

УДК 541.49:546.289.562:547.47.83

## СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ПРОДУКТОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{GeO}_2$ –ВИННАЯ КИСЛОТА– $\text{CuCl}_2$ –1,10-ФЕНАНТРОЛИН

© 2019 г. И. И. Сейфуллина<sup>1</sup>, Е. Э. Марцинко<sup>1, \*</sup>, Е. А. Чебаненко<sup>1</sup>, Э. В. Афанасенко<sup>1</sup>, С. В. Шишкина<sup>2, 3</sup>, В. В. Дьяконенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Одесса, Украина

<sup>2</sup>Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, Украина

<sup>3</sup>Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина

\*e-mail: lborn@ukr.net

Поступила в редакцию 17.12.2018 г.

После доработки 21.01.2019 г.

Принята к публикации 25.01.2019 г.

Впервые из системы  $\text{GeO}_2$ –винная кислота ( $\text{H}_4\text{Tart}$ )– $\text{CuCl}_2$ –1,10-фенантролин (Phen) выделены катион-анионные координационные соединения на основе комплексов меди(II) с Phen и тартратогерманатных анионов  $[\text{Cu}(\text{Phen})_3]_2[\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{HTart})(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (I) и  $[\text{CuCl}(\text{Phen})_2]_4[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (II), различные по составу и строению (CIF files CCDC № 1878102 (I), 1878103 (II)). В структурах I, II присутствуют одинаковые мостиковые тартратные анионы. Особенность I – наличие дополнительного аниона  $\text{HTart}^{3-}$ , который не выполняет функцию мостика, а координируется бисхелатно, вакантными остаются гидроксильная и карбоксильная группы; диссоциация последней приводит к образованию тартратогерманатного аниона с зарядом –4.

**Ключевые слова:** диоксид германия, винная кислота, 1,10-фенантролин, медь(II), координационные соединения, молекулярная структура, рентгеноструктурный анализ

**DOI:** 10.1134/S0132344X19060069

Ранее при исследовании комплексообразования биологически активного германия в системах  $\text{GeO}_2(\text{GeCl}_4)$ –винная кислота ( $\text{H}_4\text{Tart}$ )–соль  $d$ -металла– $\text{H}_2\text{O}$  выделить и структурно охарактеризовать соответствующие гетерометаллические координационные соединения не удалось [1]. В результате замены водной среды 50%-ным раствором  $\text{CH}_3\text{COOH}$  были получены продукты с молярным соотношением  $\text{M} : \text{Ge} : \text{Tart} = 2 : 2 : 3$ , где  $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  [2]. Методом РСА установлено, что структурными единицами кристаллов комплекса  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$  являются полимерные анионы  $[\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3]_n^{4n-}$ , фрагменты  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5$  и кристаллизационные молекулы воды [3]. В продолжение этих исследований решено было перейти к изучению продуктов комплексообразования в более сложной системе  $\text{GeO}_2$ –винная кислота– $\text{CuCl}_2$ –Phen– $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Основанием для выбора указанного гетероароматического амина в качестве второго лиганда послужила его способность к структурированию сложных гомо- и гетерометаллических разнолигандных координационных соединений

[4–9]. При этом Phen, как и тартратогерманатные комплексы  $\text{Cu}(\text{II})$ , относится к биологически активным соединениям [10, 11], представляющим интерес в качестве перспективных субстанций низкотоксичных лекарственных препаратов с широким спектром фармакологического действия [12].

Цель настоящего исследования – определить, в зависимости от концентрации исходных реагентов и их молярных соотношений в рассматриваемой системе, условия выделения продуктов комплексообразования, установить их состав, структуру и сравнить с ранее охарактеризованными тартратогерманатами различных металлов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза комплексов использовали исходные реагенты фирмы Sigma-Aldrich:  $\text{GeO}_2$  (99.999%), D-винная кислота  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  (99%),  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (99.99%) ( $\geq 98\%$ ) и 1,10-фенантролин (99%).

Элементный анализ выполняли 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, хлора — меркурометрически [13].

ИК-спектры поглощения ( $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ ) комплексов в виде таблеток с KBr записывали на спектрофотометре Frontier фирмы Perkin Elmer.

**Синтез  $[\text{Cu}(\text{Phen})_3]_2[\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{HTart})(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$  (I)** проводили при мольном соотношении  $\text{GeO}_2 : \text{H}_4\text{Tart} = 2 : 3$ ,  $\text{CuCl}_2 : \text{Phen} = 2 : 6$ . Навески  $\text{GeO}_2$  (0.5 ммоль) и винной кислоты (0.75 ммоль) растворяли при кипячении в 100 мл воды и упаривали при  $50^\circ\text{C}$  до объема 10 мл. К охлажденному до комнатной температуры раствору прибавляли 10 мл 95%-ного этанольного раствора, содержащего Phen (0.75 ммоль) и  $\text{CuCl}_2$  (0.25 ммоль). Через сутки получили кристаллический осадок синего цвета. Монокристаллы, пригодные для PCA, отбирали из реакционной среды. Выход 60%.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3061  $\nu_s(\text{C-H})$ , 1667  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ , 1585, 1518  $\nu(\text{C-C}_{\text{аром}})$ , 1423  $\nu_s(\text{COO}^-)$ , 1343  $\nu(\text{C-N})$ , 1278  $\delta(\text{C-OH})$ , 1082  $\nu(\text{C-O})$ , 852  $\delta(\text{Ge-OH})$ , 651  $\nu(\text{Ge-O})$ .

