

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.289:547.476:547.83:541.49:548.73

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КАРКАСНЫХ КСИЛАРАТОГЕРМАНАТНЫХ
СОЛЕЙ С ПРОТОНИРОВАННЫМ ФЕНАНТРОЛИНОМ
И ЕГО КОМПЛЕКСАМИ С Fe(II) И Ni(II) В КАЧЕСТВЕ КАТИОНОВ[#]

© 2019 г. Е. А. Чебаненко¹, И. И. Сейфуллина¹, Е. Э. Марцинко¹ *,
В. В. Дьяконенко², С. В. Шишкина^{2,3}

¹Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082 Украина

²Научно-технологический комплекс “Институт монокристаллов” НАН Украины,
пр-т Науки, 60, Харьков, 61072 Украина

³Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков, 61072 Украина

*E-mail: lborn@ukr.net

Поступила в редакцию 17.02.2019 г.

После доработки 04.04.2019 г.

Принята к публикации 15.04.2019 г.

Разработаны методики синтеза новых супрамолекулярных ксиларатогерманатных солей с различными катионами: $(\text{HPhen})_4[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (II), $[\text{Ni}(\text{Phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (III). Соединения изучены методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрии. Определена их молекулярная и кристаллическая структура. В соединениях I–III реализуется одинаковый тетрамерный μ -дигидроксиксиларатогерманатный анион $[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2]^{4-}$, в котором лиганд проявляет себя как дитопный, одна из трех его гидроксильных групп не координируется к германию(IV), а образует внутримолекулярную водородную связь.

Ключевые слова: координационные соединения, германий, ксиларовая кислота, 1,10-фенантролин

DOI: 10.1134/S0044457X19090046

ВВЕДЕНИЕ

Стремительный прогресс координационной и супрамолекулярной химии, наметившийся в последние годы, тесно связан с успехами, достигнутыми в области синтеза и конструирования множества гомо- и гетерометаллических разнолигандных, молекулярных и полимерных структурных ансамблей с полезными практическими свойствами [1, 2]. Значительную роль в их формировании играет подбор металлов-комплексобразователей и комплементарных по отношению к ним полинуклеотивных, хелатирующих, гибких, способных выполнять мостиковую функцию органических лигандов. Большое число таких супрамолекулярных ансамблей впервые было получено нами на основе германия(IV), “металлов жизни” – Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и биологически активных гидроксикарбоновых кислот [3, 4], в том числе тригидроксидикарбоновой кислоты (ксиларовой, H_5Xylar) [5]. Остается открытым вопрос, какое влияние на структурообразование

соответствующих ксиларатогерманатов окажет введение в их состав дополнительного лиганда – 1,10-фенантролина (Phen), широко применяемого в супрамолекулярной химии [6–10].

Цель настоящей работы – разработка методик синтеза и структурное исследование супрамолекулярных солей, содержащих ксиларатогерманатный анион и фенантролин в протонированной форме и его комплексы с Fe(II), Ni(II) в качестве катионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $(\text{HPhen})_4[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ (I). Исходными веществами служили GeO_2 (Sigma-Aldrich), ксиларовая кислота и 1,10-фенантролин (Fluka). К смеси сухих навесок GeO_2 (0.1046 г, 1 ммоль), H_5Xylar (0.18 г, 1 ммоль) и Phen (0.198 г, 1 ммоль) приливали смесь растворителей ацетонитрил–вода (20–20 мл). Полученную взвесь кипятили с обратным холодильником при $t = 70\text{--}80^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. Через 6 сут образовывался кристаллический осадок розового цвета.

[#] Дополнительная информация для этой статьи доступна для зарегистрированных пользователей по doi 10.1134/S0044457X19090046.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3403 $\nu(\text{H}_2\text{O})$, 3068 $\nu_s(\text{C}-\text{H})$, 1668 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1597, 1544 $\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{аром}})$, 1453, 1420 $\nu_s(\text{COO}^-)$, 1137 $\delta(\text{C}-\text{OH})$, 1071 $\nu(\text{C}-\text{O})$, 847 $\nu_{\text{as}}(\text{GeOGe})$, 822 $\delta(\text{Ge}-\text{OH})$, 718 $\nu(\text{Ge}-\text{O})$.

