

КООРДИНАЦИОННЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.289:547.476:547.83:541.49:548.73

НАПРАВЛЕННОЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ТЕТРАЯДЕРНЫХ
КСИЛАРАТОГЕРМАНАТОВ(IV) С КОМПЛЕКСНЫМИ
Cu(II)-ФЕНАНТРОЛИНОВЫМИ КАТИОНАМИ

© 2020 г. Е. А. Чебаненко^а, И. И. Сейфуллина^а, Е. Э. Марцинко^{а, *},
В. В. Дьяконенко^б, С. В. Шишкина^{б, с}

^аОдесский национальный университет им. И.И. Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082 Украина

^бНаучно-технологический комплекс “Институт монокристаллов” НАН Украины,
пр-т Науки, 60, Харьков, 61001 Украина

^сХарьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, пл. Свободы, 4, Харьков, 61022 Украина

*e-mail: lborn@ukr.net

Поступила в редакцию 25.05.2020 г.

После доработки 30.06.2020 г.

Принята к публикации 01.07.2020 г.

По разработанной методике синтезированы новые ксиларатогерманаты с одинаковым гомогерманатным комплексным анионом и Cu(II)-фенантролиновыми катионами разного состава: [Cu(Phen)₃]₂[(OH)₂Ge₂(μ-HXylar)₄Ge₂(μ-OH)₂] · 8H₂O (I), [Cu(H₂O)(Phen)₂]₂[(OH)₂Ge₂(μ-HXylar)₄Ge₂(μ-OH)₂] · 8H₂O (II), [CuCl(Phen)₂]₄[(OH)₂Ge₂(μ-HXylar)₄Ge₂(μ-OH)₂] · 8H₂O (III) и исследованы методами ИК-спектроскопии и термогравиметрии. По данным рентгеноструктурного анализа они представляют собой комплексы ионного типа с четырехядерным германийсодержащим комплексным анионом [(OH)₂Ge₂(μ-HXylar)₄Ge₂(μ-OH)₂]⁴⁻ и тремя комплексными катионами: [Cu(Phen)₃]²⁺ (I), [Cu(H₂O)(Phen)₂]²⁺ (II), [CuCl(Phen)]⁺ (III). В комплексном анионе выделено два типа координации атомов Ge – пяти- и шестикоординированные. Каждый атом Ge связан с депротонированными карбоксильной и гидроксильной группами двух молекул ксиларовой кислоты. При этом пятикоординированный атом Ge дополнительно связан с одним терминальным гидроксильным лигандом, а шестикоординированный – с двумя мостиковыми гидроксильными группами. В кристаллических структурах I, II катионы и анионы образуют чередующиеся слои, состоящие поочередно из катионов и анионов. А в кристаллической структуре III катионы образуют “пористые” слои, в пустотах которых расположены цепочки из анионов. Между π-системами Phen в слоях катионов присутствуют слабые стекнинг-взаимодействия.

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

DOI: 10.31857/S0044457X20110021

ВВЕДЕНИЕ

Проблема структурообразования гомо- и гетерометаллических разнолигандных координационных соединений – одна из наиболее важных, с которой сталкиваются исследователи при создании современных полифункциональных материалов на их основе [1–4].

Примером успешного решения этой проблемы могут служить ансамбли, сконструированные комбинацией металлов различных электронных блоков (*d-f*, *d-p*, *f-p*) и хелатирующих би- и полидентатных органических лигандов, способных также выполнять роль линкеров [5–7]. Среди них наиболее универсальными и широко применяемыми в координационной и супрамолекулярной химии являются многоосновные карбоновые кис-

лоты и бидентатные гетероциклические 1,10-фенантролин (Phen) и 2,2'-бипиридин (bipy) [8–10]. Оказалось, что два последних благодаря π–π-стекнинг-взаимодействию в значительной мере способствуют образованию супрамолекулярных ансамблей с металлоорганическими блоками [11–13]. С учетом этого было решено расширить рамки наших исследований в области биокординационной химии “эссенциального” германия(IV) и перейти от гетерометаллических гидроксикарбоксилато-(цитрато-, малато-, тартрато-, ксиларато-)германатных структур с “металлами жизни” (Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺) [14–19] к соответствующим разнолигандным, полученным в результате введения в их состав Phen либо bipy. В опубликованных нами к настоящему времени работах

представлены результаты, свидетельствующие о разнообразии способов формирования гидроксикарбоксилатогерманатных анионов в образующихся органо-неорганических ансамблях. Показано, что структуры заметно изменяются в зависимости от числа и сочетания гидроксильных и карбоксильных групп в молекулах кислот, исследуемых в качестве лигандов [20–23]. Так, с участием тригидроксидикарбоновой кислоты (ксиларовой H₅Xylar) впервые были синтезированы супрамолекулярные соли с одинаковым анионом [(OH)₂Ge₂(μ-HXylar)₄Ge₂(μ-OH)₂]⁴⁻ и различными катионами: [Fe(Phen)₃]²⁺, [Ni(Phen)₃]²⁺ [27]. Такой же анион сформировался и в составе гетерометаллических координационных соединений с [Fe(bipy)₃]²⁺ и [Ni(bipy)₃]²⁺ [28].

