

**КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ**

УДК 548.737

**СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, МОЛЕКУЛЯРНАЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ  
СТРУКТУРА ДИГИДРАТА БИС(ДИАКВАКУПРАТО- $\mu_3$ -  
ТРИГИДРОКСИГЛУТАРАТО)ГЕРМАНАТА(IV) ГЕКСААКВАМЕДИ(II)  
[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Ge( $\mu_3$ -Thgl)<sub>2</sub>{Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O**

© 2011 г. Е. Э. Марцинко\*, А. Г. Песарогло\*, Л. Х. Миначева\*\*, И. И. Сейфуллина\*,  
В. С. Сергиенко\*\*, А. В. Чураков\*\*

\*Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Украина

\*\*Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

Поступила в редакцию 15.09.2009 г.

Разработана методика синтеза и впервые выделен в твердом виде гетерополиметаллический комплекс германия(IV) и меди(II) с тригидроксиглутаровой кислотой (H<sub>5</sub>Thgl) [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>][Ge( $\mu_3$ -Thgl)<sub>2</sub>{Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>] · 2H<sub>2</sub>O (I). Соединение охарактеризовано методами элементного и рентгенофазового анализа, термогравиметрии, ИК-спектроскопии. Проведен РСА комплекса I. Кристаллы моноклинные,  $a = 10.216(2)$ ,  $b = 12.272(3)$ ,  $c = 10.679(2)$  Å,  $\beta = 93.13(3)^\circ$ ,  $V = 1336.9(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ , пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $R_I = 0.0261$  по 3616 отражениям с  $I > 2\sigma(I)$ . Соединение I построено из биметаллических анионов [Ge( $\mu_3$ -Thgl)<sub>2</sub>{Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, катионов [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> и молекул кристаллизационной воды. В центросимметричном трехъядерном комплексном анионе атом Ge(1) связан двумя мостиковыми полностью депротонированными лигандами с двумя атомами Cu. Атом Ge(1) координирован по вершинам искаженного октаэдра шестью гидроксильными атомами кислорода двух лигандов Thgl<sup>5-</sup> (средн. Ge(1)—O 1.8874(13) Å). Координационный полиэдр атома Cu в анионе – вытянутая квадратная пирамида (4 + 1) – образован мостиковым гидроксильным атомом кислорода (Cu(1)—O(3) 2.0039(12) Å) и двумя карбоксильными атомами кислорода (средн. Cu(1)—O 1.9674(14) Å) двух лигандов Thgl<sup>5-</sup>, а также двумя атомами кислорода молекул воды в экваториальной и аксиальной позициях (Cu(1)—O 1.9761(13) и 2.3643(14) Å соответственно). В центросимметричном катионе координационный полиэдр атома Cu – вытянутая квадратная бипирамида (4 + 2). Длина связи Cu—O в экваториальной плоскости 1.9428 (14) Å (средн.), аксиальная связь Cu—O удлинена до 2.5151(14) Å. Катионы и анионы объединены Н-связями.

Наиболее распространенную группу гетерометаллических комплексов составляют соединения с мостиковыми полифункциональными лигандами, к которым по праву относятся гидроксикарбоновые кислоты. К настоящему времени накоплена обширная информация по комплексам с винной и лимонной кислотами. В системах на их основе установлено образование большого числа гетерополиядерных комплексов различных металлов, разработаны методы их исследования, определения констант образования с применением электрохимических методов и спектрофотометрии [1].

В ходе систематического изучения комплексообразования германия(IV) с гидроксикарбоновыми кислотами ранее мы выделили в твердом виде и изучили разнолигандные координационные соединения с лимонной (H<sub>4</sub>Cit) и винной (H<sub>4</sub>Tart) кислотами [2–4], а также гетероядерные бисцитрато- и тартратогерманаты бария [5, 6]. Тригидроксиглутаровая кислота (H<sub>5</sub>Thgl), как и H<sub>4</sub>Tart, относится к дикарбоновым кислотам, отличаясь от последней наличием дополнительного звена =CH—OH. По сравнению с H<sub>4</sub>Cit и H<sub>4</sub>Tart информация по ком-

плексам с H<sub>5</sub>Thgl ограничена. Так, изучено комплексообразование меди и цинка с H<sub>5</sub>Thgl [7]. Для германия(IV) в литературе имеются только данные о существовании в растворе комплексной кислоты с мольным соотношением Ge(IV) : H<sub>5</sub>Thgl = 1 : 2 [8].

