

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 548.737

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ПЕНТАГИДРАТА
БИС(μ-ТАРТРАТО)ДИ(μ-ГИДРОКСО)ДИГЕРМАНАТА(IV)
ТЕТРААКВАБАРИЯ [Ba(H₂O)₄][Ge₂(μ-Tart)₂(μ-OH)₂] · 5H₂O

© 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 26.06.2009 г.

Синтезирован новый гетерометаллический комплекс германия и бария с D-винной кислотой [Ba(H₂O)₄][Ge₂(μ-Tart)₂(μ-OH)₂]·5H₂O (I) (H₄Tart – винная кислота). Индивидуальность и состав I установлены методами элементного и рентгенофазового анализов. Изучена термическая устойчивость соединения; ИК-спектроскопически определены центры координации лиганда. Проведен РСА соединения I. Кристаллы тетрагональные, $a = 8.5033(2)$, $c = 30.9393(11)$ Å, $V = 2237.10(11)$ Å³, $Z = 4$, пр. гр. $P4_1$, $R1 = 0.0301$ по 4215 отражениям с $I > 2\sigma(I)$. В кристалле I нейтральные димерные единицы [Ge₂(μ-Tart)₂] попарно связаны двойными гидроксильными мостиками в полимерную цепочку $\{[Ge_2(\mu-Tart)_2(\mu-OH)_2]^{2-}\}_\infty$. Между анионными цепочками находятся гидратированные катионы Ba²⁺ и молекулы кристаллизационной воды. Полимерные комплексные анионы, гидратированные катионы бария и молекулы H₂O объединены разветвленной системой водородных связей в каркас.

В последние годы появилось большое число работ, посвященных синтезу и изучению свойств различных гетерометаллических комплексов. Оказалось, что в некоторых случаях такие комплексы по спектральным, магнитным, каталитическим и другим характеристикам превосходят моноядерные. Поли(моно- и гетеро)ядерные тартраты изучены мало: имеются сведения о гетеровалентных тартратных комплексах железа(II, III), ванадия(III, IV) [1] и гетероядерных комплексах тербия(III) и железа(III) [2]. Данные о молекулярной и кристаллической структуре большинства тартратных комплексов в литературе отсутствуют. Исследования гомо- и гетерометаллических координационных соединений на основе винной кислоты представляют практический интерес, так как находят применение в науке, технике, пищевой и фармацевтической промышленности [3, 4].

Ранее мы получили комплекс германия(IV) с винной кислотой и диантипирилметаном (Dam) в качестве внешнесферного лиганда (HDam)₂[Ge₂(μ-Tart)₂(OH)₂] · 4H₂O (II) – биядерное внутрикомплексное соединение с нехарактерным для германия(IV) КЧ, равным пяти [5]. В продолжение этих исследований проведен синтез, изучены строение и свойства нового гетерометаллического комплекса германия(IV) и бария с винной кислотой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Навески 2.092 г (0.02 моль) GeO₂ и 3 г (0.02 моль) винной кислоты C₄H₆O₆ вносили в 500 мл горячей воды и нагревали (80–90°C) при постоянном перемешивании до полного растворения реагентов. Полученный прозрачный раствор (рН ~ 2) упаривали на водяной бане до объема 100 мл (~2 ч) и охлаждали до 50°C. Затем к раствору постепенно добавляли навеску, содержащую 0.01 моль BaCO₃ (рН раствора ~ 4). Небольшое количество нерастворившегося карбоната (муль) отфильтровывали через бумажный фильтр. Через сутки из раствора выпадал осадок, содержащий монокристаллы, пригодные для РСА.

Элементный анализ образца выполняли на полуавтоматическом С, N, H-анализаторе. Содержание германия и бария определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2000 DV фирмы Perkin Elmer. Результаты химического анализа соединения соответствовали валовой формуле C₈H₂₄O₂₃Ge₂Ba:

	Ge	Ba	C	H
Найдено, %:	18.88;	18.00;	12.33;	3.04.
Для C ₈ H ₂₄ O ₂₃ Ge ₂ Ba вычислено, %:	18.83;	17.79;	12.46;	3.12.

