

УДК 541.49+546.814

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

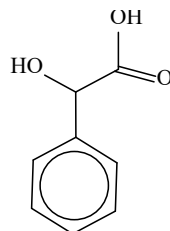
Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, ул. Дворянская 2, Одесса, 65082, Украина

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



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

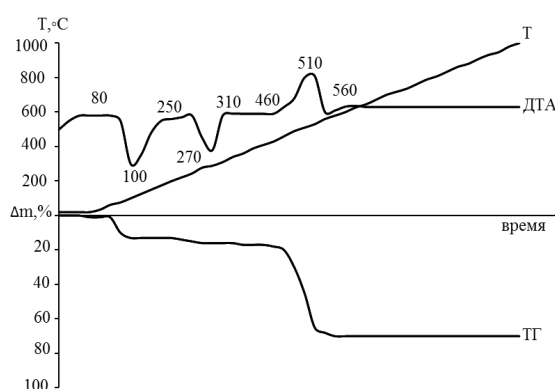


Рис. 1. Термогравиграмма комплекса **3**

Затем на термогравиграммах 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 $1000^{\circ}C$ установлено, что конечный продукт термолитиза **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^{-1} , колебаний ароматического кольца – 1587 см^{-1} , валентных колебаний $C-O$ связи – 1453 см^{-1} , а также слабая полоса деформационных колебаний $C-OH$ связи при 1497 см^{-1} [5, 6]

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

В тоже время в спектре комплекса **2** обнаружена четкая полоса при 834 см^{-1} , 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 $GeOH^{3+}$. В формирующихся комплексах заряд комплексного аниона компенсируется катионами H_3O^+ или $H_5O_2^+$: $(H_5O_2)[Ge(H_2Cit)(H_{2.5}Cit)(OH)]_2 \cdot 2CH_3COOH \cdot 2H_2O$, $(H_5O_2)[(H_2O)_2Ge(m-Tart)_2Ge(OH)] \cdot 4H_2O$, $(H_3O)[LnGe_2(Tart)_3(H_2O)_6] \cdot 3H_2O$ ($Ln^{3+} = Gd, Tm, Yb$) [8-11]. Поэтому убыль массы при термораспаде **2** в интервале $140-240^{\circ}C$, равную двум молекулам воды, можно объяснить удалением OH -группы и иона H_3O^+ .

На наличие в молекулах соединений **1** и **3** кристаллизационной воды указывает и интенсивная широкая полоса в их ИК-спектрах при 3428 и 3382 см^{-1} , ответственная за валентные колебания молекул H_2O 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 $\delta(H_2O) = 1653\text{ см}^{-1}$. 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).

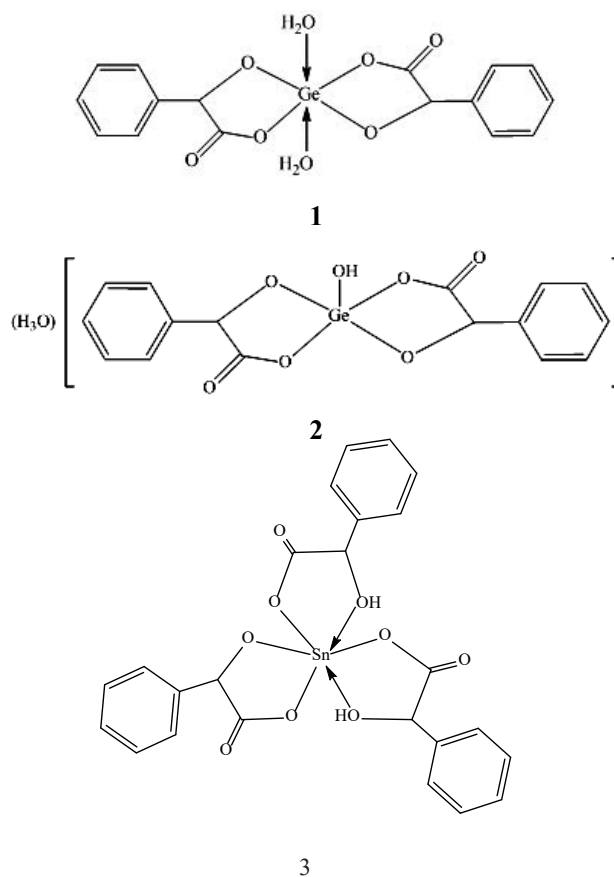
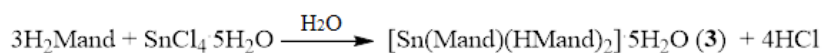
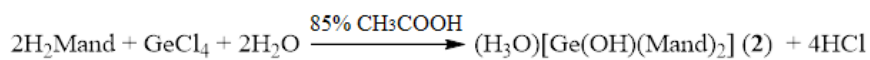


Рис. 2. Схемы строения комплексов 1-3

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 H_3O^+ и 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 α -hydroxycarboxylates // J. Mater. Chem. – 2006. – Vol. 163. – P. 2715-2728. <http://doi.org/10.1039/b603014a>
2. Carballoa R., Covelo B., Vázquez-Lo'peza E.-M. Mixed-Ligand Complexes of Zinc(II) with α -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 $[\text{H}_5\text{O}_2][\text{Ge}(\text{H}_2\text{Cit})(\text{H}_2\text{Cit})(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$: Synthesis, Properties, and Crystal and Molecular Structure // Russ. J. Inorg. Chem. – 2011. – Vol. 56, N 12. – P. 1886–1893. <http://doi.org/10.1134/S00360236112045X>
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 $(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ge}(\text{m-Tart})_2\text{Ge}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ // Russ. 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., Ilyukhin 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-міндальною 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 ступінчастий 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 термогравіграмі **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 комплексах **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 cm^{-1} . В ІЧ-спектрах комплексів **1** і **2** відсутні деформаційні коливання $\text{C}-\text{OH}$, в спектрі **3** – вони зберігаються при 1494 cm^{-1} . Це підтверджується і наявністю в ІЧ-спектрах **1** і **2** смуг валентних коливань зв'язку $\text{Ge}-\text{O} = 744 \text{ cm}^{-1}$ для **1** і 737 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 cm^{-1} , яка відноситься до деформаційних коливань групи $\text{Ge}-\text{O}-\text{H}$, отже, германій до складу цього комплексу входить в гідролізованій формі. Запропоновано схеми будови комплексів.

Ключові слова: германій, станум, RS-міндальна 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 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) = 1690 \text{ cm}^{-1}$ 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 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 cm^{-1} . The bonding is also confirmed by presence of valence vibrations bands of the Ge-O bond equal 744 cm^{-1} in **1** and 737 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 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 α -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 α -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 $(\text{H}_3\text{O}_2)[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Ge}(\text{m-Tart})_2\text{Ge}(\text{OH})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$* . Rus. J. Inorg. Chem., 2012, vol. 57, 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 bistsitratogermanatnykh 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>