

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
ПОЛИГИДРАТА 1-
ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНАТОГИДРОКСОГЕРМАНАТА(IV) БАРИЯ
 $\text{Ba}_3[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$

© 2013 г. В. С. Сергиенко, И. И. Сейфуллина*, Е. Э. Марцинко*, А. Б. Илюхин

Институт общей и неорганической химии, Москва

E-mail: sergienko@igic.ras.ru

* Одесский национальный университет, Украина

Поступила в редакцию 27.09.2011 г.

Проведен синтез и рентгеноструктурный анализ бариевой соли 1-оксиэтилидендифосфonatoгидроксигерманиевой кислоты $\text{Ba}_3[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (I) (H_4Oedph – 1-оксиэтилидендифосфоновая кислота). Комплекс охарактеризован методами элементного анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии. Структурные единицы кристалла I – шестиядерные циклические комплексные анионы $[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6^{6-}$, катионы Ba^{2+} и кристаллизационные молекулы воды.

DOI: 10.7868/S0023476113010141

Ранее были получены и структурно охарактеризованы координационные соединения германия(IV) различного типа с наиболее изученным представителем, нашедшим применение в различных областях науки, техники, сельского хозяйства и медицины, фосфоновых комплексонов – 1-оксиэтилидендифосфоновой кислотой $\text{H}_2\text{O}_3\text{PC}(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{PO}_3\text{H}_2$ (H_4Oedph): $(\text{C}_6\text{H}_6\text{NO}_2)_6[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (II) [1], $\text{Mg}_2[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_6(\mu\text{-Oedph})_4(\mu\text{-HOedph})_2] \cdot 40\text{H}_2\text{O}$ (III) [1] и $\text{Zn}_4[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_4(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-Oedph})_6] \cdot 38\text{H}_2\text{O}$ (IV) [2]. По методике получения комплекса III [1] синтезированы 1-оксиэтилидендифосфonatoгидроксигерманаты кальция и бария [3]. Совокупностью данных элементного анализа, термогравиметрии, ИК-спектроскопии и их сравнения с таковыми для комплекса III установлено, что с кальцием и барием при pH 3–4 также образуются кислые соли $M_2\text{H}_2[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $M = \text{Ca}$, $n = 26$; Ba , $n = 18$.

Цель настоящего исследования – подобрать условия (варьированием концентрации и pH раствора), синтезировать средний 1-оксиэтилидендифосфonatoгидроксигерманат(IV) бария с полностью депротонированной координированной формой Oedph^{4-} и установить его структуру.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. 300 мл водного раствора, содержащего 4.48 г (0.02 моль) 1-оксиэтилидендифосфоновой кислоты $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_7\text{P}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ “ч.” и 2.08 г (0.02 моль) GeO_2 “ос.ч.”, упаривали до 50 мл, охлаждали до

комнатной температуры, а затем при постоянном помешивании добавляли карбонат бария до pH = 5 (~0.01 моль). Раствор фильтровали. Осадок комплекса I, содержащий пригодные для PCA монокристаллы, выпадал из фильтрата при добавлении 30 мл ацетонитрила. Его отделяли на фильтре Шотта, промывали смесью воды с ацетонитрилом 1 : 1 и сушили до постоянной массы при 20°C.

Элементный анализ. Содержание германия, фосфора и бария 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. Гидратный состав устанавливали с привлечением расчетов по термогравиметрической кривой.

	Ba	C	H	Ge	P	H ₂ O
Найдено, %	15.68	5.45	3.00	16.20	14.00	17.50
Для $\text{C}_{12}\text{H}_{80}\text{Ba}_3\text{Ge}_6\text{O}_{73}\text{P}_{12}$						
вычислено, %	15.74	5.52	3.06	16.69	14.25	17.24

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

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

Рентгеноструктурный анализ. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента

и уточнения структуры приведены в табл. 1. Структура **I** определена комбинацией прямого метода и фурье-синтезов. Атомы бария разупорядочены по шести позициям с заселенностями 0.42, 0.35, 0.35, 0.15, 0.12, 0.11. Часть молекул воды (семь из шестнадцати) также разупорядочена. Величины заселенностей разупорядоченных позиций получены при изотропном уточнении структуры с фиксированными тепловыми параметрами разупорядоченных атомов ($U_{\text{изо}} = 0.04 \text{ \AA}^2$ для бария и 0.12 \AA^2 для кислорода) и в последующих расчетах не уточнялись. Суммарная заселенность позиций атомов бария принята равной 1.5. Атомы водорода метильных групп в позициях, рассчитанных из геометрических соображений, уточнены в модели «наездника» с тепловыми параметрами, большими на 50% эквивалентных тепловых параметров связанных с ними атомов углерода. Структура уточнена в анизотропно-изотропном (атомы кислорода молекул воды) приближении.