Представляло интерес исследовать возможность получения на основе H<sub>5</sub>Thgl гетерополиядерных комплексов. В качестве объекта мы выбрали систему Ge(IV)—H<sub>5</sub>Thgl—Cu(II) и сформулировали задачу: выделить в твердом виде образующийся комплекс, изучить его свойства, структуру и сравнить с ранее полученными гетерометаллическими координационными соединениями германия(IV) с кислотами H<sub>4</sub>Cit и H<sub>4</sub>Tart.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез.** На первом этапе синтеза комплекса I получили раствор бис(тригидроксиглутарато)германиевой кислоты. Навески 1.046 г (0.01 моль) GeO<sub>2</sub> и 3.6 г (0.02 моль) тригидроксиглутаровой кислоты C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> вносили в 500 мл горячей воды, нагревали (80–90°C) при постоянном перемешивании до полного раство-

рения реагентов и упаривали на водяной бане до 150 мл (~1.5 ч). Затем к полученному охлажденному до комнатной температуры раствору добавляли ацетат меди в различных мольных соотношениях Ge : Cu = 1 : 1 (а), 1 : 2 (б), 1 : 3 (в). Через сутки из всех растворов выпадали осадки голубого цвета. В результате рентгенофазового анализа (РФА) осадков (а–в) были получены дифрактограммы, характеризовавшие одинаковым набором межплоскостных расстояний, из чего следовало, что во всех случаях образуется одно и то же соединение. Осадок (в) содержал монокристаллы, пригодные для РСА.

**Элементный анализ.** Содержание германия и меди определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2000 DV (фирма Perkin–Elmer), углерода и водорода – с помощью полуавтоматического C,N,H-анализатора.

	Ge	Cu	C	H
Найдено, %:	8.70;	23.01;	14.48;	8.57.
Для $C_{10}H_{30}Cu_3GeO_{26}$				
вычислено, %:	8.74;	23.12;	14.45;	8.74.

**Термогравиметрический анализ (ТГА)** проводили на дериватографе Q-1500Д (воздушная атмосфера, интервал температур 20–1000°C, скорость нагревания 10 град/мин).

**РФА** проведен на дифрактометре ДРОН-0.5 на медном антикатоде с никелевым фильтром.

**ИК спектры** поглощения (400–4000  $cm^{-1}$ ) кислоты  $H_5Thgl$  и комплекса I записывали на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S.

**РСА.** Кристаллы I моноклинные,  $a = 10.216(2)$ ,  $b = 12.272(3)$ ,  $c = 10.679(2)$  Å,  $\beta = 93.13(3)^\circ$ ,  $V = 1336.9(5)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{ввч} = 2.150$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu(MoK_\alpha) = 3.585$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 874$ ,  $Z = 2$ , пр. гр.  $P2_1/n$ .

Экспериментальный материал (15758 отражений, из них 4052 независимых,  $R(int)$  0.0267) получен при 100(2) К с хорошо ограненного кристалла голубого цвета размером 0.40 × 0.20 × 0.20 мм на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II ( $MoK_\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование). Отражения собраны в интервале индексов  $-11 \leq h \leq 11$ ,  $-9 \leq k \leq 11$ ,  $-40 \leq l \leq 41$  ( $2.40^\circ \leq \theta \leq 28.32^\circ$ , заполнение по  $\theta = 99.8\%$ ). Поправка на поглощение введена по измерениям интенсивностей эквивалентных отражений (SADABS) [9].

Структура решена прямым методом (SHELXS-97 [10]) и уточнена методом наименьших квадратов по  $F^2$  (SHELXL-97 [11]) в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Положения всех атомов водорода молекул воды, определенные из разностных синтезов Фурье, не уточняли. Позиции остальных атомов H при атомах C рассчитаны геометрически и уточнены по методу

“наездника” с изотропными температурными факторами  $U_H$ , в 1.2 раза большими факторов  $U_C$  атомов углерода, с которыми связаны данные атомы H.

