

Статья публикуется по материалам выступления на XX Всероссийской конференции
“Структура и динамика молекулярных систем”. Яльчик-2013.

Публикация доступна для обсуждения в рамках функционирования постоянно
действующей интернет-конференции “Бутлеровские чтения”. <http://butlerov.com/readings/>
Поступила в редакцию 8 июля 2013 г. УДК 541.49:547.477'546.824'664.

Гетероядерные цитраты титана(IV) и диспрозия(III) в водных растворах

© Безрядин^{1*+} Сергей Геннадьевич, Чевела^{2*} Владимир Всеволодович,
Айсувакова¹ Ольга Павловна и Иванова² Валентина Юрьевна

¹Кафедра химии. Оренбургский государственный аграрный университет.
Ул. Челюскинцев, 18. г. Оренбург, 460014. Оренбургская область. Россия.
Тел.: (3532) 77-95-06. E-mail: sergbezryadin@mail.ru

²Кафедра неорганической химии. Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского
(Приволжского) Федерального Университета. Ул. Кремлевская, 18. г. Казань, 420008.
Республика Татарстан. Россия. Тел.: (843) 231-54-16.

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: гетероядерные цитраты титана(IV) и диспрозия(III),
комплексообразование, ядерная магнитная релаксация, математическое моделирование.

Аннотация

Методом ядерной магнитной релаксации в сочетании с математическим моделированием изучена система титан(IV) – диспрозий(III) – лимонная кислота при мольном соотношении реагентов 1:1:4 и 1:1:6. Определены состав, устойчивость и доли накопления гетероядерных комплексов титана(IV) и диспрозия(III) с лимонной кислотой в водных растворах. Обнаружено образование форм состава 1:1:2, 1:1:3, 1:1:4, 2:2:8, 1:1:6.

Введение

Роль лимонной кислоты в биохимических процессах является общеизвестной. Одно из важнейших применений титана, второго по распространенности переходного элемента, - изготовление медицинских имплантатов – связано с его инертностью. Однако цитрат-ионы увеличивают растворимость титансодержащих инертных материалов, переводя титан из твердой фазы в раствор. Авторы [1, 2] отмечают, что, по-видимому, лимоннокислые комплексы титана(IV) биологически активны. Поэтому в связи с возросшим в последнее время интересом к комплексам элементов IVB группы с α -оксикислотами, повышается ценность информации по стехиометрии и устойчивости гетероядерных комплексов титана(IV) с парамагнитными ионами. Хотя в настоящее время рядом авторов активно изучаются процессы комплексообразования титана(IV) с оксикислотами [2-11], анализ литературных источников показал, что состав и устойчивость гетероядерных комплексов титана(IV) практически не исследован, за исключением [8].

Экспериментальная часть

Изучение комплексов в системе титан(IV) – диспрозий(III) – лимонная кислота проводили методами ядерной магнитной релаксации и pH-метрии в среде аргона. Для выявления полиядерных форм исследован диапазон концентраций 0.0026-0.01 моль/л по металлу при соотношения реагентов 1:1:4 и 1:1:6 в области значений pH 2-10.5. В работе использовались хлорид титана(IV), хлорид диспрозия(III) и лимонная кислота марки «ч.д.а». Все рабочие растворы готовили с использованием бидистиллированной воды. Концентрацию ионов титана(IV) определяли комплексонометрически в присутствии пероксида водорода с использованием индикатора ксиленолового оранжевого [12]. Содержание ионов диспрозия(III) определяли комплексонометрически с ксиленоловым оранжевым [13].

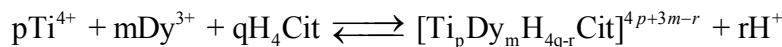
Потенциометрические измерения проводили на pH-метре pH-673 с точностью 0.01 ед. pH. Температуру рабочих растворов поддерживали на уровне 25 ± 0.1 °C. Времена релаксации протонов измеряли с помощью ЯМР-анализатора «Спин Трэк» (Россия).

Полная исследовательская публикация Безрядин С.Г., Чевела В.В., Айсувакова О.П. и Иванова В.Ю.

Для оценки состава и устойчивости комплексов, а также расчета коэффициентов релаксационной эффективности (КРЭ) использовали программу CPESSP [14].

