

ФГАОУВПО
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Химический институт им. А.М. Бутлерова

Синтез комплексных соединений металлов с оксикарбоновыми кислотами

(часть 2)

Учебно-методическое пособие

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

Казань-2014

УДК 542.06

С-24

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

Учебно-методической комиссии

Протокол № 7 от 28 апреля 2014 г.

заседания кафедры неорганической химии КФУ

Протокол № 14 от 25 апреля 2014 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 2 / Составители: В.Ю. Иванова, В.В. Чевела. – Казань: Казанский университет, 2014. – 45 с.

Учебно-методическое пособие по синтезу комплексных соединений металлов с оксикислотами предназначено для студентов химических специальностей. В пособии описаны методы получения цитратных, тартратных, глюконатных и малатных комплексов р- металлов IIIА группы; приведены прописи конкретных синтезов и их теоретические обоснования.

© Казанский университет, 2014

© Коллектив авторов, 2014

Введение

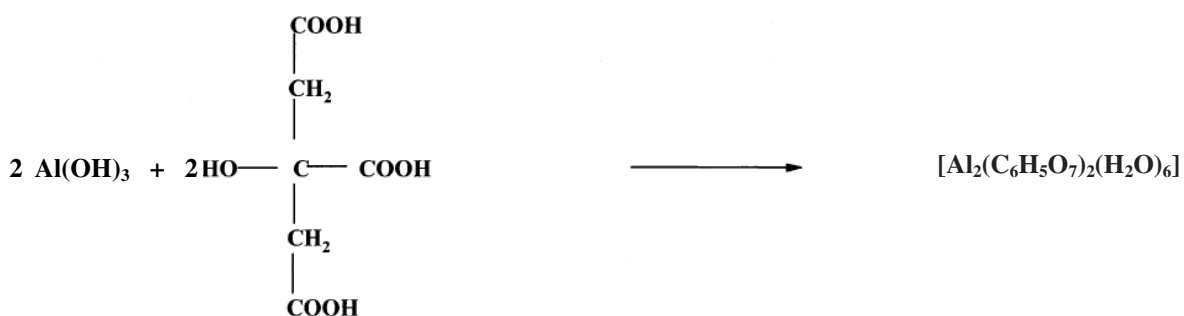
В данном пособии приведены синтезы комплексных соединений р-элементов IIIА группы (алюминия(III), галлия(III), индия(III)) с лигандами класса оксикарбоновых кислот – с лимонной, *d*- и *dl*-винными, *l*- и *dl*-яблочными, глюконовой кислотами. Данные кислоты являются многофункциональными лигандами и образуют разнообразные моно- и полиядерные комплексные соединения, что является следствием многочисленных вариантов хелатирования и образования мостиковых и полимерных структур.

Приведенные в пособии синтезы взяты в основном из работ последних лет (2001 – 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 криохимического и гидротермального синтеза.

Синтез $[\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ [1]

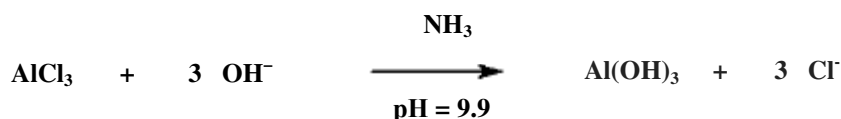
Синтез бис-цитратного биядерного комплекса алюминия(III) $[\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ осуществляют из водного раствора при добавлении стехиометрического количества безводной лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ кислоты к горячей суспензии свежеприготовленного гидроксида алюминия(III) $\text{Al}(\text{OH})_3$ [1].

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



Реакция 1

Гидроксид алюминия(III) для данной работы получают действием концентрированного раствора аммиака NH_4OH на раствор хлорида алюминия(III) AlCl_3 , реакция протекает при $\text{pH} = 9.9$ (реакция 2).



Реакция 2

Из реакционной смеси биядерный бис-цитратный комплекс алюминия(III) $[\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ выделяют в твёрдом виде методом *лиофилизации*. В процессе *лиофилизации* происходит удаление растворителя в вакууме из предварительно замороженного реакционного раствора¹.

¹ **Лиофилизация** (от др.-греч. λύω – растворяю и φιλέω – люблю) – способ мягкой сушки веществ. Принцип лиофилизации основан на сушке объектов в замороженном состоянии под вакуумом, при этом вода удаляется из замороженных препаратов путём сублимации льда, то есть превращения его в пар, минуя жидкую фазу. Водяной пар откачивается из рабочей камеры вакуумными насосами и конденсируется на змеевиках низкотемпературного конденсора.

Синтезированный комплекс представляет собой белый микрокристаллический порошок («ч.д.а.»). Молекулярная формула соединения охарактеризована элементным анализом и отвечает соединению состава – $[Al_2(C_6H_5O_7)_2(H_2O)_6]$.

Методика синтеза

Раствор хлорида алюминия(III) (50 мл, 10 ммоль), приготовленный с использованием 9-ти водного кристаллогидрата этой соли $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ $M = 241.43$ г/моль, обрабатывают небольшими порциями 20%-ного водного раствора аммиака NH_4OH до $pH = 9.9$ при перемешивании. Полученный в результате реакции осадок гидроксида алюминия(III) $Al(OH)_3$ отделяют от маточного раствора центрифугированием. Затем осадок снова ресуспендируют в бидистиллированной воде (50 мл) и после взмучивания вновь центрифугируют. Эту операцию повторяют четыре раза. После чего

Процесс лиофилизации можно условно разделить на две фазы:

1. Загрузка раствора в ампулах (флаконах) или лотках на полки рабочей камеры с последующей глубокой заморозкой препарата до -40 – 50 °С. Первая фаза процесса лиофилизации очень важна для получения качественного продукта, поскольку, чем быстрее температура достигает заданного значения, тем меньше получается размер кристаллов льда и тем быстрее они испаряются на этапе сушки.

2. Испарение льда из замороженного раствора и оседание его в конденсоре. Для обеспечения этого процесса во всей системе (рабочая камера – конденсор) создаётся высокий вакуум. Далее за счёт разницы парциального давления паров воды происходит перенос паров на змеевик конденсора.

Преимущества метода лиофилизации:

- отсутствие воздействия высоких температур на препарат;
- сохранение дисперсной фазы препарата;
- сохранение структурной целостности препаратов и их биологической активности;
- возможность длительного хранения полученных препаратов (например, при лиофилизации большинство белков не подвергается денатурации и может длительно сохраняться при умеренном охлаждении (около 0 °С));
- лиофилизированные ткани и препараты при увлажнении восстанавливают свои первоначальные свойства;
- возможность использования летучих растворителей.

Недостатки метода лиофилизации:

- необходимость тщательной подготовки препарата к сушке;
- создание высокого вакуума для полноты высухания, длительность сушки;
- достаточно высокие энергозатраты.

Al(OH)₃ повторно суспендируют в водном растворе (100 мл) лимонной кислоты (чистота 99.5%) C₆H₈O₇ M = 192.12 г/моль (1.87 г, 9.7 ммоль). Никаких визуальных изменений при этом не наблюдается. Затем суспензию нагревают при температуре 90 °С в течение 24 часов; полученный слегка мутный раствор фильтруют через мембранный фильтр (диаметр пор: 0.22 мкм). Полученный фильтрат упаривают на роторном испарителе при температуре 40 °С до конечного объема 5–7 мл. Соединение в твёрдом виде получают методом лиофилизации. Выход продукта по реакции: 2.54 г (95%).

Элементный анализ

Согласно работе [1] состав соединения отвечает следующей формуле: [Al₂(C₆H₅O₇)₂(H₂O)₆] (C₁₂H₂₂Al₂O₂₀, M = 540.25 г/моль). Вычислено: ω(C) = 26.68%, ω(H) = 4.10%, ω(Al) = 9.99%. Найдено: ω(C) = 26.50%, ω(H) = 4.20%, ω(Al) = 9.4%.

Химические свойства

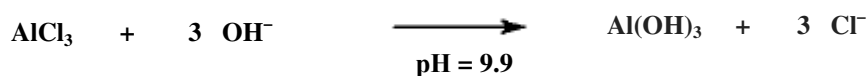
Синтезированный нейтральный бис-цитратный комплекс алюминия(III) [Al₂(C₆H₅O₇)₂(H₂O)₆] является водорастворимым. В водном растворе комплекс постепенно гидролизуеться до гидроксида алюминия(III) Al(OH)₃.

Синтез [Al₂(L-C₄H₄O₆)₃(H₂O)₄] [1]

Способ синтеза нейтрального биядерного трис-тарtratного комплекса алюминия(III) [Al₂(L-C₄H₄O₆)₃(H₂O)₄] идентичен подходу, описанному выше и использованному при синтезе нейтрального биядерного бис-цитратного комплекса алюминия(III) [Al₂(C₆H₅O₇)₂(H₂O)₆] (стр. 4) [1].

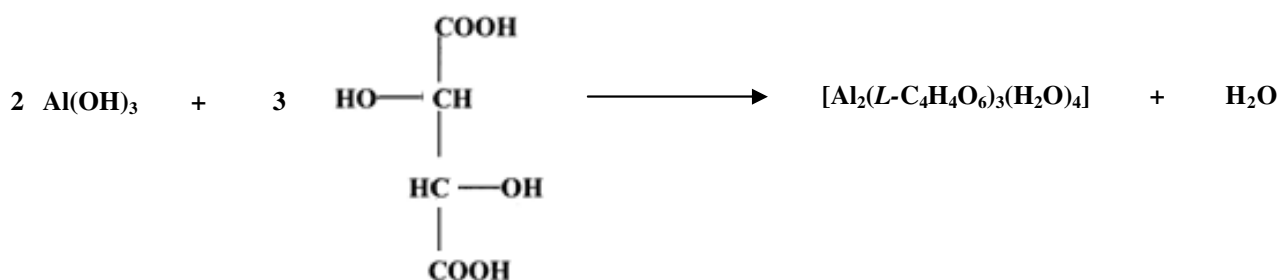
Комплекс биядерного тарtrата алюминия(III) [Al₂(L-C₄H₄O₆)₃(H₂O)₄] можно получить в водном растворе при добавлении стехиометрического количества L(+)-винной кислоты C₄H₆O₆ к горячей суспензии свежеприготовленного гидроксида алюминия(III) Al(OH)₃.

Гидроксид алюминия(III) получают действием на раствор хлорида алюминия(III) AlCl₃ концентрированного раствора аммиака NH₄OH при pH = 9.9 (реакция 1).



Реакция 1

Реакция образования *трис*-тарtratного комплекса алюминия(III) $[Al_2(L-C_4H_4O_6)_3(H_2O)_4]$, с учётом стехиометрии, приведена ниже (реакция 2):



Реакция 2

Sheikh-Osman и др. [1] выделили *трис*-тарtratный комплекс алюминия(III) $[Al_2(L-C_4H_4O_6)_3(H_2O)_4]$ в твёрдом виде путём замораживания реакционной смеси и последующим удалением растворителя в вакууме – методом *лиофлизации* (лиофильной сушки, стр. 4). Полученный продукт представляет собой белый микрокристаллический порошок. Проведенный элементный анализ, подтверждает молекулярный формулу соединения – $[Al_2(L-C_4H_4O_6)_3(H_2O)_4]$.

Методика синтеза

Раствор хлорида алюминия(III) $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ $M = 241.43$ г/моль (50 мл, 10 ммоль) обрабатывают постепенно при перемешивании 20%-ным водным раствором аммиака NH_4OH до значения $pH = 9.9$. Полученный в результате реакции осадок гидроксида алюминия(III) $Al(OH)_3$ отделяют от маточного раствора центрифугированием. Затем осадок ресуспендируют в бидистиллированной воде (общим объёмом 50 мл) и после взмучивания, вновь центрифугируют. Эту операцию повторяют четыре раза. После чего $Al(OH)_3$ (10 ммоль) повторно *суспендируют* в водном растворе (100 мл) и к полученной суспензии добавляют навеску *L(+)*-винной кислоты (чистота 99.5%) $C_4H_6O_6$ $M = 150.09$ г/моль (2.23 г, 14.8 ммоль). Никаких визуальных изменений при этом не наблюдается. Затем суспензию нагревают при температуре $90^\circ C$ в течение 24 часов с получением слегка мутного раствора, который фильтруют через мембранный фильтр (0.22 мкм). Полученный фильтрат упаривают на роторном испарителе при температуре $40^\circ C$ до конечного объема 5–7 мл. Продукт получают *лиофлизацией* (стр. 4). Выход продукта по реакции: 2.55 г (85 %).

Элементный анализ

Согласно данной методике состав соединения отвечает следующей формуле: $[Al_2(L-C_4H_4O_6)_3(H_2O)_4]$ ($C_{12}H_{20}Al_2O_{22}$, $M = 570.23$ г/моль).

Вычислено: $\omega(\text{C}) = 25.28\%$, $\omega(\text{H}) = 3.54\%$, $\omega(\text{Al}) = 9.46\%$. Найдено: $\omega(\text{C}) = 25.95\%$, $\omega(\text{H}) = 3.95\%$, $\omega(\text{Al}) = 9.4\%$.

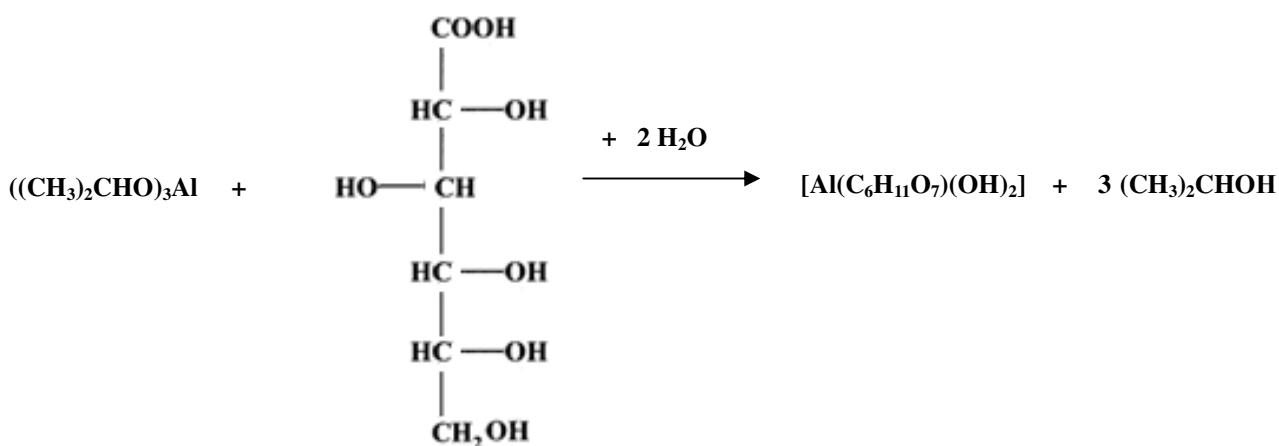
Химические свойства

Нейтральный *трис*-тарtratный комплекс алюминия(III) $[\text{Al}_2(\text{L-C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ является водорастворимым и постепенно в водном растворе гидролизуется до гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Синтез $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)(\text{OH})_2]$ [1]

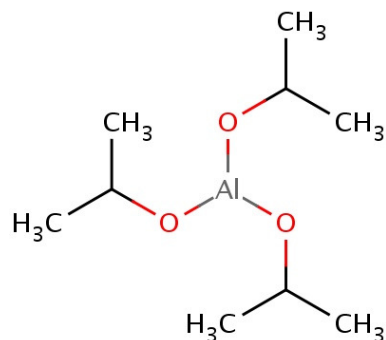
В работе [1] предложен синтез комплексного соединения глюконата алюминия(III) $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)(\text{OH})_2]$ из соли глюконовой кислоты² и *трис*-пропан-2-олата алюминия(III)³ $((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_3\text{Al}$.

Стехиометрия реакции получения глюконата алюминия(III) $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)(\text{OH})_2]$ приведена ниже:



² Глюконовая кислота – альдоновая кислота ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$), образующаяся при окислении альдегидной группы глюкозы [2].

³ *трис*-пропан-2-олат алюминия(III) $((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_3\text{Al}$



Подкисленный раствор глюконата калия берут с 50%-ным избытком от требуемого по реакции и смешивают с *трис*-пропан-2-олатом алюминия(III); реакцию проводят при умеренном нагревании в течение нескольких часов.

Комплекс глюконата алюминия(III) $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)(\text{OH})_2]$ осаждают из раствора в виде мелкокристаллического порошка при добавлении ацетона $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ или этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Молекулярная формула синтезированного соединения подтверждена элементным анализом, РСА, и соответствует составу – $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)(\text{OH})_2]$

Методика синтеза

Навеску глюконата калия $\text{CH}_2(\text{OH})(\text{CH}(\text{OH}))_4\text{COOK}$ $M = 234.25$ г/моль (степень чистоты – 98%) (4.4 г, 18.8 ммоль) растворяют в бидистиллированной воде (20 мл), подкисленной концентрированным раствором хлороводородной кислоты HCl (1.5 мл, $\omega = 37\%$). В полученный реакционную смесь добавляют *трис*-пропан-2-олат алюминия(III) $((\text{CH}_3)_2\text{CHO})_3\text{Al}$ $M = 204.24$ г/моль (степень чистоты – 98%) (3.8 г, 11.6 ммоль) и раствор нагревают при температуре 60°C в течение 3 ч. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры. Глюконат алюминия(III) $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)(\text{OH})_2]$ выпадает в виде мелкокристаллического осадка после постепенного добавления ацетона $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (20 мл). После фильтрования осадок снова растворяют в бидистиллированной воде и перекристаллизовывают из раствора при добавлении 96% этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Выход продукта по реакции составляет – 4.21 г (93%).

