

УДК 541.49+546.814

**Е. Э. Марцинко, Е. А. Чебаненко, И. И. Сейфуллина**

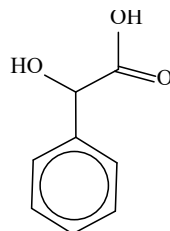
Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСОВ ГЕРМАНИЯ(IV), ОЛОВА(IV) С RS-МИНДАЛЬНОЙ КИСЛОТОЙ**

Впервые получены координационные соединения германия(IV) и олова(IV) с RS-миндальной кислотой в различных растворителях. По результатам элементного анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии установлено, что в комплексах реализуется различное мольное соотношение металл : лиганд, им соответствуют формулы  $[\text{Ge}(\text{Mand})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1),  $(\text{H}_3\text{O})[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Mand})_2]$  (2),  $[\text{Sn}(\text{Mand})(\text{HMand})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (3). Предложены схемы строения комплексов.

**Ключевые слова:** германий, олово, RS-миндальная кислота, координационные соединения.

Миндальная ( $\alpha$ -гидрокси- $\alpha$ -фенилуксусная, гидроксифенилуксусная, фенилгликолевая, фенилэтиловая) кислота известна в трех изомерных формах, двух оптически активных, вращающих плоскость поляризации вправо (R), влево (S) и третьей, оптически недействительной (RS):



Наиболее хорошо изученными являются координационные соединения указанной кислоты с 3d-металлами. Так, гидротермальным синтезом получены манделаты – координационные полимеры  $\{[\text{M}(\text{HMand})_2] \times 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  (M = Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II) и Cu(II)) [1].

Изучены разнолигандные манделаты цинка с 2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином (L) [2]. Структуры образованы комплексными катионами  $[\text{Zn}(\text{HMand})(\text{L})_2]^+$  и анионами монодепротонированной миндальной кислоты  $\text{HMand}^-$  во внешней координационной сфере, а также молекулами кристаллизационной воды. В комплексном катионе миндальная кислота является бидентатным лигандом, при этом гидроксильная группа не депротонируется.

Получены также комплексы молибдена(VI) и вольфрама(VI) с энантиомерами R, S- и RS-миндальной кислотой  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{R-Mand})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{S-Mand})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_2(\text{RS-Mand})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{WO}_2(\text{R-Mand})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{WO}_2(\text{S-Mand})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2[\text{WO}_2(\text{RS-Mand})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [3]. Показано, что с R- и S-миндальной кислотой образуются энантиомерные пары хиральных ком-

плексов. В то же время рацемат RS-миндальная кислота дает только мезомерное соединение.

Комплексообразование р-элементов германия(IV) и олова(IV) с миндальной кислотой ранее не изучалось. Цель данной работы – получение координационных соединений германия(IV) и олова(IV) с RS-миндальной кислотой в различных растворителях, определение их состава, строения и свойств.

## **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

В качестве исходных веществ для синтеза координационных соединений использовали реактивы: RS-миндальная кислота ( $H_2Mand$ ),  $GeO_2$ ,  $GeCl_4$ ,  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  марки «ч»; растворители – 85% уксусная кислота, вода.

Комплекс  $[Ge(Mand)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$  (**1**) получали по следующей методике: навески 0.418 г (0.004 моль)  $GeO_2$  и 1.216 г (0.008 моль) миндальной кислоты вносили в 150 мл горячей воды. Смесь нагревали (80-90°C) при постоянном перемешивании до полного растворения реагентов, а затем полученный прозрачный раствор (рН  $\approx 2$ ) упаривали на водяной бане до объема 20 мл и охлаждали. Через 2 суток образовывался осадок белого цвета. Его отделяли на фильтре Шотта, промывали водой и сушили до постоянной массы при 18°C. Выход продукта 70% от теоретического.

