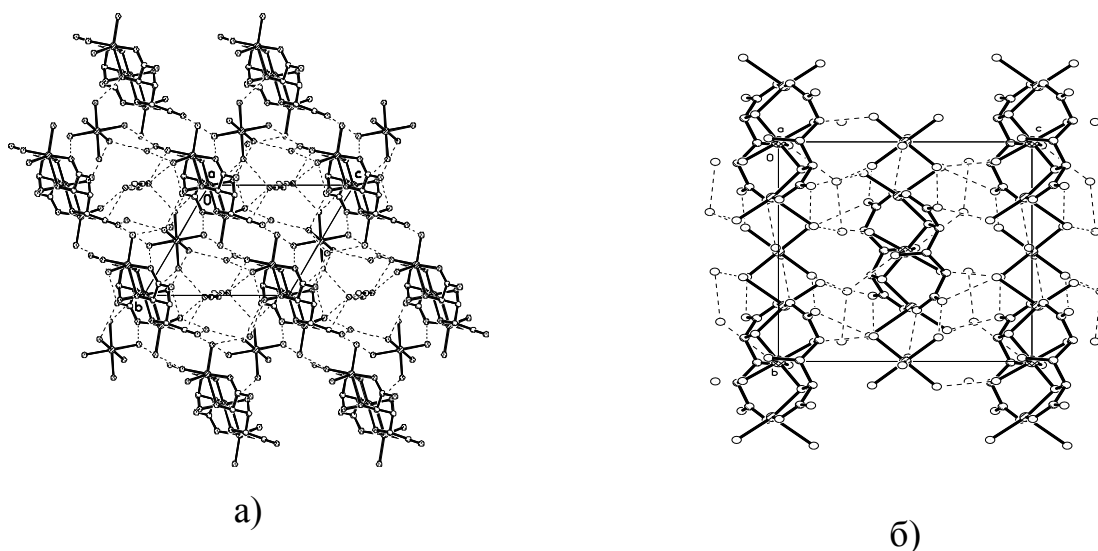


Рис. 4.9. Упаковка молекул в кристаллах 60 (а) и 62 (б)

При исследовании термической устойчивости **59-63** обнаружено, что их термолиз протекает во многом однотипно, ступенчато (табл. 4.2).

Таблица 4.2

Результаты исследования термической устойчивости комплексов **59-63**

№	Характер и температурные интервалы протекающих процессов						
	- n H ₂ O+nCH ₃ CN			Термодеструкция		Остаток	
	$\Delta t(t_{\max}, ^\circ\text{C})$ (ДТА)	Δm ТГ, %	Δm Р*, %	$\Delta t(t_{\max}, ^\circ\text{C})$ (ДТА)	Δm ТГ, %	m ТГ, %	m Р, %
59	80-150 (120↓)	21.50, n=10+1	21.44	340-500 (420↑)	32.00	38.00	37.86 Mn ₂ GeO ₄ MnO
	150-270 (230↓)	8.50, n=4	8.58				
60	80-150 (100↓)	21.10, n=10	21.14	400-520 (450↑)	31.40	39.00	38.70 Co ₂ GeO ₄ CoO
	150-280 (220↓)	8.50, n=4	8.45				
61	100-300 (120↓)	26.50, n=12	26.48	400-520 (450↑)	33.10	40.40	40.41 Ni ₂ GeO ₄ NiO
62	80-130 (120↓)	21.04, n=10	20.84	280-420 (330↑)	30.40	40.00	39.90 Cu ₂ GeO ₄ CuO
	130-280 (250↓)	8.60, n=4	8.33				
63	80-140 (110↓)	13.50, n=8	13.54	270-450 (400↑)	46.00	43.50	43.58 Zn ₂ GeO ₄ ZnO
	140-280 (240↓)	9.00, n=4	9.03				

*Р – рассчитанное значение

На термогравиграммах **59-63** в интервале 80-150°C наблюдается убыль массы, соответствующая удалению 10 (**59-62**), а для **63** – 8 молекул воды, кристаллизационных и координированных гексааквакатиона d-металла. В этом же интервале температур также происходит удаление и молекулы CH₃CN (**59**). В интервале 140-280°C наблюдается эндоэффект с убылью массы, соответствующей потере еще 4 молекул H₂O, которые входят во внутреннюю сферу d-металла в комплексном анионе и связаны прочными водородными связями. В случае комплекса **61** все 12 молекул воды удаляются в широком интервале температур 100-300°C.

Конечные продукты распада при 1000°C в соответствии с их массой и результатами РФА представляют собой смеси ортогерманата и оксидов соответствующих d-металлов (табл. 4.2).

В ИК-спектрах **59-63** обнаружен практически одинаковый набор полос, указывающий на изоструктурность указанных комплексов (табл. 4.3). Это подтверждается и РФА порошков **60-63**: большинство из зафиксированных на их штрихрентгенограммах пиков характеризуются практически одинаковыми межплоскостными расстояниями и отличаются только по интенсивности (рис. 4.10).

Таблица 4.3

Характеристические частоты полос поглощения в ИК-спектрах **59-63**

№ к-са	Отнесение полос, cm^{-1}				
	$\nu(\text{C-O})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{Ge-O})$	$\nu(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$
59	1078	1583	1405	630	3490-3155
60	1080	1580	1403	633	3487-3153
61	1078	1580	1400	630	3500-3150
62	1073	1580	1373	632	3533-3167
63	1073	1580	1386	633	3527-3127

Анализ спектров диффузного отражения поликристаллических образцов комплексов Co, Ni позволяет считать, что для них весьма вероятно образование октаэдрического полиэдра. В СДО комплекса **60** обнаружено две полосы с максимумами 19230 и 8771 cm^{-1} , соответствующие переходам ${}^4\text{T}_{1\text{g}}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1\text{g}}(\text{P})$ и ${}^4\text{T}_{1\text{g}}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2\text{g}}$ гексакоординированного катиона кобальта. СДО **61** имеет вид, характерный для соединений никеля с октаэдрической конфигурацией координационного узла: в нем присутствуют три интенсивные полосы переходов ${}^3\text{A}_{2\text{g}} \rightarrow {}^3\text{T}_{2\text{g}}(\text{F})$ (8547 cm^{-1}), ${}^3\text{A}_{2\text{g}} \rightarrow {}^3\text{T}_{1\text{g}}$ (14925 cm^{-1}) и ${}^3\text{A}_{2\text{g}} \rightarrow {}^3\text{T}_{1\text{g}}(\text{P})$ 25000 cm^{-1} [80]. Полученные данные коррелируют с результатами РСА.

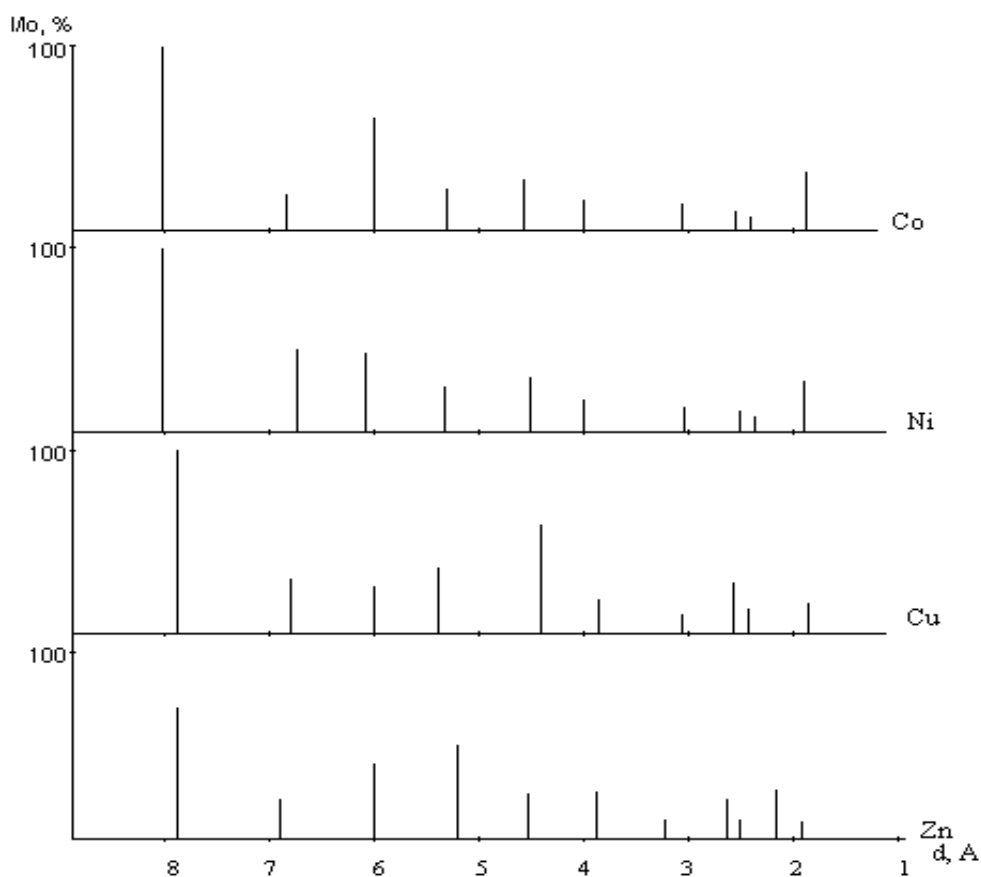


Рис. 4.10. Штрихрентгенограммы комплексов 60-63

Таким образом, синтезированным бис(ксиларато)германатам соответствует молекулярная формула $[M(H_2O)_6][Ge(\mu_3\text{-Xylar})_2\{M(H_2O)_2\}_2] \cdot nH_2O$ ($M = Co, n=4; Ni, n=2; Cu, n=4; Zn, n=2$), только в комплексе с марганцем присутствует сольватная молекула ацетонитрила $[Mn(H_2O)_6][Ge(\mu_3\text{-Xylar})_2\{Mn(H_2O)_2\}_2] \cdot 4H_2O \cdot CH_3CN$, что связано с особенностями выделения комплекса с использованием данного растворителя.

В соединениях на основе GeO_2 , H_5Xylar и экзо-лигандов (L): Nic (**64**), Nad (**65**), Dphg (**66**), Pam (**67**) и Dam (**68**) по результатам элементного анализа реализуется соотношение $Ge : \text{ксиларат} : L = 1:2:2$. По результатам рентгенофазового анализа комплексы **64-67** оказались рентгеноаморфными, а **68** – кристаллическое соединение, с индивидуальным набором межплоскостных расстояний, без примеси исходных веществ.

В результате термогравиметрического анализа **64-68** установлено, что их термолит, подобно соответствующим бис(цитрато)германатам (раздел 2.1),

сопровождается элиминацией в газовую фазу кристаллизационных молекул воды, внешнесферных лигандов, декарбоксилированием (в зависимости от экзо-лиганда меняется последовательность этих процессов и их температурный интервал), окислительной термодеструкцией и образованием в качестве конечного продукта диоксида германия (табл. 4.4).

Одинаковый характер процессов, сопровождающих термическое разложение, свидетельствует об однотипном строении комплексов **64-68**.

Таблица 4.4

Результаты исследования термической устойчивости комплексов 64-68

№	Характер и температурные интервалы протекающих процессов									
	- n H ₂ O			- (x L + m CO ₂)			Термодеструкция		GeO ₂ (остаток)	
	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	Δm Р*, %	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	Δm Р, %	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	m ТГ, %	m Р, %
64	50-190 100↓	9.38 n=4	9.64	200-320 260↓	56.44 x=2 m=4	56.52	320-600 540↑ 750-950 850↑	18.94 1.25	13.99	14.00
65	60-180 100↓	7.5 n=3	7.43	190-360 280↓	58.10 x=2 m=4	57.54	360-620 540↑ 710-870 850↑	11.50 8.13	14.77	14.39
66	50-180 100↓	8.13 n=4	7.80	190-380 240↓ 380-650 600↑	45.70 x=2 19.00 m=4	45.77 19.07	780-870 850↑	15.80	11.37	11.34
67	60-138 100↓	7.03 n=3	7.04	140-280 210↓ 280-430 340↑	11.31 m=2 48.47 x=2 m=2	11.48 48.53	430-1000 960↑	19.80	13.39	13.56
68	70-150 100↓	4.29 n=3	4.17	160-240 230↓ 240-400 330↑	6.99 m=2 61.45 x=2	6.98 61.68	460-690 600↑ 710-900 870↑	12.50 6.23	8.54	8.30

*Р – рассчитанное значение.

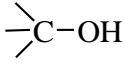
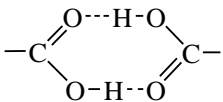
Некоторые, отмеченные выше, различия в термической устойчивости указывают на особенности кристаллической решетки реализующихся супрамолекулярных ансамблей. Структура последних меняется в зависимости

от природы экзо-лиганда, его склонности к протонированию и образованию системы водородных связей.

Массив значений основных частот нормальных колебаний атомных группировок (ОН, СООН), полученный для бисцитратных комплексов германия(IV) (раздел 2.1), а также литературные данные [76-78] позволили провести качественный анализ ИК-спектров комплексов **64-68** (табл. 4.5).

Таблица 4.5

Результаты анализа ИК-спектров комплексов 64-68

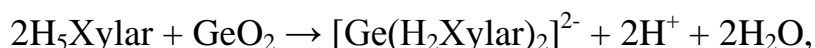
Группа	Полоса, см ⁻¹	Примечание	№ комплекса
	–	Отсутствует узкая интенсивная полоса несвязанной ОН группы [156]	64-68
	1066	Полоса ν(C-O) характерная для алкоколятов	64
	1067		65
	1074		66
	1068		67
	1076		68
–СООН	2875-2525	Группа небольших полос наиболее высокочастотная вызвана ν(ОН), остальные составные частоты. Характерна для димеров	64
	3073-2687		65
	3000-2800		66
	3041-2900		67
	3060-2800		68
	1676	Сильная полоса ν(C=O), характерная для димеров	64
	1670		65
	1660		66
	1666		67
	1678		68
	1375; 1273	Обе обязаны взаимодействию между плоскими деформационными колебаниями О–Н и валентными колебаниями С–О димеров	64
	1400; 1326		65
	1430; 1331		66
	1402; 1333		67
	1400; 1310		68
			
	944	Широкая полоса, средней интенсивности. Неплоскостные деформационные колебания О–Н димера	64
	944		65
	940		66
	947		67
929	68		

В ИК-спектрах **64-68** отсутствует высокочастотная полоса валентных колебаний спиртовой гидроксигруппы в области $3590-3650\text{ см}^{-1}$, но при этом сохраняется $\nu(\text{C-O})$, характерная для алкоголятов [78].