	C	H	Ge	N
Найдено, %:	40.43;	3.94;	14.42;	5.75.
Для $\text{C}_{68}\text{H}_{82}\text{Ge}_4\text{N}_8\text{O}_{45}$,				
вычислено, %:	40.36;	4.06;	14.36;	5.54.

Синтез $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (II). Комплекс синтезировали постадийно. На первой стадии к смеси навесок GeO_2 (0.1046 г, 1 ммоль) и H_3Xylar (0.18 г, 1 ммоль) добавляли 100 мл воды. Образовавшуюся взвесь при постоянном перемешивании и нагревании ($t = 80\text{--}90^\circ\text{C}$) растворяли, а затем упаривали на водяной бане при $t = 60\text{--}70^\circ\text{C}$ до 10 мл. На второй стадии после охлаждения до комнатной температуры приливали 10 мл 95%-ного этанола, содержащего 0.5 ммоль $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) и 1.5 ммоль Phen. В течение суток из полученного раствора выпадал кристаллический осадок темно-красного цвета.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3372 $\nu(\text{H}_2\text{O})$, 3054 $\nu_s(\text{C}-\text{H})$, 1685, 1659 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1580 $\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{аром}})$, 1428, 1413 $\nu_s(\text{COO}^-)$, 1140 $\delta(\text{C}-\text{OH})$, 1066 $\nu(\text{C}-\text{O})$, 842 $\nu_{\text{as}}(\text{GeOGe})$, 824 $\delta(\text{Ge}-\text{OH})$, 722 $\nu(\text{Ge}-\text{O})$.

	C	H	Fe	Ge	N
Найдено, %:	46.91;	4.53;	4.71;	12.16;	7.11.
Для $\text{C}_{94}\text{H}_{86}\text{Fe}_2\text{Ge}_4\text{N}_{12}\text{O}_{39}$					
вычислено, %:	46.82;	3.57;	4.63;	12.06;	6.97.

Синтез $[\text{Ni}(\text{Phen})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (III). Комплекс был получен по методике, аналогичной для комплекса II, с добавлением на второй стадии синтеза 10 мл 95%-ного раствора этанола, содержащего 0.5 ммоль $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich) и 1.5 ммоль Phen. Через 2 сут из полученного раствора выпадал кристаллический осадок розового цвета.

ИК-спектр (ν , см^{-1}): 3420 $\nu(\text{H}_2\text{O})$, 3060 $\nu_s(\text{C}-\text{H})$, 1689 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, 1587, 1517 $\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{аром}})$, 1497, 1426 $\nu_s(\text{COO}^-)$, 1144 $\delta(\text{C}-\text{OH})$, 1068 $\nu(\text{C}-\text{O})$, 849 $\nu_{\text{as}}(\text{GeOGe})$, 820 $\delta(\text{Ge}-\text{OH})$, 726 $\nu(\text{Ge}-\text{O})$.

	C	H	Ge	N	Ni
Найдено, %:	47.02;	3.55;	12.13;	7.12;	4.95.
Для $\text{C}_{92}\text{H}_{84}\text{Ge}_4\text{N}_{12}\text{Ni}_2\text{O}_{40}$					
вычислено, %:	45.90;	3.49;	12.08;	6.98;	4.88.

Монокристаллы I–III, пригодные для РСА, были отобраны из реакционных сред.

Элементный анализ проводили с помощью полуавтоматического C,N,H-анализатора Elemental Analyzer CE-440. Содержание германия, железа и никеля определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Optima 2000 DV фирмы Perkin–Elmer.

ИК-спектры поглощения ($400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$) комплексов в виде таблеток с KBr записывали на спектрофотометре Frontier фирмы Perkin–Elmer.