Элементный анализ

Согласно данной методике состав соединения отвечает следующей формуле: $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)(\text{OH})_2]$ ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{AlO}_9$, $M = 256.14$ г/моль). Вычислено: $\omega(\text{C}) = 28.14\%$, $\omega(\text{H}) = 5.12\%$, $\omega(\text{Al}) = 10.53\%$. Найдено: $\omega(\text{C}) = 27.05\%$, $\omega(\text{H}) = 4.90\%$, $\omega(\text{Al}) = 10.7\%$.

Химические свойства

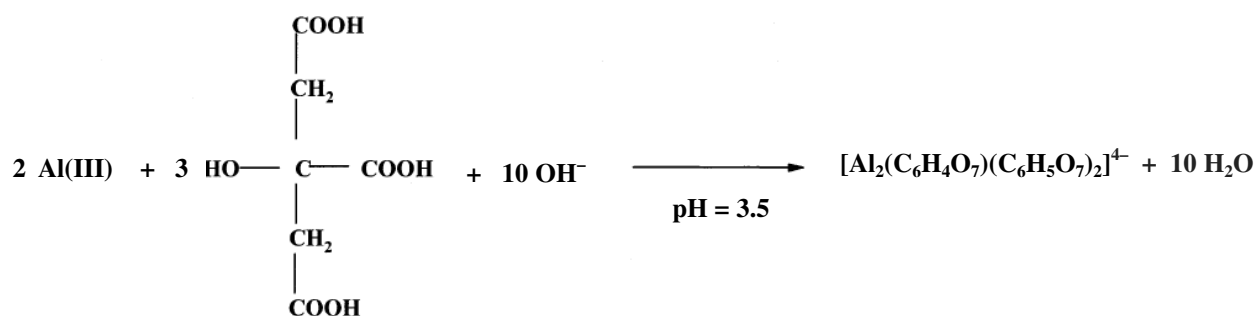
Глюконат алюминия(III) $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)(\text{OH})_2]$ хорошо растворим в воде, плохо растворим в органических растворителях (этиловом спирте $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ацетоне $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$)

Синтез $(\text{NH}_4)_4[\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [3]

Синтез биядерного *трис*-цитратного комплекса алюминия(III) состава $(\text{NH}_4)_4[\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ осуществляют в водном растворе по

реакции взаимодействия нитрата алюминия(III) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при мольном отношении 2:3 [3]. Реакцию проводят в слабокислых водных растворах при $\text{pH} = 3.5$. Водный раствор аммиака NH_4OH используется для регулирования величины pH реакционного раствора, а также для нейтрализации заряда комплексного аниона.

Реакция, приводящая к получению данного комплекса, с учётом стехиометрии реагентов, приведена ниже:



Комплекс выкристаллизовывается из раствора в кристаллической форме после добавления этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на холоду. По данным элементного анализа состав соединения предположительно отвечает формуле $(\text{NH}_4)_4[\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [3].

Информация о строении комплексного аниона получена методом РСА, структура приведена на рисунке 1 (стр. 11).

Методика синтеза

Навески нонагидрата нитрата алюминия(III) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $M = 375.13$ г/моль и моногидрата лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $M = 210.14$ г/моль берут в мольном соотношении 1:2. Исходные вещества переносят в плоскодонную колбу и растворяют в бидистиллированной воде. Реакционную смесь перемешивают при небольшом нагревании в течение 12 часов. На следующий день смесь упаривают досуха при помощи роторного испарителя. Остаток растворяют в минимальном количестве бидистиллированной воды и доводят pH раствора до значения $\text{pH} = 3.5$ водным раствором аммиака NH_4OH (объёмное отношение аммиака и воды 1:1). Далее раствор перемешивают при комнатной температуре в течение двух часов. Затем в раствор добавляют этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и помещают его в холодильник. Через две недели на дне колбы можно наблюдать образовавшиеся бесцветные кристаллы комплексного соединения $(\text{NH}_4)_4[\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Кристаллы отфильтровывают и сушат в вакууме. Выход продукта составляет примерно 50%.

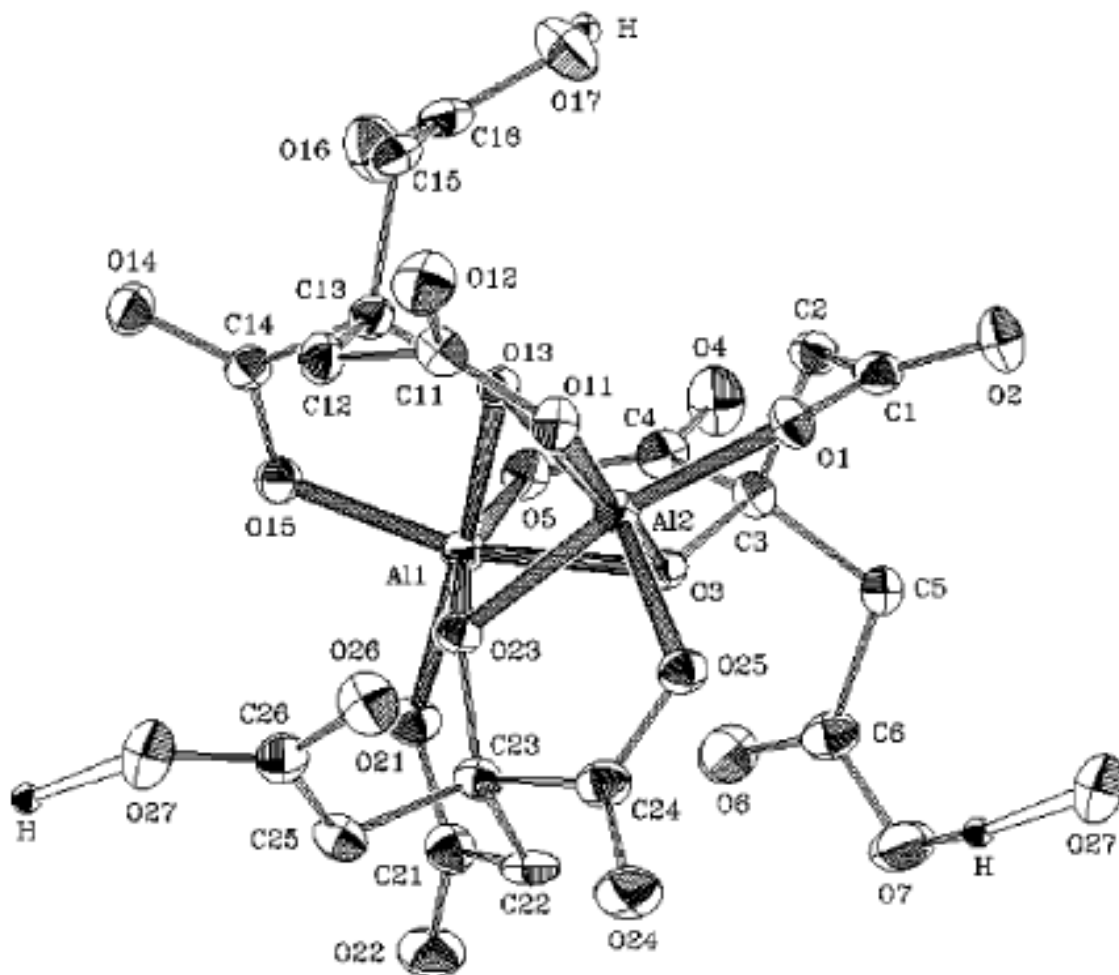


Рис. 1. Структура комплексного аниона $[Al_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)_2]^{4-}$ [3]

Элементный анализ

Согласно данной методике [3] состав соединения отвечает следующей формуле: $(NH_4)_4[Al_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)_2] \cdot 4H_2O$ ($C_{18}H_{38}Al_2O_{25}N_4$, $M = 764.48$ г/моль). Вычислено: $\omega(C) = 28.28 \%$, $\omega(H) = 5.01 \%$, $\omega(N) = 7.33 \%$. Найдено: $\omega(C) = 28.41 \%$, $\omega(H) = 4.94 \%$, $\omega(N) = 7.25 \%$.

Химические свойства

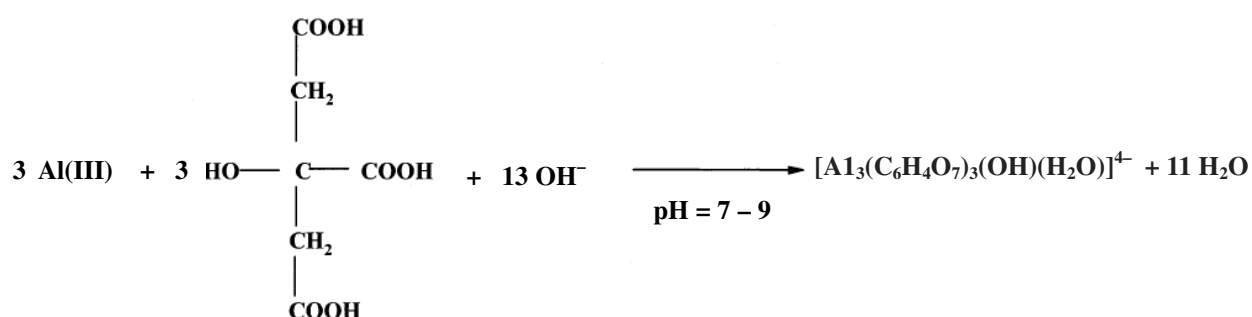
Биядерный *трис*-цитратный комплекс алюминия(III) $(NH_4)_4[Al_2(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)_2] \cdot 4H_2O$ хорошо растворим в воде, плохо растворим в органических растворителях (этиловом спирте C_2H_5OH , ацетоне $(CH_3)_2CO$)

Синтез $(\text{NH}_4)_x[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ [4]

$$(x = 6, y = 2, z = 7; x = 5, y = 1, z = 6)$$

Трёхядерный депротонированный *трис*-цитратный гидроксокомплекс алюминия(III) $[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ получают в водном растворе по реакции между нитратом алюминия(III) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и лимонной кислотой $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при мольном отношении 1:1 в диапазоне $\text{pH} = 7 - 9$. Для регулирования pH реакционной смеси в качестве основания используют концентрированный раствор аммиака NH_4OH [4].

Стехиометрия реакции получения комплексного аниона $[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ приведена ниже:



Комплексный анион $[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ кристаллизуется из раствора в широком диапазоне $7 > \text{pH} > 9$ в виде аммонийной соли $(\text{NH}_4)_x[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$. В зависимости от величины pH осаждения изменяется только число молекул воды H_2O , ионов аммония NH_4^+ и нитрат-ионов NO_3^- , присутствующих в кристаллической решетке.

В связи с этим предлагаются два подхода к синтезу комплекса [4]. Согласно **методу А**, раствор, содержащий эквимольные количества нитрата алюминия(III) и лимонной кислоты, нейтрализуют водным раствором аммиака NH_4OH ($\text{pH} = 7.5$). Далее, при медленном испарении растворителя, из раствора выделяют бесцветные кристаллы аммонийной соли анионного *трис*-цитратного комплекса алюминия(III) $(\text{NH}_4)_6[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, окружённого сетью водородных связей из семи молекул воды, шести катионов аммония NH_4^+ и двух нитрат-анионов NO_3^- .

По **методу В**, раствор, содержащий эквимольные количества нитрата алюминия(III) и лимонной кислоты, слабо подщелачивают водным раствором аммиака NH_4OH ($\text{pH} = 9$). При дальнейшем медленном испарении растворителя, из раствора также выделяются бесцветные кристаллы аммонийной соли тримерного анионного комплекса цитрата алюминия(III)

$(\text{NH}_4)_5[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, но уже окружённого сетью водородных связей из шести молекул воды, пяти катионов аммония NH_4^+ и нитрат аниона NO_3^- .

Все спектроскопические данные ЯМР ^{27}Al и ^{13}C остаются постоянными для образцов, полученных по методу А и методу В. Молекулярная формула соединений подтверждена данными элементного анализа.

Комплексный анион $[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ структурно охарактеризован методами спектроскопии ЯМР ^{27}Al и рентгеноструктурного анализа (РСА). Геометрия и окружение первой координационной сферы комплексного аниона $[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ показаны на рисунках 2 и 3, соответственно.

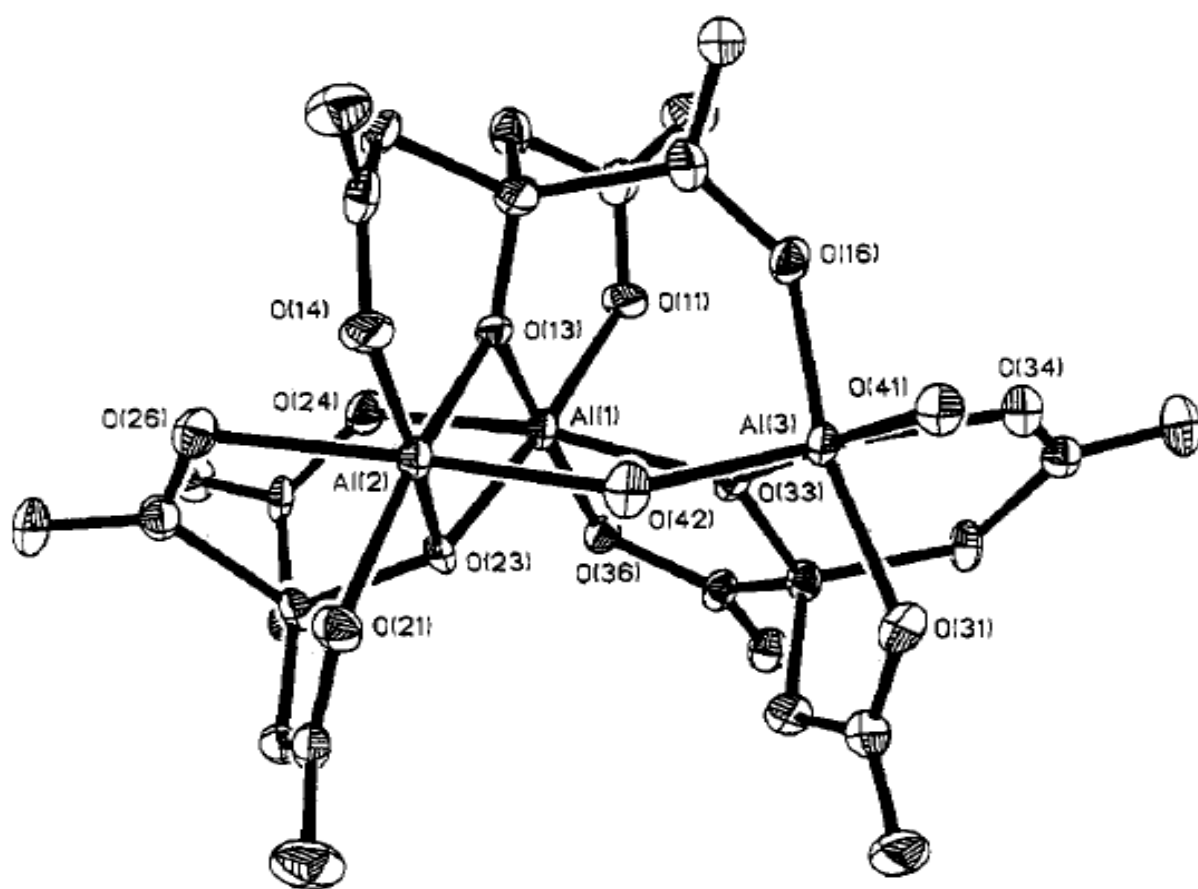


Рис. 3. Структура комплексного аниона $[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ [4]

Выделенный полиядерный гидроксцитратный комплекс алюминия(III) $[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ представляет первое прямое доказательство существования полиядерных комплексов в растворе, а также процессы депротонирования и координации аниона лимонной кислоты по гидроксогруппе.