Окончательные результаты уточнения:  $R1 = 0.0261$ ,  $wR2 = 0.0678$ ,  $GOOF = 1.054$  по 3616 отражениям с  $I > 2\sigma(I)$ ;  $R1 = 0.0299$ ,  $wR2 = 0.0697$  по всем рефлексам; 194 уточняемых параметра. Коэффициент экстинкции 0.0006(3), значения  $\Delta\rho_{max}$  и  $\Delta\rho_{min}$  составляют соответственно 2.076 и  $-0.544$  eÅ<sup>-3</sup>.

Координаты, температурные факторы всех атомов структуры I приведены в табл. 1, межатомные расстояния и валентные углы – в табл. 2.

Экспериментальные данные для соединения I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 748028).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс I – кристаллическое вещество голубого цвета с мольным соотношением Cu : Ge : лиганд = 3 : 1 : 2.

Структурные единицы кристалла I – анионы  $[Ge(\mu-Thgl)_2(Cu(H_2O)_2)_2]$  (рис. 1), гексааквационные  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  и кристаллизационные молекулы воды (рис. 2).

В трехъядерном комплексном анионе (симметрия  $C_i$ ) центральный атом Ge(1) связан с двумя атомами Cu двумя полностью депротонированными пентадентатными <sup>1</sup>тетра(хелатно)- $\mu_3$ -мостиковыми лигандами  $Thgl^{5-}$ , тридентатными трис(хелатными) относительно атома германия(IV), бидентатными моно(хелатными) относительно атома меди(II). Координационный полиэдр атома Ge(1) (в центре инверсии) – слегка искаженный октаэдр – образован только гидроксильными атомами кислорода двух лигандов  $Thgl^{5-}$ . Средняя длина связей Ge(1)–O(гидроксил) 1.8874(13) Å. Следует отметить, что в исследованных ранее моно- и биядерных соединениях Ge с органическими многоосновными кислотами в координации с атомом Ge участвуют не только гидроксильные, но и карбоксилатные атомы кислорода. При этом связи Ge–O(гидроксил) в последних существенно короче, чем в I. Так, в структуре  $(HNic)_2[Ge(HCit)_2] \cdot 3H_2O$  эта величина составляет 1.821(3) Å [2], в  $(HDphg)_2[Ge(HCit)_2] \cdot 1.08H_2O$  – 1.8044(15) Å [3], в  $(HDam)_2[Ge_2(\mu-Tart)_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$  – 1.768(6) Å [4].

В структуре I присутствуют два различающихся по своей геометрии атома меди. Один из них (Cu(1)) входит в состав трехъядерного комплексного аниона. Его координационный полиэдр – вытянутая квадратная пирамида (4 + 1), основание которой образовано гидроксильным атомом

<sup>1</sup> За дентатность мы принимаем число атомов кислорода лиганда  $Thgl^{5-}$ , связанных с атомами германия и меди.

**Таблица 1.** Координаты атомов ( $\times 10^4$ , для атомов H  $\times 10^3$ ) и их тепловые параметры  $U_{\text{эКВ}}/U_{\text{ИЗО}}$  ( $\text{\AA}^2, \times 10^3$ ) в структуре I\*