Экспериментальные данные для структуры **I** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 846076).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение **I** – кристаллическое вещество белого цвета с мольным соотношением Ba:Ge:лиганд = 1:2:2. В результате PCA установлено, что структурные единицы кристалла **I** – centrosymmetric six-membered cyclic anions $[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6^{6-}$ (рисунок), катионы бария и молекулы воды. Атомы германия попарно объединены двумя мостиковыми лигандами – гидроксо- и оксиэтилидендифосфоновым. Каждый из трех кристаллографически неэквивалентных атомов Ge1–Ge3 координирован четырьмя атомами кислорода четырех фосфонатных групп двух лигандов Oedph^{4-} . Их октаэдрическая координация достраивается двумя гидроксолигандами в *цис*-позициях друг к другу. При координации каждого атома германия лигандом Oedph^{4-} формируются два шестичленных хелатных цикла $\text{GeO}_2\text{P}_2\text{C}$ (всего двенадцать). Кроме того, замыкаются шесть биметаллических восьмичленных металлоциклов $\text{Ge}_2\text{O}_4\text{P}_2$. В целом каждый лиганд Oedph^{4-} выполняет тетрадентатную трис(хелатно)- μ_2 -мостиковую функцию.

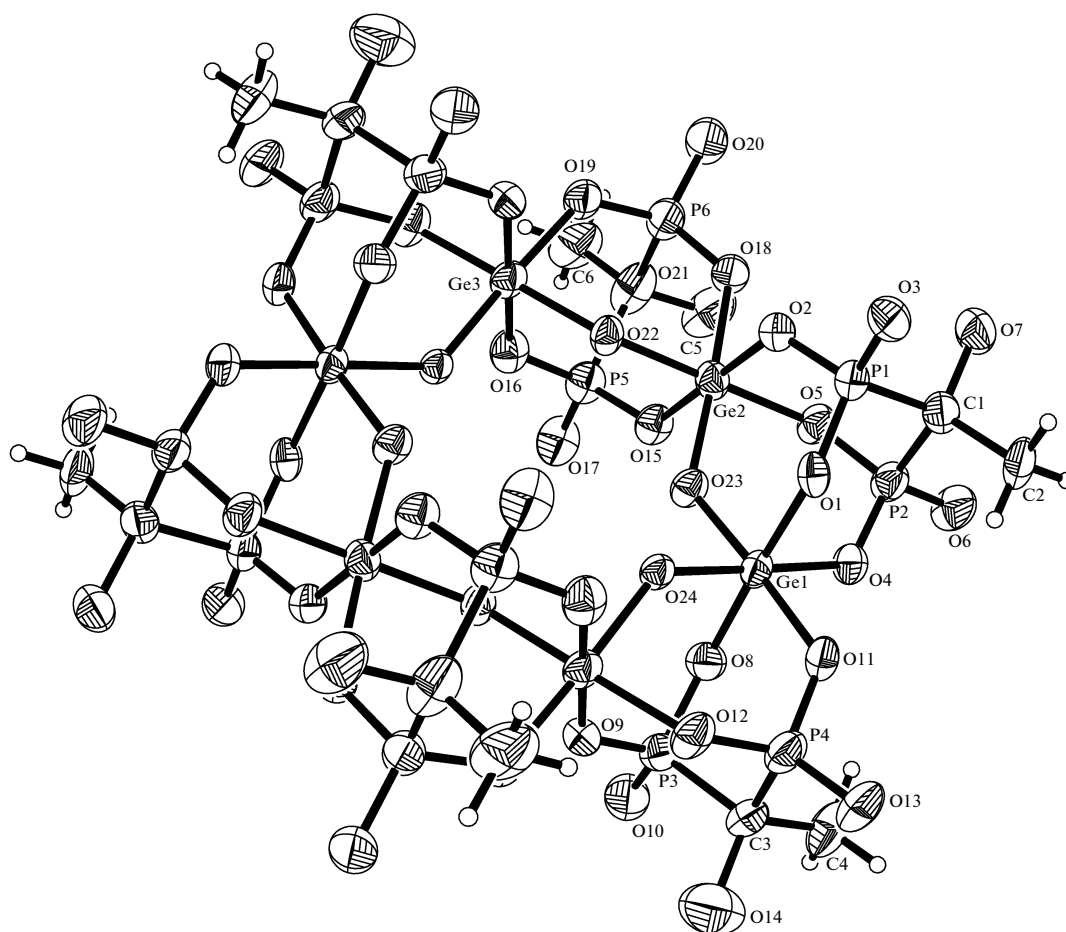
Строение и геометрические параметры шестичленного комплексного аниона в структуре **I** сходно с таковым в ранее определенных структурах **II–IV**, а также $6\{\text{HA}\}[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6 \cdot 2A \cdot 33\text{H}_2\text{O}$ (A – 8-гидроксихинолин) [7] и $6\{\text{H}(1,10\text{-Phen})\}[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6 \cdot 2(1,10\text{-Phen}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ [7]. В структурах **I–IV** имеют место различия в составе шестичленных Ge_6 -анионов. В

