

合成兩個由檸檬酸配位基構成 之鑰系錯合物及其晶體結構

Synthesis and Crystal Structures of two Lanthanide Complexes Constructed by Citrate ligand

駱詩富¹Shie-Fu Lush

元培醫事科技大學醫學檢驗生物技術系

沈福銘^{*2}Fwu-Ming Shen

元培醫事科技大學生物科技暨製藥技術系

¹ Department of Medical Laboratory Science and Biotechnology,
Yuanpei University of Medical Technology.

² Department of Biotechnology and Pharmaceutical Technology,
Yuanpei University of Medical Technology.

(Received May 20, 2020; Revised November 13, 2020; Accepted December 3, 2020)

摘要：將 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ 及 Nd)與檸檬酸加水混合，在 $\text{pH} = 2.1-2.5$ ，溫度控制在453 K下，利用水熱合成反應，得到兩個含鑰系的配位聚合物，其化學式為 $\{[\text{Ln}(\text{CTA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (1) 及 Nd (2)； $\text{CTA} = \text{C}(\text{O}^-)(\text{COO}^-)(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$)。利用 X-ray 晶體繞射儀、FT-IR光譜、感應耦合電漿放射光譜儀(ICP-OES)及元素分析儀測定產物晶體結構及性質。X-ray 晶體繞射儀測定產物晶體結構顯示兩個配位聚合物的晶體結構相類似。CTA⁴⁻分別與三個鑰系金屬配位形成七個Ln-O 橋鍵，形成略為擁擠的一維 (1-D)柱狀化合物。錯合物經由配位水分子及晶格水分子間的氫鍵(O-H...O)作用力，此晶體自組裝成 3-D 無限延伸的網狀結構，使得此晶體更加穩定。金屬間最近距離 Ln...Ln 分別為 4.474 (1) Å 錯合物 1及 4.390 (1) Å 錯合物 2。

關鍵詞：水熱反應、檸檬酸、鑰系錯合物、氫鍵

Abstract : Two novel lanthanide metal-organic coordination polymer, $\{[\text{Ln}(\text{CTA})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$

*Corresponding author



(Ln= La(**1**) and Nd(**2**); CTA = C(O⁻)(COO⁻)(CH₂COO⁻)₂), was prepared from Ln(NO₃)₃·6H₂O (Ln=La and Nd) and citric acid at pH= 2.1-2.5 under hydrothermal condition at 453 K. The complexes were characterized by elemental analysis, inductively coupled plasma optical emission spectrometer(ICP-OES), FT-IR and X-ray crystallography. The crystal structures were determined by X-ray crystal diffraction and both of two coordination complexes are isostructural. The CTA ligand is involved in seven Ln-O bonds to three different Ln centers in a very compact 1-D pillar structure. The **1-D** pillar is further connected by intermolecular hydrogen-bonding (O–H···O) to give a three-dimensional structure. The nearest Ln···Ln is 4.474(1) Å of **1** and 4.390(1) Å of **2**, respectively.

Keywords: Hydrothermal Reaction, Citric acid, Lanthanide complex, Hydrogen-bonding .

壹、前言

金屬-羧酸基配位錯合物近幾十年來一直為化學家熱門的研究課題，不僅可藉由羧酸基自組裝形成開放性的網狀結構，亦可製備勻相高表面積多成份的氧化材料¹⁻³。檸檬酸是含 α -羥基三羧酸的長鏈型柔性多螯配位基，可能會以多種不同配位方式與金屬離子作用，形成穩定的配位聚合物。

