

УДК 541.49+546.814

Е. Э. МарцинкоОдесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина**(2S,3R,4S,5R)-2,3,4,5-ТЕТРАГИДРОКСИГЕКСАНДИОВАЯ
(ГАЛАКТАРОВАЯ) КИСЛОТА: ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ,
ИЗОМЕРИЯ, КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА**

В обзорной статье рассмотрены особенности строения и свойств галактаровой кислоты (H_6Gala) как представителя полигидроксидикарбоновых кислот, широко применяющейся в аналитической химии, медицине и сельском хозяйстве. Охарактеризовано ее координационно-химическое поведение в реакциях с ионами s-, p- и d-металлов. Показаны перспективы изучения данной кислоты в качестве лиганда при комплексообразовании с германием(IV) и оловом(IV).

Ключевые слова: (2S,3R,4S,5R)-2,3,4,5-тетрагидроксигександиовая кислота, галактаровая кислота, кристаллическая структура, комплексообразование.

1. Введение

За последние годы на кафедре общей химии и полимеров ОНУ имени И. И. Мечникова было синтезировано значительное число координационных соединений германия(IV) с биологически активными гидроксикарбоновыми кислотами – лимонной, винной, тригидроксиглутаровой (ксиларовой) [1]. Указанные кислоты представляют собой полидентатные хелатирующие лиганды, молекулы которых различаются числом гидроксильных и карбоксильных групп.

Для расширения ряда синтезируемых гомо- и гетерометаллических координационных соединений германия(IV) с гидроксикарбоновыми кислотами в качестве лиганда целесообразно использовать (2S,3R,4S,5R)-2,3,4,5-тетрагидроксигександиовую кислоту, имеющую несколько тривиальных названий – галактаровая, слизевая, муциновая. Она, также как и ранее изученная ксиларовая кислота [2-4], является дикарбоновой, но её молекула содержит на одну гидроксильную группу больше. Следовательно, на её примере можно установить, какое влияние на состав и структуру образующихся комплексов окажет число и расположение гидроксильных групп в её молекуле.

2. Общая характеристика галактаровой кислоты

Альдаровые кислоты, к которым относится галактаровая кислота и ее изомеры, являются производными моносахаридов, содержащих карбоксильные группы вместо альдегидной и первичной спиртовой. Их названия образуются от названий соответствующих моносахаридов, например, глюкоаровая – от глюкозы, маннарововая – от манозы. Галактаровая кислота, являясь продуктом окисления галактозы, представляет собой двухосновную тетрагидроксикислоту и является стереоизомером указанных выше кислот (рис. 1).

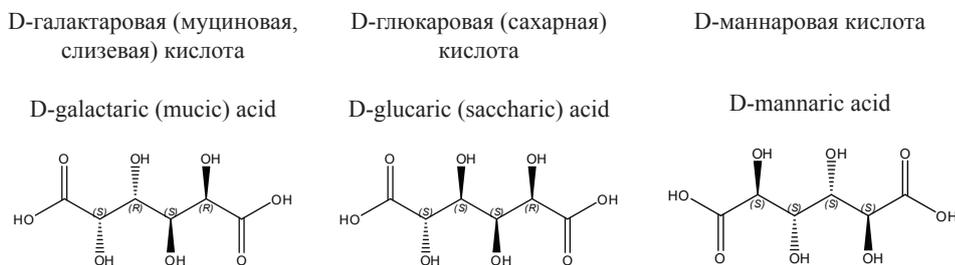


Рис. 1. Формулы D-галактаровой кислоты и ее стереоизомеров

Наиболее распространенными и доступными являются природные D-изомеры альдаровых кислот, приведенные на рис. 1. D-галактаровая кислота широко применяется в аналитической химии [5], в биомедицинских исследованиях [6], а также в сельском хозяйстве [7]. Ее кристаллическая структура кислоты была определена в 1982 году (рис. 2) [8].

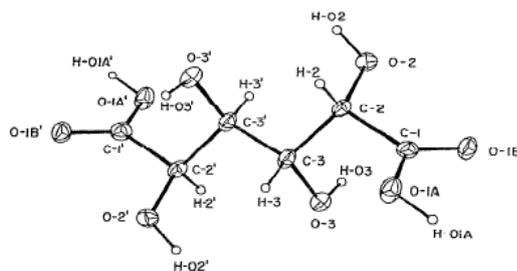


Рис. 2. Молекулярная структура галактаровой кислоты ($C_6H_{10}O_8$, H_6Gala)

Молекулы H_6Gala имеют почти планарную зигзагообразную цепочку. Кристаллическая структура формируется за счёт системы сильных водородных связей, в которую вовлечены все функциональные группы (рис. 3). Сделан вывод, что именно высокая кристаллическая плотность галактаровой кислоты обуславливает её низкую растворимость по сравнению с другими гидроксикарбоновыми кислотами. Это также согласуется с её довольно высокой температурой плавления ($206\text{ }^\circ\text{C}$).

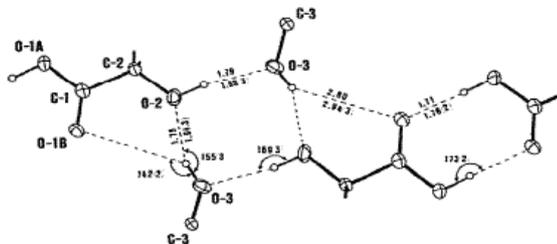


Рис. 3. Внутримолекулярные водородные связи в кристаллической структуре галактаровой кислоты

Галактаровая кислота диссоциирует по двум ступеням, определены $pK_1=3.05$ и $pK_2=4.04$ её карбоксильных групп [9]. Благодаря наличию в молекуле четырёх гидроксильных и двух карбоксильных групп H_6Gala является эффективным комплексообразующим хелатирующим агентом.