Термогравиметрический анализ проводили на дериватографе Q-1500Д (воздушная атмосфера, интервал температур $20\text{--}1000^\circ\text{C}$, скорость нагрева 10 град/мин).

Рентгеноструктурный анализ. Кристаллы I триклинные, пр. гр. $P\bar{1}$, $T = 100 \text{ K}$, $a = 12.5685(5)$, $b = 15.0180(6)$, $c = 21.6835(8) \text{ \AA}$, $\alpha = 81.872(3)^\circ$, $\beta = 74.462(4)^\circ$, $\gamma = 85.928(3)^\circ$, $V = 3901.3(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.639 \text{ мм}^{-1}$, $\rho_{\text{выч}} = 1.721 \text{ г/см}^3$, измерено 33335 отражений, 17914 независимых ($R_{\text{int}} = 0.039$). Окончательные значения: $R_1 = 0.046$ (для 13849 отражений с интенсивностью $I > 2\sigma(I)$) и $wR_2 = 0.103$ (для всех отражений), $S = 1.02$.

Кристаллы II триклинные, пр. гр. $P\bar{1}$, $T = 293 \text{ K}$, $a = 16.048(4)$, $b = 16.762(3)$, $c = 19.115(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 85.119(15)^\circ$, $\beta = 77.443(18)^\circ$, $\gamma = 76.742(18)^\circ$, $V = 4881.8(18) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.603 \text{ мм}^{-1}$, $\rho_{\text{выч}} = 1.639 \text{ г/см}^3$, измерено 45297 отражений, 19146 независимых ($R_{\text{int}} = 0.164$). Окончательные значения: $R_1 = 0.106$ (для 8199 отражений с интенсивностью $I > 2\sigma(I)$) и $wR_2 = 0.281$ (для всех отражений), $S = 0.98$.

Кристаллы III триклинные, пр. гр. $P\bar{1}$, $T = 294 \text{ K}$, $a = 13.6416(6)$, $b = 13.6664(7)$, $c = 14.0617(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 100.204(4)^\circ$, $\beta = 105.207(4)^\circ$, $\gamma = 98.174(4)^\circ$, $V = 2440.1(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{выч}} = 1.637 \text{ г/см}^3$, измерено 19360 отражений, 9572 независимых ($R_{\text{int}} = 0.079$). Окончательные значения: $R_1 = 0.076$ (для 5942 отражений с интенсивностью $I > 2\sigma(I)$) и $wR_2 = 0.214$ (для всех отражений), $S = 1.04$.

Рентгеноструктурные данные для соединений I–III получены на дифрактометре Xcalibur-3 ($\text{MoK}\alpha$ -излучение, CCD-детектор, графитовый монохроматор, ω -сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены по F^2 полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием комплекса программ SHELXTL [11, 12]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены по модели “наездника” с $U_{\text{изо}} = nU_{\text{экр}} \text{ неводородного атома, связанного с данным водородным } (n = 1.5 \text{ для молекул воды и } n = 1.2 \text{ для остальных атомов}$

водорода). Координаты атомов, а также полные таблицы длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk) (CCDC 1883675 (I), 1883676 (II), 1883677 (III)).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РСА, I–III представляют собой комплексные соединения катион-анионного типа, в которых в качестве аниона выступает $[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2]^{4-}$ (рис. 1), а катионами служат четыре молекулы фенантролина в протонированной форме (I), два комплекса $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ (II) либо $[\text{Ni}(\text{Phen})_3]^{2+}$ (III) (рис. S1).

