

УДК 541.49+546.814

**Е. А. Чебаненко, Е. Э. Марцинко, И. И. Сейфуллина, Э. В. Афанасенко**Одесский национальный университет, кафедра общей химии и полимеров  
ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ РАЗНОМЕТАЛЛЬНЫХ И ОНИЕВЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГЕРМАНИЯ(IV) С ГАЛАКТАРОВОЙ КИСЛОТОЙ, ИОНАМИ  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ , ИЗОНИАЗИДОМ И НИКОТИНАМИДОМ**

Разработаны методики синтеза и выделены в твердом виде координационные соединения германия(IV) с галактаровой кислотой ( $H_6Gala$ ), ионами  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и экзолигандами (изониазидом (Ind) и никотинамидом (Nad)). По результатам элементного анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии установлено, что они представляют собой разнометалльные  $[M(H_2O)_6][Ge_2(\mu-HGala)_2] \cdot nH_2O$  ( $M = Mg$  (I),  $Ca$  (II),  $Ba$  (III)) и ониевые  $(HL)_2[Ge_2(\mu-HGala)_2]$  ( $L = Ind$  (IV) и  $Nad$  (V)) соединения катион-анионного типа.

**Ключевые слова:** германий, галактаровая кислота, координационные соединения, изониазид, никотинамид.

В результате многолетних исследований на кафедре общей химии и полимеров было синтезировано ряд координационных соединений эссенциального ультрамикроэлемента германия(IV) с используемыми в медицине, косметологии, фармацевтической промышленности биологически активными гидроксикарбоновыми кислотами – лимонной, винной, ксиларовой [1].

Так, из водных растворов были выделены ониевые и разнометалльные бис(цитрато)-, тартрато- и бис(ксиларато)германаты с экзо-лигандами (L) – никотиновой кислотой (Nic), никотинамидом, изониазидом и др., а также катионами Mg, Ca, Ba различного состава и строения: мономерные  $(HL)_2[Ge(HCit)_2] \cdot nH_2O$ ,  $[M(H_2O)_2][Ge(HCit)_2] \cdot nH_2O$ ,  $[Ge(\mu-HXylar)_2\{M(H_2O)_2\}_2] \cdot 4H_2O$  ( $M = Mg, Ca$ ),  $(HL)_2[Ge(H_2Xylar)_2] \cdot nH_2O$ ,  $[Ge(\mu-HXylar)_2\{Ba(H_2O)_4\}_2] \cdot 4H_2O$ ; димерные  $(HL)_2[Ge_2(\mu-Tart)(OH)_2] \cdot nH_2O$ ; полимерные  $\{[Ba(H_2O)_3(\mu-HCit)_2Ge] \cdot 3H_2O\}_n$ ,  $\{[Ba(H_2O)_4(\mu-Tart)_2Ge_2(\mu-OH)_2] \cdot 5H_2O\}_n$  ( $H_4Cit$  – лимонная,  $H_4Tart$  – винная,  $H_2Xylar$  – ксиларовая кислота) [2-8]. Многие из них запатентованы в качестве субстанций лекарственных средств [9-12].

Цель данной работы – синтез комплексов германия(IV) с галактаровой кислотой, установление их строения и определение физико-химических характеристик. Такое исследование представляет как самостоятельный научный, так и практический интерес в плане возможности создания на их основе новых биологически активных координационных соединений, поскольку галактаровая кислота широко применяется в сельском хозяйстве, фармацевтической промышленности, при синтезе полимерных материалов (полиангидридов, полисахаров и биополиэфиров) на основе возобновляемых биоресурсов [13-15].

**МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

В качестве исходных веществ для синтеза координационных соединений использованы следующие реактивы (содержание основного вещества 99% –

99.5%): диоксид германия ( $\text{GeO}_2$ ), галактаровая кислота ( $\text{H}_6\text{Gala}$ ), гидразид изоникотиновой кислоты (изониазид, Ind), амид никотиновой кислоты (никотинамид, Nad), карбонаты магния, кальция, бария ( $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ).