Найдено, %: C 50.25; H 3.98; N 8.32; Cu 6.43; Ge 7.34.  
Для  $\text{C}_{84}\text{H}_{78}\text{O}_{30}\text{N}_{12}\text{Cu}_2\text{Ge}_2$  (I)  
вычислено, %: C 50.20; H 3.88; N 8.37; Cu 6.37; Ge 7.23.

**Синтез  $[\text{CuCl}(\text{Phen})_2]_4[\{\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2\}\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (II)** проводили по той же методике, как для соединения I, но при мольном соотношении  $\text{GeO}_2 : \text{H}_4\text{Tart} = 2 : 2$ ,  $\text{CuCl}_2 : \text{Phen} = 2 : 4$ . Кристаллический осадок сине-зеленого цвета образовывался в течение суток и содержал монокристаллы, пригодные для PCA. Выход 70%.

ИК-спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3064  $\nu_s(\text{C-H})$ , 1685  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ , 1583, 1516  $\nu(\text{C-C}_{\text{аром}})$ , 1427  $\nu_s(\text{COO}^-)$ , 1342  $\nu(\text{C-N})$ , 1075  $\nu(\text{C-O})$ , 851  $\delta(\text{Ge-OH})$ , 662  $\nu(\text{Ge-O})$ .

Найдено, %: C 50.94; H 3.21; N 9.08; Cl 8.63; Cu 10.37; Ge 5.92.  
Для  $\text{C}_{104}\text{H}_{78}\text{O}_{18}\text{N}_{16}\text{Cl}_6\text{Cu}_4\text{Ge}_2$  (II)  
вычислено, %: C 50.89; H 3.18; N 9.14; Cl 8.69; Cu 10.44; Ge 5.84.

Кристаллы соединения I ( $M = 2007.84\text{ г/моль}$ ) моноклинные, пр. гр.  $P2_1$ ,  $a = 15.084(1)$ ,  $b = 21.8032(9)$ ,  $c = 15.547(1)\text{ Å}$ ,  $\beta = 116.248(8)^\circ$ ,  $V = 4586.1(5)\text{ Å}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $T = 294.0\text{ К}$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1.193\text{ мм}^{-1}$ ,  $\rho(\text{выч.}) = 1.454\text{ г/см}^3$ . Измерено 39488 отражений, 17469 независимых ( $R_{\text{int}} = 0.091$ ). Окончательные значения  $R_1 = 0.082$  (для 9300 от-

ражений с интенсивностью  $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.219$  (для всех отражений),  $S = 0.955$ .

Кристаллы соединения II ( $M = 2451.86\text{ г/моль}$ ): моноклинные, пр. гр.  $C2$ ,  $a = 30.390(3)$ ,  $b = 14.225(2)\text{ Å}$ ,  $c = 15.955(2)\text{ Å}$ ,  $\beta = 116.96(1)^\circ$ ,  $V = 6147(1)\text{ Å}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $T = 100\text{ К}$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1.356\text{ мм}^{-1}$ ,  $\rho(\text{выч.}) = 1.325\text{ г/см}^3$ . Измерено 23695 отражений, 9703 независимых ( $R_{\text{int}} = 0.065$ ). Окончательные значения  $R_1 = 0.096$  (для 8276 отражений с интенсивностью  $I > 2\sigma(I)$ ),  $wR_2 = 0.254$  (для всех отражений),  $S = 1.040$ .

PCA соединений I и II проведен на дифрактометре Xcalibur-3 ( $\text{MoK}_\alpha$ -излучение, CCD-детектор, графитовый монохроматор,  $\omega$ -сканирование). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены по  $F^2$  полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов (SHELXTL) [14, 15]. Положения атомов водорода выявлены из разностного синтеза электронной плотности и уточнены по модели “наездника” с  $U_{\text{изо}} = nU_{\text{экр}}(\text{неводородного атома, связанного с атомом H})$  ( $n = 1.5$  для молекул воды и  $n = 1.2$  для остальных атомов водорода).

Координаты атомов, а также полные таблицы длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 1878102 (I), 1878103 (II); deposit@ccdc.cam.ac.uk).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные ИК-спектроскопии комплексов интерпретировали в сравнении с винной кислотой и ранее синтезированными тартратогерманатами [2]. Общим для ИК-спектров I и II является отсутствие полосы  $1738\text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям  $\nu(\text{C=O})$  винной кислоты, и появление широких интенсивных полос  $1667$  (I),  $1685\text{ см}^{-1}$  (II) и  $1423$  (I),  $1427\text{ см}^{-1}$  (II), обусловленные колебаниями  $\nu_{as}(\text{COO}^-)$  и  $\nu_s(\text{COO}^-)$  соответственно и свидетельствующие о том, что все карбоксильные группы депротонированы и связаны. Зафиксированы полосы ( $\text{см}^{-1}$ ): 651 (I), 662 (II)  $\nu(\text{Ge-O})$ ; 852 (I), 851 (II)  $\delta(\text{Ge-OH})$ ; 1082 (I), 1075 (II)  $\nu(\text{C-O})$  алколюляного типа, а также 1585, 1518 (I), 1583, 1516 (II) скелетных колебаний кольца C-C; 3061 (I), 3064 (II)  $\nu_s(\text{C-H}_{\text{аром}})$ ; 1343 (I), 1342 (II)  $\nu(\text{C-N})$ , характерных для Phen.

Особенностью комплекса I является наличие в его составе двух различных форм лиганда: мостикового  $\text{Tart}^{4-}$  и немостикового бидентатно связанного с атомом германия  $\text{HTart}^{3-}$ . Это согласуется с присутствием в ИК-спектре I полосы  $1278\text{ см}^{-1}$ ,

обусловленной колебаниями  $\delta(\text{C}-\text{OH})$  вакантной гидроксигруппы  $\text{HTart}^{3-}$  и полосы ионизированной карбоксилатной группы при  $1519\text{ см}^{-1}$ , заряд которой компенсирует комплексный катион.