Цель настоящей работы – синтез новых ксилатогерманатов(IV) с комплексными медь(II)-фенантролиновыми катионами разного состава и выявление факторов, определяющих структуру образующихся анионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплексы [Cu(Phen)₃]₂[(OH)₂Ge₂(μ-HXylar)₄Ge₂(μ-OH)₂] · 8H₂O (I), [Cu(H₂O)(Phen)₂]₂[(OH)₂Ge₂(μ-HXylar)₄Ge₂(μ-OH)₂] · 8H₂O (II) и [CuCl(Phen)₂]₄[(OH)₂Ge₂(μ-HXylar)₄Ge₂(μ-OH)₂] · 8H₂O (III) получены по однотипной методике синтеза. На первой стадии в 300 мл горячей воды (t = 80–90°C) растворяли смесь навесок GeO₂ (0.3138 г, 3 ммоль) и H₅Xylar (0.54 г, 3 ммоль). Полученный прозрачный раствор упаривали на водяной бане при t = 60–70°C до 60 мл и охлаждали до комнатной температуры (рабочий раствор). На второй стадии его делили на три части и к каждой из них приливали раствор, содержащий в 10 мл 95%-ного этанола 0.5 ммоль соли меди (Cu(CH₃COO)₂ · H₂O (I), Cu(NO₃)₂ · 6H₂O (II), CuCl₂ · 2H₂O (III)) и 1.0 ммоль Phen. Через 2–3 сут выпадали кристаллические осадки синего (I, III) и сине-зеленого цвета (II).

ИК-спектр I (ν, см⁻¹): 3415 ν(H₂O), 3049 ν_s(C–H), 1684 ν_{as}(COO⁻), 1588, 1517 ν(C–C_{аром}), 1427 ν_s(COO⁻), 1145 δ(C–OH), 1068 ν(C–O), 848 ν_{as}(GeOGe), 819 δ(Ge–OH), 725 ν(Ge–O), 419 ν(Cu–N).

	C	H	Cu	Ge	N
Найдено, %:	44.83;	3.52;	5.20;	11.50;	7.05.
Для C ₉₂ H ₈₂ Cu ₂ Ge ₄ N ₁₂ O ₄₀ (I)					
вычислено, %:	45.75;	3.39;	5.30;	12.00;	6.96.

ИК-спектр II (ν, см⁻¹): 3415 ν(H₂O), 3059 ν_s(C–H), 1685 ν_{as}(COO⁻), 1625 δ(H₂O), 1588, 1518 ν(C–C_{аром}), 1427 ν_s(COO⁻), 1144 δ(C–OH), 1069 ν(C–O), 849 ν_{as}(GeOGe), 819 δ(Ge–OH), 726 ν(Ge–O), 418 ν(Cu–N).

	C	H	Cu	Ge	N
Найдено, %:	39.15;	3.60;	6.25;	14.00;	5.90.
Для C ₆₈ H ₇₂ Cu ₂ Ge ₄ N ₈ O ₄₂ (II)					
вычислено, %:	39.03;	3.44;	6.08;	13.89;	5.36.

ИК-спектр III (ν, см⁻¹): 3432 ν(H₂O), 3059 ν_s(C–H), 1683 ν_{as}(COO⁻), 1588, 1518 ν(C–C_{аром}), 1427 ν_s(COO⁻), 1144 δ(C–OH), 1068 ν(C–O), 849 ν_{as}(GeOGe), 818 δ(Ge–OH), 723 ν(Ge–O), 418 ν(Cu–N).

	C	H	Cl	Cu	Ge	N
Найдено, %:	45.80;	3.33;	4.75;	8.55;	9.60;	7.50.
Для C ₁₁₆ H ₁₀₀ Cl ₄ Cu ₄ Ge ₄ N ₁₆ O ₄₀ (III)						
вычислено, %:	45.72;	3.28;	4.66;	8.41;	9.54;	7.36.

Для синтеза соединений I–III использовали следующие реактивы: GeO₂ (Sigma-Aldrich), ксиларовую кислоту, 1,10-фенантролин (Fluka), Cu(CH₃COO)₂ · H₂O, CuCl₂ · 2H₂O, Cu(NO₃)₂ · 6H₂O (Merck).

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

ИК-спектры поглощения (400–4000 см⁻¹) комплексов в виде таблеток с KBr записывали на спектрофотометре Frontier фирмы Perkin–Elmer [29, 30].

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

Рентгеноструктурный анализ соединений I–III выполняли на дифрактометре Xcalibur-3 (MoK_α-излучение, λ = 0.71073 Å, CCD-детектор, графитовый монохроматор, ω-сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом в программе SHELXS [32] и уточнены по F² полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов с использованием программы SHELXL [33] комплекса программ OLEX2 [34]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены по модели “наездника” с U_{изо} = nU_{экви} неводородного атома, связанного с данным водород-

Таблица 1. Кристаллографические данные и основные характеристики эксперимента для структур I–III