Для синтеза всех соединений на первом этапе растворяли 1,05 г (5 ммоль)  $\text{H}_6\text{Gala}$  и 0.523 г (5 ммоль)  $\text{GeO}_2$  в 250 мл горячей воды, раствор упаривали до 50 мл и охлаждали до комнатной температуры (рабочий раствор). Затем к 10 мл рабочего раствора добавляли навески  $\text{MgCO}_3$  (комплекс I),  $\text{CaCO}_3$  (II),  $\text{BaCO}_3$  (III), Ind (IV), Nad (V) в мольном соотношении  $\text{Ge} : \text{H}_6\text{Gala} : \text{M} = 1:1:0.5$  и  $\text{Ge} : \text{H}_6\text{Gala} : \text{L} = 1:1:1$ , где M –  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , L – Ind, Nad и оставляли для кристаллизации в течение двух суток. Осадки белого (I-III, V) и желтого (IV) цветов были выделены из полученных растворов фильтрованием с последующим их промыванием и высушиванием до постоянной массы при комнатной температуре. Выход продуктов 60-70%.

По результатам элементного анализа соединениям соответствовал состав: I –  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_{23}\text{Ge}_2\text{Mg}$  вычислено/найдено %: Ge-20.59/20.68, Mg-3.40/3.43, C-20.42/20.45, H-3.41/3.48;

II –  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_{24}\text{Ge}_2\text{Ca}$  вычислено/найдено %: Ge-19.64/19.81, Ca-5.41/5.43, C-19.48/19.50, H-3.52/3.55;

III –  $\text{C}_{12}\text{H}_{34}\text{O}_{28}\text{Ge}_2\text{Ba}$  вычислено/найдено %: Ge-15.99/16.04, Ba-15.08/15.10, C-15.86/15.89, H-3.74/3.78;

IV –  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{16}\text{Ge}_2\text{Ind}$  вычислено/найдено %: Ge-20.98/21.02, N-19.79/19.81, C-20.80/20.82, H-1.44/1.48;

V –  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{16}\text{Ge}_2\text{Nad}$  вычислено/найдено %: Ge-21.44/21.47, N-18.02/18.04, C-21.26/21.28, H-1.48/1.51.

Содержание германия определяли пирокатехиновым методом после предварительного разложения комплексов кипячением в течение часа в 20%-ном растворе азотной кислоты, углерода и водорода – с помощью полуавтоматического C, N, H-анализатора. Содержание германия и других металлов при совместном присутствии определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе фирмы "Perkin Elmer" "Optima 2000 DV",  $\text{H}_2\text{O}$  – термогравиметрически.

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 ( $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ ) лиганда и комплексов записывали на спектрофотометре Frontier фирмы Perkin Elmer.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании данных элементного анализа в комплексах I-III реализуется мольное соотношение  $\text{Ge} : \text{HGala}^{5-} : \text{M} (\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}) = 1:1:0.5$ , а в IV, V –  $\text{Ge} : \text{HGala}^{5-} : \text{L} (\text{Ind}, \text{Nad}) = 1:1:1$ .

В ИК-спектрах комплексов I-V, по сравнению со спектром исходной кислоты, исчезает полоса валентных колебаний COOH групп и появляются полосы асимметричных и симметричных колебаний ионов  $\text{COO}^-$  (табл. 1). Следовательно, карбоксильные группы лиганда депротонированы и связаны с германием моно-

дентатно ( $\Delta\nu = \nu_{as}(\text{COO}^-) - \nu_s(\text{COO}^-) \sim 332 \text{ см}^{-1}$ ). Последнее нашло подтверждение в появлении полосы валентных колебаний связи Ge-O.

Таблица 1

Основные полосы поглощения в ИК-спектрах I-V

Частота колебаний, см <sup>-1</sup>	I (Mg)	II (Ca)	III (Ba)	IV (Ind)	V (Nad)
$\nu_{as}(\text{COO}^-)$	1686	1685	1690	1688	1687
$\nu_s(\text{COO}^-)$	1349	1359	1349	1332	1352
$\nu(\text{C-OH})$	1121	1114	1109	1111	1109
$\nu(\text{C-O}_{\text{алк}})$	1051	1047	1046	1046	1048
$\delta(\text{Ge-OH})$	851	849	847	845	847
$\nu(\text{Ge-O})$	720	738	736	737	740

В ИК-спектрах I-V также обнаружено наличие полос валентных колебаний связи C-OH, характерных для H<sub>6</sub>Gala, и появление  $\nu(\text{C-O})$  алкоголятного типа [16]. На основании этого был сделан вывод, что часть гидроксигрупп депротонируется и принимает участие в образовании связей с германием.