Комплексный анион $[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2]^{4-}$ в структурах I–III представляет собой симметричный четырехъядерный комплекс. Анион в структурах II и III находится в частном положении относительно центра инверсии, при этом в II он состоит из двух симметрически независимых изоморфных молекул А и Б. Атомы германия в анионе структур I–III имеют два разных типа координации. Координационные полиэдры атомов Ge(1) (I–III) и Ge(3) (I) – искаженные тригональные бипирамиды, в экваториальной плоскости которых находятся два атома кислорода карбоксильных групп лигандов Xylar⁵⁻ и атом кислорода гидроксильного аниона, а в аксиальном положении – два атома кислорода двух депротонированных карбоксильных групп лигандов Xylar⁵⁻. Длина связей Ge–O в экваториальном направлении изменяется в пределах 1.737(2)–1.807(7) Å, а в аксиальном направлении – в интервале 1.831(9)–1.934(4) Å (табл. 1). Валентные углы OGeO в экваториальном направлении изменяются в пределах 112.9(4)°–129.7(9)°, а в аксиальном направлении – 86.4(9)°–96.7(3)°. Координационные полиэдры двух центральных атомов германия комплексного аниона $[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2]^{4-}$ в I–III (Ge(2) (I–III), Ge(4) (I)) представляют собой искаженные октаэдры, образованные четырьмя атомами кислорода депротонированных гидроксильной и карбоксильной групп двух лигандов Xylar⁵⁻ и двумя атомами кислорода гидроксолиганда. При этом атомы кислорода гидроксолигандов являются мостиковыми между двумя центральными атомами германия. Длины связей Ge–O изменяются в пределах 1.749(2)–1.958(7) Å, а валентные углы OGeO – в интервале 78.2(3)°–97.0(3)°. Гидроксильные группы лигандов Xylar⁵⁻ участвуют в образовании внутримолекулярных водородных связей (табл. S1).

Катионы в структуре I представляют собой монопротонированный 1,10-фенантролин (рис. S1). Его образование подтверждают выявленные из

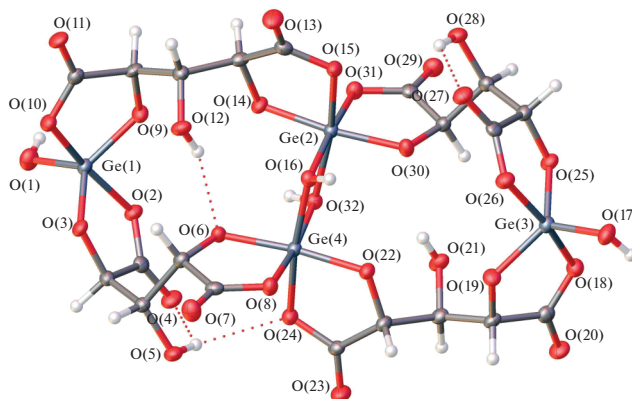


Рис. 1. Строение аниона $[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2]^{4-}$. Внутримолекулярные водородные связи обозначены пунктирной линией. Нумерация атомов приведена для структуры I, находящейся в общем положении.

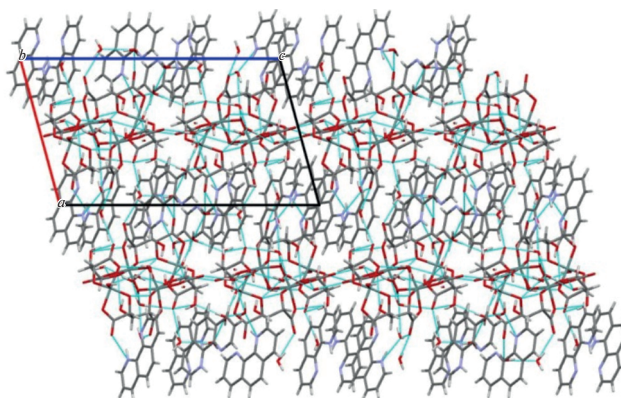


Рис. 2. Кристаллическая структура соединения I (вид вдоль кристаллографической оси b).

разностного синтеза электронной плотности атомы водорода при N(1), N(3), N(5) и N(7).