Параметр	I	II	III
Эмпирическая формула	$C_{92}H_{84}Cu_2Ge_4N_{12}O_{40}$	$C_{68}H_{72}Cu_2Ge_4N_8O_{42}$	$C_{116}H_{100}Cl_4Cu_4Ge_4N_{16}O_{40}$
<i>M</i>	2415.15	2090.77	3044.43
<i>T</i> , К		294	
Сингония, пр. гр.		Триклинная, $P\bar{1}$	
<i>a</i> , Å	13.9136(12)	11.4654(5)	14.5962(10)
<i>b</i> , Å	13.9818(13)	12.0318(5)	14.6740(9)
<i>c</i> , Å	15.1313(16)	16.5011(6)	15.3992(10)
α , град	113.398(10)	107.797(3)	73.821(6)
β , град	106.248(8)	94.373(3)	76.019(6)
γ , град	94.594(7)	96.281(3)	82.003(6)
<i>V</i> , Å ³	2531.8(5)	2139.86(16)	3064.7(4)
<i>Z</i>		1	
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	1.584	1.622	1.650
μ , мм ⁻¹	1.680	1.973	1.826
<i>F</i> (000)	1226.0	1058.0	1540.0
Общее число отражений/независимых [<i>R</i> (int)]	21154/9958 [0.188]	18982/9808 [0.061]	26282/12002 [0.127]
Число отражений с $I \geq 2\sigma(I)$	3217	6514	4973
Число уточняемых параметров	670	568	831
<i>GOOF</i> по <i>F</i> ²	0.951	0.993	0.986
<i>R</i> [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.108,$ $wR_2 = 0.182$	$R_1 = 0.059,$ $wR_2 = 0.117$	$R_1 = 0.099,$ $wR_2 = 0.209$
<i>R</i> (все данные)	$R_1 = 0.276,$ $wR_2 = 0.244$	$R_1 = 0.091,$ $wR_2 = 0.134$	$R_1 = 0.217,$ $wR_2 = 0.269$

ным атомом ($n = 1.5$ для гидроксильных групп и молекул воды и $n = 1.2$ для остальных атомов водорода). При уточнении структур I и II для удаления сильноразупорядоченного растворителя (предположительно, молекул H_2O) из полости объемом 214 \AA^3 , содержащей 75 электронов, в структуре I и полости объемом 308 \AA^3 с 64 электронами в структуре II была использована процедура SQUEEZE, имплементированная в программу PLATON [35]. Параметры элементарной ячейки и основные характеристики эксперимента для комплексов I–III приведены в табл. 1, некоторые длины связей и валентные углы – в табл. 2, геометрические характеристики водородных связей – в табл. 3. Полные кристаллографические данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1999453 (I), 1999455 (II), 1999454 (III), <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным РСА, соединения I–III представляют собой комплексные соединения катион-анионного типа, в которых в качестве аниона выступает $[(OH)_2Ge_2(\mu\text{-HXylar})_4Ge_2(\mu\text{-OH})_2]^{4-}$, а катионами служат три различных по составу комплекса двухвалентной меди: $[Cu(Phen)_3]^{2+}$ (I), $[Cu(H_2O)(Phen)_2]^{2+}$ (II), $[CuCl(Phen)_2]^+$ (III). В кристаллическом состоянии соединения I–III существуют в форме гидратов с восемью молекулами воды.

В структурах I–III комплексный анион $[(OH)_2Ge_2(\mu\text{-HXylar})_4Ge_2(\mu\text{-OH})_2]^{4-}$ (рис. 1a) – симметричный четырехъядерный металлокомплекс, находящийся в частном положении относительно центра инверсии. В комплексном анионе можно выделить два типа координации атомов Ge: пяти- и шестикоординированные. Каждый атом Ge связан с депротонированными карбок-

Таблица 2. Некоторые длины связей (Å) и валентные углы (град) в соединениях I–III

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
I			
Ge2–O14	1.932(7)	Ge1–O1	1.752(9)
Ge2–O13	1.835(8)	Cu1–N3	2.225(11)
Ge2–O6	1.805(8)	Cu1–N2	2.051(10)
Ge2–O8	1.927(9)	Cu1–N6	2.088(11)
Ge2–O16	1.915(8)	Cu1–N4	2.050(10)
Ge1–O11	1.776(9)	Cu1–N5	2.271(14)
Ge1–O9	1.852(9)	Cu1–N1	2.102(10)
II			
Ge2–O16	1.918(2)	Ge1–O11	1.779(3)
Ge2–O13	1.824(3)	Cu1–O17	2.096(4)
Ge2–O14	1.904(3)	Cu1–N1	2.062(5)
Ge1–O2	1.888(3)	Cu1–N4	1.968(6)
Ge1–O9	1.929(3)	Cu1–N3	2.061(5)
Ge1–O1	1.757(3)	Cu1–N2	1.978(5)
Ge1–O4	1.773(3)		
III			
Ge2–O16	1.892(6)	Cu1–N3	2.002(9)
Ge2–O13	1.828(6)	Cu1–N4	2.178(9)
Ge2–O14	1.909(6)	Cu1–N1	2.019(11)
Cu2–Cl2	2.250(4)	Cu1–N2	2.077(10)
Cu2–N8	2.100(9)	Ge1–O4	1.736(9)
Cu2–N6	2.180(8)	Ge1–O9	1.898(5)
Cu2–N5	2.008(10)	Ge1–O11	1.781(9)
Cu2–N7	1.992(10)	Ge1–O1	1.742(9)
Cu1–Cl1	2.242(3)	Ge1–O2	1.893(5)
Угол	ω, град	Угол	ω, град
I			
O13Ge2O14	85.6(3)	N2Cu1N6	92.0(4)
O13Ge2O8	86.8(4)	N2Cu1N5	93.4(4)
O13Ge2O16	94.5(3)	N2Cu1N1	78.8(4)
O6Ge2O14	92.4(3)	N6Cu1N3	95.8(5)
O6Ge2O8	87.0(4)	N6Cu1N5	75.3(5)
O6Ge2O16	92.0(4)	N4Cu1N3	78.0(4)
O8Ge2O14	96.9(4)	N4Cu1N6	98.4(4)
O16Ge2O14	91.3(3)	N4Cu1N5	99.0(4)
O11Ge1O9	88.4(4)	N4Cu1N1	92.7(4)
O1Ge1O9	97.0(4)	N1Cu1N3	95.1(4)
N2Cu1N3	90.9(4)	N1Cu1N5	94.3(4)
II			
O13Ge2O16	94.63(12)	O11Ge1O9	86.90(13)
O13Ge2O14	86.32(12)	N1Cu1O17	128.84(16)
O14Ge2O16	93.67(13)	N4Cu1O17	90.58(18)
O1Ge1O2	95.91(13)	N4Cu1N1	97.8(2)