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры $\text{Ba}_3[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (**I**)

<i>M</i>	2605.91
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Моноклинная, $P2_1/n$, 2
<i>a, b, c, \AA</i>	11.949(2), 17.908(4), 19.775(4)
β , град	90.406(3)
<i>V, \AA</i> ³	4231.7(15)
<i>D_x</i> , г/см ³	2.045
Излучение, λ , \AA	$\text{MoK}\alpha$, 0.71073
μ , мм ⁻¹	3.814
<i>T</i> , К	173(2)
Размер образца, мм	0.34 × 0.21 × 0.18
Дифрактометр	Bruker Smart APEX2 [4]
Тип сканирования	φ и ω
Учет поглощения, <i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	Полуэмпирический, по эквивалентам, 0.7453, 0.6118 [5]
θ_{max} , град	25
Пределы <i>h, k, l</i>	$-14 < h < 14$, $-21 < k < 21$, $-23 < l < 23$
Число отражений: измеренных/независимых (<i>N₁</i>), R_{int}/c $I > 1.96\sigma(I)$ (<i>N₂</i>)	33536/7462 0.0919/4593
Метод уточнения	МНК по F^2
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.018P)^2 + 20P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Число параметров	470
Факторы недостоверности:	
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 по <i>N₂</i>	0.0888, 0.2519
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 по <i>N₁</i>	0.1445, 0.2797
<i>S</i>	1.483
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}$, э/ \AA^3	2.402/–0.892
Программы	SADABS [5], SHELX-97, SHELXL-97 [6]

структуре **III** в отличие от **I, IV** имеются два типа лигандов – анионов фосфорорганической кислоты: четыре полностью депротонированных Oedph^{4-} и два монопротонированных HOedph^{3-} ; в структуре **IV** – два типа мостиковых лигандов OH_n^{m-} ($n = 0, 1; m = 2, 1$): четыре гидроксо (OH^-) и два оксо (O^{2-}). Кроме того, в каждой из структур **II–IV** имеет место взаимная равновероятная неупорядоченность гидроксильной и метильной групп одного из лигандов Oedph^{4-} .

Интервал расстояний Ge–O(*Oedph*) в структуре **I** (1.845–1.889 \AA , средн. 1.873(9) \AA) (табл. 2) сходен с таковым в структурах **II, III** и **IV** (средн. 1.893(3), 1.883(5) и 1.883(6) \AA соответственно). Связи Ge–O(OH) в **I** (1.836–1.880 \AA , средн.



Строение комплексного аниона $[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6^{6-}$ (эллипсоиды тепловых колебаний неводородных атомов даны с 50%-ной вероятностью).

1.862(9) Å) также сопоставимы по длине с аналогичными связями в II–IV (средн. 1.893(3), 1.845(4), 1.891(5) Å соответственно). Концевые связи P–O_к в I (1.480–1.495 Å, средн. 1.490(10) Å) близки к таковым в II–IV (средн. 1.504(7), 1.493(6), 1.492(6) Å), а также в соединениях H_{4–n}Oedphⁿ⁻ (n = 0–4) с катионами щелочных металлов и аммония (средн. P–O_к 1.495 Å) [8]. Длина мостиковых (хелатных) связей P–O_м в структуре I (1.530–1.557 Å, средн. 1.547(10) Å) сопоставима по величине с аналогичными связями в моно-, ди-, три- и гексаядерных оксокомплексах Mo(VI), W(VI) с анионами Oedph⁴⁻ (P–O_м 1.534–1.568 Å) [9] и в структурах II–IV (1.527–1.559 Å). Интервал длин связей P–C в I составляет 1.802–1.840 Å (средн. 1.819(16) Å).