Для получения комплекса  $(H_3O)[Ge(OH)(Mand)_2]$  (**2**) в 10 мл 85%-ной уксусной кислоты растворяли навеску миндальной кислоты (0.008 моль). К полученному раствору приливали  $GeCl_4$  «ч» в мольном соотношении  $GeCl_4 : H_2Mand = 1:2$ , нагревали при температуре 50°C 2 минуты и выдерживали в течение 2 суток до образования осадка. Его отделяли на фильтре Шотта, промывали холодной уксусной кислотой и сушили до постоянной массы при 18°C. Выход продукта 60% от теоретического.

Синтез комплекса  $[Sn(Mand)(HMand)_2] \cdot 5H_2O$  (**3**) навески 0.702 г (0.002 моль)  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  и 0,912 г (0.006 моль) миндальной кислоты отдельно растворяли в воде (5 мл на реагент), потом сливали растворы. Смесь нагревали (80-90°C, 2 мин), доводили рН с помощью  $NH_4OH$  до 2 и охлаждали. Через 2-3 суток выпадал осадок, который отделяли на фильтре, промывали водой и высушивали. Выход продукта 67% от теоретического.

Содержание углерода, и водорода определяли с помощью полуавтоматического C,N,H-анализатора, германия и олова – 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-1500 Д системы Паулик-Паулик-Эрдей. Скорость нагревания образцов – 10 град/мин, навеска образца – 60(70) мг, эталон – прокаленный оксид алюминия, платиновый тигель, атмосфера статическая воздушная, интервал температур 20-1000°C.

ИК спектры поглощения (400-4000  $cm^{-1}$ ) лиганда и комплексов записывали на спектрофотометре Frontier фирмы Perkin Elmer.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате элементного анализа установлено, что в комплексах **1** и **2**, выделенных из различных растворителей, реализуется одинаковое мольное соотношение германий : лиганд = 1:2, а в комплексе **3** – олово : лиганд = 1:3 (табл. 1).

Таблица 1

Результаты элементного анализа синтезированных комплексов 1-3

№	Брутто-формула комплекса	Найдено Ge(Sn),%	Вычислено Ge(Sn),%
1	$C_{16}H_{20}O_{10}Ge$	16.02	16.33
2	$C_{16}H_{16}O_8Ge$	18.00	17.77
3	$C_{24}H_{30}O_{14}Sn$	18.20	18.00

Термогравиметрическое исследование **1-3** показало, что комплексы являются кристаллогидратами. Термораспад **1** носит ступенчатый характер. В температурном интервале 80-160°C наблюдается эндотермический эффект с максимумом при 140°C, сопровождающийся убылью массы, соответствующей двум молекулам кристаллизационной воды (8.1%). Далее, при более высокой температуре 160-220°C происходит удаление еще двух молекул воды (в соответствии с расчетами по кривой ТГ – 8.2%). Высокая температура данного процесса позволяет заключить, что они входят во внутреннюю сферу комплекса. На термогравиграмме **2** в интервале температур 140-240°C отмечен первый эндоэффект с убылью массы 8.8%, что соответствует двум молекулам воды, связанной более прочно, чем кристаллизационная.

В отличие от вышерассмотренных комплексов германия в комплексе олова с миндальной кислотой **3** (рис. 1) в интервале температур 80-170°C наблюдается эндотермический эффект (100°C), сопровождающийся удалением пяти молекул воды (убылью массы 13.6%), которая, судя по температуре удаления, является кристаллизационной.