3. Особенности комплексообразования галактаровой кислоты с различными катионами

Интерес к хелатированию двухвалентных катионов гидроксикарбоновыми кислотами в водных растворах и твёрдом виде обусловлен их биологической активностью. Проведено потенциометрическое исследование комплексообразующей способности галактаровой кислоты по отношению к Ca^{2+} , Mg^{2+} и Zn^{2+} в растворах [10]. Определены константы устойчивости соответствующих комплексов, из зависимости которых от температуры найдены величины ΔH° и ΔS° (табл. 1).

Таблица 1
Термодинамические параметры (ΔH° , ΔS°), логарифмы констант устойчивости для комплексов различных форм при температуре 25°C

Комплекс	Log β			ΔH° (ккал/моль)			ΔS° (кал/моль K ⁻¹)		
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺
[MH ₄ Gala]	2.45	2.32	3.04	4.9	4.2	3.8	27	25	26
[MH ₃ GalaH ₁] ⁻	-5.93	-5.28	5.08	22.2	20.5	19.6	47	45	42
[M(H ₄ Gala) ₂] ²⁻	4.37	4.17		15.1	15.9		70	72	
[M(H ₄ Gala)(H ₃ Gala)] ³⁻	-1.73	-2.53		36.2	32.9		114	100	

Установлено, что образование различных комплексов процесс эндотермический, а значения ΔH° и ΔS° подтверждают, что комплексообразование галактаровой кислоты сопровождается хелатированием, в которое вовлекаются кислороды карбоксильной и α -гидроксильной групп. Преимущественно в кислой и нейтральной среде существуют [MH₄Gala] (M = Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺). При увеличении pH образуются [MH₃Gala]⁻, в которых координированная OH группа депротонирована (рис 4).

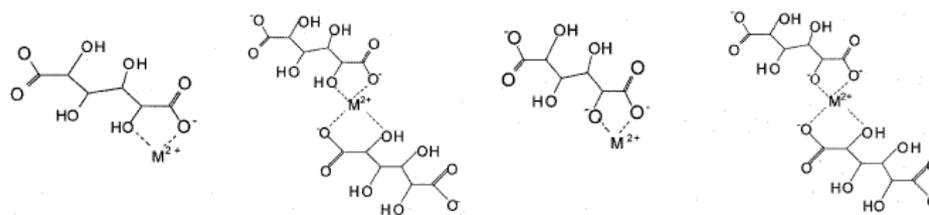


Рис. 4. Способы координации галактаровой кислоты в комплексах некоторых металлов (M = Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺)

Проведено ИК-спектроскопическое исследование галактаровой кислоты и выделенных в твердом виде ее соединений с K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} и La^{3+} [11-14]. Показано, что димеризованные карбоксильные группы свободной кислоты диссоциируют при образовании солей, о чём свидетельствует наличие ν_{as} и ν_s COO^- групп в ИК-спектрах этих солей наблюдаемые в области 1600 и 1400 см^{-1} , соответственно. Две карбоксильные группы галактаровой кислоты координированы к Ca^{2+} монодентатно. Одна из карбоксильных групп в Ba^{2+} соли координирована монодентатно, другая – связывается с тремя катионами. В солях с ионами K^+ , NH_4^+ , La^{3+} COO^- -группы координированы катионами полидентатно.

При сравнении спектров солей со спектром исходной кислоты сделан вывод, что гидроксильные группы галактарового скелета принимают участие во взаимодействии М-О и образовании водородно-связанных сеток. Степень участия ОН групп в металл-галактаратах меняется от K^+ и NH_4^+ к солям Ca^{2+} , Ba^{2+} , La^{3+} (табл. 2).

В соединении с Ca^{2+} зафиксирована монодентатная координация карбоксилатной группы ($\Delta\nu_{COO} = 1591-1378 = 213\text{ см}^{-1}$), в соли Ba^{2+} при C_6 – монодентатная ($\Delta\nu_{COO} = 215\text{ см}^{-1}$), а при C_1 – тридентатная ($\Delta\nu_{COO} = 1573-1392 = 181\text{ см}^{-1}$), в соединении с La^{3+} также присутствуют две по-разному координированные карбоксилатные группы моно ($\Delta\nu_{COO} = 210\text{ см}^{-1}$) и полидентатно ($\Delta\nu_{COO} = 180\text{ см}^{-1}$).

Проведена корреляция между структурной информацией и спектральными свойствами для рассмотренных соединений. ИК спектры хорошо описываются в рамках установленной кристаллической структуры ряда указанных соединений. Характерно, что структура галактаратогерманатов меняется при замене ионов комплексообразователей.

Так, в моногидрате галактарата стронция $[Sr(H_4Gala)] \cdot H_2O$ [15] реализуется координационный полиэдр – трехшпачочная тригональная призма ($KЧ=9$), молекулы воды не принимают участия в координации (рис. 5).

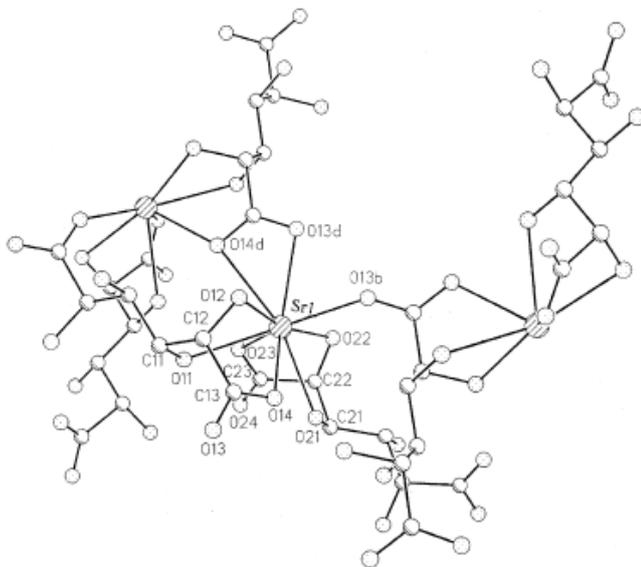


Рис. 5. Кристаллическая структура галактарата стронция [15]