Результаты и их обсуждение

Если реакции комплексообразования в растворах, содержащие частицы H^+ , Ti^{4+} , Dy^{3+} , H_4Cit , представить в виде формализованных уравнений вида



то константы равновесий образования гетероядерных комплексов можно рассчитать по уравнению:

$$\beta_{pmqr} = \frac{[Ti_p Dy_m H_{4q-r} Cit]^{4p+3m-r} \cdot [H^+]^r}{[Ti^{4+}]^p \cdot [Dy^{3+}]^m \cdot [H_4Cit]^q}$$

По данным рН-метрии рассчитывали функцию Бьеррума \tilde{n} . Функция Бьеррума является функцией образования и может быть представлена в виде суммы вкладов каждого компонента:

$$\tilde{n} = \frac{10^{-pH} (V(I) + V(II)) + (V_{OH}(I) \cdot V(I) \cdot C_{OH} + V_{OH}(II) \cdot V(II) \cdot C_{OH}) - 10^{pH-14} (V(I) + V(II))}{C_{H,L} (V(I) + V(II))}$$

Релаксационную эффективность $K_{\beta 1}$ (как функцию образования) для каждой точки рассчитывали по уравнению:

$$K_{\beta 1} = \frac{I}{BT_1}$$

При составлении матрицы стехиометрии, описывающей равновесие в системе Ti^{4+} - Dy^{3+} - лимонная кислота, мы опирались на ранее полученные данные по составу и устойчивости систем диспрозий(III) – лимонная кислота [15-19] и титан(IV) – лимонная кислота [20].

Процесс моделирования начат нами с проверки предложенной авторами [15] модели равновесий для системы Dy^{3+} – лимонная кислота на соответствие полученным нами экспериментальным данным. Эта модель включает комплексные формы $[DyH_2Cit]^+$, $[DyHCit]^0$, $[DyOHCit]^-$, $[Dy_2(HCit)(Cit)]^-$, $[Dy_2OH(Cit)_2]^{3-}$, $[Dy_2(Cit)_2]^{2-}$, $[Dy(H_2Cit)_2]^-$, $[Dy(H_2Cit)(HCit)]^{2-}$, $[Dy(HCit)_2]^{3-}$, $[Dy_2(HCit)_2(Cit)_2]^{8-}$.

Поскольку данная модель не очень хорошо описывает наши экспериментальные кривые, нами в матрицу стехиометрии были добавлены формы $[Dy(Cit)_2]^{5-}$, $[Dy_2(H_3Cit)_3(H_2Cit)]^+$, $[Dy_2(HCit)(Cit)_3]^{9-}$.

Комплексы $[DyOHCit]^-$, $[Dy_2(HCit)(Cit)]^-$ – $[Dy_2(Cit)_2]^{2-}$ не имеют реальной доли накопления, поэтому их влияние на равновесие в изучаемой системе в дальнейшем не учитывалось. В табл. 1 приведены результаты расчёта констант образования и коэффициентов релаксационной эффективности (КРЭ) цитратов диспрозия(III). Полученная модель использовалась в дальнейшем для моделирования равновесий в гетероядерных системах, содержащих ионы диспрозия(III).

На рис. 1 представлены зависимости функции Бьеррума от рН. Сравнение зависимостей релаксационной эффективности от рН в гомо- и гетероядерных системах приведено на рис. 2. Сравнение зависимости КРЭ и \tilde{n} от рН приведено на рис. 3.

Рассматривая кривые рН-метрического титрования, можно выявить области постоянства \tilde{n} при рН = 6.8-7.6 и 8.5-10.5 для всех изученных соотношений металл:металл:лиганд, наличие которых возможно объясняется существованием в равновесной системе устойчивых комплексных форм.

Наличие точек перегиба на кривых ($\tilde{n} = 2.0, 3.5, 3.67, 4.0, 4.25$) можно связать с образованием комплексов с теми же мольными свойствами ($\tilde{n} = 2.0$ – $[Ti_2Dy_2(H_2Cit)_8]^{2-}$, 3.5 – $[TiDy(HCit)_3(Cit)_3]^{14-}$, 3.67 – $[TiDy(HCit)(Cit)_2]^{4-}$, 4.0 – $[TiDy(Cit)_4]^{9-}$, 4.25 – $[TiDyOH(Cit)_4]^{10-}$).

Табл. 1. Состав и устойчивость цитратов диспрозия(III)*

№	Комплекс	Стехиометрическая матрица			КРЭ, моль ⁻¹ лс ⁻¹	lgβ _{рqr} **
		Dy ³⁺ (p)	H ₄ Cit (q)	H ⁺ (r)		
1	[DyHCit] ⁰	1	1	3	489.4	-3.82±0.05
2	[Dy ₂ OH(Cit) ₂] ³⁻	2	2	9	209.7	-27.50±0.12
3	[Dy(H ₂ Cit) ₂] ²⁻	1	2	4	355.5	-4.76±0.03
4	[Dy(H ₂ Cit)(HCit)] ²⁻	1	2	5	327.6	-7.86±0.07
5	[Dy(HCit) ₂] ³⁻	1	2	6	265.1	-14.96±0.098
6	[Dy(Cit) ₂] ⁵⁻	1	2	8	399.6	-32.15±0.03
7	[Dy ₂ (H ₃ Cit) ₃ (H ₂ Cit)] ⁺	2	4	5	744.2	-1.07±0.04
8	[Dy ₂ (HCit) ₂ (Cit) ₂] ⁸⁻	2	4	14	227.1	-43.2±0.14
9	[Dy ₂ (HCit)(Cit) ₃] ⁹⁻	2	4	15	168.2	-52.76±0.08

*Состав и устойчивость рассчитаны для соотношения реагентов 1:2 и 1:3.