Термолиз I-III происходит однотипно. В широком интервале температур от 90 до 900 °С наблюдаются три следующих друг за другом эндотермических эффекта, сопровождающихся большой убылью массы, и экзоэффект (табл. 2). Первый эндоэффект в интервале 90-160 °С свидетельствует об удалении молекул кристаллизационной [1], второй (при 160-280 °С) – координированной воды, а третий эндоэффект (при 280-360 °С) обусловлен декарбоксилированием, т.е. удалением молекул CO<sub>2</sub>.

В результате последнего экзоэффекта происходит окончательный глубокий окислительный термораспад комплекса и образование в качестве конечного продукта смеси оксидов GeO<sub>2</sub> и MgO (CaO, BaO) в соотношении 2:1 (экспериментально найденная масса остатка которых соответствует теоретически вычисленной, табл. 2).

В отличие от I-III на термограммах комплексов IV, V отсутствует низкотемпературный эндоэффект, характерный для дегидратации, из чего сделан вывод, что исследуемые комплексы не являются кристаллогидратами. Единственный эндоэффект в интервале температур 60-340 °С сопровождается удалением двух молекул CO<sub>2</sub> и экзо-лигандов. Дальнейшее декарбоксилирование происходит одновременно с окислительной термодеструкцией комплексов в интервале температур 340-800 °С. Конечным продуктом термораспада является диоксид германия. Широкий интервал температурных эффектов термолиза IV, V объясняется особой упаковкой их молекул и наличием в их структуре сильных внутри- и межмолекулярных водородных связей, что характерно для исходной галактаровой кислоты [17].

Для комплексов I-V на основании совокупности данных элементного анализа, термогравиметрии (наличие в I-III 6 молекул координированной и 2 (I, III) либо 6 (III) молекул кристаллизационной воды), ИК-спектроскопии были предложены молекулярные формулы полученных соединений  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}_2(\mu\text{-HGala})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(I),  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}_2(\mu\text{-HGala})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (II),  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ge}_2(\mu\text{-HGala})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (III),  $(\text{HInd})_2[\text{Ge}_2(\mu\text{-HGala})_2]$  (IV),  $(\text{HNad})_2[\text{Ge}_2(\mu\text{-HGala})_2]$  (V) и уравнения реакций их образования:

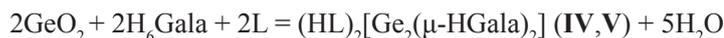


Таблица 2

Результаты исследования термической устойчивости комплексов I-V

№ к-са	Характер и температурные интервалы процессов протекающих							
	– xH <sub>2</sub> O		Декарбоксилирование		Окислительная деструкция		Остаток	
	t <sub>max</sub> <sup>*</sup> (ДТА), °C	Δm ТГ, %	t <sub>max</sub> (ДТА), °C	Δm ТГ, %	t <sub>max</sub> (ДТА), °C	Δm ТГ, %	m ТГ, %	m Р, %
I	90-170 (120↓) 180-260 (250↓)	9,2 x=2 17,3 x=6	270-360 (300↓)	27, 4	370-790 (410↑)	13,2	32,9	33,71 MgO 2GeO <sub>2</sub>
II	90-160 (100↓) 170-290 (280↓)	10,4 x=2 16,8 x=6	300-350 (330↓)	26,8	360-790 (450↑)	10,3	35,7	35,99 CaO 2GeO <sub>2</sub>
III	90-160 (120↓) 170-220 (180↓)	12,00 x=6 12,28 x=6	230-400 (320↑)	17,15	410-770 (570↑)	18,57	40,0	41,24 BaO 2GeO <sub>2</sub>
IV	-	-	60-340 (310↓)	38,89	340-800 (620↑)	28,41	32,7	32,5 GeO <sub>2</sub>
V	-	-	60-340 (300↓)	36,74	350-800 (630↑)	31,66	31,6	31,2 GeO <sub>2</sub>

\*↓↑ – эндо – (экзо) термический эффект.

