

УДК 541.49+546.289

Е.Э.Марцинко, И.И.Сейфуллина, П.Ю.Демченко, Р.Е.Гладышевский

СИНТЕЗ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ 1-ГИДРОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНАТОГЕРМАНАТА (IV) НИКЕЛЯ (II)

Методом поэтапного синтеза получен 1-гидроксиэтилидендифосфonatoгерманат (IV) никеля (II), проведен его элементный анализ (атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой), ИК-спектроскопическое и рентгеноструктурное исследование (метод поликристалла). Установлено, что новый гетерометаллический комплекс $\text{Ni}_4[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-Oedph})_6]\cdot 38\text{H}_2\text{O}$ (H_4Oedph — 1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота) изоструктурен аналогичному комплексу с цинком [1]. Кристаллическая структура уточнена методом Ритвельда: $\text{Ge}_6\text{O}_{86}\text{C}_{12}\text{P}_{12}\text{Ni}_4$, $M = 2562.18$ г·моль⁻¹, моноклинная сингония, пространственная группа $P2_1/c$, $a = 11.4147(4)$, $b = 17.2307(8)$, $c = 23.5696(12)$ Å, $\beta = 98.853(4)^\circ$, $V = 4580.5(3)$ Å³, $Z = 2$ (факторы достоверности $R_I = 0.1045$, $R_F = 0.0389$, $R_p = 0.0786$, $R_{wp} = 0.1155$).

ВВЕДЕНИЕ. 1-Гидроксиэтилидендифосфовую кислоту $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{PO}_3\text{H}_2$ (H_4Oedph) рассматривают как аналог неорганических пирофосфатов — продуктов ряда превращений в живом организме. В отличие от последних H_4Oedph характеризуется наличием в молекуле прочной связи P—C—P и не подвергается в организме энзиматическому и кислотному гидролизу, что обуславливает ее высокую эффективность при использовании в качестве лекарственных средств. Данный комплекс относится к классу умеренно токсичных веществ и не обладает сенсibiliзирующими и кумулятивными свойствами [2].

Возможный синергизм действия H_4Oedph и биометаллов в гомо- и гетерометаллических комплексах предопределяет их потенциально высокую физиологическую активность. Это показано на примере целого ряда координационных соединений 1-гидроксиэтилидендифосфонатов германия (IV), которые синтезированы и запатентованы нами в качестве субстанций для фармакологических препаратов [3—9].

Однако одной из проблем препаративной химии выделения гетерометаллических 1-гидроксиэтилидендифосфонатов является их плохая кристаллизация, соответственно для них приведено ограниченное число рентгеноструктурных данных [10]. Обычно их строение определяют методами ИК- и электронной спектроскопии, ЯМР (¹¹B, ¹³C, ³¹P) и ЭПР [11]. В случае, когда вырастить монокристалл не удастся, но при этом соединение имеет высокую степень кристалличес-

ности, проводят рентгеноструктурное исследование по методу поликристалла с использованием структурной модели из данных монокристалла родственного соединения. Этот метод в данном случае дает наиболее точные результаты.

Ранее [12] нами был выделен в твердом виде ряд гомо- и гетерометаллических 1-гидроксиэтилидендифосфонатов германия. Выращены монокристаллы и определена структура четырех соединений: $(\text{HNic})_6[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Nic — никотиновая кислота), $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]_2\text{H}_2[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6\cdot 28\text{H}_2\text{O}$ [13], $\text{Ba}_3[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6\cdot 25\text{H}_2\text{O}$ [14] и $\text{Zn}_4[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-Oedph})_6]\cdot 38\text{H}_2\text{O}$ [1]. Структурные единицы кристалла 1-гидроксиэтилидендифосфонатов германия цинка — центросимметричные гексамерные циклические анионы $[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-Oedph})_6]^{8-}$ (рис. 1), октаэдрические комплексные катионы цинка и кристаллизационные молекулы воды. Каждый атом Ge координирован четырьмя атомами кислорода четырех фосфонатных групп двух мостиковых лигандов, октаэдрическая координация дополняется двумя гидроксоатомами либо оксо- и гидроксоатомом. Структура содержит октаэдрические комплексные катионы цинка с различным лигандным окружением: гексааквакатионы и катионы, в которых две из шести соседних (цис) вершин октаэдра цинка заняты концевыми атомами лигандов двух гексаядерных анионов, а в четырех остальных вершинах расположены атомы кислорода молекул воды [1].