Таблица 2. Окончание

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
O1Ge1O9	92.12(14)	N4Cu1N3	81.0(2)
O1Ge1O4	114.89(14)	N3Cu1O17	106.36(16)
O1Ge1O11	116.60(13)	N3Cu1N1	124.79(17)
O4Ge1O2	88.31(12)	N2Cu1O17	90.10(17)
O4Ge1O9	88.19(12)	N2Cu1N1	81.9(2)
O4Ge1O11	128.40(13)	N2Cu1N3	98.6(2)
III			
O13Ge2O16	90.8(2)	N4Cu1Cl1	112.6(2)
O13Ge2O14	86.6(3)	N1Cu1Cl1	93.8(3)
N8Cu2Cl2	137.5(2)	N1Cu1N4	97.9(4)
N8Cu2N6	97.0(3)	N1Cu1N2	80.7(5)
N6Cu2Cl2	125.3(3)	N2Cu1Cl1	142.7(3)
N5Cu2Cl2	94.7(3)	N2Cu1N4	104.7(4)
N5Cu2N8	96.9(4)	O4Ge1O9	88.8(4)
N5Cu2N6	79.5(4)	O4Ge1O1	113.1(5)
N7Cu2Cl2	93.8(3)	O4Ge1O2	86.3(4)
N7Cu2N8	82.0(4)	O11Ge1O9	87.5(4)
N7Cu2N6	89.1(3)	O11Ge1O2	85.9(4)
N3Cu1Cl1	94.9(2)	O1Ge1O9	96.8(5)
N3Cu1N4	78.9(4)	O1Ge1O11	115.2(5)
N3Cu1N2	92.2(4)	O1Ge1O2	97.3(5)

сильной и гидроксильной группами двух молекул ксиларовой кислоты. При этом пятикоординированный атом Ge дополнительно связан с одним терминальным гидроксильным лигандом, а шестикоординированный атом Ge – с двумя мостиковыми гидроксильными группами.

Координационный полиэдр атома Ge1 в структурах I–III – искаженная тригональная бипирамида. Основание бипирамиды в экваториальной плоскости образуют два атома кислорода (O4 и O11) карбоксилатных групп лигандов Xylar⁵⁻ и атом кислорода (O1) гидроксильного лиганда, а в аксиальном положении полиэдра расположены два атома кислорода (O2 и O9) двух депротонированных карбоксильных групп лигандов Xylar⁵⁻. Длины связей Ge–O в экваториальном направлении (1.736(9)–1.831(2) Å) несколько укорочены по сравнению с аксиальным (1.852(2)–1.929(4) Å) направлением (табл. 2). Значения валентных углов OGeO в экваториальном направлении изменяются в пределах 113.0(5)°–132.3(5)°, а в аксиальном направлении – 85.9(4)°–97.3(5)° (табл. 2).

Координационный полиэдр шестикоординированного атома Ge2 в структурах I–III – искаженный октаэдр, в котором в экваториальном положении находятся атомы кислорода двух депротонированных гидроксильных групп двух лигандов

Xylar⁵⁻, депротонированной карбоксильной группы одного из лигандов и один из мостиковых гидроксильных лигандов. В аксиальном положении находятся атом кислорода депротонированной карбоксильной группы второго лиганда и второй мостиковый гидроксолиганд. Длины связей в координационном полиэдре Ge–O изменяются в интервале 1.805(8)–1.932(7) Å, а валентные углы OGeO варьируют в пределах 85.6(3)°–96.9(4)° (табл. 2). Такое строение комплексного аниона [(OH)₂Ge₂(μ-NXylar)₄Ge₂(μ-OH)₂]⁴⁻ полностью согласуется с изученным ранее [28].

Катионы атомов Cu²⁺ в структурах I–III имеют различное строение. Так, координационный полиэдр катиона [Cu(Phen)₃]²⁺ в структуре I – искаженный октаэдр (рис. 16). Длины связей Cu–N изменяются в пределах 2.050(10)–2.271(14) Å, а валентные углы NCuN – в диапазоне 75.3(5)°–99.0(4)° (табл. 2). Координационные полиэдры катионов [Cu(H₂O)(Phen)₂]²⁺ и [Cu(phen)₂Cl]⁺ в структурах II и III соответственно представляют собой искаженные бипирамиды (рис. 2в, 2г). В экваториальной плоскости полиэдра II находятся атомы N1, N3, O17, а в III – атомы N2, N3, Cl1 и N6, N8, Cl2; в аксиальном направлении полиэдра II – атомы N2, N4, а в III – атомы N1, N3 и N5, N7. Значения длин связей Cu–N изменяются в преде-

Таблица 3. Геометрические характеристики водородных связей в соединениях I–III (операции симметрии (i) $-x + 1, -y, -z + 1$; (ii) $-x, -y - 1, -z + 1$; (iii) $x, y + 1, z$; (iv) $-x, -y, -z + 1$; (v) $-x + 2, -y, -z + 2$; (vi) $-x, -y, -z + 1$)