近幾十年來有甚多有關檸檬酸與第一列過渡金屬配位化合物的研究報導⁴⁻¹¹。但是僅有極少數使用稀土金屬離子的相關報導¹²⁻¹⁷。稀土金屬離子(**f-block**)比過渡金屬離子(**d-block**)具有較高配位數，通常為 **8~10** 配位。稀土有機金屬網狀結構，當配位基及配位水分子移除時，不會破壞原來的骨幹，這些未飽和性的孔洞材料及具路以土酸性質的稀土金屬離子，在化學催化上具有相當的潛在功能。檸檬酸稀土化合物無毒，可以作為熱穩定劑，製成的多功能型稀土複合穩定劑，可廣泛用於 PVC 材料等軟硬製品的加工，高效能、加工性能好、光熱穩定性佳，符合環境保護型塑膠助劑的發展要求¹⁸。本研究報導使用檸檬酸當作配位基與稀土金屬反應，利用水熱合成反應，得到兩個含鏷系配位聚合物 $\{[\text{Ln}(\text{CTA})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (**Ln = La(1) 及 Nd(2)**)，其中 **CTA⁻⁴** 表示檸檬酸配位基(**CTA⁻⁴** = C(O⁻)(COO⁻)(CH₂COO⁻)₂)，使用 **X-ray** 單晶繞射分析儀、**FT-IR** 光譜儀、感應耦合電漿放射光譜儀(ICP-OES)及元素分析儀測定錯合物的結構及其特性。**X-ray** 單晶繞射分析結果顯示錯合物 **1** 及 **2** 的晶體結構相類似。

貳、研究方法

一、錯合物 **1** 的合成

取 La(NO₃)₃·6H₂O 粉末 (0.0856克, 0.25 毫莫耳)及檸檬酸粉末 (0.0934克, 0.25 毫莫耳), 放入鐵氟龍杯中, 取 10 毫升蒸餾水加入鐵氟龍杯中, 室溫攪拌 15 分鐘, 再將其鎖入高壓反應鋼瓶, 加熱至453 K, 持溫 48 h, 再以 0.50 K/h 降溫至373 K, 然後自然降溫至室溫, 得到無色透明晶體, 產率(35.67 %,以La金屬為準)。C₁₂H₂₀La₂O₂₀ (Mr = 762.10), 元素分析: 理



論值：C, 18.65；H, 2.61；La, 35.95%。實驗值：C, 18.48；H, 2.68；La, 36.32%。IR(KBr, cm^{-1}): 3462(m), 3169(m), 1578(s) ($\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O}$), 1484(m) ($\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O}$), 1411(m) ($\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{O}$), 1305(s) ($\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{O}$), 1264(s), 1191(s), 1138(s), 1076(s), 950(s), 898(m), 856(w), 793(w), 731(m), 647(s), 563(s), 480(m), 426(w)。

二、錯合物 2 的合成

合成方法與條件均與錯合物 1 相同，僅將 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末(0.0856克，0.25 毫莫耳)取代 La 硝酸鹽，得到淡紫色晶體，產率(40.67%，以Nd金屬為準)。 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Nd}_2\text{O}_{20}$ ($M_r = 772.76$)。元素分析：理論值：C, 18.63；H, 2.59；Nd, 37.33%。實驗值：C, 17.86；H, 2.64；Nd, 36.82%。IR(KBr, cm^{-1}): 3462(m), 3169(m), 1578(s) ($\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O}$), 1484(m) ($\nu_{\text{as}}\text{C}=\text{O}$), 1411(m) ($\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{O}$), 1305(s) ($\nu_{\text{s}}\text{C}=\text{O}$), 1264(s), 1191(s), 1138(s), 1076(s), 950(s), 898(m), 856(w), 793(w), 731(m), 647(s), 563(s), 480(m), 426(w)。

三、X-射線晶體結構測定

X-射線單晶數據，使用 Bruker SMART CCD X-射線單晶繞射儀，用石墨單色器單色光 Mo K α 輻射($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)，在 296 K 收集繞射數據，在 $2.5^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ 的範圍內收集反射數據，強度數據經 LP 因子校正和經驗吸收校正，非氫原子座標由直接法解出，氫原子置於計算的位置，經由全矩陣最小二乘法轉化，所有計算均採用 SHELXTL 程式^{19,20}，錯合物 1 及 2 的晶體參數如表 1 所示。