Цель данной работы — синтезировать гетерометаллический комплекс Ge(IV) и Ni(II) с

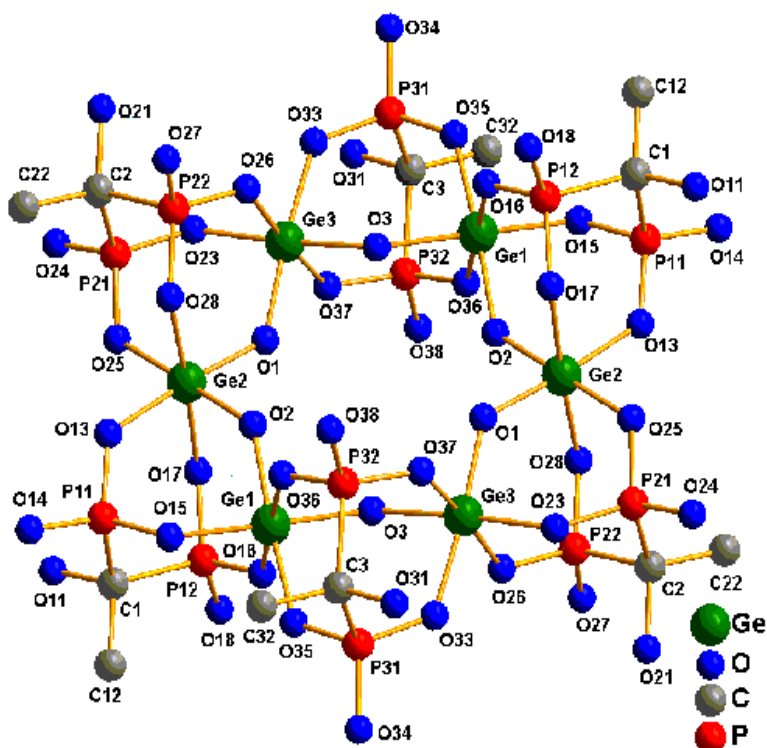


Рис. 1. Строение гексаядерного аниона $[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-Oedph})_6]^{8-}$ в изоструктурных комплексах с цинком и никелем. Нумерация атомов соответствует данным табл. 1.

H_4Oedph , провести его ИК-спектроскопическое и рентгеноструктурное исследование по методу поликристалла.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Синтез координационного соединения проведен поэтапным взаимодействием GeO_2 , H_4Oedph и $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в соответствии с методикой [12]. Элементный анализ выполнен на полуавтоматическом С, N, H-анализаторе, содержание германия, фосфора и никеля определено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Perkin Elmer Optima 2000 DV.

Найдено, %: С 5.33; Н 3.80; Р 14.01; Ge 16.26; Ni 8.87. $\text{C}_6\text{H}_{52}\text{O}_{43}\text{P}_6\text{Ge}_3\text{Ni}_2$. Вычислено, %: С 5.48; Н 3.96; Р 14.16; Ge 16.38; Ni 8.98.

ИК-спектры поглощения ($400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) комплекса в виде таблеток с KBr записаны на спектрофотометре Frontier фирмы Perkin Elmer. ИК-спектр ($\nu, \text{см}^{-1}$): 3437 $\nu(\text{OH})$, 1640 $\delta(\text{HOH})$, 1190 $\nu(\text{P-O})$, 1070 $\nu_{\text{as}}(\text{PO}_3^{2-})$, 990 $\nu_{\text{s}}(\text{PO}_3^{2-})$, 860 $\nu_{\text{as}}(\text{Ge-O-Ge})$, 481 $\nu_{\text{s}}(\text{Ge-O-Ge})$, 590 $\nu(\text{Ge-O}_{\text{фосф}})$, 830 $\delta(\text{GeOH})$.