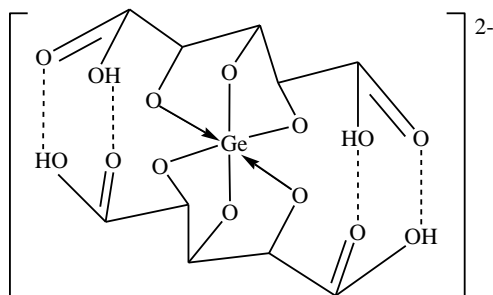
С учетом того, что в молекуле ксиларовой кислоты имеются три гидроксигруппы, сделан вывод, что все они депротонированы и связаны с Ge(IV). Это нашло подтверждение в появлении полос валентных колебаний $\nu(\text{Ge-O})$: $669, 676, 695, 682, 696\text{ см}^{-1}$ для **64-68**, соответственно.

Известно, что карбоновые кислоты даже в газовой фазе благодаря сильным водородным связям существуют в виде димеров, для которых, в отличие от мономеров, характерна более низкочастотная полоса $\nu(\text{C=O}) \sim 1700\text{ см}^{-1}$, а также ряд полос в области $3000-2500\text{ см}^{-1}$ $\nu(\text{OH})$ и $1420, 1300-1200\text{ см}^{-1}$, обусловленных взаимодействием $\delta(\text{OH})$ и $\nu(\text{C-O})$ димеров [72]. Из табл. 4.5 видно, что в ИК-спектрах **64-68** присутствует набор полос, характерных для COOH димеризованных молекул. В отличие от **65-68** в комплексе с никотиновой кислотой (**64**) наблюдается также и полоса $\nu(\text{C=O}) = 1734\text{ см}^{-1}$ свободной COOH -группы никотиновой кислоты.

Исходя из вышеизложенного, реакция комплексообразования может быть представлена следующим уравнением:



а комплексному аниону соответствует следующая схема строения:



Выделяющиеся в результате процесса образования комплексов протоны связываются с внешнесферными лигандами, аналогично установленному для соответствующих бис(цитрато)германатов: по азоту гетероцикла Nic, Nad, иминогруппе Dphg и кислороду Pam, Dam. Синтезированным ониевым

бис(ксиларато)германатам соответствуют молекулярные формулы: $(HL)_2[Ge(H_2Xylar)_2] \cdot nH_2O$, L = Nic, n=4 (**64**); Nad, n=4 (**65**); Dphg, n=3 (**66**); Pam, n=3 (**67**); Dam, n=3 (**68**).

Данные элементного и рентгенофазового анализов продуктов взаимодействия диоксида германия, карбонатов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} с ксиларовой кислотой, показали, что независимо от состава исходного раствора GeO_2 : H_5Xylar (1:1 или 1:2) образуются разнометалльные комплексы с мольным соотношением Mg (Ca, Ba) : Ge : лиганд 2:1:2 (**69-71**).

Термогравиметрически (табл. 4.6) определено, что в широком интервале температур в газовую фазу удаляется 4 молекулы кристаллизационной (первый низкотемпературный эффект), а также 4 или 8 координированной воды (второй – высокотемпературный эффект) для **69**, **71** соответственно. Общее число молекул воды в **70** на основании убыли массы составило 8.

Таблица 4.6

Результаты исследования термической устойчивости комплексов 69-71

№	Характер и температурные интервалы протекающих процессов						
	- n H ₂ O			Термодеструкция		Остаток	
	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	Δm Р*, %	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	m ТГ, %	m Р, %
69	70-120 (100↓)	11.75, n=4	11.68	380-490 (400↑)	46.55	30.00	29.94 GeO ₂ + 2MgO
	130-370 (270↓)	11.70, n=4	11.68	490-620 (500↑)			
70	70-260 (110↓)	22.25, n=8	22.20	260-350 (340↑) 350-780 (510↑)	44.30	33.50	33.40 GeO ₂ + 2CaO
71	60-120 (100↓)	7.90, n=4	7.87	380-640 (520↑)	21.60	54.50	54.51 GeO ₂ +2BaCO ₃
	130-380 (300↓)	16.00, n=8	15.74	650-860 (740↑)			

*Р – рассчитанное значение

В результате рентгенофазового анализа остатков, а также расчета их массы по разности между исходной навеской образцов и наблюдаемой убылью,

было установлено, что они представляют собой смесь диоксида германия и оксида магния либо кальция (**69, 70**) и карбоната бария (**71**).

В результате сравнения ИК-спектров **69-71** обнаружена их аналогия в числе и значениях частот колебаний функциональных группировок (ОН и СООН), ответственных за образование связей в комплексах (табл. 4.7). Отсутствие узкой полосы $\nu(\text{OH})$ в области 3600 см^{-1} и появление полосы $\nu(\text{Ge-O})$, подобно обнаруженному в ИК-спектрах бис(ксиларато)германатов d-металлов и ониевого соединений **64-68** позволяет заключить, что в них реализуется одинаковый координационный узел германия, сформированный за счет связей с атомами кислорода гидроксогрупп без участия карбоксильных.

Исходя из состава **69-71** и отсутствия в их ИК-спектрах валентных колебаний, характерных для димеризованных карбоксильных групп, последние связываются со вторым комплексообразителем (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}). Это находит подтверждение в появлении $\nu(\text{C=O})$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ трех неравноценных групп координированных карбоксильных и карбоксилатных, а также $\nu(\text{C-O})$.

Таблица 4.7

Основные полосы поглощения в ИК-спектрах **69-71**

Отнесение ν , см^{-1}	Комплекс		
	69	70	71
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3413-3120	3443-3276	3438-3210
$\nu(\text{C=O})$	1684	1682	1678
$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	1616	1593	1601
$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	1413	1356	1367
$\nu(\text{C-O})$	1091, 1047, 1000	1139, 1066, 1000	1100, 1072, 1000
$\nu(\text{Ge-O})$	630	636	642

Из этого следует, что координационные узлы s-металлов формируются за счет двух валентных и двух координационных связей с лигандом (рис. 4.11), а

дополняются до КЧ 6 (для Mg^{2+} , Ca^{2+}) и 8 (для Ba^{2+}) молекулами координированной воды, что согласуется с результатами термогравиметрии. Бис(ксиларато)германатам s-металлов соответствуют молекулярные формулы: $[Ge(\mu\text{-HXylar})_2\{Mg(H_2O)_2\}_2]\cdot 4H_2O$ (**69**), $[Ge(\mu\text{-HXylar})_2\{Ca(H_2O)_2\}_2]\cdot 3H_2O$ (**70**), $[Ge(\mu\text{-HXylar})_2\{Ba(H_2O)_4\}_2]\cdot 3H_2O$ (**71**).

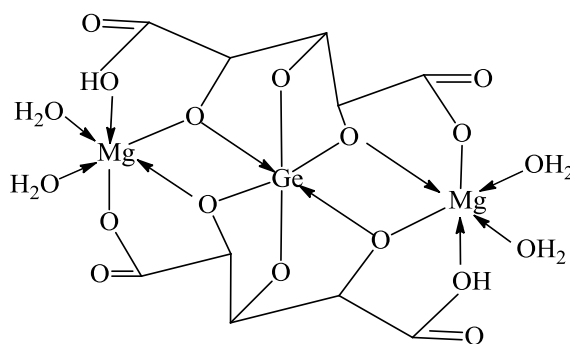
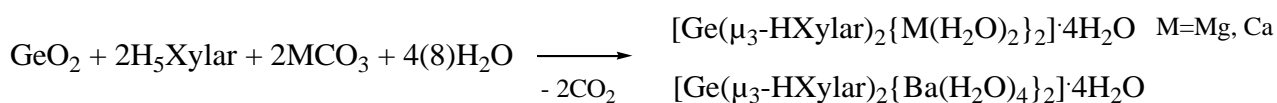


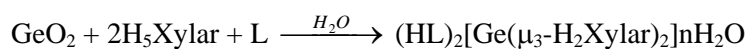
Рис. 4.11. Схема строения комплекса 69

На основании вышеизложенного, *можно констатировать*:

- состав и строение выделяющихся в твердую фазу гетерометаллических комплексов германия с ксиларовой кислотой меняются в зависимости от природы второго металла либо экзо-лиганда;
 - в присутствии ксиларовой кислоты гидролиз $GeCl_4$ подавляется в достаточно концентрированном растворе лиганда (не менее 0,4 моль/л), при этом не зависимо от исходного реагента с d-металлами образуются изоструктурные гетерополиметаллические комплексы с трехъядерным комплексным анионом и гексааквакатионом во внешней сфере:
- $$GeO_2(GeCl_4) + 2H_5Xylar + 3M(CH_3COO)_2 + nH_2O \rightarrow [M(H_2O)_6][Ge(\mu_3\text{-Xylar})_2\{M(H_2O)_2\}_2]nH_2O$$
- $M=Mn, Co, Ni, Cu, Zn$
- с s-элементами (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) образуются трехъядерные незаряженные внутрикомплексные соединения в результате реакции:



- в ониевых соединениях бис(ксиларато)германатный анион содержит дважды протонированную форму лиганда $\text{H}_2\text{Xylar}^{3-}$ с димеризованными COOH -группами:



- структура ксиларатогерманатного аниона $[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Xylar})_2]^{4-}$ в комплексах щелочных металлов (мольное соотношение $\text{Ge} : \text{лиганд} = 1:1$, комплексообразующая форме GeOH^{3+} , координационный полиэдр германия - искаженная тригональная бипирамида с КЧ 5) принципиально отличается от бис(ксиларато)германатных анионов ониевых соединений $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Xylar})_2]^{2-}$ и трехъядерных анионов $[\text{Ge}(\mu\text{-HXylar})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_x\}_2]^{2-}$ в комплексах с d- и s-(Mg, Ca, Ba)металлами (состав $\text{Ge} : \text{лиганд} = 1:2$, октаэдрический координационный полиэдр и негидролизованная форма германия).

5. БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГИДРОКСИКАРБОКСИЛАТОВ ГЕРМАНИЯ(IV)

Организм представляет собой систему множества комплексообразователей и лигандов, с определенным соотношением между ними. Нарушение баланса компонентов (металлоидного гомеостаза) приводит к развитию патологических состояний. Поэтому изучение процессов взаимодействия «металл-лиганд» является ключом к поиску новых лекарственных средств [103].

Выбор в качестве объектов для изучения фармакологической активности соединений германия в значительной мере обусловлен тем, что органические соединения германия содержатся в чесноке, чае, алоэ, женьшене и ряде полезных трав и уже используются в медицинской практике [104, 105].

По мнению многих ученых германий является жизненно необходимым (эссенциальным) микроэлементом. Норма его потребления в органической форме - не менее 0,5 мг в сутки, между тем, с пищевыми продуктами человек получает в сотни раз меньше. Дефицит германия в организме приводит к состоянию гипоксии (кислородной недостаточности), вследствие чего нарушается работа всех органов и систем [106-108].

Известно, что введение в организм биометаллов в виде координационных соединений (экзогенных комплексов), то есть в форме, наиболее приближенной к той, в которой металлы находятся в биологических системах, может приводить к выполнению этими соединениями функций, присущих биокоординационным соединениям естественного происхождения (эндогенных комплексов). Поэтому такие экзогенные комплексы металлов всегда менее токсичны, чем их неорганические и органические соединения [109].

В связи с этим возникла идея использовать при создании лекарственных препаратов вместо органических соединений германия его координационные соединения с биологически активными органическими лигандами - естественными метаболитами человеческого организма.

К ним относятся лимонная, винная и ксиларовая кислоты, которые снижают риск синтеза в организме канцерогенных нитрозаминов, а значит и риск развития онкологической патологии, очищают организм от вредных отравляющих веществ, выводят соли, шлаки, нормализуют деятельность психо-, нейро-, эндокринной и иммунной систем [13].

Использованные в качестве экзо-лигандов никотиновая кислота и никотинамид являются витаминами [110, 111]. Многочисленные исследования механизма действия никотиновой кислоты, выполненные *in vitro* и *in vivo*, свидетельствуют о ее способности ингибировать активность печеночной диацилглицеролацилтрансферазы-2 - ключевого фермента синтеза триглицеридов. Никотиновая кислота способна к модификации липидного профиля плазмы, проявляет антиоксидантные свойства, повышая редокс-потенциал в эндотелиальных клетках артерий, ингибирует воспаление эндотелия путем снижения образования активных форм кислорода [111-113]. Изучение механизма развития вазодилатации при приеме никотиновой кислоты показало, что она стимулирует синтез простагландинов D₂ и E₂ в эпителиальных клетках Лангерганса через рецептор PR109A, соединенный с G-белком [114].

К настоящему времени уже изучены фармакологические свойства целого ряда координационных соединений германия, в том числе и с никотиновой и янтарной кислотами, никотинамидом и др. [115-123].

Для скрининга на выявление различных видов биологической активности из синтезированных соединений *с учетом их состава и структуры* были выбраны *объекты для изучения определенных видов фармакологической активности*. Так, для исследования нейротропной, антипсихотической, противосудорожной и церебропротекторной активности выбраны гидроксикарбоксилатогерманаты магния (важнейший внутриклеточный элемент, участвующий в обменных процессах и ферментативных реакциях, его соли с неорганическими и органическими кислотами широко используются в качестве лекарственных препаратов при хроническом стрессе, заболеваниях

сердечно-сосудистой системы), калия, натрия (макроэлементы, необходимые для поддержания нервно-мышечной возбудимости и работы Na^+ - K^+ -насоса, регулирующие клеточный обмен различных метаболитов) и лития (регулирует ионный баланс клеток головного мозга, его соединения применяются в психиатрической практике), для изучения антимикробного действия – комплексы магния и кобальта (жизненно необходимый микроэлемент, обладающий бактерицидным действием). При этом была также учтена роль пространственной конфигурации комплексов в механизмах их лечебного или разрушительного внутриклеточного действия (влияние на репликацию ДНК, ингибирование либо активирование ферментов и др.).