Таблица 2

Полосы поглощения в ИК-спектрах галактаровой кислоты
и ее солей с K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} и La^{3+}

Кислота	Соль K^+	Соль NH_4^+	Соль Ca^{2+}	Соль Ba^{2+}	Соль La^{3+}	Отнесение [15-18]
Полосы (cm^{-1})						
3288(vs)	3289(vs)	3196(vs)	3443(m)	3633(w)	3299(vs)	νOH
	3154(vs)	3058(vs)	3149(vs)	3253(s)		
2966(w)	2957(w)	2955(w)	2965(w)	2955(w)	2952(w)	
2938(w)	2924(w)	2922(w)	2913(w)	2915(w)	2920(w)	νCH
2877(w)	2830(sh)	2861(sh)	2844(w)	2825(w)	2850(sh)	
1724(vs)						$\nu C=O$ (COOH)
	1597(vs)	1692(w)	1627(sh)	1573(vs)	1589(vs)	$\nu asCOO^-$
	1570(sh)	1609(vs)	1591(vs)			
1453(m)	1434(m)	1464(sh)	1432(s)	1447(m)	1433(s)	$\nu CC, \delta COH, \delta CCH$
	1406(m)	1428(sh)	1378(sh)	1392(m)	1404(sh)	$\nu sCOO$
1420(m)		1399(m)				
1375(w)	1366(m)	1352(m)			1347(m)	$\delta COH, \delta CCH$
1317(sh)	1313(m)	1304(m)		1314(m)	1308(m)	$\delta COH, \delta CCH$
1295(m)			1291(s)	1284(m)		
1270(sh)	1280(m)	1272(m)			12779w)	$\delta COH, \delta CCH$
1240(m)	1243(m)	1239(m)	1248(s)	1254(m)	1249(w)	$\delta COH, \delta CCH$
1207(w)	1196(m)	1196(m)	1212(m)	1217(w)	1209(m)	$\delta COH, \delta CCH$
1120(s)	1111(s)	1108(vs)	1091(s)	1089(s)	1094(s)	$\nu CO, \nu CC$
1061(s)	1048(vs)	1049(vs)	1039(s)	1038(s)	1038(s)	$\nu CO, \nu CC$
965(w)	969(m)	967(m)	974(w)	968(w)	975(m)	$\nu CO, \nu CC$
920(m)						$\tau COOH$
861(m)	872(m)	872(m)	902(m)	885(w)	880(m)	$\tau OCCC, \nu CC$
827(w)	843(m)	839(m)	851(m)	838(m)	827(m)	$\tau OCCO, \tau OCCC$
799(m)	766(m)	772(m)	768(m)	722(m)	696(m)	$\tau OCCO, \tau OCCC$
699(m)			715(w)			$\tau OCCO, \tau OCCC$
667(m)	669(s)	667(s)	656(m)	679(m)	644(m)	$\tau OCCO, \tau OCCC$
				644(m)		
631(m)	633(s)	633(m)	609(sh)			$\tau OCCO, \tau OCCC$
	571(sh)					
509(m)	523(s)	524(s)	511(m)	505(w)	512(m)	$\tau OCCO, \delta CCO$
461(w)	475(s)	476(m)	462(m)	472(m)	470(m)	$\delta CCO, \tau OCCO$

w-широкая, s-слабая, m-средняя, sh-плечо, vs-очень сильная

Структурные единицы галактарата бария (рис. 6 а) состоят из атома Ва и двух отдельных частей галактаровых ионов [16]. Последние связываются через различные центры симметрично расположенных молекул. Различия в длинах С-О карбоксильных групп вызвано их разной координацией к атому Ва. Каждый атом Ва²⁺ девятикоординирован. Карбоксильные атомы кислорода (O₁, O₁₀, O₁₁) координированы, последние два являются мостиками между симметрично расположенными ионами Ва²⁺ и, следовательно, присутствуют дважды в каждом координационном узле. Остальные места занимают четыре кислорода гидроксильных групп (рис. 6 а).

Девятикоординированный барий в трёхшапочной тригональной призме встречается и в других структурах, содержащих Ва²⁺. Необычность координации галактаратов заключается в том, что атомы кислорода молекул воды включаются в координацию только к одному из двух ионов Ва²⁺.

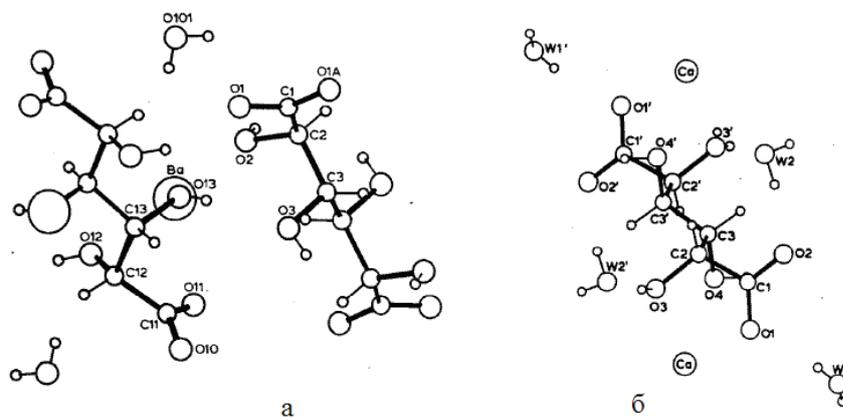


Рис. 6. Молекулярные структуры галактаратов Ва (а) и Са (б) [16]

Асимметричная структурная единица галактарата кальция содержит один Са²⁺ на оси вращения и расположенные по обе стороны кислорода галактаратного иона и двух молекул воды (рис. 6 б). Каждый Са²⁺ координирован восьмью атомами кислорода. Четыре атома кислорода расположены симметрично по отношению к оси вращения, вместе с четырьмя другими образуют квадратную антипризму. В обеих структурах присутствуют водородные связи.

