

Казанский (Приволжский) федеральный университет

**Синтез комплексных соединений металлов
с оксикарбоновыми кислотами**

(часть 1)

Казань – 2013

ФГАОУВПО
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Синтез комплексных соединений металлов с оксикарбоновыми кислотами

(часть 1)

Учебно-методическое пособие

*для студентов химических факультетов,
обучающихся по направлениям
«фундаментальная и прикладная химия»,
«бакалавриат»*

Казань – 2013

УДК 542.06

С-24

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета
ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»*

*Учебно-методической комиссии Химического института
им. А.М. Бутлерова*

Протокол № 2 от 2 декабря 2013 г.

заседания кафедры неорганической химии КФУ

Протокол № 7 от 28 ноября 2013 г.

Составители:

к. х. н., старший преподаватель кафедры неорганической химии КФУ В.Ю. Иванова

д. х. н., профессор кафедры неорганической химии КФУ В.В. Чевела

Научный редактор:

д. х. н., профессор кафедры неорганической химии КФУ Ф.В. Девятов

Рецензенты:

д.х.н., профессор кафедры неорганической химии КФУ Ю.И. Сальников

к. х. н., доцент кафедры неорганической химии КНИТУ Д.И. Куликова

С-24 Синтез комплексных соединений металлов с оксикарбоновыми кислотами. Часть 1 / Составители: В.Ю. Иванова, В.В. Чевела. – Казань: Казанский университет, 2013. – 34 с.

Учебно-методическое пособие по синтезу комплексных соединений металлов с оксикислотами предназначено для студентов химических факультетов университетов. В пособии описаны методы получения цитратных комплексов d-элементов; приведены прописи конкретных синтезов и их теоретические обоснования.

© Казанский университет, 2013

© Коллектив авторов, 2013

Введение

В данном пособии приведены синтезы комплексных соединений переходных элементов с таким широко распространенным лигандом класса оксикарбоновых кислот, как лимонная кислота. Лимонная кислота как многофункциональный лиганд образует разнообразные моно- и полиядерные комплексные соединения, что является следствием многочисленных вариантов хелатирования и образования мостиковых и полимерных структур.

Приведенные в пособии синтезы взяты из работ последних лет (2002 – 2007 годы), и до настоящего времени не были отражены в методической литературе. Предполагается, что в ходе предлагаемых синтезов студенты должны освоить методы получения оксикислотных металлокомплексов в виде кристаллов, пригодных для исследования методом рентгеноструктурного анализа. Также относительно новым моментом в предлагаемых работах является использование гидротермального синтеза.

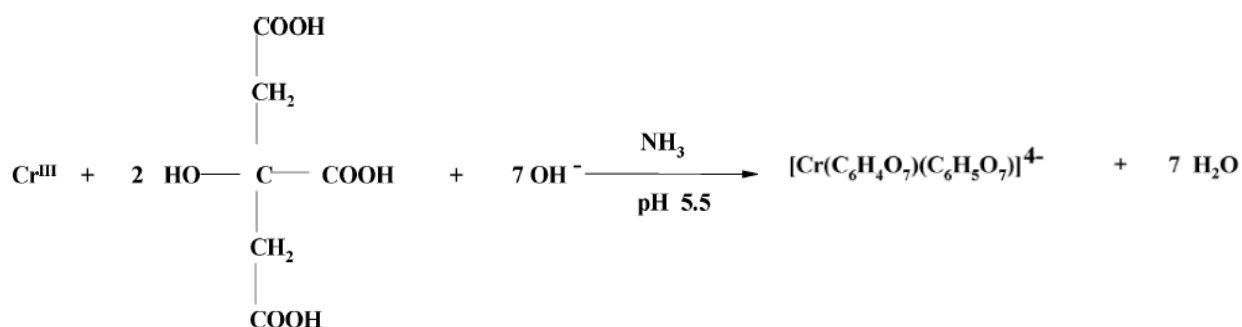
Авторы приносят благодарность студенту IV курса Химического института им. А.М. Бутлерова Шурыгину И.Д. за помощь в поиске материала для пособия.

Синтез $(\text{NH}_4)_4[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [1]

Синтез цитратного комплекса хрома(III)

$(\text{NH}_4)_4[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ осуществляется за счёт непосредственного взаимодействия соли хрома(III) и лимонной кислоты в водных растворах [1]. Реакция протекает в слабокислой среде при $\text{pH} = 5.5$. Водный раствор аммиака используется для регулирования pH реакционной смеси и одновременной нейтрализации заряда комплексного аниона. Этот прием используется в ряде случаев в химии оксикислотных комплексов.

Реакция, приводящая к образованию указанного соединения, приведена ниже:



Соединение выделяется в чистой кристаллической форме при добавлении этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в реакционную смесь при температуре 4°C . Элементный анализ выделенного голубоватого кристаллического соединения отвечает составу $(\text{NH}_4)_4[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

На рисунке 1 изображена структура синтезированного комплексного аниона $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^{4-}$ по данным рентгеноструктурного анализа (РСА).

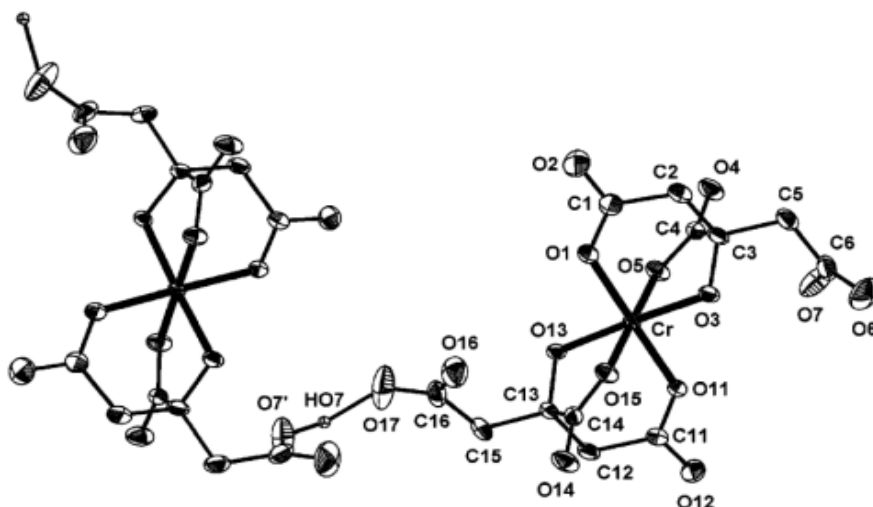


Рис. 1. Структура комплексного аниона $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^{4-}$ по данным РСА [1].

Методика синтеза

Навеску нитрата хрома(III) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $M = 400.148$ г/моль (0.80 г, 1.0 ммоль) помещают в колбу и растворяют в 2.5 мл дистиллированной воды. К полученному раствору медленно добавляют кристаллический порошок лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $M = 210.14$ г/моль (0.84 г, 2.0 ммоль) при непрерывном перемешивании. Затем, медленно приливая в колбу 10 % водный раствор аммиака, доводят рН раствора до значения рН = 5.5. Полученный раствор перемешивают в течение 8 часов. Добавление охлаждённого этилового спирта при 4 °С, после нескольких месяцев, приводит к осаждению кристаллического соединения голубоватого цвета. Кристаллы отделяют от раствора на воронке Бюхнера и сушат в вакууме. Выход соединения по реакции составляет 0.33 г (30%).

Элементный анализ

Согласно работе [1] состав соединения отвечает следующей формуле: $(\text{NH}_4)_4[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{O}_{17}\text{N}_4\text{Cr}$, $M = 555.41$ г/моль). Вычислено: $\omega(\text{C}) = 25.95\%$, $\omega(\text{H}) = 5.59\%$, $\omega(\text{N}) = 10.09\%$. Найдено: $\omega(\text{C}) = 25.68\%$, $\omega(\text{H}) = 5.45\%$, $\omega(\text{N}) = 9.93\%$.

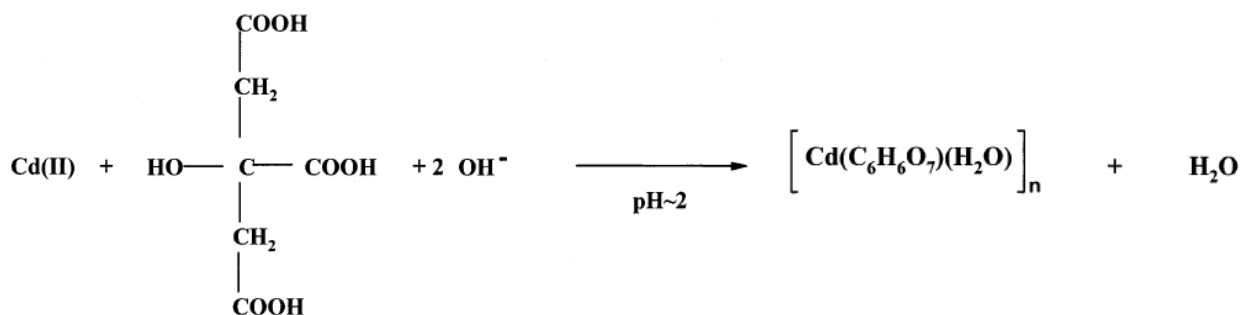
Химические свойства

Полученный цитратный комплекс хрома(III) $(\text{NH}_4)_4[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворим в воде, нерастворим в органических растворителях, таких как метанол (CH_3OH), ацетонитрил (CH_3CN), хлорированные растворители (CHCl_3 , CH_2Cl_2), толуол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) и ДМФА ($(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$). Соединение устойчиво на воздухе при комнатной температуре в течение длительного периода времени.

Синтез $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]_n$ [2]

Синтез комплексного соединения кадмия(II) с лимонной кислотой целесообразно проводить в водном растворе. Dakanali M. и др. отмечали [2], что важное значение имеет используемое мольное соотношение кадмия(II) и лимонной кислоты в реакции. Авторами проведены реакции при мольном отношении металл : лиганд 1:2 и 1:1; отмечено, что выделены комплексы идентичного состава, однако выход комплекса при соотношении 1:1 ниже, чем при соотношении 1:2. В работе [2], для повышения выхода комплекса по реакции и для последующего удобства отделения его от раствора, используют двукратный избыток лиганда. Реакция протекает в кислой среде при рН = 2. Для доведения рН используют водный раствор аммиака.

Реакция, приводящая к образованию $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]$, приведена ниже:



Элементный анализ кристаллического соединения, выделенного из реакционной смеси, подтверждает образование нользарядного цитратного комплекса кадмия(II) стехиометрии – $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]$. Отсутствие катиона аммония NH_4^+ в комплексе также подтверждено с помощью элементного анализа. Низкое значение pH приводит к образованию нейтрального цитратного комплекса кадмия(II), обладающего более низкой растворимостью по сравнению с катионными и анионными комплексами. Комплексное соединение выделено из раствора при добавлении этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Структура цитрата кадмия(II) $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]$ приведена на рисунке 2 (по данным РСА)

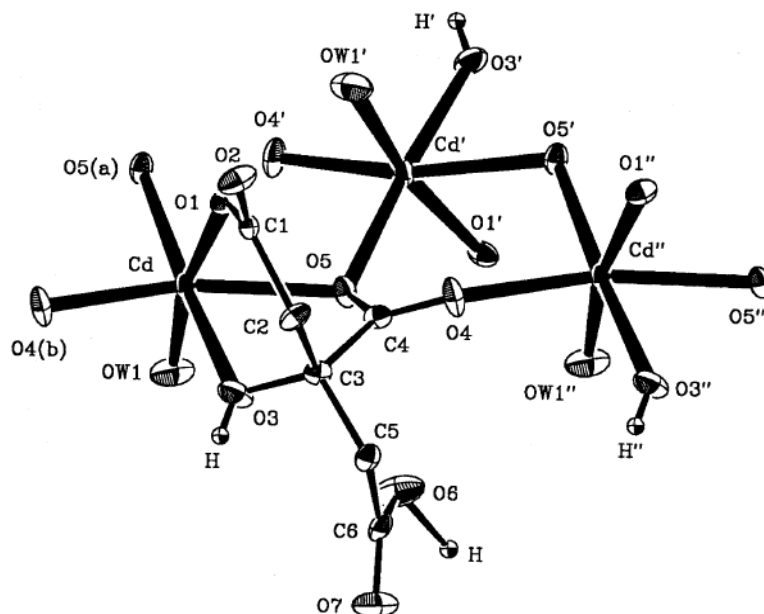


Рис. 2. Структура цитрата кадмия(II) $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]_n$ по данным РСА [2].