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

Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{экв}}/U_{\text{изо}}$
Ba(1)	5024(1)	5039(1)	4222(1)	20(1)
Ge(1)	10032(1)	14(1)	2516(1)	12(1)
Ge(2)	9996(1)	-3(1)	999(1)	13(1)
O(1)	8539(3)	-1686(3)	1023(1)	19(1)
O(2)	6427(3)	-2439(3)	1388(1)	28(1)
O(3)	8686(3)	1058(3)	1374(1)	16(1)
O(4)	8700(3)	-976(3)	2140(1)	16(1)
O(5)	8588(3)	1735(3)	2492(1)	17(1)
O(6)	6366(3)	2469(4)	2177(1)	27(1)
O(7)	11463(3)	1686(3)	1024(1)	17(1)
O(8)	13663(3)	2381(3)	1354(1)	26(1)
O(9)	11278(3)	-1040(3)	1381(1)	15(1)
O(10)	11369(3)	1005(3)	2144(1)	15(1)
O(11)	11460(3)	-1711(3)	2497(1)	17(1)
O(12)	13601(3)	-2533(3)	2149(1)	28(1)
O(13)	9063(3)	-966(3)	3002(1)	16(1)
O(14)	10968(3)	992(3)	3008(1)	16(1)
O(15)	3774(4)	7123(5)	4793(1)	47(1)
O(16)	5952(4)	2355(4)	4664(1)	46(1)
O(17)	5845(4)	7902(4)	3831(1)	38(1)
O(18)	4512(6)	4472(6)	3341(2)	88(2)
C(1)	7429(4)	-1474(4)	1299(1)	18(1)
C(2)	7403(4)	147(4)	1512(1)	14(1)
C(3)	7407(4)	-79(4)	2006(1)	15(1)
C(4)	7405(4)	1516(5)	2232(1)	17(1)
C(5)	12617(4)	1436(4)	1289(1)	16(1)
C(6)	12604(4)	-166(4)	1510(1)	16(1)
C(7)	12648(4)	71(4)	2000(1)	14(1)
C(8)	12617(4)	-1525(5)	2219(1)	17(1)
O(19)	8345(4)	4543(4)	2963(1)	45(1)
O(20)	11546(4)	-4636(4)	2947(1)	48(1)
O(21)	1533(4)	5937(3)	5451(1)	40(1)
O(22)	8721(5)	4141(4)	5574(2)	70(1)
O(23)	14225(5)	722(7)	4021(2)	86(2)
H(1)	809	-99	299	80
H(2)	1184	96	300	80
H(3)	417	745	507	80
H(4)	301	798	478	80
H(5)	576	225	490	80
H(6)	698	198	463	80
H(7)	538	891	396	80
H(8)	659	849	388	80
H(9)	364	475	322	80
H(10)	835	343	294	80
H(11)	1049	-475	296	80
H(12)	1171	-359	283	80
H(13)	185	587	574	80
H(14)	241	576	526	80
H(15)	962	485	552	80
H(16)	1458	139	424	80

* Приведены координаты атомов водорода, участвующих в ВС.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошка комплекса проводили на дифрактометре ДРОН-0.5 на медном антикатоде с никелевым фильтром.

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

ИК-спектры поглощения (400–4000 см^{-1}) лиганда и комплекса записывали на спектрофотометре Shimadzu FTIR-8400S.

РСА. Кристаллы I ($M = 770.79$) тетрагональные, $a = 8.5033(2)$, $c = 30.9393(11)$ \AA , $V = 2237.10(11)$ \AA^3 , $\rho_{\text{выч}} = 2.289$ г/см^3 , $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4.517$ мм^{-1} , $F(000) = 1504$, $Z = 4$, пр. гр. $P4_1$.

Экспериментальный материал (18195 отражений, из них 5546 независимых, $R_{\text{int}} = 0.0232$) получен при 296(2) К с пластинчатого бесцветного кристалла размером 0.45 \times 0.35 \times 0.26 мм на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II ($\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.71073$ \AA , графитовый монохроматор, ψ -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 $\theta = 99.8\%$). Поглощение введено по измерениям интенсивностей эквивалентных отражений (SADABS) [6].

Структура решена прямым методом (SHELXS-97 [7]) и уточнена методом наименьших квадратов по F^2 (SHELXL-97 [8]) в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Положения 14 (из 18) атомов водорода молекул воды и атомов водорода двух кристаллографически независимых гидроксильных групп, определенные из разностных синтезов Фурье, не уточняли. Положения остальных атомов Н при атомах С рассчитаны и уточнены по методу “наездника” с изотропными температурными факторами U_{H} , в 1.2 раза большими фактора U_{C} атомов углерода, с которыми связаны данные атомы Н.