Рентгеноструктурный анализ осуществляли по методу поликристалла. Массив экспериментальных интенсивностей и углов отражений получали на дифрактометре STOE STADIP с линейным позиционно-прецизионным детектором PSD по схеме модифицированной геометрии Гинье, метод нахождение ($\text{CuK}\alpha_1$ -излучение; изогнутый Ge-монохроматор (111) типа Иогансона; 2θ -сканирование, интервал углов $1.000 \leq 2\theta \leq 100.345^\circ$ с шагом 0.015° , шаг детектора 0.480° , время сканирования в шаге 675 с, температура при съемке $T = 297\text{ К}$, $U = 40\text{ кВ}$, $J = 37\text{ мА}$). Начальную обработку дифракционного массива, расчет теоретических дифрактограмм известных фаз и рентгеновский фазовый анализ проводили с помощью пакета программ STOE WinXPOW (версия 3.03) [15] и PowderCell (версия 2.4) [16]. Кристаллическая структура уточнена по методу Ритвельда [17] с использованием программы FullProf.2k (версия 5.20) [18] из пакета программ WinPLOTR [19]. Визуализацию структуры выполняли по программе DIAMOND [20].

Рентгеновский фазовый анализ, нахождение параметров элементарной ячейки, сопоставление углов и интенсивностей Брэгговских рефлексов указали на образование нового комплекса германия (IV) и никеля (II) с 1-гидроксиэтилендифосфоновой кислотой, $\text{Ni}_4[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-Oedph})_6] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$. По строению данный комплекс изоструктурен комплексу с цинком $\text{Zn}_4[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-Oedph})_6] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$, структура которого была определена ранее методом монокристалла [1] при $T = 120\text{ К}$.

По данным экспериментального массива и структурной модели комплекса с цинком проведено уточнение кристаллической структуры по методу Ритвельда. В связи с тем, что стандартная рентгеновская дифрактометрия поликристалла имеет ограниченную применимость для решения ряда структурных задач, для данного случая (съемка при комнатной температуре, относительно сложная кристаллическая структура с легкими атомами и близкими по значению

Межатомные расстояния в структуре комплекса $\text{Ni}_4[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-Oedph})_6] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ *

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Ge(1)–O(15)	1.862	Ge(3)–O(23)	1.893	C(2)–O(21)	1.464	C(3)–P(32)	1.839	Ni(2)–O(44)	1.993
Ge(1)–O(35)	1.869	Ge(3)–O(37)	1.909	C(2)–C(22)	1.506	P(31)–O(34)	1.479	Ni(2)–O(45)	2.091
Ge(1)–O(36)	1.877	Ge(3)–O(26)	1.912	C(2)–P(21)	1.839	P(31)–O(33)	1.550	Ni(2)–O(47)	2.107
Ge(1)–O(2)	1.878	Ge(3)–O(3)	1.918	C(2)–P(22)	1.842	P(31)–O(35)	1.551	Ni(2)–O(46)	2.157
Ge(1)–O(3)	1.881	C(1)–O(11)	1.441	P(21)–O(24)	1.494	P(32)–O(38)	1.499	Ni(2)–O(14)	2.279
Ge(1)–O(16)	1.891	C(1)–C(12)	1.459	P(21)–O(25)	1.551	P(32)–O(37)	1.550	Ni(2)–O(34)	2.033
Ge(2)–O(1)	1.782	C(1)–P(12)	1.829	P(21)–O(23)	1.552	P(32)–O(36)	1.553	Ni(3)–O(45)	1.764
Ge(2)–O(13)	1.884	C(1)–P(11)	1.857	P(22)–O(27)	1.501	Ni(1)–O(4)	2.068	Ni(3)–O(46)	2.025
Ge(2)–O(25)	1.889	P(11)–O(14)	1.515	P(22)–O(28)	1.541	Ni(1)–O(7)	2.065	Ni(3)–O(41)	2.057
Ge(2)–O(17)	1.903	P(11)–O(13)	1.548	P(22)–O(26)	1.550	Ni(1)–O(6)	2.071	Ni(3)–O(42)	2.144
Ge(2)–O(2)	1.908	P(11)–O(15)	1.552	C(3)–O(31)	1.437	Ni(1)–O(9)	2.084	Ni(3)–O(43)	2.267
Ge(2)–O(28)	1.914	P(12)–O(18)	1.494	C(3)–C(32)	1.519	Ni(1)–O(8)	2.090	Ni(3)–O(44)	2.422
Ge(3)–O(1)	1.807	P(12)–O(16)	1.553	C(3)–P(31)	1.829	Ni(1)–O(5)	2.135	Ni(3)–O(48)	1.063
Ge(3)–O(33)	1.883	P(12)–O(17)	1.556						

* Существенно сокращенные межатомные расстояния соответствуют атомам с частично заполненными позициями.

