

УДК 541.49+546.814

Е. Э. МарцинкоОдесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ БИС(КСИЛАРАТО)ГЕРМАНАТОВ(IV)
МАГНИЯ, КАЛЬЦИЯ И БАРИЯ**

Впервые синтезированы и охарактеризованы методами элементного и рентгенофазового анализов, термогравиметрии, ИК спектроскопии разнометалльные комплексы германия(IV) и s-металлов (Mg, Ca, Ba) с ксиларовой кислотой (H_3Xylar). По результатам исследования физическими и химическими методами установлено, что полученные бис(ксиларато)германаты представляют собой гетероядерные комплексы $[Ge(\mu\text{-}HXylar)_2\{M(H_2O)_2\}_2] \cdot 4H_2O$ (M = Mg (I), Ca (II)), $[Ge(\mu\text{-}HXylar)_2\{Ba(H_2O)_4\}_2] \cdot 4H_2O$ (III). Предложена схема их строения.

Ключевые слова: диоксид германия, ксиларовая кислота, гетероядерные комплексы, координационные соединения.

Исследованиями в водных растворах доказано, что при взаимодействии GeO_2 с ксиларовой кислотой происходит конденсация молекул воды и образуются достаточно устойчивые в водном растворе комплексы двух составов Ge : лиганд = 1:1 и 1:2 [1]. В твердую фазу их удалось выделить в виде гетерометаллических комплексов щелочных и d-металлов [2-4]. При этом обнаружено, что структура комплексного ксиларатогерманатного аниона меняется в зависимости от природы второго металла.

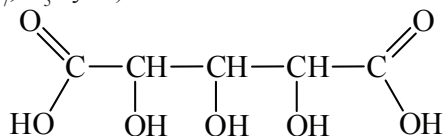
Так, синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы $[M(H_2O)_6][Ge(\mu_3\text{-}Xylar)_2\{M(H_2O)_2\}_2] \cdot nH_2O$ (M = Co, n=4; Ni, n=2; Cu, n=4; Zn, n=2), $[Mn(H_2O)_6][Ge(\mu_3\text{-}Xylar)_2\{Mn(H_2O)_2\}_2] \cdot 4H_2O \cdot CH_3CN$. В трехъядерном комплексном анионе этих соединений центральный атом Ge связан с двумя атомами d-металла двумя мостиковыми полностью депротонированными пентадентатными *тетра*(хелатно)- μ_3 -мостиковыми лигандами $Xylar^{5-}$, тридентатными *трис*(хелатными) относительно атома германия(IV), бидентатными *моно*(хелатными) относительно каждого атома второго металла. Для Ge(IV) реализуется октаэдрический полиэдр.

В отличие от вышерассмотренных комплексов, ксиларатогерманаты щелочных металлов (K, Na) построены из катионов калия, димерных анионов $[Ge_2(\mu\text{-}Xylar)_2(OH)_2]^{4-}$ и кристаллизационных молекул воды. В centrosymmetricном биядерном комплексном анионе два атома германия связаны двумя полностью депротонированными *бис*(хелатно)- μ_2 -мостиковыми лигандами $Xylar^{5-}$. Координационный полиэдр атома Ge(IV) – искаженная тригональная бипирамида.

Цель настоящей работы – разработка методик синтеза, выделение в твердом виде, определение состава и всесторонняя физико-химическая характеристика новых ксиларатогерманатов некоторых металлов ПА группы Периодической системы элементов (Mg, Ca, Ba), а также сравнение их строения с изученными комплексами германия с ксиларовой кислотой.

Материалы и методы исследования

В качестве исходных веществ для получения координационных соединений использованы GeO_2 «ос.ч.», соли металлов марки «х.ч.» MgCO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , ксиларовая кислота ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_7$, H_5Xylar):



Поскольку GeO_2 в водном растворе образует с ксиларовой кислотой комплексные кислоты двух составов [1], на первом этапе синтеза комплексов **I-III** получены насыщенные растворы с разным соотношением реагентов: навески 2.092 г (0.02 моль) GeO_2 и 3.6 г (0.02 моль) (рабочий раствор **A**) либо 7.2 г (0.04 моль) (раствор **B**) ксиларовой кислоты вносили в 500 мл горячей воды, полученные прозрачные растворы (рН 1,5-2) упаривали на водяной бане до объема 100 мл (~ 4,5 часа) и охлаждали.

