

УДК 541.49+546.814

**Е. Э. Марцинко**Одесский 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.

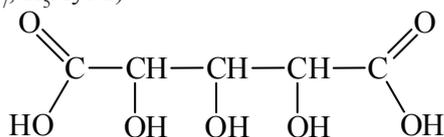
Так, синтезированы и структурно охарактеризованы комплексы  $[M(H_2O)_6][Ge(\mu_3\text{-}Xylar)_2\{M(H_2O)_2\}_2] \cdot nH_2O$  (M = Co, n=4; Ni, n=2; Cu, n=4; Zn, n=2),  $[Mn(H_2O)_6][Ge(\mu_3\text{-}Xylar)_2\{Mn(H_2O)_2\}_2] \cdot 4H_2O \cdot CH_3CN$ . В трехъядерном комплексном анионе этих соединений центральный атом Ge связан с двумя атомами d-металла двумя мостиковыми полностью депротонированными пентадентатными *тетра*(хелатно)- $\mu_3$ -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)- $\mu_2$ -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  $\text{GeO}_2$  «ос.ч.», соли металлов марки «х.ч.»  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ , ксиларовая кислота ( $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_7$ ,  $\text{H}_5\text{Xylar}$ ):



Поскольку  $\text{GeO}_2$  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)  $\text{GeO}_2$  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  $\text{MgCO}_3$  (**Ia**, **Iб**),  $\text{CaCO}_3$  (**IIa**, **IIб**),  $\text{BaCO}_3$  (**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
<b>Ia,б</b>	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_{22}\text{GeMg}_2$	11.58	7.29	18.84	4.20	11.77	7.78	19.46	3.89
<b>IIa,б</b>	$\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{O}_{22}\text{GeCa}_2$	10.79	11.13	17.92	3.86	11.19	12.33	18.50	3.70
<b>IIIa,б</b>	$\text{C}_{10}\text{H}_{32}\text{O}_{26}\text{GeBa}_2$	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  $\text{CuK}_\alpha$ -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  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  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  $\text{Mg}$  ( $\text{Ca}$ ,  $\text{Ba}$ ) :  $\text{Ge}$  : 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						
	- $\text{nH}_2\text{O}$			Термодеструкция		Остаток	
	$t_{\text{max}}$ (ДТА), °C	$\Delta m$ ТГ, %	$\Delta m$ Р*, %	$t_{\text{max}}$ (ДТА), °C	$\Delta m$ ТГ, %	m ТГ, %	m Р, %
<b>I</b>	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 $\text{GeO}_2 + 2\text{MgO}$
<b>II</b>	70-260 (110↓)	22.25, n=8	22.20	260-350 (340↑) 350-780 (510↑)	44.30	33.50	33.40 $\text{GeO}_2 + 2\text{CaO}$
<b>III</b>	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  $\text{BaCO}_3$  до высоких температур, в то время карбонаты  $\text{Mg}$  и  $\text{Ca}$  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  $3600\text{ см}^{-1}$  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 $\nu$ , $\text{см}^{-1}$	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 ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ). 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  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) и 8 (для  $\text{Ba}^{2+}$ ) 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),  $\text{Ca}$  (II)),  $[\text{Ge}(\mu\text{-HXylar})_2\{\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (III).

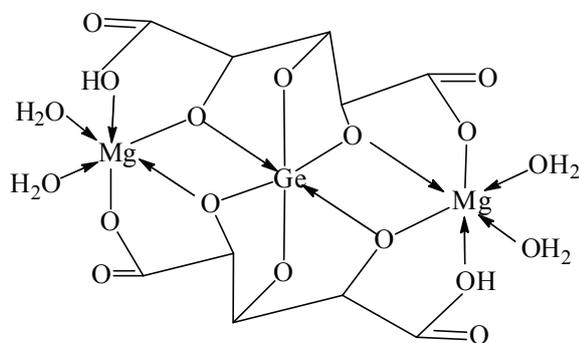
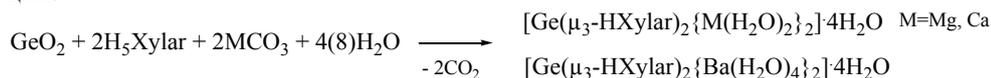


Рис. 1. Схема строения комплекса I

Таким образом, установлено, что с s-элементами ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) 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(диаквакупрато- $\mu_3$ -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( $\mu$ -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 різнометалльні комплекси германію(IV) і s-металів (Mg, Ca, Ba) з ксиларовою кислотою ( $\text{H}_3\text{Xylar}$ ). 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.

**E. E. 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 ( $\text{H}_3\text{Xylar}$ )  $[\text{Ge}(\mu\text{-HXylar})_2\{\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (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  $\text{GeO}_2$  (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  $\text{MgCO}_3$  (I),  $\text{CaCO}_3$  (II) or  $\text{BaCO}_3$  (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- $\mu_3$ -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( $\mu$ -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 (M = Co, n = 0; M = 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.