Окончательные результаты уточнения: $R1 = 0.0301$, $wR2 = 0.0651$, $GOOF = 1.006$ по 4215 отражениям с $I > 2\sigma(I)$; $R1 = 0.0453$, $wR2 = 0.0715$ по всем рефлексам; 308 уточняемых параметров. Коэффициент экстинкции 0.00282(10), значения $\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}$ составляют соответственно 0.555 и $-0.594 e \text{\AA}^{-3}$. Абсолютный структурный параметр Флэка 0.023(11).

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 № 736223).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс I – кристаллическое вещество белого цвета с мольным соотношением Ba : Ge : лиганд = 1 : 2 : 2, штрихрентгенограмма которого характе-

Таблица 2. Основные длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре I

Связь	d , Å	Связь	d , Å
Ba(1)–O(2)#1	2.701(3)	Ge(2)–O(14)#5	1.923(3)
Ba(1)–O(15)	2.718(3)	O(1)–C(1)	1.284(5)
Ba(1)–O(8)#2	2.745(3)	O(2)–C(1)	1.215(4)
Ba(1)–O(16)	2.774(3)	O(3)–C(2)	1.404(4)
Ba(1)–O(12)#3	2.779(3)	O(4)–C(3)	1.401(4)
Ba(1)–O(6)#4	2.793(3)	O(5)–C(4)	1.301(4)
Ba(1)–O(17)	2.807(3)	O(6)–C(4)	1.211(5)
Ba(1)–O(18)	2.802(5)	O(7)–C(5)	1.298(5)
Ge(1)–O(10)	1.825(3)	O(8)–C(5)	1.215(4)
Ge(1)–O(4)	1.828(3)	O(9)–C(6)	1.408(4)
Ge(1)–O(11)	1.905(3)	O(10)–C(7)	1.418(4)
Ge(1)–O(13)	1.907(3)	O(11)–C(8)	1.316(5)
Ge(1)–O(14)	1.909(3)	O(12)–C(8)	1.217(5)
Ge(1)–O(5)	1.912(3)	C(1)–C(2)	1.529(5)
Ge(2)–O(9)	1.833(2)	C(2)–C(3)	1.541(5)
Ge(2)–O(3)	1.844(3)	C(3)–C(4)	1.526(5)
Ge(2)–O(1)	1.895(3)	C(5)–C(6)	1.524(5)
Ge(2)–O(7)	1.903(3)	C(6)–C(7)	1.529(5)
Ge(2)–O(13)#5	1.916(2)	C(7)–C(8)	1.517(5)
Угол	ω , град	Угол	ω , град
O(10)Ge(1)O(4)	101.36(12)	C(8)O(11)Ge(1)	113.8(2)
O(10)Ge(1)O(11)	86.49(11)	Ge(1)O(13)Ge(2)#2	105.46(10)
O(4)Ge(1)O(11)	91.21(12)	Ge(1)O(13)H(1)	113
O(10)Ge(1)O(13)	165.70(11)	Ge(2)#2O(13)H(1)	118
O(4)Ge(1)O(13)	91.91(11)	Ge(1)O(14)Ge(2)#2	105.09(10)
O(11)Ge(1)O(13)	87.91(11)	Ge(1)O(14)H(2)	113
O(10)Ge(1)O(14)	92.43(11)	Ge(2)#2O(14)H(2)	115
O(4)Ge(1)O(14)	165.05(11)	H(3)O(15)H(4)	93
O(11)Ge(1)O(14)	95.41(11)	H(5)O(16)H(6)	105
O(13)Ge(1)O(14)	75.00(10)	H(7)O(17)H(8)	74
O(10)Ge(1)O(5)	91.23(12)	O(2)C(1)O(1)	124.9(4)
O(4)Ge(1)O(5)	85.94(12)	O(2)C(1)C(2)	120.1(4)
O(11)Ge(1)O(5)	175.94(12)	O(1)C(1)C(2)	115.0(3)
O(13)Ge(1)O(5)	95.06(11)	O(3)C(2)C(1)	110.8(3)
O(14)Ge(1)O(5)	88.04(11)	O(3)C(2)C(3)	111.7(3)
O(9)Ge(2)O(3)	100.94(12)	C(1)C(2)C(3)	108.4(3)
O(9)Ge(2)O(1)	90.00(11)	O(4)C(3)C(4)	110.4(3)
O(3)Ge(2)O(1)	87.11(11)	O(4)C(3)C(2)	111.3(3)
O(9)Ge(2)O(7)	87.01(11)	C(4)C(3)C(2)	110.1(3)
O(3)Ge(2)O(7)	90.11(11)	O(6)C(4)O(5)	123.6(4)
O(1)Ge(2)O(7)	175.46(13)	O(6)C(4)C(3)	122.1(4)
O(9)Ge(2)O(13)#5	166.25(11)	O(5)C(4)C(3)	114.2(3)
O(3)Ge(2)O(13)#5	92.43(11)	O(8)C(5)O(7)	123.4(4)
O(1)Ge(2)O(13)#5	93.87(11)	O(8)C(5)C(6)	121.5(3)
O(7)Ge(2)O(13)#5	89.82(11)	O(7)C(5)C(6)	115.1(3)
O(9)Ge(2)O(14)#5	92.40(11)	O(9)C(6)C(5)	110.5(3)
O(3)Ge(2)O(14)#5	166.30(11)	O(9)C(6)C(7)	111.7(3)
O(1)Ge(2)O(14)#5	89.82(11)	C(5)C(6)C(7)	109.1(3)
O(7)Ge(2)O(14)#5	93.71(11)	O(10)C(7)C(8)	110.3(3)
O(13)#5Ge(2)O(14)#5	74.45(10)	O(10)C(7)C(6)	111.5(3)
C(1)O(1)Ge(2)	113.6(2)	C(8)C(7)C(6)	109.0(3)
C(2)O(3)Ge(2)	113.0(2)	O(12)C(8)O(11)	123.1(4)
C(3)O(4)Ge(1)	115.1(2)	O(12)C(8)C(7)	122.6(3)
C(4)O(5)Ge(1)	114.3(2)	O(11)C(8)C(7)	114.4(3)
C(5)O(7)Ge(2)	113.4(2)	H(11)O(20)H(12)	105
C(6)O(9)Ge(2)	113.9(2)	H(13)O(21)H(14)	110
C(7)O(10)Ge(1)	114.7(2)		