Бис(ксиларато)германаты магния, кальция и бария синтезированы при постепенном добавлении к рабочим растворам **A** и **B** навесок сухих MgCO_3 (**Ia**, **Iб**), CaCO_3 (**IIa**, **IIб**), BaCO_3 (**IIIa**, **IIIб**) до рН=5. Реакционные смеси нагревали (~ 80°C) при перемешивании, охлаждали и дважды фильтровали через бумажные фильтры. Через 1-2 суток из растворов **Ia**, **Iб**, **IIa**, **IIб**, **IIIa**, **IIIб** выпадали белые кристаллические осадки с элементным составом (табл. 1), соответствующим мольному соотношению $\text{Ge} : \text{лиганд} : \text{M} = 1:2:2$. Выход продуктов от теоретически возможного из раствора **A** – 20-30%, из раствора **B** – 75-80%. Следовательно, оптимальной методикой синтеза указанных координационных соединений является синтез из рабочего раствора **B**.

Таблица 1

Брутто-формулы и элементный анализ комплексов **I-III**

№	Брутто-формула комплекса	Найдено, %				Вычислено, %			
		Ge	M	C	H	Ge	M	C	H
Ia,б	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_{22}\text{GeMg}_2$	11.58	7.29	18.84	4.20	11.77	7.78	19.46	3.89
IIa,б	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_{22}\text{GeCa}_2$	10.79	11.13	17.92	3.86	11.19	12.33	18.50	3.70
IIIa,б	$\text{C}_{10}\text{H}_{32}\text{O}_{26}\text{GeBa}_2$	7.69	29.44	12.77	3.51	7.94	29.96	13.12	3.50

Элементный анализ соединений выполнен на полуавтоматическом C, N, H-анализаторе [5]. Содержание германия и других металлов при совместном присутствии определено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе Optima 2000 DV фирмы Perkin Elmer.

Термоаналитические кривые (ДТА, ДТГ, ТГ) получены на дериватографе Q-1500Д системы Паулик-Паулик-Эрдей. Скорость нагревания образцов – 10 град/мин, навеска образца – 150 мг, эталон – прокаленный оксид алюминия, платиновый тигель, атмосфера статическая воздушная, интервал температур 20-800°C. РФА сое-

динений выполнен на дифрактометре типа Дрон с CuK_α -излучением и Ni-фильтром, ИК спектры поглощения ($400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$) лиганда и комплексов записаны на спектрофотометре Frontier фирмы Perkin Elmer.

Результаты и их обсуждение

Данные элементного анализа продуктов взаимодействия диоксида германия, карбонатов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} с ксиларовой кислотой, показали, что независимо от состава исходного раствора $\text{GeO}_2 : \text{H}_3\text{Xylar}$ (1:1 или 1:2) образуются разнометалльные комплексы, которым отвечают брутто-формулы с мольным соотношением Mg (Ca , Ba) : Ge : лиганд 2:1:2 (**I-III**). РФА комплексов показал, что они являются ренгеноаморфными.

Термогравиметрически (табл. 2) определено, что в широком интервале температур в газовую фазу удаляются 4 молекулы кристаллизационной (первый низкотемпературный эффект), а также 4 или 8 координированной воды (второй – высокотемпературный эффект) для **I** и **III** соответственно. Общее число молекул воды в **II** на основании убыли массы составило 8.

Таблица 2
Результаты исследования термической устойчивости комплексов I-III

№	Характер и температурные интервалы протекающих процессов						
	- nH_2O			Термодеструкция		Остаток	
	t_{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	Δm Р*, %	t_{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	m ТГ, %	m Р, %
I	70-120 (100↓) 130-370 (270↓)	11.75, n=4 11.70, n=4	11.68 11.68	380-490 (400↑) 490-620 (500↑)	46.55	30.00	29.94 $\text{GeO}_2 + 2\text{MgO}$
II	70-260 (110↓)	22.25, n=8	22.20	260-350 (340↑) 350-780 (510↑)	44.30	33.50	33.40 $\text{GeO}_2 + 2\text{CaO}$
III	60-120 (100↓) 130-380 (300↓)	7.90, n=4 16.00, n=8	7.87 15.74	380-640 (520↑) 650-860 (740↑)	21.60	54.50	54.51 $\text{GeO}_2 + 2\text{BaCO}_3$

*Р – рассчитанное значение

По данным 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 и кальция (**I, II**) и карбоната бария (**III**). Это различие обусловлено устойчивостью BaCO_3 до высоких температур, в то время карбонаты Mg и Ca разлагаются на соответствующие оксиды.