四、傅立葉轉換紅外線(FT-IR)光譜及元素分析測定

先將KBr研磨均勻，用壓片機壓成薄片，置入樣品槽，測量記錄當背景值，然後將樣品放入瑪瑙研鉢加入少許KBr，研磨均勻，用壓片機壓成薄片，置入樣品槽，測量記錄。傅立葉轉換紅外線(FT-IR)光譜儀採用JASCO 6200 FT-IR光譜儀，測定範圍為400-4000 cm^{-1} 。元素分析(C 及 H) 採用 Heraeus CHN-O-Rapid 元素分析儀。稀土元素(La及Nd)分析採用 Perkin Elmer Optima 2100 感應耦合電漿放射光譜儀(ICP-OES)。

參、結果與討論

錯合物 1 及 2 的合成，將 $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ 及 Nd)粉末加檸檬酸(2-羥基丙烷-1,2,3-三甲酸) 加水混合，溶液的 pH = 2.1~2.5，利用水熱合成反應，得到單核配位聚合物 $\{[\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (1) 及 Nd (2))。錯合物 1 及 2 晶體在空氣中均很穩定，而且不溶於水及一般的有機溶劑，如：丙酮、乙醇、1,2-二氯乙烷、THF、 CH_3CN 及 DMF。

兩個錯合物從傅立葉轉換紅外線光譜 (FT-IR) 可看出在 3462 cm^{-1} 及 3169 cm^{-1} 附近有兩個寬的吸收峰，它是 H_2O 中-OH 的特徵吸收峰，明顯呈現配位水分子及晶格水分子(H_2O) 的 $\nu_{\text{O-H}}$ 吸收峰。從光譜中可看出有兩個對稱 $\nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O})$ 及兩個非對稱 $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ 的強吸收峰，分



別為 1578, 1484 以及 1411, 1305 cm^{-1} 。其 $\Delta\nu(\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O}) - \nu_{\text{s}}(\text{C}=\text{O}))$ 大於 100 cm^{-1} ，顯現配位基以螯合形態與金屬鍵結 (圖 1)。從 FT-IR 光譜中很明顯的看出錯合物的 C=O 強吸收峰已看不到原始配位基羧酸(C=O)的強吸收峰 1730 cm^{-1} ，顯見檸檬酸配位基(**H₄CTA**)已完全去質子化^{21,22}，以 **CTA⁴⁻**的型態(Chart 1)與鏷金屬離子配位形成錯合物，檸檬酸配位基與鏷系的配位模式如圖 2。

依據價鍵理論 (Bond Valence Sum, BVS) 計算^{23,24}，錯合物 **1** 及 **2** 中金屬的氧化數平均值分別為 3.198 及 3.123，我們推算每個金屬的氧化態均為 +3 (La: [Xe]5d⁰6s⁰; Nd: [Xe]4f³6s⁰)。