Атом	x	y	z	$U_{\text{эКВ}}/U_{\text{ИЗО}}$
Ge(1)	5000	5000	5000	5(1)
Cu(1)	4609(1)	7537(1)	5244(1)	7(1)
Cu	0	0	5000	8(1)
O(1)	2709(1)	7620(1)	4964(1)	11(1)
O(2)	1042(1)	7007(1)	3721(1)	12(1)
O(3)	4410(1)	6257(1)	4084(1)	7(1)
O(4)	3250(1)	4837(1)	5391(1)	7(1)
O(5)	4614(1)	4108(1)	3588(1)	7(1)
O(6)	3456(1)	2337(1)	4540(1)	10(1)
O(7)	1538(1)	2744(1)	3547(1)	11(1)
O(8)	4546(1)	8836(1)	3607(1)	14(1)
O(9)	4496(1)	8574(1)	6650(1)	11(1)
O(10)	-126(1)	1095(1)	3691(1)	16(1)
O(11)	2444(2)	174(1)	4890(2)	17(1)
O(12)	295(1)	1147(1)	6244(1)	15(1)
O(13)	-2209(1)	1806(1)	2291(1)	16(1)
O(14)	-2033(1)	4090(1)	2511(1)	19(1)
C(1)	2207(2)	6969(1)	4149(2)	9(1)
C(2)	3075(2)	6076(1)	3659(2)	8(1)
C(3)	2643(2)	4950(1)	4161(2)	7(1)
C(4)	3233(2)	4032(1)	3390(2)	8(1)
C(5)	2708(2)	2949(1)	3850(2)	8(1)
H(1)	507	847	720	50
H(2)	385	845	696	50
H(3)	506	915	340	50
H(4)	437	851	299	50
H(5)	56	159	378	50
H(6)	-84	127	325	50
H(7)	277	74	477	50
H(8)	302	-31	466	50
H(9)	-13	181	610	50
H(10)	21	105	700	50
H(11)	-207	154	163	50
H(12)	-215	245	226	50
H(13)	-240	435	192	50
H(14)	-231	434	306	50

\* Приведены координаты атомов водорода, участвующих в ВС.

O(3), координированным также с атомом Ge, двумя карбоксильными атомами кислорода двух лигандов  $\text{Thgl}^{5-}$ , а также атомом кислорода молекулы воды. Средняя длина связи  $\text{Cu(1)-O}_{\text{эКВ}}$  1.9787(14)  $\text{\AA}$ . Аксиальную позицию занимает атом

кислорода второй молекулы воды ( $\text{Cu(1)-O}_{\text{акс}}$  2.3643(14)  $\text{\AA}$ ).

Координационный полиэдр атома Cu в центросимметричном катионе — сильно вытянутая квадратная бипирамида (4 + 2), образованная атомами кислорода молекул воды. Средняя длина связи  $\text{Cu-O}_{\text{эКВ}}$  1.9428(14)  $\text{\AA}$ , расстояние  $\text{Cu-O}_{\text{акс}}$  2.5151(14)  $\text{\AA}$ .

В комплексном анионе координация каждого лиганда  $\text{Thgl}^{5-}$  приводит к образованию трех пятичленных и одного шестичленного хелатных циклов. Два пятичленных металлоцикла  $\text{Ge(1)OC}_2\text{O}$  имеют конформацию конверта с отгибом одного и того же “клапана” — атома O(4) — от плоскостей  $\text{Ge(1)O(5)C(4)C(3)}$  (1,  $\Delta_{\text{ср}}^2$  0.074  $\text{\AA}$ ) и  $\text{Ge(1)O(3)C(2)C(3)}$  (2,  $\Delta_{\text{ср}}$  0.010  $\text{\AA}$ ) на -0.805 и 0.867  $\text{\AA}$  соответственно. В 5-членном цикле с участием атома меди атом C(1) отогнут от плоскости  $\text{Cu(1)O(3)C(2)O(1)}$  (3,  $\Delta_{\text{ср}}$  0.004  $\text{\AA}$ ) на -0.118  $\text{\AA}$ . Двугранные углы 1/2 107.9°, 1/3 170.0°, 2/3 63.2°. Шестичленный цикл  $\text{Ge(1)OC}_3\text{O}$  имеет конформацию несимметричной ванны с атомами Ge(1) и C(3), отклоняющимися от плоскости  $\text{O(3)C(2)C(4)O(5)}$  ( $\Delta_{\text{ср}}$  0.056  $\text{\AA}$ ) на 1.13 и 0.79  $\text{\AA}$  соответственно.