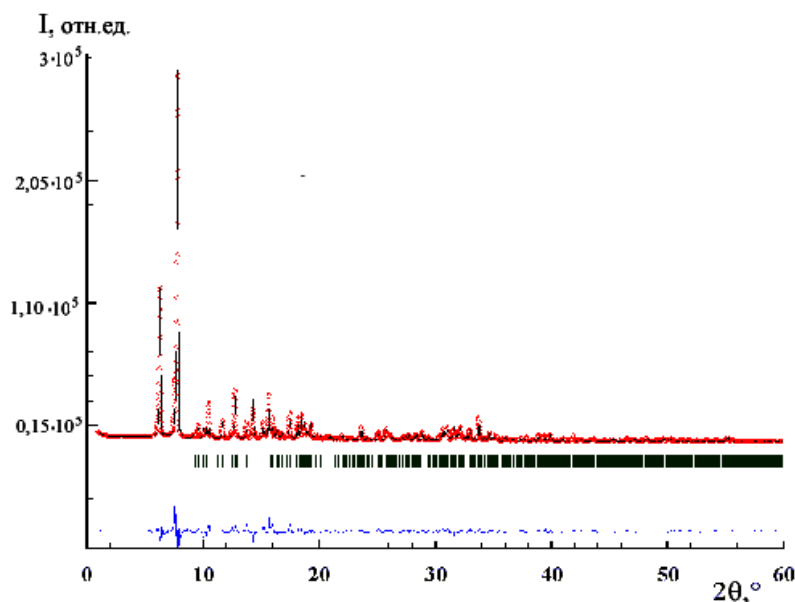


Рис. 2. Экспериментальная (кружки), теоретическая (сплошная линия), разностная (внизу) дифрактограммы, положения брэгговских углов (вертикальные линии) для комплекса $\text{Ni}_4[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-Oedph})_6] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$. $R_I=10.45$, $R_F=3.89$, $R_P=7.86$, $R_{WP}=11.66$ %.

атомными факторами рассеивания, сильная преимущественная ориентация зерен фазы) введены некоторые ограничения. Величины *x*, *y* и *z* координат атомов и коэффициенты заполнения кри-

сталлографических позиций полностью соответствовали таковым в структуре комплекса с цинком и были зафиксированы, атомы водорода в модели не учитывались. Параметры смещения атомов уточнялись как общий тепловой параметр колебания атомов в изотропном приближении. Графический результат уточнения кристаллической структуры показан на рис. 2. Межатомные расстояния в структуре комплекса $\text{Ni}_4[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-Oedph})_6] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ приведены в табл. 1.

Для кристаллической структуры $\text{Ni}_4[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-Oedph})_6] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ получены следующие данные: $\text{Ge}_6\text{O}_{86}\text{C}_{12}\text{P}_{12}\text{Ni}_4$, $M=2562.18$ г·моль⁻¹, моноклинная симметрия, пространственная группа $P2_1/c$ (№ 14), $a=11.4147(4)$, $b=17.2307(8)$, $c=23.5696(12)$ Å, $\beta=98.853(4)^\circ$, $V=4580.5(3)$ Å³, $Z=2$. Факторы достоверности: $R_I=0.1045$, $R_F=0.0389$, $R_P=0.0786$, $R_{wp}=0.1155$. Параметр текстуры (модель Ритвельда–Торая): $-0.356(3)$, направление текстуры $[100]$; общий параметр смещения атомов $B_{ov}=1.87(4)$ Å².