** (β_{рqr} = [Dy³⁺]^p [H⁺]^r [Cit]^q / [[H⁺]^r [Dy³⁺]^p [H₄Cit]^{-q}])

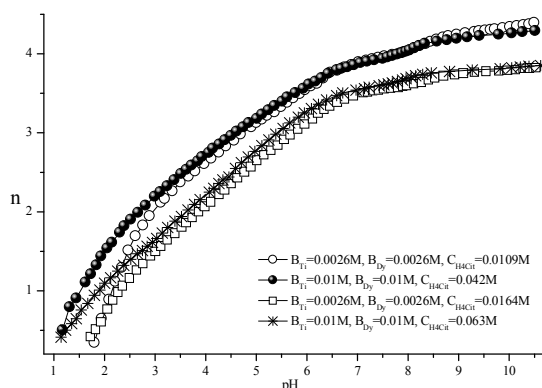


Рис. 1. Зависимость функции образования \tilde{n} от рН в системе титан(IV) – диспрозий(III) – лимонная кислота при соотношении металл:лиганд 1:1:4 и 1:1:6.

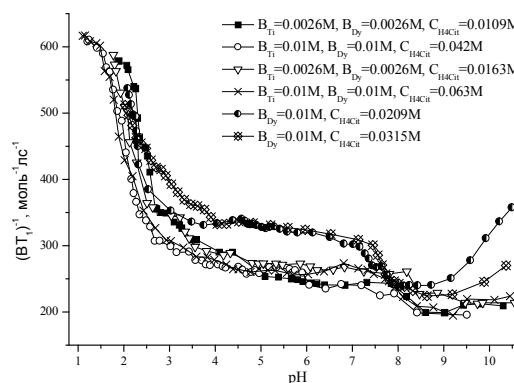


Рис. 2. Зависимость релаксационной эффективности Dy³⁺ в системах титан(IV) – диспрозий(III) - лимонная кислота (1:1:4, 1:1:6) и диспрозий(III) – лимонная кислота (1:2, 1:3).

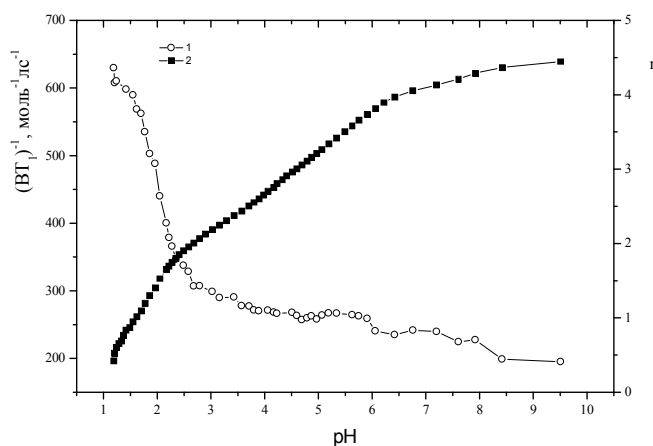


Рис. 3. Сравнение рН-метрической кривой (\tilde{n} от рН) с зависимостью релаксационной эффективности в системе титан(IV) – диспрозий(III) – лимонная кислота (Соотношение реагентов 1:1:4; V_{Ti} = 0.01M, V_{Dy} = 0.01M, C_{H₄Cit} = 0.042M):

1 – Кривая рН-метрического титрования, 2 – Зависимость релаксационной эффективности от рН

В отличие от системы Dy³⁺ – лимонная кислота, где в интервале рН 2.5-4.5 выпадает осадок (V_{Dy} = 0.01 моль/л), для исследованных нами гетероядерных систем Ti⁴⁺ – Dy³⁺ – H₄Cit осадков не наблюдалось во всем изученном диапазоне рН.

Сравнение зависимостей КРЭ от рН в гомо- и гетероядерных системах с соответствующими кривыми для гомоядерной системы Dy³⁺ – H₄Cit показывает, что во всем исследованном диапазоне рН образуются гетероядерные комплексы.

В кислой области во всем исследованном концентрационном диапазоне увеличение концентрации ионов металлов при поддерживаемом соотношении диспрозий(III): титан(IV): цитрат приводит к уменьшению релаксационной эффективности, что можно объяснить увеличением ядерности комплексов.

На рис. 4 и 5 представлены экспериментальные кривые и кривые, построенные на основе расчетов с помощью программы CPESSP ($B_{Ti} = 0.0026$ моль/л, соотношение металл:лиганд 1:1:4).

Следует заметить, что во всем изученном интервале pH доминирующими являются гетероядерные комплексы, которые образуются уже в кислой области. Схема гетероядерного комплексообразования напоминает схему, характерную для гомоядерной системы титан – лимонная кислота.