Получены также данные о структуре кислого калий галактарата моногидрата СООН(СНОН)₄СООК [17]. РСА установлено, что К⁺ семи-координирован. В структуре комплекса формируется водородно-связанная сетка. Все ионы калия эквивалентны, К⁺ локализуется в центре семи атомов кислорода, среди которых один – молекулы воды (рис. 7).

Интерес к координационной химии молибдена(VI) с такими лигандами как производные сахаров в водном растворе обусловлен её важностью для биологических систем, здоровья, окружающей среды, а также промышленного и аналитического применения [18]. Из данных ¹Н и ¹³С ЯМР спектров водных растворов Na₂MoO₄ и галактаровой кислоты при различных мольных соотношениях (от 4 до 0,5) и рН 1-9 чётко видно, что происходит образование разных комплексов. Сделан

вывод, что комплекс $\text{Mo:L}=4:2$ образуется в кислой среде, две молекулы лиганда являются мостиковыми между двумя *цис*-расположенными $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$ за счет всех гидроксильных и карбоксильных групп. Предложена схема строения для данного комплекса (рис. 8).

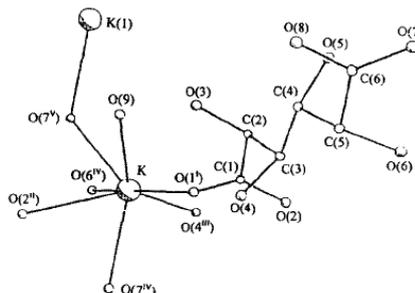


Рис. 7. Структура $\text{HOOC}(\text{CHOH})_4\text{COOK}$ [17]

При увеличении pH зафиксировано образование соединений с молярным соотношением $\text{Mo:L} = 2:2$ и $1:1$, в которых лиганды связываются с MoO_2^{2+} центрами через карбоксильные и их соседние гидроксильные группы. Ряд биядерных комплексов молибдена(VI) был выделен в твёрдом виде и исследован методом ИК-спектроскопии [18-20].

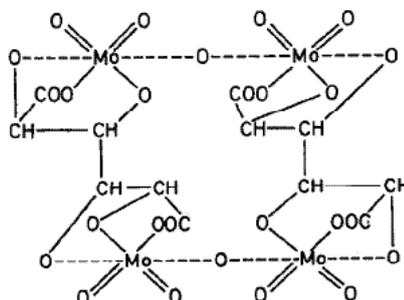


Рис. 8. Схема строения комплекса Mo(VI) с галактаровой кислотой

Спектрофотометрически доказано [21], что в зависимости от pH в системе Na_2WO_4 – галактаровая кислота – H_2O присутствуют три вида комплексов: мономерный с *цис*-диоксо фрагментами WO_2 и димерные с μ -оксо мостиками. Галактаровая кислота координируется к металлу с участием карбоксильной и гидроксильной группы в α -положении. Методом ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии доказано наличие процессов внутримолекулярного взаимодействия W(VI) с лигандом при соотношении ≥ 1 . Вместе с тем сравнение ^{13}C ЯМР спектров при избытке W(VI) показывает, что β -алкоголятная группа галактаровой кислоты не координируется, значит, комплексы со стехиометрией металл-лиганд = $2:1$ не образуются.

Отмечено [22], что из-за низкой растворимости галактаровой кислоты исследование комплексообразования в растворе сопряжено с определёнными трудностями

и таких данных относительно немного. Для определения констант устойчивости комплексов меди с галактарат-ионом было проведено потенциметрическое титрование водного раствора, содержащего ионы меди и галактаровую кислоту в соотношениях от 1:1 до 1:4. Значение $\lg K$ комплекса $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{Gala})]$ равно 4.20 ± 0.05 .

Изучены бинарные системы $\text{Cu}(\text{II})$ -галактаровая кислота и тройная с 2,2'-бипиридилем (bpy) [9]. Получены кривые распределения молекулярных форм существующих в системе $\text{Cu}^{2+} - \text{H}_6\text{Gala}$. В твердом виде при $\text{pH}=4$ выделены комплексы $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{Gala})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{Gala})(\text{bpy})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 9) [9].

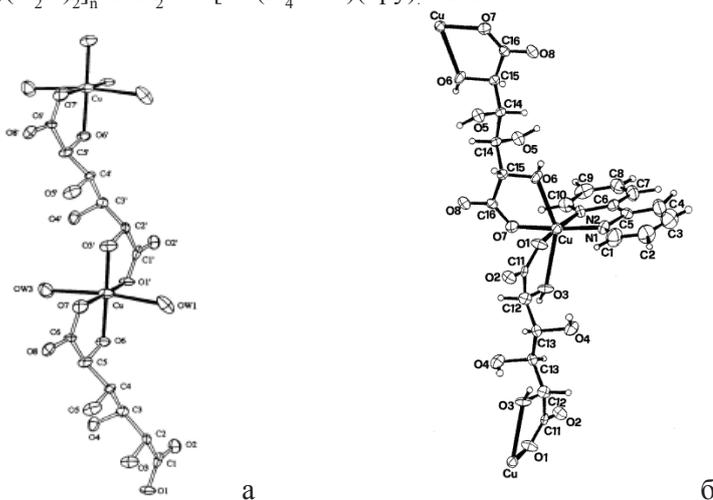


Рис. 9. Структура комплексов $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{Gala})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (а) и $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{Gala})(\text{bpy})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ (б) [9]

В обоих координационных полимерах ион Cu^{2+} координирован двумя карбоксильными и двумя гидроксильными кислородами, принадлежащими двум различным молекулам галактаровой кислоты, в $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{Gala})(\text{H}_2\text{O})_2]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ КЧ(Cu) дополняется до шести двумя молекулами воды, а в $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{Gala})(\text{bpy})]_n \cdot 2n\text{H}_2\text{O}$ – двумя атомами азота молекулы 2,2'-бипиридила (рис. 9). Каждая молекула галактаровой кислоты связывает два иона Cu^{2+} за счёт двух карбоксильных кислородов, а за счёт α -ОН-групп формируется полимерная цепь. Координационный полиэдр меди может быть описан как искажённый октаэдр. Формируется супрамолекулярная структура за счёт внутри- и межмолекулярных водородных связей с участием гидроксильных групп, некоординированных атомов кислорода карбоксильных групп, а также молекул воды.