Из данных РСА следует, что I и II представляют собой комплексные соединения катион-анионного типа, в которых роль аниона выполняют  $[\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{HTart})(\mu\text{-Tart})_2]^{4-}$  в I и  $[\{\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2\}\text{Cl}_2]^{4-}$  в II, а катионов — два  $[\text{Cu}(\text{Phen})_3]^{2+}$  в I и четыре  $[\text{CuCl}(\text{Phen})_2]^+$  в II. Анион в структуре II находится в частном положении на оси симметрии второго порядка. Комплексы I и II существуют в кристалле в виде кристаллогидратов состава 1 : 11 (I) или 1 : 4 (II).

Анион  $[\text{Ge}_2(\text{OH})(\text{HTart})(\mu\text{-Tart})_2]^{4-}$  в структуре I — комплексное биядерное соединение (рис. 1а). Атомы Ge(1) и Ge(2) в анионе имеют разные типы координации. Координационный полиэдр (КП) атома Ge(1) — искаженная тригональная бипирамида, в экваториальной плоскости которой находятся атомы O(19), O(9), O(3), в аксиальных положениях — атомы O(1), O(7). Параметр Аддисона [16]  $\tau_5 = 0.81$  (валентные углы в КП приведены в табл. 1). Параметр  $\tau$  определяется как  $\tau = (\alpha - \beta)/60$ ,  $\alpha > \beta$  ( $\alpha$  и  $\beta$  — наибольшие углы в КП);  $\tau = 1$  для тригональной бипирамиды и  $\tau = 0$  для квадратной пирамиды. Значения длин связей Ge(1)—O изменяются в пределах  $1.731(9)$ – $1.917(10)$  Å, значения валентных углов OGe(1)O в аксиальном направлении — в пределах  $87.5(5)^\circ$ – $92.2(6)^\circ$ , в экваториальном направлении —  $116.7(6)^\circ$ – $126.3(5)^\circ$ . Координационный полиэдр атома Ge(2) — искаженный октаэдр, образованный шестью атомами кислорода трех молекул винной кислоты. При этом две молекулы винной кислоты с обеими депротонированными карбоксильными и гидроксильными группами между атомами Ge(1) и Ge(2) мостиковые, третья молекула винной кислоты представляет собой концевой лиганд с депротонированными гидроксильными и одной карбоксильной группой. Длины связей Ge(2)—O в структуре I изменяются в пределах  $1.832(11)$ – $1.979(9)$  Å, валентные углы OGe(2)O — в пределах  $83.5(5)^\circ$ – $93.7(4)^\circ$ . Такое строение комплекса, а также распределение длин связей и валентных углов в КП согласуется со строением анионов, образованных с участием винной кислоты, описанных ранее [2, 17].

В отличие от структуры I, анион в структуре II представляет собой комплексное биядерное соединение, образованное за счет бидентантной координации атомов Ge двумя депротонированными молекулами винной кислоты. Анион находится в частном положении на оси 2. Координацион-

ный полиэдр атома Ge(1) в II — искаженная тригональная бипирамида, в экваториальной плоскости которой находятся атомы O(3), O(7), O(6), в аксиальной позиции — атомы O(1), O(4) (рис. 1б). Параметр Аддисона  $\tau_5 = 0.9$ ; значения валентных углов OGeO изменяются в пределах  $87.7(4)^\circ$ – $93.1(6)^\circ$  и  $118.6(5)^\circ$ – $120.9(5)^\circ$  (табл. 1). Значения длин связей Ge(1)—O изменяются в пределах  $1.771(5)$ – $1.929(11)$  Å; значения валентных углов OGe(1)O — в пределах  $87.5(5)^\circ$ – $92.2(6)^\circ$  и  $116.7(6)^\circ$ – $126.3(5)^\circ$  (табл. 1). Такое строение комплекса II согласуется со строением анионов, описанных ранее [2].

В симметрически независимой части элементарной ячейки структуры I находятся два катиона  $[\text{Cu}(\text{Phen})_3]^{2+}$ : А (Cu(1)) и Б (Cu(2)), в которых атомы меди связаны с тремя молекулами Phen (рис. 2а). Координационные полиэдры катионов меди в структуре I — октаэдры. Длины связей Cu—N в катионах А и Б изменяются в пределах  $1.959(9)$ – $2.001(11)$  Å, валентные углы NCuN — в пределах  $75.9(3)^\circ$ – $99.2(4)^\circ$  (табл. 1).

В структуре II координационные полиэдры двух симметрически независимых катионов  $[\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}]^+$  — А (Cu(1)) и Б (Cu(2)) — представляет собой искаженную тригональную бипирамиду (рис. 2б). В экваториальной плоскости находятся атомы N(2), N(4), Cl(1) в катионе А и N(5), N(7), Cl(2) в катионе Б, в аксиальных позициях — атомы N(1), N(3) и N(6), N(8) в катионах А и Б соответственно. Параметры Аддисона  $\tau_5$  равны 0.6 и 0.5 для катионов А и Б соответственно. В аксиальном направлении валентные углы NCuN изменяются в пределах  $78.3(2)^\circ$ – $103.1(3)^\circ$ , NCuCl  $91.4(3)^\circ$ – $93.1(2)^\circ$ . В экваториальном направлении валентные углы NCuN изменяются в пределах  $105.2(4)^\circ$ – $107.4(3)^\circ$ , а NCuCl —  $110.8(2)^\circ$ – $141.6(3)^\circ$  (табл. 1). Длины связей Cu(1)—N изменяются в пределах  $1.978(9)$ – $2.087(3)$  Å, Cu—Cl  $2.272(4)$  и  $2.264(3)$  Å для катионов А и Б соответственно (табл. 1).