\*\*Р – рассчитанное значение.

Обнаруженное сходство ИК-спектров комплексов I-III свидетельствует о том, что в них формируется одинаковый димерный галактаратогерманатный анион, для которого может быть предложена следующая схема строения (рис. 1).

Заряд комплексного димерного аниона в I-III компенсируется гексааквакатионами второго металла ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ), происходит образование комплексов катион-анионного типа. Анион  $\text{HGala}^{5-}$  выполняет мостиковую функцию, проявляет себя как тридентный бисхелатный лиганд по отношению к каждому атому германия (суммарно – гексадентатный).

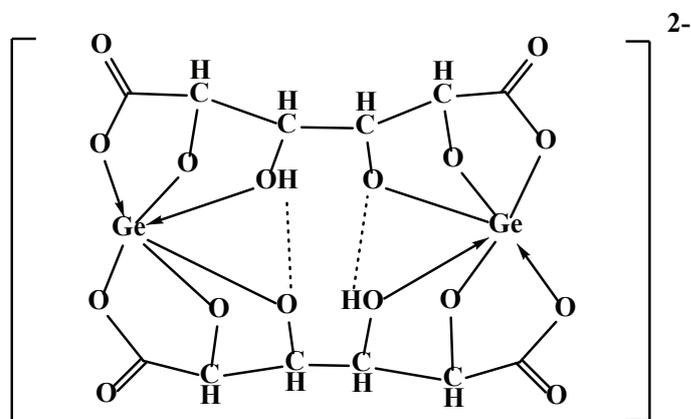


Рис. 1. Схема строения галактарогерманатного аниона  $[\text{Ge}_2(\mu\text{-HGala})_2]^{2-}$  в I-V

Заряд комплексного аниона в ониевых соединениях компенсируется за счет протонирования гетероциклических атомов азота Ind и Nad водородными координационно-связанными с германием карбоксильными группами и образования пиридиновых катионов. Следует отметить, что наблюдается корреляция данных термогравиметрии и ИК-спектроскопии: одновременное удаление экзо-лигандов и двух карбоксильных групп и повышение частот  $\nu(\text{C}=\text{N})$  гетероциклического кольца в ИК-спектрах на 20-22  $\text{cm}^{-1}$  (1570 (Ind), 1590 (IV); 1550 (Nad), 1572 (V)). Последнее является следствием изменения гибридизации ( $sp^2$ ) гетероциклического атома азота в лигандах на  $sp^3$  в комплексах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сейфуллина И.И., Марцинко Е.Э. Координационные соединения германия(IV) с анионами лимонной, винной и ксиларовой кислот. Одесса: ОНУ, 2015. – 148 с.
2. Seifullina I.I., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Martsinko E.E., Sergienko V.S. Bis(citrate)germanate complexes with organic cations: Crystal structure of  $(\text{HNic})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  // Russ. J. Inorg. Chem. – 2006. – Vol. 51, N 12. – P. 1892-1899. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023606120096>
3. Martsinko E.E., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. Crystal and molecular structure of tetraaquabarium Di- $\mu$ -tartrato-di- $\mu$ -hydroxidigermanate(IV) pentahydrate  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  // Russ. J. Inorg. Chem. – 2011. – Vol. 56, N 1. – P. 26-31. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023611010190>
4. Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E., Sergienko V.S., Chebanenko E.A. Products of reaction between bis(citrate)hydroxogermanic acid and organic molecules. molecular and crystal structure of  $(\text{HNad})_2[\text{Ge}(\text{HCit})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  // Russ. J. Inorg. Chem. – 2015. – Vol. 60, N 1. – P. 36-40. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023615010143>
5. Pesaroglo A.G., Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V.S. The Coordination Polymer Triaquabarium- $\mu$ -bis(citrate)germanate Trihydrate: Synthesis, Properties, Molecular and Crystal Structure of  $\{[\text{Ge}(\mu\text{-HCit})_2\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$  // Russ. J. Inorg. Chem. – 2010. – Vol. 55, N 9. – P. 1366-1372. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023610090068>
6. Martsinko E. E., Pesaroglo A. G., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V. S., Churakov A.V. Crystal and molecular structure of tetraaquabarium Di- $\mu$ -tartrato-di- $\mu$ -hydroxidigermanate(IV) pentahydrate  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Ge}_2(\mu\text{-Tart})_2(\mu\text{-OH})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  // Russ. J. Inorg. Chem. – 2011. – Vol. 56, N 1. – P. 29-34. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023611010190>