Методика синтеза

Навески нитрата кадмия(II) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $M = 308.48$ г/моль (0.30 г, 1.0 ммоль) и моногидрата лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $M = 210.14$ г/моль (0.37 г, 2.0 ммоль) помещают круглодонную колбу на 25 мл и растворяют в 2 мл бидистиллированной воды. Реакционную смесь перемешивают при нагревании при 50°C в течение 48 часов. Далее прозрачный раствор упаривают досуха с помощью роторного испарителя. Полученный остаток растворяют в 2 мл H_2O . pH смеси доводят до $\text{pH} = 2$ водным раствором аммиака (25% раствор, разбавленный в 2 раза). Полученный в результате раствор помещают в холодильник (при температуре 4°C). На следующий день небольшими порциями добавляют этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (общий объем - 2 мл). Через неделю образуются бесцветные кристаллы цитрата кадмия(II) – $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]_n$. Кристаллический продукт отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат в вакууме. Выход соединения по реакции составляет 0.12 г (40%).

Элементный анализ

Согласно работе [2] состав соединения отвечает следующей формуле $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]_n$ ($\text{CdC}_6\text{H}_8\text{O}_8$, $M = 320.52$ г/моль). Вычислено: $\omega(\text{C}) = 22.46\%$, $\omega(\text{H}) = 2.49\%$. Найдено: $\omega(\text{C}) = 22.51\%$, $\omega(\text{H}) = 2.54\%$.

Химические свойства

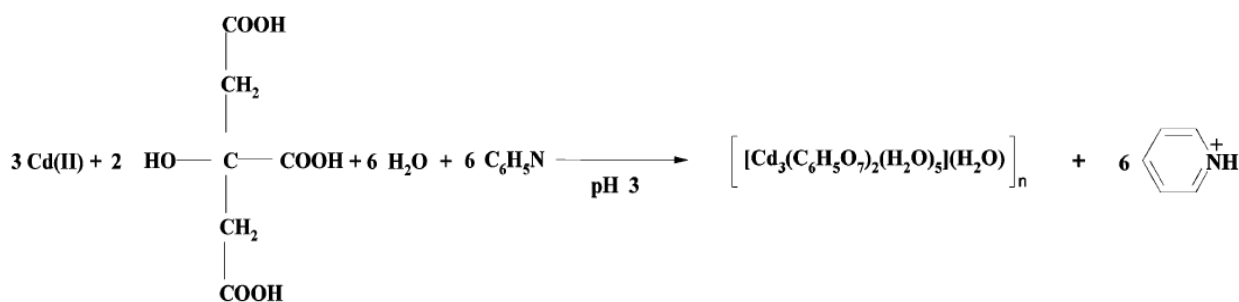
Выделенный кристаллический комплекс $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]_n$ нерастворим в воде, а также в органических растворителях, таких как диметилформамид ($(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$), диметилсульфоксид ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$), хлороформ (CHCl_3), ацетонитрил (CH_3CN) и метанол (CH_3OH), даже при нагревании.

Синтез $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3]

Синтез комплексного соединения $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ осуществляется за счет реакции между нитратом кадмия(II) и лимонной кислотой при мольном отношении 1:1 в водном растворе. pH растворов доводят путем добавления пиридина $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (в качестве основания), либо гидроксида натрия NaOH .

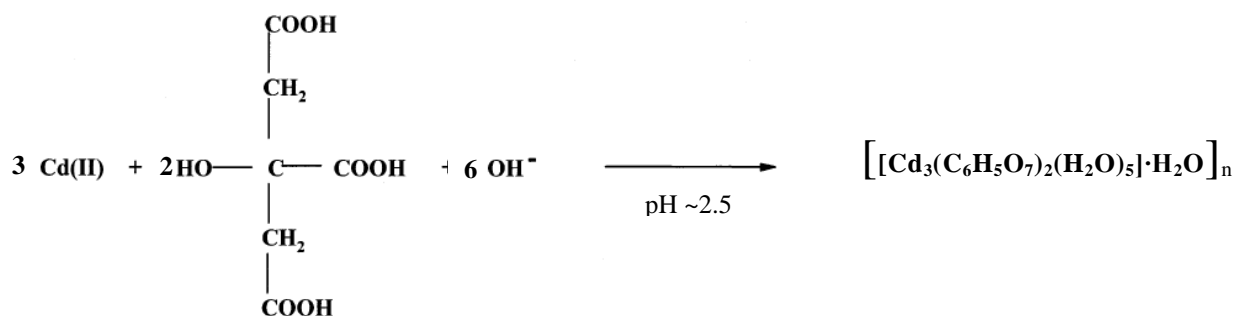
Метод А. В первом подходе, в качестве основания служит пиридин, вместо традиционно используемых растворов щелочей – гидроксида калия KOH или гидроксида натрия NaOH . Величина pH, при которой протекает реакция, равна 3.

Реакция, ведущая к образованию цитратного комплекса $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$, приведена ниже:



Метод В. Синтез комплекса $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно осуществить и без использования пиридина. В той же реакционной смеси взаимодействие кадмия(II) и лимонной кислоты происходит в присутствии гидроксида натрия при значении рН равном 2.5.

Реакция образования цитрата кадмия(II) $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ протекает по следующему уравнению:



Независимо от метода синтеза, комплексное соединение $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно легко выделить в чистой кристаллической форме при выдерживании реакционной смеси при комнатной температуре в течение нескольких дней, за счёт процессов медленного испарения.

По способам А и В образуются бесцветные кристаллы одного состава, что доказывается их идентичными ИК- спектрами и результатами элементного анализа

Элементный анализ выделенного бесцветного кристаллического вещества, подтверждает молекулярную формулу соединения $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Структура цитрата кадмия(II) $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ по данным РСА приведена на рисунке 3.

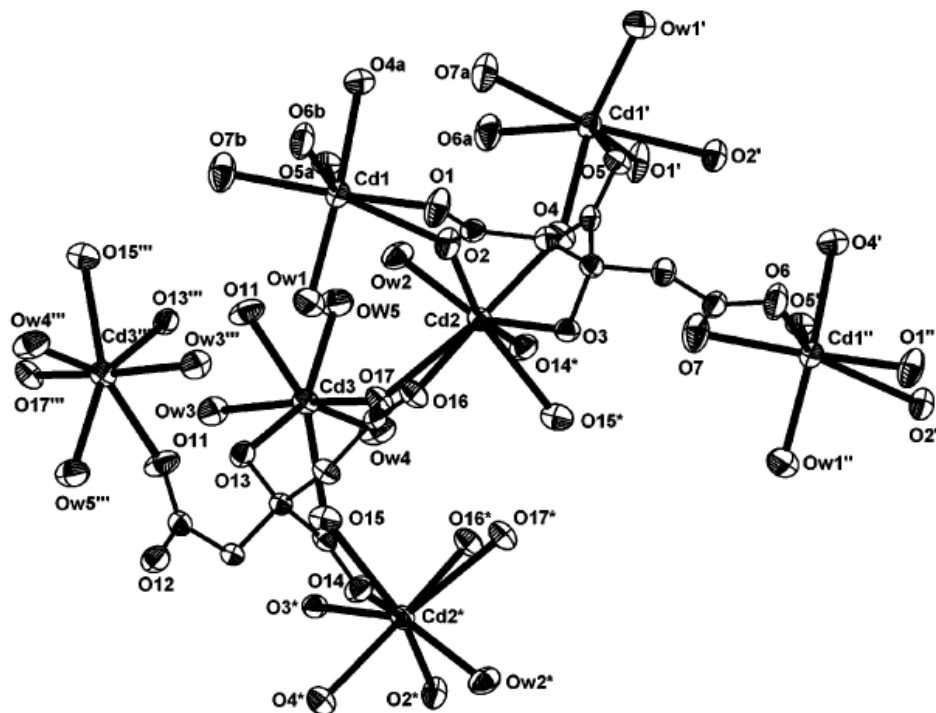


Рис. 3. Структура цитрата кадмия(II) $[Cd_3(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_5] \cdot H_2O$ (PCA) [3].

Методика синтеза

Метод А. Навески нитрата кадмия(II) $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ $M = 308.48$ г/моль (1.5 г, 5.0 ммоль) и лимонной кислоты $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ $M = 210.14$ г/моль (1.0 г, 5.2 ммоль) помещают в круглодонную колбу на 25 мл и растворяют в 3 мл бидистиллированной воды. Реакционную смесь затем перемешивают при комнатной температуре до тех пор, пока полностью не будут растворены оба реагента. Затем прозрачный раствор фильтруют и к фильтрату добавляют пиридин, пока рН не станет 3. Полученную реакцию смесь оставляют стоять при комнатной температуре для медленного испарения. Через 72 часа, на дне колбы появится бесцветное кристаллическое вещество. Кристаллический продукт отделяют от раствора фильтрованием на воронке Бюхнера и сушат в вакууме. Выход продукта составляет 0.76 г (57 %).

Элементный анализ

Состав соединения [3] отвечает следующей формуле $[Cd_3(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_5] \cdot H_2O$ ($Cd_3C_{12}H_{22}O_{20}$, $M = 823.5$ г/моль). Вычислено: $\omega(C) = 17.49\%$, $\omega(H) = 2.67\%$. Найдено: $\omega(C) = 17.50\%$, $\omega(H) = 2.70\%$.

Методика синтеза

Метод В. Навеску моногидрата лимонной кислоты $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ $M = 210.14$ г/моль (1.0 г, 4.9 ммоль), помещают в круглодонную колбу на 25 мл и

растворяют в 3 мл бидистиллированной воды. Затем медленно добавляют нитрат кадмия(II) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $M = 308.48$ г/моль (1.5 г, 4.9 ммоль) при непрерывном перемешивании. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре до тех пор, пока оба реагента не будут полностью растворены. Далее медленно добавляют водный раствор гидроксида натрия NaOH (0.1 моль/л), чтобы довести pH реакционной смеси до конечного значения 2.5. Полученную реакционную смесь оставляют стоять при комнатной температуре для медленного испарения. Через несколько дней на дно колбы осаждаются бесцветные кристаллы. Кристаллический продукт отфильтровывают и сушат в вакууме. Выход продукта составляет 1.6 г (41 %).

Элементный анализ

Состав соединения отвечает следующей формуле [3]: $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cd}_3\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{20}$, $M = 823.5$ г/моль). Вычислено: $\omega(\text{C}) = 17.49\%$, $\omega(\text{H}) = 2.67\%$. Найдено: $\omega(\text{C}) = 17.59\%$, $\omega(\text{H}) = 2.68\%$.

Химические свойства

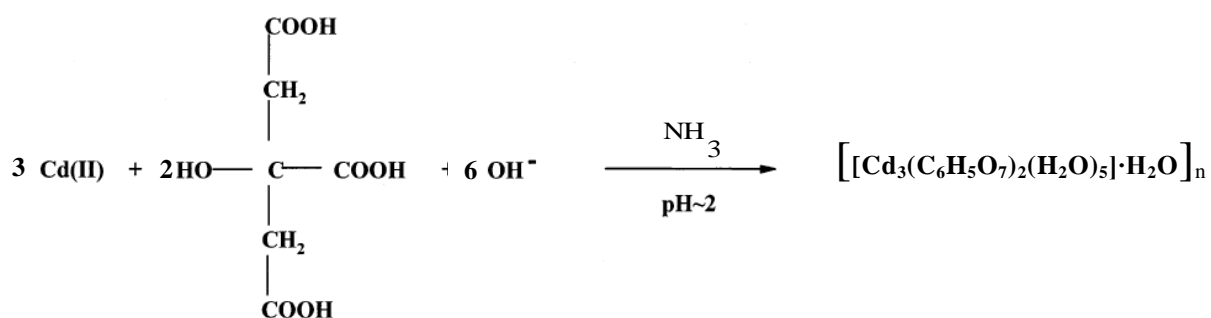
Соединение нерастворимо $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ в воде, нерастворимо в органических растворителях, таких как метанол (CH_3OH), ацетонитрил (CH_3CN), хлорированные растворители (CHCl_3 и CH_2Cl_2), толуол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) и ДМФА ($(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$). Комплекс устойчив на воздухе при комнатной температуре в течение длительного времени.