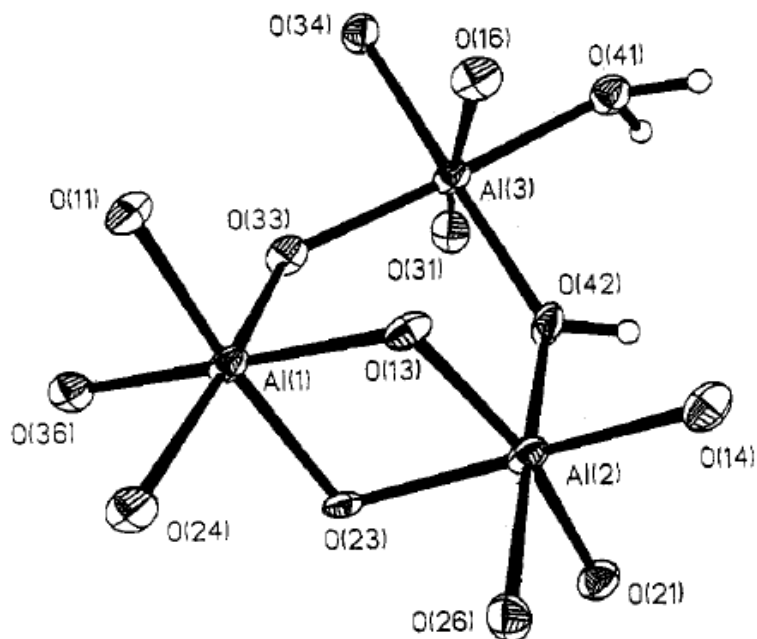


Рис. 2. Первая координационная сфера алюминия в анионе $[Al_3(C_6H_4O_7)_3(OH)(H_2O)]^{4-}$ [4]

Образование полиядерных комплексов алюминия(III) с лимонной кислотой при общей концентрации алюминия(III) $C(Al^{3+}) = 10^{-6}$ моль/л, обнаруженной в плазме крови, или в значительном избытке лимонной кислоты по отношению к алюминию(III), как правило, маловероятно. Очевидно, что полиядерные формы присутствуют при более высоких концентрациях алюминия(III) $C(Al^{3+}) > 10^{-4}$ моль/л и могут существовать для других оксикарбоновых кислот [4].

Метод А

Методика синтеза

$(NH_4)_6[Al_3(C_6H_4O_7)_3(OH)(H_2O)](NO_3)_2 \cdot 7H_2O$. К навеске нонагидрата нитрата алюминия(III) $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ $M = 375.13$ г/моль (18.76 г, 0.05 моль) добавляют моногидрат лимонной кислоты $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ $M = 210.14$ г/моль (10.50 г, 0.05 моль) в теплой дистиллированной воде (200 мл, 60 °С). В полученный раствор по каплям приливают концентрированный раствор аммиака NH_4OH до $pH = 7.5$. Реакционную смесь перемешивают в течение 4 ч и затем концентрируют в вакууме до объема 50 мл при нагревании (при температуре 80 °С). Охлаждение смеси до комнатной температуры приводит к медленной кристаллизации больших бесцветных кристаллов. Выход продукта по реакции составляет 60–70%.

Элементный анализ

Молекулярная формула синтезированного соединения, по методике предложенной выше [4], соответствует составу: $(\text{NH}_4)_6[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{53}\text{Al}_3\text{O}_{36}\text{N}_8$, $M = 1038.59$ г/моль). Вычислено: $\omega(\text{C}) = 20.82 \%$, $\omega(\text{H}) = 5.14 \%$, $\omega(\text{N}) = 10.79 \%$. Найдено: $\omega(\text{C}) = 21.00 \%$, $\omega(\text{H}) = 4.83 \%$, $\omega(\text{N}) = 10.20 \%$.

Метод В

Методика синтеза

$(\text{NH}_4)_5[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. К навеске нонагидрата нитрата алюминия(III) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $M = 375.13$ г/моль (18.76 г, 0.05 моль) добавляют моногидрат лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $M = 210.14$ г/моль (10.50 г, 0.05 моль) в теплой дистиллированной воде (200 мл, 60 °С). Далее по каплям приливают концентрированный раствор аммиака NH_4OH до $\text{pH} = 9.0$. Полученный реакционный раствор перемешивают в течение 4 ч и затем концентрируют в вакууме до объема 50 мл при нагревании (также при температуре до 80 °С). Раствор охлаждают до комнатной температуры. Кристаллы получают медленным испарением раствора на воздухе при $\text{pH} = 9.0$. Выход продукта по реакции составляет 60–70%.

Элементный анализ

Молекулярная формула синтезированного соединения [4], соответствует составу $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{18}\text{H}_{47}\text{Al}_3\text{O}_{32}\text{N}_6$, $M = 940.53$ г/моль). Вычислено: $\omega(\text{C}) = 23.00 \%$, $\omega(\text{H}) = 5.00 \%$, $\omega(\text{N}) = 8.94 \%$. Найдено: $\omega(\text{C}) = 23.00 \%$, $\omega(\text{H}) = 4.76 \%$, $\omega(\text{N}) = 9.02 \%$.

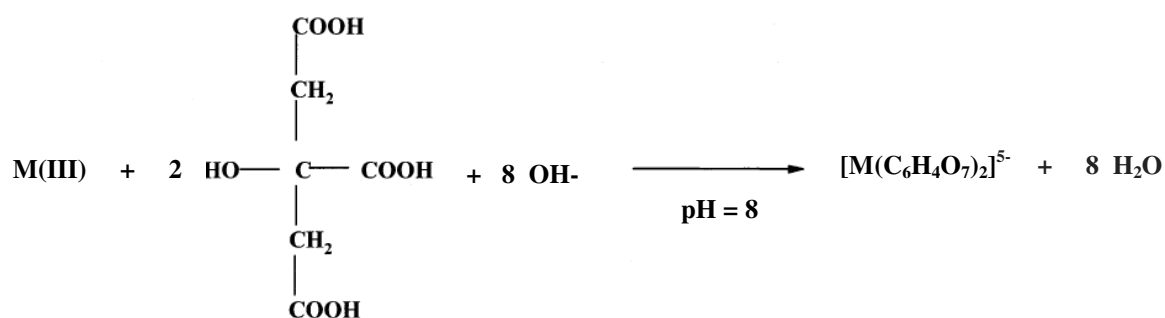
Химические свойства

Комплексные соединения $(\text{NH}_4)_6[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ хорошо растворимы в воде. В водном растворе комплексный анион $[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ существует в неизменном составе в диапазоне pH 3 – 9. Комплексный анион $[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ устойчив вплоть до температуры 60 °С – спектры ЯМР на ядрах ^{27}Al и ^{13}C остаются неизменными до 60 °С. При $\text{pH} < 3.0$ в течение 18 часов при комнатной температуре происходит полное разрушение комплекса с образованием простейших моноядерных форм (кислотный гидролиз). При более высоких значениях pH образуется тримерный анион $[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})_4]^{7-}$ из $[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$ (щёлочной гидролиз). Гидролиз комплексного аниона контролировали при изменении pH с помощью спектроскопии ЯМР ^{27}Al [4].

Синтез $(\text{NH}_4)_5[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$) [5, 6]

Метод А. Синтез $(\text{NH}_4)_5[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$). Аммонийную соль депротонированного моноядерного *бис*-цитратного комплекса алюминия(III) (или галлия(III)) $(\text{NH}_4)_5[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$) синтезируют из водного раствора в слабощелочной среде при pH = 8. Для этого проводят реакцию взаимодействия между нитратом соответствующего металла(III) $\text{M}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}, x = 9; \text{M}^{3+} = \text{Ga}^{3+}, x = 8$) и лимонной кислотой $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ при мольном отношении компонентов 1:2, то есть в строгом соответствии со стехиометрией ожидаемого комплекса. Величину pH реакционной смеси регулируют водным раствором аммиака NH_4OH .

Стехиометрия реакции получения комплекса $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{5-}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$) приведена ниже:



Реакция 1

После добавления в реакционную смесь этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ из раствора выпадают бесцветные кристаллы аммонийной соли депротонированного *бис*-цитратного комплекса алюминия(III) (галлия(III)) $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($(\text{NH}_4)_5[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Молекулярная формула полученных соединений подтверждена элементным анализом.

Замена одного центрального иона на другой в комплексном анионе $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{5-}$ не вносит существенных различий в координационную геометрию *бис*-цитрата, что было подтверждено подобием MAS ЯМР ^{13}C спектров твердых солей $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($(\text{NH}_4)_5[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), а также ИК и РСА.

Строение анионного *бис*-цитратного комплекса алюминия(III) $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{5-}$ представлено на рисунке 4 (по данным рентгеноструктурного анализа) [5].

Метод В. Синтез $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Согласно работе [5], бис-цитратный комплекс алюминия(III) $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно также получить и в условиях явного недостатка лиганда. Для этого проводят реакцию между нитратом алюминия(III) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и лимонной кислотой $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ в соотношении 1:1 (метод В) или 2:1 (методика не приводится в [5]), соответственно, также при $\text{pH} = 8$.

Стехиометрия реакции получения комплекса $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ остаётся прежней, приведена выше (см. реакцию 1).

Продукт реакции, выделенный после добавления этилового спирта, тот же самый, что и продукт, полученный при мольном отношении 1:2, но только с более низким выходом.

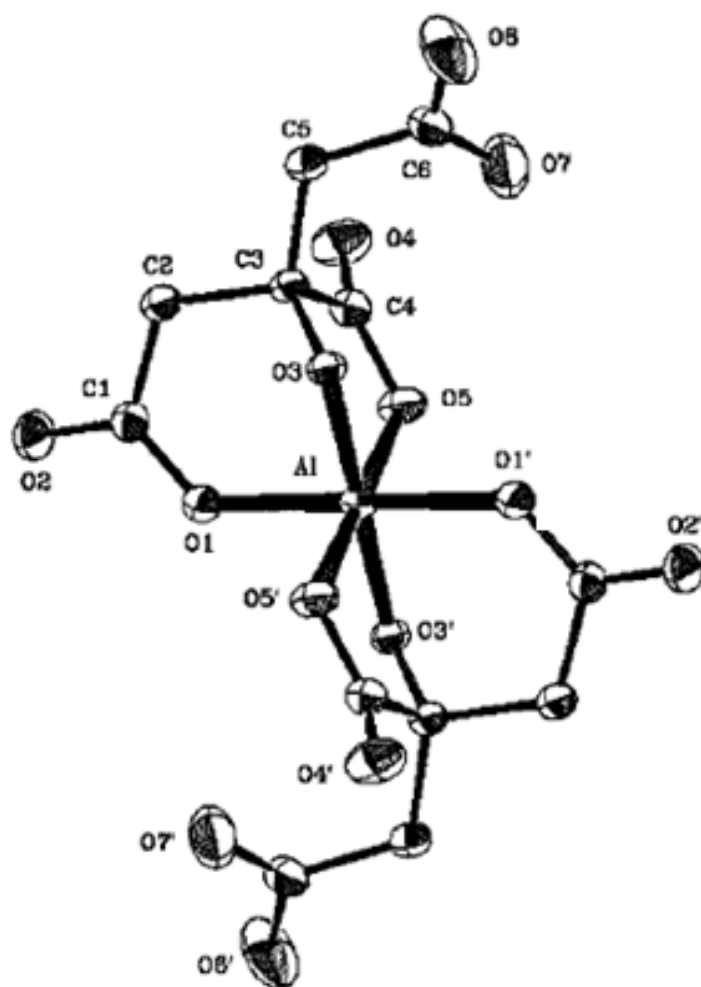


Рис. 4. Структура депротонированного моноядерного бис-цитратного комплекса алюминия(III) $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{5-}$ [5]

Асимметричный трёхядерный комплекс алюминия(III) $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, синтезированный ранее в работе

[4] (см. стр. 11–15) при соотношении алюминий(III)–лимонная кислота 1:1 при pH = 8, охарактеризованный РСА в твердом состоянии и ЯМР в растворе, в данной работе не был получен. При всех рассмотренных соотношениях (2:1, 1:1 и 1:2) при pH = 8 из раствора осаждается $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – наименее растворимое соединение из смеси потенциально возможных равновесных форм.

Различия во временных рамках синтеза в работах [4] и [5] способствуют получению различных продуктов реакции при соотношении алюминий(III) – лимонная кислота 1:1 при pH = 8. Так, в работе [4] трёхядерный *трис*-цитратный комплекс $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в течение длительного времени при медленном испарении растворителя; а в настоящей работе *бис*-цитратный комплекс $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ осаждается в течение короткого времени, практически сразу после добавления этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Кинетическая инертность равновесий образования комплексов в системе алюминий(III)–лимонная кислота довольно хорошо описана в литературе и объяснена медленно протекающими процессами олигомеризации. Поэтому в состоянии термодинамического равновесия при мольном отношении алюминий(III)–лимонная кислота 1:1 при pH = 8 выпадает единственно возможный продукт – олигомер $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Обменные процессы в первой координационной сфере галлия(III) протекают, как правило, приблизительно в 1000 раз быстрее, чем это наблюдалось для алюминия(III). Неудивительно, в связи с этим, что процесс получения *бис*-цитратного комплекса галлия(III) $(\text{NH}_4)_5[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ более однозначен: только в соответствии со стехиометрией комплекса – при мольном отношении 1:2.

Поведение *бис*-цитратного комплекса алюминия(III) $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ после растворения в воде, рассмотренное в сопровождении с методами ^1H ЯМР, показало существенные изменения в спектрах в течение длительного времени: интенсивность сигналов, характеризующих свободный цитрато-лиганд увеличилась, в то время как, принадлежащих *бис*-цитратному комплексу алюминия(III) $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{5-}$ постепенно уменьшалась; и наконец, довольно сложный набор сигналов появился через 66 часов. В момент наступления равновесия в спектре наблюдаются значительные особенности, которые включают сигналы для свободного цитрато-лиганда и характерные резонансы для асимметричной трехядерной формы $[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^{4-}$, описанной в [4].

Сложный набор равновесий, появляющийся после растворения соединения $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде, приведён ниже (реакции 2 и 3):



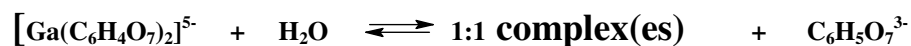
Реакция 2



Реакция 3

Наблюдаемое небольшое увеличение величины рН раствора от рН = 7.89 к рН = 8.36 в течение времени, также хорошо согласуется с предложенными схемами реакции.

Аналогичный бис-цитратный комплекс галлия(III) $(\text{NH}_4)_5[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ после растворения в воде показал схожие преобразования⁴ (реакция 4).



Реакция 4

Однако наблюдается значительная разница во временных рамках реакций. Комплексы галлия(III) показывают намного более быстрые времена установления равновесия, чем соответствующие комплексы алюминия(III), что было продемонстрировано неизменными спектрами ЯМР как функции от времени. В данном случае, равновесие, включая процессы олигомеризации, было достигнуто меньше чем в 10-20 минут.

В состоянии термодинамического равновесия выделенный мооядерный бис-цитратный комплекс 1:2 $[M(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]^{5-}$ ($M^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$) существует как доминирующая форма только в довольно высоком избытке лимонной кислоты, в то время как, в сопоставимых отношениях металл – лиганд 1:1 олигоядерные комплексы главные разновидности.

⁴ В литературе не проводится каких-либо систематических исследований комплексообразования в системе галлий(III)–лимонная кислота в водных растворах, которые бы позволили вычислить доленое распределение форм. В рамках данной работы [5], в условиях поставленного эксперимента ЯМР, удалось точно оценить образование олигомеров, предположительной стехиометрии 1:1, существующих в равновесии с мооядерными формами состава 1:1 и 1:2 и несвязанным цитрато-лигандом.

Метод А

Методика синтеза

$(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Нонагидрат нитрата алюминия(III) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $M = 375.13$ г/моль (0.20 г, 0.53 ммоль) и 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, 1.06 ммоль) переносят в колбу и растворяют в бидистиллированной воде (10 мл). Полученный раствор выдерживают в течение ночи при температуре 40–50 °С и постоянном перемешивании, тем самым дают возможность полностью раствориться исходным веществам. На протяжении всего времени раствор остается прозрачным и бесцветным. Далее реакционную смесь упаривают на роторном испарителе. Полученную клейкую массу снова растворяют в минимальном количестве воды, а рН раствора доводят до рН = 8 при помощи водного раствора аммиака NH_4OH . Для выделения кристаллов $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из раствора в реакционную смесь добавляют 96% этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при температуре 4 °С. Образовавшиеся кристаллы $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отфильтровывают на воронке Бюхнера. Выход продукта по реакции: 0.14 г (49.6%).

Элементный анализ

Согласно данной методике состав соединения отвечает следующей формуле $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{O}_{16}\text{N}_5\text{Al}$, $M = 529.41$ г/моль). Вычислено: $\omega(\text{C}) = 27.23$ %, $\omega(\text{H}) = 6.09$ %, $\omega(\text{N}) = 13.23$ %. Найдено: $\omega(\text{C}) = 26.96$ %, $\omega(\text{H}) = 5.83$ %, $\omega(\text{N}) = 12.91$ %.

Метод В

Методика синтеза

$(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Нонагидрат нитрата алюминия(III) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $M = 375.13$ г/моль (0.20 г, 0.53 ммоль) и безводную лимонную кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ $M = 192.12$ г/моль (0.10 г, 0.53 ммоль) растворяют в бидистиллированной воде (10 мл) при постоянном перемешивании. Полученный раствор выдерживают в течение ночи при температуре 40–50 °С для полного растворения исходных веществ. Раствор остается прозрачным и бесцветным на протяжении всего времени. Раствор упаривают на роторном испарителе. Полученную клейкую массу растворяют в минимальном количестве бидистиллированной воды. Далее доводят рН реакционного раствора до рН = 8 при помощи водного раствора аммиака NH_4OH . Для выделения кристаллов $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из раствора в реакционную смесь добавляют 96% этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при температуре 4 °С. Полученный кристаллический осадок $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

отфильтровывают на воронке Бюхнера. Выход продукта по реакции: 0.07 г (25.5 %).