Симметрические преобразования эквивалентных атомов: #1 $-y, x, z + 1/4$; #2 $-y + 1, x - 1, z + 1/4$; #3 $-y, x - 1, z + 1/4$; #4 $-y + 1, x, z + 1/4$; #5 $y + 1, -x + 1, z - 1/4$.

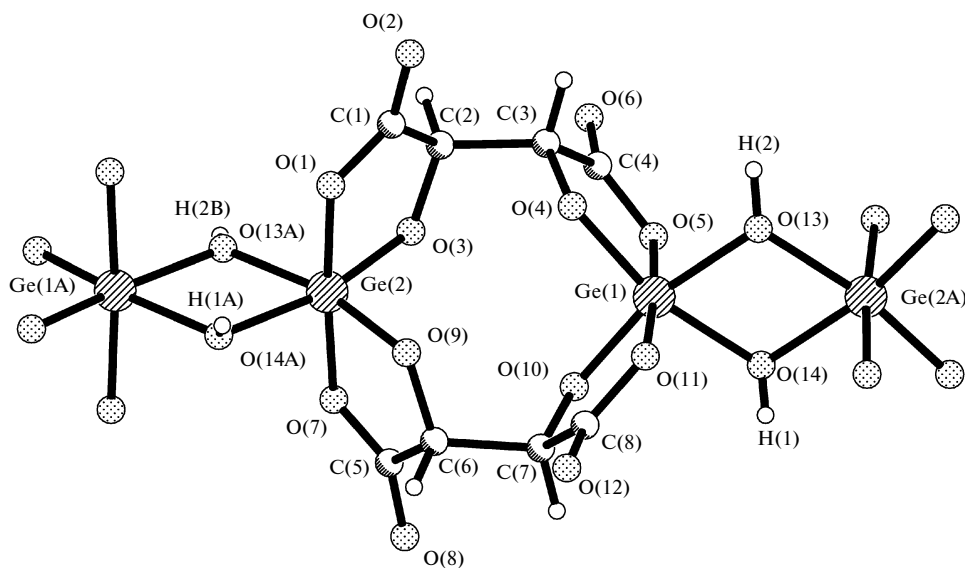


Рис. 1. Строение полимерной цепочки $\{[Ge_2(\mu\text{-Tart})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2-}\}_\infty$ в структуре I.