DH...A	H...A, Å	D...A, Å	DH...A, град
I			
O16H16A...O17 ⁱ	1.89	2.697(13)	167
O5H5...O3	2.11	2.821(16)	146
O1H1...O20 ⁱⁱ	2.10	2.783(16)	141
O17H17A...O2 ⁱ	1.99	2.844(13)	164
O17H17B...O13 ⁱⁱⁱ	2.19	2.863(13)	126
O18H18A...O1 ⁱⁱⁱ	2.06	2.851(14)	152
O18H18B...O19	1.93	2.788(15)	173
O19H19B...O20 ^{iv}	2.07	2.846(19)	147
O20H20A...O18	2.01	2.837(17)	163
O20H20B...O15	1.99	2.744(15)	147
II			
O16H16A...O21 ^{vi}	2.00	2.845(5)	169
O1H1...O20	1.92	2.739(6)	159
O12H12A...O10	2.15	2.783(5)	134
O19H19A...O3	2.05	2.882(4)	163
O19H19B...O12 ⁱⁱⁱ	2.19	2.932(5)	150
O17H17A...O1 ⁱⁱ	1.97	2.829(5)	174
O17H17B...O18	1.82	2.636(6)	158
O21H21A...O9	2.09	2.907(5)	159
O21H21B...O6	1.95	2.781(4)	163
O18H18B...O7	1.89	2.709(5)	162
III			
O16H16...O17	1.89	2.674(10)	155
O17H17A...O18	2.13	2.862(12)	146
O17H17B...O10	1.99	2.806(12)	160
O12H12A...O10	2.19	2.871(13)	141
O18H18A...O6	2.17	2.843(10)	136
O19H19A...O20 ^v	1.99	2.78(2)	158
O19H19B...O18	2.00	2.815(16)	162

лах 1.968(6)–2.178(9) Å, Cu–Cl 2.242(3) и 2.250(4) Å, а Cu–O – 2.096(4) Å (табл. 2). Валентные углы в экваториальном и аксиальном направлениях изменяются в интервалах 97.0(4)°–142.7(3)° и 78.9(4)°–98.6(2)° соответственно. Строение катионов в структурах I–III согласуется с данными для аналогичных катионов, опубликованными в Кембриджском банке структурных данных [36].

В кристаллической структуре соединений I, II катионы и анионы образуют чередующиеся слои, состоящие из катионов либо анионов. Слои в структурах I, II расположены параллельно кристаллографическим плоскостям (110) и (011) для I и II соответственно (рис. 2а, 2б). В кристалличе-

ской структуре соединения III катионы образуют “пористые” слои, параллельные кристаллографической плоскости (110), в пустотах которых расположены цепочки из анионов (рис. 2в). Молекулы H₂O образуют межмолекулярные водородные связи с анионами (структуры I и III), а также с катионами и анионами (структура II) (табл. 3). Между π-системами р_hep в слоях катионов можно выделить слабые стекнинг-взаимодействия: C16(π)...C21(π)' и C21(π)...C16(π)' (–x, –y, –z) 3.38 Å в структуре I; C27(π)...C28(π)', C30(π)...C25(π)', C28(π)...C27(π)' и C25(π)...C30(π)' (1 – x, 1 – y, 1 – z) 3.39 Å в структуре II; C45(π)...C14(π)' (1 – x, –y,