Методика синтеза

$(\text{NH}_4)_5[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Октагидрат нитрата галлия(III) $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $M = 399.86$ г/моль (0.59 г, 1.48 ммоль) и безводную лимонную кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ $M = 192.12$ г/моль (0.57 г, 2.97 ммоль) растворяют в бидистиллированной воде (10 мл). Полученный раствор выдерживают в течение ночи при 40–50 °С при постоянном перемешивании, тем самым способствуя полному растворению исходных веществ. Раствор остается прозрачным и бесцветным на протяжении всего времени. На следующий день раствор упаривают на ротаторном испарителе. Полученную клейкую массу растворяют в минимальном количестве воды. Доводят pH реакционного раствора до pH = 8 при помощи водного раствора аммиака NH_4OH . Для выделения кристаллов $(\text{NH}_4)_5[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из раствора в реакционную смесь добавляют 96% этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при 4 °С. Полученный кристаллический осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера. Выход конечного продукта составляет 0.40 г (47.1%).

Элементный анализ

Состав соединения отвечает следующей формуле $(\text{NH}_4)_5[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{32}\text{O}_{16}\text{N}_5\text{Ga}$, $M = 572.14$ г/моль). Вычислено: $\omega(\text{C}) = 25.19\%$, $\omega(\text{H}) = 5.64\%$, $\omega(\text{N}) = 12.24\%$. Найдено: $\omega(\text{C}) = 24.83\%$, $\omega(\text{H}) = 5.40\%$, $\omega(\text{N}) = 12.56\%$.

Химические свойства

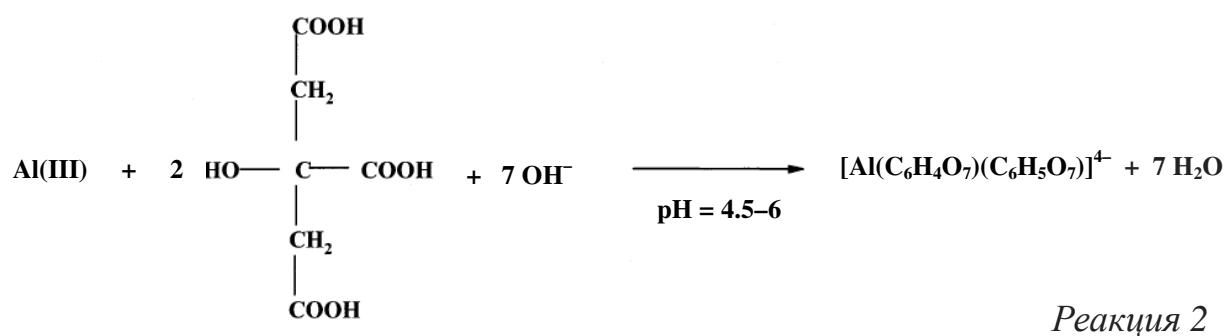
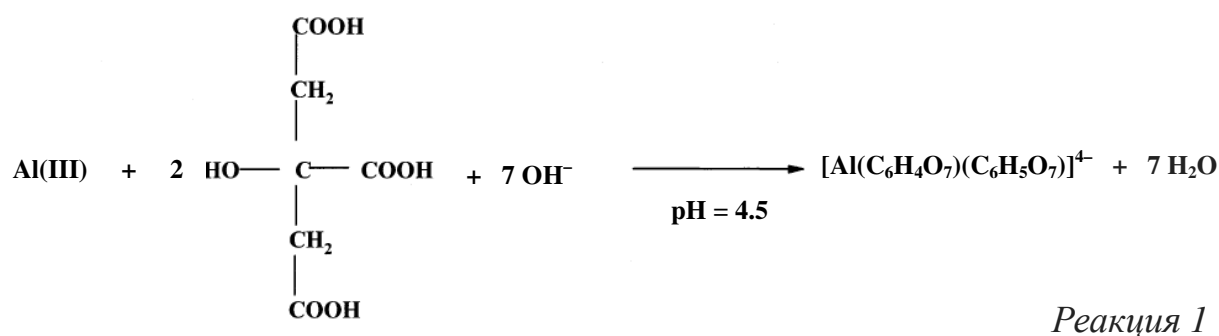
Синтезированные комплексные соединения $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_5[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ хорошо растворимы в воде и практически нерастворимы в спиртах и других органических растворителях, таких как, ацетонитрил (CH_3CN), толуол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), ДМФА ($(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$) и др..

Синтез $(\text{Cat})_4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cat}^+ = \text{NH}_4^+$, $n = 3$; $\text{Cat}^+ = \text{K}^+$, $n = 4$) [5, 6]

Монопротонированный бис-цитратный комплекс алюминия(III) $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^{4+}$ получают в водном растворе при взаимодействии нонагидрата нитрата алюминия(III) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и моногидрата лимонной кислоты $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$ при мольном соотношении 1:2 в слабокислой области pH = 4.5–6.0. Величину pH реакционной смеси регулируют водным раствором аммиака NH_4OH или гидроксидом калия KOH .

Комплекс может быть выделен из реакционной смеси в виде аммонийной соли $(\text{NH}_4)_4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при $\text{pH} = 4.5$ (реакция 1) или калиевой соли $\text{K}_4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при $\text{pH} = 4.5-6.0$ (реакция 2) в зависимости от используемого основания – гидроксида аммония NH_4OH или гидроксида калия KOH , соответственно. Основания используют не только для доведения pH реакционного раствора, но и для введения противоионов во внешнюю сферу – для нейтрализации заряда комплексного аниона $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^{4-}$.

Стехиометрия реакций получения комплекса приведены ниже (реакция 1 и 2):



Осаждают комплексы $(\text{NH}_4)_4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ из реакционного раствора при добавлении 96% этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в виде бесцветного кристаллического осадка.

Структура анионного бис-цитратного комплекса алюминия(III) $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^{4-}$ идентична в обоих комплексах, что было подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа. Таким образом, использование различных катионов (NH_4^+ , K^+), в качестве противоионов, не приводит к изменению типа кристаллической решётки.

Структура анионного бис-цитратного комплекса алюминия(II) $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^{4-}$ представлена на рисунке 5 [5].

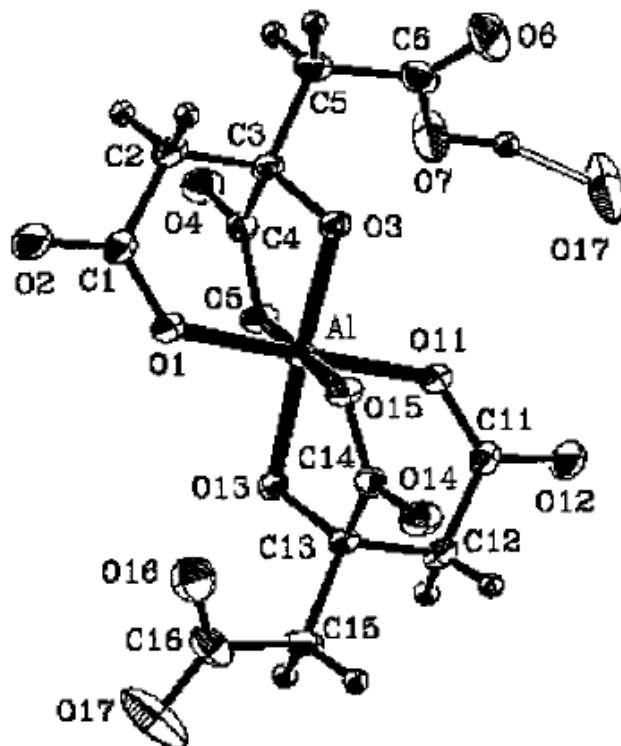


Рис. 5. Структура комплексного аниона $[Al(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)]^{4-}$ [5]

Спектр ЯМР ^{13}C был зарегистрирован для $(NH_4)_4[Al(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 3H_2O$, после растворения комплекса в воде, через 26 и 66 ч.

По аналогии с депротонированным бис-цитратным комплексом $(NH_4)_5[Al(C_6H_4O_7)_2] \cdot 2H_2O$ ([5], стр. 18), в спектре для монопротонированного бис-комплекса $(NH_4)_4[Al(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 3H_2O$ через 26 ч. появляются дополнительные сигналы несвязанной лимонной кислоты, трёхядерного трис-цитратного гидроксокомплекса $[Al_3(C_6H_4O_7)_3(OH)(H_2O)]^{4-}$ и сигналы, указывающие на присутствие промежуточных форм. В последнем спектре (через 66 ч), в состоянии близком к равновесию, присутствует только свободная лимонная кислота, трёхядерная форма $[Al_3(C_6H_4O_7)_3(OH)(H_2O)]^{4-}$ и незначительно бис-комплекс $[Al(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)]^{4-}$.

Методика синтеза

$(NH_4)_4[Al(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 3H_2O$. Нитрат алюминия(III) нонагидрат $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ $M = 375.13$ г/моль (0.20 г, 0.53 ммоль) и моногидрат лимонной кислоты $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ $M = 210.14$ г/моль (0.22 г, 1.06 ммоль) растворяют в бидистиллированной воде (10 мл). Реакционный раствор выдерживают в течение 12 часов при температуре $50^\circ C$ и постоянном перемешивании. Затем

раствор упаривают досуха на роторном испарителе. Полученную клейкую массу снова растворяют в минимальном количестве воды и доводят значение раствора до $\text{pH} = 4.5$ водным раствором аммиака NH_4OH . Для выделения кристаллов из раствора в смесь добавляют 96% этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при температуре 4°C . Образовавшиеся кристаллы комплекса $(\text{NH}_4)_4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ отфильтровывают на воронке Бюхнера. Выход конечного продукта составляет: 0.25 г (88.4%).

Элементный анализ

Согласно данной методике состав соединения отвечает следующей формуле: $(\text{NH}_4)_4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{O}_{17}\text{N}_4\text{Al}$, $M = 530.39$ г/моль). Вычислено: $\omega(\text{C}) = 27.18\%$, $\omega(\text{H}) = 5.89\%$, $\omega(\text{N}) = 10.56\%$. Найдено: $\omega(\text{C}) = 26.98\%$, $\omega(\text{H}) = 5.95\%$, $\omega(\text{N}) = 10.23\%$.

Методика синтеза

$\text{K}_4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Нитрат алюминия(III) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $M = 375.13$ г/моль (0.20 г, 0.53 ммоль) и безводную лимонную кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ $M = 192.12$ г/моль (0.20 г, 1.05 ммоль) растворяют в бидистиллированной воде (10 мл). Реакционную смесь выдерживают в течение 12 часов при температуре 50°C и постоянном перемешивании. На следующий день раствор упаривают досуха на роторном испарителе. Полученную клейкую массу растворяют в минимальном количестве воды. Раствором гидроксида калия KOH доводят pH реакционной смеси до значения $\text{pH} = 4.5-6$. Для выделения кристаллов из раствора добавляют 96% этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при температуре 4°C . Образовавшиеся кристаллы комплекса $\text{K}_4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ отфильтровывают на воронке Бюхнера. Выход конечного продукта составляет: 0.18 г (~30%).

Элементный анализ

Молекулярная формула соединения отвечает следующей простейшей формуле: $\text{K}_4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{K}_4\text{O}_{18}\text{Al}$, $M = 632.64$ г/моль). Вычислено: $\omega(\text{C}) = 22.78\%$, $\omega(\text{H}) = 2.71\%$, $\omega(\text{K}) = 24.72\%$. Найдено: $\omega(\text{C}) = 22.89\%$, $\omega(\text{H}) = 2.62\%$, $\omega(\text{K}) = 24.53\%$.

Химические свойства

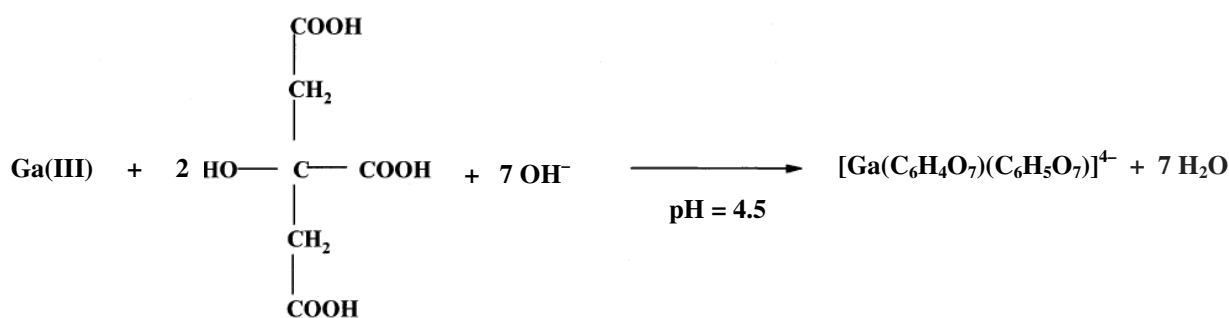
Комплексные соединения $(\text{NH}_4)_4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ хорошо растворимы в воде и практически нерастворимы в спиртах и других органических растворителях, таких как, ацетонитрил (CH_3CN), толуол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), ДМФА ($(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$) и др.

**Синтез $(\text{Cat})_4[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
 $(\text{Cat}^+ = \text{NH}_4^+, n = 3; \text{Cat}^+ = \text{K}^+, n = 4)$ [5, 6]**

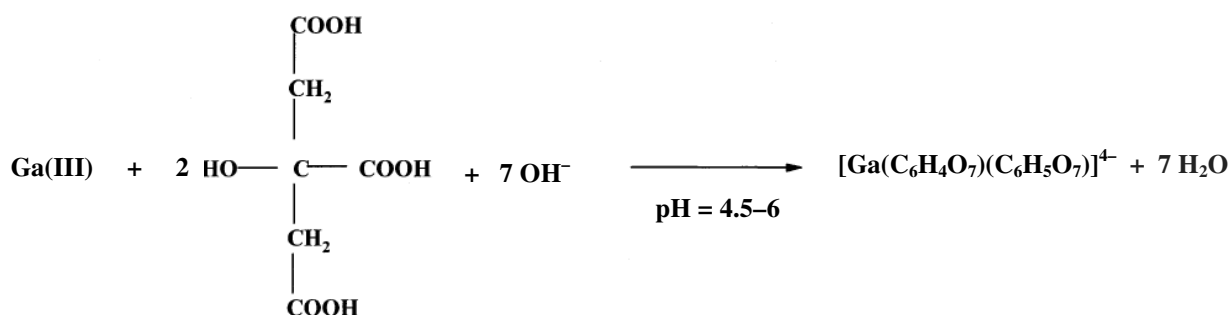
Монопротонированный бис-цитратный комплекс галлия(III) $(\text{Cat})_4[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cat}^+ = \text{NH}_4^+, n = 3; \text{Cat}^+ = \text{K}^+, n = 4$) синтезируют по методике, использованной при получении идентичного по составу комплекса алюминия(III) $(\text{Cat})_4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (стр. 21) [5].

Синтез проводят в водном растворе по реакции взаимодействия кристаллогидрата нитрата галлия(III) $\text{Ga}(\text{NO}_3) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ с безводной лимонной кислотой $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ при мольном отношении 1:2 в слабокислой области pH (при pH = 4.5–6.0). Значение pH среды регулируют добавлением водного раствора аммиака NH_4OH или гидроксида калия KOH . Соответственно, получают бис-цитратный комплекс галлия(III) в виде аммонийной соли $(\text{NH}_4)_4[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при pH = 4.5 (реакция 1) и в виде калиевой соли – $\text{K}_4[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при pH = 4.5–6.0 (реакция 2).

Стехиометрия реакций приведена ниже:



Реакция 1



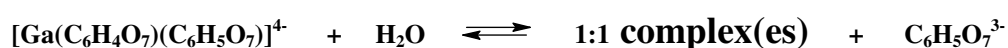
Реакция 2

Комплексы $(\text{NH}_4)_4[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ выделяют из реакционной смеси в виде

бесцветных кристаллов при добавлении 96% этилового спирта C_2H_5OH .

Спектры ЯМР 1H и ^{13}C для комплекса $(NH_4)_4[Ga(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 3H_2O$, после растворения в воде, не показывают временной зависимости, что указывает на значительно более быстрое установление равновесия в растворах галлия(III), чем в случае соответствующих комплексов алюминия(III) $(NH_4)_4[Al(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 3H_2O$ (стр. 18, 23).

Спектры ЯМР ^{13}C , во многих отношениях, напоминают спектры, зарегистрированные для соответствующего комплекса алюминия(III) $[Al(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)]^{4-}$: наблюдаемые сигналы приписаны свободной лимонной кислоте, комплексу состава 1:2 и олигомерному комплексу (или комплексам) состава 1:1 (реакция 3)



Реакция 3

Добавляя дополнительное количество соли лимонной кислоты к растворённому образцу $(NH_4)_4[Ga(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 3H_2O$, можно сместить равновесие влево.