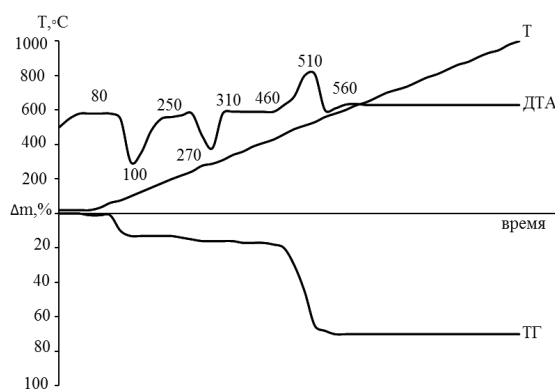


Рис. 1. Термогравиграмма комплекса **3**

Затем на термограммах трех комплексов наблюдается высокотемпературный эндоэффект, который сопровождается удалением двух (комплексы **1** и **2**) либо трех (**3**) молекул диоксида углерода. Это хорошо согласуется с известными данными [4] о том, что при этой температуре происходит разрыв связей лиганда с комплексообразователем и декарбоксилирование. За указанными эндоэффектами следуют несколько экзоэффектов с убылью массы, при которых происходит окислительная термодеструкция веществ. На основании расчета убыли массы по термогравиметрической кривой при 1000°C установлено, что конечный продукт термолиты **1** и **2** – диоксид германия, **3** – диоксид олова.

При анализе ИК-спектров отмечено, что в спектре миндальной кислоты присутствуют интенсивные полосы валентных колебаний C=O связи COOH-группы при 1716 см<sup>-1</sup>, колебаний ароматического кольца – 1587 см<sup>-1</sup>, валентных колебаний C-O связи – 1453 см<sup>-1</sup>, а также слабая полоса деформационных колебаний C-OH связи при 1497 см<sup>-1</sup> [5, 6]

О связывании карбоксилатной группы кислоты с германием и оловом в комплексах **1-3** свидетельствует исчезновение полосы  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1716 \text{ см}^{-1}$  и появление полосы  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1690 \text{ см}^{-1}$  для **1**,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1688 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1323 \text{ см}^{-1}$  для **2** и  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1654 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1322 \text{ см}^{-1}$  для **3**, а гидроксильной –  $\nu(\text{C}-\text{O})$  алкоголятного типа при 1064 см<sup>-1</sup>. При этом в ИК-спектрах комплексов **1** и **2** отсутствуют деформационные колебания C-OH, в спектре **3** – сохраняются при 1494 см<sup>-1</sup> [7]. Это подтверждается и наличием в ИК-спектрах **1** и **2** полос валентных колебаний связи Ge-O = 744 см<sup>-1</sup> для **1** и 737 см<sup>-1</sup> для **2**, а в спектре **3** –  $\nu(\text{Sn}-\text{O}) = 567 \text{ см}^{-1}$ .

В тоже время в спектре комплекса **2** обнаружена четкая полоса при 834 см<sup>-1</sup>, относящаяся к деформационным колебаниям группы Ge-O-H, следовательно, германий в состав этого комплекса входит в гидролизованной форме. Ранее из неводных растворителей (в том числе и уксусной кислоты) уже был выделен ряд гидроксикарбоксилатных комплексов пятикоординированного германия(IV) с гидролизованной формой GeOH<sup>3+</sup>. В формирующихся комплексах заряд комплексного аниона компенсируется катионами H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> или H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>: (H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)[Ge(H<sub>2</sub>Cit)(H<sub>2,5</sub>Cit)(OH)]<sub>2</sub>·2CH<sub>3</sub>COOH·2H<sub>2</sub>O (H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)[(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Ge(m-Tart)<sub>2</sub>Ge(OH)]·4H<sub>2</sub>O, (H<sub>3</sub>O)[LnGe<sub>2</sub>(Tart)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (Ln<sup>3+</sup> = Gd, Tm, Yb) [8-11]. Поэтому убыль массы при термораспаде **2** в интервале 140-240°C, равную двум молекулам воды, можно объяснить удалением OH-группы и иона H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

На наличие в молекулах соединений **1** и **3** кристаллизационной воды указывает и интенсивная широкая полоса в их ИК-спектрах при 3428 и 3382 см<sup>-1</sup>, ответственная за валентные колебания молекул H<sub>2</sub>O и групп OH. В спектре комплекса **2** эта полоса малоинтенсивна.

О присутствии в комплексе **1** координированной воды свидетельствует имеющаяся в его ИК-спектре полоса деформационных колебаний  $\delta(\text{H}_2\text{O}) = 1653 \text{ см}^{-1}$ . Данной полосы нет в спектре **2**, выделенного из уксусной кислоты и **3**.