錯合物 **1** 及 **2** 的晶體結構類似，因此僅以錯合物 **1** 描述晶體結構狀態，錯合物 **1** 以 [La(C₆H₄O₇)(H₂O)₂]·H₂O 為重複連接的不對稱單元體，每個 La(III) 金屬離子配位九個 O 原子 (LaO₇(H₂O)₂) (圖 3)，氧原子分別來自三個 CTA⁴⁻ 配位基及兩個配位水分子，含一個晶格水分子，配位構成扭曲九配位的單帽方形反稜型 (mono-capped square antiprism) 的幾何結構 (圖 4)。錯合物 **1** 由 La(III) 配位中心所構成，鄰接三個 CTA 配基及兩個配位水分子，其中 O₆、O_{7ⁱⁱ} 來自第一個 CTA 配位基 β -羧酸的兩個氧原子，以螯合型態與金屬配位，其鍵長分別為 La1-O₆ = 2.671(3) Å, La1-O_{7ⁱⁱ} = 2.619(3) Å，第二個 CTA 配位基以三芽型態與金屬配位，分別為 α -羧酸上的一個氧原子 (O₄)、 β -羧酸上的一個氧原子 (O₁) 及 α -羥基上的氧原子 (O₃)，其鍵長分別為 La1-O₄ = 2.498(3) Å, La1-O₁ = 2.509(3) Å, La1-O₃ = 2.544(3) Å，另外兩個氧原子來自第三個 CTA 配位基 α -羧酸上的一個氧原子 (O₅)、 β -羧酸上的一個氧原子 (O₇)，其鍵長分別為 La1-O₅ = 2.513(3) Å, La1-O₇ = 2.592(3) Å，再配位兩個水分子，其 La1-O_{8w} 及 La1-O_{9w} 鍵的距離分別為 2.512(4) Å 及 2.572(3) Å (表 2)，La1 與配位水分子中 O_{8w} 及 O_{9w} 原子間的鍵長不相等，可能與 O_{8w} 及 O_{9w} 形成不同的多分叉氫鍵有關。每個檸檬酸根配位三個 La(III) 離子。檸檬酸最尾端的 β -羧酸上的一個氧原子 μ_2 -O₇ 當作橋鍵鄰接兩個 La(III) 離子，兩個相鄰 Ln(III) 離子最近距離 (Ln...Ln) 分別為 4.474(1) Å 錯合物 **1** 及 4.390(1) Å 錯合物 **2**。其中 O₃-C₃-C₄-O₄ 幾乎共平面，其扭曲角為 -5.60(58)°，與金屬配位構成穩定的五元環。檸檬酸配位基僅有 β -羧酸上的 O₂ 未參與配位，而每個不對稱單元體，經由 CTA⁴⁻ 羧酸上的 O 原子為橋鍵，配位構成一維 (1-D) 無限延伸類似柱型的幾何結構 (圖 5)。

錯合物 **1** 及 **2** 中發現有很多的氫鍵 (O-H...O) 存在，檸檬酸配位基上的 O 原子、配位水分子的 H 原子及晶格水分子間，產生分子間的氫鍵作用力 (圖 6)。基於 H...A 距離為 1.718-2.211 Å 及，D...A 距離分別為 2.666-2.868 Å，以及鍵角分別為 114.78-160.88° 及 132.46(28)-170.07(23)° (表 4-5)。這些氫鍵作用力均屬正常範圍²⁵。很明顯的，由於這些多分叉的氫鍵作用，基本結構單元分子以規則的互相交錯堆疊構成三維 (3-D) 超分子聚合物。這些中強度的氫鍵作用力，不但能夠降低結構體的能量，穩定晶體結構，在金屬-有機化合物自組裝成三維空間的網狀聚合物扮演很重要的角色。錯合物經由分子間氫鍵作用 O-H...O，自組裝成穩定三維空間 (3-D) 無限延伸的網狀結構 (圖 7)。



肆、結論

本研究成功的使用柔性直鏈型含羥基多羧酸配位基，利用水熱合成反應，合成出兩個結構相類似含鏷系聚合物 $\{[Ln(CTA)(H_2O)_2] \cdot H_2O\}_n$ ，且顯示有機連結分子藉由分子間的氫鍵(O-H...O)作用力，自組裝而成金屬-有機的開放架構，堆積而成多維空間的聚合物。研究指出利用含羥基多羧酸配位基不同的配位模式，可幫助我們設計合成穩定性高的金屬-有機羧酸根架構，提供我們設計適當的合成模式，而應用於有機金屬合成上。