Симметрически независимые катионы $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (А и Б) в структуре II и $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ в структуре III изоструктурны (рис. S2). Ионы металла в комплексах связаны с тремя молекулами фенантролина, при этом координационные полиэдры для катионов железа и никеля в структурах II и III – октаэдры. В структуре II длины связей Fe–N изменяются в пределах 1.959(9)–2.002(9) Å, а валентные углы NFeN – в интервале 82.5(3)°–95.4(4)°. В структуре III длины связей Ni–N изменяются в пределах 2.068(6)°–2.121(5) Å, а валентные углы NNiN – в интервале 79.6(2)°–99.3(2)°.

В кристаллической структуре соединений I–III анионы, катионы, а также молекулы воды образуют чередующиеся слои, параллельные кристаллографическим плоскостям (101), (110) и (110) для I,

Таблица 1. Некоторые длины связи (d , Å) и валентные углы (ω , град) в соединениях I–III

Связь	d , Å	Связь	d , Å
Соединение I			
Ge(1)–O(1)	1.7369(19)	Ge(4)–O(32)	1.9252(18)
Ge(1)–O(10)	1.915(2)	Ge(4)–O(16)	1.8850(19)
Ge(1)–O(9)	1.7864(19)	Ge(4)–O(6)	1.8217(18)
Ge(1)–O(2)	1.934(2)	Ge(4)–O(8)	1.9387(18)
Ge(1)–O(3)	1.7791(19)	Ge(4)–O(24)	1.913(2)
Ge(2)–O(14)	1.8163(18)	Ge(4)–O(22)	1.8187(18)
Ge(2)–O(15)	1.921(2)	Ge(3)–O(25)	1.7842(19)
Ge(2)–O(32)	1.9255(19)	Ge(3)–O(26)	1.898(2)
Ge(2)–O(16)	1.9064(18)	Ge(3)–O(17)	1.7495(19)
Ge(2)–O(31)	1.9337(18)	Ge(3)–O(18)	1.912(2)
Ge(2)–O(30)	1.8201(18)	Ge(3)–O(19)	1.7871(19)
Соединение II			
Молекула А		Молекула Б	
Ge(1)–O(1)	1.807(6)	Ge(1)–O(1)	1.831(9)
Ge(1)–O(2)	1.754(7)	Ge(1)–O(2)	1.753(8)
Ge(1)–O(3)	1.813(7)	Ge(1)–O(3)	1.745(8)
Ge(1)–O(9)	1.915(8)	Ge(1)–O(9)	1.914(9)
Ge(1)–O(10)	1.899(8)	Ge(1)–O(10)	1.778(8)
Ge(2)–O(16)	1.963(9)	Ge(2)–O(16)	1.967(10)
Ge(2)–O(15)	1.961(9)	Ge(2)–O(15)	1.997(9)
Ge(2)–O(14)	1.962(8)	Ge(2)–O(14)	1.971(9)
Соединение III			
Ge(2)–O(16)	1.916(5)	Ge(1)–O(1)	1.749(5)
Ge(2)–O(14)	1.828(4)	Ge(1)–O(2)	1.894(6)
Ge(2)–O(15)	1.903(4)	Ge(1)–O(10)	1.917(6)
Ge(1)–O(3)	1.790(5)	Ge(1)–O(9)	1.783(5)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
Соединение I			
O(1)Ge(1)O(10)	94.71(9)	O(30)Ge(2)O(31)	85.96(8)
O(1)Ge(1)O(9)	118.28(9)	O(25)Ge(3)O(18)	88.64(9)
O(1)Ge(1)O(2)	96.48(9)	O(25)Ge(3)O(19)	129.75(9)
O(1)Ge(1)O(3)	114.58(9)	O(17)Ge(3)O(25)	114.37(9)
O(9)Ge(1)O(2)	87.45(8)	O(17)Ge(3)O(26)	95.42(9)
O(3)Ge(1)O(10)	88.76(8)	O(17)Ge(3)O(18)	96.18(9)
O(3)Ge(1)O(9)	127.14(9)	O(17)Ge(3)O(19)	115.86(9)
O(3)Ge(1)O(2)	86.45(8)	O(19)Ge(3)O(26)	87.15(9)
O(14)Ge(2)O(15)	86.15(8)	O(19)Ge(3)O(18)	87.17(8)
O(14)Ge(2)O(32)	89.57(8)	O(16)Ge(4)O(32)	78.78(8)
O(14)Ge(2)O(16)	95.84(8)	O(16)Ge(4)O(8)	93.51(8)
O(14)Ge(2)O(31)	85.96(8)	O(6)Ge(4)O(32)	90.66(8)
O(15)Ge(2)O(31)	99.99(8)	O(6)Ge(4)O(8)	85.68(8)
O(16)Ge(2)O(15)	87.15(8)	O(6)Ge(4)O(24)	91.17(8)
O(16)Ge(2)O(32)	78.26(8)	O(24)Ge(4)O(32)	93.03(8)
O(30)Ge(2)O(15)	92.73(8)	O(24)Ge(4)O(8)	95.04(8)
O(30)Ge(2)O(32)	93.64(8)	O(22)Ge(4)O(16)	89.07(8)
O(30)Ge(2)O(16)	92.49(8)	O(22)Ge(4)O(8)	88.30(8)