С ростом pH в изучаемой системе КРЭ падает, поскольку происходит постепенное связывание лиганда комплексообразователем.

Форма 1:1:2; доминирующая в сильнокислой области, постепенно переходит в комплексы состава 1:1:3, 1:1:4 и 2:2:8 различной степени депротонизации. Для соотношения металл:лиганд 1:1:6 также обнаружены формы состава 1:1:6, доминирующие в области значений pH 5.5-8.5, которые подобно формам 1:3 для гомоядерной системы титан(IV)-цитрат в сильнощелочной области при $pH > 9$ отщепляют 2 остатка лимонной кислоты, образуя комплексы с меньшим соотношением металл:лиганд 1:1:4.

Моделирование равновесного состава показало, что в кислой области при $pH = 2$ в растворе одновременно образуются мономеры $[TiDy(H_2Cit)(HCit)]^{2+}$ (модель 1; табл. 2) и $[TiDy(H_3Cit)(H_2Cit)_3]^0$ (модель 2, табл. 2). Далее комплексообразование протекает по двум параллельным направлениям.

Форма состава 1:1:4 в области pH 2.5 подвергается димеризации, и в диапазоне pH 2.5-3.5 гетероядерные цитраты существуют в виде димеров различной степени депротонизации (модель 4; табл. 2).

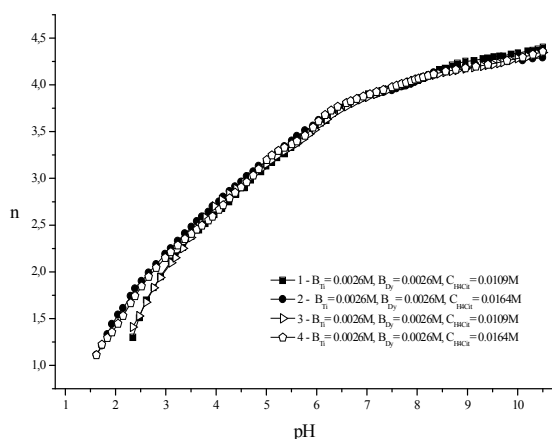


Рис. 4. Сопоставление pH-метрических кривых (1, 2) с кривыми, построенными по результатам математической обработки данных эксперимента (3, 4)

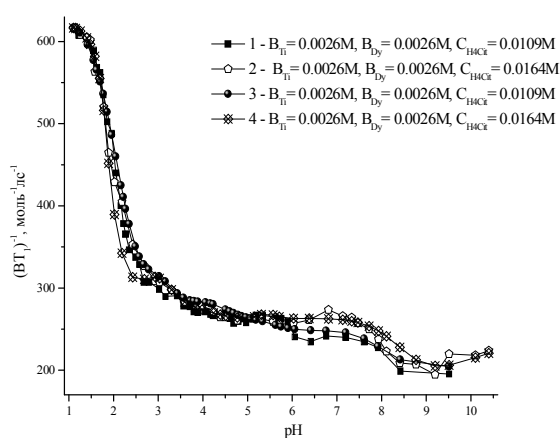


Рис. 5. Сопоставление экспериментальных зависимостей КРЭ от pH (1, 2) с кривыми, построенными по результатам математической обработки данных (3, 4)

Мономер $[TiDy(H_2Cit)(HCit)]^{2+}$ одновременно с присоединением третьей молекулы лимонной кислоты депротонируется, образуя формы $[TiDy(H_2Cit)_2(HCit)]^-$, $[TiDy(HCit)(Cit)_2]^{4-}$ и $[TiDy(Cit)_3]^{5-}$ (модель 3, табл. 2). В щелочной области при pH 7-9 комплекс $[TiDy(H_2Cit)(HCit)]^{2+}$ присоединяет еще одну молекулу лиганда, образуя полностью депротонированную форму состава $[TiDy(Cit)_4]^{9-}$. В сильнощелочной области pH доминируют гидроксоформы $[TiDyOH(Cit)_4]^{10-}$ и $[TiDy(OH)_2(Cit)_4]^{11-}$ (модель 5, табл. 2).

Для соотношения реагентов 1:1:6 процессы комплексообразования протекают по той же схеме, однако в слабокислой, нейтральной и слабощелочной областях наряду с формами 1:1:4 образуются комплексы состава $[TiDy(H_2Cit)_3(HCit)_3]^{8-}$, $[TiDy(HCit)_6]^{11-}$, $[TiDy(HCit)_3(Cit)_3]^{14-}$ (модель 6; табл. 2).