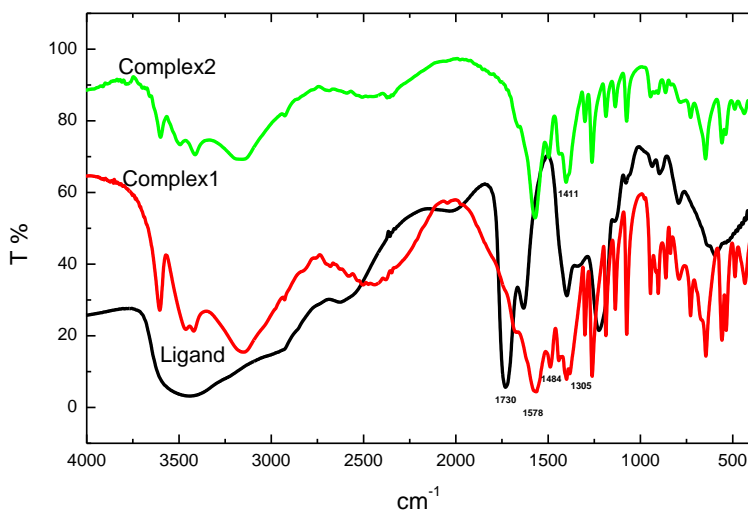


圖 1. 配位基(Ligand)及錯合物 (1)-(2) 的傅立葉轉換(FT-IR)紅外線光譜圖。

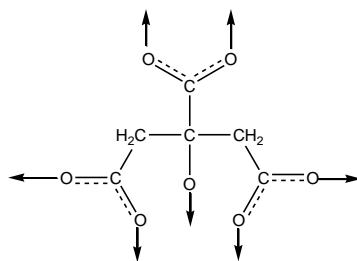


Chart 1.



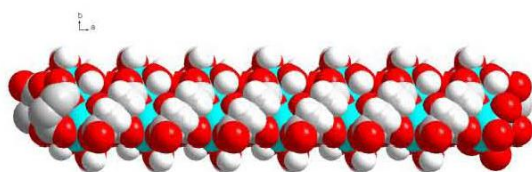


圖 5. 配位基(CTA⁴⁻) 使用 O-C-O 如同吊飾般與鑰金屬(La^{III})配位形成柱狀的結構。

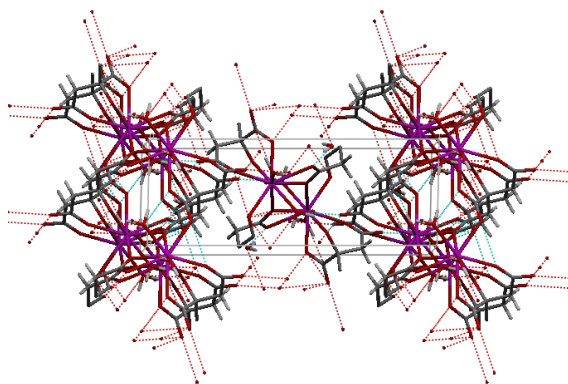


圖 6. 錯合物 **1** 經由配位水分子及晶格水分子間氫鍵作用形成三維(3-D)的金屬-有機骨架。(虛線表示氫鍵 O-H...O)。

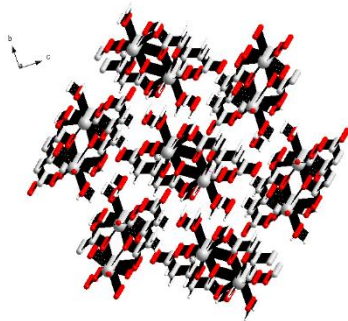


圖 7. 錯合物 **1** 的 3-D 無限延伸網狀結構(其中 H 原子已忽略)。



表 1. 錯合物 **1** 及 **2** 的晶體結構數據

Complex	1	2
Empirical formula	C ₁₂ H ₂₀ La ₂ O ₂₀	C ₁₂ H ₂₀ Nd ₂ O ₂₀
Molecular weight	762.10	772.76
Temperature, K	295(2)	295(2)
Wavelength, Å	0.71073	0.71073
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Crystal description color	Columnar colorless	Pale purple
Space group	<i>P 1 21/n 1 (no. 14)</i>	<i>P 1 21/n 1 (no. 14)</i>
a, Å	6.3269(1)	6.2301(2)
b, Å	9.7300(2)	9.7013(3)
c, Å	17.1203(5)	17.0140(4)
Volume, Å ³	1053.91(4)	1028.06(5)
β (deg)	90.42(10)	91.3170(10)
Z	2	2
dx, g/cm ³	2.401	2.496
Extinction coefficient, mm ⁻¹	5.097	5.097
Data completeness on θ, %	2.5-25.0, 99.8%	2.5-25.0, 99.8%
Rall	0.032	0.023
R1	0.028	0.022
wR2	0.0569	0.0569