Синтез $\{[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ [4]

Zhang G. и др. [4] предлагают иной метод синтеза цитратного комплекса кадмия(II) $\{[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$

Метод С. Комплексный цитрат кадмия(II) $\{[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ получают по реакции взаимодействия нитрата кадмия(II) с лимонной кислотой при мольном отношении реагентов 2:1. Реакция синтеза протекает в кислой среде при $\text{pH} = 2$. Значение pH реакционной смеси регулируется разбавленным раствором аммиака NH_4OH (1:1). В отличие от предложенных ранее методов синтеза (метод А и метод В на стр. 7 – 9), данную реакцию проводят при нагревании с обратным холодильником. Выделяют комплекс из реакционной смеси путём добавления этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Реакция синтеза комплекса $\{[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ приведена ниже:



Элементный анализ полученных бесцветных кристаллов подтверждает образование цитратного комплекса кадмия(II) с молекулярной формулой $\{[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$.

На рисунке 4 изображена структура комплекса $\{[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ по данным рентгеноструктурного анализа (РСА).

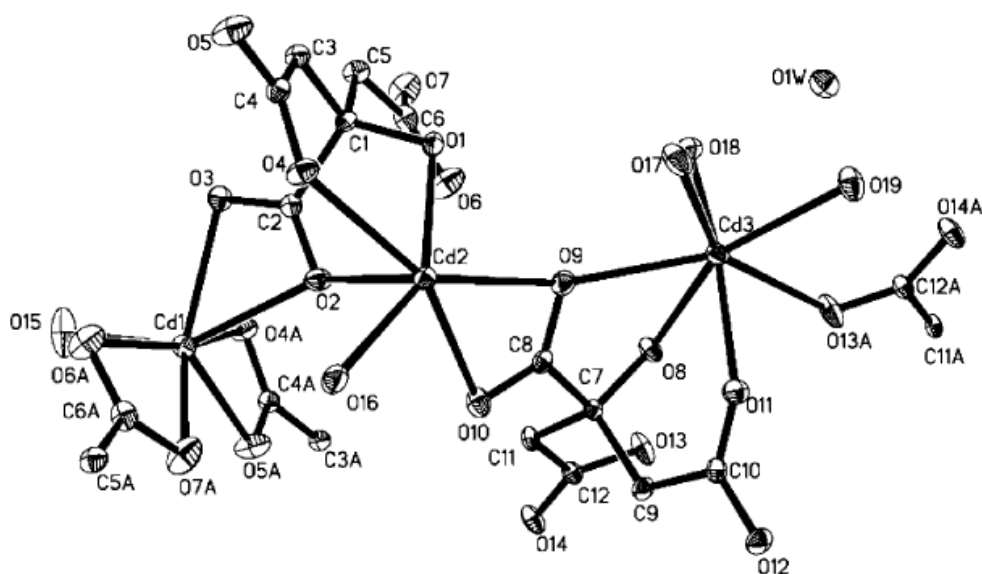


Рис. 4. Структура цитрата кадмия(II) $\{[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (РСА) [4].

Методика синтеза

Нитрат кадмия(II) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $M = 308.48$ г/моль (1.20 г, 4.0 ммоль) и лимонную кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $M = 210.14$ г/моль (0.38 г, 2.0 ммоль) растворяют в деионизированной воде (10 мл). Проверяют pH раствора и при необходимости доводят pH реакционной смеси до $\text{pH} = 2.0$ водным раствором аммиака NH_4OH (1:1). Реакционную смесь кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 5 ч. Полученный прозрачный раствор далее

охлаждают до комнатной температуры. Затем к раствору последовательно добавляют этиловый спирт C_2H_5OH (общим объёмом - 4 мл), чтобы вызвать процесс кристаллизации. Через 48 часов из полученного раствора выпадают в виде отдельных блоков бесцветные кристаллы. Раствор оставляют дополнительно еще на одну неделю до тех пор, пока кристаллы не перестают расти. Продукты выделяют фильтрованием на воронке Бюхнера и сушат на воздухе в течение 48 часов. Выход соединения по реакции: 0.30 г (36% в пересчёте на лимонную кислоту).

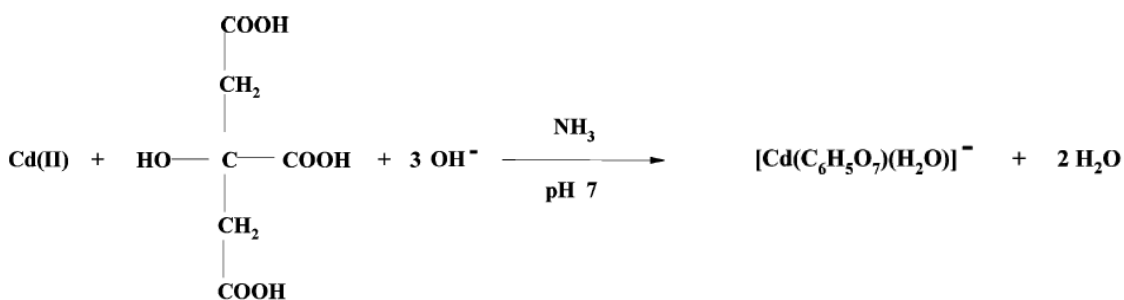
Элементный анализ

Полученный комплекс охарактеризован в [3]; состав соединения отвечает следующей формуле: $\{[Cd_3(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_5] \cdot H_2O\}_n$ ($C_{12}H_{22}O_{20}Cd_3$, $M = 827.78$ г/моль). Вычислено: $\omega(C) = 17.50\%$, $\omega(H) = 2.69\%$. Найдено: $\omega(C) = 17.61\%$, $\omega(H) = 2.69\%$.

Синтез $(NH_4)[Cd(C_6H_5O_7)(H_2O)] \cdot H_2O$ [3]

Комплексное соединение $(NH_4)[Cd(C_6H_5O_7)(H_2O)] \cdot H_2O$ было получено аналогично соединению $\{[Cd_3(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_5] \cdot H_2O\}_n$ [3] (стр. 7) по реакции взаимодействия между нитратом кадмия(II) и лимонной кислотой в водном растворе. В отличие от вышеупомянутого синтеза, комплекс $(NH_4)[Cd(C_6H_5O_7)(H_2O)] \cdot H_2O$ образуется в нейтральной среде при $pH \sim 7$. Для доведения pH реакционной смеси примерно до 7 здесь был использован водный раствор аммиака NH_4OH (25% раствор, разбавленный в 2 раза). Аммиак используется не только в качестве основания, повышающего pH реакции, но и одновременно поставляет необходимые катионы аммония, для нейтрализации заряда комплексного аниона.

Реакция образования комплекса $[Cd(C_6H_5O_7)(H_2O)]^-$ показана на схеме, приведённой ниже:



Добавление этилового спирта приводит к осаждению бесцветных кристаллов, которые далее были выделены и подвергнуты элементному

анализу. Результаты анализа подтверждают состав комплекса $(\text{NH}_4)[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Структура анионного цитратного комплекса кадмия(II) $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]^-$ по данным РСА приведена на рисунке 5.

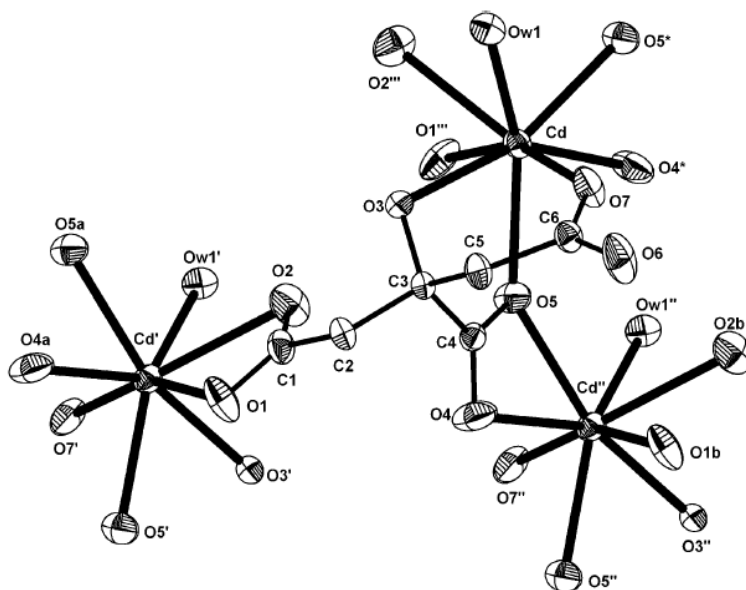


Рис. 5. Структура анионного цитрата кадмия(II) $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]^-$ (РСА) [3].

Методика синтеза

Навеску нитрата кадмия(II) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $M = 308.48$ г/моль (0.30 г, 1.0 ммоль) и навеску моногидрата лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ $M = 210.14$ г/моль (0.37 г, 2.0 ммоль) помещают в круглодонную колбу объёмом на 25 мл и растворяют в бидистиллированной воде (как можно в меньшем объёме). Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре до тех пор, пока оба реагента не растворятся. После этого pH реакционной смеси доводят до $\text{pH} = 7$ с помощью водного раствора аммиака (25% раствор, разбавленный 1:1). Полученный реакционный раствор помещают в холодильник. На следующий день добавляют 96% этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Через несколько недель в растворе образуются бесцветные кристаллы. Кристаллический продукт отфильтровывают и сушат в вакууме. Выход продукта по реакции составляет 0.25 г (71%).

Элементный анализ

Состав соединения отвечает следующей формуле [3]: $(\text{NH}_4)[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{CdC}_6\text{H}_{13}\text{O}_9\text{N}$, $M = 355.6$ г/моль). Вычислено: $\omega(\text{C}) = 20.26\%$, $\omega(\text{H}) = 3.66\%$, $\omega(\text{N}) = 3.94\%$. Найдено: $\omega(\text{C}) = 20.49\%$, $\omega(\text{H}) = 3.68\%$, $\omega(\text{N}) = 3.96\%$.

Химические свойства

Комплексное соединение $(\text{NH}_4)[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ хорошо растворимо в воде, нерастворимо в органических растворителях таких, как метанол (CH_3OH), ацетонитрил (CH_3CN), хлорированные растворители (CHCl_3 и CH_2Cl_2), толуол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) и ДМФА ($(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$). Соединение устойчиво на воздухе при комнатной температуре в течение длительного периода времени.

Синтез $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (гидротермальный синтез) [4]

Комплексное соединение $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ было получено [4] методом *гидротермального синтеза*¹.

Комплексное соединение $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ образуется [4] в реакции между нитратом кадмия(II) и лимонной кислотой при мольном отношении 1:1 при pH 4.0. Кислотность реакционной смеси корректировалась добавлением

¹ **Гидротермальный синтез** (англ. *hydrothermal synthesis*) — метод получения различных химических соединений и материалов с использованием физико-химических процессов в закрытых системах, протекающих в водных растворах при температурах выше 100°C и давлениях выше 1 атм.