Таким образом, на основании совокупности результатов элементного анализа, термогравиметрии, ИК-спектроскопии, с учетом характерных для Ge(IV) координационных чисел 6 и 5, а для Sn(IV) 6, наличия в комплексе **1** координированных молекул воды, а в **2** – гидроксогруппы, а также сравнения полученных данных с

такowymi для ранее изученных комплексов германия и олова [7] для синтезированных комплексов предложены схемы строения без учета кристаллизационной воды (рис. 2).

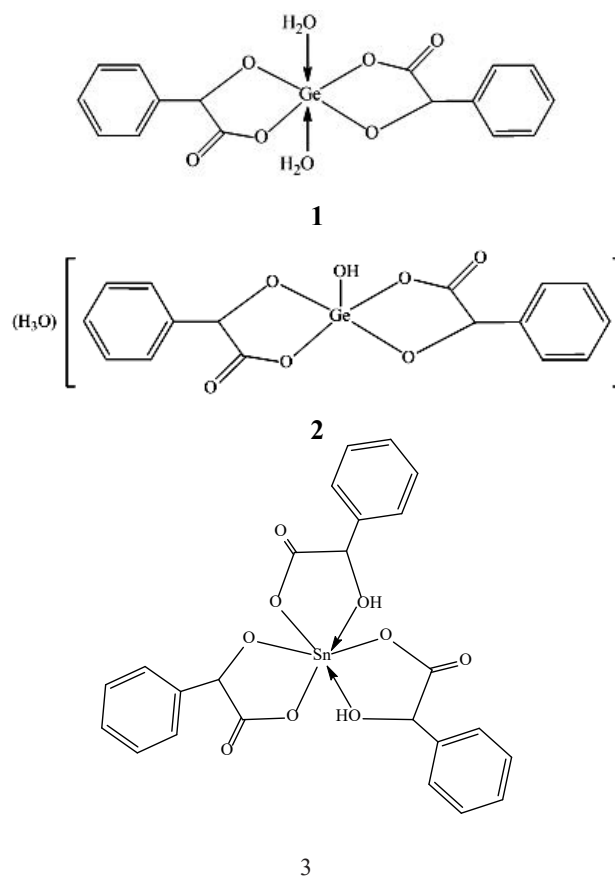
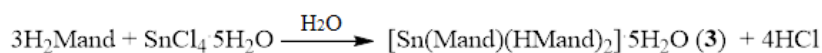
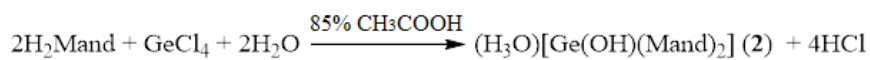


Рис. 2. Схемы строения комплексов 1-3

Исходя из приведенных схем, реакции образования **1-3** можно представить следующими уравнениями:



Проведено сравнение состава, строения синтезированных комплексов германия(IV) и олова(IV) с миндальной кислотой и полученных ранее с d-металлами. Установлено, что во всех комплексах миндальная кислота проявляет

