

УДК 541.49+546.814

Е. А. Чебаненко, Е. Э. Марцинко, И. И. Сейфуллина, Э. В. АфанасенкоОдесский 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 ультрамикрорезонанса 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 экзолигандами (L) – никотиновой кислотой (Nic), никотинамидом, изониазидом и др., а также катионами Mg, Ca, Ba различного состава и строения: мономерные $(HL)_2[Ge(HCit)_2] \cdot nH_2O$, $[M(H_2O)_6][Ge(HCit)_2] \cdot nH_2O$, $[Ge(\mu-HXylar)_2\{M(H_2O)_4\}_2] \cdot 4H_2O$ ($M = Mg, Ca$), $(HL)_2[Ge(H_2Xylar)_2] \cdot nH_2O$, $[Ge(\mu-HXylar)_2\{Ba(H_2O)_4\}_2] \cdot 4H_2O$; димерные $(HL)_2[Ge_2(\mu-Tart)(OH)_2] \cdot nH_2O$; полимерные $\{[Ba(H_2O)_4(\mu-HCit)_2Ge] \cdot 3H_2O\}_n$, $\{[Ba(H_2O)_4(\mu-Tart)_2Ge_2(\mu-OH)_2] \cdot 5H_2O\}_n$ (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 (GeO_2), галактаровая кислота (H_6Gala), гидразид изоникотиновой кислоты (изониазид, Ind), амид никотиновой кислоты (никотинамид, Nad), карбонаты магния, кальция, бария (MgCO_3 , CaCO_3 , BaCO_3).

Для синтеза всех соединений на первом этапе растворяли 1,05 г (5 ммоль) H_6Gala и 0.523 г (5 ммоль) 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 MgCO_3 (комплекс I), CaCO_3 (II), 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 – Mg^{2+} , Ca^{2+} , 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", H_2O – 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 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^{-1}	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_6Gala , 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 °C наблюдаются три следующих друг за другом эндотермических эффекта, сопровождающихся большой убылью массы, и экзоэффект (табл. 2). Первый эндоэффект в интервале 90-160 °C свидетельствует об удалении молекул кристаллизационной [1], второй (при 160-280 °C) – координированной воды, а третий эндоэффект (при 280-360 °C) обусловлен декарбоксилированием, т.е. удалением молекул CO_2 .

В результате последнего экзоэффекта происходит окончательный глубокий окислительный термораспад комплекса и образование в качестве конечного продукта смеси оксидов GeO_2 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°C сопровождается удалением двух молекул CO_2 и экзо-лигандов. Дальнейшее декарбоксилирование происходит одновременно с окислительной термодеструкцией комплексов в интервале температур 340-800°C. 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:

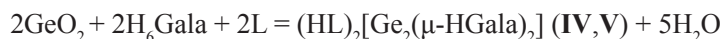


Таблица 2

Результаты исследования термической устойчивости комплексов I-V

№ к-са	Характер и температурные интервалы процессов протекающих							
	– xH ₂ O		Декарбоксилирование		Окислительная деструкция		Остаток	
	t _{max} [*] (ДТА), °C	Δm ТГ, %	t _{max} (ДТА), °C	Δm ТГ, %	t _{max} (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 ₂
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 ₂
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 ₂
IV	-	-	60-340 (310↓)	38,89	340-800 (620↑)	28,41	32,7	32,5 GeO ₂
V	-	-	60-340 (300↓)	36,74	350-800 (630↑)	31,66	31,6	31,2 GeO ₂

*↓↑ – 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 (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}), происходит образование комплексов катион-анионного типа. Анион HGala^{5-} выполняет мостиковую функцию, проявляет себя как тридентный бисхелатный лиганд по отношению к каждому атому германия (суммарно – гексадентатный).

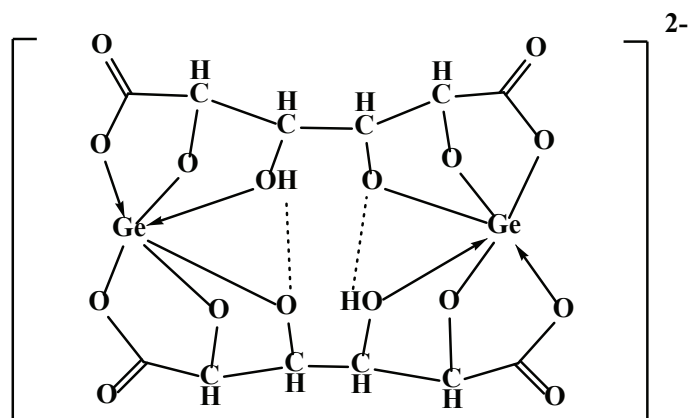


Рис. 1. Схема строения галактарогерманатного аниона $[\text{Ge}_2(\mu\text{-HGala})_2]^{2-}$ в I-V

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 пиридиниевых 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 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- μ -tartrato-di- μ -hydroxodigermanate(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- μ -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- μ -tartrato-di- μ -hydroxodigermanate(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 фармакотерапії травматичного пошкодження головного мозку / Лук'янчук 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 ОНИЄВИХ 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- μ -tartrato-di- μ -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- μ -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- μ -tartrato-di- μ -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).