С участием двух лигандов  $\text{Thgl}^{5-}$  в анионе замыкаются два связанных центром инверсии неплоских биметаллических семичленных цикла  $\text{Cu(1)OCu(1)OC}_2\text{O}$ , имеющих перегиб по линиям  $\text{Cu(1)-O(5A)}$  и  $\text{Cu(1A)-O(5)}$ . Двугранный угол между плоскостями  $\text{Cu(1A)O(3A)Ge(1)O(5)}$  (4,  $\Delta_{\text{ср}}$  0.004  $\text{\AA}$ ) и  $\text{Cu(1A)O(6)C(5)C(4)O(5)}$  (5,  $\Delta_{\text{ср}}$  0.04  $\text{\AA}$ ) составляет 111.2°.

Связи C—O, как обычно в структурах такого типа [2–4], неравноценны. Однако в данном случае в координированных карбоксильных группах связи C—O различаются по длине несущественно: средн. C—O(карбонил) 1.249(2), C—O(карбоксил) 1.272(2)  $\text{\AA}$ . Как и следует ожидать, наиболее длинная связь — до координированных спиртовых атомов кислорода (средн. 1.426(2)  $\text{\AA}$ ).

В I анионы и катионы объединены между собой как непосредственно, так и через молекулы воды водородными связями (ВС) с образованием каркаса (рис. 3, табл. 3). Семь молекул воды в структуре выступают донорами ВС; акцепторами служат карбонильные, два гидроксильных (O(5) и O(4)) атома кислорода лиганда  $\text{Thgl}^{5-}$  и атомы кислорода четырех молекул воды (O(14), O(13), O(8) и O(11)).

При исследовании термической устойчивости комплекса I обнаружено, что его термолит протекает ступенчато. На первом этапе в интервале 80–130°C ( $\downarrow$ 120°C) наблюдается убыль в массе 17.35%, что соответствует удалению 8 молекул воды. С учетом структурных данных, вероятно, в их число вхо-

<sup>2</sup>  $\Delta_{\text{ср}}$  — средняя величина отклонения атомов от соответствующей плоскости.

**Таблица 2.** Основные длины связей (*d*) и валентные углы ( $\omega$ ) в структуре I

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
Ge(1)–O(4)	1.8686(13)	O(1)–C(1)	1.269(2)
Ge(1)–O(5)	1.8871(13)	O(2)–C(1)	1.252(2)
Ge(1)–O(3)	1.9064(13)	O(3)–C(2)	1.431(2)
Cu(1)–O(1)	1.9503(14)	O(4)–C(3)	1.428(2)
Cu(1)–O(9)	1.9761(13)	O(5)–C(4)	1.418(2)
Cu(1)–O(6)#1	1.9844(14)	O(6)–C(5)	1.276(2)
Cu(1)–O(3)	2.0039(12)	O(7)–C(5)	1.247(2)
Cu(1)–O(8)	2.3643(14)	C(1)–C(2)	1.520(2)
Cu–O(10)	1.9379(14)	C(2)–C(3)	1.555(2)
Cu–O(12)	1.9477(14)	C(3)–C(4)	1.538(2)
Cu–O(11)	2.5151(14)	C(4)–C(5)	1.524(2)
Угол	$\omega$ , град	Угол	$\omega$ , град
O(4)Ge(1)O(5)	87.44(6)	H(3)O(8)H(4)	99
O(4)Ge(1)O(3)	85.52(5)	H(1)O(9)H(2)	105
O(5)Ge(1)O(3)	90.74(5)	H(11)O(13)H(12)	111
O(1)Cu(1)O(9)	89.10(6)	H(13)O(14)H(14)	107
O(1)Cu(1)O(6)#1	172.22(6)	H(9)O(12)H(10)	102
O(9)Cu(1)O(6)#1	87.72(6)	H(5)O(10)H(6)	120
O(1)Cu(1)O(3)	83.10(5)	H(7)O(11)H(8)	106
O(9)Cu(1)O(3)	165.07(5)	O(2)C(1)O(1)	124.53(16)
O(6)#1Cu(1)O(3)	101.52(6)	O(2)C(1)C(2)	117.51(15)
O(1)Cu(1)O(8)	82.23(6)	O(1)C(1)C(2)	117.96(15)
O(9)Cu(1)O(8)	97.30(6)	O(3)C(2)C(1)	110.04(14)
O(6)#1Cu(1)O(8)	91.14(6)	O(3)C(2)C(3)	108.19(13)
O(3)Cu(1)O(8)	94.25(5)	C(1)C(2)C(3)	109.88(14)
O(10)CuO(12)	89.57(7)	O(4)C(3)C(4)	104.92(13)
O(11)CuO(12)	81.62(7)	O(4)C(3)C(2)	106.65(13)
O(11)CuO(10)	86.22(7)	C(4)C(3)C(2)	109.84(14)
C(1)O(1)Cu(1)	115.68(12)	O(5)C(4)C(5)	111.98(14)
C(2)O(3)Ge(1)	107.83(10)	O(5)C(4)C(3)	106.71(13)
C(2)O(3)Cu(1)	112.35(10)	C(5)C(4)C(3)	108.14(14)
Ge(1)O(3)Cu(1)	107.38(6)	O(7)C(5)O(6)	124.48(16)
C(3)O(4)Ge(1)	99.03(10)	O(7)C(5)C(4)	116.20(15)
C(4)O(5)Ge(1)	108.69(10)	O(6)C(5)C(4)	119.28(15)
C(5)O(6)Cu(1)#1	125.61(12)		