себя как бидентатный хелатирующий лиганд, в манделатах Zn(II) и Sn(IV) гидроксильная группа не депротонируется и связывается с металлами координационной связью. Особый интерес представляет строение комплекса **2**, его молекула содержит одновременно ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{OH}^-$  – явление крайне редкое, но известное для гидроксикарбоксилатов германия(IV) [8-11].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Beghidja A., Rogez G., Rabu P. et al.* An approach to chiral magnets using  $\alpha$ -hydroxycarboxylates // *J. Mater. Chem.* – 2006. – Vol. 163. – P. 2715-2728. <http://doi.org/10.1039/b603014a>
2. *Carballoa R., Covelo B., Va'zquez-Lo'peza E.-M.* Mixed-Ligand Complexes of Zinc(II) with  $\alpha$ -Hydroxycarboxylates and Aromatic N-N Donor Ligands: Synthesis, Crystal Structures and Effect of Weak Interactions on their Crystal Packing // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 2005. – Vol. 631. – P. 785-792. <http://doi.org/10.1002/zaac.200400444>
3. *Zhao-Hui Zhou, Hong Zhao, Khi-Rui Tsai.* Enantiomeric and mesomeric mandelate complexes of molybdenum – on their stereospecific formations and absolute configurations // *J. of Inorg. Biochemistry.* – 2004. – Vol. 98. – P. 1787–1794. <http://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2004.08.003>
4. *Кукушкин Ю. Н.* Химия координационных соединений. – М.: Высшая школа, 1985. – 455 с.
5. *Григорьев А.И.* Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – М.: Наука, 1977. – 85с.
6. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: ИЛ, 1963. – 590 с.
7. *Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э.* Координационные соединения германия(IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот. Одесса: ОНУ, 2015. – 148 с.
8. *Seifullina I.I., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A., Martsinko E.E. et al.* Bis(citrate)hydroxogermanic(IV) Acid Dimer  $[\text{H}_3\text{O}_2][\text{Ge}(\text{H}_2\text{Cit})(\text{H}_2\text{Cit})(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ : Synthesis, Properties, and Crystal and Molecular Structure // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2011. – Vol. 56, N 12. – P. 1886–1893. <http://doi.org/10.1134/S003602361112045X>
9. *Chebanenko E.A., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Martsinko E.E. et al.* Synthesis and Characteristics of the Dioxonium Salt Based on Tartratogermanate Acid. Crystal and Molecular Structure of  $(\text{H}_3\text{O}_2)[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ge}(\text{m-Tart})_2\text{Ge}(\text{OH})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  // *Rus. J. Inorg. Chem.* – 2012. – Vol. 57, N 7. – P. 932–938. <http://doi.org/10.1134/S0036023612070108>
10. *Сейфуллина И.И., Чебаненко Е.А., Марцинко Е.Э. та ін.* Образование и реакционная способность бисцитратогерманатных кислот // *Вісник ОНУ. – Хімія.* – 2012. – Т. 17, № 3. – С. 13-22. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2012.3\(43\).31924](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2012.3(43).31924)
11. *Seifullina I.I., Plyukhin A.B., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Sergienko V.S.* Structural Features of Copper(II) and Lanthanide(III) Tartratogermanate(IV) Complexes // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2014. – Vol. 59, N 4. – P. 298-302. <https://doi.org/10.1134/S0036023614040172>

Стаття надійшла до редакції 24.03.2018

**О. Е. Марцинко, О. А. Чебаненко, И. Й. Сейфуллина**

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна

## **СИНТЕЗ, БУДОВА ТА ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ КОМПЛЕКСІВ ГЕРМАНІЮ(IV), СТАНУМУ(IV) З RS-МИГДАЛЬНОЮ КИСЛОТОЮ**

Вперше було отримано координаційні сполуки германію(IV) і стануму(IV) з RS-мигдальною кислотою  $[\text{Ge}(\text{Mand})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $(\text{H}_3\text{O})[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Mand})_2]$  (**2**),  $[\text{Sn}(\text{Mand})(\text{HMand})_2] 5\text{H}_2\text{O}$  (**3**).

Термогравіметричне дослідження **1-3** показало, що комплекси є кристалогідратами. Терморозклад **1** і **2** носить ступінчатий характер. В температурному інтервалі 80-160°C спостерігається ендотермічний ефект з максимумом при 140°C і убутком маси, який відповідає двом молекулам кристалізаційної води, а при 160-220°C відбувається видалення ще двох молекул води, які входять до внутрішньої сфери комплексу. На термограмі **2** в інтервалі температур 140-240°C спостерігається перший ендоефект з убутком маси, що відповідає видаленню двох молекул води, яка зв'язана більш міцно, ніж кристалізаційна. На відміну від **1** і **2**, при нагріванні комплексу стануму **3** при 80-170°C спостерігається ендотермічний ефект, який супроводжується видаленням п'яти молекул кристалізаційної води.