Необходимо отметить, что с использованием альдаровых кислот удалось синтезировать целый ряд хиральных и ахиральных линейных координационных полимеров [23]. Этому способствовало наличие в составе их молекул большого числа донорных центров (гидроксильных и карбоксильных групп), связывание которых с металлическими центрами приводит к образованию сетки, которая к тому же ещё поддерживается водородными связями.

При исследовании комплексообразования как биометаллов, так и токсических один из главных вопросов – это состояние их комплексных соединений в раство-

ре. Так, в работе [22] в результате потенциометрических измерений определены константы устойчивости галактаратов Co(II), Ni(II), а также Cd(II), Pb(II), Hg(II). Установлено, что галактаратная кислота проявляет себя как хелатирующий лиганд с участием кислородов карбоксильных и α -гидрокси групп в случае Co(II) и Ni(II), в то время как в Cd(II) и Pb(II) комплексах в координацию к металлу вовлекаются карбоксилатный ион и две алкоголятные гидрокси-группы. Преимущественно в кислой и близко к нейтральной среде существует $[M(H_4Gala)]$, который был выделен в твёрдом виде и охарактеризован методом ИК-спектроскопии.

С увеличением pH происходит образование также комплексов $[M(H_3Gala)]^-$, в которых гидрокси-группы координируются в депротонированной форме, что характерно для всех рассматриваемых ионов, в том числе с Hg(II), так как в этом случае при pH=7 возможно выделение осадка гидроксида. Выделенные препаративно комплексы $[M(H_4Gala)] \cdot xH_2O$ охарактеризованы методом ИК-спектроскопии (табл. 3).

Таблица 3

Основные полосы поглощения (cm^{-1}) в ИК-спектрах комплексов

Комплекс	Отнесение (cm^{-1})					
	$\nu(OH)_w$	$\nu(OH)_s$	$\nu(C=O)$	$\nu_{as}(COO)$	$\nu_s(COO)$	$\delta(COH) + \delta(CCH)$
$[Cd(H_4Gala)] \cdot 2H_2O$	3517s	3200vs		1594vs 1561vs	1433s	1400s, 1325s 1301m, 1274m 1100s
$[Pb(H_4Gala)] \cdot H_2O$	3480b	3200vs		1592vs 1559vs	1435s	1384vs, 1315m 1286m, 1255m 1110m, 1084s
$[Hg(H_4Gala)] \cdot 2H_2O$	3587vs 3527vs	3286vs 3175vs		1596vs	1428vs	1366vs, 1314s 1284m, 1244m 1198m, 1110vs
$[Co(H_5Gala)_2] \cdot 6H_2O$	3841s	3292vs 3103s	1725vs	1613vs	1450s	1396s, 1319s 1290s, 1262m 1242m, 1211m 1108s
$[Ni(H_4Gala)] \cdot 4H_2O$	3408vs	3209s		1612vs	1433s	1384s, 1302s 1262m, 1242m 1114m, 1109s

w-широкая, s-слабая, m-средняя, vs-очень сильная

С р-элементами получены только изоструктурные координационные соединения галактаровой кислоты с алюминием $Na_6[Al_6(H_2Gala)_4(OH)_8] \cdot 21H_2O$, $K_6[Al_6(H_2Gala)_4(OH)_8] \cdot 21H_2O$ [24], в которых КЧ(Al)=6, координационный полиэдр – октаэдр AlO_6 – O-атомы принадлежат четырём галактаратным анионам и восьми гидроксильным группам (рис. 10).

Следует отметить, что в настоящее время комплексные соединения галактаровой кислоты с различными ионами металлов представляют практический интерес. Это связано с их применением в качестве реагентов, выводящих тяжелые металлы из организма [25], а также в качестве лекарственных препаратов [6].

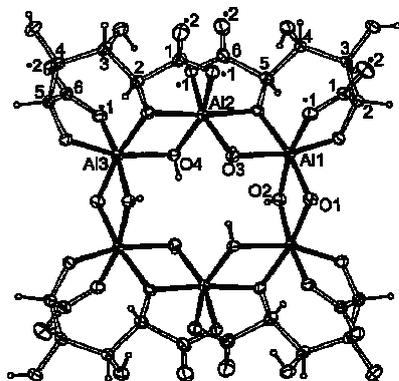


Рис. 10. Структура комплексного аниона $[Al_6(H_2Gala)_4(OH)_8]^{6-}$.

Поскольку комплексообразование указанного лиганда с р-элементами изучено мало, можно заключить, что синтез комплексов германия(IV) и олова(IV) с галактаровой кислотой, установление их строения и определение физико-химических характеристик откроет пути для получения новых соединений с полезными функциональными свойствами.