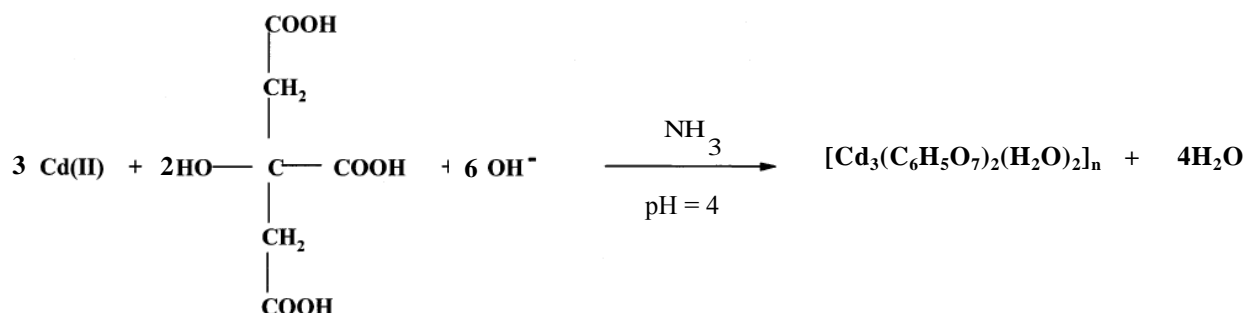
Метод основан на способности воды и водных растворов растворять при высоких температуре (до 500°C) и давлении (10–80 МПа, иногда до 300 МПа) вещества, практически нерастворимые в обычных условиях (например, некоторые оксиды, силикаты, сульфиды). Основными параметрами гидротермального синтеза, определяющими как кинетику протекающих процессов, так и свойства образующихся продуктов, являются начальное значение pH среды, продолжительность и температура синтеза, величина давления в системе. Синтез осуществляется в автоклавах, как правило, представляющих собой герметичные стальные цилиндры, способные выдерживать высокие температуры и давление в течение длительного времени.

Преимуществами метода гидротермального синтеза являются возможность синтеза кристаллов веществ, нестабильных вблизи температуры плавления, возможность синтеза крупных кристаллов высокого качества. В качестве недостатков стоит отметить дороговизну оборудования и невозможность наблюдения за кристаллами в процессе роста.

Проведение гидротермального синтеза возможно как при температуре и давлении ниже критической точки для данного растворителя, выше которой исчезают различия между жидкостью и паром, так и в сверхкритических условиях [5].

концентрированного раствора аммиака. В гидротермальном методе синтеза замена раствора аммиака раствором гидроксида натрия не сказывается на составе продукта реакции. Синтез проводится в автоклаве с тефлоновым покрытием при температуре 140 °С.

Стехиометрия реакции образования комплекса $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ приведена ниже:



По окончании синтеза, образовавшиеся бесцветные блочные кристаллы отделяют от раствора. Элементный анализ кристаллов подтверждает молекулярную формулу комплекса – $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

На рисунке 6 изображена структура синтезированного цитратного комплекса кадмия(II) $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

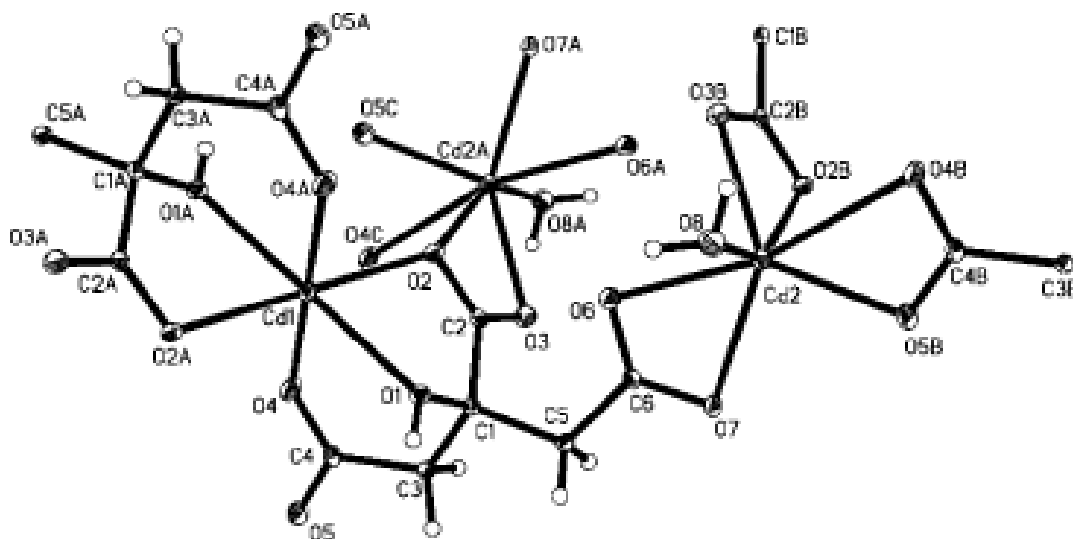


Рис. 6. Структура цитрата кадмия(II) $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ по данным РСА [4].

Zhang G. и др. [4] и Kefalas E.T. [3], из одних и тех же исходных веществ и при одном и том же мольном соотношении, но используя два разных

подхода, синтезировали два индивидуальных соединения $\{[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ [3] и $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [4].

Полимер $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, синтезированный при гидротермальных условиях [4], состоит более конденсированных структур, чем полимер $\{[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$, полученный при обычном методе синтеза [3]. При гидротермальном методе синтеза значительно изменяются координационные функции цитрато- лиганда. Таким образом, гидротермальные условия обеспечивают дополнительный способ для синтеза новых твердых материалов [4].

Методика синтеза

Нитрат кадмия(II) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $M = 308.48$ г/моль (0.60 г, 2.0 ммоль) и лимонную кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $M = 210.14$ г/моль (0.38 г, 2.0 ммоль) растворяют в бидистиллированной воде (6 мл). Осторожно доводят рН раствора до 4.0 с помощью концентрированного аммиака NH_4OH (25%). Затем смесь переносят в сосуд с тефлоновым покрытием (12 мл), плотно закрывают и выдерживают при температуре 140 °С в течение 16 часов. Далее реакционный сосуд оставляют медленно охлаждаться до комнатной температуры. Выделяется большое количество бесцветных блочных кристаллов в виде чистой фазы. Затем кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают деионизированной водой и этиловым спиртом $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и сушат на воздухе. Выход продукта по реакции: 0.23 г (45% в пересчете на Cd).

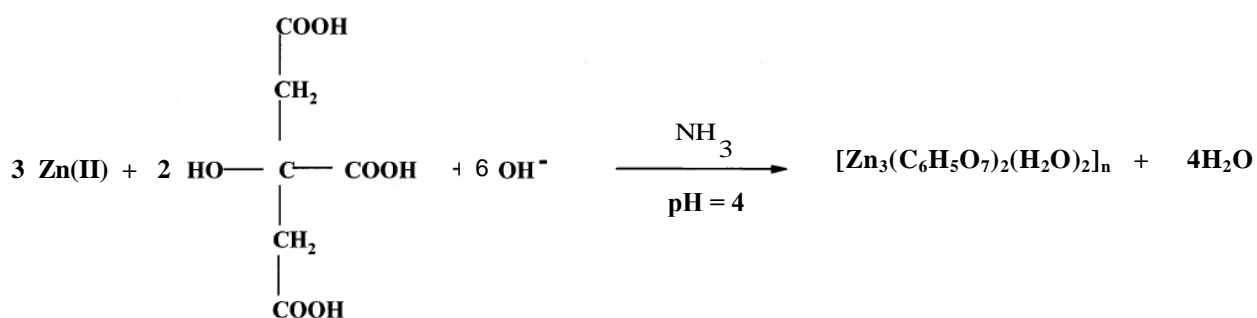
Элементный анализ

Согласно работе [4] состав соединения отвечает следующей формуле $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_{16}\text{Cd}_3$, $M = 755.74$ г/моль). Вычислено: $\omega(\text{C}) = 19.18\%$, $\omega(\text{H}) = 1.88\%$. Найдено: $\omega(\text{C}) = 19.07\%$, $\omega(\text{H}) = 1.94\%$.

Синтез $[\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (гидротермальный синтез) [4]

Гидротермальный способ получения комплекса $[\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ аналогичен способу синтеза комплекса $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [4] (стр. 14).

Стехиометрия реакции образования цитратного комплекса цинка(II) $[Zn_3(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2]_n$ приведена ниже:



Соединение легко выделяется в виде чистой кристаллической фазы – образуются бесцветные кристаллы. Элементный анализ подтверждает простейшую молекулярную формулу соединения – $[Zn_3(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2]$.

Структура цитрата цинка(II) $[Zn_3(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2]_n$ по данным РСА приведена на рисунке 7.

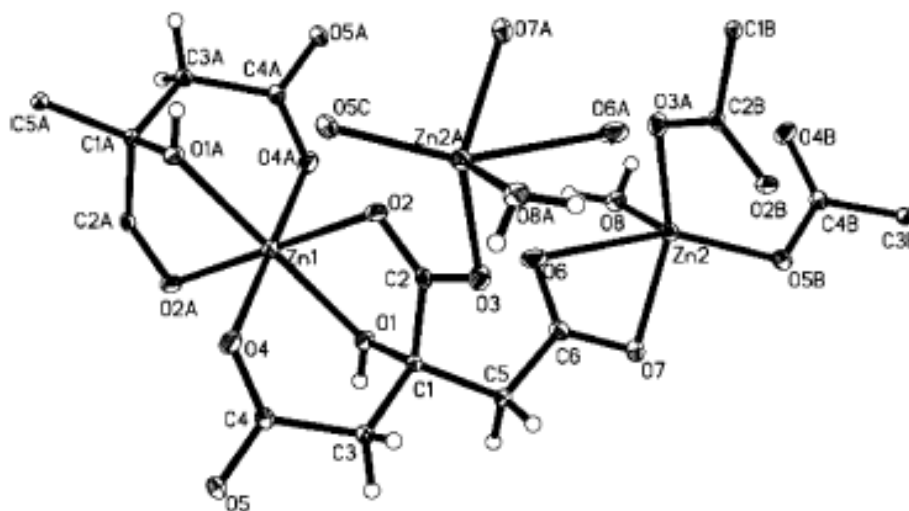


Рис. 7. Структура цитрата цинка(II) $[Zn_3(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2]_n$ по данным РСА [4].

Методика синтеза

Нитрат цинка(II) $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ $M = 261.45$ г/моль (0.50 г, 2.0 ммоль) и лимонную кислоту $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ $M = 210.14$ г/моль (0.38 г, 2.0 ммоль) растворяют в бидистиллированной воде (6 мл). Осторожно доводят pH раствора до 4.0 с помощью концентрированного раствора аммиака NH_4OH (25%). Затем смесь переносят в сосуд с тефлоновым покрытием (12 мл), плотно закрывают и выдерживают при температуре 140 °С в течение 16 часов. Далее реакционный сосуд оставляют медленно охлаждаться до комнатной

температуры. Выделяется большое количество бесцветных блочных кристаллов в виде чистой фазы. Затем кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают деионизированной водой и этиловым спиртом C_2H_5OH и сушат на воздухе. Выход продукта по реакции: 0.20 г (48% в пересчете на Zn).

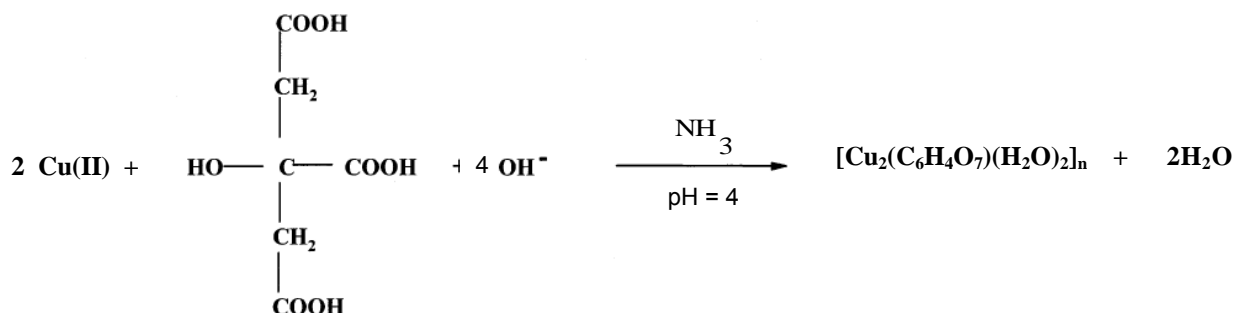
Элементный анализ

Согласно работе [4] состав соединения отвечает следующей формуле $[Zn_3(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2]_n$ ($C_{12}H_{14}O_{16}Zn_3$, $M = 605.82$ г/моль). Вычислено: $\omega(C) = 23.61\%$, $\omega(H) = 2.31\%$. Найдено: $\omega(C) = 23.51\%$, $\omega(H) = 2.34\%$.