В кристаллической структуре соединений I и II анионы, катионы, а также кристаллизационные молекулы воды образуют чередующиеся слои, параллельные кристаллографическим плоскостям *ac* и *bc* для I и II соответственно (рис. 3). Образующиеся слои можно разделить на два вида: 1) содержащие анионы и молекулы воды; 2) содержащие катионы типов А и Б. Слои в структуре I объединены межмолекулярными водородными связями O—H $\cdots$ O, в структуре II — слабыми водородными связями C—H $\cdots$ O (табл. 2).

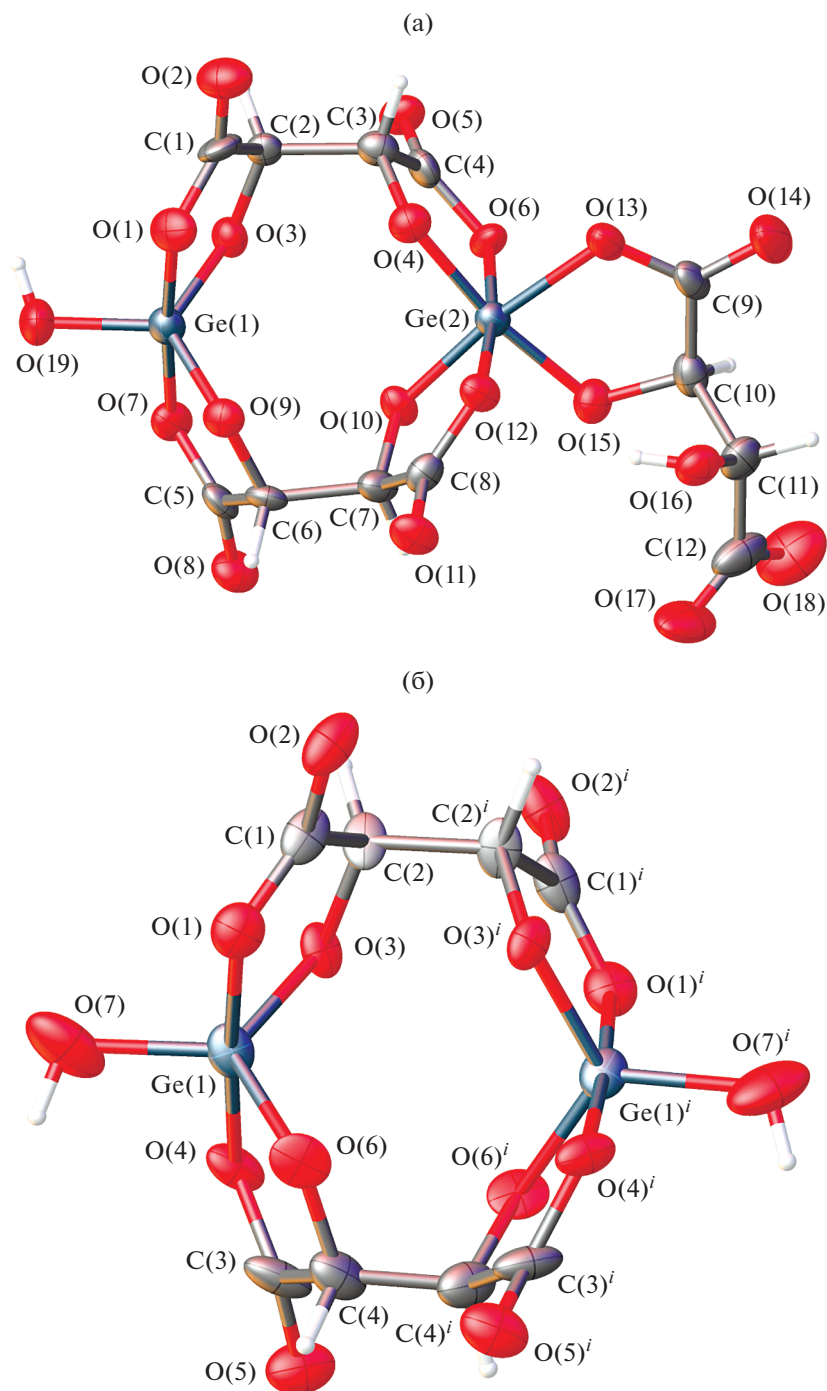


Рис. 1. Молекулярное строение анионов в структуре I (a) и II (б).

Установлено, что введение Phen в реакционную систему приводит к образованию различных катион-анионных комплексов I и II с исходными соотношениями  $\text{GeO}_2 : \text{H}_4\text{Tart} = 2 : 3$  и  $2 : 2$  соответственно. Это отличает их от синтезированного ранее координационного полимера постоянного состава  $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_3]_n \cdot 3n\text{H}_2\text{O}$ , выделенного в условиях различных концентраций ре-

агентов [3]. Особенность структуры I: дополнительный тарtratный анион не выполняет функцию мостика, а координируется бисхелатно, вакантными остаются гидроксильная и карбоксильная группы, диссоциация последней приводит к образованию тарtratoгерманатного аниона с зарядом  $-4$ . Его компенсация происходит за счет электростатического взаимодействия с двумя кати-