7. Марцинко Е.Э. Синтез, строение и свойства ониевых бис(ксиларато)германатов // Укр. хим. журн. – 2015. – Т.81, № 9. – С. 38-42.
8. Марцинко Е.Э. Синтез и строение бис(ксиларато)германатов(IV) магния, кальция и бария // Вісник ОНУ. Хімія. – 2015. – Т. 20, № 1. – С. 36-41. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.1\(53\).44549](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.1(53).44549)
9. Seifullina, I.I., Martsinko, E.E., Afanasenko E.V. Design and synthesis of new homo- and heterometal coordination compounds of germanium(IV) for creation of low toxic preparations with a wide therapeutic action // Visn. Odes. nac. univ., Him., – 2015. – Vol. 20, N 4. – P. 6-17. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4\(56\).56690](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4(56).56690)
10. Патент України на корисну модель № 93994, МПК (2006.01) А61К 31/19. Кобальт бис(цитрато)германат – протигрипозний засіб / Годован В.В., Матюшкіна М.В., Сейфулліна І.Й., Грудіна Т.Л., Марцинко О.Е., Мудрик Л.М. – Заявл. 05.05.2014; Опубл. 27.10.2014, Бюл. № 20. – 6 с.
11. Патент України на корисну модель № 96363, МПК (2015.01) А61К 33/00, G09В 23/00. Спосіб фармакологічної терапії травматичного пошкодження головного мозку / Лук'яничук В.Д., Поліщук Є.М., Сейфулліна І.Й., Рисухіна Н.В., Марцинко О.Е., Чебаненко О.А. – Заявл. 14.02.2014; Опубл. 10.02.2015, Бюл. № 3. – 7 с.
12. Патент на винахід №112912, Україна, МПК(2016.01) А61К 31/19, А61Р 31/16, С07F 7/30, С07F 1/10, С07С 59/265. Протигрипозний засіб аргентум бис(цитрато)германат / Сейфулліна І. Й., Марцинко О. Е., Чебаненко О. А., Грудіна Т. Л., Мудрик Л. М., Федчук А. С. Заявл. 11.03.2015; Опубл. 10.11.2016, Бюл. № 21.
13. Warner R.C., Weber I. The Metal Combining Properties of Conalbumin // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – Vol. 75, N 20. – P. 5094-5101. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01116a056>
14. Teap 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, N 12. – 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)
15. Марцинко Е.Э. (2S,3R,4S,5R)-2,3,4,5-тетрагидроксигександиовая (галактаровая) кислота: особенности строения, изомерия, комплексообразующие свойства // Вісник ОНУ. – Хімія. – 2015. – Т. 20, № 3. – P. 25-33. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3\(55\).53991](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3(55).53991)
16. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – М.: Наука, 1977. – 85с.
17. Jeffrey G.A., Wood R.A. The crystal structure of galactaric acid (mucic acid) at -147°: an unusually dense, hydrogen-bonded structure // Carbohydr. Res. – 1982. – Vol. 108, N 2. – 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)

Стаття надійшла до редакції 13.01.2017

**О. А. Чебаненко, О. Е. Марцинко, І. Й. Сейфулліна, Е. В. Афанасенко**

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

## **СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ РІЗНОМЕТАЛЬНИХ І ОНІЄВИХ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК ГЕРМАНІЮ(IV) З ГАЛАКТАРОВОЮ КИСЛОТОЮ, ІОНАМИ $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Ba^{2+}$ , ІЗОНІАЗИДОМ ТА НІКОТИНАМІДОМ**

Розроблено методики синтезу та виділено в твердому стані координаційні сполуки германію(IV) з галактаровою кислотою ( $H_6Gala$ ), іонами  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  та екзо-лігандами (ізоніазидом (Ind) та нікотинамідом (Nad)). За результатами елементного аналізу, ІЧ-спектроскопії та термогравіметрії встановлено, що сполуки являють собою різнометалльні  $[M(H_2O)_6][Ge_2(\mu-HGala)_2] \cdot nH_2O$  ( $M = Mg$  (I),  $Ca$  (II),  $Ba$  (III)) та ониєві  $(HL)_2[Ge_2(\mu-HGala)_2]$  ( $L = Ind$  (IV) і  $Nad$  (V)) комплекси катіон-аніонного типу.