Исследования проводились на мышах линии ISR массой 18-20 гр. (раздел 5.1.) либо крысах линии Вистар обоего пола массой 160-290 г. (разделы 5.2-5.4) из питомника ОНМедУ и ЛГМедУ МОЗ Украины в соответствии с рекомендациями Государственного фармакологического центра МОЗ Украины и общими этическими нормами экспериментов на животных [124].

Первым этапом всех испытаний новых фармакологических средств были доклинические токсикологические исследования. Данные об острой токсичности и установлении LD_{50} (летальная доза, когда погибает 50% животных) позволили получить представление о классе токсичности веществ [125, 126].

5.1. Токсичность и фармакологическое действие бис(цитрато)германатов магния и кобальта

Изучение острой токсичности бис(цитрато)германатов $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCitr})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCitr})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (17) проводилось в 2 этапа. На первом определялся «пристрелочный» диапазон доз. На втором этапе в основной серии животные были разделены на отдельные группы (количеством $n=6$). Соединения вводились внутривентрально однократно в виде 10%, 5% и 1% водных растворов. При этом соблюдался предельно допустимый объем – 1 мл. О токсическом эффекте судили по изменению

общего состояния и поведения животных, LD₅₀, выживаемости и срокам наступления летальных исходов (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Результаты исследования токсичности комплексов **11**, **17**

№	Исследуемое соединение	Доза, мг/кг	Летальный исход, %	LD ₅₀ , мг/кг массы тела мыши
11	[Mg(H ₂ O) ₆][Ge(НСitr) ₂]·4H ₂ O	2 500	4.17	2 729
		2 600	16.67	
		2 700	50.07	
		2 800	66.67	
		3 000	95.83	
17	[Co(H ₂ O) ₆][Ge(НСitr) ₂]·4H ₂ O	200	8.33	427
		300	8.33	
		350	33.33	
		400	33.33	
		450	66.67	
		500	91.67	

Проведенные исследования показали, что бис(цитрато)германат магния **11** с ЛД₅₀ = 2729 мг/кг относится к V классу и является *практически нетоксичным веществом*, а бис(цитрато)германат кобальта **17** с ЛД₅₀ = 427 мг/кг - к IV классу, то есть к *малотоксичным соединениям* [125, 127]. Увеличение токсичности координационного соединения **17** в сравнении с **11** обусловлено присутствием иона кобальта вместо магния во внешней сфере комплекса.

Для исследования *нейротропной активности* в нескольких видах тестов были выбрано соединение [Mg(H₂O)₆][Ge(НСitr)₂]·4H₂O (**11**), содержащее магний – биоэлемент, входящий в состав многих антидепрессантов. Установлено, что **11** уже в дозе ЛД₁₀ вызывает снижение показателей моторной активности в тесте «открытое поле», что свидетельствует о *седативном и анксиолитическом* действии. Препарат вызывает изменение эмоционального поведения крыс, уменьшает их агрессивность, что проявлялось в ослаблении выраженности агрессивно-оборонительного поведения животных, начиная в среднем через 2-3 часа с момента введения комплекса.

В тесте «приподнятой сетки» [124] большинство исследуемых крыс были в состоянии удерживаться на ее поверхности в течение 2 часов (данный эффект был в 3 раза больше выражен при введении препарата в дозе ЛД₅₀), что свидетельствует о *транквилизирующем действии 11*. Кроме того, комплекс оказывает *антидепрессивное действие*. Эффект был кратковременным и носил дозо-зависимый характер: регистрировался только в течение 30 минут после введения препарата в дозе ЛД₁₀, и от 30 минут до 1 часа - в дозе ЛД₅₀. Обнаружено также *миорелаксирующее действие 11* у крыс - неспособность животных удерживаться передними лапами на поверхности вращающегося стержня через 2 часа после введения препарата.

При моделировании судорог с помощью ацетилхолина комплекс **11** проявлял выраженное *противосудорожное действие*: в дозе ЛД₅₀ препарат полностью защищал крыс от развития ацетилхолиновых корчей. В максимальной дозе ЛД₅₀ комплекс **11** оказывал противосудорожное действие по отношению к острым генерализованным коразол-вызванным судорогам и не влиял на выраженность пилокарпин- и каинат-вызванных [128].

В тесте «приподнятого лабиринта» (по предпочтению темноты/света, боязни высоты, выраженности и динамике поведения "выглядывания" [124]) обнаружено *ноотропное действие* бис(цитрато)германата магния: препарат достоверно улучшал формирование пищевого условного рефлекса, но не влиял на его сохранение и угасание в максимальной дозе ЛД₅₀, что свидетельствует об улучшении работы мозга и склонности к обучению крыс.

Таким образом, доклинические исследования показали, что соединение $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**11**) может быть рекомендовано в качестве субстанции при создании нейротропных средств.

Изучение противомикробного действия комплексов **11** и **17** проводилось на культуре стафилококка *Staphylococcus aureus ATCC 25923*. Этот патогенный микроорганизм вызывает разнообразные инфекции - от поверхностных до системных. Стафилококковое пищевое отравление, вызванное *Staphylococcus aureus ATCC 25923* – на сегодняшний день одно из наиболее трудноизлечимых

заболеваний пищевого происхождения во всем мире. Поэтому, поиск препаратов, угнетающих рост данной культуры без выраженных побочных эффектов – актуальная проблема.

При исследовании влияния препаратов на рост культуры *Staphylococcus aureus* ATCC 2592 установлено, что комплекс **11**, в состав которого входит магний, существенно угнетал рост культуры в дозе 4000 мкг/мл, а соединение **17**, содержащее кобальт – в дозе 1000 мкг/мл (табл. 5.2).

Таблица 5.2

Влияние препаратов 11, 17 на рост культуры *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 (в единицах оптической плотности по McFarland)

Контроль	Доза, мкг/мл					
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (11)						
-	100	400	1000	2000	3000	4000
5.7	5.3	4.7	3.6	3.4	0.5	0.4
5.5	5.3	4.7	3.7	3.3	0.5	0.4
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (17)						
-	125	250	500	750	1000	1500
3.0	3.2	3.1	1.6	0.5	0.4	0.4
3.1	3.1	3.0	1.7	0.5	0.4	0.4

При этом бис(цитрато)германат кобальта (**17**) уже в дозе 750 мкг/мл угнетал рост *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 существенно больше препарата сравнения - пенициллина:

Контроль (рост без препарата)	3,4 ед. опт. плотности
Пенициллин в дозе 0,05 мкг/мл	2,4 ед. опт. плотности
Препарат в дозе 750 мкг/мл	0,5 ед. опт. плотности

Таким образом, был сделан вывод, что степень и характеристика того или иного вида фармакологического действия изученных препаратов определяют ионы металлов, входящие в состав комплексного катиона (Mg, Co) [129-131].

5.2. Противоишемическая активность бис(цитрато)германата калия при острой цереброваскулярной недостаточности

Сосудистые заболевания головного мозга, особенно ишемический инсульт, является одной из актуальных медицинских и социальных проблем в области здравоохранения. Это обусловлено в первую очередь тем, что все чаще острые нарушения мозгового кровообращения наблюдаются у молодого трудоспособного населения и летальность от этого заболевания, согласно данным ВОЗ, занимает 2-3 место в структуре общей смертности [132]. Несмотря на существующий широкий ассортимент препаратов для лечения и профилактики острых нарушений мозгового кровообращения имеет место отсутствие в арсенале врачей высокоэффективных и безопасных в токсикологическом отношении средств фармакотерапии цереброваскулярной патологии.

Экспериментальной моделью ишемии головного мозга служил патологический процесс, развивающийся у крыс с необратимой одномоментной двусторонней окклюзией общих сонных артерий до места ее бифуркации на внешнюю и внутреннюю ветви. В качестве препарата сравнения использован пирацетам («Фармак», Украина) [133], который вводили внутривентриально в дозе 250 мг/кг через 30 минут после перевязки сонных артерий. Животным контрольной группы (ишемия без препарата) аналогичным образом вводили тот же объем физиологического раствора хлорида натрия.

Установлено, что среди ряда изученных бис(цитрато)- и тартратогерманатов натрия (**9**, **32**), калия (**10**, **33**) и магния (**11**, **35**) на динамику выживаемости крыс с острой ишемией головного мозга в течение 48-часов с момента окклюзии сосудов самое благоприятное влияние оказал комплекс $K_2[Ge(HCitr)_2] \cdot 2H_2O$ (**10**). Так, на момент 100% гибели в контроле (ишемия без лечения), выживаемость животных, которых лечили комплексом **47**, составила 57%, при этом следует отметить, что выживаемость крыс, леченных пирацетамом, составляла 43% (табл. 5.3).

Таблица 5.3

Влияние внутрибрюшинного введения комплексов германия на динамику выживаемости крыс с острой ишемией головного мозга (n=7)

Комплекс	Доза, мг/кг	Выживаемость крыс (%) в разный срок исследования (часы)										
		1	3	5	7	9	10	11	12	20	24	48
Контроль (физраствор)	100	100	86	72	57	43	43	43	43	29	14	0
9	50	100	100	86	57	57	57	57	57	57	57	57
10	50	100	100	86	72	72	72	57	43	29	29	29
11	50	100	100	86	72	57	57	57	57	43	29	29
32	50	100	100	72	43	43	43	43	43	43	29	14
33	50	100	86	72	57	43	43	43	43	14	14	14
35	50	100	86	86	29	29	29	29	29	29	14	14
Пирацетам	250	100	100	72	72	72	72	72	57	43	43	43

При определении степени токсичности **10** в условиях внутрибрюшинного введения, установлено, что потенциальный препарат относится к IV классу токсичности, то есть к «малотоксичным» веществам (табл. 5.4).

Таблица 5.4

Параметры острой токсичности (мг/кг) $K_2[Ge(НСitr)_2] \cdot 2H_2O$ (10)

Статистический показатель	LD ₁₆	LD ₅₀	LD ₈₄	LD ₉₉
M	671,0245	809,0343	947,0441	1016,049
±m	14,7625	17,7987	20,8349	22,3531

Для более детального исследования комплекс **10** вводили крысам внутрибрюшинно в виде 1% водного раствора в дозе 50 мг/кг с лечебной целью через 30 минут после перевязки общих сонных артерий. Количественными критериями оценки противоишемической эффективности соединения, кроме выживаемости, служили показатели биохемолуминесценции (БХЛ) сыворотки крови, а также уровень адениловых нуклеотидов в эритроцитах животных с церебральной ишемией.

Изучение изменения амплитуды быстрой вспышки БХЛ сыворотки крови у животных, которым вводили комплекс **10**, в условиях острого ишемического инсульта свидетельствовало о снижении на 35-60% уровня этого показателя по сравнению с контролем. Особенно это заметно на 6-ом часе, когда величина данного показателя в опыте (ишемия + **10**) меньше контроля в 2,5 раза. В результате полученных данных установлено, что при применении **10** в условиях ишемии головного мозга в интервале с 1-го по 6-ой час исследования отмечается увеличение (на 75% и 55%, соответственно) концентрации адениловых нуклеотидов в эритроцитах крыс по сравнению с контролем.

Таким образом, введение комплекса **10** с лечебной целью на модели острой тотальной ишемии головного мозга характеризуется максимальной противоишемической активностью, проявляющейся в высокой выживаемости животных, угнетением процессов свободнорадикального окисления, нормализацией дисбаланса в системе адениловых нуклеотидов и наиболее благоприятным течением симптомов цереброваскулярной недостаточности [134, 135], что подтверждено патентом Украины на полезную модель [136].

5.3. Способ фармакологической коррекции закрытой черепно-мозговой травмы с помощью тартратогерманата никотиновой кислоты

Актуальной проблемой современной медицины остается поиск адекватной коррекции «окислительного стресса», которая лежит в основе лечения закрытой черепно-мозговой травмы (ЗЧМТ). Травматические повреждения черепа и головного мозга составляют 30-40 % от всех травм и занимают первое место по показателям летальности и инвалидности среди лиц трудоспособного возраста, что связано с функционированием потенциально опасных промышленных комплексов в Украине [137].

Высокий процент пострадавших от ЗЧМТ обусловлен интенсификацией деструктивных процессов в нервной ткани и, как следствие, эндогенной интоксикацией, возникающей при резорбции продуктов тканевого разложения

пораженных участков головного мозга. Развитие мембранодеструкции ведет, в первую очередь, к накоплению в организме промежуточных и конечных продуктов перекисления липидов (ТБК-реактантов), а также молекул пептидов средней молекулярной массы (МСМ), которые являются маркерами эндотоксикоза в условиях травматической болезни головного мозга [138]. Несмотря на то, что в настоящее время фармацевтический рынок владеет арсеналом лекарственных средств терапии травматической болезни головного мозга, летальность больных при данном экстремальном состоянии остается высокой – 39-45%.

С целью поиска новых эффективных средств фармакологической коррекции закрытой черепно-мозговой травмы была изучена церебропротекторная активность шести из новых синтезированных комплексов $(\text{HNic})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $(\text{HNad})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $(\text{HNic})_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**25**), $(\text{HNad})_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**26**). Комплексы вводили внутривентрикулярно белым беспородным крысам дважды в дозе 100 мг/кг в виде 4% водных растворов через 30 минут и 8,5 часов после начала моделирования ЗЧМТ.

ЗЧМТ моделировали с помощью специального устройства оригинальной конструкции, которое позволяет наносить дозированный по силе и ориентированный по локализации удар грузом массой 45 г, свободно падающим с высоты 80 см на теменную часть черепа крысы, зафиксированной в камере Когана. Количественными критериями церебропротекторной эффективности служили концентрация ТБК-реактантов и уровень маркеров эндотоксикоза в сыворотке крови (МСМ), первую определяли фотоэлектрокалориметрическим методом, второй – спектрофотометрически.

Установлено, что максимальный церебропротекторный эффект в условиях черепно-мозговой травмы проявляет комплекс германия с винной и никотиновой кислотами **25**. Комплекс снижает уровень МСМ почти вдвое, а концентрацию ТБК-реактантов на 89,6% в сравнении с контрольной серией

крыс. Следует отметить, что нейротропная активность **25** превышает активность препарата сравнения – пирацетама („Фармак”, Украина).