**Таблица 1.** Некоторые длины связи (Å) и валентные углы (град) в соединениях I и II

| Связь           | $d, \text{Å}$         | Связь          | $d, \text{Å}$         | Связь           | $d, \text{Å}$         |
|-----------------|-----------------------|----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| I               |                       |                |                       |                 |                       |
| Ge(2)—O(12)     | 1.939(9)              | Ge(1)—O(9)     | 1.775(9)              | Cu(1)—N(6)      | 2.142(8)              |
| Ge(2)—O(15)     | 1.832(11)             | Ge(1)—O(1)     | 1.917(10)             | Cu(2)—N(8)      | 2.056(8)              |
| Ge(2)—O(10)     | 1.829(8)              | Ge(1)—O(19)    | 1.731(9)              | Cu(2)—N(12)     | 2.121(7)              |
| Ge(2)—O(6)      | 1.917(9)              | Cu(1)—N(2)     | 2.070(6)              | Cu(2)—N(9)      | 2.093(7)              |
| Ge(2)—O(4)      | 1.836(10)             | Cu(1)—N(5)     | 2.082(7)              | Cu(2)—N(10)     | 2.067(7)              |
| Ge(2)—O(13)     | 1.979(9)              | Cu(1)—N(1)     | 2.151(8)              | Cu(2)—N(7)      | 2.170(9)              |
| Ge(1)—O(3)      | 1.765(9)              | Cu(1)—N(4)     | 2.177(7)              | Cu(2)—N(11)     | 2.232(8)              |
| Ge(1)—O(7)      | 1.911(10)             | Cu(1)—N(3)     | 2.168(8)              |                 |                       |
| II              |                       |                |                       |                 |                       |
| Cu(1)—Cl(1)     | 2.272(4)              | Cu(2)—Cl(2)    | 2.264(3)              | Ge(1)—O(6)      | 1.783(7)              |
| Cu(1)—N(2)      | 2.150(10)             | Cu(2)—N(5)     | 2.080(9)              | Ge(1)—O(3)      | 1.771(5)              |
| Cu(1)—N(3)      | 2.012(11)             | Cu(2)—N(6)     | 1.978(10)             | Ge(1)—O(4)      | 1.872(6)              |
| Cu(1)—N(4)      | 2.100(9)              | Cu(2)—N(8)     | 1.982(5)              | Ge(1)—O(7)      | 1.802(15)             |
| Cu(1)—N(1)      | 1.978(9)              | Cu(2)—N(7)     | 2.177(5)              | Ge(1)—O(1)      | 1.929(11)             |
| Угол            | $\omega, \text{град}$ | Угол           | $\omega, \text{град}$ | Угол            | $\omega, \text{град}$ |
| I               |                       |                |                       |                 |                       |
| O(12)Ge(2)O(13) | 89.9(4)               | O(3)Ge(1)O(1)  | 87.8(5)               | N(3)Cu(1)N(4)   | 77.0(4)               |
| O(15)Ge(2)O(12) | 92.9(4)               | O(7)Ge(1)O(1)  | 175.4(4)              | N(6)Cu(1)N(1)   | 99.2(4)               |
| O(15)Ge(2)O(6)  | 93.7(4)               | O(9)Ge(1)O(7)  | 87.8(4)               | N(6)Cu(1)N(3)   | 94.0(4)               |
| O(15)Ge(2)O(4)  | 170.2(4)              | O(9)Ge(1)O(1)  | 90.3(5)               | N(8)Cu(2)N(12)  | 92.9(4)               |
| O(15)Ge(2)O(13) | 83.5(5)               | O(19)Ge(1)O(3) | 116.7(6)              | N(8)Cu(2)N(9)   | 90.8(3)               |
| O(10)Ge(2)O(12) | 86.4(4)               | O(19)Ge(1)O(7) | 92.4(5)               | N(8)Cu(2)N(10)  | 167.4(4)              |
| O(10)Ge(2)O(15) | 89.8(4)               | O(19)Ge(1)O(9) | 117.0(6)              | N(8)Cu(2)N(7)   | 78.7(4)               |
| O(10)Ge(2)O(6)  | 90.8(4)               | O(19)Ge(1)O(1) | 92.2(5)               | N(8)Cu(2)N(11)  | 94.7(4)               |
| O(10)Ge(2)O(4)  | 100.0(4)              | N(2)Cu(1)N(1)  | 77.7(4)               | N(12)Cu(2)N(7)  | 94.1(3)               |
| O(10)Ge(2)O(13) | 172.2(4)              | N(2)Cu(1)N(4)  | 92.4(4)               | N(12)Cu(2)N(11) | 76.0(4)               |
| O(6)Ge(2)O(12)  | 172.8(4)              | N(2)Cu(1)N(3)  | 92.4(3)               | N(9)Cu(2)N(7)   | 98.3(4)               |
| O(6)Ge(2)O(13)  | 93.6(5)               | N(2)Cu(1)N(6)  | 96.3(4)               | N(9)Cu(2)N(11)  | 91.9(4)               |
| O(4)Ge(2)O(12)  | 87.8(4)               | N(5)Cu(1)N(1)  | 94.5(4)               | N(10)Cu(2)N(12) | 98.4(3)               |
| O(4)Ge(2)O(6)   | 86.1(4)               | N(5)Cu(1)N(4)  | 94.5(4)               | N(10)Cu(2)N(9)  | 79.3(3)               |
| O(4)Ge(2)O(13)  | 86.7(5)               | N(5)Cu(1)N(3)  | 96.5(4)               | N(10)Cu(2)N(7)  | 94.9(4)               |
| O(3)Ge(1)O(7)   | 90.0(5)               | N(5)Cu(1)N(6)  | 78.1(4)               | N(10)Cu(2)N(11) | 93.4(3)               |
| O(3)Ge(1)O(9)   | 126.3(4)              | N(1)Cu(1)N(4)  | 91.1(4)               |                 |                       |
| II              |                       |                |                       |                 |                       |
| N(2)Cu(1)Cl(1)  | 114.0(3)              | N(5)Cu(2)Cl(2) | 141.6(3)              | O(6)Ge(1)O(4)   | 88.1(2)               |
| N(3)Cu(1)Cl(1)  | 93.0(3)               | N(5)Cu(2)N(7)  | 107.4(3)              | O(6)Ge(1)O(7)   | 118.6(5)              |
| N(3)Cu(1)N(2)   | 102.0(4)              | N(6)Cu(2)Cl(2) | 92.9(3)               | O(6)Ge(1)O(1)   | 90.1(4)               |
| N(3)Cu(1)N(4)   | 80.7(4)               | N(6)Cu(2)N(5)  | 81.8(4)               | O(3)Ge(1)O(6)   | 120.9(3)              |
| N(4)Cu(1)Cl(1)  | 140.8(3)              | N(6)Cu(2)N(8)  | 172.8(3)              | O(3)Ge(1)O(4)   | 90.2(2)               |
| N(4)Cu(1)N(2)   | 105.2(4)              | N(6)Cu(2)N(7)  | 103.2(2)              | O(3)Ge(1)O(7)   | 120.5(5)              |
| N(1)Cu(1)Cl(1)  | 91.4(3)               | N(8)Cu(2)Cl(2) | 93.1(2)               | O(3)Ge(1)O(1)   | 87.7(4)               |
| N(1)Cu(1)N(2)   | 81.1(4)               | N(8)Cu(2)N(5)  | 91.1(3)               | O(4)Ge(1)O(1)   | 176.0(4)              |
| N(1)Cu(1)N(3)   | 173.0(4)              | N(8)Cu(2)N(7)  | 78.3(2)               | O(7)Ge(1)O(4)   | 90.8(5)               |
| N(1)Cu(1)N(4)   | 92.5(4)               | N(7)Cu(2)Cl(2) | 110.8(2)              | O(7)Ge(1)O(1)   | 93.1(6)               |