Синтез $[Cu_2(C_6H_4O_7)(H_2O)_2]_n$ (гидротермальный синтез) [4]

Гидротермальный способ получения комплексного соединения $[Cu_2(C_6H_4O_7)(H_2O)_2]_n$ аналогичен способу синтеза комплекса $[Cd_3(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_2]_n$ [4] (стр. 14).

Стехиометрия реакции образования цитратного комплекса меди(II) $[Cu_2(C_6H_4O_7)(H_2O)_2]_n$ приведена ниже:



Соединение легко выделяется в виде чистой кристаллической фазы – образуются светло-зелёные кристаллы. Элементный анализ подтверждает простейшую формулу соединения – $[Cu_2(C_6H_4O_7)(H_2O)_2]_n$.

Структура цитрата меди(II) $[Cu_2(C_6H_4O_7)(H_2O)_2]_n$ по данным РСА приведена на рисунке 8.

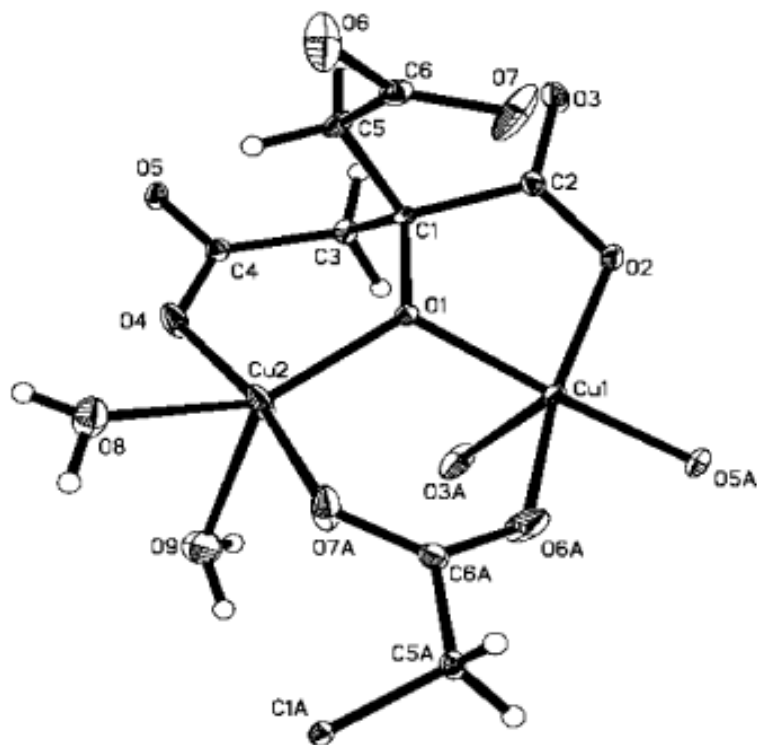


Рис. 8. Структура цитрата меди(II) $[Cu_2(C_6H_4O_7)(H_2O)_2]_n$ по данным РСА [4].

Методика синтеза

Нитрат меди(II) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ $M = 241.6$ г/моль (0.48 г, 2.0 ммоль) и лимонную кислоту $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ $M = 210.14$ г/моль (0.42 г, 2.0 ммоль) растворяют в бидистиллированной воде (6 мл). Осторожно доводят pH раствора до 4.0 с помощью концентрированного раствора аммиака NH_4OH (25%). Затем смесь переносят в сосуд с тефлоновым покрытием (12 мл), плотно закрывают и выдерживают при температуре 140 °С в течение 16 часов. Далее реакционный сосуд оставляют медленно охлаждаться до комнатной температуры. Со временем образуются светло-зелёные блочные кристаллы в виде чистой фазы. Затем кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают деионизированной водой три раза и сушат на воздухе. Выход продукта по реакции: 0.15 г (86 % в пересчете на Cu).

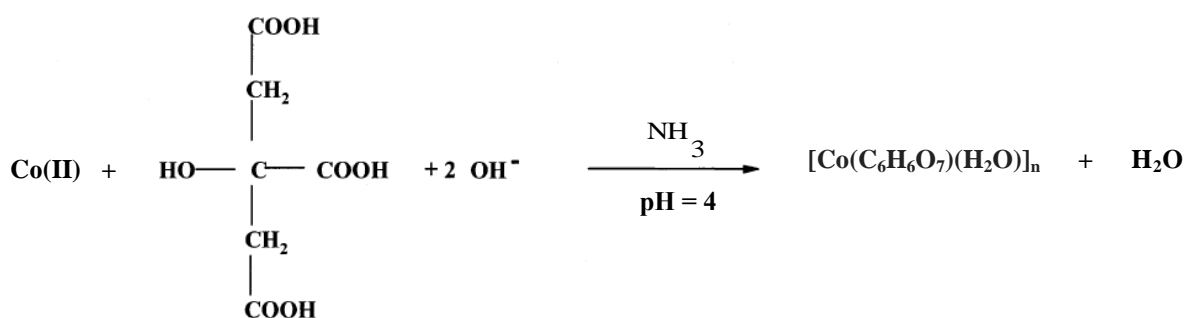
Элементный анализ

Согласно работе [4] состав соединения отвечает следующей формуле $[Cu_2(C_6H_4O_7)(H_2O)_2]_n$ ($C_6H_8O_9Cu_2$, $M = 349.90$ г/моль). Вычислено: $\omega(C) = 20.52\%$, $\omega(H) = 2.30\%$. Найдено: $\omega(C) = 20.61\%$, $\omega(H) = 2.67\%$.

Синтез $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]_n$ (гидротермальный синтез) [4]

Гидротермальный способ получения комплексного соединения $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]_n$ аналогичен способу синтеза комплекса $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [4] (стр. 14).

Реакция образования цитратного комплекса кобальта(II) $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]_n$ приведена ниже:



Соединение легко выделяется в виде чистой кристаллической фазы – образуются пурпурные кристаллы. Элементный анализ подтверждает простейшую формулу соединения – $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]$.

Структура цитрата кобальта(II) $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]_n$ по данным РСА приведена на рисунке 9.

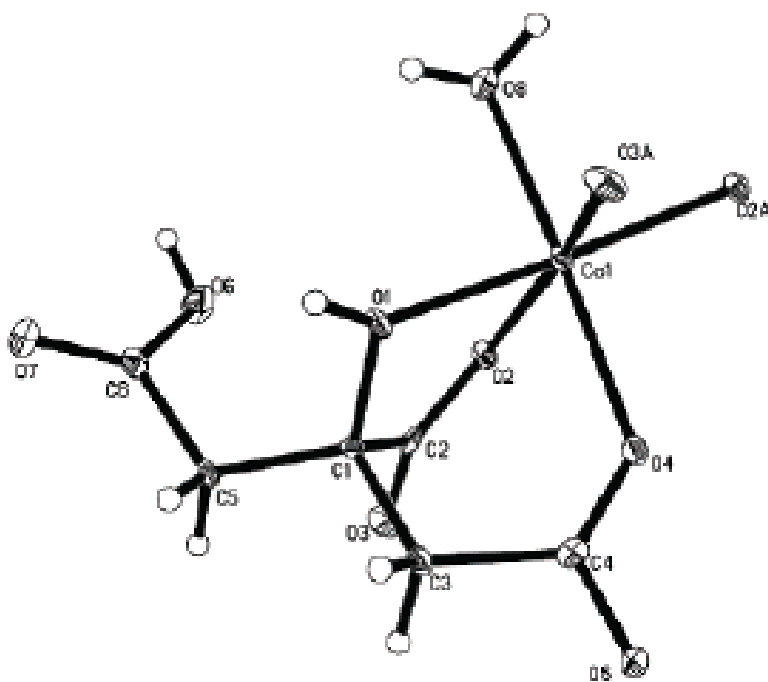


Рис. 9. Структура цитрата кобальта(II) $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]_n$ по данным РСА [4].

Методика синтеза

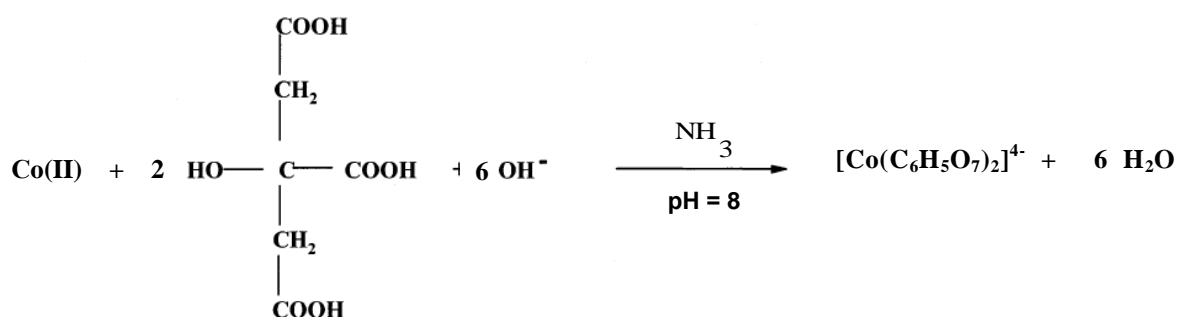
Нитрат кобальта(II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $M = 255.0$ г/моль (0.51 г, 2.0 ммоль) и лимонную кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $M = 210.14$ г/моль (0.42 г, 2.0 ммоль) растворяют в бидистиллированной воде (6 мл). Осторожно доводят pH раствора до 4.0 с помощью концентрированного раствора аммиака NH_4OH (25%). Затем смесь переносят в сосуд с тефлоновым покрытием (12 мл), плотно закрывают и выдерживают при температуре 140 °С в течение 16 часов. Далее реакционный сосуд оставляют медленно охлаждаться до комнатной температуры. Через неделю в растворе образуются в виде чистой фазы пурпурные блочные кристаллы. Затем кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают деионизированной водой три раза и сушат на воздухе. Выход продукта по реакции: 0.17 г (31 % в пересчете на Co).

Элементный анализ

Согласно работе [4] состав соединения отвечает следующей формуле $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]_n$ ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_8\text{Co}$, $M = 266.96$ г/моль). Вычислено: $\omega(\text{C}) = 26.98\%$, $\omega(\text{H}) = 3.02\%$. Найдено: $\omega(\text{C}) = 27.18\%$, $\omega(\text{H}) = 3.14\%$.

Синтез $(\text{NH}_4)_4[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ [6]

Комплексный дицитрат кобальта(II) $(\text{NH}_4)_4[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ был синтезирован [6] по реакции взаимодействия между нитратом кобальта(II) и лимонной кислотой при мольном отношении 1:2 в водном растворе при $\text{pH} \sim 8$.



Реакция протекает в аммиачной среде. Водный раствор аммиака используют в качестве основания для контроля pH, а также для нейтрализации заряда образующегося анионного цитрата кобальта(II). Ион аммония NH_4^+ , действующий как противоион, способствует более полному выделению продукта реакции. Нейтральный комплекс осаждается из раствора при добавлении этилового спирта в виде кристаллов розового цвета.

Элементный анализ полученного продукта отвечает формуле $(\text{NH}_4)_4[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$.