Серия комплексных фармакометрических исследований позволила разработать оптимальный дозовый режим применения комплекса **25** при ЗЧМТ, в соответствии с которым введение данного потенциального церебропротектора в дозе 119,2 мг/кг через 30 минут и в дозе 115,9 мг/кг через 7,18 часа после начала моделирования травмы головного мозга характеризуется фармакотерапевтическим эффектом [139, 140].

На способ фармакологической коррекции закрытой черепно-мозговой травмы с помощью комплекса германия с винной и никотиновой кислотами получен патент Украины [141].

5.4. Антипсихотическое и противосудорожное действие ксиларатогерманатов щелочных металлов

Синдром стереотипного поведения у животных рассматривается как модель параноидной формы шизофрении, эквивалентная по ряду патогенетических механизмов, что позволяет использовать данный синдром как экспериментальную модель для исследования эффектов существующих психофармакологических препаратов и скрининга новых соединений, обладающих антипсихотической активностью [142].

Изучение антипсихотической активности ксиларатогерманатов $M_4[Ge_2(OH)_2(\mu-Xylar)_2] \cdot nH_2O$, $M = Na, n=5$ (**56**), $K, n=4$ (**57**), $Li, n=4$ (**58**) проводилось на амфетаминовой модели синдрома стереотипного поведения, для чего крысам вводили сульфат амфетамина («Фармсинтез», Россия) в дозе 10,0 мг/кг внутривенно. Интенсивность стереотипного поведения выражали в баллах по принятой шкале: 0 - отсутствие поведенческих и локомоторных проявлений, 1 - локомоторные компоненты поведения, 2 - долговременные жевательные движения, 3 - поисковые движения морды, 4 - поисковые движения, сопровождающиеся интенсивным обнюхиванием пространства клетки, 5 - облизывание и грызение пола и стенок клетки (рис. 5.1).

баллы

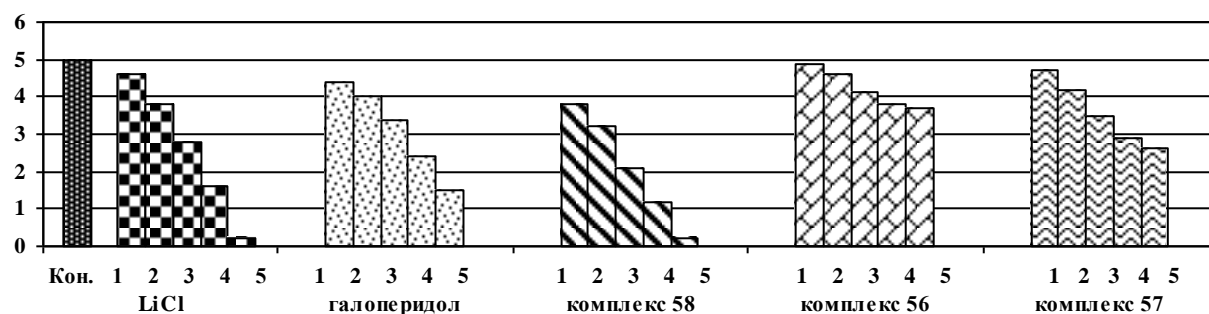








Рис. 5.1. Эффекты соединений 56-58 на амфетаминовой модели синдрома стереотипного поведения у крыс (по си ординат – интенсивность развития стереотипного поведения в баллах):

-  - контроль (сульфат амфетамина + 0,9% NaCl)
-  - сульфат амфетамина + LiCl (1 - 100 мг/кг, 2 - 200 мг/кг, 3 - 300 мг/кг, 4 - 400 мг/кг, 5 - 500 мг/кг)
-  - сульфат амфетамина + галоперидол (1 - 0,2 мг/кг, 2 - 0,4 мг/кг, 3 - 0,6 мг/кг, 4 - 0,8 мг/кг, 5 - 1,0 мг/кг)
-  - сульфат амфетамина + комплекс **58** (1 - 1000 мг/кг, 2 - 1100 мг/кг, 3 - 1200 мг/кг, 4 - 1300 мг/кг, 5 - 1400 мг/кг)
-  - сульфат амфетамина + комплекс **56** (1 - 1200 мг/кг, 2 - 1300 мг/кг, 3 - 1400 мг/кг, 4 - 1500 мг/кг, 5 - 1600 мг/кг)
-  - сульфат амфетамина + комплекс **57** (1 - 1100 мг/кг, 2 - 1200 мг/кг, 3 - 1300 мг/кг, 4 - 1400 мг/кг, 5 - 1500 мг/кг)

Все соединения вводили объемом 2,5 мл на 0,9% растворе хлорида натрия («Фарма», Украина), в качестве референс-препаратов использовали хлорид лития («Химреактив» Украина) и антипсихотик галоперидол («Ratiopharm», Германия), которые вводили в дозах 100 - 400 мг/кг и 0,2-1,0 мг/кг соответственно (большие дозы являются токсичными). Статистическую обработку полученных результатов проводили с помощью общепринятых статистических средств обработки медико-биологической информации с применением критериев ANOVA. За критерий достоверности принимали показатель $P < 0,05$.

Соединения **56** и **57** в дозах 1200-1600 и 1100-1500 мг/кг, соответственно, достоверно не влияли на выраженность синдрома амфетаминового стереотипного поведения у животных, хотя с увеличением дозы отмечалось ее

угнетение (рис. 5.1). Ксиларатогерманат лития (**58**) в нетоксичных дозах 1000-1300 мг/кг вызывал уменьшение частоты и интенсивности стереотипных проявлений, а в 1400 мг/кг - полное торможение синдрома амфетаминового стереотипного поведения крыс. Комплекс **58** имеет более выраженное антипсихотическое действие по сравнению с референс-препаратами - хлоридом лития (максимальная доза, при которой он является нетоксичным 400 мг/кг) и галоперидолом (0,8 мг/кг). Соединения **56** и **57** проявляли слабое протекторное действие. Таким образом, полученные данные дополняют знания о нейрофармакологических свойствах соединений германия с биолигандами, а комплекс $\text{Li}_4[\text{Ge}_2(\mu\text{-Xylar})_2(\text{OH})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**58**) может быть рекомендован для дальнейшего исследования в качестве нейротропного средства [143].

Установлено также, что соединение $\text{K}_4[\text{Ge}_2(\mu\text{-Xylar})_2(\text{OH})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**57**) проявляет противосудорожное действие на модели острого судорожного синдрома, его можно рассматривать как перспективный противоэпилептический препарат [144].

5.5. Влияние ониевых бис(цитрато)германатов на биосинтез и активность ферментов разной природы

Одной из важнейших проблем современной биологии, как с теоретической, так и практической точки зрения является исследование активности ферментов, потому что общество продолжает широко их использовать в различных отраслях народного хозяйства и медицины. В последнее время исследователи основное внимание уделяют ферментным препаратам микробного происхождения, поскольку биотехнологические процессы с их участием имеют ряд существенных преимуществ перед использованием для этой цели растительного или животного сырья. Именно это и является причиной направленного поиска высокопродуктивных штаммов микроорганизмов для решения технологических задач получения ферментов разного спектра действия.

Для увеличения активности ферментов применяют разные подходы, одним из которых является использование веществ, способных в значительной степени повысить как синтез ферментов, так и их активность. Поэтому, было изучено влияние новых координационных соединений германия на биосинтез и активность ряда ферментов: α -амилаз трех разных штаммов и α -L-рамнозидазы (гидролитических ферментов или гликозидаз), а также комплексов *Bacillus* sp. и *Yarrowia lipolytica* (протеолитических ферментов или протеаз).

Гидролитические ферменты имеют большое значение в современных технологических процессах, так как способны осуществлять ферментативные реакции без кофакторов и коферментов. Они широко используются в производственных процессах, связанных с глубоким расщеплением крахмала и позволяют сэкономить значительное количество дорогого пищевого сырья. В связи с этим поиск веществ, повышающих биосинтез и активность данных ферментов - актуальная задача.

В работе использовали три продуцента α -амилазы (штаммы *Bacillus subtilis* 147, *Bacillus licheniformis* 234 и *Aspergillus* sp. 55) и *Penicillium commune* – продуцент α -L-рамнозидазы. Изучение влияния соединений $(\text{HNic})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $(\text{HNad})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**2**), а также растворов комплексной кислоты $\text{H}_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2]$ и лигандов (Nic, Nad, H_4Citr) показало, что все они ингибируют биосинтез α -L-рамнозидазы, а также активность α -амилаз трех штаммов и α -L-рамнозидазы. Анализ результатов, полученных при изучении влияния исследованных соединений показал, что их действие на биосинтез α -амилаз зависит от срока культивирования продуцента, концентрации индуктора, при этом наблюдаются штаммовые различия. Так, на синтез α -амилаз *Bacillus licheniformis* 234 и *Aspergillus* sp. 55 комплексы практически не влияют (на 6-е сутки активность ферментов была на уровне контроля или уменьшалась на 5-10%) (табл. 5.5).

Комплекс **1** в концентрации 0.01% угнетал активность α -амилазы *Bacillus subtilis* 147 на 14%, остальные соединения уже на четвертые сутки проявляли

стимулирующее действие (от 143 до 238%) на индукцию синтеза фермента. Повышение концентрации соединений до 0.1% не приводило к существенному изменению данных. В процессе культивирования стимулирующее действие возрастало, достигая на 6-е сутки 210 – 287% активности. Исключение составил комплекс **1**, который полностью инактивировал фермент.

Таблица 5.5

**Влияние соединений германия и лигандов (концентрация 0.01%)
на биосинтез α -амилазы *Bacillus subtilis* 147**

Эффектор	Относительная активность, %		
	4 сутки	5 сутки	6 сутки
Контроль	100	100	100
Nic	238	240	233
Nad	143	187	272
H ₄ Citr	180	200	210
H ₂ [Ge(HCitr) ₂]	165	205	212
1	86	300	0
2	214	240	287

Таким образом, некоторые из исследованных соединений с успехом могут быть использованы для повышения биосинтеза α -амилазы *Bacillus subtilis* 147: лиганды Nad и Nic сами по себе обладают индуцирующим действием, введение их в соединениях с бис(цитрато)германатным анионом способствует стимуляции биосинтеза.

Не менее важны и результаты по ингибированию активности исследованных гликозидаз. Такие ингибиторы как Nad и комплекс **1** в дальнейших исследованиях могут быть использованы для выяснения субстратной специфичности ферментов, природы функциональных групп, составляющих активный центр и механизма действия ферментов.

Изучено также действие лимонной кислоты и ее комплекса с германием на протеолитические ферменты *Bacillus* sp. 27 и *Yarrowia lipolytica* 2061, действие которых направлено на ускорение гидролиза пептидных связей в белках и пептидах. Данные ферменты относятся к классу протеаз и широко применяются в медицине и парфюмерной промышленности. Однако отсутствие

эффективных методов повышения их биосинтеза и активности зачастую мешает практическому применению ферментов такого типа.

Установлено, что комплексная бисцитратогерманиевая кислота повышает биосинтез и казеинолитическую (182,1%) и эластазную (182,6%) активности *Bacillus* sp. 27, а также казеинолитическую (127,6%) и гемоглобинолитическую (110,0%) активности *Yarrowia lipolytica* 2061. Результаты данного исследования могут быть использованы в медицине для биосинтеза указанных протеолитических ферментов.

Таким образом, можно констатировать, что все исследованные комплексы германия(IV) с гидроксикарбоновыми кислотами относятся к практически нетоксичным либо малотоксичным веществам и проявляют различное фармакологическое действие:

- бис(цитрато)германат магния оказывает ноотропное и антидепрессивное действие и может быть рекомендован как наиболее эффективная субстанция для разработки новых ноотропных препаратов;
- бис(цитрато)германат калия проявляет высокую противоишемическую активность, введение комплекса с лечебной целью при острой тотальной ишемии головного мозга характеризуется наиболее благоприятным течением симптомов цереброваскулярной недостаточности;
- тартратогерманат никотиновой кислоты проявляет церебропротекторный эффект и может быть использован в качестве субстанции для препаратов фармакологической коррекции закрытой черепно-мозговой травмы;
- ксиларатогерманат лития характеризуется выраженным антипсихотическим действием и может быть рекомендован для дальнейшего исследования в качестве нейротропного средства;
- бис(цитрато)германаты с экзо-лигандами повышают биосинтез гидролитического фермента α -амилазы *Bacillus subtilis* 147 и являются перспективными катализаторами в современных технологических процессах, связанных с глубоким ферментативным расщеплением крахмала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенная в данной монографии информация о методах получения, составе, свойствах, пространственном строении соединений с комплексными гидроксикарбоксилатогерманатными (IV) анионами в значительной мере расширяет представления о закономерностях структурообразования гидроксикарбоксилатов высокозарядных ионов непереходных металлов.

К наиболее значимым результатам можно отнести:

- комплексообразование с лимонной, винной и ксиларовой кислотами в воде является конкурентоспособным по отношению к гидролизу GeCl_4 ; при взаимодействии GeO_2 и GeCl_4 с указанными гидроксикарбоновыми кислотами образуются одинаковые соединения, в случае тетрахлорида упрощается методика получения комплексов и улучшается их кристаллизация;
- комплексные германатные анионы не разрушаются в реакциях с экзолигандами и солями s-, d-, f-металлов, последние в мягких условиях синтеза (комнатная температура, pH до 5) связываются с вакантными донорными центрами карбоксильных и гидроксильных групп лигандов;
- все рассмотренные комплексы термически устойчивы, до 190-250⁰С не происходит разрыва связей лиганда с комплексообразователем; удаление кристаллизационной воды в широком интервале температур до 250⁰С объясняется особым способом упаковки молекул воды с образованием сильных водородных связей; разложение комплексов проходит через стадию декарбоксилирования свободных, а затем связанных групп;
- в отличие от d-металлов с германием(IV) при образовании комплексов первую очередь связываются гидроксильные группы рассмотренных кислот, а затем карбоксильные;
- в зависимости от внешнесферного катиона выделяются в твердую фазу комплексы германия с ксиларовой кислотой различных типов: с d-металлами - катион-анионные с мольным соотношением Ge : лиганд 1:2, катионом $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и трехядерным анионом $[\text{Ge}(\mu\text{-Xylar})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2]^{2-}$; со щелочными

металлами - ксиларатогерманаты с димерными анионами $[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Xylar})_2]^{4-}$; с экзо-лигандами - бис(ксиларато)германаты с мономерными анионами $[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Xylar})_2]^{2-}$;

- с D-винной кислотой образуются комплексы германия(IV) с различными типами анионов – димерными $[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]^{2-}$ (с экзо-лигандами и щелочными металлами), $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{OH})]^{2-}$ (в комплексной кислоте) и полимерными $[\text{Ge}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Tart})_2]_n^{2n-}$ (с катионом аммония), $[\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]_n^{2n-}$ (с Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}), $[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3]_n^{4n-}$ (с d- и f-металлами), основу которых составляет димерный фрагмент $\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2$ с октаэдрическим либо тригонально-бипирамидальным полиэдром.