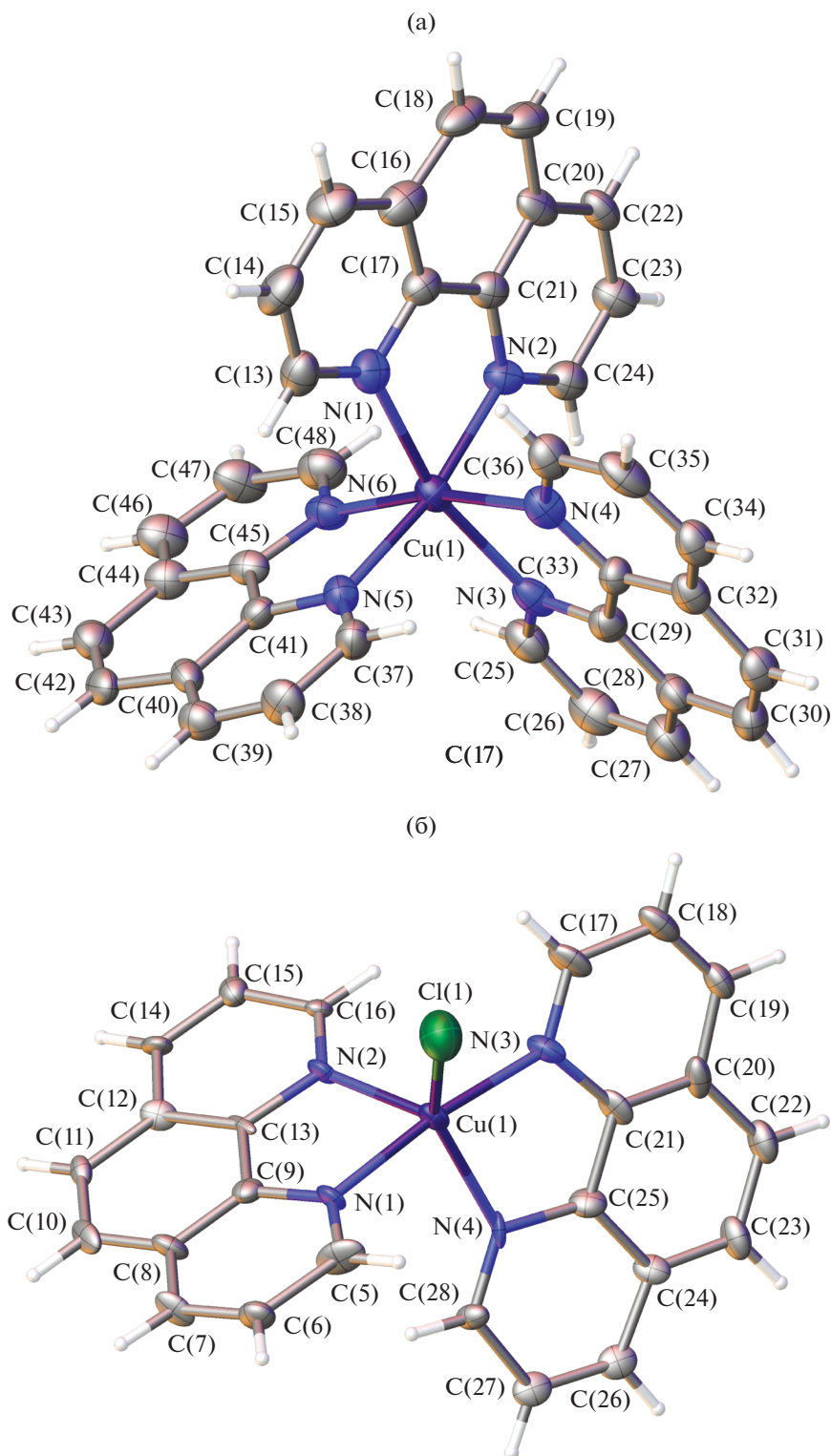


Рис. 2. Молекулярное строение катионов (приведены катионы типа А) в структуре I (а) и II (б).