Про зв'язування карбоксильної групи кислоти з германієм і станумом комплексів **1-3** свідчить зникнення смуги коливань  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1716 \text{ cm}^{-1}$  і поява смуг  $\nu(\text{COO}^-) = 1690 \text{ cm}^{-1}$  для **1**,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1688 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1323 \text{ cm}^{-1}$  для **2** і  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1654 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1322 \text{ cm}^{-1}$  для **3**, а також  $\nu(\text{C}-\text{O})$  гідроксильної групи алкоголятного типу при  $1064 \text{ cm}^{-1}$ . В ІЧ-спектрах комплексів **1** і **2** відсутні деформаційні коливання C-OH, в спектрі **3** – вони зберігаються при  $1494 \text{ cm}^{-1}$ . Це підтверджується і наявністю в ІЧ-спектрах **1** і **2** смуг валентних коливань зв'язку Ge-O =  $744 \text{ cm}^{-1}$  для **1** і  $737 \text{ cm}^{-1}$  для **2**, а в спектрі **3** –  $\nu(\text{Sn}-\text{O}) = 567 \text{ cm}^{-1}$ . В той же час в спектрі комплексу **2** виявлена чітка смуга при  $834 \text{ cm}^{-1}$ , яка відноситься до деформаційних коливань групи Ge-O-H, отже, германій до складу цього комплексу входить в гідролізованій формі. Запропоновано схеми будови комплексів.

**Ключові слова:** германій, станум, RS-мигдальна кислота, координаційні сполуки.

**E. E. Martsinko, E. A. Chebanenko, I. I. Seifullina**

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

## **SYNTHESIS, STRUCTURE AND THERMAL PROPERTIES OF GERMANIUM(IV), TIN(IV) COMPLEXES WITH RS-MANDELIC ACID**

Germanium(IV) and tin(IV) coordination compounds  $[\text{Ge}(\text{Mand})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**),  $(\text{H}_3\text{O})[\text{Ge}(\text{OH})(\text{Mand})_2]$  (**2**),  $[\text{Sn}(\text{Mand})(\text{HMand})_2] 5\text{H}_2\text{O}$  (**3**) were synthesized for the first time with the RS-mandelic acid.

Thermogravimetric analysis of **1-3** shows, that compounds are crystalohydrates. Thermal destruction of **1** and **2** is gradational. In the thermal interval 80-160°C an endothermic effect with the maximum at 140°C and weight loss, which corresponds to two molecules of crystalline water, is observed. At 160-220°C two more water molecules are deleted from the inner sphere of the complex. On the thermogram of **2** in the thermal interval 140-240°C the

first endoeffect with the weight loss of two water molecules, that are bonded more fixedly, then crystalline ones, is observed. In contrast with **1** and **2**, during the heating of **3** in the thermal interval of 80–170°C, an endothermic effect, which is followed by elimination of 5 crystalline water molecules, is observed.

Disappearing of  $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1716 \text{ cm}^{-1}$  absorption band and presence of  $\nu(\text{COO}^-) = 1690 \text{ cm}^{-1}$  in **1** (pic. 2.4 б),  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1688 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1323 \text{ cm}^{-1}$  in **2** and  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1654 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-) = 1322 \text{ cm}^{-1}$  in **3** shows the presence of bonding between carboxyl group and germanium (tin) in **1–3**. The bonding between hydroxyl group and metals is confirmed by presence of  $\nu(\text{C}-\text{O})$  absorption band at  $1064 \text{ cm}^{-1}$ . Herewith in the spectra of complexes **1** and **2** deformation vibrations C-OH are absent, and in spectrum of **3** they are presented at  $1494 \text{ cm}^{-1}$ . The bonding is also confirmed by presence of valence vibrations bands of the Ge-O bond equal  $744 \text{ cm}^{-1}$  in **1** and  $737 \text{ cm}^{-1}$  in **2**, and in the spectrum of **3** by presence of  $\nu(\text{Sn}-\text{O}) = 567 \text{ cm}^{-1}$ . In the spectrum of **2** the clear absorption band at  $834 \text{ cm}^{-1}$ , which corresponds to the deformation vibrations of Ge-O-H-group, is found. Consequently, germanium is presented in the compound in the hydrolyzed form. The schemes of structures are presented.