- существенное влияние на кристаллизацию, строение и свойства германатных анионов на основе лимонной и винной кислот оказывает растворитель (вода, ацетонитрил, уксусная кислота): из уксусной кислоты впервые выделены бис(цитрато)- и тартратогерманатные кислоты моно- и димерного типа (гидролизованная форма $\text{Ge}(\text{OH})^{3+}$, тригонально-бипирамидальный полиэдр германия с КЧ 5), а из смеси ацетонитрил : вода (в присутствии аммиака) – аммонийные соли с моно- и полимерным анионом;

- при взаимодействии бис(цитрато)гидроксигерманатной кислоты с экзо-лигандами, солями Ca, Ba, Mg и d-металлов образуются соединения с бис(цитрато)германатными анионами, а со щелочными металлами при pH=5 - с трис(цитрато)германатными анионами с одинаковыми октаэдрическим полиэдром и негидролизованной формой комплексообразователя.

Таким образом, можно констатировать, что на состав комплексного аниона, форму комплексообразователя, строение его полиэдра и структуру координационного соединения оказывают влияние, в первую очередь, начальная структурная организация лиганда и возможность реализации требуемых конформаций молекул, комплементарность, т.е. степень структурного соответствия центров его связывания с комплексообразователем, а также растворитель, pH раствора, второй металл и экзо-лиганд.

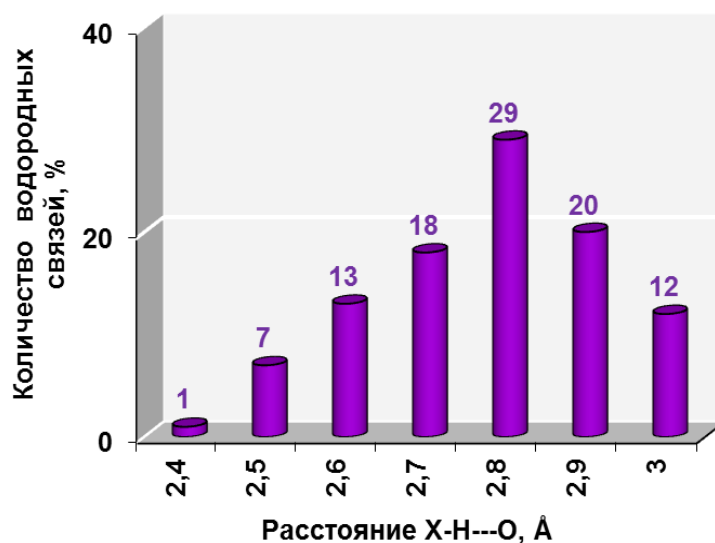
Отмечено согласование данных ИК-спектроскопии (полос валентных колебаний связей Ge-O) с результатами РСА (длин связей $d(\text{Ge-O})$). Обнаружено несколько полос валентных колебаний Ge-O, характеризующих связи германия с карбоксильными и гидроксильными группами:

Соединение	$d(\text{Ge-O})_{\text{связь}}, \text{Å}$	$\nu(\text{Ge-O}), \text{см}^{-1}$	$d(\text{Ge-O})_{\text{связь}}, \text{Å}$	$\nu(\text{Ge-O}), \text{см}^{-1}$	$d(\text{Ge-O})_{\text{гип}}, \text{Å}$	$\nu(\text{Ge-O}), \text{см}^{-1}$	$d(\text{Ge-O}(\text{OH})), \text{Å}$	$\nu(\text{Ge-O}), \text{см}^{-1}$
$(\text{HNic})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.887(3)	625	1.951(3)	558	1.821(3)	677	-	-
$(\text{HDphg})_2[\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.913(2)	643	1.955(2)	560	1.804(2)	662	-	-
$[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.894(3)	633	1.944(3)	582	1.819(3)	665	-	-
$\{[\text{Ge}(\mu\text{-HCitr})_2\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$	1.891(6)	634	1.949(7)	583	1.802(6)	666	-	-
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.889(2)	635	1.949(2)	580	1.817(2)	665	-	-
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.887(2)	635	1.947(2)	581	1.814(2)	670	-	-
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCitr})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.886(1)	635	1.948(7)	581	1.822(3)	668	-	-
$(\text{H}_5\text{O}_2)[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Citr})(\text{H}_{2.5}\text{Citr})(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.924(8)	602	-	-	1.774(7)	660	1.758(5)	688
$\text{K}_4[\text{Ge}(\text{HCitr})_2(\text{H}_2\text{Citr})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.940(2)	600	-	-	1.829(5)	660	-	-
$(\text{NH}_4)[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Citr})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.896(2)	607	-	-	1.804(7)	666	1.751(3)	690
$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu_3\text{-Xylar})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	1.892(6)	630	-	-
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu_3\text{-Xylar})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	1.885(8)	633	-	-
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu_3\text{-Xylar})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	-	-	-	1.887(3)	632	-	-
$\text{K}_4[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Xylar})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.898(7)	605	-	-	1.797(2)	670	1.760(2)	715
$(\text{HDam})_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.909(1)	620	-	-	1.770(1)	665	1.726(8)	698
$\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$	1.901(6)	600	-	-	1.775(6)	661	1.754(7)	710
$\{[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$	1.904(3)	600	-	-	1.833(3)	637	1.914(3)	686
$(\text{H}_3\text{O})_2[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{OH})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.897(8)	622	-	-	1.779(9)	660	1.756(3)	692
$(\text{NH}_4)_{2n}[\text{Ge}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Tart})_2]_n$	1.912(8)	600	-	-	1.783(8)	680	-	-
$[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3] \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$	1.922(1)	615	-	-	1.855(4)	655	-	-
$\{(\text{H}_3\text{O})[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}\}_n$	1.925(7)	-	-	-	1.846(6)	640	-	-

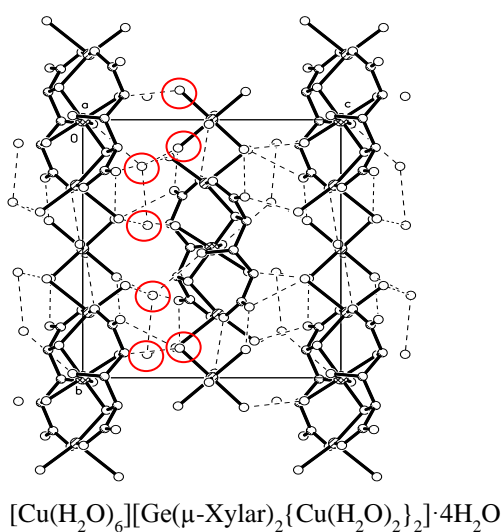
В результате анализа супрамолекулярной организации образующихся соединений зафиксировано несколько типов нековалентных взаимодействий: ион-ионные, ион-дипольные, водородные и ван-дерваальсовы, однако чаще они комбинированы.

Во всех соединениях реализуются водородные связи (ВС) только с атомами кислорода. Анализ их длины показал, что это преимущественно электростатические средние и сильные взаимодействия ($d(\text{X}---\text{O}) = 2.2\text{-}2.5 \text{ Å}$) для гидроксикарбоксилатов по классификации [149]. Об этом свидетельствуют

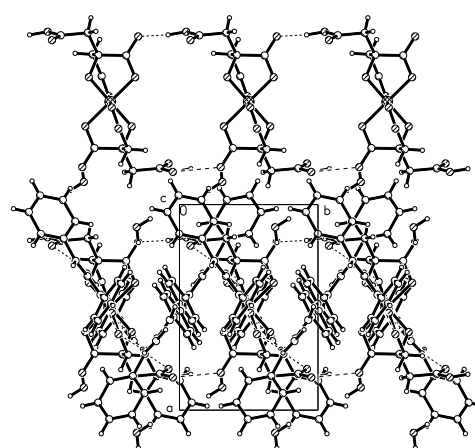
гистограммы расстояний X---O в соединениях с водородной связью типа X-H---O с гидроксикарбоновыми кислотами:



Безусловно, значительную роль в формировании супрамолекулярных ансамблей играют молекулы воды: слои в упаковке, как правило, связаны через молекулы кристаллизационной и координированной воды, которые укрепляют каркас (А). Лишь в одном случае вода не принимает участия в ВС (Б).



А

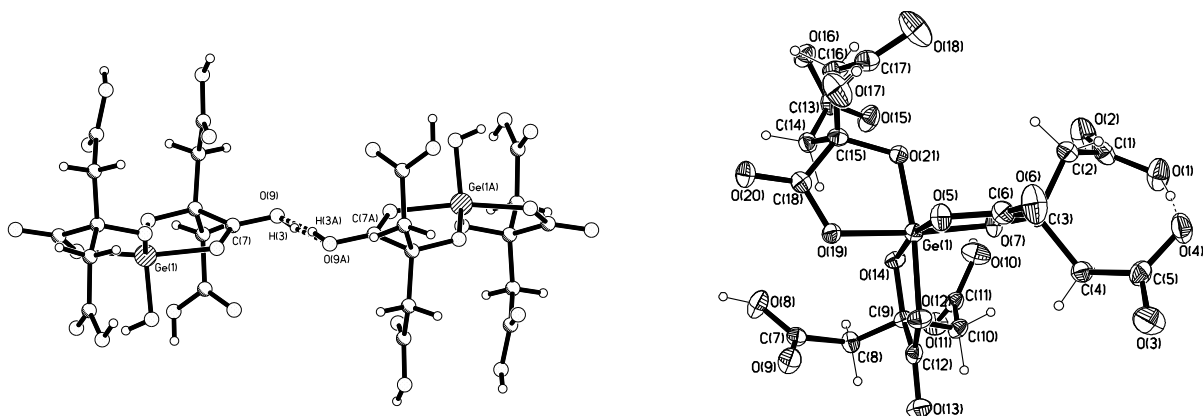


Б

Координация молекул воды к атому Ge – явление довольно редкое. Так, структурно изучено лишь три соединения, в которых имеются связи Ge-H₂O – два с комплексами [Ge(OH)(Nta)(H₂O)]·2H₂O [95], [Ge(OH)(H₂O)(μ-Npdta)Cu(H₂O)] [96] и один с винной кислотой (H₃O)₂[(H₂O)(OH)Ge(μ-Tart)₂Ge(OH)]·3H₂O (**34**). Во всех случаях координированная вода принимает участие в образовании межмолекулярных ВС.

Синтезированы нетипичные для катионов щелочных металлов гетероядерные комплексы с калием K₂[Ge₂(OH)₂(μ-Tart)₂]·4.5H₂O (**33**), K₄[Ge₂(OH)₂(μ-Xylar)₂]·4H₂O (**57**), в которых полиэдр K⁺ (КЧ 7 или 8) образован различными атомами кислорода H₂O и OH, C=O, C-O групп комплексных анионов. В результате формируются катионные цепи, объединенные с анионными водородными связями.

В комплексах с гидроксикарбоновыми кислотами образование внутримолекулярной ВС зафиксировано при образовании димера (H₅O₂)[Ge(H₂Citr)(H_{2.5}Citr)(OH)]₂·2CH₃COOH·2H₂O (**21**), в котором мономерные комплексы [Ge(H₂Citr)(H_{2.5}Citr)(OH)]^{0.5-} объединены двумя сильными внутримолекулярными ВС O(9)-H(3)...O(9), а также в K₄[Ge(HCitr)₂(H₂Citr)] (**23**), в котором один монопротонированный цитратный анион образует внутримолекулярную ВС (O(1)-H(1)...O(4)), два остальных (моно- и би-протонированные) участвуют в межмолекулярных ВС:



Особое место среди полученных супрамолекулярных ансамблей занимают металл-органические координационные полимеры – кристаллические соединения, построенные на основе ионов металлов (узлов), связанных в каркасы мостиковыми лигандами, гидроксо- и оксо-группами. Спецификой их структуры является наличие непосредственной связи внешнесферных катионов (Ba^{2+} , Cu^{2+} , Ln^{3+}) с функциональными группами лигандов, координированных к Ge(IV). Они относятся к новому классу соединений, имеющему перспективы широкого практического применения для получения современных полифункциональных материалов для катализа, люминесценции, магнетизма, нелинейной оптики, хранения газов и т.д.