Симметрические преобразования эквивалентных атомов: #1  $-x + 1, -y + 1, -z + 1$ .

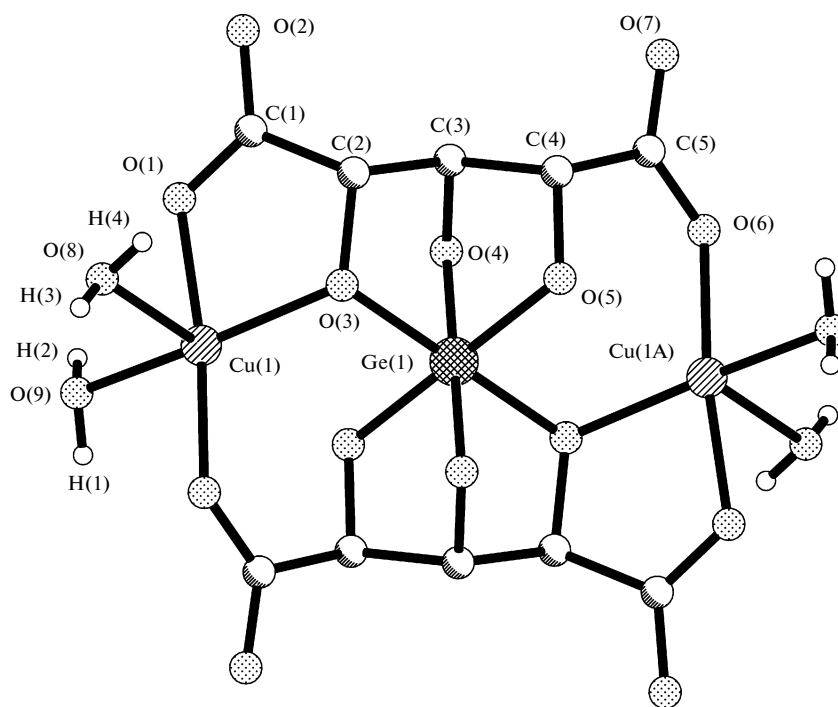


Рис. 1. Трехъядерный анион  $[\text{Ge}(\mu_3\text{-Thgl})_2\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2]^{2-}$  в структуре I.