Литература

1. Марцинко Е.Э. Координационная и супрамолекулярная химия комплексных анионов германия (IV), олова (IV) с комплексами и гидроксикарбоновыми кислотами: дис. ... доктора хим. наук : 02.00.01. – Киев, 2014. – 396 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- μ_3 -тригидроксиглутарато) германата(IV) гексааквамеди(II) $[Cu(H_2O)_6][Ge(\mu_3-Thgl)_2\{Cu(H_2O)_6\}_2] \cdot 2H_2O$ // Журн. неорган. химии. – 2011. – Т. 56, № 2. – С. 228–234. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023611020197>
3. Марцинко Е.Э., Миначева Л.Х., Сейфуллина И.И. и др. Гетероядерные бис(μ -тригидроксиглутарато) дигидроксодигерманаты(IV) щелочных металлов. Кристаллическая и молекулярная структура $K_4[Ge_2(\mu-Thgl)_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$ // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т. 57, № 3. – С. 393-400. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023612030199>
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 $[M(H_2O)_6][Ge(\mu_3-L)_2\{M(H_2O)_6\}_2] \cdot 4H_2O \cdot nCH_3CN$ (M = Co, n = 0; M = Mn, n = 1) // Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58, № 2. – С.187-194. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023613020174>
5. Mehlretter C.L., Alexander B.H., Rist C.E. Sequestration by Sugar Acids // Ind. Eng. Chem. – 1953. – Vol. 45. – P. 2782-2784. <http://dx.doi.org/10.1021/ie50528a060>
6. Warner R.C., Weber I. The Metal Combining Properties of Conalbumin // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – Vol. 75. – P. 5094-5101. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01116a056>
7. Tean W., Liao H., Wu J.-G., Yang G.-D. Study on the coordination of the hydroxyl group: crystal structure and FT-IR spectra of potassium hydrogen galactarate // Polyhedron – 1997. – Vol. 16. – P. 2055-2058. [http://dx.doi.org/10.1016/s0277-5387\(96\)00512-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0277-5387(96)00512-8)
8. Jeffrey G.A., Wood R.A. The crystal structure of galactaric acid (mucic acid) at -147° : an unusually dense, hydrogen-bonded structure // Carbohydrate Res. – 1982. – Vol. 108. – P. 205-211. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6215\(00\)81790-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6215(00)81790-5)
9. Saladini M., Candini M., Iacopino D. et. al. Binding ability of aldaric acid toward metal(II). X-ray study and solution state investigation on Cu(II)-galactaric acid system and its 2,2-bipyridine adduct // Inorg. Chim. Acta. – 1999. – Vol. 292. – P. 189-197. [http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693\(99\)00188-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693(99)00188-7)

10. *Saladini M., Menabue L., Ferrari E.* Sugar complexes with metal²⁺ ions: thermodynamic parameters of associations of Ca²⁺, Mg²⁺ and Zn²⁺ with galactaric acid // *Carbohydrate Res.* – 2001. – Vol. 336. – P. 55–61. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215\(01\)00243-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215(01)00243-9).
11. *Sheldrick B., Mackie W.* Magnesium Galactarate Dihydrate // *Acta Crystallogr. Sect. C.* – 1989. – Vol. 45. – P. 1072–1073. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108270189002581>.
12. *Tajmir-Riahi H.A.* Infrared spectra of crystalline β-d-glucuronic acid and its Na⁺, K⁺, and Rb⁺ salts // *Carbohydrate Res.* – 1984. – Vol. 125, № 1. – P. 13–20. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6215\(84\)85139-3](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6215(84)85139-3).
13. *Benetollo F., Bombieri G., Liang H. et al.* Structural and spectral studies of ammonium mucate // *J. Cryst. and Spectros. Research.* – 1993. – Vol. 23, № 3. – P. 171–175. <http://dx.doi.org/10.1007/bf01190042>.
14. *Tian W., Yang L.-M., Xu Y.-Z. et al.* Sugar interaction with metal ions. FT-IR study on the structure of crystalline galactaric acid and its K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ and La³⁺ complexes // *Carbohydrate Res.* – 2000. – Vol. 324. – P. 45–52. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215\(99\)00276-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6215(99)00276-1).
15. *Tian W., Cheng S., Yang L. et al.* Sugar interaction with metal ions. Crystal structure and FT-IR spectroscopic study of strontium galactarate mono-hydrate // *J. of Inorg. Biochem.* – 2000. – Vol. 78. – P. 197–204. [http://dx.doi.org/10.1016/S0162-0134\(00\)00003-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0162-0134(00)00003-9).
16. *Sheldrick B., Mackie W., Akrigg D.* The Structures of Barium D-Galactarate Monohydrate and Calcium D-Galactarate Tetrahydrate // *Acta Crystallogr.* – 1989. – Vol. 45. – P. 191–194. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108270188011746>.
17. *Taga T., Shimada T., Mimura N.* Sodium galactarate and potassium galactarate // *Acta Crystallogr. Sect. C.* – 1994. – Vol. 50, № 7. – P. 1076–1079. <http://dx.doi.org/10.1107/S0108270194001010>.
18. *Ramos M.L., Caldeira M.M., Gil V.M.* Multinuclear NMR study of the complexation of d-galactaric and d-mannaric acids with Molybdenum(IV) // *Polyhedron* – 1994. – Vol. 13. – P. 1825–1833. [http://dx.doi.org/10.1016/0277-5387\(94\)80004-9](http://dx.doi.org/10.1016/0277-5387(94)80004-9).
19. *Beltran-Porter A., Cervilla A., Caturla F. et al.* Complexes of molybdenum(VI) with organic diacid ligands: The molybdenum(VI)-malonic acid system // *Transition Met. Chem.* – 1983. – Vol. 8, № 4. – P. 222–225. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00620695>.
20. *Beltran -Porter A., Cervilla A., Caturla F. et al.* Lactate complexes of molybdenum(VI) // *Transition Met. Chem.* – 1983. – Vol. 8, № 6. – P. 324–328. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00618562>.
21. *Ramirez J., Llopis E., Cervilla A.* Complexes of Tungsten(VI) with Mucic Acid: a Spectrophotometric and Polarimetric Study in Aqueous Solution // *Inorg. Chim. Acta.* – 1986. – Vol. 125. – P. 1–7. [http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)85475-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693(00)85475-4).
22. *Saladini M., Ferrari E., Menabue L.* Co-coordination of transition metal ions by galactaric acid: a potentiometric and spectroscopic study // *J. of Inorg. Biochem.* – 2002. – Vol. 92. – P. 121–127. [http://dx.doi.org/10.1016/S0162-0134\(02\)00544-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0162-0134(02)00544-5).
23. *Abrahams B.F., Grannas M.J., McCormick L.J. et al.* Chiral and achiral linear coordination polymers from aldaric acids // *Cryst. Eng. Comm.* – 2010. – Vol. 12. – P. 2885–2895. <http://dx.doi.org/10.1039/c001505a>.
24. *Klufers P., Kramer G., Piotrowski H. et al.* Polyot metal complexes. Galactarato complexes with Aluminium and Copper(II) // *Z. Naturforsch.* – 2002. – P. 1446–1453.
25. *Whitfield D., Stojkovskia S., Sarkar B.* Metal coordination to carbohydrates. Structures and function // *Coordinat. Chem. Rev.* – 1993. – Vol. 122, № 1–2. – P. 171–225. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545\(93\)80045-7](http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545(93)80045-7).