Таблица 1. Окончание

Угол	ω, град	Угол	ω, град
Соединение II			
Молекула А		Молекула Б	
O(16)Ge(2)O(15)	94.1(3)	O(16)Ge(2)O(15)	95.0(3)
O(14)Ge(2)O(16)	94.9(3)	O(14)Ge(2)O(16)	94.4(3)
O(14)Ge(2)O(15)	86.4(3)	O(14)Ge(2)O(15)	84.8(3)
O(9)Ge(1)O(3)	89.6(4)	O(9)Ge(1)O(3)	129.7(3)
O(9)Ge(1)O(10)	86.9(4)	O(9)Ge(1)O(10)	86.8(3)
O(2)Ge(1)O(3)	87.5(4)	O(2)Ge(1)O(3)	88.3(3)
O(2)Ge(1)O(9)	129.2(4)	O(2)Ge(1)O(9)	130.2(4)
O(2)Ge(1)O(10)	87.8(4)	O(2)Ge(1)O(10)	87.5(3)
O(1)Ge(1)O(3)	94.7(5)	O(1)Ge(1)O(3)	112.9(4)
O(1)Ge(1)O(9)	115.8(4)	O(1)Ge(1)O(9)	117.3(4)
O(1)Ge(1)O(10)	94.8(6)	O(1)Ge(1)O(10)	96.6(4)
Соединение III			
O(14)Ge(2)O(16)	93.8(2)	O(9)Ge(1)O(2)	90.2(3)
O(14)Ge(2)O(15)	86.20(19)	O(9)Ge(1)O(10)	87.0(3)
O(15)Ge(2)O(16)	95.0(2)	O(1)Ge(1)O(3)	116.6(3)
O(3)Ge(1)O(2)	88.1(2)	O(1)Ge(1)O(2)	96.7(3)
O(3)Ge(1)O(10)	86.5(2)	O(1)Ge(1)O(10)	92.8(3)
O(9)Ge(1)O(3)	129.0(2)	O(1)Ge(1)O(9)	114.2(3)

II и III соответственно (рис. 2, 3). Образующиеся слои можно разделить на два вида: слои, содержащие анионы и молекулы воды, связанные друг с другом межмолекулярными водородными связями (табл. S1), и слои, содержащие катионы.