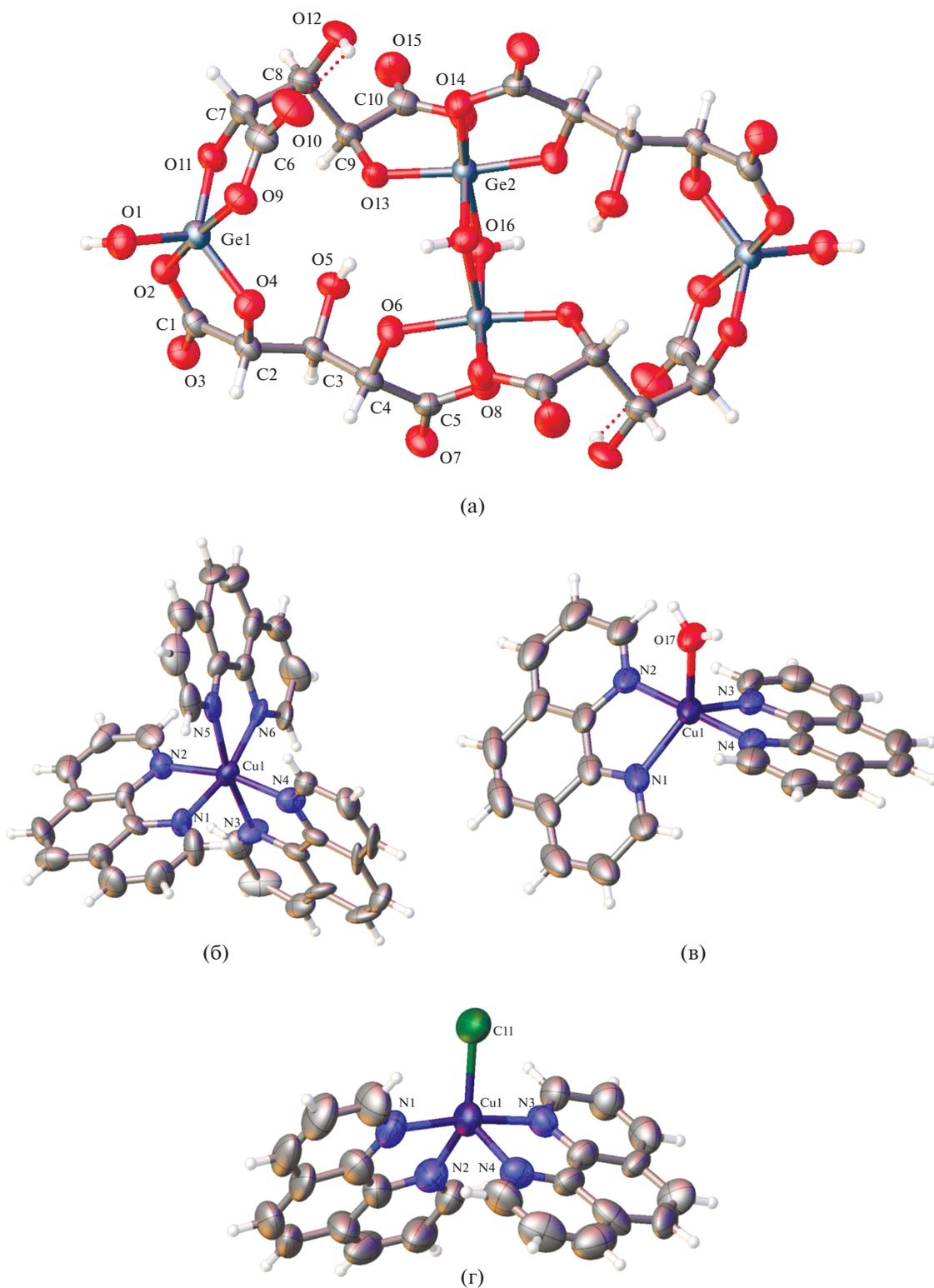


Рис. 1. Молекулярное строение аниона $[(\text{OH})_2\text{Ge}_2(\mu\text{-NHxylar})_4\text{Ge}_2(\mu\text{-OH})_2]^{4-}$ (а) и катионов $\text{Cu}(\text{Phen})_3^{2+}$ (б), $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})(\text{Phen})_2^{2+}$ (в), $\text{CuCl}(\text{Phen})_2^+$ (г) в структурах I–III.

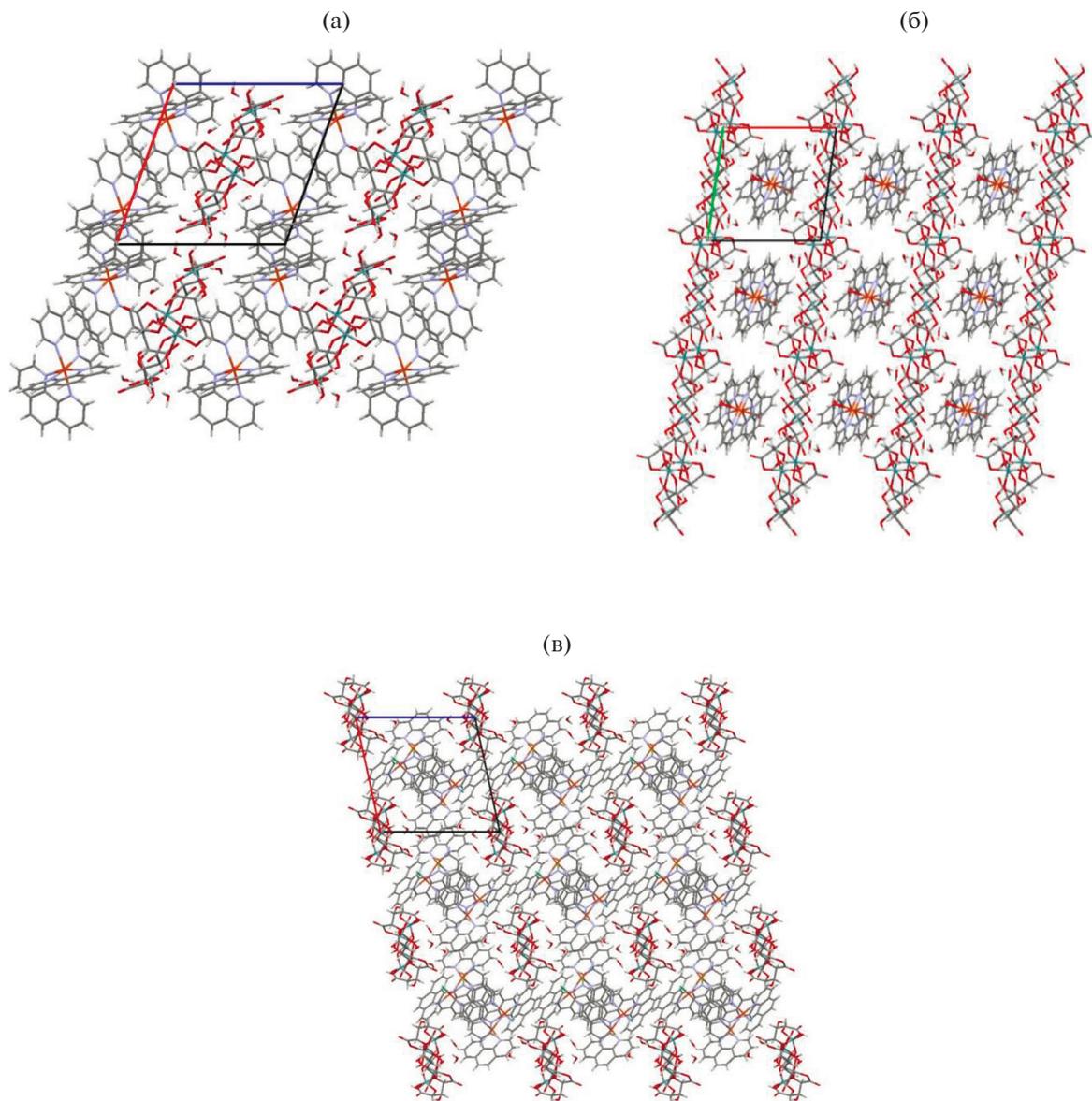


Рис. 2. Кристаллическая структура соединений I–III (а–в).