表 2. 錯合物 **1** 部分結構參數鍵長與鍵角(Å,°)

Bond	<i>d</i> (Å)	Angle	Deg(°)
La1—O8w	2.512(4)	O5 ⁱ —La1—O3	108.22(11)
La1—O9w	2.572(3)	O8w—La1—O7 ⁱⁱ	123.18(11)
La1—O1	2.509(3)	O8w—La1—O7 ⁱ	153.72(11)
La1—O3	2.544(3)	O1—La1—O7 ⁱ	116.08(10)
La1—O4	2.498(3)	O9w—La1—O4	130.99(10)
La1—O5 ⁱⁱⁱ	2.513(3)	O9w—La1—O3	159.78(10)
La1—O7 ⁱⁱⁱ	2.592(3)	O6 ⁱⁱ —La1—O5 ⁱ	141.07(10)
La1—O6 ⁱⁱ	2.671(3)	O5 ⁱ —La1—O4	143.41(10)



La1—O7 ⁱⁱ	2.619(3)	C1—O1—La1	141.53(31)
C5—H5A	0.960(5)	O4—La1—O8	73.74(13)
C5—H5B	0.959(5)	C4—O4—La1	120.01(30)
O10w—H10A	0.960(4)	La1—O8—H8A	120.13(28)
O10w—H10B	0.960(5)	La1—O8—H8B	119.83(28)
C2—H2A	0.961(5)	La1—O9—H9A	119.93(24)
C2—H2B	0.959(5)	La1—O9—H9B	120.07(22)

Symmetry code: (i) -1+x, y, z; (ii) 2-x, 1-y, -z; (iii) 1+x, y, z.

表 3. 錯合物 2 部分結構參數鍵長與鍵角(Å, °)

Bond	$d(\text{Å})$	Angle	Deg(°)
Nd1—O1	2.621(3)	O6—Nd1—O9	73.05(10)
Nd1 ⁱⁱⁱ —O2	2.552(3)	O8—Nd1—O9	90.52(10)
Nd1—O2'	2.555(3)	O6—Nd1—O3	72.87(10)
Nd1—O3	2.460(3)	O8—Nd1—O3	70.45(9)
Nd1—O5	2.487(3)	O9—Nd1—O3	70.33(10)
Nd1—O6	2.438(3)	O6—Nd1—O5	62.21(9)
Nd1—O7	2.493(3)	O8—Nd1—O5	108.03(9)
O7—H7A	0.985(3)	C3—O3—Nd1	141.43(24)
O7—H7B	0.901(3)	C5—O5—Nd1	116.46(20)
Nd1—O8	2.447(3)	C6—O6—Nd1	120.29(27)
O9—H9A	0.984(3)	Nd1—O7—H7A	133.69(21)
O9—H9B	1.041(3)	Nd1—O7—H7B	113.99(23)
Nd1—O9	2.456(3)	C6 ^{iv} —O8—Nd1	121.90(25)
O10—H10A	0.850(4)	Nd1—O9—H9A	114.57(21)
O10—H10B	0.850(0)	Nd1—O9—H9B	144.64(22)

Symmetry code: (iii) -x, 2-y, -z; (iv) -1+x, y, z.