онами  $[\text{Cu}(\text{Phen})_3]^{2+}$ . В составе комплекса II присутствуют два вида анионов: димер  $[\{\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2\}]^{2-}$ , подобный  $\text{K}_4[\text{Ge}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-Tart})_2] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

[18], и два хлоридных иона, суммарный заряд которых нейтрализуют четыре однозарядных катиона  $[\text{CuCl}(\text{Phen})_2]^+$ . Таким образом, в зависимости

Таблица 2. Геометрические характеристики водородных связей в соединениях I и II

| D–H⋯A                                      | Расстояние, Å |           | D–H...A, град |
|--------------------------------------------|---------------|-----------|---------------|
|                                            | H⋯A           | D⋯A       |               |
| I                                          |               |           |               |
| O(16)–H(16)⋯O(12)                          | 2.26          | 3.062(15) | 165           |
| O(19)–H(19 <i>A</i> )⋯O(21)                | 1.93          | 2.72(3)   | 162           |
| O(29)–H(29 <i>A</i> )⋯O(30)                | 2.14          | 2.81(2)   | 136           |
| O(29)–H(29 <i>B</i> )⋯O(23)                | 1.97          | 2.82(3)   | 177           |
| O(20)–H(20 <i>A</i> )⋯O(5) <sup>i</sup>    | 1.97          | 2.801(16) | 166           |
| O(20)–H(20 <i>B</i> )⋯O(11)                | 2.08          | 2.836(16) | 148           |
| O(30)–H(30 <i>B</i> )⋯O(33)                | 2.04          | 2.79(2)   | 146           |
| O(24)–H(24 <i>B</i> )⋯O(33)                | 2.02          | 2.84(3)   | 164           |
| O(22)–H(22 <i>A</i> )⋯O(19)                | 1.97          | 2.798(16) | 163           |
| O(22)–H(22 <i>B</i> )⋯O(23) <sup>ii</sup>  | 2.60          | 2.72(2)   | 90            |
| O(32)–H(32 <i>A</i> )⋯O(31)                | 2.10          | 2.93(3)   | 165           |
| O(32)–H(32 <i>B</i> )⋯O(2) <sup>iii</sup>  | 1.97          | 2.80(2)   | 161           |
| O(23)–H(23 <i>A</i> )⋯O(22) <sup>iv</sup>  | 2.16          | 2.72(2)   | 139           |
| O(31)–H(31 <i>A</i> )⋯O(11) <sup>v</sup>   | 2.20          | 2.99(2)   | 152           |
| O(31)–H(31 <i>B</i> )⋯O(17) <sup>v</sup>   | 1.97          | 2.82(3)   | 168           |
| O(28)–H(28 <i>A</i> )⋯O(18) <sup>v</sup>   | 2.15          | 3.00(3)   | 170           |
| O(28)–H(28 <i>B</i> )⋯O(24) <sup>vi</sup>  | 2.01          | 2.85(3)   | 165           |
| O(25)–H(25 <i>A</i> )⋯O(16) <sup>vii</sup> | 2.19          | 3.01(3)   | 160           |
| O(25)–H(25 <i>B</i> )⋯O(20) <sup>vii</sup> | 2.02          | 2.86(3)   | 165           |
| O(21)–H(21 <i>A</i> )⋯O(28)                | 2.39          | 3.12(5)   | 145           |
| O(26)–H(26 <i>A</i> )⋯O(27)                | 2.11          | 2.95(4)   | 164           |
| O(26)–H(26 <i>B</i> )⋯O(15) <sup>v</sup>   | 2.03          | 2.87(2)   | 163           |
| O(27)–H(27 <i>A</i> )⋯O(18) <sup>v</sup>   | 1.76          | 2.57(3)   | 157           |
| O(27)–H(27 <i>B</i> )⋯O(22)                | 2.01          | 2.87(3)   | 179           |
| II                                         |               |           |               |
| C(16)–H(16)⋯O(5)                           | 2.16          | 3.089(14) | 167           |
| O(7)–H(7 <i>A</i> )⋯O(9) <sup>viii</sup>   | 2.07          | 2.78(2)   | 141           |
| O(8)–H(8 <i>A</i> )⋯O(5)                   | 2.11          | 2.923(17) | 159           |

Коды симметрии: <sup>i</sup>  $-x + 3, y - 1/2, -z + 2$ ; <sup>ii</sup>  $-x + 2, y + 1/2, -z + 1$ ; <sup>iii</sup>  $-x + 2, y - 1/2, -z + 2$ ; <sup>iv</sup>  $-x + 2, y - 1/2, -z + 1$ ; <sup>v</sup>  $x - 1, y, z$ ; <sup>vi</sup>  $-x + 2, y + 1/2, -z + 2$ ; <sup>vii</sup>  $x - 1, y, z - 1$ ; <sup>viii</sup>  $x + 1/2, y - 1/2, z$ .