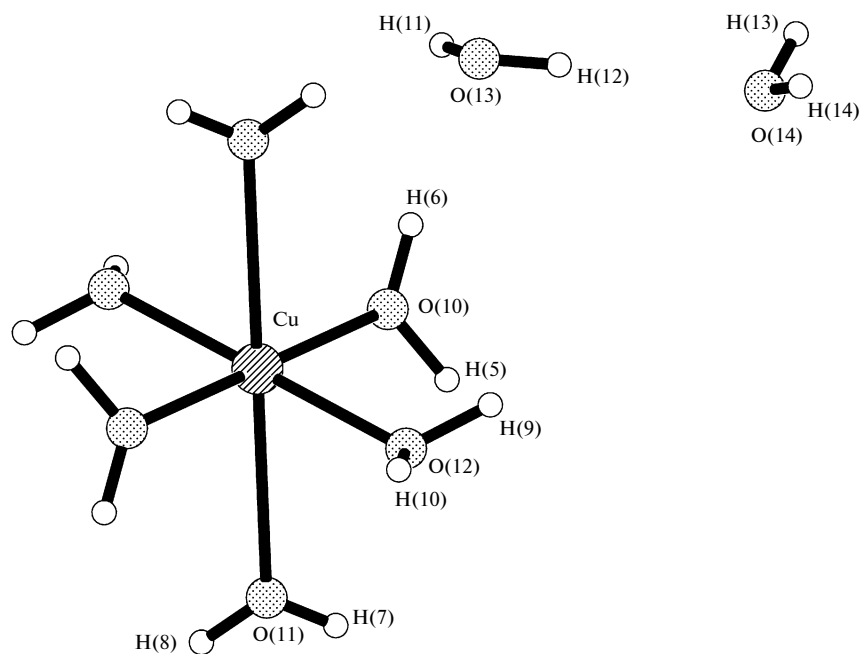


Рис. 2. Катион  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и кристаллизационные молекулы воды в структуре I.

дят менее прочно связанные кристаллизационная вода (2 молекулы) и координированная  $H_2O$  гексааквакатиона меди (II) (6 молекул).

Следующий эндоэффект  $130\text{--}280^\circ\text{C}$  ( $\downarrow 250^\circ\text{C}$ ) сопровождается убылью массы 8.7%, что соответствует потере оставшихся 4 молекул воды, входящих во внутреннюю сферу комплексного аниона и объединенных прочными ВС. При дальнейшем повышении температуры происходит окислительная термодеструкция, горение (экзоэффект  $280\text{--}400^\circ\text{C}$  ( $\uparrow 330^\circ\text{C}$ )) с большой убылью массы и формирование конечных продуктов распада –  $GeO_2$  и  $CuO$ .

При анализе ИК-спектров комплекса I и  $H_5Thgl$  обнаружено отсутствие в спектре первого полос в области  $3590\text{--}3650\text{ см}^{-1}$ , а также  $\nu(C=O) = 1720\text{ см}^{-1}$ , характерных для валентных колебаний свободных HO- и COOH-групп. При этом было отмечено появление новых полос:  $\nu(C-O) = 1073\text{ см}^{-1}$ , характерных для алкоколятов [12],  $\nu_{as}(COO^-) = 1580$  и  $\nu_s(COO^-) = 1373\text{ см}^{-1}$  карбоксилатных ионов. Такой вид спектров указывает на депротонирование и участие в комплексообразовании всех карбоксильных и гидроксогрупп лиганда  $Thgl^{5-}$ , что согласуется с данными РСА.

В результате проведения исследования синтезирован гетерополиядерный комплекс I германия(IV) и меди(II) с тригидроксиглутаровой кислотой, существенно отличающийся по составу и строению от ранее полученных соединений с лигандами данного класса. В отличие от координационных соединений с лимонной и винной кислотами полиэдр германия в I формируется за счет связей с атомами кислорода депротонированных

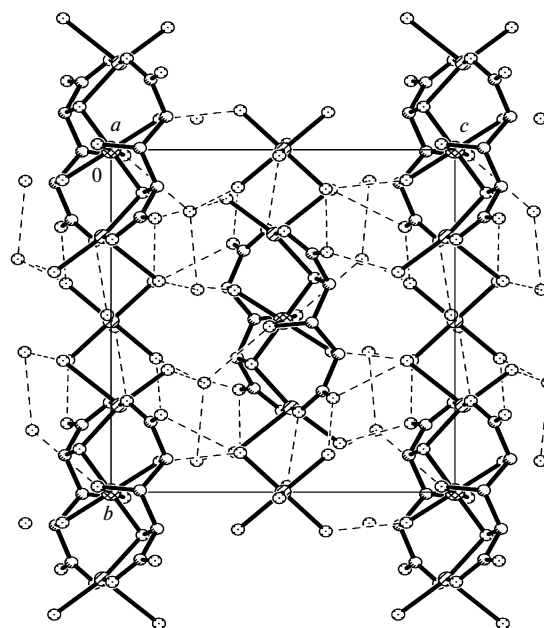


Рис. 3. Упаковка структурных единиц в кристалле I (проекция вдоль оси  $a$ ).