Табл. 2. Результаты математического моделирования равновесий в системе Ti(IV) – лимонная кислота для соотношения реагентов 1:1:4 и 1:1:6 (N = 249, незначимые формы отмечены фигурными скобками)

№	Модель	Число точек	F _{min}	F _{pr}	R, %
1	{[TiDy(H ₃ Cit) ₂] ⁵⁺ } + {[TiDy(H ₃ Cit)(H ₂ Cit)] ⁴⁺ } + {[TiDy(H ₂ Cit) ₂] ³⁺ } + [TiDy(H ₂ Cit)(HCit)] ²⁺ + (модель 1)	129	96.1	0.757	4.32
2	Модель 1 + [TiDy(H ₂ Cit) ₂ (HCit)] ⁻ + [TiDy(HCит)(Cit) ₂] ⁴⁺ + [TiDy(Cit) ₃] ⁵⁻ (модель 2)	129	84.8	0.684	4.05
3	Модель 2 + [TiDy(H ₃ Cit)(H ₂ Cit) ₃] ⁰ + {[TiDy(H ₂ Cit) ₂ (HCit) ₂] ³⁺ } + [TiDy(H ₂ Cit)(HCit) ₃] ⁴⁺ + [TiDy(Cit) ₄] ⁹⁺ + [TiDyOH(Cit) ₄] ¹⁰⁻ + [TiDy(OH) ₂ (Cit) ₄] ¹¹⁻ (модель 3)	129	44.6	0.375	2.93
4	Модель 3 + {[Ti ₂ Dy ₂ (H ₃ Cit) ₂ (H ₂ Cit) ₆] ⁰ } + [Ti ₂ Dy ₂ (H ₂ Cit) ₈] ²⁻ + [Ti ₂ Dy ₂ (H ₂ Cit) ₆ (HCit) ₂] ⁴⁺ + [Ti ₂ Dy ₂ (H ₂ Cit) ₄ (HCit) ₄] ⁶⁻ + [Ti ₂ Dy ₂ (OH) ₃ (Cit) ₈] ⁶⁻ (модель 4)	129	13.09	0.113	1.59
5	[TiDy(H ₂ Cit)(HCit)] ²⁺ + [TiDy(H ₂ Cit) ₂ (HCit)] ⁻ + [TiDy(HCит)(Cit) ₂] ⁴⁺ + [TiDy(Cit) ₃] ⁵⁻ TiDy(H ₃ Cit)(H ₂ Cit) ₃] ⁰ + [TiDy(H ₂ Cit)(HCit) ₃] ⁴⁺ + [TiDy(Cit) ₄] ⁹⁺ + [TiDyOH(Cit) ₄] ¹⁰⁻ + [TiDy(OH) ₂ (Cit) ₄] ¹¹⁻ + [Ti ₂ Dy ₂ (H ₂ Cit) ₈] ²⁻ + [Ti ₂ Dy ₂ (H ₂ Cit) ₆ (HCit) ₂] ⁴⁺ + [Ti ₂ Dy ₂ (H ₂ Cit) ₄ (HCit) ₄] ⁶⁻ + {[Ti ₂ Dy ₂ (OH) ₃ (Cit) ₈] ⁶⁻ } (модель 5)	249	59.3	0.253	2.44
6	Модель 5 + [TiDy(H ₂ Cit) ₃ (HCit) ₃] ⁸⁻ + [TiDy(HCит) ₆] ¹¹⁻ + [TiDy(HCит) ₃ (Cit) ₃] ¹⁴⁻ + {[TiDy(Cit) ₆] ¹⁷⁻ } (модель 6)	249	46.3	0.188	2.19

Табл. 3. Состав и устойчивость гетероядерных цитратов титана(IV) и диспрозия(III)

№	Комплекс	Стехиометрическая матрица				КРЭ, моль ⁻¹ лс ⁻¹	lgβ _{pqr}
		Dy ³⁺ (m)	Ti ⁴⁺ (p)	H ₄ Cit (q)	H ⁺ (r)		
1	[TiDy(H ₂ Cit)(HCit)] ²⁺	1	1	2	5	559.5	9.45±0.12
2	[TiDy(H ₂ Cit) ₂ (HCit)] ⁻	1	1	3	8	310.8	4.21±0.20
3	[TiDy(HCит)(Cit) ₂] ⁴⁺	1	1	3	11	265.4	-7.13±0.20
4	[TiDy(Cit) ₃] ⁵⁻	1	1	3	12	233.7	-12.81±0.33
5	[TiDy(H ₃ Cit)(H ₂ Cit) ₃] ⁰	1	1	4	7	408.8	8.78±0.20
6	[TiDy(H ₂ Cit)(HCit) ₃] ⁴⁺	1	1	4	11	292.9	-2.996±0.15
7	[TiDy(Cit) ₄] ⁹⁺	1	1	4	16	252.7	-30.15±0.25
8	[TiDyOH(Cit) ₄] ¹⁰⁻	1	1	4	17	195.0	-38.21±0.28
9	[TiDy(OH) ₂ (Cit) ₄] ¹¹⁻	1	1	4	18	226.8	-48.18±0.39
10	[Ti ₂ Dy ₂ (H ₂ Cit) ₈] ²⁻	2	2	8	16	263.3	15.96±0.22
11	[Ti ₂ Dy ₂ (H ₂ Cit) ₆ (HCit) ₂] ⁴⁺	2	2	8	18	333.0	10.36±0.27
12	[Ti ₂ Dy ₂ (H ₂ Cit) ₄ (HCit) ₄] ⁶⁻	2	2	8	20	272.2	3.86±0.33
13	[TiDy(H ₂ Cit) ₃ (HCit) ₃] ⁸⁻	1	1	6	15	258.9	-12.97±0.28
14	[TiDy(HCит) ₆] ¹¹⁻	1	1	6	18	286.1	-28.54±0.23
15	[TiDy(HCит) ₃ (Cit) ₃] ¹⁴⁻	1	1	6	21	264.7	-45.48±0.41