Стаття надійшла до редакції 15.08.15

О. Е. Марцинко

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра загальної хімії та полімерів, вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082, Україна

(2S,3R,4S,5R)-2,3,4,5-ТЕТРАГІДРОКСИГЕКСАНДІОВА (ГАЛАКТАРОВА) КИСЛОТА: ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ, ІЗОМЕРІЯ, КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ

В оглядовій статті розглянуто особливості будови та властивостей галактарової кислоти (H₆Gala) як представника полігідроксидикарбонових кислот, що широко застосовуються в аналітичній хімії, медицині та сільському господарстві. Охарактеризовано

її координаційно-хімічну поведінку в реакціях з іонами s-, p- та d-металів. Показано перспективи вивчення даної кислоти в якості ліганду при комплексоутворенні з германієм(IV) та станумом(IV).

Ключові слова: (2S,3R,4S,5R)-2,3,4,5-тетрагідроксигександіова кислота, галактарова кислота, кристалічна структура, комплексоутворення.

E. E. Martsinko

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

(2S, 3R, 4S, 5R) -2,3,4,5-TETRAHYDROXYHEXANEDIOIC (GALACTARIC) ACID: STRUCTURAL FEATURES, ISOMERS, COMPLEXING PROPERTIES

A review article describes the features of structure and properties of galactaric acid (H_6Gala) as a representative of polyhydroxydicarboxylic acids, which is widely used in analytical chemistry, medicine and agriculture. Galactaric acid (mucic acid) has an unusually low solubility in water for an unsubstituted carbohydrate. This property is accompanied by a relatively high melting-point, 206°C. Crystal-structure analysis was conducted in order to determine the intermolecular forces associated with the low aqueous solubility and high crystal-density of galactaric acid.

Its coordination-chemical behavior in reactions with ions of s-, p- and d-metal has been characterized. The FT-IR spectra of compounds of galactaric acid and K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , La^{3+} have been interpreted. Spectroscopic evidence shows that the dimeric carboxylic groups of the free acid are dissociated upon formation of the compounds, and the asymmetric and symmetric stretching vibrations of the anionic COO^- group in these complexes are observed at about 1600 and 1400 cm^{-1} , respectively. The two carboxylic groups of the galactarate coordinate with Ca^{2+} ions in a monodentate form. One of the carboxylic groups in the Ba^{2+} compounds coordinates in a monodentate state; another group interacts with three cations in a tetradentate form. In the K^+ , NH_4^+ , and La^{3+} compounds, the COO^- groups coordinate in a polydentate manner with the cations.

Prospects of research of this acid as a ligand upon complexation with germanium (IV) and tin (IV) has been demonstrated.

Keywords: (2S,3R,4S,5R)-2,3,4,5-tetrahydroxyhexanedicarboxylic acid, galactaric acid, the crystal structure, complexation.

REFERENCES

1. Martsinko E.E. *Coordination and supramolecular chemistry of complex germanium(IV), tin(IV) anions with complexons and hydroxycarboxylic acids*: dis. ... doctor of chem. sciences : 02.00.01. – Kyiv, 2014. – 396 p.
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- μ_2 -trihydroxyglutarato)germanate(IV) Dihydrate $[Cu(H_2O)_6][Ge(\mu_2-Thgl)_2\{Cu(H_2O)_2\}_2] \cdot 2H_2O$* Rus. J. Inorg. Chem. 2011, vol. 56, no 2, pp. 190-196. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023611020197>
3. Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I. et al. *Heteronuclear Alkali Metal bis(μ -Trihydroxyglutarato) dihydroxidogermanates(IV). The Crystal and Molecular Structure of $K_4[Ge_2(\mu-Thgl)_2(OH)_2] \cdot 4H_2O$* Rus. J. Inorg. Chem., 2012, vol. 57, no 3, pp. 343-349. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023612030199>
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 Complexes $[M(H_2O)_6][Ge(\mu_2-L)_2\{M(H_2O)_2\}_2] \cdot 4H_2O \cdot nCH_3CN$ (M = Co, n = 0; M = Mn, n = 1)* Rus. J. Inorg. Chem., 2013, vol. 58, no 2, pp. 152-159. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023613020174>