Проведенные фармакологические исследования комплексов с гидроксикарбоксилатогерманатными анионами подтвердили правомерность идеи использования экзогенных координационных соединений в качестве готовой транспортной формы низкотоксичных лекарственных препаратов. Эта идея, данные о структуре и биологической активности широкого ряда изученных соединений позволили разработать принципы дизайна на их основе перспективных фармпрепаратов с необходимым набором свойств: биодоступность, высокая растворимость в биологических жидкостях; направленное действие с минимальными побочными эффектами и нежелательными последствиями, низкая токсичность; минимальное либо определенное и необходимое взаимодействие металлокомплексов с биосоединениями в организме, установленное в исследованиях не только *in vitro*, но и *in vivo*; устойчивость комплексов, их способность сохранять структуру и фармакологическое действие в среде организма, что в конечном итоге обеспечивается подбором оптимальной комбинации ионов-комплексобразователей и лигандов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краткая химическая энциклопедия: в 5 т. – Москва: Советская энциклопедия, 1961. – 155 с.
2. Allen F.H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising / F.H. Allen // *Acta Crystallogr. B.* – 2002. – V. 58B, № 3. – P.380-388.
3. Glusker J. P. X-ray crystal analysis of the substrates of aconitase. IX. A refinement of the structure of anhydrous citric acid / J. P. Glusker, J. A. Minkin, A. L. Patterson // *Acta Crystallogr.* – 1969. – V. B25. – P. 1066-1072.
4. Importance of Accurate Spectral Simulations for the Analysis of Terahertz Spectra: Citric Acid Anhydrate and Monohydrate / M. D. King, E. A. Davis, T. M. Smith [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 2011. – V. 115. – P. 11039–11044.
5. Zviedre I. Crystal structures of xylotrihydroxyglutaric acid / I. Zviedre, V. Belsky, E. Schwartz // *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis, Khim. Ser.* – 1990. – P. 684.
6. Stern F. The crystal structure of tartaric acid / F. Stern, C. A. Beevers // *Acta Crystallogr.* – 1950. – V. 3. – P. 341-346.
7. Bootsma G. A. Crystal structures of mesotartaric acid / G. A. Bootsma, J. C. Schoone // *Acta Crystallogr.* – 1964. – V. 17. – P. 462-463.
8. Okaya Y. Refinement of the structure of D-tartaric acid by X-ray and neutron diffraction / Y. Okaya, N. R. Stemple, M. I. Kay // *Acta Crystallogr.* – 1966. – V. 21. – P. 237-243.
9. Bootsma G. A. Crystallographic data for modifications of mesotartaric acid / G. A. Bootsma, J. C. Schoone / *Acta Crystallogr.* – 1967. – V. 22. – P. 522-532.
10. Hope H. Anomalous scattering by oxygen: measurements on (+)-tartaric acid / H. Hope, U. de la Camp // *Acta Crystallogr.* – 1972. – V. A28. – P. 201-207.
11. Albertsson J. A liquid-helium cryostat for collection of three-dimensional X-ray intensity data down to 20 K. The crystal structure of D(+)-tartaric acid at 35, 105, 160 and 295 K / J. Albertsson, A. Oskarsson, K. Stahl // *J. Appl. Cryst.* – 1979. – V. 12. – P. 537-544.

12. Luner P. E. (\pm)-Tartaric acid / P. E. Luner, A. D. Patel, D. C. Swenson // *Acta Crystallogr.* – 2002. – V. C58. – P. o333-o335.
13. Кучеренко М. Є. Біохімія / М. Є. Кучеренко, Ю. Д. Бабенюк, О. М. Васильєв. – Київ: ВГЦ "Київський університет", 2002. – 480 с.
14. Пятницкий И. В. Комплексные соединения металлов с оксикислотами / И. В. Пятницкий // *Успехи химии.* – 1963. – Т. 32, № 1. – С. 93-119.
15. Porlanova R. Critical evaluation of stability constants for α -hydroxycarboxylic acid complexes with protons and metal ions and the accompanying enthalpy changes. Part II. Aliphatic 2-hydroxycarboxylic acids / R. Porlanova, L. H. J. Lajunen // *Pure Appl. Chem.* – 2003. – Vol. 75, № 4. – P. 495-540.
16. Сальников Ю. И. Полиядерные комплексы в растворах / Ю. И. Сальников, А. Н. Глебов, Ф. В. Девятов. – Казань : изд-во Казанского университета, 1989. – 288 с.
17. Чавела В. В. Стереоселективные и стереоспецифические эффекты в образовании гомо- и гетероядерных комплексов железа (III) и ионов итриевой группы с d- и dl-винными кислотами : автореф. дис. канд. хим. наук : спец. 02.00.01 / В.В.Чавела. – Казань, 1985. – 20 с.
18. Чарыков А. К. Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе / А. К. Чарыков, П. П. Осипов. – Ленинград : Химия, 1991. – 240 с.
19. Chalmers R. A. Organic molybdate complexes / R. A. Chalmers, A. G. Singlair // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1967. – V. 29. – P. 2065-2080.
20. Piispanen J. Complex formation equilibria of some aliphatic α -hydroxycarboxylic acids. The study of copper (II) complexes / J. Piispanen, H. Lauri // *Acta Chem. Scand.* – 1995. – V. 49, № 4. – P. 241-247.
21. Zhang G. Versatile Framework Solids Constructed from Divalent Transition Metals and Citric Acids: Syntheses, Crystal Structures, and Thermal Behaviors / G. Zhang, G. Yand // *Am. Chem. Soc.* – 2005. – V. 4, № 3. – P. 175-181.

22. Zhao-Hui Z. Structural Diversities of Cobalt (II) Coordination Polymers with Citric Acid / Z. Zhao-Hui, D. Yuan-Fu, W. Hui-Lin // *Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 6, № 2. – P. 375-381.
23. Зеленина Т. Е. Комплексообразование лимонной и винной кислот с ионами натрия и калия в водном растворе / Т. Е. Зеленина, О. Ю. Зеленин // *Коорд. химия.* – 2005. – Т. 31, №4. – С. 253-261.
24. A density-functional investigation of aluminium (III)-citrate complexes / J. Adelia, D. Tunega, G. Haberhauer, M. Gerzabek // *Phys. Chem.* – 2001. – V. 3. – P. 979-1985.
25. Иванова В. Ю. Тартратные и цитратные комплексы галлия (III) в водных растворах / В. Ю. Иванова, В. В. Чавела, Ю. И. Сальников // *Структура и динамика молекулярных систем.* – 2003. – В. X., Ч. 3. – С. 134-136.
26. Состав и устойчивость комплексов никеля (II) с тартрат-ионами / В. Я. Заяц, В. В. Мосин, Г. А. Козлов [и др.] // *Коорд. химия.* – 1992. – Т. 18, № 3. – С. 287-291.
27. Комплексообразование алюминия с солями винной кислоты / С. В. Гнеденков, О. А. Хрисанфова, Л. Н. Игнатъева [и др.] // *Журн. неорган. химии.* – 2005. – Т. 50, № 12. – С. 2050-2058.
28. Zviedre I. I. Synthesis of sodium bic(tartrato)borate $\text{Na}_5[\text{((}\pm\text{)-C}_4\text{H}_2\text{O}_6\text{)}_2\text{B}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and features of its crystal structure / I. I. Zviedre, V. K. Bel'skii, E. M. Svarc // *Latvijas Kimijas Zurnals.* – 2001. – V. 1. – P. 23-33.
29. X-Ray structure of $\text{K}_4[\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{O}_2)(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a novel peroxy complex containing a single tetradentate bridging tartrate / A. C. Dengel, W. P. Griffith, R. D. Powell [et al.] // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1986. – P. 555-556.
30. Photoproduction and determination of hydroxyl radicals in aqueous solutions of Fe (III) – tartrate complexes: a quantitative assessment / L. Wang, Ch. Zhang, F. Wu [et al.] // *J. of Coord. Chem.* – 2006 – V. 59, № 7. – P. 803-813.
31. Bostelaar Synthesis, Structura, and Spectral Characterization of Nickel(II) (R, R) – Tartrate. Cryctal and Molecular Structure of Polymeric Diaguabis((R, R) – tartrato-

- $O^1, O^2:O^3, O^4$) dinickel (II) Trihydrate at $-162\text{ }^\circ\text{C}$ / L. J. Bostelaar, R. A. de Graaff, F. V. Hulsbergen [et al.] // *Inorg. Chem.* – 1984. – V. 23. – P. 2294-2297.
32. Чевела В. В. Структура тетраядерных d- и dl-тарtratов железа (III) в водных растворах / В. В. Чевела, С. Г. Безрядин, В. Э. Семенов [и др.] // *Коорд. химия.* – 2003. – Т. 29, № 6. – С. 448-453.
33. Fend L.-X. Synthesis, crystal structure and antibacterial activity of binuclear copper (II) complex $[\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)(\text{Phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ / L.-X. Fend, D.-X. Tang // *Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 111, № 15. – P. 5750-5755.
34. Synthesis, characterization and crystal structure of a chiral polymeric Cu (II) complex bridged by tartrate / X. Meng, J.-Ch. Shi, Q. Tong [et al.] // *J. of Coord. Chem.* – 2008. – V. 61, № 22. – P. 3549-3555.
35. Jian F. Synthesis and crystal structure of a novel tartrate copper (II) two-dimensional coordination polymer $\{[\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ / F. Jian, P. Zhao, Q. Wang // *J. of Coord. Chem.* – 2005. – V. 58, № 13. – P. 1133-1138.
36. Глебов А. Н. Влияние степени протонирования димерных тартратных комплексов оксованадия (IV) на их устойчивость, свойства и строение / А. Н. Глебов, Ю. И. Сальников, О. Ю. Тарасов // *Коорд. химия.* – 1988. – Т. 14, № 5. – С. 655-660.
37. Федоров А. А. Основность и константы ионизации некоторых комплексных кислот Мо(VI) / А. А. Федоров // *Журн. общей химии.* – 1975. – Т. 45, № 5. – С. 1072-1075.
38. Давиденко Н. К. Устойчивость катионных комплексов редкоземельных элементов с винной и триоксиглутаровой кислотой / Н. К. Давиденко, В. Ф. Дербион // *Журн. неорганической химии.* – 1966. – Т. 11, № 1. – С. 99-103.
39. Чикрызова Е. Г. Смешанные комплексы Cu^{II} и Cr^{III} с триоксиглутаровой кислотой / Е. Г. Чикрызова, Э. Е. Топалы // *Журн. неорганической химии.* – 1971. – Т. 16, № 5. – С. 1341-1344.
40. Пилипенко А. Т. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии / А. Т. Пилипенко, М. М. Тананайко. – Москва: Химия, 1983. – 224 с.

41. Тананаев И. В. Химия германия / И. В. Тананаев, И. Л. Шпирт. – Москва : Химия, 1976. – 452 с.
42. Назаренко В. А. Аналитическая химия германия / В. А. Назаренко. – Москва : Наука, 1973. – 262 с.
43. Пожарицкий А. Ф. Исследование комплексных соединений германия с некоторыми оксикислотами: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Пожарицкий Александр Филиппович. – Одесса, 1974. – 129 с.
44. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования германия (IV) с винной и лимонной кислотами / И.И. Сейфуллина, Е.М. Белоусова, А.Ф. Пожарицкий, М.М. Бобровская // Журн. неорган. химии. - 1973. - Т.18, №10. - С. 2766-2771.
45. О составе и строении тартратогерманиевой кислоты / И.И. Сейфуллина, Е.М. Белоусова, А.Ф. Пожарицкий, И.Н. Назарова // Журн. общ. химии. - 1974. - Т.47, №3. - С.549-553.
46. Оксикислоты как активаторы ионной флотации германия / И. И. Сейфуллина, Е.М. Белоусова, Л.Д. Скрылев [и др.] // Изв. ВУЗов. Химия и хим.технолог. – 1974. – Т. 17, №8. – С. 973-974.
47. Ионная флотация цитрато- и тартратогерманиевой кислот ацетатом амина канифоли / И.И. Сейфуллина, Е.М. Белоусова, Л.Д. Скрылев, А.Ф. Пожарицкий // Журн. прикл. химии. – 1975. – Т. 48, №6. – С. 1311-1314.
48. Сейфуллина И.И. О комплексообразовании германия с яблочной и триоксиглутаровой кислотами / И.И. Сейфуллина, Е.М. Белоусова, А.Ф. Пожарицкий // Журн. общ. химии. - 1975. - Т.45, №7. - С.1311-1314.
49. Состав и константы устойчивости малатного и триоксиглутаратного комплексов германия / Е.М. Белоусова, И.И. Сейфуллина, А.Ф. Пожарицкий, М.М. Бобровская // Журн. неорган. химии. - 1975. - Т.20, №12. - С. 3256-3260.
50. О комплексах германия (IV), экстрагируемых высшими спиртами / И.И. Сейфуллина, А.Ф. Пожарицкий, Е.М. Белоусова [и др.] // Журн. общ. химии. - 1976. - Т.49, №6. - С.1203-1206.

51. Сейфуллина И. И. Гомо- и гетерометаллические комплексонаты германия (IV) / И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко // Одеса: Фенікс, 2011. – 168 с.
52. Песарогло А. Г. Разнолигандные и разнометалльные комплексы германия (IV) с гидроксокарбоновыми кислотами. Синтез, строение и свойства : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Песарогло Алена Георгиевна. – Одесса, 2010. – 199 с.
53. Чебаненко Е. А. Синтез, строение, свойства продуктов комплексообразования тетрахлоридов германия и олова с лимонной, винной и ксиларовой кислотами: дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Чебаненко Елена Анатольевна. – Одесса, 2013. – 191 с.
54. Марцинко Е.Э. Координационная и супрамолекулярная химия комплексных анионов германия(IV), олова(IV) с комплексонами и гидроксикарбоновыми кислотами: дис. ... докт. хим. наук : 02.00.01 / Марцинко Елена Эдуардовна. – Киев, 2014. – 399 с.
55. Синтез, свойства и строение полиядерных оксиэтилиденди-фосфонатогерманатов; кристаллическая и молекулярная структура двух солей на их основе / И.И. Сейфуллина, Е.Э. Марцинко, Г.Г. Александров [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2004. – Т. 49, № 6. – С. 928-937.
56. Бисцитратогерманатные комплексы с органическими катионами. Кристаллическая структура $(\text{HNic})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / И.И. Сейфуллина, А.Г. Песарогло, Е.Э. Марцинко [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2006. – Т. 51, № 12. – С. 2010-2017.
57. Онієві координаційні сполуки германію (IV) на основі цитратної та яблучної кислот / О. Г. Песарогло, О. Е. Марцинко, І. Й. Сейфулліна [та ін.] // Вісник Одеського нац. ун-ту. Хімія. – 2006. – Т. 11, № 1. – С. 5-13.
58. Синтез, свойства и кристаллическая структура гидрата бис(цитрато)германата дифенилгуанидиния $(\text{HDphg})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 1.08\text{H}_2\text{O}$ / И. И. Сейфуллина, А. Г. Песарогло, Е. Э. Марцинко [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2007. – Т. 52, № 4. – С. 550-555.