Термическое разложение соединений I–III имеет односторонний характер, начинается с эндотермического эффекта в интервале температур

100–210 (130°C↓) для I, 80–150 (100°C↓) для II, 70–160 (100°C↓) для III; убыль массы соответствует удалению 13 ($\Delta m = 11.5\%$, I) и 8 ($\Delta m = 6\%$, III) молекул воды, для II – 6 молекул воды и 1 молекулы этанола ($\Delta m = 6.3\%$). Дальнейший термораспад комплексов сопровождается серией экзотермических эффектов: 220–400 (360°C↑), 400–620 (550°C↑), 620–950 (650°C↑) для I; 300–390 (350°C↑), 390–500

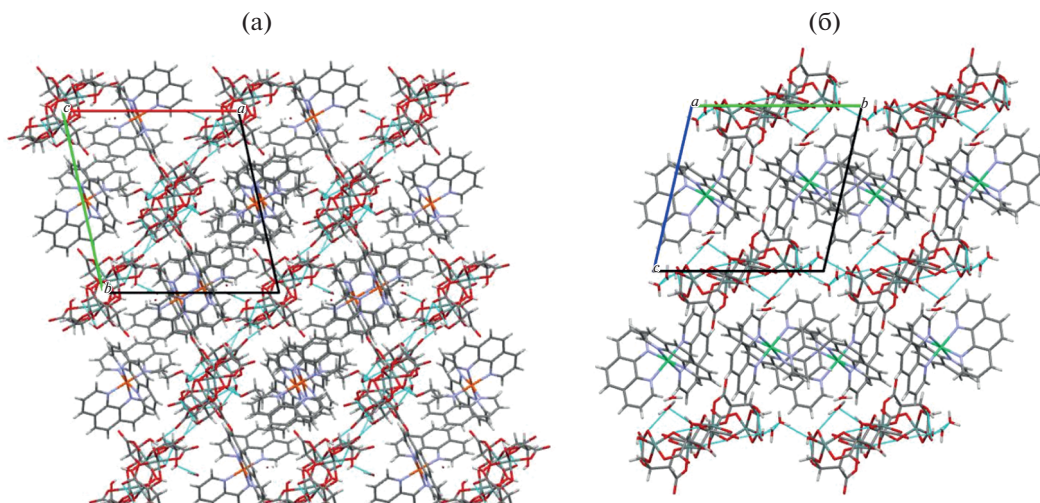


Рис. 3. Кристаллическая структура соединений II (а – вид вдоль кристаллографической оси *c*) и III (б – вид вдоль кристаллографической оси *a*).

(400°C↑), 550–700 (620°C↑) для II; 300–400 (350°C↑), 400–490 (410°C↑), 490–610°C (570°C↑) для III, в результате которых происходит разрушение и окислительная деструкция комплексов. Конечными продуктами термораспада при 1000°C являются GeO₂ (для I), смесь FeGeO₃ + GeO₂ (для II), NiGeO₃ + GeO₂ (для III).

В ИК-спектрах комплексов I–III присутствует подобный набор полос поглощения. Их отнесение сделано путем сравнения со спектрами, полученными для ксиларовой кислоты и 1,10-фенантролина. Данные ИК-спектроскопии полностью согласуются с результатами РСА. В спектрах I–III отсутствует полоса валентных колебаний свободной карбоксильной группы $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1732 \text{ см}^{-1}$ и появляются полосы асимметричных $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) \sim 1689 \text{ см}^{-1}$, симметричных $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) \sim 1453 \text{ см}^{-1}$ валентных колебаний карбоксилатных групп и $\nu(\text{C}-\text{O}) \sim 1071 \text{ см}^{-1}$ алколюлятного типа [13]. При этом сохраняется полоса $\delta(\text{C}-\text{OH}) \sim 1144 \text{ см}^{-1}$, характерная для ксиларовой кислоты. Обнаружены полосы поглощения $\nu(\text{Ge}-\text{O}) \sim 726 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{GeOGe}) \sim 849 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующие о связывании германия с ксиларовой кислотой и образовании мостиковой группировки Ge–O–Ge [14]. В комплексах реализуется гидролизованная форма германия, на что указывает полоса $\delta(\text{Ge}-\text{OH}) \sim 824 \text{ см}^{-1}$. О наличии в I–III молекул кристаллизационной воды и 1,10-фенантролина свидетельствует следующий набор полос: $\nu(\text{OH}) \sim 3420$; $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{H}_{\text{аром}})$ 3068 (I), 3054 (II), 3060 см^{-1} (III); $\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{аром}})$ 1597, 1544 (I), 1580 (II), 1587, 1517 см^{-1} (III) соответственно [15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в соединениях I–III независимо от природы катиона реализуется одинаковый тетраядерный ксиларатогерманатный анион HXylar^{4-} . Такой же комплексный анион обнаружен в структурах $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ и $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]_2[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-HXylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 20\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ [16]. Из этого следует, что тетрамерный ксиларатогерманатный анион характеризуется высокой устойчивостью в растворе и его можно рассматривать в качестве конструкционного блока в составе соединений такого типа. Последнее очень важно для создания и дизайна новых катион-анионных гидроксикарбоксилатогерманатных комплексных соединений с заданной структурой.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. 1. Структура катиона HPhen^+ в I.