Координационные геометрии анионного бис-цитратного комплекса галлия(III) $[Ga(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)]^{4-}$ и алюминия(III) $[Al(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)]^{4-}$ идентичны (см. рис. 5, стр. 23)

Методика синтеза

$(NH_4)_4[Ga(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 3H_2O$. Нитрат галлия(III) октагидрат $Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$ $M = 399.86$ г/моль (0.31 г, 0.78 ммоль) и безводную лимонную кислоту $C_6H_8O_7$ $M = 192.12$ г/моль (0.30 г, 1.56 ммоль) растворяют в бидистиллированной воде (10 мл). Полученный раствор выдерживают в течение 12 часов при температуре 50 °C и постоянном перемешивании. Раствор упаривают досуха на ротаторном испарителе. Полученную клейкую массу растворяют в минимальном количестве бидистиллированной воды и доводят значение раствора до pH = 4.5 водным раствором аммиака NH_4OH . Для выделения кристаллов из раствора в реакционную смесь добавляют 96% этиловый спирт C_2H_5OH при температуре 4 °C. Образовавшиеся кристаллы $(NH_4)_4[Ga(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 3H_2O$ отфильтровывают на воронке Бюхнера. Выход конечного продукта составляет 0.14 г (31.1%).

Элементный анализ

Согласно данной методике состав соединения отвечает следующей формуле $(NH_4)_4[Ga(C_6H_4O_7)(C_6H_5O_7)] \cdot 3H_2O$ ($C_{12}H_{31}O_{17}N_4Ga$, $M = 573.13$

г/моль). Вычислено: $\omega(\text{C}) = 25.15\%$, $\omega(\text{H}) = 5.45\%$, $\omega(\text{N}) = 9.78\%$. Найдено: $\omega(\text{C}) = 25.21\%$, $\omega(\text{H}) = 5.39\%$, $\omega(\text{N}) = 9.81\%$.

Методика синтеза

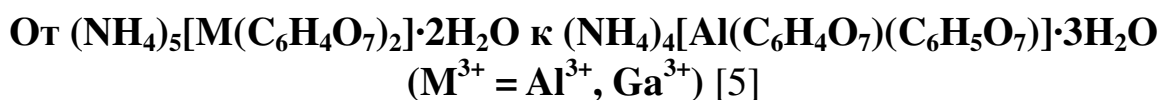
$\text{K}_4[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Нитрат галлия(III) октагидрат $\text{Ga}(\text{NO}_3) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ $M = 399.86$ г/моль (0.59 г, 1.48 ммоль) и безводную лимонную кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ $M = 192.12$ г/моль (0.57 г, 2.97 ммоль) растворяют в бидистиллированной воде (10 мл). Полученный раствор выдерживают в течение ночи при температуре 50°C и постоянном перемешивании. Через 12 часов реакционный раствор упаривают досуха на роторном испарителе. Полученную клейкую массу, снова растворяют в минимальном количестве воды. Доводят значение раствора до $\text{pH} = 4.5\text{--}6$ раствором гидроксида калия KOH . Для выделения кристаллов из раствора в смесь добавляют 96% этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при температуре 4°C . Полученные бесцветные кристаллы комплекса $\text{K}_4[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ отфильтровывают на воронке Бюхнера. Выход конечного продукта составляет 0.25 г (25.0%).

Элементный анализ

Согласно данной методике состав соединения отвечает следующей формуле: $\text{K}_4[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{K}_4\text{O}_{18}\text{Ga}$, $M = 675.38$ г/моль). Вычислено: $\omega(\text{C}) = 21.34\%$, $\omega(\text{H}) = 2.54\%$, $\omega(\text{K}) = 23.16\%$. Найдено: $\omega(\text{C}) = 21.48\%$, $\omega(\text{H}) = 2.47\%$, $\omega(\text{K}) = 23.22\%$.

Химические свойства

Комплексные соединения $(\text{NH}_4)_4[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_4[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ хорошо растворимы в воде и практически нерастворимы в спиртах и других органических растворителях, таких как, ацетонитрил (CH_3CN), толуол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), ДМФА ($(\text{CH}_3)_2\text{NC}(\text{O})\text{H}$) и др.



pH-зависимый синтез. Синтезированные и выделенные моноядерные бис-цитратные комплексы алюминия(III) и галлия(III) [5]: депротонированный $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) (стр. 15) и монопротонированный $(\text{NH}_4)_4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II) (стр. 21), а также депротонированный $(\text{NH}_4)_5[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III) (стр. 15) и монопротонированный $(\text{NH}_4)_4[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (IV) (стр. 25) могут быть использованы при изучении обратимых взаимопревращений комплексов при переменных

условиях pH. В основе взаимопревращений лежат процессы протонирования-депротонирования комплексов.

На рисунке 6 приведена схема pH-зависимого взаимопревращения комплексов $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) и $(\text{NH}_4)_4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II) в водном растворе в зависимости от величины pH.

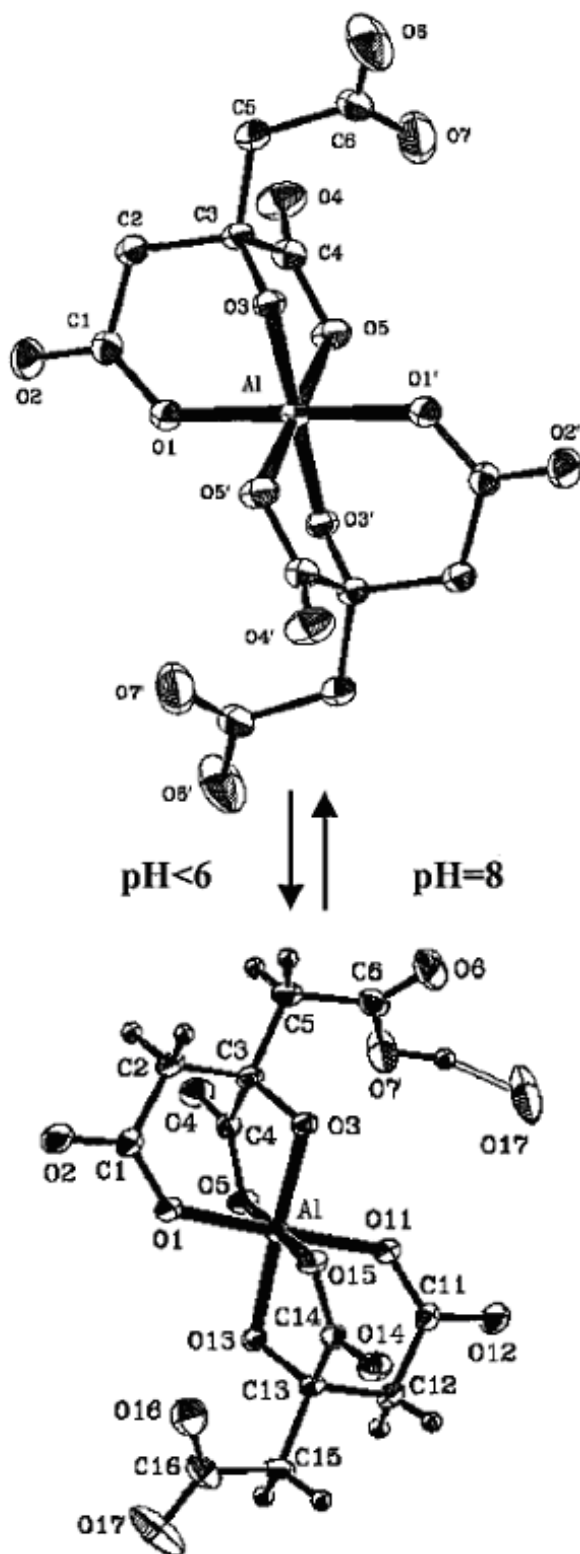


Рис. 6. pH-зависимые превращения комплексов от $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) к $(\text{NH}_4)_4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II), и наоборот [5]

От $(\text{NH}_4)_5[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ к $(\text{NH}_4)_4[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$). Депротонированные бис-комплексы $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) и $(\text{NH}_4)_5[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III) переводят в водный раствор, величину pH раствора постепенно доводят от pH = 8 до pH = 4.5 раствором азотной кислоты HNO_3 . Осаждение при добавлении этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, приводит к выделению монопротонированных бис-комплексов $(\text{NH}_4)_4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II) и $(\text{NH}_4)_4[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (IV), соответственно.

От $(\text{NH}_4)_4[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ к $(\text{NH}_4)_5[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$). С другой стороны, монопротонированные бис-комплексы $(\text{NH}_4)_4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (II) и $(\text{NH}_4)_4[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (IV) растворяют в воде, а величину pH полученного раствора постепенно увеличивают от pH = 4.5 до pH = 8 водным раствором аммиака NH_4OH . Добавлением этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ выделяют полностью депротонированные бис-комплексы $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) и $(\text{NH}_4)_5[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III).

Таким образом, регулирование в обоих направлениях величины pH растворов, содержащих выделенные комплексы, приводит к взаимному преобразованию между комплексами (I) и (II), и (III) и (IV), соответственно.

Методика синтеза

От $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ к $(\text{NH}_4)_4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Навеску депротонированного бис-цитратного комплекса алюминия(III) $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $M = 529.41$ г/моль (0.13 г, 0.24 ммоль) растворяют в 5 мл бидистиллированной воды (как можно в меньшем объёме) при pH = 8. Затем pH реакционной смеси доводят до значения pH = 4.5, добавляя по каплям разбавленную азотную кислоту HNO_3 (1:1) в течение 2 часов. Полученный раствор перемешивают несколько часов при комнатной температуре. Далее в раствор добавляют этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и реакционную смесь помещают в холодильник при температуре 4 °С. Через 48 часов выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора фильтрованием и сушат в вакууме. Методом ИК-спектроскопии было подтверждено [5], что состав выделенных кристаллов отвечает формуле $(\text{NH}_4)_4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $M = 632.64$ г/моль. Выход продукта реакции составляет: 61.2% (0.09 г, 0.15 ммоль).

Методика синтеза

От $(\text{NH}_4)_4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ к $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Навеску монопротонированного бис-цитратного комплекса алюминия(III)

$(\text{NH}_4)_4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $M = 632.64$ г/моль (0.15 г, 0.24 ммоль) растворяют в 5 мл бидистиллированной воды (как можно в меньшем объёме) при $\text{pH} = 4.5$. Далее при медленном добавлении водного раствора аммиака NH_4OH в реакционную смесь, доводят до $\text{pH} = 8$. Полученный раствор перемешивают несколько часов при комнатной температуре. Далее в раствор добавляют этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и реакционную смесь помещают в холодильник при температуре 4°C . Через 48 часов выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора фильтрованием и сушат в вакууме. Методом ИК-спектроскопии было установлено, что формула выделенных кристаллов отвечает составу $(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $M = 529.41$ г/моль. Выход продукта реакции составляет: 40.0% (0.05 г, 0.10 ммоль).

Методика синтеза

От $(\text{NH}_4)_5[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ к $(\text{NH}_4)_4[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Навеску депротонированного бис-цитратного комплекса галлия(III) $(\text{NH}_4)_5[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $M = 572.14$ г/моль (0.08 г, 0.14 ммоль) растворяют в 5 мл бидистиллированной воды (как можно в меньшем объёме) при $\text{pH} = 8$. Затем pH реакционной смеси доводят до значения $\text{pH} = 4.5$, добавляя по каплям разбавленную азотную кислоту HNO_3 (1:1) в течение 2 ч. Полученный раствор перемешивают несколько часов при комнатной температуре. Далее в раствор добавляют этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и реакционную смесь помещают в холодильник при температуре 4°C . Через 10 дней выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора фильтрованием и сушат в вакууме. Методом ИК-спектроскопии было доказано, что состав выделенных кристаллов отвечает формуле $(\text{NH}_4)_4[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $M = 675.38$ г/моль. Выход продукта реакции составляет: 35.7 % (0.03 г, 0.05 ммоль).

Методика синтеза

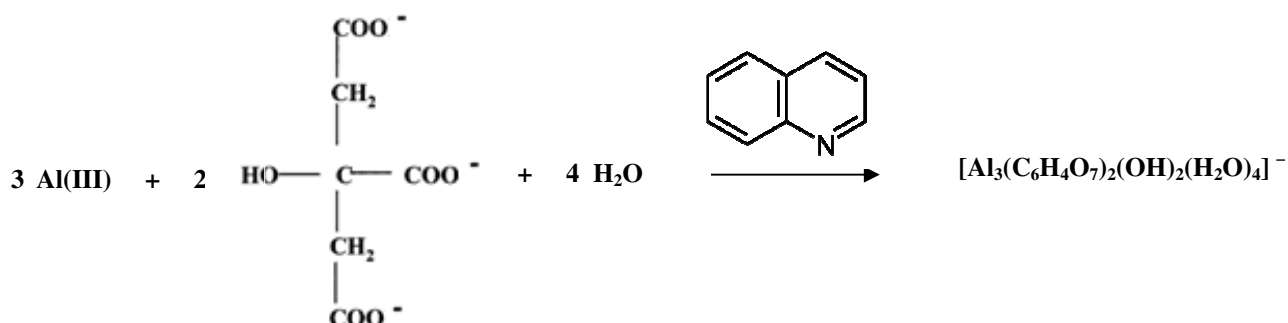
От $(\text{NH}_4)_4[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ к $(\text{NH}_4)_5[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Навеску монопротонированного бис-цитратного комплекса алюминия(III) $(\text{NH}_4)_4[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $M = 675.38$ г/моль (0.09 г, 0.14 ммоль) растворяют в 5 мл бидистиллированной воды (как можно в меньшем объёме) при $\text{pH} = 4.5$. Далее при медленном добавлении водного раствора аммиака NH_4OH в реакционную смесь, доводят до $\text{pH} = 8$. Полученный раствор перемешивают несколько часов при комнатной температуре. Далее в раствор добавляют этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и реакционную смесь помещают в холодильник при температуре 4°C . Через 48 часов выпавшие кристаллы отделяют от маточного раствора фильтрованием и сушат в вакууме. Методом ИК-спектроскопии было установлено, что формула выделенных кристаллов

$(\text{NH}_4)_5[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $M = 572.14$ г/моль. Выход продукта реакции составляет: 25.0% (0.02 г, 0.04 ммоль).

Синтез $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_2(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [6]

Для получения трёхядерного бис-цитратного гидроксокомплекса алюминия(III) $[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ проводят реакцию взаимодействия между нитратом алюминия(III) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и натриевой солью лимонной кислоты $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в мольном отношении 10:1 в водном растворе.

Реакция образования анионного трёхядерного бис-цитратного комплекса алюминия(III) $[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ с учётом стехиометрии приведена ниже:



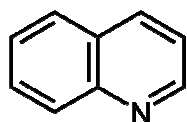
Реакция протекает в присутствии хинолина⁵ $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$.

В твёрдом виде продукт реакции осаждается из реакционного раствора путём медленной кристаллизации в виде сложной комплексной соли, молекулярная формула которой по данным элементного анализа отвечает составу – $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_2(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Строение анионного трёхядерного бис-цитратного комплекса алюминия(III) $[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ охарактеризовано по результатам рентгеноструктурного анализа (рисунок 7).

Тример $[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ кристаллизуется из раствора при очень низких рН. Для того, чтобы нейтрализовать заряд структура содержит один $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ катион и один нитрат-анион на два комплексных аниона.

⁵ **Хинолин** — органическое соединение гетероциклического ряда



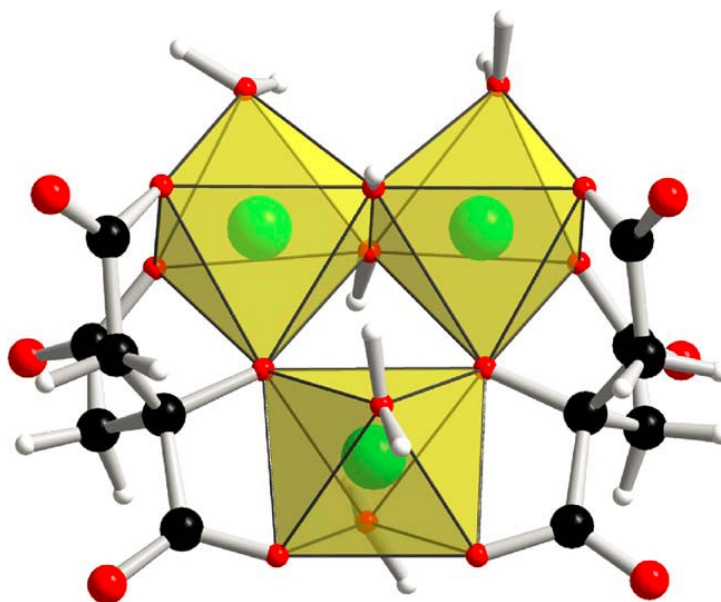


Рис. 7. Структура анионного комплекса алюминия(III) $[Al_3(C_6H_4O_7)_2(OH)_2(H_2O)_4]^-$ (PСА) [6]

Методика синтеза

Навески нонагидрата нитрата алюминия(III) $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ $M = 375.13$ г/моль (7.5 г, 0.02 моль) и дигидрата тринатриевой соли лимонной кислоты $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ $M = 294.1$ г/моль (0.6 г, 0.002 моль) растворяют в бистиллированной воде (30 мл) при комнатной температуре (20 °С). Далее в реакционную смесь по каплям добавляют хинолин C_9H_7N (0.25 мл, 0.002 моль) при постоянном перемешивании. Раствор приобретает светло-коричневый оттенок. Реакционную смесь оставляют стоять при комнатной температуре. Через 72 часа можно наблюдать образовавшиеся белые кристаллы.