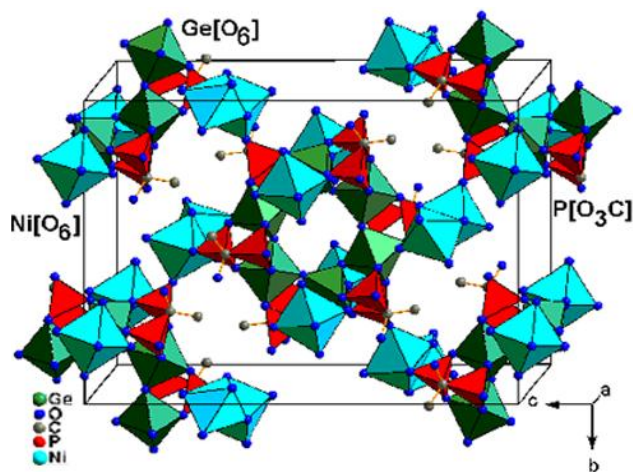


Рис. 3. Каркас кристаллической структуры комплекса $Ni_4[Ge_6(\mu-OH)_4(\mu-O)_2(\mu-Oedph)_6] \cdot 38H_2O$. Представлена укладка октаэдров $Ge[O_6]$, $Ni[O_6]$ и тетраэдров $P[O_3C]$. Кристаллизационные молекулы воды не показаны.

Поскольку координаты атомов и коэффициенты заполнения позиций в структуре данного комплекса с никелем не уточнялись, полное описание кристаллической структуры соответствует таковому для комплекса с цинком [1]. Однако основную структуру комплекса целесообразно также представить в виде укладки полиэдров (рис. 3), составляющих ее каркас. Октаэдры $Ge[O_6]$ соединяются через одну общую вершину атома кислорода и формируют шестичленный цикл из октаэдров. Два тетраэдра $P[O_3C]$, соединенные общей вершиной атома углерода с присоединенными к ней концевыми атомами кислорода и углерода, двумя другими вершинами атомов кислорода присоединяются попарно к двум октаэдрам $Ge[O_6]$, усиливая внутреннюю часть каркаса. К четырем из двенадцати тетраэдров $P[O_3C]$, присоединенных к шести октаэдрам $Ge[O_6]$, через оставшиеся свободные вершины атомов кислорода присоединяются по два октаэдра $Ni[O_6]$, соединенные в свою очередь общей гранью. В структуре каркаса также присутствуют изолированные октаэдры $Ni[O_6]$, а кристаллизационные молекулы воды стабилизируют полностью общую структуру комплекса.

В заключение следует отметить увеличение объема элементарной ячейки комплекса с никелем ($V = 4580.5(3) \text{ \AA}^3$) в сравнении с объемом ячейки для комплекса с цинком ($V = 4546.6(4) \text{ \AA}^3$), что можно объяснить увеличением ионного радиуса никеля для координационного числа 6:

$r(Ni^{+2}) = 0.78$, $r(Zn^{+2}) = 0.74 \text{ \AA}$. Также нами получены 1-гидроксиэтилидендифосфonatoгерманаты марганца и хрома. Результаты первого этапа рентгеноструктурного анализа указали на образование индивидуальных соединений, не изоструктурных упомянутым выше комплексам с цинком и никелем. Структура комплекса с марганцем, вероятно, триклинная, с элементарной ячейкой объемом $>9000 \text{ \AA}^3$. Дифрактограмма образца комплекса с хромом проиндексирована в ромбической сингонии, с параметрами элементарной ячейки $a = 20.769(3)$, $b = 26.461(3)$, $c = 18.144(2) \text{ \AA}$, $V = 9971.3(4) \text{ \AA}^3$, однако на данном этапе найти удовлетворительную модель структуры не удалось. Вероятно, что на образование и стабильность такого типа комплексов оказывают влияние в равной степени и электронная конфигурация, и размерный фактор атомов 3d-элементов.

РЕЗЮМЕ. Методом постадійного синтезу одержано 1-гідроксіетилідендифосфonatoгерманат (IV) нікелю (II), проведено його елементний аналіз (атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно зв'язаною плазмою), ІЧ-спектроскопічне і рентгеноструктурне дослідження (метод полікристалу). Встановлено, що новий гетерометалічний комплекс $Ni_4[Ge_6(\mu-OH)_4(\mu-O)_2(\mu-Oedph)_6] \cdot 38H_2O$ (H_4Oedph – 1-гідроксіетилідендифосфоновна кислота) є ізоструктурним до аналогічного комплексу з цинком [1]. Кристалічна структура уточнена методом Рітвельда: $Ge_6O_{86}C_{12}P_{12}Ni_4$, $M = 2562.18 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, моноклінна сингонія, просторова група $P2_1/c$, $a = 11.4147(4)$, $b = 17.2307(8)$, $c = 23.5696(12) \text{ \AA}$, $\beta = 98.853(4)^\circ$, $V = 4580.5(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ (фактори достовірності $R_I = 0.1045$, $R_F = 0.0389$, $R_p = 0.0786$, $R_{wp} = 0.1155$).