По данным метода ЯМР и рН-метрии предложена модель комплексообразования в системе Ti⁴⁺ – Dy³⁺ – H₄Cit, удовлетворительно описывающая состав и устойчивость гетероядерных цитратов титана (IV) (модель 6; табл. 2).

Общая схема, описывающая равновесия в гетероядерной системе титан(IV) – диспрозий(III) – лимонная кислота, представлена на рис. 6. Основные этапы математического моделирования приведены в табл. 2.

Состав, константы образования и КРЭ гетероядерных комплексных форм (модель 6) приведены в табл. 3.

На основе значений для констант образования гетероядерных цитратов титана(IV) и диспрозия(III) нами построены диаграммы распределения комплексов при различных концентрационных условиях в зависимости от рН (рис. 7).

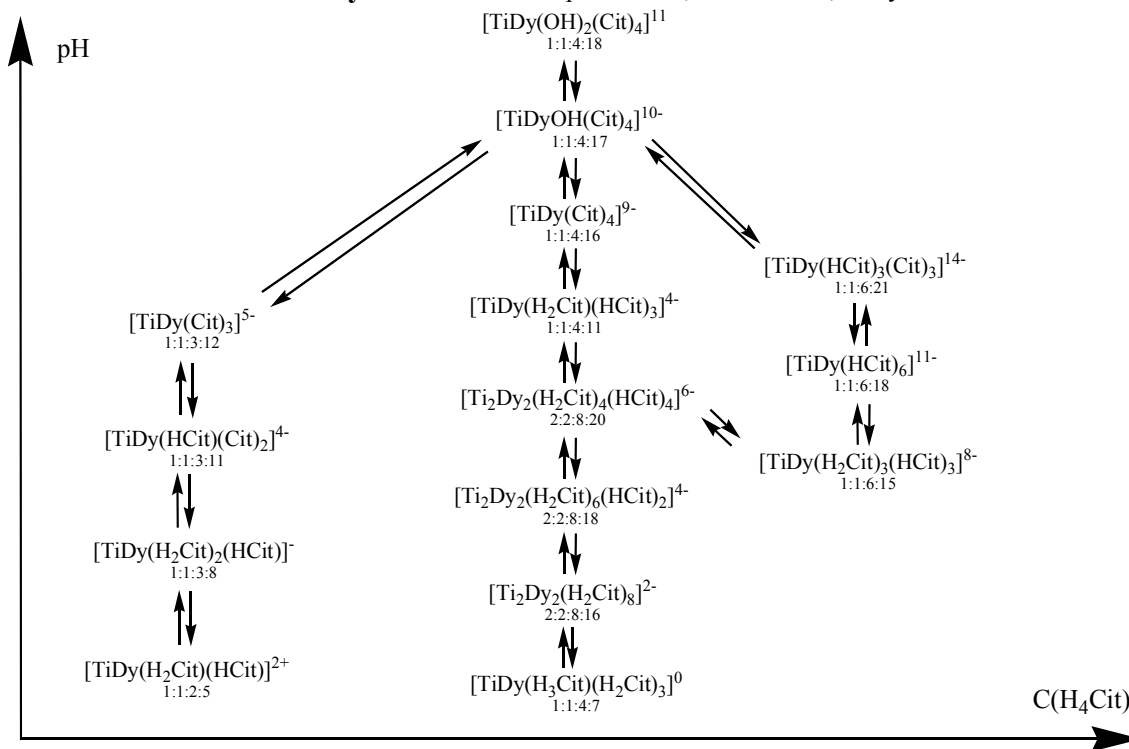


Рис. 6. Схема взаимопревращений гетероядерных цитратов титана(IV) и диспрозия(III)