ризуется индивидуальным набором межплоскостных расстояний без примеси исходных веществ.

Установлен ступенчатый характер термолитиза комплекса, на основании расчета по кривой ТГ определены продукты, удаляющиеся на каждой стадии. Эндотермический эффект в интервале 60–130°C ($\downarrow 80^\circ\text{C}$) сопровождается удалением пяти молекул кристаллизационной воды. При более высокой температуре на термогравиметрической кривой I наблюдаются еще два переходящих один в другой эндотермических эффекта (130–200 ($\downarrow 150^\circ\text{C}$) и 200–320°C ($\downarrow 250^\circ\text{C}$)) с элиминированием в газовую фазу четырех молекул воды. Высокая температура максимумов этих процессов свидетельствует о том, что удаляемая вода является координированной.

За эндотермическими эффектами следует экзотермический эффект 330–440°C ($\uparrow 400^\circ\text{C}$), при котором происходит полное декарбонилирование (удаление четырех молекул CO_2). Конечные продукты термораспада при 1000°C – смесь диоксида германия и оксида бария, что согласуется с данными РФА остатка. В этом заключается существенное отличие исследуемого соединения от гетероядерного комплекса германия и бария с лимонной кислотой $\{[Ge(\mu\text{-HCit})_2\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ (III) [9], в результате термолитиза которого происходит образование карбоната бария. По-видимому, связь бария с карбоксилатными группами лиганда в I менее прочная, чем в III.

ИК-спектр I, содержащий ограниченное число полос, достаточно прост для интерпретации. Так, в спектре комплекса I присутствуют полосы $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1682$ и $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1351$ cm^{-1} , т.е. все карбоксилатные группы лиганда депротонированы и равноценны.

В ИК-спектре комплекса I есть полосы валентных колебаний связей Ge–O при 686 и 637 cm^{-1} . Наряду с этим присутствует и полоса, ответственная за деформационные колебания связи Ge–O–H (854 cm^{-1}), т.е. германий входит в состав комплекса в гидролизованной форме. Существенным отличием ИК-спектра I от спектра биядерного комплекса II является наличие в нем полосы деформационных колебаний мостиковой OH-группы при 1010 cm^{-1} .

По строению синтезированный комплекс I существенно отличается от ранее изученных комплексов германия с гидроксокарбоновыми кислотами [9–11], в том числе и с винной кислотой [5]. Структурные единицы кристалла I – полимерные анионы $\{[Ge_2(\mu\text{-Tart})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2-}\}_\infty$ (рис. 1), гидратированные катионы $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и кристаллизационные молекулы воды.

Димерный фрагмент $[Ge_2(\mu\text{-Tart})_2]$ в I аналогичен найденному в структуре II [5]. В I, так же как и в II, два полностью депротонированных лиганда Tart^{4-} выполняют тетрадентатную бис(хелатно)-мостиковую функцию, связывая два кристаллографически независимых атома германия (Ge(1) и Ge(2)) со сходной геометрией. В координации каждого атома Ge участвуют два карбоксильных (средн. Ge–O 1.904(3) Å в I и 1.911(6) Å в II) и два гидроксильных атома кислорода (средн. Ge–O 1.833(3) Å в I и 1.768(6) Å в II) двух кристаллографически независимых лигандов Tart^{4-} . Однако в структуре I полиэдр каждого атома Ge дополняется до октаэдра двумя мостиковыми OH-группами (средн. Ge–O 1.914(3) Å), что приводит к формированию полимерной цепочки вдоль оси 4_1 (рис. 1). В отличие от I в кристалле II в образовании пятикоординатного полиэдра каждого атома Ge (тригональная