**Keywords:** germanium, tin, RS-mandelic acid, coordination compounds.

## REFERENCES

1. Beghidja A., Rogez G., Rabu P. et al. *An approach to chiral magnets using  $\alpha$ -hydroxycarboxylates*. J. Mater. Chem., 2006, vol. 163, pp. 2715–2728. <http://doi.org/10.1039/b603014a>
2. Carballoa R., Covelo B., Va'zquez-Lo'peza E.-M. *Mixed-Ligand Complexes of Zinc(II) with  $\alpha$ -Hydroxycarboxylates and Aromatic N-N Donor Ligands: Synthesis, Crystal Structures and Effect of Weak Interactions on their Crystal Packing*. Z. Anorg. Allg. Chem., 2005, vol. 631, pp. 785–792. <http://doi.org/10.1002/zaac.200400444>
3. Zhao-Hui Zhou, Hong Zhao, Khi-Rui Tsai. *Enantiomeric and mesomeric mandelate complexes of molybdenum – on their stereospecific formations and absolute configurations*. J. Inorg. Biochemistry., 2004, vol. 98, pp. 1787–1794. <http://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2004.08.003>
4. Kukushkin Yu.N. *Himiya koordinatsionnykh soedineniy*. Moscow, Vysshaya shkola, 1985, 455 p. (in Russian)
5. Grigor'ev A.I. *Vvedenie v kolebatel'nuju spektroskopiju neorganicheskikh soedinenij*. Moscow, Nauka, 1977, 85 p. (in Russian)
6. Bellami L. *Infrakrasnyye spektry slozhnykh molekul*. – Moscow, IL, 1963, 590 p. (in Russian)
7. Seifullina I.I., Martsinko E.E. *Koordinatsionnyye soedineniya germaniya(IV) s anionami limonnoy, vinnoy i ksilarovoy kislot*. Odessa, ONU, 2015, 148 p. (in Russian)
8. Seifullina I.I., Minacheva L.Kh., Chebanenko E.A., Martsinko E.E. et al. *Bis(citrato)hydroxogermanic(IV) Acid Dimer  $[\text{H}_3\text{O}]_2[\text{Ge}(\text{H}_2\text{Cit})(\text{H}_{23}\text{Cit})(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : Synthesis, Properties, and Crystal and Molecular Structure*. Rus. J. Inorg. Chem., 2011, vol. 56, no. 12, pp. 1886–1893. <http://doi.org/10.1134/S003602361112045X>
9. Chebanenko E.A., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Martsinko E.E. et al. *Synthesis and Characteristics of the Dioxonium Salt Based on Tartratogermanate Acid. Crystal and Molecular Structure of  $(\text{H}_3\text{O})_2[\text{Ge}(\text{m-Tart})_2\text{Ge}(\text{OH})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$* . Rus. J. Inorg. Chem., 2012, vol. 57, no. 7, pp. 932–938. <http://doi.org/10.1134/S0036023612070108>
10. Seyfullina I.I., Chebanenko E.A., Martsinko E.E. et al. *Obrazovanie i reaktsionnaya sposobnost bistratogermanatnykh kislot*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2012, vol. 17, no 3, pp. 13–22. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2012.3\(43\).31924](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2012.3(43).31924)
11. Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Sergienko V.S. *Structural Features of Copper(II) and Lanthanide(III) Tartratogermanate(IV) Complexes*. Rus. J. Inorg. Chem., 2014, vol. 59, no 4, pp. 298–302. <https://doi.org/10.1134/S0036023614040172>