Элементный анализ

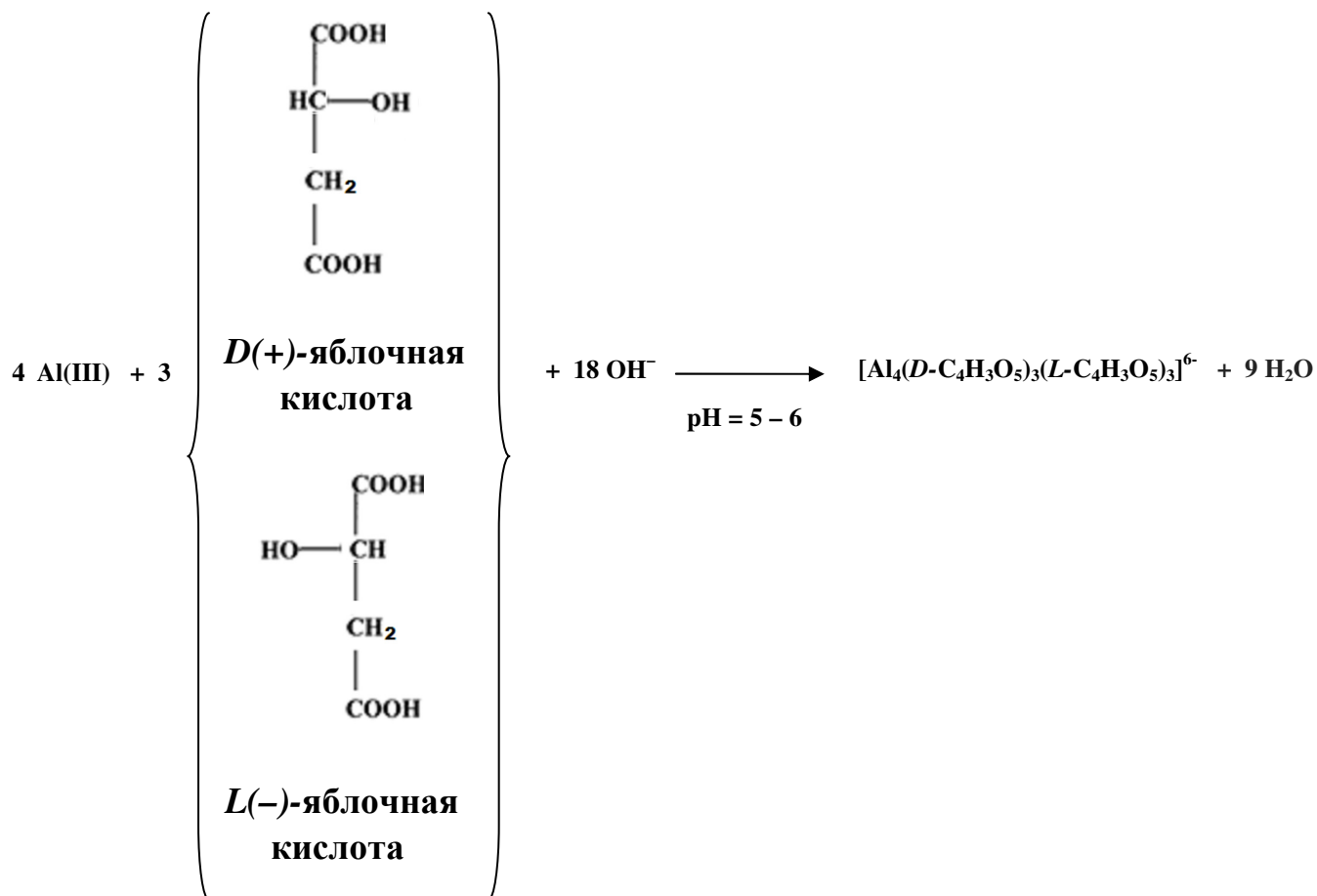
Предположительно состав синтезированного соединения отвечает следующей формуле: $[Al(H_2O)_6][Al_3(C_6H_4O_7)_2(OH)_2(H_2O)_4]_2(NO_3) \cdot 6H_2O$ ($C_{24}H_{60}O_{55}NaAl_7$, $M = 1431.59$ г/моль). Вычислено: $\omega(C) = 20.14\%$, $\omega(H) = 4.22\%$, $\omega(N) = 0.98\%$. Найдено: $\omega(C) = 19.38\%$, $\omega(H) = 4.77\%$, $\omega(N) = 0.89\%$.

Синтез $(NH_4)_6[Al_4(D-C_4H_3O_5)_3(L-C_4H_3O_5)_3] \cdot 6H_2O$ [7]

Синтез тетраядерного смешаннолигандного *DL*-малатного комплекса алюминия(III) $(NH_4)_6[Al_4(D-C_4H_3O_5)_3(L-C_4H_3O_5)_3] \cdot 6H_2O$ может быть проведён из раствора, содержащего в мольном отношении 1:2 нитрат алюминия(III)

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и рацемическую яблочную кислоту $DL\text{-C}_4\text{H}_6\text{O}_5$, при pH 5–6. Величину pH реакционной смеси регулируют водным раствором аммиака NH_4OH .

Реакция получения комплекса $[\text{Al}_4(D\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_3(L\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_3]^{6-}$ с учётом стехиометрических коэффициентов приведена ниже:



Продукт реакции осаждается из реакционной смеси в течение некоторого времени после добавления 96% этилового спирта $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в виде аммиачной соли $(\text{NH}_4)_6[\text{Al}_4(D\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_3(L\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В твёрдом виде соединение представляет собой бесцветное кристаллическое вещество. Молекулярная формула соединения подтверждена результатами элементного анализа.

Структура анионного тетраядерного DL -малатного комплекса алюминия(III) $[\text{Al}_4(D\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_3(L\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_3]^{6-}$ по данным РСА приведена на рисунке 8.

Тетраядерный DL -малатный комплекс алюминия(III) $[\text{Al}_4(D\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_3(L\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_3]^{6-}$ содержит в своём составе рацемическую смесь лигандов – три D - и три L - малато- аниона, также как и в исходном лиганде рацемате. D - и L - формы малато- лиганды расположены диаметрально противоположно друг к другу относительно центра инверсии.

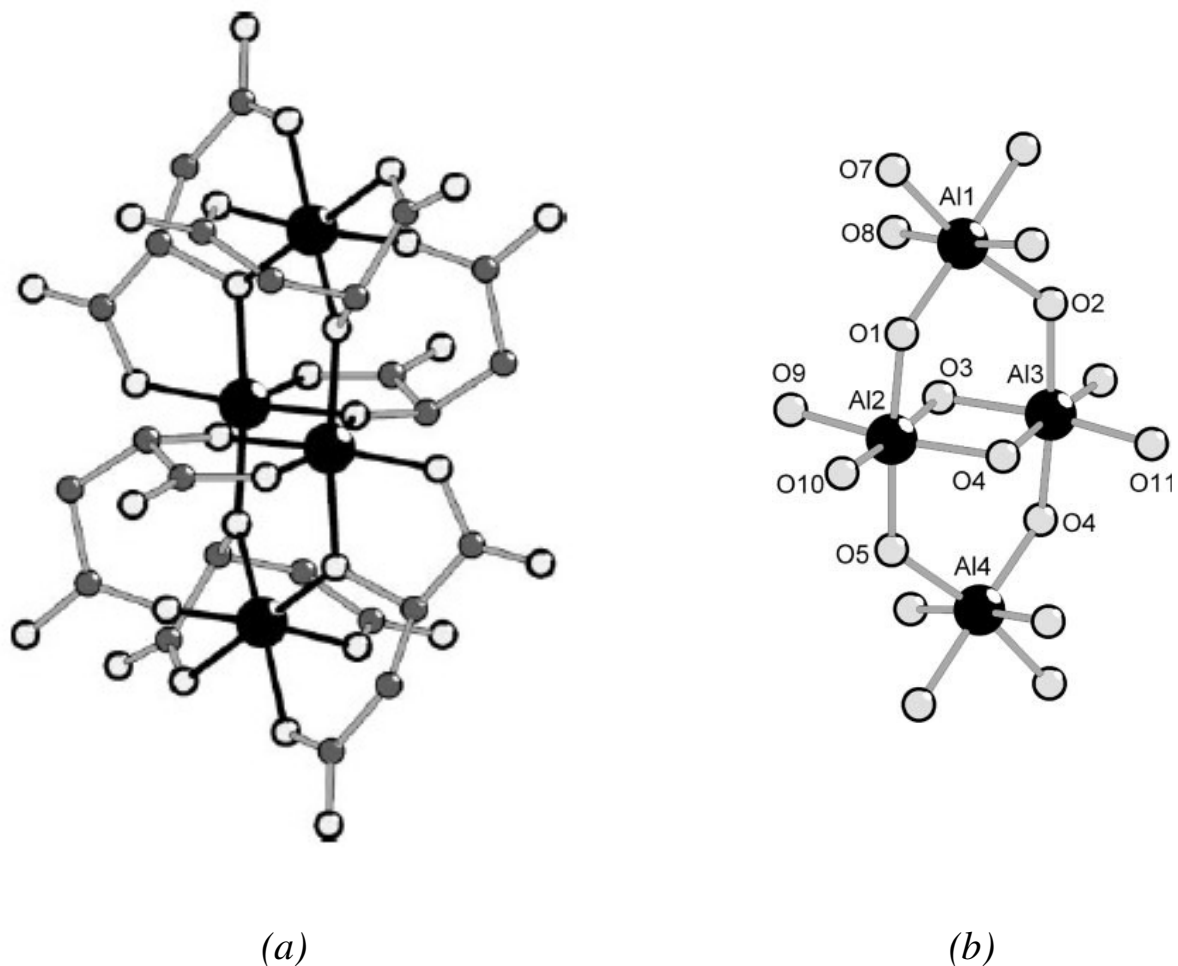


Рис. 8. (a) Строение анионного комплекса $[Al_4(D-C_4H_3O_5)_3(L-C_4H_3O_5)_3]^{6-}$ (PCA) [7] (● – атом Al, ● – атом C, ○ – атом O, атом H не показан); (b) Al_4O_6 – основной структурный элемент в анионных малатных комплексах алюминия(III) $[Al_4(D-C_4H_3O_5)_3(L-C_4H_3O_5)_3]^{6-}$ и $[Al_4(L-C_4H_3O_5)_4(OH)_2(H_2O)_4]^{2-}$ (стр.35, 37, [7])

Эксперименты по кристаллизации энантиомерного комплекса аналогичного состава $[Al_4(L-C_4H_3O_5)_6]^{6-}$ до сих пор не увенчались успехом. Формирование энантиомерного комплекса с той же структурой является невозможным, но не исключена иная координационная геометрия комплекса с тем же составом [7].

Методика синтеза

Нитрат алюминия(III) нонагидрат $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ $M = 375.13$ г/моль (15 г, 0.04 моль) смешивают с *DL*-яблочной кислотой $DL-C_4H_6O_5$ $M = 134.00$ г/моль

⁶ Ядро Al_4O_6 (рис. 8(b)) является основным структурным фрагментом в анионных тетраэдерных малатных комплексах алюминия(III) $[Al_4(D-C_4H_3O_5)_3(L-C_4H_3O_5)_3]^{6-}$ и $[Al_4(L-C_4H_3O_5)_4(OH)_2(H_2O)_4]^{2-}$ (стр.35, 37, [7]).

(10.8 г, 0.08 моль) и растворяют в бистиллированной воде (30 мл) при нагревании при температуре 70 °С. Затем в реакционную смесь добавляют по каплям водный раствор аммиака NH₄OH до тех пор пока значение рН раствора не будет равным рН = 6. Полученный раствор далее перемешивают в течение 72 часов при температуре 70 °С, а затем частично удаляют воду на роторном испарителе. Добавляют 96% этиловый спирт C₂H₅OH до точки, где растворы по-прежнему ещё прозрачные и никаких помутнений не наблюдается. Затем реакционную смесь оставляют стоять и через 72 часа наблюдают образование бесцветных кристаллов.

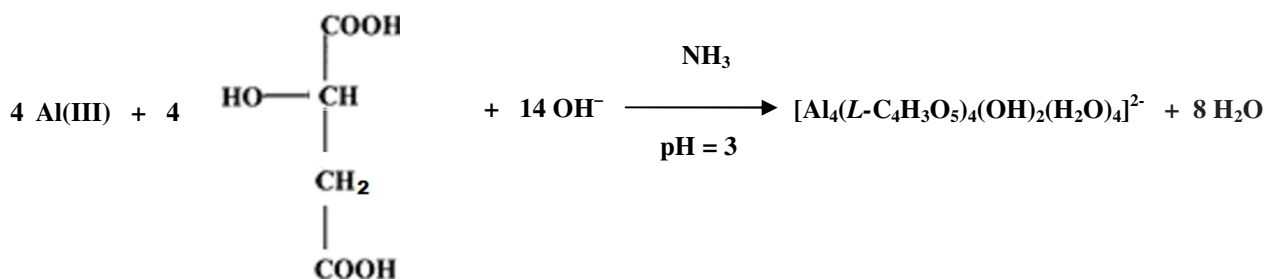
Элементный анализ

Состав синтезированного соединения отвечает следующей формуле: (NH₄)₄[Ga(C₆H₄O₇)(C₆H₅O₇)]·3H₂O (C₂₄H₅₄O₃₆N₆Al₄, M = 1110.65 г/моль). Вычислено: ω(C) = 25.95%, ω(H) = 4.90%, ω(N) = 7.57%. Найдено: ω(C) = 25.61%, ω(H) = 4.91%, ω(N) = 7.54%.

Синтез [Al(H₂O)₆][Al₄(L-C₄H₃O₅)₄(OH)₂(H₂O)₄](NO₃)·13H₂O [7]

Метод А. Тетраядерный гидроксомалатный комплекс алюминия(III) [Al₄(L-C₄H₃O₅)₄(OH)₂(H₂O)₄]²⁻ получают в водном растворе по реакции между нитратом алюминия(III) Al(NO₃)₃·9H₂O и L(-)-яблочной кислотой L-C₄H₆O₅, взятых в мольном отношении 1:1. Реакцию проводят при рН = 3. Величину рН регулируют добавлением водного раствора аммиака NH₄OH.

Стехиометрия реакции образования гидроксомалатного комплекса алюминия(III) [Al₄(L-C₄H₃O₅)₄(OH)₂(H₂O)₄]²⁻ приведена на схеме, предложенной ниже:



**L(-)-яблочная
кислота**

Кристаллический тетраядерный гидроксомалатный комплекс алюминия(III) выделяют из реакционной смеси в процессе медленной

кристаллизации из насыщенного и охлаждённого раствора. В результате образуются бесцветные игольчатые кристаллы. Согласно, данным элементного анализа молекулярная формула комплекса отвечает следующему составу: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}_4(\text{L}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)\cdot 13\text{H}_2\text{O}$.

На рисунке 9 изображена структура синтезированного анионного комплекса $[\text{Al}_4(\text{L}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ по данным рентгеноструктурного анализа (РСА).

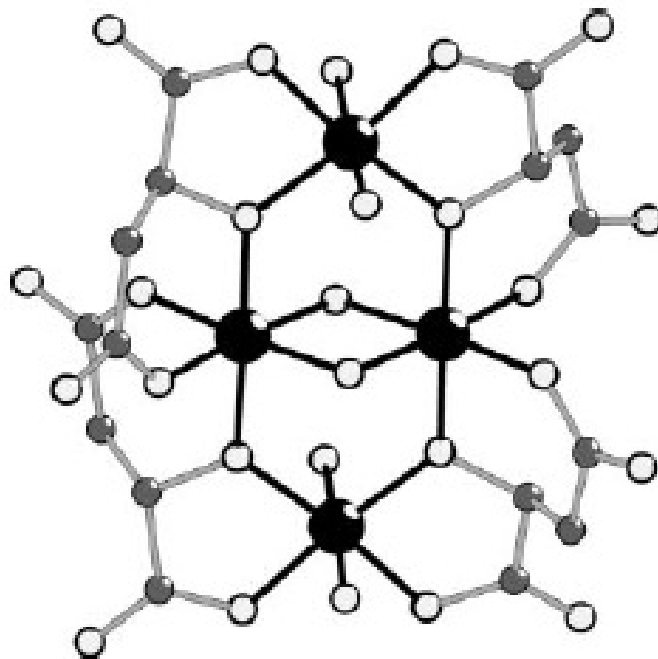


Рис. 9. Структура анионного комплекса $[\text{Al}_4(\text{L}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ (РСА) [7]
(● – атом Al, ● – атом C, ○ – атом O, атом H не показан)

Ядро Al_4O_6 (рис. 8(b), стр. 34) является основным структурным элементом в двух синтезированных тетраядерных малатных комплексах алюминия(III) – $[\text{Al}_4(\text{D}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_3(\text{L}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_3]^{6-}$ (стр.33, [7]) и $[\text{Al}_4(\text{L}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ (стр. 35, метод А и стр.37, метод В).