В результате сравнения ИК-спектров **I-III** обнаружена их аналогия в числе и значениях частот колебаний функциональных группировок (ОН и СООН) [6, 7], ответственных за образование связей в комплексах (табл. 3). 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 [2-4] позволяет заключить, что в них реализуется одинаковый координационный узел германия, сформированный за счет связей с атомами кислорода гидроксогрупп без участия карбоксильных.

Таблица 3

Основные полосы поглощения в ИК-спектрах I-III

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

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

Из этого следует, что координационные узлы s-металлов формируются за счет двух валентных и двух координационных связей с лигандом (рис. 1), 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: $[\text{Ge}(\mu\text{-HXylar})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}$ (I), Ca (II)), $[\text{Ge}(\mu\text{-HXylar})_2\{\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III).

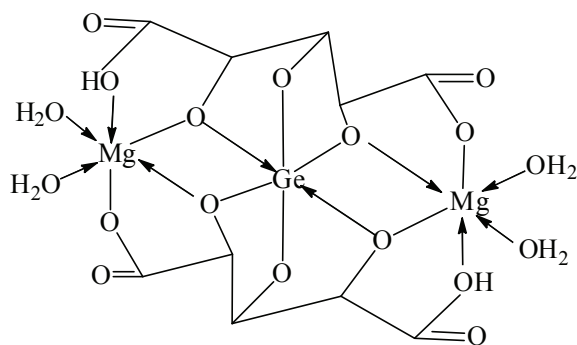
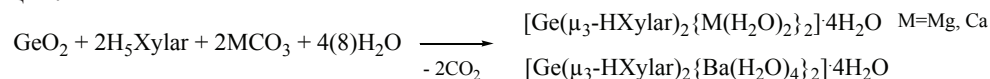


Рис. 1. Схема строения комплекса I

Таким образом, установлено, что с s-элементами (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) образуются трехядерные незаряженные внутрикомплексные соединения в соответствии реакции:



ЛИТЕРАТУРА

1. *Пожарицкий А.Ф.* Исследование комплексных соединений германия с некоторыми оксикислотами: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. – Одесса, 1974. – 129 с.
2. *Марцинко Е.Э., Песарогло А.Г., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И. и др.* Синтез, свойства, молекулярная и кристаллическая структура дигидрата бис(диакваупрато- μ_3 -тригидроксиглутарато) германата(IV) гексааквамеди(II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu_3\text{-Thgl})_2\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 2. – С. 228–234.
3. *Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И. и др.* Гетероядерные бис(μ -тригидроксоглутарато) дигидроксодигерманаты(IV) щелочных металлов. Кристаллическая и молекулярная структура $\text{K}_4[\text{Ge}_2(\mu\text{-Thgl})_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 3. – С. 393–400.
4. *Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И., Чебаненко Е.А. и др.* Синтез и характеристика ксиларатогерманатов кобальта(II) и марганца(II). Молекулярная и кристаллическая структура комплексов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu_3\text{-L})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \times 4\text{H}_2\text{O} \times n\text{CH}_3\text{CN}$ ($\text{M} = \text{Co}$, $n = 0$; $\text{M} = \text{Mn}$, $n = 1$) // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 2. – С.187–194.
5. *Климова В.А.* Основные микрометоды анализа органических соединений. – М.: Химия, 1975. – 221 с.
6. *Григорьев А.И.* Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – М.: Наука, 1977. – 85с.
7. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул: Пер. с англ. – М.: ИЛ, 1963. – 590 с.

Стаття надійшла до редакції 13.01.15

О. Е. Марцинко

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра загальної хімії та полімерів, вул. Дворянська, 2,
м. Одеса, 65082, Україна

СИНТЕЗ ТА БУДОВА БІС(КСИЛАРАТО)ГЕРМАНАТІВ(IV) МАГНІЮ, КАЛЬЦІЮ І БАРІЮ

Вперше синтезовано та охарактеризовано методами елементного і рентгенофазового аналізу, термогравіметрії, ІЧ-спектроскопії різнометалні комплекси германію(IV) і s-металів (Mg, Ca, Ba) з ксиларовою кислотою (H_3Xylar). За результатами дослідження фізичними та хімічними методами встановлено, що отримані бис(ксиларато)германати являють собою гетероядерні комплекси $[\text{Ge}(\mu\text{-HXylar})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}$ (I), Ca (II)), $[\text{Ge}(\mu\text{-HXylar})_2\{\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (III). Запропоновано схему їх будови.