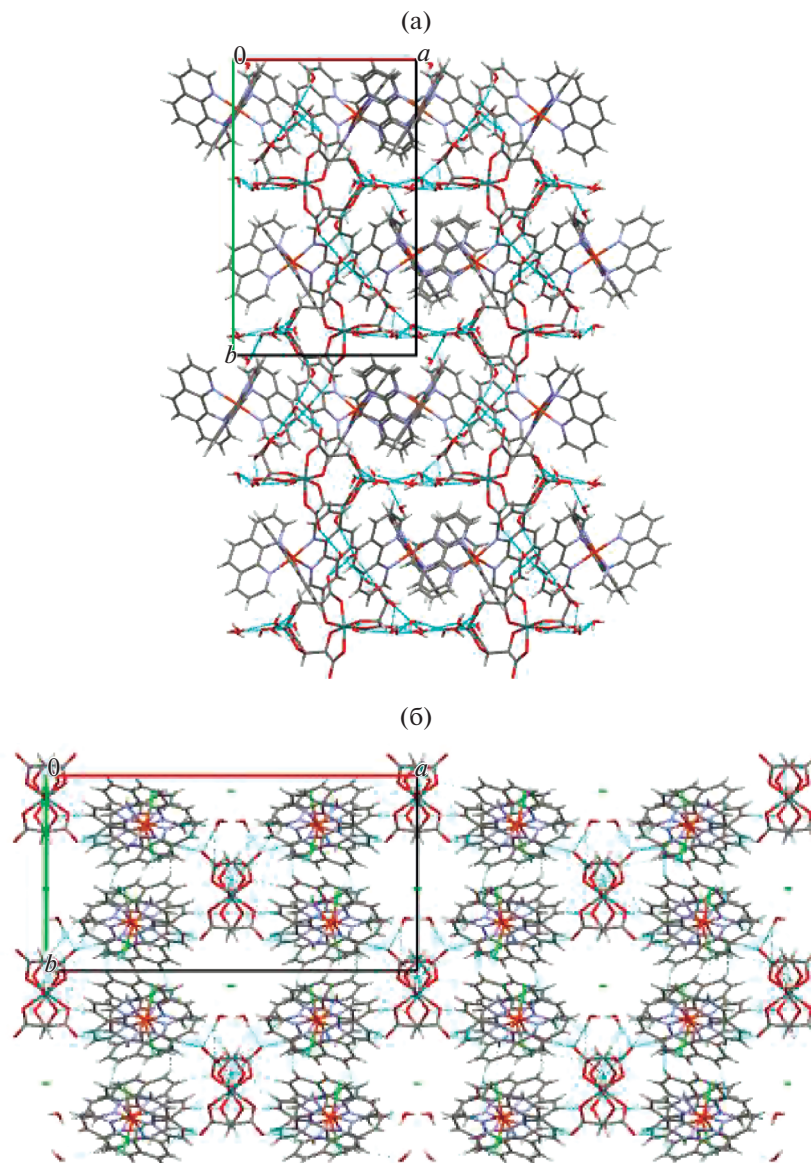


Рис. 3. Кристаллическое строение соединений I (а) и II (б). Вид вдоль кристаллографической оси  $c$ .

от комплексного аниона в I, II формируются различные по составу комплексные катионы Cu с 1,10-фенантролином.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амбросов И.В., Алешин С.В., Алимбарова Л.М. и др. // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2015. № 2. С. 144.
2. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э. Координационные соединения германия(IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот. Одесса: ОНУ, 2015. 148 с.
3. Сейфуллина И.И., Илюхин А.Б., Марцинко Е.Э. и др. // Журн. неорган. химии. 2014. Т. 59. № 4. С. 452 (Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. P. 298. doi 10.1134/S0036023614040172).
4. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A. et al. // Chem. J. Moldova. 2017. V. 12. № 2. P. 52.
5. Huan-Yu L., Fen-Ying W., Guo-Yong W. et al. // Acta Crystallogr. E. 2006. V. 62. P. m111.
6. Yang-Yang H., Li-Na X., Yan W. et al. // Polyhedron. 2013. V. 56. P. 152.
7. Vreshch O.V., Nesterova O.V., Kokozay V.N. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2009. V. 635. P. 2316.
8. Rusanova J.A., Kozachuka O.V., Dyakonenko V.V. // Acta Crystallogr. E. 2013. V. 69. P. m391.
9. Polyanskaya T.M., Drozdova M.K., Volkov V.V. // J. Struct. Chem. 2010. V. 51. № 6. P. 1139.
10. Seifullina, I.I., Martsinko, E.E., Afanasenko E.V. // Visn. Odes. nac. univ. Him. 2015. V. 20. № 4. P. 6.

11. *Hamdani H.E., Amane M.E., Atmani Z., Haddad M.* // J. Mater. Environ. Sci. 2016. V. 7. № 9. P. 3100.
12. *Менчиков Л.Г., Игнатенко М.А.* // Хим.-фарм. журн. 2012. Т. 46. № 11. С. 3.
13. *Ключников Н.Г.* Руководство по неорганическому синтезу. М.: Химия, 1965. 104 с.
14. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. P. 3.
15. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. P. 3.
16. *Addison A.W., Rao N., Reedijk J. et al.* // Dalton Trans. 1984. № 7. P. 1349.
17. *Марцинко Е.Э., Сейфуллина И.И., Чебаненко Е.А. и др.* // Вестник Одесского нац. ун-та. Химия. 2018. Т. 23. № 1. С. 6.
18. *Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И., Илюхин А.Б. и др.* // Коорд. химия. 2013. Т. 39. № 11. С. 643 (*Minacheva L.K., Seifullina I.I., Ilyukhin A.B. et al.* // Russ. J. Coord. Chem. 2013. V. 39. № 11. P. 751. doi 10.1134/S1070328413110043).