$2 - z$) 3.36 Å и C44(π)...C15(π)' ($1 - x, -y, 2 - z$) 3.25 Å в структуре III.

Анализ ИК-спектров комплексов I–III показал, что они имеют подобный набор полос поглощения. По сравнению со спектром исходной ксиларовой кислоты в спектрах I–III отсутствует полоса валентных колебаний свободной карбоксильной группы $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1732 см^{-1} и сохраняется полоса $\delta(\text{C}-\text{OH}) \sim 1144 \text{ см}^{-1}$. При этом появляются полосы асимметричных $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) \sim 1689 \text{ см}^{-1}$ и симметричных $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) \sim 1453 \text{ см}^{-1}$ валентных колебаний карбоксилатных групп и $\nu(\text{C}-\text{O}) \sim 1071 \text{ см}^{-1}$ алколятного типа [29]. Наряду с этим обнаружены полосы поглощения $\nu(\text{Ge}-\text{O}) \sim 726 \text{ см}^{-1}$,

$\nu_{\text{as}}(\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}) \sim 849 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующие о связывании германия с ксиларовой кислотой с образованием мостиковой группировки $\text{Ge}-\text{O}-\text{Ge}$ [30]. На реализацию в комплексах гидролизованной формы германия указывает полоса $\delta(\text{Ge}-\text{OH})$ при $\sim 824 \text{ см}^{-1}$. На присутствие в комплексах I–III молекул кристаллизационной воды и 1,10-фенантролина указывает следующий набор полос: $\nu(\text{OH}) \sim 3420 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{H}_{\text{аром}}) 3068 \text{ см}^{-1}$ (I), 3054 см^{-1} (II), 3060 см^{-1} (III); $\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{аром}}) 1597, 1544 \text{ см}^{-1}$ (I), 1580 см^{-1} (II), $1587, 1517 \text{ см}^{-1}$ (III) соответственно [31]. В отличие от комплексов I и III, в спектре II обнаружена полоса $\delta(\text{H}_2\text{O})$ при 1625 см^{-1} , свидетельствующая о присутствии мо-

лекул координированной воды, что согласуется с результатами РСА.

Характер термического разложения комплексов I–III носит практически одинаковый характер, что было установлено в результате термогравиметрического исследования. При нагревании комплексов в интервале температур 90–200°C (150°C↓) (I), 80–240 (180°C↓) (II), 100–200 (150°C↓) (III) наблюдается эндотермический эффект, который сопровождается убылью массы, соответствующей удалению восьми молекул воды в случае I ($\Delta m = 6\%$) и III ($\Delta m = 5\%$) и девяти молекул воды (восемь кристаллизационных и одна координационная) в случае II. При дальнейшем нагревании наблюдается их разрушение и окислительная термодеструкция. Эти процессы сопровождаются серией экзоэффектов: I – 200–420°C (330°C↑), 430–600°C (510°C↑), 600–900°C (740°C↑); II – 210–400°C (340°C↑), 400–580°C (450°C↑), 580–840°C (630°C↑); III – 230–410°C (320°C↑), 410–560°C (470°C↑), 570–850°C (770°C↑). Конечный продукт термораспада при 1000°C представляет собой смесь CuO + GeO₂, что коррелирует с расчетом убыли массы по кривой ТГ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Формирование циклического тетраядерного ксиларатогерманатного аниона одинакового состава и строения в трех рассмотренных комплексах, а также в изученных ранее пяти аналогичных комплексах с другими *d*-металлами (Fe²⁺, Ni²⁺ [27, 28]) свидетельствует о закономерности его образования. Без участия 1,10-фенантролина и 2,2'-бипиридина нами также были синтезированы супрамолекулярные ансамбли, в частности [Cu(H₂O)₆][Ge(μ₃-Xylar)₂{Cu(H₂O)₂}₂] · 2H₂O [18]. В отличие от рассмотренных выше, в нем сформировался одинаковый трехъядерный разнометальный анион, в котором центральный атом германия связан с двумя атомами меди двумя мостиковыми депротонированными пентадентатными тетра(хелатно)-μ₃-мостиковыми анионами Xylar⁵⁻, тетрадентатными *трис*(хелатными) относительно атома германия, бидентатными моно(хелатными) относительно атома меди. Сделан вывод, что хелатирующие гетероциклические лиганды *бипу* и *Phen* связываются с ионами 3*d*-металлов, образуя устойчивые комплексные катионы. За счет этого конкурирующая способность второго металла по отношению к связыванию германия с ксиларатным лигандом уменьшается, в результате формируется тетраядерный циклический гомогерманатный анион. В данном случае направленное структурообразование аниона происходит независимо от состава комплексного катиона и числа

бидентатно связанных с медью молекул *Phen* (две или три).