SUMMARY. 1-hydroxyethylidenediphosphonato-germanate (IV) of nickel (II) has been obtained by step-by-step synthesis method and characterized by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (elemental analysis), IR absorption spectroscopy and X-ray powder diffraction. It has been established that the new heterometallic complex $Ni_4[Ge_6(\mu-OH)_4(\mu-O)_2(\mu-Oedph)_6] \cdot 38H_2O$ (where H_4Oedph is 1-hydroxyethylidenediphosphonic acid) is isostructural with the analogous zinc complex [1]. Crystal structure was refined by the Rietveld method: $Ge_6O_{86}C_{12}P_{12}Ni_4$, $M = 2562.18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, monoclinic symmetry, space group $P2_1/c$, $a = 11.4147(4)$, $b = 17.2307(8)$, $c = 23.5696(12) \text{ \AA}$, $\beta = 98.853(4)^\circ$, $V = 4580.5(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$ (reliability factors $R_I = 0.1045$, $R_F = 0.0389$, $R_p = 0.0786$, $R_{wp} = 0.1155$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Сергиенко В.С., Чураков А.В. // Журн. неорган. химии. -2005. -**50**, № 6. -С. 572—575.
2. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. -М.: Химия, 1988.
3. Пат. 19965 України, А61К 31/19 (2006.01), А61К 33/12 (2006.01). -Опубл. 15.01.2007; Бюл. № 1.
4. Пат. 20658 України, А61К 31/19 (2007.01), А61К 33/00. -Опубл. 15.02.2007; Бюл. № 2.
5. Пат. 36684 Україна, А61К31/045 А61К33/00. -Опубл. 10.11.2008; Бюл. № 21.
6. Пат. 45070 Україна, С01G17/00. -Опубл. 26.10.2009; Бюл. № 20.
7. Пат. 51482 Україна, А61К31/185, А61К33/06. -Опубл. 26.07.2010; Бюл. № 14.
8. Пат. 64782 Україна, МПК (2011/01), А61К 31/00. -Опубл. 22.11.2011; Бюл. № 22.
9. Пат. 66392 Україна, А61Р 1/16, А61К 31/30. -Опубл. 26.12.2011; Бюл. № 24.
10. СЕРЕЖКИН В.Н., СЕРЕЖКИНА Л.Б., СЕРГИЕНКО В.С. // Журн. неорган. химии. -2000. -**45**, № 4. -С. 592—598.
11. КОСТРОМИНА Н.А., КРЯТОВА О.П., МАЛЕТИН Ю.А. // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 12. -С. 67—75.
12. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Ткаченко В.Н. и др. // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. -2005. -**10**, № 8. -С. 5—13.
13. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Александров Г.Г., Сергиенко В.С. // Журн. неорган. химии. -2004. -**49**, № 6. -С. 928—937.
14. Сергиенко В.С., Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Илюхин А.Б. // Кристаллография. -2013. -**58**, № 2. -С. 218—221.
15. Stoe WinXPOW, version 3.03. -Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, 2010.
16. Kraus W., Nolze G. Powder Cell for Windows (version 2.4). -Berlin: Federal Institute for Materials Research and Testing, March 2000.
17. IUCr Monographs of Crystallography / Ed. R.A.Young. -International Union of Crystallography: Oxford University Press, 1993. -№ 5. -P. 298.
18. Rodriguez-Carvajal J. Recent developments of the program FULLPROF, Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter. -2001. -**26**. -P. 12—19.
19. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns Analysis, Mater. Sci. Forum. -2001. -**378-381**. -P. 118—123.
20. Brandenburg K. DIAMOND. Visual Crystal Structure Information System, Version 3.2g. -Bonn: Crystal Impact, 2011.

Одесский национальный университет
им. И.И.Мечникова
Львовский национальный университет
им. Ивана Франко

Поступила 03.10.2014