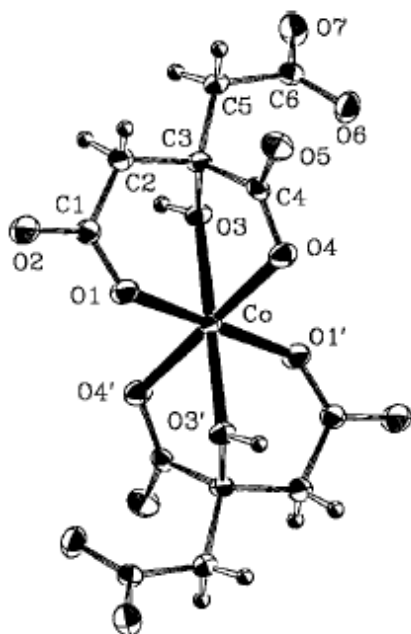


Рис. 10. Структура аниона $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$ по данным РСА [6].

Методика синтеза

Навеску нитрата кобальта(II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $M = 291.04$ г/моль (0.15 г, 0.51 ммоль) растворяют в бидистиллированной воде (как можно в меньшем объеме). В данный раствор добавляют моногидрат лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $M = 210.14$ г/моль (0.22 г, 1.04 ммоль) при непрерывном перемешивании. Полученную реакционную смесь перемешивают в течение 12 часов при температуре 50°C . На следующий день раствор упаривают досуха на роторном испарителе. Сухой остаток снова растворяют в бидистиллированной воде и рН раствора доводят до значения рН ~ 8 водным раствором аммиака NH_4OH . Далее приливают этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и раствор помещают в холодильник (при температуре 4°C). Через 48 часов в растворе можно наблюдать, образовавшиеся к тому времени, розовые кристаллы комплекса. Кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера. Выход продукта по реакции составляет 0.15 г (57.1%).

Элементный анализ

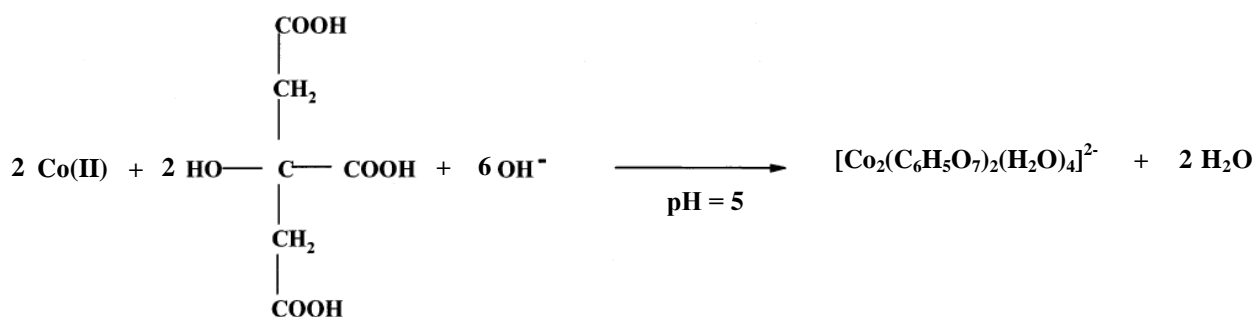
Состав соединения отвечает следующей формуле [6]: $(\text{NH}_4)_4[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}_{14}\text{N}_4\text{Co}$, $M = 509.3$ г/моль). Вычислено: $\omega(\text{C}) = 28.27\%$, $\omega(\text{H}) = 5.10\%$, $\omega(\text{N}) = 10.99\%$. Найдено: $\omega(\text{C}) = 28.35\%$, $\omega(\text{H}) = 4.93\%$, $\omega(\text{N}) = 10.80\%$.

Химические свойства

Выделенное комплексное соединение $(\text{NH}_4)_4[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ устойчиво на воздухе в течение длительного периода времени. Комплекс хорошо растворим в водных растворах при $\text{pH} \sim 7$.

Синтез $\text{M}_2[\text{Co}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^+ : \text{Na}^+, \text{K}^+$) [7]

В водной среде по реакции взаимодействия нитрата кобальта(II) с лимонной кислотой в водном растворе синтезирован биядерный дицитрат кобальта(II) $[\text{Co}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$ в форме калиевой и натриевой солей [7] при мольных соотношениях исходных реагентов в пределах от 1:1 до 1:2 при $\text{pH} \sim 5$ (реакция приведена ниже).



Основания, используемые для этих синтезов – KOH для комплекса $\text{K}_2[\text{Co}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (I) и NaOH для комплекса $\text{Na}_2[\text{Co}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (II) способствуют депротонированию цитрато-лиганда, и одновременно нейтрализуют заряд анионного комплекса $[\text{Co}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4-}$, что способствует в дальнейшем выделению комплексов (I) и (II) из растворов.

Добавление этилового спирта, а также медленное испарение раствора одинаково способствуют осаждению комплексов (I) и (II) из раствора. В соответствии с этим предложены два метода синтеза комплексов (I) и (II). Во всех использованных методах синтеза были получены кристаллические осадки розового цвета. Во всех случаях, выход продукта составляет приблизительно 50% или выше.

Элементный анализ полученных кристаллов соответствует молекулярным формулам $\text{K}_2[\text{Co}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2[\text{Co}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Структура анионного биядерного цитратного комплекса кобальта(II) $[\text{Co}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ описана впервые в данной работе [7] и представлена на рисунке 10 (по данным рентгеноструктурного анализа).

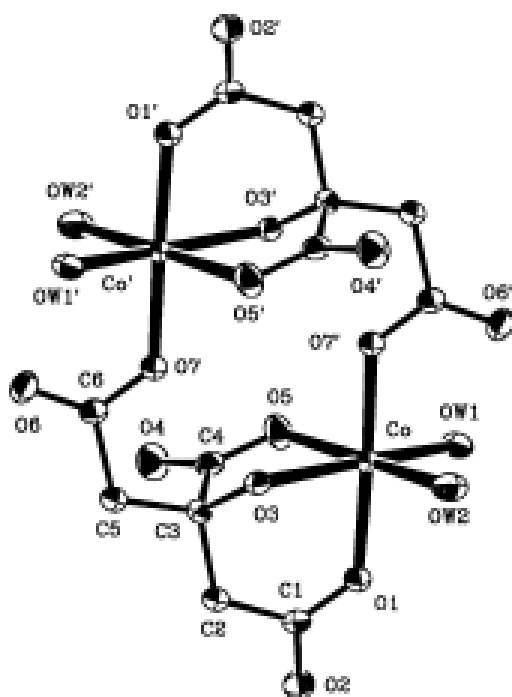


Рис. 11. Структура анионного цитрата кобальта(II) $[Co_2(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_4]^{2-}$ по данным РСА [7].

Комплекс $[Co_2(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_4]^{4-}$ [7] структурно отличается от моноядерного комплекса $[Co(C_6H_5O_7)_2]^{4-}$ (стр. 21) [6], который был выделен при том же мольном отношении металл : лиганд 1:2, но при более высоких значениях рН (рН ~ 7 – 8). Таким образом, величина рН выступает в качестве определяющего фактора в синтезе и в выделении форм различной ядерности и, соответственно, структуры.

Методика синтеза

$K_2[Co_2(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_4] \cdot 6H_2O$. Навеску кристаллогидрата нитрата кобальта $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $M = 291.04$ г/моль (2.90 г, 9.96 ммоль) растворяют в бидистиллированной воде (15 мл). К раствору соли добавляют навеску кристаллической безводной лимонной кислоты $C_6H_8O_7$ $M = 192.12$ г/моль (2.00 г, 10.4 ммоль) при непрерывном перемешивании. Раствором 0.1 М гидроксида калия КОН доводят значение рН полученного раствора до рН ~ 5. Затем реакционную смесь перемешивают в течение ночи при температуре 50 °С. На следующий день раствор упаривают досуха на роторном испарителе. Полученное твердое вещество растворяют в воде при умеренном нагревании. В процессе медленного испарения раствора через несколько дней образуются кристаллы розового цвета. Кристаллы биядерного цитрата

кобальта отделяют фильтрованием и сушат в вакууме. Выход соединения по реакции: 2.15 г (57.1%).

Элементный анализ

Согласно работе [6] состав соединения отвечает следующей формуле $\text{K}_2[\text{Co}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_{24}\text{K}_2\text{Co}_2$, $M = 754.42$ г/моль). Вычислено: $\omega(\text{C}) = 19.09\%$, $\omega(\text{H}) = 3.98\%$, $\omega(\text{K}) = 10.33\%$. Найдено: $\omega(\text{C}) = 19.62\%$, $\omega(\text{H}) = 4.01\%$, $\omega(\text{K}) = 10.54\%$.

Методика синтеза

$\text{Na}_2[\text{Co}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (метод А). Навеску кристаллогидрата нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $M = 291.04$ г/моль (2.90 г, 9.96 ммоль) и навеску кристаллической безводной лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ $M = 192.12$ г/моль (2.00 г, 10.4 ммоль) растворяют в бидистиллированной воде (15 мл) при непрерывном перемешивании. Величина pH полученного раствора доводилась до $\text{pH} \sim 5$ с помощью 0.1 М раствора гидроксида натрия NaOH. Затем реакцию смесь перемешивают в течение 12 часов при температуре 50 °С. На следующий день раствор упаривают досуха на роторном испарителе. Полученный твёрдый остаток растворяют в водно-спиртовой смеси $\text{H}_2\text{O} : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (8:1) при умеренном нагревании. Полученную реакцию смесь оставляют медленно испаряться при комнатной температуре. Через несколько дней на дне колбы наблюдают образовавшиеся кристаллы розового цвета. Кристаллы отделяют от маточного раствора фильтрованием и сушат в вакууме. Выход соединения по реакции: 1.78 г (49.4 %).

Элементный анализ

Согласно работе [6] состав соединения отвечает следующей формуле $\text{Na}_2[\text{Co}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_{24}\text{Na}_2\text{Co}_2$, $M = 722.20$ г/моль). Вычислено: $\omega(\text{C}) = 19.93\%$, $\omega(\text{H}) = 4.15\%$, $\omega(\text{Na}) = 6.37\%$. Найдено: $\omega(\text{C}) = 20.01\%$, $\omega(\text{H}) = 4.24\%$, $\omega(\text{Na}) = 6.42\%$.

Методика синтеза

$\text{Na}_2[\text{Co}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (метод В). Навеску кристаллогидрата нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $M = 291.04$ г/моль (0.16 г, 0.55 ммоль) и навеску кристаллической безводной лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ $M = 192.12$ г/моль (0.21 г, 1.1 ммоль) растворяют в бидистиллированной воде (в как можно меньшем объёме) при непрерывном перемешивании. Полученную реакцию смесь перемешивают в течение ночи при температуре 50 °С. На следующий день раствор упаривают досуха на роторном испарителе. Полученный остаток растворяют в 3 мл бидистиллированной воды, и pH

полученного нового раствора доводят до значения рН ~ 5 с помощью 0.1 М раствора гидроксида натрия NaOH. Добавляют к раствору этиловый спирт C₂H₅OH и оставляют стоять при температуре 4 °С. Через несколько дней образуются розовые кристаллы. Кристаллы выделяют фильтрованием и сушат в вакууме. Выход продукта реакции: 0.12 г (60%).

Химические свойства

Выделенные комплексные соединения K₂[Co₂(C₆H₅O₇)₂(H₂O)₄]·6H₂O и Na₂[Co₂(C₆H₅O₇)₂(H₂O)₄]·6H₂O устойчивы на воздухе в течение длительного времени. Оба комплекса хорошо растворимы в водных растворах при рН ~ 5.

Синтез K₄[V₂O₄(C₆H₅O₇)₂]·5.6H₂O [8]

Предлагается несколько способов получения [8] цитратного комплекса ванадия(V) K₄[V₂O₄(C₆H₅O₇)₂]·5.6H₂O. Объединённая схема синтезов приведена на рисунке 12.