**Ключові слова:** германій, галактарова кислота, координаційні сполуки, ізоніазид, нікотинамід.

**E. A. Chebanenko, E. E. Martsinko, I. I. Seifullina, E. V. Afanasenko**  
Odessa Mechnikov National University, Department of General Chemistry and Polymers,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082

## SYNTHESIS AND STRUCTURE OF DIFFERENT-METAL AND ONIUM GERMANIUM (IV) COORDINATION COMPOUNDS WITH GALACTARIC ACID, $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Ba^{2+}$ IONS, ISONIAZID AND NICOTINAMIDE

According to the new-designed method of synthesis the solid coordination compounds of Germanium (IV) with galactaric acid ( $H_6Gala$ ),  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  ions and exo-ligands (isoniazide (Ind) and nicotinamide (Nad)) were obtained:  $M(H_2O)_6[Ge_2(\mu-HGala)_2] \cdot nH_2O$  ( $M = Mg$  (I),  $Ca$  (II),  $Ba$  (III)),  $(HL)_2[Ge_2(\mu-HGala)_2]$  ( $L = Ind$  (IV) and  $Nad$  (V)). Due to the data of elemental analyses the molar ration in compounds I-III is  $Ge : HGala^{5-} : M$  ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) = 1:1:0.5 and in IV, V –  $Ge : HGala^{5-} : L$  (Ind, Nad) = 1:1:1. Comparatively to the spectrum of initial acid, in the IR-spectra of compounds I-V the stretching vibrations of COOH group are absent and symmetrical and asymmetrical valence vibrations of  $COO^-$  ions appear. Consequently carboxylic groups of ligand are deprotonated and bonded with Germanium atom monodentate ( $\Delta\nu = \nu_{as}(COO^-) - \nu_s(COO^-) \sim 332 \text{ cm}^{-1}$ ). This was confirmed by presence of Ge-O valence vibrations

The molecular formulas of the compounds I-V and their preparation reactions were suggested due to the data of elemental analyses, thermogravimetry (presence of 6 coordinated water molecules and 2 (I, III) or 6 (III) crystallization water molecules) and IR-spectroscopy:  
 $2GeO_2 + 2H_6Gala + MCO_3 + (1+x)H_2O = [M(H_2O)_6][Ge_2(\mu-HGala)_2] \cdot xH_2O$  (I-III) +  $CO_2$   
 $2GeO_2 + 2H_6Gala + 2L = (HL)_2[Ge_2(\mu-HGala)_2]$  (IV, V) +  $5H_2O$