5. Mehlretter C.L., Alexander B.H., Rist C.E. *Sequestration by Sugar Acids* Ind. Eng. Chem., 1953, vol. 45, pp. 2782-2784. <http://dx.doi.org/10.1021/ie50528a060>
6. Warner R.C., Weber I. *The Metal Combining Properties of Conalbumin* J. Am. Chem. Soc., 1953, vol. 75, pp. 5094-5101. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01116a056>
7. Tean W., Liao H., Wu J.-G., Yang G.-D. *Study on the coordination of the hydroxyl group: crystal structure and FT-IR spectra of potassium hydrogen galactarate* Polyhedron, 1997, vol. 16, pp. 2055-2058. [http://dx.doi.org/10.1016/s0277-5387\(96\)00512-8](http://dx.doi.org/10.1016/s0277-5387(96)00512-8)
8. Jeffrey G.A., Wood R.A. *The crystal structure of galactaric acid (mucic acid) at -147°: an unusually dense, hydrogen-bonded structure* Carbohydrate Res., 1982, vol. 108, pp. 205-211. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6215\(00\)81790-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6215(00)81790-5)
9. Saladini M., Candini M., Iacopino D. et. al. *Binding ability of aldaric acid toward metal(II). X-ray study and solution state investigation on Cu(II)-galactaric acid system and its 2,2-bipyridine adduct* Inorg. Chim. Acta, 1999, vol. 292, pp. 189-197. [http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693\(99\)00188-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0020-1693(99)00188-7)
10. Saladini M., Menabue L., Ferrari E. *Sugar complexes with metal²⁺ ions: thermodynamic parameters of associations of Ca²⁺, Mg²⁺ and Zn²⁺ with galactaric acid* Carbohydrate Res., 2001, vol. 336, pp. 55-61. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6215\(01\)00243-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6215(01)00243-9)
11. Sheldrick B., Mackie W. *Magnesium Galactarate Dihydrate* Acta Crystallogr. Sect. C., 1989, vol. 45, pp. 1072-1073. <http://dx.doi.org/10.1107/s0108270189002581>
12. Tajmir-Riahi H.A. *Infrared spectra of crystalline β-d-glucuronic acid and its Na⁺, K⁺, and Rb⁺ salts* Carbohydrate Res., 1984, vol. 125, no 1, pp. 13-20. [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6215\(84\)85139-3](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6215(84)85139-3)
13. Benetollo F., Bombieri G., Liang H. et. al. *Structural and spectral studies of ammonium mucic acid* J. Cryst. and Spectros. Research., 1993, vol. 23, no 3, pp. 171-175. <http://dx.doi.org/10.1007/bf01190042>
14. Tian W., Yang L.-M., Xu Y.-Z. et. al. *Sugar interaction with metal ions. FT-IR study on the structure of crystalline galactaric acid and its K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ and La³⁺ complexes* Carbohydrate Res., 2000, vol. 324, pp. 45-52. [http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6215\(99\)00276-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0008-6215(99)00276-1)
15. Tian W., Cheng S., Yang L. et. al. *Sugar interaction with metal ions. Crystal structure and FT-IR spectroscopic study of strontium galactarate mono-hydrate* J. of Inorg. Biochem., 2000, vol. 78, pp. 197-204. [http://dx.doi.org/10.1016/s0162-0134\(00\)00003-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0162-0134(00)00003-9)
16. Sheldrick B., Mackie W., Akrigg D. *The Structures of Barium D-Galactarate Monohydrate and Calcium D-Galactarate Tetrahydrate* Acta Crystallogr., 1989, vol. 45, pp. 191-194. <http://dx.doi.org/10.1107/s0108270188011746>
17. Taga T., Shimada T., Mimura N. *Sodium galactarate and potassium galactarate* Acta Crystallogr. Sect. C., 1994, vol. 50, no 7, pp. 1076-1079. <http://dx.doi.org/10.1107/s0108270194001010>
18. Ramos M.L., Caldeira M.M., Gil V.M. *Multinuclear NMR study of the complexation of d-galactaric and d-mannaric acids with Molybdenum(IV)* Polyhedron, 1994, vol. 13, pp. 1825-1833. [http://dx.doi.org/10.1016/0277-5387\(94\)80004-9](http://dx.doi.org/10.1016/0277-5387(94)80004-9)
19. Beltran-Porter A., Cervilla A., Caturla F. et. al. *Complexes of molybdenum(VI) with organic diacid ligands: The molybdenum(VI)-malonic acid system* Transition Met. Chem, 1983, vol. 8, no 4, pp. 222-225. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00620695>
20. Beltran-Porter A., Cervilla A., Caturla F. et. al. *Lactate complexes of molybdenum(VI)* // Transition Met. Chem., 1983, vol. 8, no 6, pp. 324-328. <http://dx.doi.org/10.1007/bf00618562>
21. Ramirez J., Llopis E., Cervilla A. *Complexes of Tungsten(VI) with Mucic Acid: a Spectrophotometric and Polarimetric Study in Aqueous Solution* Inorg. Chim. Acta, 1986, vol. 125, pp. 1-7. [http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)85475-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0020-1693(00)85475-4)
22. Saladini M., Ferrari E., Menabue L. *Co-ordination of transition metal ions by galactaric acid: a potentiometric and spectroscopic study* J. of Inorg. Biochem., 2002, vol. 92, pp. 121-127. [http://dx.doi.org/10.1016/s0162-0134\(02\)00544-5](http://dx.doi.org/10.1016/s0162-0134(02)00544-5)
23. Abrahams B.F., Grannas M.J., McCormick L.J. et. al. *Chiral and achiral linear coordination polymers from aldaric acids* Cryst. Eng. Comm., 2010, vol. 12, pp. 2885-2895. <http://dx.doi.org/10.1039/c001505a>
24. Klufers P., Kramer G., Piotrowski H. et. al. *Polyot metal complexes. Galactarato complexes with Aluminium and Copper(II)* Z. Naturforsch., 2002, pp. 1446-1453.
25. Whitfield D., Stojkovskia S., Sarkar B. *Metal coordination to carbohydrates. Structures and function* Coordinat. Chem. Rev., 1993, vol. 122, no 1-2, pp. 171-225. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545\(93\)80045-7](http://dx.doi.org/10.1016/0010-8545(93)80045-7)