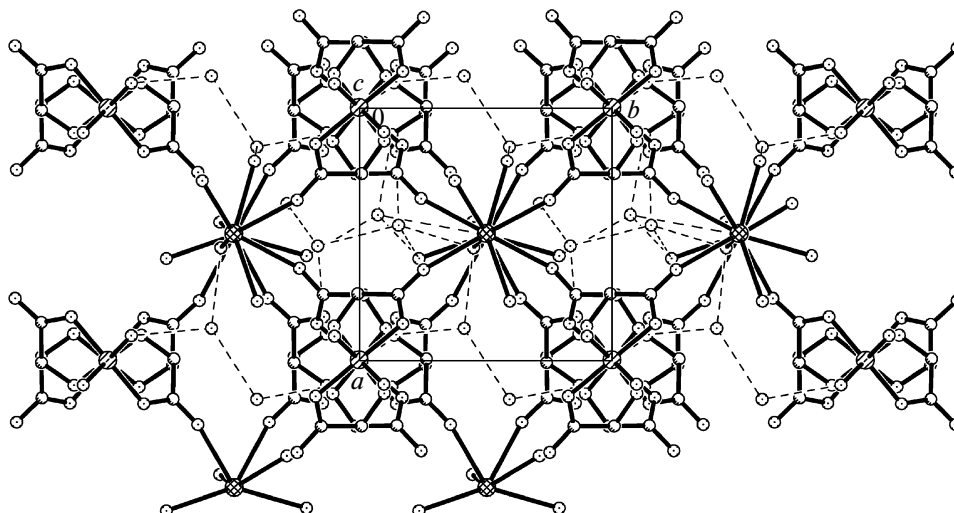


Рис. 2. Упаковка структурных единиц в кристалле I (проекция вдоль оси c).

бипирамида) участвует только одна — концевая — OH-группа ($\text{Ge}-\text{O}$ 1.748(7) Å). В результате в структуре II реализуются дискретные димерные анионы состава $[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2(\text{OH})_2]^{2-}$, а в исследуемом комплексе I — полимерные анионы $\{[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2(\mu\text{-OH})_2]^{2-}\}_\infty$.

В I 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, $\Delta = 0.026$ Å¹), $\text{Ge}(1)\text{O}(4)\text{C}(3)\text{C}(4)\text{O}(5)$ (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 $\text{Ge}(1)\text{O}(13)\text{O}(14)\text{Ge}(2)$ ($\Delta = 0.003$ Å). Двугранные углы между средними плоскостями металлоциклов: $1/2$ 81.6°, $3/4$ 81.5°. В димерном кристалле II двугранные углы между плоскостями аналогичных пятичленных металлоциклов составляют: $1/2$ 62.2°, $3/4$ 63.2°.

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

175.46°, между экваториальными *транс*-партнерами: $\text{O}(4)\text{Ge}(1)\text{O}(14)$ 165.05(11)°, $\text{O}(9)\text{Ge}(2)\text{O}(13\text{A})$ 166.25(11)°, $\text{O}(10)\text{Ge}(1)\text{O}(13)$ и $\text{O}(3)\text{Ge}(2)\text{O}(14\text{A})$ 165.70(11)° и 166.30(11)° соответственно.

В структуре I, так же как и в II, связи C—O по длине можно разделить на три типа. В карбоксильной группе средняя длина координированной связи C—O(коорд.) равна 1.300(5) Å (1.288(11) Å в II), концевой C—O(карбонил) — 1.214(4) Å (1.214(11) Å в II). Среднее расстояние C—O с атомом кислорода координированной спиртовой группы составляет 1.408(4) Å (1.433(10) Å в II).

В соединении I в каждом из двух кристаллографически независимых лигандов Tart^{4-} присутствуют 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 I.

Координационный полиэдр катиона Ba^{2+} (КЧ 8) — сильно искаженная квадратная антипризма. Каждая из квадратных граней образована двумя карбонильными атомами кислорода от двух лигандов Tart^{4-} 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) Å.

Как указывалось выше, в структуре I полимерные цепочки комплексных анионов образуются осью 4_1 , расположенной по вершинам ячейки. Между ними находятся стопки катионов Ba (вокруг второй системы осей 4_1) и молекулы кристаллизационной воды. Все структурные единицы объединены водородными связями (ВС) в каркас (рис. 2, табл. 3). Донорами ВС выступают все 9 молекул воды и 2 мостиковые гидроксильные группы, акцепторами — все молекулы воды, три координированных карбоксильных

¹ Δ — усредненное отклонение атомов от средней плоскости хелатного цикла.