Рис. 2. Структура катионов $[\text{Fe}/\text{Ni}(\text{phen})_3]_2^+$ в II.

Таблица 1. Геометрические характеристики водородных связей в соединениях I–III (операции симмет-

рии: (i) $x, y - 1, z$; (ii) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$; (iii) $-x + 1, -y, -z + 1$; (iv) $x + 1, y, z$; (v) $-x + 1, -y + 1, -z$; (vi) $x - 1, y, z$; (vii) $x, y + 1, z$; (viii) $-x + 1, -y + 1, -z + 2$; (ix) $-x + 1, -y + 2, -z + 2$).

Cif-файлы соединений I–III.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gale P.A. // *Coord. Chem. Rev.* 2003. V. 240. № 1–2. P. 191. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00258-8](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00258-8)
- Zhang C., Jin G.-C., Chen J.-X. et al. // *Coord. Chem. Rev.* 2001. V. 213. № 1. P. 51. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(00\)00377-5](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)00377-5)
- Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Чебаненко Е.А. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2013. Т. 58. № 5. С. 588. [Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 5. P. 515. <https://doi.org/10.1134/S003602361305015X>] <https://doi.org/10.7868/S0044457X13050152>
- Сейфуллина И.И., Илюхин А.Б., Марцинко Е.Э. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2014. Т. 59. № 4. С. 452. [Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. № 4. P. 298. <https://doi.org/10.1134/S0036023614040172>] <https://doi.org/10.7868/S0044457X14040187>
- Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И. и др. // *Журн. неорган. химии.* 2013. Т. 58. № 2. С. 187. [Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. № 2. P. 152. <https://doi.org/10.1134/S0036023613020174>] <https://doi.org/10.7868/S0044457X13020177>
- Guo Y., Xiao D., Wang E. et al. // *J. Solid State Chem.* 2005. V. 178. P. 776. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.12.042>
- Lu J., Chu D.-Q., Yu J.-H. F. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2006. V. 359. P. 2495. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.02.043>
- Xu X., Lu Y., Wang E. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2007. V. 360. P. 455. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.07.111>
- Chen D., Wang Y., Lin Z. et al. // *J. Mol. Struct.* 2010. V. 966. № 1–3. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2009.12.007>
- Dong G.-Y., He C.-H., Liu T.-F. et al. // *Acta Crystallogr.* 2011. V. E67. P. m1005. <https://doi.org/10.1107/S1600536811024780>
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. A.* 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
- Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. C.* 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
- Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: Изд-во МГУ, 2012.
- Гар Т.К., Минаева Н.А., Миронов В.Ф. и др. Инфракрасные спектры поглощения соединений германия. М.: Наука, 1977.
- Иванов С.М., Зубарев А.А. // *Успехи в химии и химической технологии.* 2014. Т. 28. № 4. С. 47.
- Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И. и др. // *Журн. структур. химии.* 2018. Т. 59. № 6. С. 1514. [Chebanenko E.A., Martsinko E.E., Seifullina I.I. et al. // *J. Struct. Chem.* 2018. V. 59. № 6. P. 1462. <https://doi.org/10.1134/S0022476618060318>] <https://doi.org/10.26902/JSC20180631>