Попытки выделить аналогичный энантиомерному комплексу $[\text{Al}_4(\text{L}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ кристаллический продукт с рацемическим лигандом той же стехиометрии $[\text{Al}_4(\text{DL}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ не увенчались успехом. Проведенные эксперименты кристаллизации в результате приводят к образованию белого полимерного материала, нерастворимого в кислотах и водном аммиаке. Высокие температуры и перемешивание также способствуют образованию полимеров.

Методика синтеза

Метод А. Смесь нонагидрата нитрата алюминия(III) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $M = 375.13$ г/моль (3.0 г, 0.008 моль) и *L*-яблочной кислоты $L\text{-C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ $M = 134.0$ г/моль (1.1 г, 0.008 моль) растворяют в бистиллированной воде (25 мл) при комнатной температуре (20 °С). Добавляют по каплям водный раствор аммиака NH_4OH пока рН раствора не станет равной рН = 3. Реакционную смесь выдерживают при комнатной температуре, через 72 часа в растворе образуются игольчатые кристаллы. Полученные кристаллы перекристаллизовывают. Вновь растворяют кристаллы в как можно в меньшем объёме бистиллированной воды для получения раствора близкого к насыщенному при температуре 50 °С. Далее насыщенный раствор помещают в холодильник и выдерживают при температуре 4 °С. Через 24 часа из раствора выделяются бесцветные кристаллы.

Элементный анализ

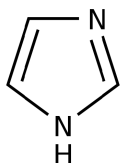
Предположительно состав синтезированного соединения соответствует следующей формуле: $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}_4(\text{L-C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3) \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{16}\text{H}_{60}\text{O}_{48}\text{NAl}_5$, $M = 1169.55$ г/моль). Вычислено: $\omega(\text{C}) = 16.42\%$, $\omega(\text{H}) = 5.17\%$, $\omega(\text{N}) = 1.20\%$. Найдено: $\omega(\text{C}) = 18.88\%$, $\omega(\text{H}) = 4.94\%$, $\omega(\text{N}) = 0.95\%$.

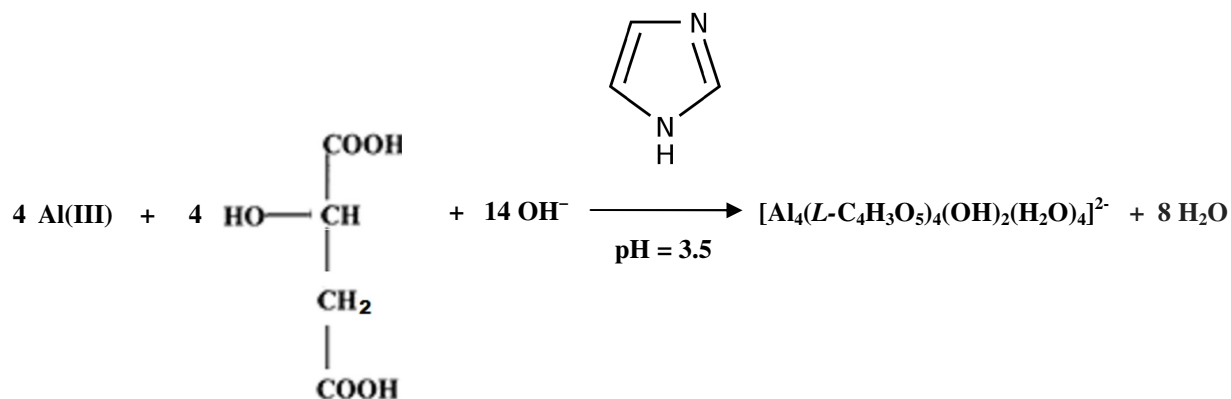
Синтез $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Al}_4(\text{L-C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [7]

Метод В. Тетраядерный гидроксомалатный комплекс алюминия(III) $[\text{Al}_4(\text{L-C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ получают также в водном растворе по реакции между нитратом алюминия(III) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и *L*(-)-яблочной кислотой $L\text{-C}_4\text{H}_6\text{O}_5$, взятых в мольном отношении 1:1 при рН = 3.5. Величину рН реакционной смеси регулируют добавлением имидазола $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4$ ⁷.

Реакции образования гидроксомалатного комплекса алюминия(III) $[\text{Al}_4(\text{L-C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ с учётом стехиометрических коэффициентов предложена ниже:

⁷ **Имидазол** – органическое соединение класса гетероциклов, пятичленный цикл с двумя атомами азота и тремя атомами углерода в цикле:





***L*(-)-яблочная
кислота**

Продукт реакции выделяют медленной кристаллизацией из насыщенного раствора при комнатной температуре. Элементный анализ образовавшихся бесцветных игольчатых кристаллов соответствует молекулярной формуле: $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Al}_4(\text{L}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

На рисунке 9 (стр. 36) изображена структура синтезированного анионного комплекса $[\text{Al}_4(\text{L}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2-}$ по данным рентгеноструктурного анализа (РСА).

Методика синтеза

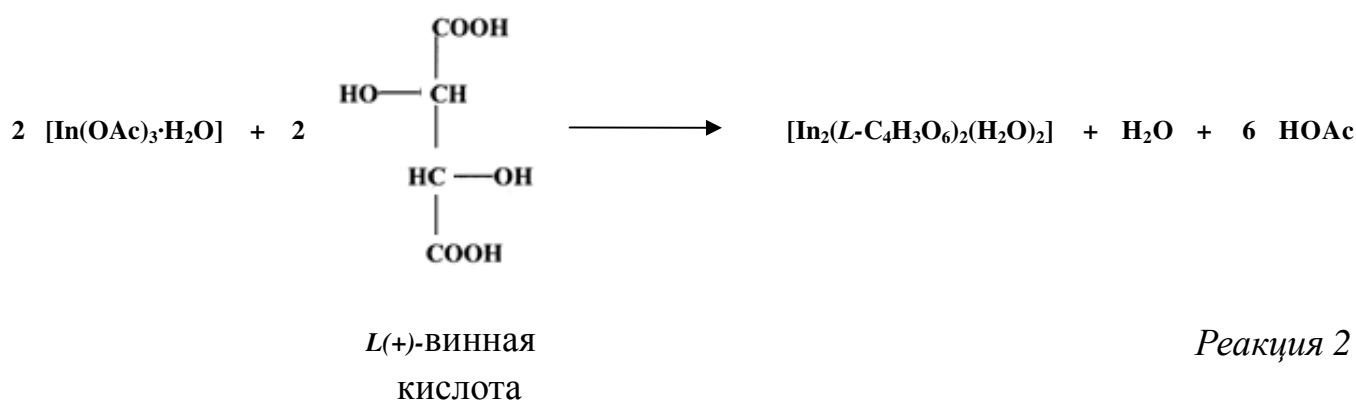
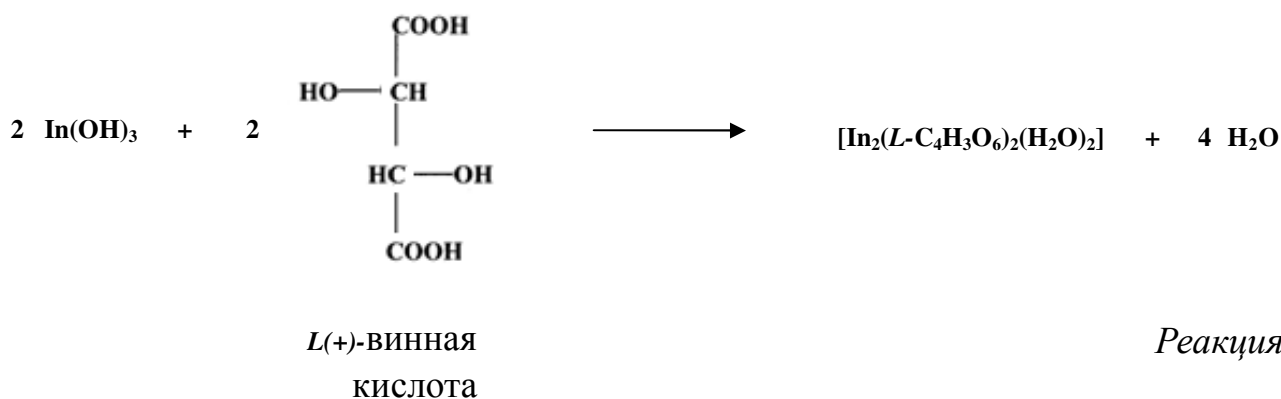
Метод В. Смесь нонагидрата нитрата алюминия(III) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $M = 375.13$ г/моль (6.0 г, 0.016 моль) и *L*-яблочной кислоты $\text{L}-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ $M = 134.00$ г/моль (2.2 г, 0.016 моль) растворяют в бистиллированной воде (25 мл) при комнатной температуре (20 °С). Водный раствор имидазола $\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4$ (10 г имидазола растворяют в 10 мл бидистиллированной воды) добавляют по каплям в реакционную смесь, пока рН раствора не достигнет значения рН = 3.5. Кристаллический продукт образуется через 24 часа при выдерживании реакционного раствора при комнатной температуре.

Элементный анализ

Состав синтезированного соединения отвечает следующей формуле: $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Al}_4(\text{L}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{O}_{33}\text{N}_4\text{Al}_4$, $M = 1002.55$ г/моль). Вычислено: $\omega(\text{C}) = 26.36\%$, $\omega(\text{H}) = 5.59\%$, $\omega(\text{N}) = 4.63\%$. Найдено: $\omega(\text{C}) = 25.36\%$, $\omega(\text{H}) = 5.65\%$, $\omega(\text{N}) = 4.32\%$.

Синтез $[\text{In}_2(\text{L}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ [8]

По реакции взаимодействия гидроксида индия(III) $\text{In}(\text{OH})_3$ (реакция 1) или гидратированного ацетата индия(III) $[\text{In}(\text{OAc})_3\cdot\text{H}_2\text{O}]$ (реакция 2) с $L(+)$ -винной кислотой $L\text{-C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ в водном растворе методом *гидротермального синтеза*⁸ выделена кристаллическая фаза [8].



Элементный анализ полученных бесцветных кристаллов подтверждает образование цитратного комплекса индия(III) с молекулярной формулой – $[\text{In}_2(\text{L}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Структура нейтрального биядерного *бис*-цитратного комплекса индия(III) $[\text{In}_2(\text{L}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ по данным РСА приведена на рисунке 10.

Баланс зарядов в биядерном комплексе $[\text{In}_2(\text{L}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ достигается за счет частичного депротонирования спиртовых групп тартрата и образования трехзарядного тартрато-аниона $L\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}_6^{3-}$. Асимметричная комплексная единица содержит в себе два независимых иона индия(III): один 6-ти и другой 7-ми координированный и два $L\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}_6^{3-}$ лиганда. Депротонированные спиртовые кислороды участвуют в образовании мостиков

⁸ Гидротермальный синтез (англ. *hydrothermal synthesis*) см. [9], стр. 14.

между смежными рядом индиевыми центрами – с образованием кольцевой димерной единицы In_2O_2 .

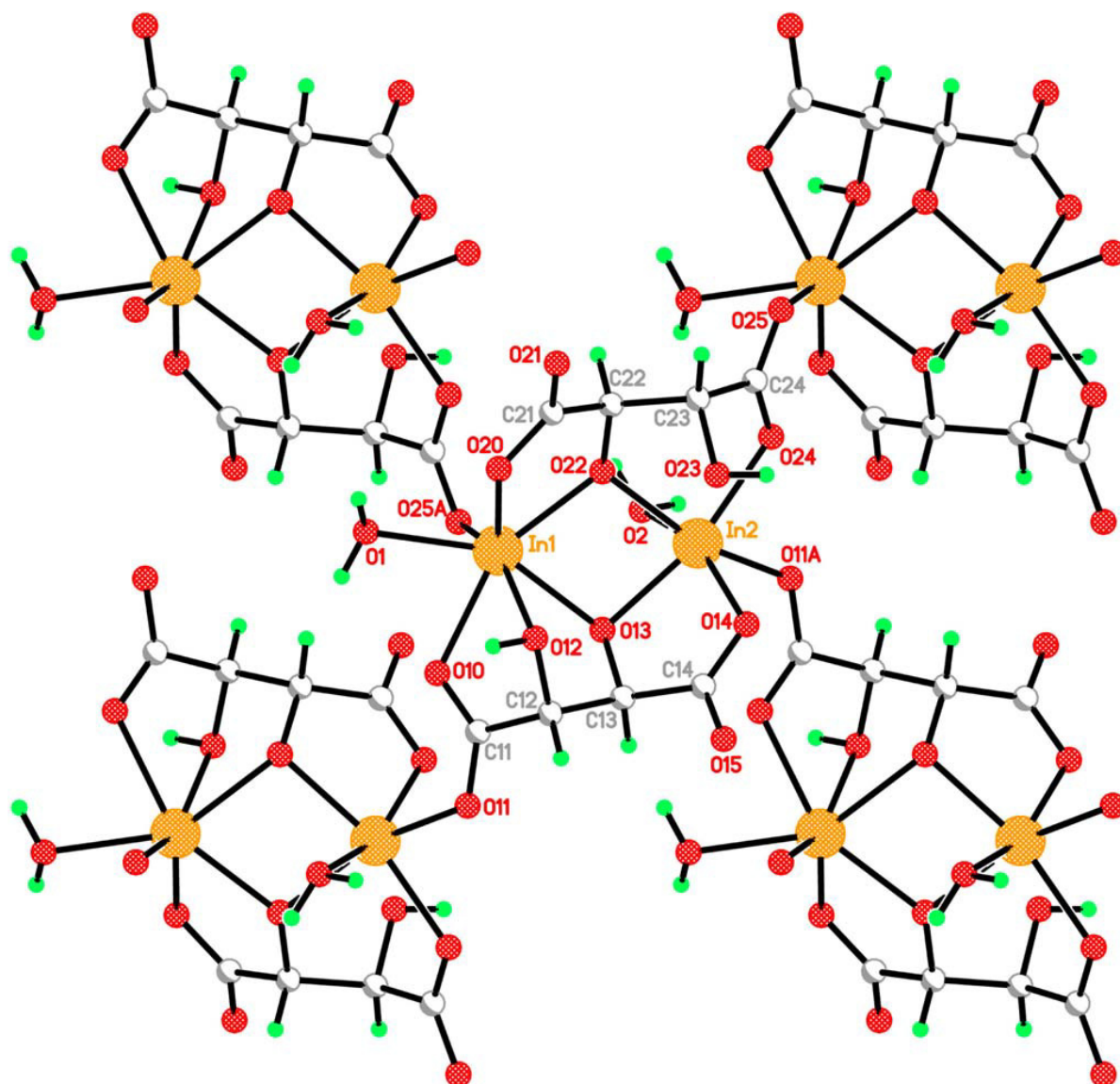


Рис. 10. Структура нейтрального *L*-тартратного комплекса индия (III)
 $[\text{In}_2(\text{L}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [8]

Методика синтеза

Навески гидроксида индия(III) $\text{In}(\text{OH})_3$ $M = 165.84$ г/моль (0.165 г, 1 ммоль) (или гидратированного ацетата индия(III) $[\text{In}(\text{OAc})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ $M = 312.99$ г/моль (0.313 г, 1 ммоль)) и *L*(+)-винной кислотой $\text{L}-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ $M = 150.09$ г/моль (0.225 г, 1.5 ммоль) растворяют в бидистиллированной воде (5 мл). Затем смесь переносят в сосуд с тефлоновым покрытием (12 мл), плотно закрывают