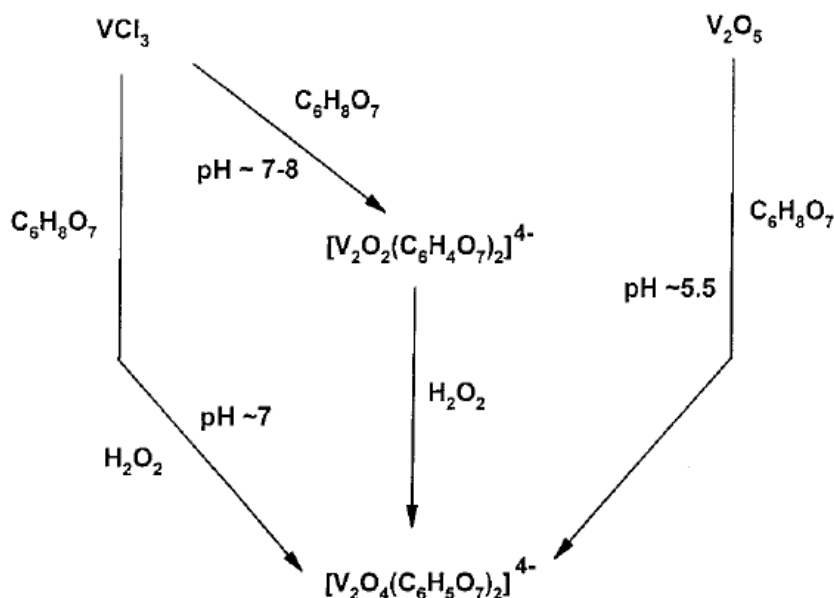
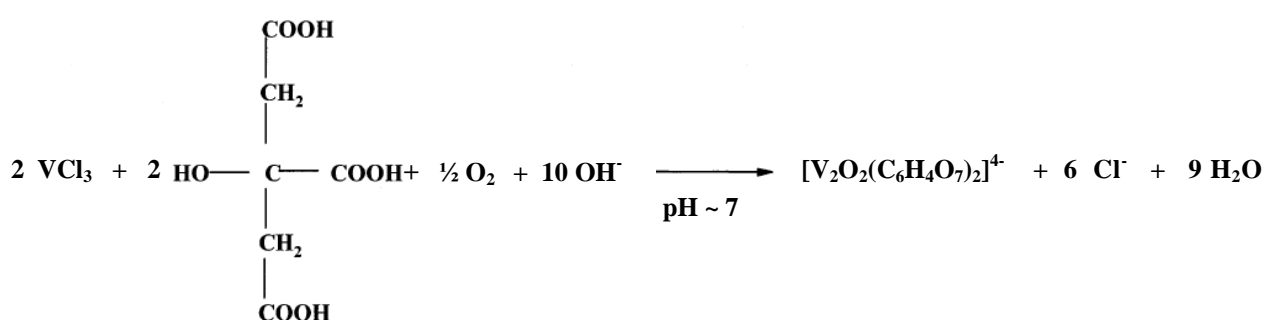


Рис. 12. Схема синтеза анионного комплекса $[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2]^{4-}$

Метод А. Первый способ синтеза комплексного цитрата ванадия(V) $[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2]^{4-}$ основан на процессах последовательного окисления соединения ванадия(III) в ванадий(IV) и далее в ванадий(V). В качестве

исходного соединения ванадия(III) в данном способе предлагается использовать хлорид ванадия(III) – VCl_3 .

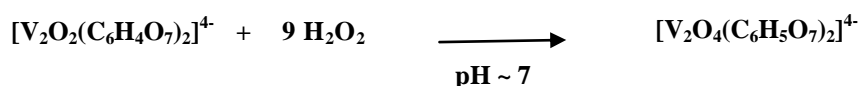
Первоначально проводят прямую реакцию между хлоридом ванадия(III) VCl_3 и лимонной кислотой $C_6H_8O_7$ в водном растворе в присутствии гидроксида калия KOH (при начальном значении pH ~ 9). При перемешивании реакционного раствора в течение ночи и под воздействием кислорода воздуха ванадий(III) постепенно окисляется до ванадия(IV), цвет раствора изменяется с тёмно-зелёного на сине-голубой, а значение pH раствора понижается до pH ~ 7. Образуется промежуточное соединение – цитратный комплекс ванадия(IV) $[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2]^{4-}$ по реакции 1.



Реакция 1

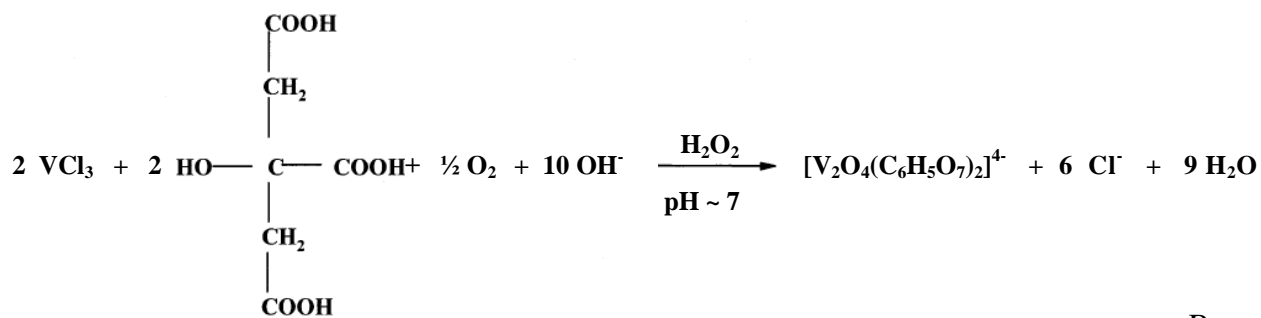
Комплекс $[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2]^{4-}$ содержит ванадий(IV) в виде двух ионов ванадила VO^{2+} , которые связаны между собой в биядерную единицу V_2O_2 .

Добавлением к образовавшемуся промежуточному комплексу ванадия(IV) $[V_2O_2(C_6H_4O_7)_2]^{4-}$ раствора пероксида водорода H_2O_2 получают анионный комплекс ванадия(V) $[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2]^{4-}$. Процесс сопровождается окислением ванадия(IV) в ванадий(V). При этом реакционный раствор окрашивается в оранжевый цвет.



Реакция 2

Суммарная реакция образования комплекса $[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2]^{4-}$ схематически представлена ниже (реакция 3).



Реакция 3

Комплекс $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$ затем выкристаллизовывают из раствора в форме его калиевой соли при добавлении этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при температуре 4°C .

Элементный анализ кристаллического осадка подтверждает формулу синтезированного соединения $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$.

Метод В. В данном способе синтеза цитрата ванадия(V) $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$ в качестве исходного вещества используют калиевую соль цитрата ванадия(IV) – $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Синтез основан на прямом окислении ванадия(IV) в ванадий(V) (реакция 2).

Интермедиат – цитрат ванадия(IV) $[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{4-}$ образуется в промежуточной стадии синтеза цитрата ванадия(V) $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$ из хлорида ванадия(III) VCl_3 (по способу 1, реакция 1).

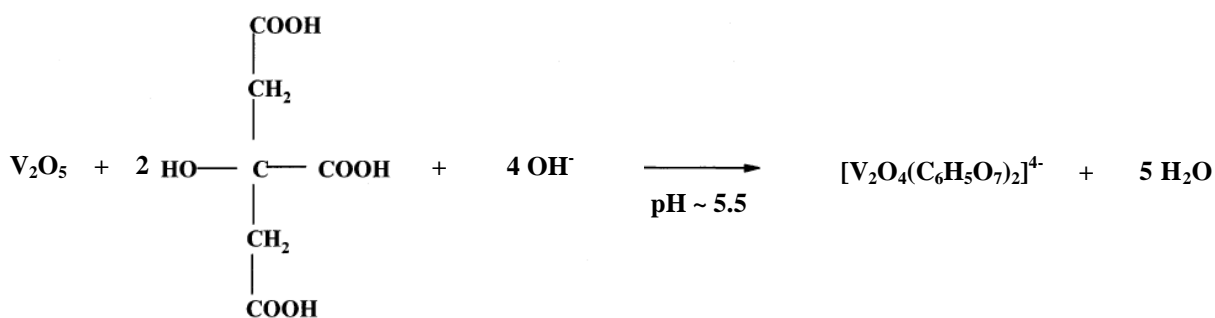
Калиевую соль цитрата ванадия(IV) $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ переводят в водный раствор и окисляют раствором перекиси водорода H_2O_2 при $\text{pH} \sim 7$. Значение pH регулируют раствором гидроксида калия KOH . По реакции получают комплекс цитрата ванадия(V) $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$. Перекись водорода переводит цитрат ванадия(IV) (комплекс голубовато-синего цвета) в цитрат ванадия(V) (комплекс жёлтого цвета). Кристаллический желтый осадок из реакционной смеси выделяется при добавлении этилового спирта при 4°C .

Выделенное кристаллическое вещество идентично продукту, полученному методом прямого синтеза (метод 1) [8].

Метод С. Третий способ получения комплекса цитрата ванадия(V) $[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$ основан на использовании соединения ванадия(V) в качестве исходного реактива.

Проводят реакцию между оксидом ванадия(V) V_2O_5 и лимонной кислотой $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ в воде при оптимальном значении $\text{pH} \sim 5.5$ и при добавлении этилового спирта при температуре 4°C получают желтый кристаллический осадок. В данном случае, как и исходное вещество, так и выделенный продукт содержат ванадий(V).

Реакция образования комплекса цитрата ванадия(V) $[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2]^{4-}$ приведена ниже:



Выделенный кристаллический продукт соответствует формуле $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$.

Строение, полученного анионного комплекса цитрата ванадия(V) $[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2]^{4-}$ по данным рентгеноструктурного анализа приведено на рисунке 13.

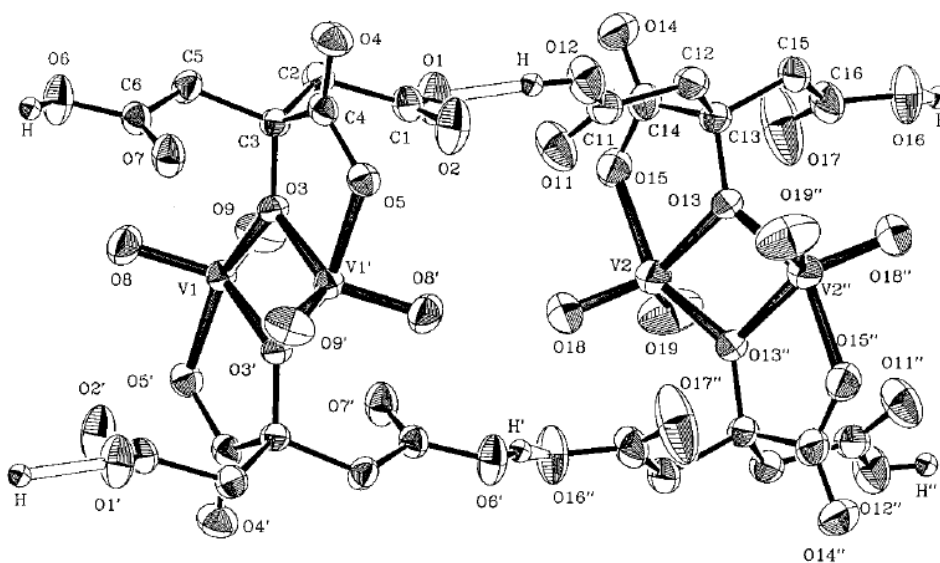


Рис. 13. Структура анионного цитрата ванадия(V) $[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2]^{4-}$ по данным РСА [8].