59. Синтез, структура и перспективы применения новых координационных соединений германия (IV) с гидроксокарбоновыми кислотами / И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко, Л. Х. Миначева [и др.] // Укр. хим. журнал. – 2009. – Т. 75, № 1. – С. 3-9.
60. Synthesis, structure and supramolecular organization of biscitratogermanates with organic cations / E. G Pesaroglo., I. I. Seifullina, E. E. Martsinko [et al.] // IVth Intern. Symposium “Design and synthesis of supramolecular architectures”, 13-17 may 2006: abstracts. – Kazan (Russia), 2006. – P. 81.
61. Баталова Т. П. Синтез, физико-химические свойства и биологическая активность комплексонов германия (IV): дис. ... кандидата хим. наук : 02.00.01 / Баталова Татьяна Павловна. – Одесса, 1991. – 162 с.
62. Марцинко Е. Э. Однородно- и разнометалльные комплексоны германия (IV): дис. ... кандидата хим. наук : 02.00.01 / Марцинко Елена Эдуардовна. – Одесса, 2005. – 155 с.
63. Ge(IV) – citrate complex formation: synthesis and structural characterization of $\text{GeCl}_4(\text{bipy})$ and $\text{GeCl}(\text{bipy})(\text{HCit})$ (bipy = 2,2'-bipyridine, H_4cit = citric acid) / G. R. Willey, U. Somasunderam, D. R. Aris, W. Errington // Inorg. Chim. Acta. – 2001. – V. 315. – № 11. – P. 191.
64. Behavior of Tri(n-butyl)ammonium Bis[citrato(3)-O¹,O³,O⁶]silicate in Aqueous Solution: Analysis of a Sol-Gel Process by Small-Angle Neutron Scattering / O. Seiler, C. Burschka, D. Schwahn, R. Tacke // Inorg. Chem. – 2005. – V. 44 (7). – P. 2318-2325.
65. Джардималиева Г. И. Макромолекулярные карбоксилаты металлов / Г. И. Джардималиева, А. Д. Помогайло // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 3. – С. 275-276.
66. Сейфуллина И. И. Растворяющие и комплексообразующие функции органических кислот в направленном синтезе координационных соединений: дис. ... доктора хим. наук : 02.00.01 / Сейфуллина Инна Иосифовна. – Одесса, 1990. – 335 с.

67. Chemical resau, multiple iorizable groups, and general acid-base catalysis in the HDV genomic ribozyme / A. Perrotta, S. Timothy, D. Wadkins, M. Beer // RNA Society. – 2006. – V. 12. – P. 1282-1291.
68. Юнусходжаев А. Н. Комплексные соединения цинка (II) с пирацетамом / А. Н. Юнусходжаев, Ю. Я. Харитонов, А. Ф. Дусматов // Журн. неорган. химии. – 1989. – Т. 34, № 4. – С. 867-872.
69. Юнусходжаев А. Н. Комплексные соединения никеля (II) с пирацетамом / А. Н. Юнусходжаев, Ю. Я. Харитонов, А. Ф. Дусматов // Журн. неорган. химии. – 1989. – Т. 34, № 5. – С. 1236-1240.
70. Сабилов В. Х. Кристаллическая структура динитратодиакво-бис(пирацетам) меди (II) / В. Х. Сабилов, М. А. Порай-Кошиц, Ю. Т. Стручков // Коорд. химия. – 1992. – Т. 18, № 3. – С. 292-296.
71. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты. // Ученые записки Пермского ун-та. – Пермь, № 324. – 1974. – 280 с.
72. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами; [пер. с англ. В. М. Акимова и др.]. – Москва : ИЛ, 1963. – 590 с.
73. Марцинко Е. Э. Получение и характеристика разнометалльных комплексов s(Na, K, Mg, Ca, Sr)-металлов на основе бис(цитрато)германатной кислоты / Е. Э. Марцинко, И. И. Сейфуллина, А. Г. Песарогло // Укр. хим. журнал. – 2011. – Т. 77, № 9. – С. 3-6.
74. Бис(цитрато)германаты двухвалентных 3d-металлов (Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Кристаллическая и молекулярная структура $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / Е. Э. Марцинко, Л. Х. Миначева, А. Г. Песарогло [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 8. – С. 1247-1253.
75. 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 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$) и $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Sn}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$) / Е. Э. Марцинко, Л. Х. Миначева, Е. А. Чебаненко [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 5. – С. 588-595.

76. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото; [пер. с англ. Л. В. Христенко]. – Москва : Мир, 1991. – 505 с.
77. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси; [пер. с англ. Н. Б. Куплетской]. – Москва : Мир, 1965. – 51 с.
78. Григорьев А. И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений / А. И. Григорьев. – Москва : Наука, 1977. – 85с.
79. Нейдинг Л. Магнетохимия комплексных соединений переходных металлов / Л. Нейдинг; [пер. с англ. Л. Нейдинг]. – Москва : Мир, 1970. – 252 с.
80. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений / Э. Ливер; [пер. с англ.]. – Москва : Мир, 1987. – Т. 2. – 443 с.
81. Кукушкин Ю. Н. Химия координационных соединений / Ю. Н. Кукушкин. – М.: Высшая школа, 1985. – 455 с.
82. Координационный полимер – тригидрат триаквабарий- μ -бис(цитрато)германий. Синтез, свойства, молекулярная и кристаллическая структура $\{[\text{Ge}(\mu\text{-HCit})_2\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ / А. Г. Песарогло, Е. Э. Марцинко, Л. Х. Миначева [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 9. – С. 1449-1455.
83. Синтез, свойства, кристаллическая и молекулярная структура бис(цитрато)гидроксогерманиевой (IV) кислоты $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{Ge}(\text{H}_2\text{Cit})(\text{H}_{2.5}\text{Cit})(\text{OH})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / И. И. Сейфуллина, Е. А. Чебаненко, Е. Э. Марцинко [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 12. – С. 1974-1981.
84. Образование и реакционная способность бисцитратогерманатных кислот / И. И. Сейфуллина, Е. А. Чебаненко, Е. Э. Марцинко [и др.] // Вісник Одеського нац. ун-ту. Хімія. – 2012. – Т. 17, № 3. – С. 13-22.
85. Tacke R. Zwitterionic bic[citrate(2-)-O³,O⁴] (morpholinomethyl) germanate hydrate and its silicon analogue: syntheses and crystal structure analyses / R. Tacke, J. Heermann, M. Puim // Organometal. – 1997. – V. 16. – P. 5648.

86. Geary W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds / W. J. Geary // *Coord. Chem. Rev.* – 1971. – № 7. – P.81-122.
87. Особенности синтеза, состав и строение цитратогерманатов(IV). Кристаллическая структура $(\text{NH}_4)[\text{Ge}(\text{OH})(\text{H}_2\text{Cit})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4[\text{Ge}(\text{HCit})_2(\text{H}_2\text{Cit})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / Е.Э. Марцинко, Л.Х. Миначева, Е.А. Чебаненко, И.И. Сейфуллина [и др.] // *Коорд. химия.* – 2013. – Т. 39, № 9. – С. 515-521.
88. Продукты взаимодействия бис(цитрато)гидроксогерманатной кислоты с органическими молекулами Молекулярная и кристаллическая структура $(\text{HNad})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / И.И. Сейфуллина, А.Б. Илюхин, Е.Э. Марцинко, В.С. Сергиенко [и др.] // *Журн. неорган. химии.* – 2015. – Т. 60, № 1. – С.36-40.
89. Синтез, свойства, молекулярная и кристаллическая структура тетрагидрата бис(μ -тарtrato)дигидроксодигерманата (IV) диантипирилметания $(\text{NDam})_2[\text{Ge}_2(\mu\text{-L})_2(\text{OH})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / Е. Э. Марцинко, И. И. Сейфуллина, Л. Х. Миначева [и др.] // *Журн. неорган. химии.* – 2008. – Т. 53, № 11 – С.1814-1822.
90. Стратегия синтеза ди- и полимерных тарtratoгерманатов с однозарядными катионами. Кристаллическая структура $\text{K}_2[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2]\cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_{2n}[\text{Ge}_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-Tart})_2]_n \cdot n\text{MeCN} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ / Л.Х. Миначева, И.И. Сейфуллина, Е.Э. Марцинко [и др.] // *Коорд. химия.* – 2013. – Т. 39, № 11. – С. 643-649.
91. Синтез и характеристика диоксониевой соли на основе тарtratoгерманатной кислоты. Кристаллическая и молекулярная структура $(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ge}(\mu\text{-Tart})_2\text{Ge}(\text{OH})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ / Е. А. Чебаненко, Л. Х. Миначева, Е. Э. Марцинко [и др.] // *Журн. неорган. химии.* – 2012. – Т. 57, № 7. – С. 1006-1012.
92. Синтез и свойства координационных димеров германия (IV) с винной кислотой / Е. Э. Марцинко, А. Г. Песарогло, И. И. Сейфуллина [и др.] //

Международная конференция по химии и химической технологии, 22-25 октября 2007 г.: тезисы докл. – Ереван (Армения), 2007. – С. 264-265.

93. Синтез и структура первых кристаллических комплексных цитрато(тарtrato)германатных кислот / Е. Э. Марцинко, Е. А. Чебаненко, И. И. Сейфуллина [и др.] // XVIII Українська конференція з неорганічної хімії, 27 червня-1 липня 2011 р.: тези доп. – Харків, 2011. – С. 99.
94. Инфракрасные спектры поглощения соединений германия / Т. К. Гар, Н. А. Минаев, В. Ф. Миронов [и др.]. – М.: Наука, 1977. – 217 с.
95. Синтез, структура и свойства германия (IV) с нитрилтриуксусной кислотой / А. Б. Илюхин, Л. М. Школьников, И. И. Сейфуллина [и др.] // Коорд. химия. – 1991. – Т. 17, № 6. – С.795-800.
96. Новый биядерный комплекс германия(IV) и меди(II) с 1,3-диамино-2-пропанолтетрауксусной кислотой. Кристаллическая и молекулярная структура $[(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Ge}(\mu\text{-Hpdt})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / Е. Э. Марцинко, Л. Х. Миначева, И. И. Сейфуллина [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55, № 12. – С. 1987-1994.
97. Кристаллическая и молекулярная структура пентагидрата бис(μ -тарtrato)ди(μ -гидроксо)дигерманата(IV) тетрааквабария $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2(\mu\text{-OH})_2]5\text{H}_2\text{O}$ / Е. Э. Марцинко, А. Г. Песарогло, Л. Х. Миначева [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 1. – С. 29-34.
98. Peculiarities of the structure of coordination polimers on the basis of hydroxycarboxylates of Ge(IV), Sn(IV) // E. Martsinko, I. Seifullina, L. Minacheva [et al.] // The XVII-th International Conference "Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry", 24-26 October 2012: book of abstracts. – Chişinău (Moldova), 2012. – P. 144.
99. Сейфуллина И.И., Илюхин А.Б., Марцинко Е.Э., Чебаненко Е.А., Сергиенко В.С. Структурные особенности тарtratoгерманатных(IV) комплексов меди(II) и лантанидов(III) // Журн. неорган. химии. – 2014. – Т. 59, № 4. – С.452-456.

100. Гетероядерные бис(μ -тригидроксоглутарато)дигидроксодигерманаты(IV) щелочных металлов. Кристаллическая и молекулярная структура $K_4[Ge_2(\mu-Thgl)_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$ / Е. Э. Марцинко, Л. Х. Миначева, И. И. Сейфуллина [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 3. – С. 393-400.
101. Синтез и характеристика ксиларатогерманатов кобальта(II) и марганца(II). Молекулярная и кристаллическая структура комплексов $[M(H_2O)_6][Ge(\mu_3-L)_2\{M(H_2O)_2\}_2] \cdot 4H_2O \cdot nCH_3CN$ ($M=Co$, $n=0$; $M=Mn$, $n=1$) / Е. Э. Марцинко, Л. Х. Миначева, И. И. Сейфуллина [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 2. – С. 187-194.
102. Синтез, свойства, молекулярная и кристаллическая структура дигидрата бис-(диаквакупрато- μ_3 -тригидроксиглутарато) германата(IV) гексааквамеди(II) $[Cu(H_2O)_6][Ge(\mu_3-Thgl)_2\{Cu(H_2O)_2\}_2]2H_2O$ / Е. Э. Марцинко, А. Г. Песарогло, Л. Х. Миначева [и др.] // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 2. – С. 228-234.
103. Скальный А. В. Химические элементы в физиологии и экологии человека / А. В. Скальный. – М. : Мир, 2004. – 216 с.
104. Лукевиц Э. Я. Биологическая активность соединений германия / Э.Я. Лукевиц, Т. К. Гар, Л. М. Игнатович, В. Ф. Миронов. – Рига : Зинатие, 1990. – 191 с.
105. Иммунофармакология микроэлементов / А. В. Кудрин, А. В. Скальный, А. А. Жаворонков, М. Г. Скальная, О. А. Громова. – М. : КМК, 2000. – 537 с.
106. Goodman S. Therapeutical effects of organic germanium / S. Goodman // Med. Hypotheses. – 2008. – V. 25. – P. 207-215.
107. Фармакологічні ефекти германієорганічних сполук / І. Й. Сейфулліна, О. Д. Немятих, В. Д. Лук'янчук [та ін.] // Одеський медичний журнал. – 2003. – №6 (80). – С. 110-114.
108. Менчиков Л.Г. Биологическая активность органических соединений германия (обзор) / Л.Г. Менчиков, М.А. Игнатенко // Хим-фарм. журн. – 2012. – Т.46, №11. – С. 3-6.