Таблица 3. Геометрические параметры водородных связей и короткие контакты O...O в структуре I

Контакт D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA, град	Координаты атома A
	D–H	H...A	D...A		
O(13)–H(1)...O(21)	0.83	1.89	2.706(4)	167	$y, -x, z - 1/4$
O(14)–H(2)...O(22)	0.74	1.99	2.717(4)	168	$y + 1, -x, z - 1/4$
O(15)–H(3)...O(19)	0.97	1.80	2.724(5)	159	$-y + 1, x, z + 1/4$
O(15)–H(4)...O(4)	0.98	1.88	2.772(4)	149	$-y, x, z + 1/4$
O(16)–H(5)...O(20)	0.77	2.02	2.755(5)	160	$-y, x - 1, z + 1/4$
O(16)–H(6)...O(10)	0.94	1.79	2.721(4)	172	$-y + 1, x - 1, z + 1/4$
O(17)–H(7)...O(23)	1.02	1.84	2.828(6)	162	$x - 1, y + 1, z$
O(17)–H(8)...O(3)	0.82	2.01	2.720(4)	145	$-y + 1, x, z + 1/4$
O(18)–H(9)...O(20)	0.87	2.04	2.903(6)	178	$x - 1, y + 1, z$
O(18)...O(2)			2.955(5)		$-y, x, 0.25 + z$
O(19)–H(10)...O(5)	0.95	2.02	2.805(4)	140	x, y, z
O(20)–H(11)...O(19)	0.90	1.92	2.811(5)	168	$x, y - 1, z$
O(20)–H(12)... O(11)	0.96	1.93	2.851(4)	161	x, y, z
O(21)–H(13)... O(17)	0.93	1.84	2.765(5)	169	$-y + 1, x, z + 1/4$
O(21)–H(14)... O(15)	0.96	2.19	2.966(5)	137	x, y, z
O(22)–H(15)...O(21)	0.99	1.88	2.862(5)	171	$x + 1, y, z$
O(22)...O(18)			2.856(5)		$1 - y, x, 0.25 + z$
O(23)–H(16)...O(16)	0.95	1.92	2.835(6)	160	$x + 1, y, z$
O(23)...O(9)			2.783(6)		$1 - y, x - 1, 0.25 + z$

атома кислорода (кроме O(1)) и атомы O координированных спиртовых групп.

Таким образом, впервые получен гетерометаллический комплекс германия (IV) и бария с винной кислотой, состоящий из полимерных комплексных анионов и отличающийся по строению от ранее изученных комплексов Ge(IV) с лигандами того же типа [5, 9–11]. Установлено, что структура комплексов германия(IV) в существенной степени зависит не только от индивидуальности лиганда, но и от природы катиона. Так, в структуре II с катионом NDam^+ в германиевом анионе реализуется эквимолярный состав Ge: лиганд, димерное строение, форма комплексообразователя GeOH^{3+} и тригонально-бипирамидальный координационный полиэдр германия, а при замене органического однозарядного катиона на Ba^{2+} в I при том же составе комплексный анион имеет полимерное строение, меняется форма комплексообразователя $\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}$ и его координационный полиэдр (октаэдр).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глебов А.Н., Буданов А.Р. // Коорд. химия. 1992. Т. 18. № 9. С. 964.
2. Чевела В.В., Безрядин С.Г., Сальников Ю.И. и др. // Коорд. химия. 1998. Т. 24. № 7. С. 551.
3. Пилипенко А.Г., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. М.: Химия, 1983. 224 с.
4. Шалкаускас М., Ваикялис А. Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1985. 140 с.
5. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Миначева Л.Х. и др. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 11. С. 1814.
6. Sheldrick G.M. SADABS. Program for Scaling and Correction of Area Detector Data. Göttingen: Univ. Göttingen, Germany, 1997.
7. Sheldrick G.M. SHELXS-97. Program for the Solution of Crystal Structures. Göttingen: Univ. Göttingen, Germany, 1997.
8. Sheldrick G.M. SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures. Göttingen: Univ. Göttingen, Germany, 1997.
9. Песарогло А.Г., Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х. и др. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 9. С. 1449.
10. Сейфуллина И.И., Песарогло Л.Г., Миначева Л.Х. и др. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 12. С. 2010.
11. Сейфулина И.И., Песарогло А.Г., Миначева Л.Х. и др. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 4. С. 550.