Методика синтеза

Метод А. Навески хлорида ванадия(III) VCl_3 $M = 157.30$ г/моль (0.09 г, 0.57 ммоль) и безводной лимонной кислоты $C_6H_8O_7$ $M = 192.12$ г/моль (0.11 г, 0.57 ммоль) помещают в колбу и растворяют в 5 мл бидистиллированной H_2O . К полученной реакционной смеси добавляют по каплям 0,10 М раствор гидроксида калия KOH при перемешивании до тех пор, пока раствора не

приобретёт темно-зеленый цвет (до pH ~ 9). Затем реакционную смесь перемешивают в течение ночи. На следующий день раствор становится синим и pH ~ 7. Реакционную смесь упаривают досуха с помощью роторного испарителя, сухой остаток растворяют в 3 мл бидистиллированной воды. Колбу с раствором помещают на ледяную баню и добавляют к нему по каплям 30% H₂O₂ (~ 0.19 мл, 1.84 ммоль) при постоянном перемешивании. Цвет реакционной смеси изменяется на оранжевый, перемешивание продолжают в течение дополнительных 35 мин. Затем добавляют этиловый спирт C₂H₅OH и колбу помещают в холодильник. Через неделю в растворе образуются желтые кристаллы цитрата ванадия(V), который отфильтровывают и сушат в вакууме. Выход продукта по реакции: 0.16 г (69.9 %).

Элементный анализ

Согласно работе [7] состав соединения отвечает следующей формуле: K₄[V₂O₄(C₆H₅O₇)₂]·5.6H₂O (C₁₂H_{21.20}O_{23.60}K₄V₂, M = 801.37 г/моль). Вычислено: ω(C) = 17.97%, ω(H) = 2.64%, ω(K) = 19.47%. Найдено: ω(C) = 17.43%, ω(H) = 2.61%, ω(K) = 18.99%.

Методика синтеза

Метод В. (из K₄[V₂O₂(C₆H₄O₇)₂]·6H₂O). K₄[V₂O₂(C₆H₄O₇)₂]·6H₂O (0.074 г, 0.10 ммоль) растворяют в 3 мл бидистиллированной воды. Раствор комплекса синий, и pH ~ 7. Затем реакционную колбу помещают на ледяную баню и добавляют по каплям 30% раствор перекиси водорода H₂O₂ (0.043 мл, 0.42 ммоль) при постоянном перемешивании. Цвет раствора становится оранжевым, перемешивание продолжают в течение 35 мин. Добавляют 96% этиловый спирт C₂H₅OH и реакционную колбу помещают в холодильник (4 °C). Через несколько дней образуются желтые кристаллы, которые выделяют фильтрованием и сушат в вакууме. Выход продукта по реакции: 0.02 г (26%).

Методика синтеза

Метод С. К оксиду ванадия(V) V₂O₅ M = 181.88 г/моль (0.20 г, 1.10 ммоль) добавляют 6 мл воды. К полученной суспензии присыпают твердый гидроксид калия KOH (0.25 г, 4.46 ммоль) при непрерывном перемешивании. Суспензию перемешивают в течение ночи при нагревании при 50 °C. На следующий день к бесцветному раствору добавляют кристаллический порошок безводной лимонной кислоты C₆H₈O₇ M = 192.12 г/моль (0.80 г, 4.16 ммоль) при перемешивании. После растворения кислоты pH реакционной смеси доводят до значения pH ~ 5.5 0.1 M раствором гидроксида калия KOH, цвет раствора меняется жёлто-зелёный. Перемешивание продолжают в течение еще 1 ч, цвет реакционной смеси остаётся прежними. Добавляют

этиловый спирт C_2H_5OH и реакционную колбу помещают в холодильник ($4\text{ }^\circ\text{C}$). Через два дня образуются жёлтые кристаллы. Кристаллическое вещество отделяют фильтрованием и сушат в вакууме. Выход соединения по реакции составляет 0.40 г (45.5%).

Химические свойства

Комплексное соединение $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ устойчиво на воздухе в течение длительного времени. Комплекс хорошо растворим в воде и нерастворим в спиртах (CH_3OH , изопропанол $i-(CH_3)_2CHOH$ и т.п.), ацетонитриле (CH_3CN) и диметилсульфоксиде ($(CH_3)_2SO$).

От $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (I) к $K_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (II) [8]

pH-зависимый синтез. С помощью изменения pH биядерный цитрат ванадия(V) $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ был обратимо преобразован в протонированный биядерный цитрат ванадия(V) $K_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ [8]. Это обратимое взаимопревращение является следствием процессов протонирования-депротонирования.

На рисунке 14 приведена схема pH-зависимого превращения комплексов $K_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (II) к $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (I) в водном растворе.

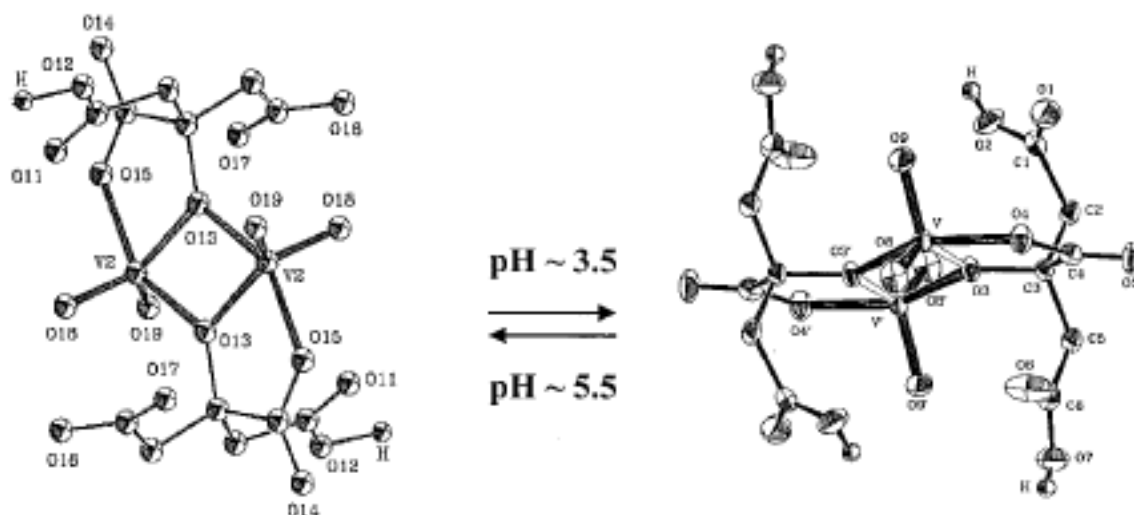


Рис. 14. pH-зависимые превращения комплексов $K_2[V_2O_4(C_6H_6O_7)_2] \cdot 4H_2O$ (II) к $K_4[V_2O_4(C_6H_5O_7)_2] \cdot 5.6H_2O$ (I) в водном растворе [8]

Методика синтеза

pH-зависимый синтез. От $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$ (I) к $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II). Навеску комплекса $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$ (0.95 г, 1.19 ммоль) помещают в круглодонную колбу на 25 мл и растворяют в 4 мл бидистиллированной воды. Значение pH раствора доводят разбавленной соляной кислотой до pH ~ 3.5. Полученный раствор перемешивают в течение приблизительно 30 мин. Цвет раствора меняется на светло-зеленый и остаётся неизменным. Затем реакционную смесь помещают в холодильник. Через несколько дней на дне колбы можно наблюдать образование светло-зелёных кристаллов. Кристаллы отделяют от маточного раствора фильтрованием на воронке Бюхнера и сушат в вакууме. Выход $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ составляет 0.74 г (89.6 %).

Методика синтеза

pH-зависимый синтез. От $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II) к $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$ (I). Количество $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.25 г, 0.36 ммоль) растворяют в 4.0 мл бидистиллированной воды в круглодонной колбе на 25 мл при кратком и слабом нагревании. Добавлением раствора гидроксида калия KOH, доводят значение pH раствора приблизительно до pH ~ 5.5. Полученный реакционный раствор перемешивают в течение 30 мин при комнатной температуре. Цвет раствора меняется на желтый маслянистый и остается таковым. Затем добавляют этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и реакционную смесь помещают в холодильник (при 4 °С). Спустя два дня на дне колбы отмечают образование желтоватых кристаллов. Кристаллы выделяют фильтрованием и сушат в вакууме. Выход комплекса $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$ равен 0.13 г (45.2 %).

Химические свойства

Комплексные соединения $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. устойчивы на воздухе в течение длительного времени. Комплексы хорошо растворимы в воде и нерастворимы в спиртах (CH_3OH , изопропанол *i*- $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ и т.п.), ацетонитриле (CH_3CN) и диметилсульфоксиде ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$).

Содержание

1.	Синтез $(\text{NH}_4)_4[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [1].....	4
2.	Синтез $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]_n$ [2].....	5
3.	Синтез $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3]..... (метод А, В)	7
4.	Синтез $\{[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ [4]..... (метод С)	10
5.	Синтез $(\text{NH}_4)[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [3].....	12
6.	Синтез $[\text{Cd}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [4]..... (гидротермальный синтез)	14
7.	Синтез $[\text{Zn}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [4]..... (гидротермальный синтез)	16
8.	Синтез $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [4]..... (гидротермальный синтез)	18
9.	Синтез $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})]_n$ [4]..... (гидротермальный синтез)	20
10.	Синтез $(\text{NH}_4)_4[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$ [6].....	21
11.	Синтез $\text{M}_2[\text{Co}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [6].....	23
12.	Синтез $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$ [7].....	26
13.	От $\text{K}_4[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 5.6\text{H}_2\text{O}$ (I) к $\text{K}_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (II).... (pH-зависимый синтез)	31

Список литературы

1. Gabriel C., Raptopoulou C.P., Terzis A., Tangoulis V., Mateescu C. and Salifoglou A. pH-specific synthesis and spectroscopic, structural, and magnetic studies of a chromium(III) – citrate species. Aqueous solution speciation of the binary chromium(III) – citrate system // *Inorg. Chem. A.* 2007. Vol.46. P.2998 – 3009.
2. Dakanali M., Kefalas E.T., Raptopoulou C.P., Terzis A., Mavromoustakos T. and Salifoglou A. Synthesis and spectroscopic and structural studies of a new cadmium(II) – citrate aqueous complex. Potential relevance to cadmium(II) – citrate speciation and links to cadmium toxicity // *Inorg. Chem. A.* 2003. Vol. 42. P. 2531 – 2537.
3. Kefalas E.T., Dakanali M., Panagiotidis P., Raptopoulou C.P., Terzis A., Mavromoustakos T., Kyrikou I., Karligiano N., Bino A. and Salifoglou A. pH-Specific Aqueous Synthetic Chemistry in the Binary Cadmium(II) – Citrate System. Gaining Insight into Cadmium(II) – Citrate Speciation with Relevance to Cadmium Toxicity. *Inorg. Chem. A.* 2005. Vol. 44. P. 4818 – 4828.
4. Zhang G., Yang G. and Shi Ma J. Versatile framework solids constructed from divalent transition metals and citric acid: syntheses, crystal structures, and thermal behaviors // *Chystal Growth & Design.* 2006. Vol.6. №2. P. 375 – 381.
5. <http://thesaurus.rusnano.com/wiki/article729>
6. Matzapetakis M., Dakanali M., Raptopoulou C.P., Tangoulis V., Terzis A., Moon N., Giapintzakis J., Salifoglou A. Synthesis, spectroscopic and structural characterization of the first aqueous cobalt(II) – citrate aqueous complex: toward potentially bioavailable form of cobalt(II) in biologically relevant fluids // *Inorg. Chem. A.* 2003. Vol 42. P. 2531 – 2537.
7. Kotsakis N., Raptopoulou C.P., Tangoulis V., Terzis A., Giapintzakis J., Jakusch T., T. Kiss and Salifoglou A. Correlations of synthetic, spectroscopic, structural, and speciation studies in the biologically relevant cobalt(II) – citrate system: The tale of the first aqueous dinuclear cobalt(II) – citrate complex // *Inorg. Chem. A.* 2003. Vol. 42. P. 22 – 31.
8. Kaliva M., Giannadaki T. and Salifoglou A. A new dinuclear vanadium(V)–citrate complex from aqueous solutions. synthetic, structural, spectroscopic, and pH-dependent studies in relevance to aqueous vanadium(V) – citrate speciation // *Inorg. Chem. A.* 2002. Vol. 41. P. 3850 – 3858.