Ключові слова: діоксид германію, ксиларова кислота, гетероядерні комплекси, координаційні сполуки.

Е. Е. Martsinko

Odessa Mechnikov National University, Department of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine

SYNTHESIS AND STRUCTURE BIS(XYLARATO)GERMANATES OF MAGNESIUM, CALCIUM AND BARIUM

A procedure for the synthesis of the heterometallic germanium(IV) and magnesium, calcium and barium complexes with xylaric acid (H_3Xylar) $[\text{Ge}(\mu\text{-HXylar})_2\{\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (I), $[\text{Ge}(\mu\text{-HXylar})_2\{\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II), $[\text{Ge}(\mu\text{-HXylar})_2\{\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (III) were developed and the complexes isolated for the first time in the solid state. The first stage of synthesis

of complexes included the preparation of a solution of bis(xylarato)germanic acid. Weighed portions of GeO_2 (2.092 g, 0.02 mol) and xylaric acid $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_7$ (7.2 g, 0.04 mol) were inserted in hot water (500 ml), heated (pH 1,5-2) and concentrated on a water bath to 150 ml (~4.5 h). Then the resulting solution was cooled to room temperature and MgCO_3 (I), CaCO_3 (II) or BaCO_3 (III) added to pH=5. The heteronuclear coordination compounds were characterized by elemental analysis, powder X-ray diffraction, thermogravimetry, IR spectroscopy. Complexes I-III are X-ray amorphous compound with the molar ratio $\text{Mg}(\text{Ca}, \text{Ba}) : \text{Ge} : \text{ligand} = 2 : 1 : 2$. A study of the thermal stability of complexes has shown that its thermolysis is stepwise. Analysis of the IR spectra of complexes I-III showed that spectrums does not contain bands at $3590\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$ and $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1720\text{ cm}^{-1}$ typical of stretching vibrations of free OH and COOH. Bands detected at $\nu(\text{C}-\text{O})\sim 1000\text{-}1139\text{ cm}^{-1}$ typical of alkoxides, and $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)\sim 1678\text{-}1684$ and $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)\sim 1356\text{-}1413\text{ cm}^{-1}$ of carboxylate ions. The scheme of structure of compounds I-III was offered.

Keywords: germanium dioxide, xylaric acid, heteronuclear complexes, coordination compounds.

REFERENCES

1. *Pozharickij A.F.* Issledovanie kompleksnyh soedinenij germanija s nekotorymi oksikislottami: dis. ... kand. him. nauk: 02.00.01. – Odessa, 1974. – 129 s.
2. *Martsinko E. E., Pesaroglo A. G., Minacheva L. Kh., Seifullina I. I. et al.* Synthesis, Properties, and Molecular and Crystal Structure of Hexaaquacopper(IV) Bis(diaquacuprato- μ_3 -trihydroxyglutarato)germanate(IV) Dihydrate $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6[\text{Ge}(\mu_3\text{-Thgl})_2\{\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2011. – V. 56, № 2. – P. 190-196.
3. *Martsinko E. E., Minacheva L. Kh., Seifullina I. I. et al.* Heteronuclear Alkali Metal bis(μ -Trihydroxyglutarato) dihydroxidogermanates(IV). The Crystal and Molecular Structure of $\text{K}_4[\text{Ge}_2(\mu\text{-Thgl})_2(\text{OH})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2012. – V. 57, № 3. – P. 343-349.
4. *Martsinko E. E., Pesaroglo A. G., Minacheva L. Kh., Seifullina I. I. et al.* Synthesis and Characterization of Cobalt(II) and Manganese(II) Xylaratogermanates: The Molecular and Crystal Structures of the $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}(\mu_3\text{-L})_2\{\text{M}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \times 4\text{H}_2\text{O} \times n\text{CH}_3\text{CN}$ Complexes ($\text{M} = \text{Co}$, $n = 0$; $\text{M} = \text{Mn}$, $n = 1$) // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2013. – V. 58, № 2. – P. 152-159.
5. Klimova V.A. Osnovnye mikrometody analiza organicheskikh soedinenij. – M.: Himija, 1975. – 221 s.
6. Grigor'ev A.I. Vvedenie v kolebatelynuju spektroskopiju neorganicheskikh soedinenij. – M.: Nauka, 1977. – 85s.
7. Bellami L. Infekrasnye spektry slozhnyh molekul: Per. s angl. – M.: IL, 1963. – 590 s.