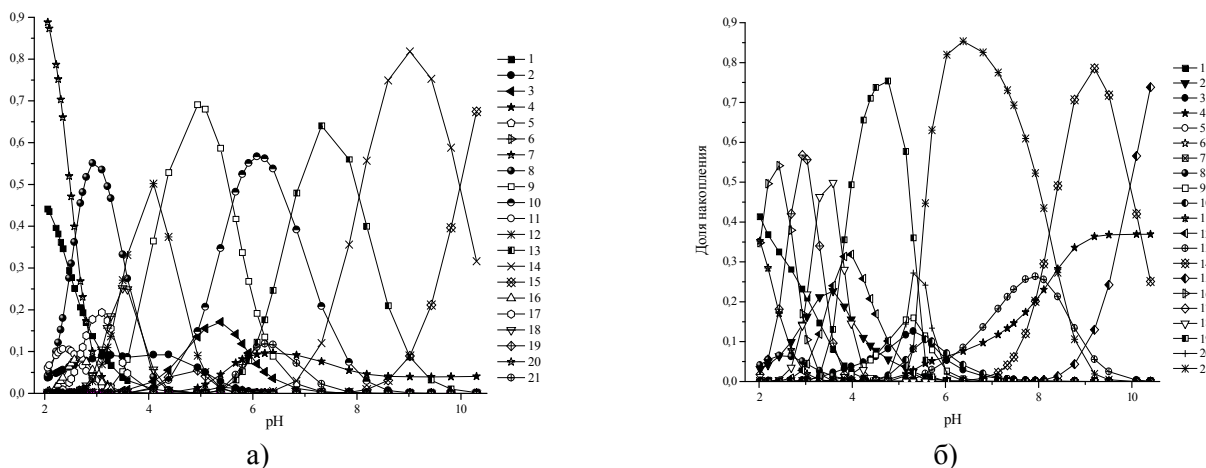


Рис. 7. Распределение комплексных форм в зависимости от pH в системе $Ti^{4+} - Dy^{3+}$ – лимонная кислота (а - $B_{Dy}=0.0026M$, $B_{Ti}=0.0026M$, $C_{H_4Cit}=0.0109M$, б – $B_{Dy}=0.01M$, $B_{Ti}=0.01M$, $C_{H_4Cit}=0.063M$)

- | | | |
|---------------------------------|------------------------------------|--|
| 1 – H_4Cit | 8 – $[TiDy(H_2Cit)_2(HCit)]^-$ | 16 – $[Ti_2Dy_2(H_2Cit)_8]^{2-}$ |
| 2 – H_3Cit^- | 9 – $[TiDy(HCit)(Cit)_2]^{4-}$ | 17 – $[Ti_2Dy_2(H_2Cit)_6(HCit)_2]^{4-}$ |
| 3 – H_2Cit^{2-} | 10 – $[TiDy(Cit)_3]^{5-}$ | 18 – $[Ti_2Dy_2(H_2Cit)_4(HCit)_4]^{6-}$ |
| 4 – $HCit^{3-}$ | 11 – $[TiDy(H_3Cit)(H_2Cit)_3]^0$ | 19 – $[TiDy(H_2Cit)_3(HCit)_3]^{8-}$ |
| 5 – $TiOH^{3+}$ | 12 – $[TiDy(H_2Cit)(HCit)_3]^{4-}$ | 20 – $[TiDy(HCit)_6]^{11-}$ |
| 6 – $Ti(OH)_2^{2+}$ | 13 – $[TiDy(Cit)_4]^{9-}$ | 21 – $[TiDy(HCit)_3(Cit)_3]^{14-}$ |
| 7 – $[TiDy(H_2Cit)(HCit)]^{2+}$ | 14 – $[TiDyOH(Cit)_4]^{10-}$ | |
| | 15 – $[TiDy(OH)_2(Cit)_4]^{11-}$ | |

Выводы

Впервые показано, что в системе титан(IV) – диспрозий(III) – лимонная кислота существуют в широком интервале значений pH комплексные формы состава 1:1:2, 1:1:3, 1:1:4, 2:2:8, 1:1:6 различной степени депротонизации, а также рассчитаны константы образования и доли накопления данных комплексных форм.