**Key words:** germanium, galactaric acid, coordination compounds, isoniazid, nicotinamide.

## REFERENCES

1. Seifullina I.I., Martsinko E.E. *Koordinatsionnyie soedineniya germaniya(IV) s anionami limonnoy, vinnoy i ksilarovoy kislot.* Odessa, ONU, 2015, 148 p. (in Russian)
2. Seifullina I.I., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Martsinko E.E., Sergienko V.S. *Bis(citrato)germanate complexes with organic cations: Crystal structure of  $(HNic)_2[Ge(HCit)_2] \cdot 3H_2O$ .* Russ. J. Inorg. Chem, 2006, vol. 51, no 12, pp. 1892-1899. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023606120096>
3. Martsinko E.E., Pesaroglo A.G., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V.S., Churakov A.V. *Crystal and molecular structure of tetraaquabarium Di- $\mu$ -tartrato-di- $\mu$ -hydroxidogermanate(IV) pentahydrate  $[Ba(H_2O)_4][Ge_2(\mu-Tart)_2(\mu-OH)_2] \cdot 5H_2O$ .* Russ. J. Inorg. Chem, 2011, vol. 56, no 1, pp. 26-31. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023611010190>
4. Seifullina I.I., Ilyukhin A.B., Martsinko E.E., Sergienko V.S., Chebanenko E.A. *Products of reaction between bis(citrato)hydroxogermanic acid and organic molecules. molecular and crystal structure of  $(HNad)_2[Ge(HCit)_2] \cdot 4H_2O$ .* Russ. J. Inorg. Chem, 2015, vol. 60, no 1, pp. 36-40. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023615010143>
5. Pesaroglo A.G., Martsinko E.E., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V.S. *The Coordination Polymer Triaquabarium- $\mu$ -bis(citrato)germanate Trihydrate: Synthesis, Properties, Molecular and Crystal Structure of  $\{[Ge(\mu-HCit)_2Ba(H_2O)_3] \cdot 3H_2O\}_n$ .* Russ. J. Inorg. Chem., 2010, vol. 55, no 9, pp. 1366-1372. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023610090068>
6. Martsinko E. E., Pesaroglo A. G., Minacheva L.Kh., Seifullina I.I., Sergienko V. S., Churakov A.V. *Crystal and molecular structure of tetraaquabarium Di- $\mu$ -tartrato-di- $\mu$ -hydroxidogermanate(IV) pentahydrate  $[Ba(H_2O)_4][Ge_2(\mu-Tart)_2(\mu-OH)_2] \cdot 5H_2O$ .* Russ. J. Inorg. Chem., 2011, vol. 56, no 1, pp. 29-34. <http://dx.doi.org/10.1134/S0036023611010190>
7. Martsinko E.E. *Sintez, stroenie i svoystva onievyih bis(ksilarato)germanatov.* Ukr. him. zhurn., 2015, vol. 81, no 9, pp. 38-42. (in Russian)

8. Martsinko E.E. *Synthesis and structure bis(xylylarato)germanates of magnesium, calcium and barium*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2015, vol. 20, no 1, pp. 36-41. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.1\(53\).44549](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.1(53).44549)
9. Seifullina, I.I., Martsinko, E.E., Afanasenko E.V. *Design and synthesis of new homo- and heterometal coordination compounds of germanium(IV) for creation of low toxic preparations with a wide therapeutic action*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2015, vol. 20, no 4, pp. 6-17. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4\(56\).56690](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.4(56).56690)
10. Godovan V.V., Matyushkina M.V., Seifullina I.I., Gridina T.L., Martsinko E.E., Mudrik L.M. *Cobalt-bis(citrato)germanate, featuring an anti-influenza effect*. Patent UA, no 93994, 2014. (in Ukrainian)
11. Luk'yanchuk V.D., Polischuk E.M., Seyfullina I.I., Risuhina N.V., Martsinko E.E., Chebanenko E.A. *Sposib farmakoterapiyi travmatichnogo poshkodzhennya golovnogo mozku*. Patent UA , no 96363, 2015. (in Ukrainian)
12. Seifullina I.I., Martsinko E.E., Chebanenko E.A., Gridina T.L., Mudrik L.M., Fedchuk A. S. *Protigripozniy zasib argentum bis(tsitrato)germanat*. Patent UA, no 112912, 2016. (in Ukrainian)
13. Warner R.C., Weber I. *The Metal Combining Properties of Conalbumin*. J. Am. Chem. Soc, 1953, vol. 75, no 20, pp. 5094-5101. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01116a056>
14. 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, no 12, 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)
15. Martsinko E.E. (2S, 3R, 4S, 5R) -2,3,4,5-tetrahydroxyhexanedioic (galactaric) acid: structural features, isomers, complexing properties. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2015, vol.20, no 3, pp. 25-33. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3\(55\).53991](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2015.3(55).53991)
16. Grigor'ev A.I. *Vvedenie v kolebatel'nuju spektroskopiju neorganicheskikh soedinenij*. Moscow, Nauka, 1977, 85p. (in Russian)
17. Jeffrey G.A., Wood R.A. *The crystal structure of galactaric acid (mucic acid) at -147°: an unusually dense, hydrogen-bonded structure*. Carbohydr. Res., 1982, vol. 108, no 2, 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).