109. Кресюн В. Й. Перспективи створення нових лікарських препаратів на основі комплексних сполук германію / В. Й. Кресюн, І. Й. Сейфулліна, В. В. Годован // Одеський медичний журнал. – 2011. – №1(123). – С. 31-35.
110. Нікотинамід / І.С. Чекман, Н.О. Горчакова, О.О. Нагорна, Т.Ю. Небесна. – К.: Поліграф плюс, 2008. – 111 с.
111. Niacin increases HDL biogenesis by enhancing DR4-dependent transcription of ABCA1 and lipidation of apolipoprotein A-I in HepG2 cells // L. H. Zhang, V. S. Kamanna, S. H. Ganji [et al.] // J. Lipid. Res. – 2012. – V. 53(5). – P. 941-50.
112. Niacin, an old drug with a new twist // W. L. Song, G. A. FitzGerald // J. Lipid. Res. – 2013. – V. 54(10). – P. 2586-2594.
113. Niacin inhibits vascular inflammation via downregulating nuclear transcription factor-kB signaling pathway [Електроний ресурс] / Y. Si, Y. Zhang, J. Zhao [et al.]. – Режим доступу: <http://www.hindawi.com/journals/mi/2014/263786/>
114. Nicotinic acid- and monomethyl fumarate-induced flushing involves GRP109A expressed by keratinocytes and COX-2-dependent prostanoid formation in mice / J. Hanson, A. Gille, S. Zwykiel [et al.] // J. Clin. Invest. – 2010. – V. 120 (8). – P. 2910-2919.
115. Координаційні сполуки германію – потенційні засоби знешкодження при ендотоксикозі // Кресюн В. Й., Лучишин Т. Р., Сейфулліна І. Й. [та ін.] // Журнал НАМН України. – 2012. – Т. 18, № 1. – С. 120-125.
116. Координаційна сполука діоксиду германію з янтарною кислотою, яка володіє анксиолітичною дією. В. Й. Кресюн, І. Й. Сейфулліна, В. В. Годован [та ін.]. Патент №31846А Україна, МПК(2006) А61К31/19, А61К33/24. Заявл. №98115892 05.11.1998; Опубл. 15.12.2000. Бюл. № 7-11. - 7 с.
117. Спосіб оцінки ефективності корекції токсичної дії доксирубіцину в експерименті Ніженковська І.В., Нароха В.П., Брюзгіна Т.С., Сейфулліна І.Й., Марцинко О.Е., Чебаненко О.А. Патент №93021 Україна, G01N 33/68. Заявл. 30.04.2014; опубл. 10.09.2014, Бюл. № 17. – 4с.
118. Спосіб фармакокорекції синдрому ендогенної інтоксикації комплексною сполукою на основі германію, нікотинаміду та оксіетилідендифосфонової

- кислоти. Лук'янчук В.Д., Лучишин Т.Р., Сейфулліна І.Й., Рисухіна Н.В. Патент №64782 Україна, МПК (2011/01), А61К 31/00. Опубл. 22.11.2011, Бюл. №22. – 6с.
119. Нікогерм – біологічно активна гепатепротекторна речовина. Годован В.В., Кресюн В.Й, Сейфулліна І.Й. Патент №51482 Україна, МПК (2009), А61К 31/185, А61К 33/06, А61К 33/24. Опубл. 26.07.2010, Бюл. №14. – 7с.
120. Молекулярний комплекс тетраклориду германію з нікотинамідом, який виявляє протигіпоксичну активність з термопротекторними властивостями. Лук'янчук В.Д., Вітохіна Н.В., Сейфулліна І.Й., Марцинко О.Е., Ткаченко В.М., Кравець Д.С. Патент №59089 Україна, С07F 7/00. Опубл. 10.05.2011, Бюл. №9. – 5с.
121. Вітохіна Н.В. Аналіз стану ферментативної ланки енергетичного обміну за умов застосування координаційної сполуки германію з нікотинамідом при гіпоксичному синдромі / Н.В. Вітохіна, І.Й. Сейфулліна, В.М. Ткаченко // Заг. патологія та патолог. фізіологія. – 2010. – Т.5, №2. – С. 32-33.
122. Нем'ятих О.Д. Біохемілюмінесцентний аналіз протигіпоксичної дії координаційної сполуки германію з нікотиною кислотою / О.Д. Нем'ятих, І.Й. Сейфулліна, О.А. Лисенко // Одеський медичний журнал. - 2003. - №1(75). - С.21-24.
123. Нейрофармакологический анализ активности новых координационных соединений германия с биолигандами / В.И. Кресюн, И.И. Сейфуллина, П.Б. Антоненко [и др.] // Вісник психіатрії та психофармакотерапії. – 2002. – №2. – С.28-34.
124. Доклинические исследования лекарственных средств: метод. Рекомендации / под. ред. чл.- кор. АМН Украины А. В. Стефанова – К. : Авіцена, 2002. – 567 с.
125. Николаев М. П. Экспериментальные основы фармакологии и токсикологии / М. П. Николаев. – М. : Медицина, 1991. – 203 с.
126. Сидоров К. К. Токсикология новых промышленных химических веществ / К. К. Сидоров. – М. : Медицина, 1973. – №3. – 47 с.

127. Принципові підходи до оцінки співвідношення користь/ризик при виборі лікарського засобу / О. П.Вікторов, В. І.Мальцев, Ж. А.Хоменко [та ін.] // Сучасні проблеми токсикології. – 2006. – №2. – С. 21-28.
128. Георгиевский В. П. Биологически активные вещества лекарственных растений / В. П. Георгиевский, Н. Ф.Комисаренко, С. Е. Дмитрук. – Новосибирск : Наука, 1990. – 333 с.
129. Фармакологические свойства нового координационного соединения германия с кобальтом и лимонной кислотой / М.В. Матюшкина, В.В. Годован, И.И. Сейфуллина, Е.Ф. Шемонаева // Мед. журн. западного Казахстана. – 2014. – №1(41). – С. 25-26.
130. Зависимость фармакологической активности и токсичности координационных соединений металлов от структуры / М.В. Матюшкина, В.В. Годован, И.И. Сейфуллина // Матер. Укр. науково-практ. конф. «Проблеми синтезу біологічно активних речовин та створення на їх основі лікарських субстанцій». – Харків, 2014. – С. 58.
131. Дизайн и синтез гомо- и гетерометаллических (Ge-Co, Ni, Cu, Zn) координационных соединений-субстанций низкотоксичных фармпрепаратов широкого спектра действия / И.И. Сейфуллина, Е.Э. Марцинко, Е.А. Чебаненко, В.И. Кресюн, В.В. Годован, Е.Ф. Шемонаева, О.Л. Тымчишин // Тез. докл. междунаучно-практ. конф. «Микроэлементы в медицине, ветеринарии, питании: перспективы, сотрудничества и развития». – Одесса, 2014. – С. 229.
132. Скворцова В. И. Ишемический инсульт у больных молодого возраста / В. И. Скворцова, Е. А. Кольцова, Е. И. Кимельфельд // Журн. неврологии и психиатрии им. С.С. Корсакова. – 2009. - № 10. – С. 3-14.
133. Тюренков И. Н. Сравнительная характеристика нейропротекторного действия фенотропила и пирацетама в условиях ишемии головного мозга у лабораторных животных / И. Р. Тюренков, М. Н. Багметов, В. В. Елишина // Эксперим. и клинич. фармакология. – 2007. – Т.70, №2. – С. 24-29.

134. Скринінг і порівняльна оцінка протиішемічної ефективності серед координаційних сполук германію при гострій цереброваскулярній недостатності / В. Д. Лук'янчук, І. О. Житіна, О. Е. Марцинко [та ін.] // Фармакологія та лікарська токсикологія. – 2010. – № 1-2(14-15). – С. 61-64.
135. Експериментально-математичний аналіз режиму застосування потенційного нейропротектора ОК-7 при церебральному і ішемічному інсульті / В. Д. Лук'янчук, І. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцинко [та ін.] // Одеський медичний журнал. – 2011. – №6(128). – С. 19-21.
136. Калій біс(цитрато)германат (IV), що виявляє протиішемічну активність. В. Д. Лук'янчук, І. О. Житіна, О. Е. Марцинко [та ін.]. Патент на корисну модель № 71812 Україна, МПК (2012.01) А61Р 9/00 А61К 33/00. Заявл. № u201200929 30.01.2012; Опубл. 25.07.2012. Бюл. № 14. – 4 с.
137. Усенко Л. В. Стан мікроциркуляторного русла судин головного мозку щурів при різних варіантах протинібрякової терапії тяжкої черепно-мозкової травми / Л. В. Усенко, І. В. Твердохліб, Ю. О. Площенко // Журн. АМН України. – 2004, Т. 10, № 4. – С. 671-686.
138. Гевлева В. И. Эмоксипин в коррекции нарушенной свободнорадикального окисления, связанных с расстройствами церебральной гемодинамики, у больных с тяжелой черепно-мозговой травмой / В. И. Гевлева, С. В. Курсов // Харківська хірургічна школа. – 2003. – № 3. – С. 81-83.
139. Скринінг і порівняльна оцінка церебропротекторної активності координаційних сполук германію на моделі закритої черепно-мозкової травми / В. Д. Лук'янчук, І. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцинко [та ін.] // Ліки. – 2006. – № 5-6. – С. 38-41.
140. Розробка режиму дозування координаційної сполуки германію з нікотиною і винною кислотами в умовах закритої черепно-мозкової травми методом двохфакторного експерименту / В. Д. Лук'янчук, А. А. Висоцький, О. Е. Марцинко[та ін.] // Військова медицина України. – 2007. – Т. 7, № 3. – С.80-85.

141. Спосіб фармакологічної корекції закритої черепно-мозкової травми. В. Д. Лук'янчук, І. Й. Сейфулліна, О. Е. Марцинко [та ін.]. Патент на корисну модель №20555, Україна, МПК(2006) А61К 35/30. Заявл. № u200610903 16.10.2006; Опубл. 15.01.2007. Бюл. № 1 (виправлено 25.12.2008. Бюл. №24. – 4 с.
142. Jones C. A. Animal models of schizophrenia: Review / C. A. Jones, D. J. Watson, K. C. Fone // *British Journal of Pharmacology*. – 2011. – № 164. – P. 1162-1194.
143. Вплив нових ксиларатних комплексів германію (IV) на прояви синдрому стереотипної поведінки у щурів / О. І. Варбанець, В. В. Годован, О. Е. Марцинко [та ін.] // *Одеський медичний журнал*. – 2012. – № 4(132). – С. 15-18.
144. Протисудомна дія нового ксиларатного комплексу германію (IV) з калієм на різних моделях судомного синдрому / О. І. Варбанець, В. В. Годован, О. Е. Марцинко [та ін.] // *Інтегративна антропологія*. – 2012. – № 2(20). – С. 33-36.
145. Влияние координационных соединений германия на активность ряда гликозидаз / Л. Д. Варбанец, И. И. Сейфуллина, Е. Э. Марцинко [та ін.] // *Мікробіологічний журнал*. – 2007. – Т. 69, № 3. – С. 11-18.
146. Індукція синтезу і активація α -L-рамнозидази *Penicillium commune* 266 / Л. Д. Варбанець, О. М. Рзаєва, О. Е. Марцинко [та ін.] // *Укр. біохім. журнал*. – 2007. – Т. 79, № 4. – С. 19-29.
147. Вплив координаційних сполук германію на біосинтез і активність протеаз *Bacillus sp.* та *Yarrowia lipolytica* / А. С. Шубчинська, Л. Д. Варбанець, О. Е. Марцинко [та ін.] // *Мікробіологічний журнал*. – 2008. – Т. 70, № 4. – С. 3-9.
148. Властивості α -амілази *Aspergillus sp.* 55 / Л. Д. Варбанець, К. В. Авдіюк, О. Е. Марцинко [та ін.] // *Мікробіологічний журнал*. – 2009. – Т. 71, № 3. – С. 3-10.
149. Jeffrey G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding* / G.A. Jeffrey // – Oxford: Oxford University Press, 1997.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	6
1. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ С ГИДРОКСИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ.....	8
1.1. Особенности строения гидроксикарбоновых кислот	8
1.2. Комплексные гидроксикарбоксилаты металлов	12
1.3. Закономерности комплексообразования диоксида германия с гидроксикарбонowymi кислотами в воде	15
2. ГОМО- И ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ БИС(ЦИТРАТО)ГЕРМАНАТЫ(IV).....	20
2.1. Связывание органических молекул бис(цитрато)-германатными анионами	20
2.2. Бис(цитрато)германаты s- и d-металлов, выделенные из водных растворов.....	35
2.3. Влияние замены растворителя на строение и свойства германатных анионов на основе лимонной кислоты	48
3. ДИ- И ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ГЕРМАНИЯ(IV) С ВИННОЙ КИСЛОТОЙ	61
3.1. Особенности кристаллизации комплексов с биядерными тарtratoгерманатными анионами в различных растворителях	61
3.2. Структура и супрамолекулярная организация комплексов с полимерными тарtratoгерманатными анионами	73
4. КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГЕРМАНИЯ(IV) С КСИЛАРОВОЙ КИСЛОТОЙ.....	86
4.1. Выделение димерных ксиларатогерманатов в реакциях с солями s- металлов.....	86
4.2. Продукты взаимодействия бисксиларатогерманатных анионов с некоторыми d-, s-металлами и органическими молекулами	91

5. БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГИДРОКСИКАРБОКСИЛАТОВ

ГЕРМАНИЯ(IV)	106
5.1. Токсичность и фармакологическое действие бис(цитрато)германатов магния и кобальта.....	108
5.2. Противоишемическая активность бис(цитрато)германата калия при острой цереброваскулярной недостаточности.....	112
5.3. Способ фармакологической коррекции закрытой черепно-мозговой травмы с помощью тартратогерманата никотиновой кислоты.....	114
5.4. Антипсихотическое и противосудорожное действие ксиларатогерманатов щелочных металлов.....	116
5.5. Влияние ониевых бис(цитрато)германатов на биосинтез и активность ферментов разной природы	118
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	122
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	128
СОДЕРЖАНИЕ	145

Наукове видання

Сейфулліна Інна Йосипівна

Марцинко Олена Едуардівна

**Координаціні сполуки германію(IV) з аніонами
лимонної, винної та ксиларової кислот**

Монографія

(російською мовою)

Підп. до друку 18.05.2015. Формат 60x84/16

Умов.-друк.арк. 8,6. Тираж 100.

Зам. № 1150

Видавець і виготовлювач

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК №4215 від 22.11.2011 р.

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12

Тел. (048) 723-28-39. E-mail: druk@onu.edu.ua

Наукове видання

Сейфулліна Інна Йосипівна

Марцинко Олена Едуардівна

**Координаціні сполуки германію(IV) з аніонами
лимонної, винної та ксиларової кислот**

Монографія

(російською мовою)

Підп. до друку 18.05.2015. Формат 60x84/16
Умов.-друк.арк. 8,6. Тираж 100.
Зам. № 1150

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК №4215 від 22.11.2011 р.

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12
Тел. (048) 723-28-39. E-mail: druk@onu.edu.ua