Литература

- [1] K. Buettner, A. Valentine. Bioinorganic chemistry of titanium. *Chem. Rev.* **2012**. Vol.112. No.3. P.1863-1881.
- [2] Y.-F. Deng, Y.-Q. Jiang, Q.-M. Hong, Z.-H. Zhou. Speciation of water-soluble titanium citrate: synthesis, structural, spectroscopic properties and biological relevance. *Polyhedron*. **2007**. Vol.26. P.1561-1569.
- [3] P. Panagiotidis, E.T. Kefalas, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, T. Mavromoustakos, A. Salifoglou. Delving into the complex picture of Ti(IV)-citrate speciation in aqueous media: Synthetic, structural, and electrochemical considerations in mononuclear Ti(IV) complexes containing variably deprotonated citrate ligands. *Inorganica Chimica Acta*. **2008**. Vol.361. P.2210-2224.
- [4] E. Kefalas, P. Panagiotidis, C. Raptopoulou, A. Terzic, T. Mavromoustakos, A. Salifoglou. Mononuclear titanium (IV)-citrate complexes from aqueous solutions: pH-specific synthesis and structural and spectroscopic studies in relevance to aqueous titanium (IV)-speciation. *Inorg. Chem.* **2005**. Vol.44. No.8. P.2596-2605.
- [5] M. Dakanali, E.T. Kefalas, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, G. Voyiatzis, I. Kyrikou, T. Mavromoustakos, A. Salifoglou. A new dinuclear Ti(IV)-peroxo-citrate complex from aqueous solutions. Synthetic, structural, and spectroscopic studies in relevance to aqueous titanium(IV)-peroxo-citrate speciation. *Inorg. Chem.* **2003**. Vol.42. No.15. P.4632-4639.
- [6] T. Kemmitt, N.I. Al-Salim, G.J. Gainsford, A. Bubendorfer, M. Waterland. Unprecedented oxo-titanium citrate complex precipitated from aqueous citrate solutions, exhibiting a novel bilayered Ti_8O_{10} structural core. *Inorg. Chem.* **2004**. Vol.43. No.20. P.6300-6306.
- [7] B. Zumreoglu-Karan. The coordination chemistry of Vitamin C: an overview. *Coord. Chem. Rev.* **2006**. Vol.250. P.2295-2307.
- [8] Y.-F. Deng, Z.-H. Zhou, H.-L. Wan. pH-dependent isolations and spectroscopic, structural, and thermal studies of titanium citrate complexes. *Inorg. Chem.* **2004**. Vol.43. No.20. P.6266-6273.
- [9] W. Macyka, K. Szacilowski, G. Stochel, M. Buchalska, J. Kunczewicz, P. Labuza. Titanium(IV) complexes as direct TiO_2 photosensitizers. *Coord. Chem. Rev.* **2010**. Vol.254. P.2687-2701
- [10] M. Kakihana, M. Tada, M. Shiro, V. Petrykin, M. Osada, Y. Nakamura. Structure and stability of water soluble $(NH_4)_8[Ti_4(C_6H_4O_7)_4(O_2)_4] \cdot 8H_2O$. *Inorg. Chem.* **2001**. Vol.40. P.891-894.
- [11] R. Uppal, C. Incarvito, K. Lakshmi, A. Valentine. Aqueous Spectroscopy and Redox Properties of Carboxylate-Bound Titanium. *Inorg. Chem.* **2006**. Vol.45. No.4. P.1795-1804.
- [12] Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Изд. Химия. **1989**. 448с.
- [13] Елинсон С.В., Петров К.И. Аналитическая химия циркония и гафния. М.: Изд. Наука. **1965**. 241с.
- [14] Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятов Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. Казань: Изд. Казанского ун-та. **1989**. 288с.
- [15] Иванова В.Ю., Чевела В.В., Безрядин С.Г., Сальников Ю.И., Гранина У.В., Семенов В.Э., Шамо́в Г.А., Смирнова Л.Г. Исследование комплексообразования диспрозия(III) с лимонной кислотой. *Структура и динамика молекулярных систем: Сборник статей. Яльчик*. **2006**. Ч.1. С.352-356.
- [16] Журавлёва Н.Е. Гомо- и гетерополиядерные координационные соединения 4f-ионов иттриевой группы и некоторых 3d-ионов в цитратных водных растворах. *Дис. канд. хим. наук. Казань*. **1985**. 249с.
- [17] Иванова В.Ю., Чевела В.В., Безрядин С.Г., Мураткина Е.Н., Шурыгин И.Д. Гетероядерные цитратные комплексы индия (III) и диспрозия (III). *Инновационные процессы в области химико-педагогического образования: материалы II Всероссийской научно-практической конференции. Оренбург*. **2012**. С.99-102.
- [18] Нигмадзянова Л.И., Чевела В.В., Безрядин С.Г., Иванова В.Ю., Хамидуллин Н.Р., Залымов В.С., Сальников Ю.И., Смирнова Л.Г. Гетероядерные цитраты циркония(IV) и диспрозия(III). *Структура и динамика молекулярных систем: Сборник статей XV Всерос. Конф. Йошкар-Ола: Марийский государственный технический университет*. **2008**. Т.3. С.65-69.
- [19] Иванова В.Ю., Чевела В.В., Безрядин С.Г., Сальников Ю.И., Гранина У.В., Семенов В.Э., Шамо́в Г.А., Смирнова Л.Г. Изучение гетероядерных цитратов алюминия(III), галлия(III) и диспрозия(III). *Структура и динамика молекулярных систем: Сборник статей. Яльчик*. **2006**. Ч.1. С.356-360.
- [20] Айсувакова О.П., Безрядин С.Г., Чевела В.В. Комплексообразование титана (IV) с лимонной кислотой в водных растворах. *Инновационные процессы в области химико-педагогического образования: материалы II Всероссийской научно-практической конференции. Оренбург*. **2012**. С.7-10.