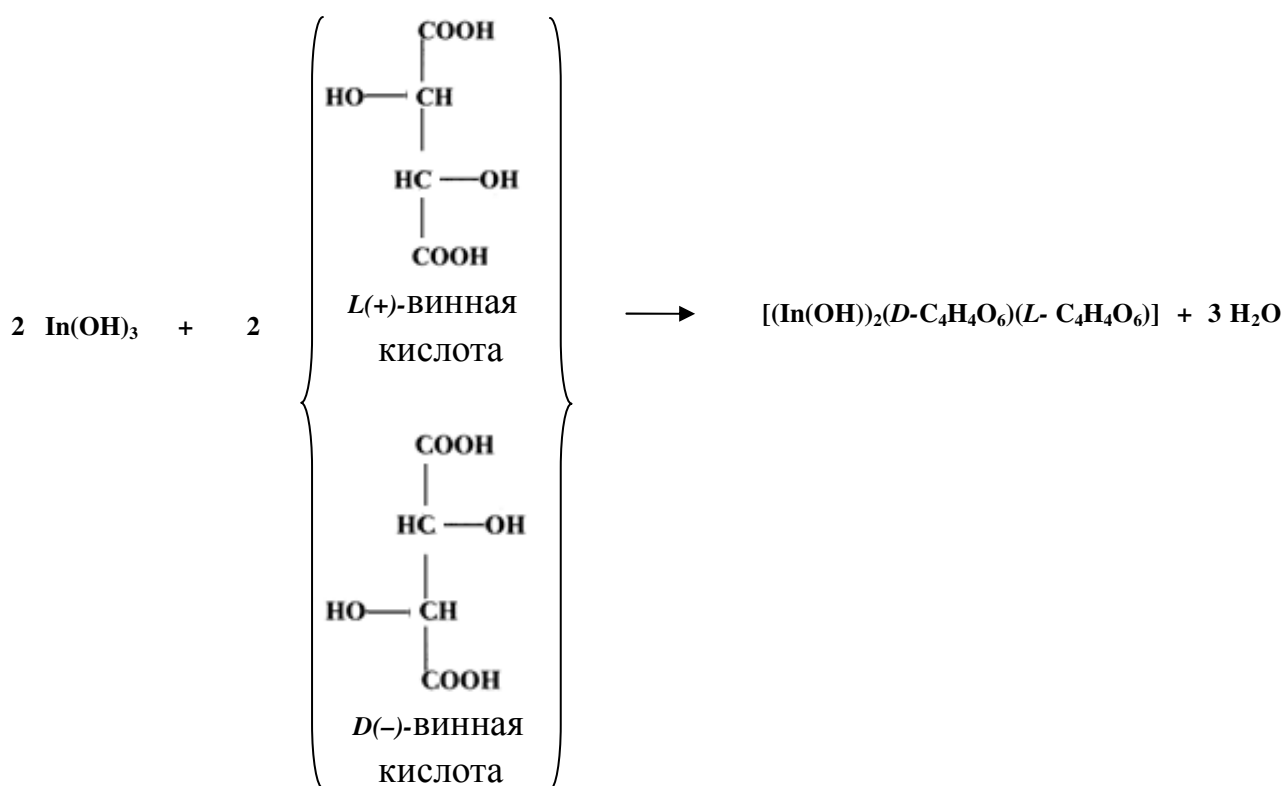
и выдерживают при температуре 110 °С в течение 72 часов. Далее реакционный сосуд оставляют медленно охлаждаться до комнатной температуры. Выделяется большое количество бесцветных блочных кристаллов в виде чистой фазы. Затем кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают деионизированной водой и этиловым спиртом С₂Н₅ОН и сушат на воздухе. Выход продукта по реакции: 0.2 г (70%).

Элементный анализ

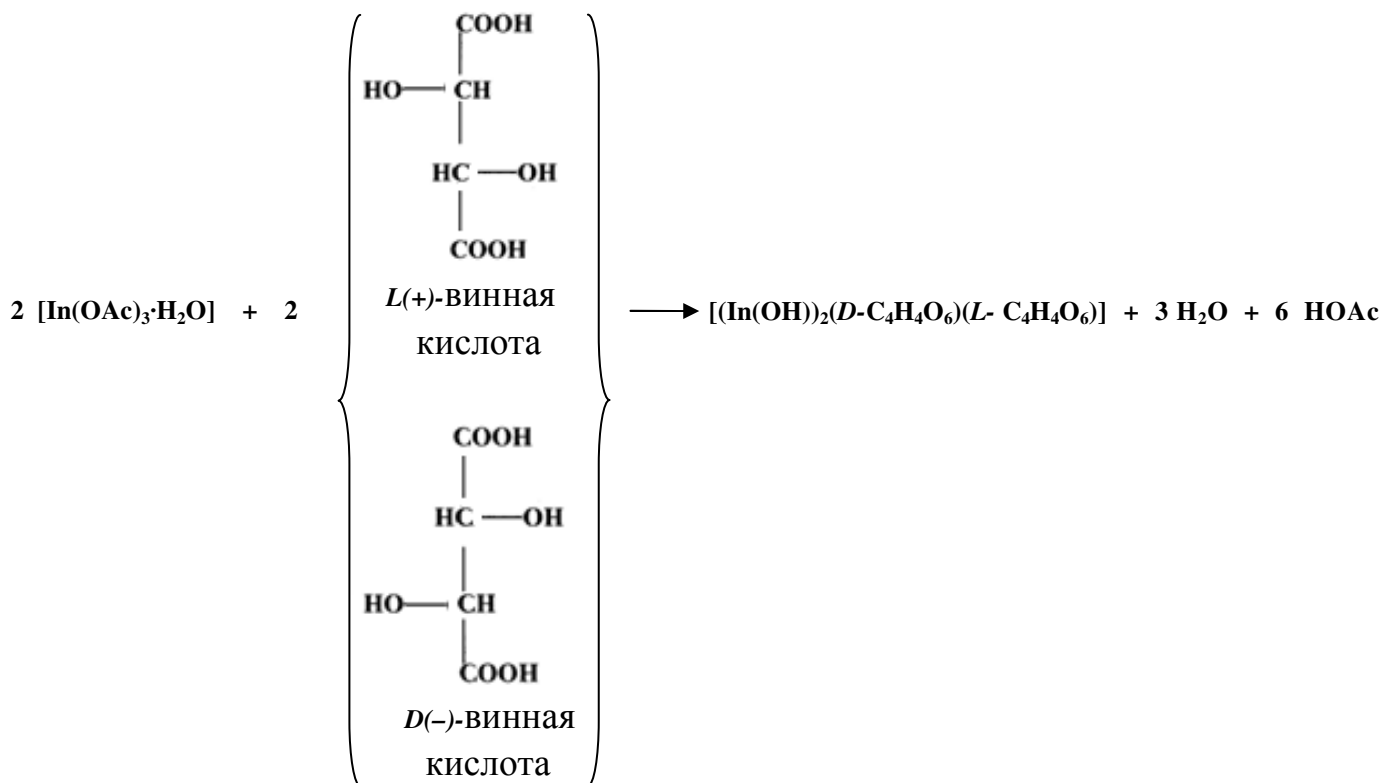
Согласно работе [8] состав соединения отвечает следующей формуле [In₂(L-C₄H₃O₆)₂(H₂O)₂].H₂O (C₈H₁₂In₂O₁₅, M = 577.82 г/моль). Вычислено: ω(C) = 16.63%, ω(H) = 2.09%. Найдено: ω(C) = 15.71%, ω(H) = 1.94%.

Синтез [(In(OH))₂(D-C₄H₄O₆)(L-C₄H₄O₆)]·4H₂O [8]

Гидротермальные реакции гидроксида индия(III) In(OH)₃ (реакция 1) или гидратированного ацетата индия(III) [In(OAc)₃·H₂O] (реакция 2) с рацемической DL-винной кислотой DL-C₄H₆O₆ приводят к образованию кристаллической фазы иного типа, нежели чем с L-винной кислотой (см. 39).



Реакция 1



Реакция 2

Молекулярная формула полученного кристаллического соединения по данным элементного анализа отвечает составу – $[(\text{In}(\text{OH}))_2(D\text{-C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(L\text{-C}_4\text{H}_4\text{O}_6)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Выделенные фазы продуктов $[\text{In}_2(L\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (стр. 39, [9]) $[(\text{In}(\text{OH}))_2(D\text{-C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(L\text{-C}_4\text{H}_4\text{O}_6)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ инвариантные, фазы чистые в довольно широком диапазоне рН 5–8 (при температурах реакции до 160 °С). Использование в синтезе хлорида или нитрата индия(III) с винными кислотами или гидроксида индия(III) с двуназдревой солью винной кислоты в качестве исходных реактивов приводит к неудачным результатам.

Методика синтеза

Навески гидроксида индия(III) $\text{In}(\text{OH})_3$ $M = 165.84$ г/моль (0.165 г, 1 ммоль) (или гидратированного ацетата индия(III) $[\text{In}(\text{OAc})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ $M = 312.99$ г/моль (0.313 г, 1 ммоль)) и $L(+)$ -винной кислотой $DL\text{-C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ $M = 150.09$ г/моль (0.225 г, 1.5 ммоль) растворяют в бидистиллированной воде (2.5 мл). Затем смесь переносят в сосуд с тефлоновым покрытием (12 мл), плотно закрывают и выдерживают при температуре 110 °С в течение 72 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: 0.24 г (75%).

Элементный анализ

Согласно работе [8] состав соединения отвечает следующей формуле $[(In(OH))_2(D-C_4H_4O_6)(L-C_4H_4O_6)] \cdot 4H_2O$ ($C_8H_{18}In_2O_{18}$, $M = 631.85$ г/моль). Вычислено: $\omega(C) = 15.21\%$, $\omega(H) = 2.87\%$. Найдено: $\omega(C) = 14.33\%$, $\omega(H) = 2.59\%$.

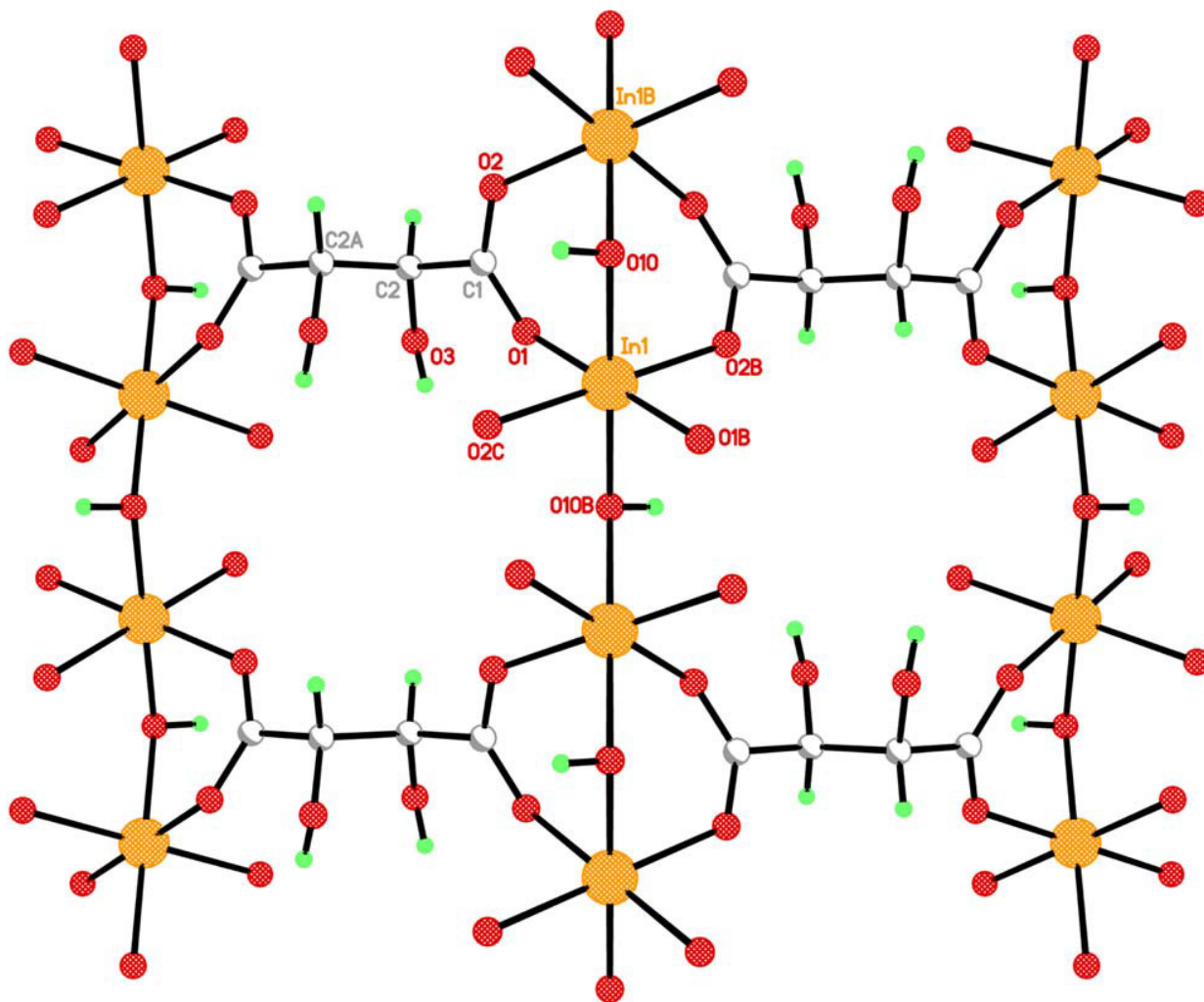


Рис. 11. Структура нейтрального смешанно-лигандного D/L-тартратного комплекса индия (III) $[In(OH)(D/L-C_4H_4O_6)] \cdot 2H_2O$ [8]

Содержание

1. Синтез $[\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$ [1].....4
(метод лиофилизации)
2. Синтез $[\text{Al}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ [1].....6
(метод лиофилизации)
3. Синтез $[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_7)(\text{OH})_2]$ [1].....8
4. Синтез $(\text{NH}_4)_4[\text{Al}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [3].....9
5. Синтез $(\text{NH}_4)_x[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$ [4].....12
6. Синтез $(\text{NH}_4)_5[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$) [5].....16
7. Синтез $(\text{Cat})_4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$21
($\text{Cat}^+ = \text{NH}_4^+, n = 3; \text{Cat}^+ = \text{K}^+, n = 4$) [5]
8. Синтез $(\text{Cat})_4[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$25
($\text{Cat}^+ = \text{NH}_4^+, n = 3; \text{Cat}^+ = \text{K}^+, n = 4$) [5]
9. От $(\text{NH}_4)_5[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ к $(\text{NH}_4)_4[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [5].....27
($\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$)
(pH-зависимый синтез)
10. Синтез $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_2(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [6].....31
11. Синтез $(\text{NH}_4)_6[\text{Al}_4(D\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_3(L\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [7].....32
12. Синтез $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}_4(L\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3) \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [7].....35
(метод А)
13. Синтез $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Al}_4(L\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}_5)_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [7].....37
(метод В)
14. Синтез $[\text{In}_2(L\text{-C}_4\text{H}_3\text{O}_6)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [8].....39
15. Синтез $[(\text{In}(\text{OH}))_2(D\text{-C}_4\text{H}_4\text{O}_6)(L\text{-C}_4\text{H}_4\text{O}_6)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [8].....41

Список литературы

1. Sheikh-Osman A.A., Bertani R., Tapparo A., Bombie G. G. and Corain B. Aluminium carboxylates in aqueous solutions. Part 3. Synthesis and solution state of $[\text{Al}_2(\text{cit})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$, $[\text{Al}_2(\text{tart})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ and $[\text{Al}(\text{gluc})(\text{OH})_2]$ (H_3cit = citric acid, H_2tart = tartaric acid, Hgluc = gluconic acid) // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1993. P. 3229–3233.
2. <http://ru.wikipedia.org>; <http://lyo.quarco.ru>
3. Dakanali M., Raptopoulou C.P., Terzis A., Lakatos A., Banyai I., Kiss T. and Salifoglou A. A novel dinuclear species in the aqueous distribution of aluminum in the presence of citrate // Inorg. Chem. 2003. Vol. 42. P. 252 – 254.
4. Feng T.L., Gurian P.L., Healy M.D. and Barron A.R. Aluminum citrate: isolation and structural characterization of a stable trinuclear complex // Inorg. Chem. 1990. Vol. 29. P. 408 – 411.
5. Matzapetakis M., Kourgiantakis M., Dakanali M., Raptopoulou C. P., Terzis A., Lakatos A., Kiss T., Banyai I., Iordanidis L., Mavromoustakos T. and Salifoglou A. Synthesis, pH-dependent structural characterization, and solution behavior of aqueous aluminum and gallium citrate complexes // Inorg. Chem. 2001. Vol. 40. P. 1734 – 1744.
6. Happel O., Seubert A. Characterization of stable aluminium-citrate species as reference substances for aluminium speciation by ion chromatography // Journal of Chromatography A. 2006. Vol. 1108. P. 68–75.
7. Happel O., Harms K. and Seubert A. Synthesis and structural characterization of two aluminium malate complexes // Z. Anorg. Allg. Chem. 2007. Vol. 633. P. 1952–1958.
8. Alex S.-F. Au-Yeung, Herman H.-Y. Sung, John A.K. Cha, Alvin W.-H. Siu, Stephen S.-Y. Chui and Ian D. Williams. Hydrothermal synthesis of indium tartrates: Structures of the chiral polymer $[\text{In}(\text{L-TAR})_3\text{H}_2\text{O}] \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ containing the tartrate trianion, and a microporous hybrid solid $[\text{In}(\text{OH})(\text{D/L-TAR})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // Inorganic Chemistry Communications. 2006. Vol. 9. P. 507 – 511.
9. Синтез комплексных соединений металлов с оксикарбоновыми кислотами. Часть 1 / Составители: В.Ю. Иванова, В.В. Чевела. – Казань: Казанский университет, 2013. – 34 с.