Атомы бария в структуре I координированы исключительно атомами кислорода молекул воды. Последние участвуют в разветвленной системе водородных связей (BC) (OH₂)O⋯O(H₂O) и O(Oedph)⋯O(H₂O). Существенная неупорядоченность всех катионов Ba²⁺ и части молекул воды,

во-первых, понижает точность определения кристаллической структуры (высокие значения факторов недоверности), во-вторых, делает невозможным корректное описание как способа координации (КЧ, координационный полиэдр) атомов бария, так и способа упаковки структурных единиц в кристалле I (и геометрических параметров BC).

При анализе термораспада комплекса установлено, что термическое разложение I начинается с эндотермического эффекта в интервале температур 70–170°C (максимум при 100°C), который сопровождается удалением 25 молекул воды в расчете на формульную единицу. Широкий температурный интервал этого процесса позволяет заключить, что комплекс содержит как кристаллизационную, так и координированную воду. О том, что I – кристаллогидрат, свидетельствует и полоса валентных колебаний $\nu(\text{H}_2\text{O})$ в его ИК-спектре при 3461 см⁻¹, а наличие координированной воды подтверждается четкой полосой $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1645 \text{ см}^{-1}$.

Таблица 2. Основные межатомные расстояния в структуре $\text{Ba}_3[\text{Ge}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-Oedph})]_6 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ (**I**)

Связь	$d, \text{Å}$	Связь	$d, \text{Å}$
Ge1–O23	1.845(8)	P2–O5	1.545(10)
Ge1–O24	1.866(8)	P2–C1	1.823(16)
Ge1–O4	1.870(9)	P3–O10	1.485(11)
Ge1–O8	1.887(9)	P3–O8	1.547(10)
Ge1–O11	1.888(9)	P3–O9	1.550(10)
Ge1–O1	1.894(9)	P3–C3	1.802(15)
Ge2–O23	1.836(9)	P4–O13	1.495(10)
Ge2–O18	1.869(9)	P4–O11	1.530(10)
Ge2–O22	1.869(9)	P4–O12	1.556(10)
Ge2–O5	1.871(9)	P4–C3	1.840(16)
Ge2–O2	1.872(9)	P5–O17	1.476(11)
Ge2–O15	1.889(9)	P5–O15	1.542(10)
Ge3–O22	1.859(8)	P5–O16	1.549(10)
Ge3–O12*	1.860(9)	P5–C5	1.816(18)
Ge3–O24*	1.868(8)	P6–O20	1.479(11)
Ge3–O9*	1.880(9)	P6–O19	1.543(10)
Ge3–O16	1.886(10)	P6–O18	1.547(10)
Ge3–O19	1.888(9)	P6–C5	1.82(2)
P1–O3	1.480(10)	O7–C1	1.465(17)
P1–O1	1.544(10)	O14–C3	1.452(19)
P1–O2	1.557(10)	O21–C5	1.458(19)
P1–C1	1.810(15)	C1–C2	1.530(19)
P2–O6	1.495(10)	C3–C4	1.49(2)
P2–O4	1.544(10)	C5–C6	1.53(2)

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

В ИК-спектре **I** обнаружены полосы валентных колебаний связи $\text{Ge}-\text{O}_{\text{фосф}}$ (591 см^{-1}) и де-

формационных колебаний $\text{Ge}-\text{O}-\text{H}$ (820 см^{-1}), т.е. германий входит в состав комплекса в гидролизованной форме. Гидроксигруппа в **I** выполняет мостиковую функцию, о чем свидетельствует наличие в его ИК-спектре полосы деформационных колебаний мостиковой OH -группы при 1010 см^{-1} .

Обнаружение полос $1194, 1090, 1055$ и 973 см^{-1} , соответствующих $\nu_{\text{ас}}(\text{PO}_3)$ и $\nu_{\text{с}}(\text{PO}_3)$, подтверждает наличие в **I** только полностью депротонированных групп PO_3^{2-} .

Таким образом, удалось доказать, что направленный синтез кислого и среднего 1-оксиэтилендифосфонатогидроксогерманата(IV) бария можно осуществить в зависимости от выбранных условий их получения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Александров Г.Г., Сергиенко В.С. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 6. С. 928.
2. Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Сергиенко В.С., Чураков А.В. // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 6. С. 953.
3. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э., Ткаченко В.Н. и др. // Вісник ОНУ. Сер. Хім. 2005. Т. 10. № 8. С. 5.
4. Bruker. APEX2 and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2007
5. Sheldrick G.M. SADABS. University of Göttingen, Germany, 1997.
6. Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
7. Mafra L., Paz F.A.A., Fa-Nian Shi et al. // Eur. J. Inorg. Chem. 2006. P. 4741.
8. Сергиенко В.С. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 1. С. 69.
9. Сергиенко В.С. // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 5. С. 939.