гидроксогрупп без участия карбоксильных; последние координируют атом меди. Увеличение числа OH-групп в молекуле  $H_5Thgl$  по сравнению с  $H_4Tart$  [6] приводит к изменению формы комплексообразователя:  $Ge^{4+}$  вместо  $Ge(OH)_2^{2+}$ . Среди полученных к настоящему времени комплексов германия(IV) I является первым гетерополиядерным соединением с трехядерным анионом и

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей в структуре I

Контакт D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Координаты атома A
	D–H	H...A	D...A		
O(8)–H(3)···O(14)	0.70	2.29	2.882(2)	144	$-x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2$
O(8)–H(4)···O(7)	0.78	2.07	2.835(2)	167	$-x + 1/2, y + 1/2, -z + 1/2$
O(9)–H(1)···O(2)	0.82	1.94	2.741(2)	164	$x + 1/2, -y + 3/2, z + 1/2$
O(9)–H(2)···O(13)	0.77	1.92	2.692(2)	178	$-x, -y + 1, -z + 1$
O(10)–H(5)···O(7)	0.93	1.75	2.653(2)	161	$x, y, z$
O(10)–H(6)···O(13)	0.87	1.82	2.679(2)	172	$x, y, z$
O(11)–H(7)···O(6)	0.79	2.10	2.880(2)	174	$x, y, z$
O(11)–H(8)···O(8)	0.88	2.23	3.083(2)	162	$x, y - 1, z$
O(12)–H(10)···O(5)	0.83	1.84	2.653(2)	166	$x - 1/2, -y + 1/2, z + 1/2$
O(12)–H(9)···O(2)	0.93	1.74	2.647(2)	163	$-x, -y + 1, -z + 1$
O(13)–H(11)···O(4)	0.80	2.18	2.916(2)	153	$x - 1/2, -y + 1/2, z - 1/2$
O(13)–H(12)···O(14)	0.79	2.04	2.818(2)	170	$x, y, z$
O(14)–H(13)···O(11)	0.78	2.24	2.961(2)	153	$x - 1/2, -y + 1/2, z - 1/2$
O(14)–H(14)···O(4)	0.73	2.21	2.934(2)	175	$-x, -y + 1, -z + 1$

комплексным катионом, в котором  $\text{Tlgl}^{5-}$  функционирует как тритопный лиганд.

Таким образом, можно констатировать, что гидроксокислотные комплексы германия(IV) характеризуются разнообразием структуры, меняющейся в зависимости от числа карбоксильных и гидроксогрупп в молекуле гидроксикарбоновой кислоты, строения последней, а также природы сопутствующего иона.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пилипенко А.Г., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. М.: Химия, 1983. 224 с.
2. Сейфуллина И.И., Песарогло Л.Г., Миначева Л.Х. и др. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. №12. С. 2010.
3. Сейфуллина И.И., Песарогло А.Г., Миначева Л.Х. и др. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 4. С. 550.
4. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Миначева Л.Х. и др. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 11. С. 1814.
5. Песарогло А.Г., Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х. и др. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 9. С. 1449.
6. Марцинко Е.Э., Песарогло А.Г., Миначева Л.Х. и др. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 1.
7. Пятницкий И.В., Глуценко Д.М., Лучко Т.А. // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. № 8. С. 1453.
8. Белоусова Е.М., Пожарицкий А.Ф., Сейфуллина И.И., Бобровская М.М. // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. № 12. С. 3256.
9. Sheldrick G.M. SADABS. Program for Scaling and Correction of Area Detector Data. Göttingen: Univ. Göttingen, Germany, 1997.
10. Sheldrick G.M. SHELXS-97. Program for the Solution of Crystal Structures. Göttingen: Univ. Göttingen, Germany, 1997.
11. Sheldrick G.M. SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures. Göttingen: Univ. Göttingen, Germany, 1997.
12. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. М.: ИМУ, 1977. 87 с.