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Файлы cif и checkcif соединений I–III.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hong-Lin Zhu, Jin-Li Qi, Jian-Li Lin et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2013. V. 404. P. 49. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.04.010>
2. *Mir M.H., Vittal J.J.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2013. V. 403. P. 97. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2013.01.002>
3. *Blake A.J., Lippolis V., Pivetta T. et al.* // *Acta Crystallogr.* 2007. V. C63. P. m364. <https://doi.org/10.1107/S0108270107026753>
4. *Chiozzone R., Gonza'lez R., Kremer C. et al.* // *Inorg. Chem.* 2001. V. 40. P. 4242. <https://doi.org/10.1021/ic010174x>
5. *Zhou Y., Yuan D., Jiang F. et al.* // *J. Mol. Struct.* 2006. V. 796. № 1–3. P. 203. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.03.038>
6. *Llewellyn D.B., Adamson D., Arndtsen B.A.* // *Org. Lett.* V. 2. P. 4165. <https://doi.org/10.1021/ol000303y>
7. *Bouayad A., Trombe J.-C., Gleizes A.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1995. V. 230. P. 1. [https://doi.org/10.1016/0020-1693\(94\)04187-Z](https://doi.org/10.1016/0020-1693(94)04187-Z)
8. *Castro I., Faus J., Julve M. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1991. V. 179. P. 59. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)85373-6](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)85373-6)
9. *Huang W., Ogawa T.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2009. V. 362. P. 3877. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2009.04.016>
10. *Liu C., Abboud K.A.* // *Acta Crystallogr.* 2015. V. E71. P. 1379. <https://doi.org/10.1107/S2056989015019908>
11. *Kim J.A., Park H., Kim J.C.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2008. V. 361. P. 2087. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.10.028>
12. *Xiao-Ming Li, Cai-Feng Wang, Yong Ji* // *Inorg. Chem.* 2009. V. 48. P. 9166. <https://doi.org/10.1021/ic900757s>
13. *Visinescu D., Sutter J.-P., Ruiz-Perrez C.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2006. V. 359. P. 433. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.07.041>
14. *Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Песарогло А.Г. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2011. Т. 56. № 8. С. 1313. [*Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Pesaroglo A.G. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 56. № 8. P. 1243. <https://doi.org/10.1134/S0036023611080171>]
15. *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>
16. *Песарогло А.Г., Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х. и др.* // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 9. С. 1449. [*Pesaroglo A.G., Martsinko E.E., Minacheva L.Kh. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 9. P. 1366. <https://doi.org/10.1134/S0036023610090068>]
17. *Сергиенко В.С., Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И. и др.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 2. С. 225. [*Sergienko V.S., Martsinko E.E., Seifullina I.I. et al.* // Crystallog. Rep. 2016. V. 61. № 2. P. 203.] <https://doi.org/10.1134/S1063774516020206>
18. *Марцинко Е.Э., Песарогло А.Г., Миначева Л.Х. и др.* // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 2. С. 228. [*Martsinko E.E., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 2. P. 190.] <https://doi.org/10.1134/S0036023611020197>
19. *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>
20. *Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Чебаненко Е.А. и др.* // Журн. структур. химии. 2017. Т. 58. № 3. С. 577. [*Chebanenko E.A., Martsinko E.E., Seifullina I.I. et al.* // J. Struct. Chem. 2017. V. 58. № 3. P. 532.] <https://doi.org/10.1134/S0022476617030143> <https://doi.org/10.15372/JSC20170314JSC20180631>
21. *Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E. et al.* // Chem. J. Moldova. General, Industrial and Ecological Chemistry. 2017. V. 12. P. 52. <https://doi.org/10.19261/cjm.2016.369>
22. *Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Чебаненко Е.А. и др.* // Коорд. химия. 2017. Т. 43. № 8. С. 476. [*Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2017. V. 43. № 8. P. 505.] <https://doi.org/10.1134/S1070328417080061>
23. *Seifullina I., Martsinko E., Chebanenko E. et al.* // Polyhedron. 2019. V. 169. P. 261. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.04.061>
24. *Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Чебаненко Е.А. и др.* // Коорд. химия. 2019. Т. 45. № 7. С. 411. [*Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2019. V. 45. № 7. P. 496.] <https://doi.org/10.1134/S107032841906006X>
25. *Martsinko E., Seifullina I., Chebanenko E. et al.* // Cjm. Asm. Md. 2018. V. 13. № 2. P. 56. <https://doi.org/10.19261/cjm.2018.513>
26. *Марцинко Е.Э., Чебаненко Е.А., Пирожок О.В. и др.* // Вопросы химии и хим. технологи. 2018. № 6. С. 1472. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2018-121-6-56-62>
27. *Чебаненко Е.А., Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э. и др.* // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 951. [*Chebanenko E.A., Seifullina I.I., Martsinko E.E. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. P. 1132.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619090043>
28. *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>]
29. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. М.: Изд-во МГУ, 2012.
30. *Гар Т.К., Минаева Н.А., Миронов В.Ф. и др.* Инфракрасные спектры поглощения соединений германия. М.: Наука, 1977.
31. *Иванов С.М., Зубарев А.А.* // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 4. С. 47.
32. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2008. V. 64. P. 112. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
33. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
34. *Dolomanov O.V et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
35. *Spek A.L.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 9. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024929>
36. *Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P. et al.* // Acta Crystallogr. 2016. V. B72. P. 171. <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>