表 4. 錯合物 1 的氫鍵參數 (Å, °)

D—H...A	$d(\text{D—H})$	$d(\text{H...A})$	$d(\text{D...A})$	$\angle(\text{D—H...A})$
O8—H8A...O9 ⁽ⁱ⁾	0.984(3)	1.735(4)	2.714(5)	118.04(28)
O8—H8B...O10 ⁽ⁱⁱ⁾	1.041(3)	1.884(3)	2.868(4)	123.16(24)
O9—H9A...O2 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.985(3)	1.718(3)	2.666(4)	160.58(23)



O9-H9B...O8 ⁽ⁱ⁾	0.901(3)	1.863(3)	2.683(4)	114.78(20)
O10-H10A...O8 ^(iv)	0.850(4)	2.211(3)	2.854(5)	146.58(23)

Symmetry code: (i)1-x,-y,-z (ii)1+x,y,z (iii) -0.5+x,0.5-y,-0.5+z (iv)-1+x,y,z

表 5. 錯合物 2 的氫鍵參數 (Å, °)

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(D-H...A)
O9-H9A...O10	0.984(3)	1.735(4)	2.714(5)	170.07(23)
O9-H9B...O7 ⁽ⁱ⁾	1.041(3)	1.884(3)	2.868(4)	156.21(18)
O7-H7A...O4 ⁽ⁱⁱ⁾	0.985(3)	1.718(3)	2.666(4)	160.20(19)
O7-H7B...O6 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	0.901(3)	1.863(3)	2.683(4)	150.38(21)
O10-H10B...O1 ^(iv)	0.850(4)	2.211(3)	2.854(5)	132.46(28)

Symmetry code: (i)-x,1+y,-z (ii)-0.5+x,1.5-y,-0.5+z (iii) -1+x,y,z (iv)1-x,1-y,z

誌謝

The National Chung Hsing University, office of Research and Development supported this work.

伍、參考文獻

1. Shin, D. M., Lee, I. S., Chung, Y. K. and Lah, M. S. Synthesis and Characterization of Novel Grid Coordination Polymer Networks Generated from Unsymmetrically Bridging Ligands. *Inorg Chem.* 42, 2003, pp. 5459–5461.
2. Reineke, T. M., Eddaoudi, M., Moler, D., Keeffe, M.O. and Yaghi, O. M. Large Free Volume in Maximally Interpenetrating Networks: The Role of Secondary Building Units Exemplified by $Tb_2(ADB)_3[(CH_3)_2SO]_4 \cdot 16[(CH_3)_2SO]$. *J Am Chem Soc*, 122, 2000, pp. 4843–4844.
3. Seo, J. S., Whang, D., Lee, H., Jun, S.I., Oh, J., Jeon, Y. J. and Kim, K. A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis. *Nature*, 404, 2000, pp. 982–986.
4. Zhang, G., Yang, G. Q. and Ma, J. S. Versatile Framework Solids Constructed from Divalent Transition Metals and Citric Acid: Syntheses, Crystal Structures, and Thermal Behaviors. *Crystal Growth & Design*, 6 (2), 2006, pp. 375–381.
5. Dakanali, M., Kefalas, E., Raptopoulou, C. P., and 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*, 42, 2003, pp. 2531–2537.



6. Kotsakis, N., Raptopoulou, C. P., Tangoulis, V., Terzis, A., Giapintzakis, J., Jakusch, T. and Kiss, T. 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*, 42, 2003, pp. 22–31.
7. Ma, Y. H., Yang, H. W., Hao, J. T., Ma, P. Z. and Yao, T. Poly[di- μ_9 -citrato-tetrasodiumzinc]. *Acta Cryst.* E69, 2013, p. m672.
8. Liu, Z., Tian, R., Mao, R., Cao, X. and Wang, F. Poly[di- μ_9 -cittrato-cobalt(II)tetrasodium] *Acta Cryst.* E68, 2012, pp. m679–m680.
9. Li, X. H., Chen, W. L. and Wang, E. B. A second modification of poly[diaquadi- μ -cittrato(3⁻)trizinc(II)]. *Acta Cryst.* E65, 2009, p. m183.
10. Wu, J. Poly[diaquadi- μ_4 -cittrato-trizinc(II)]. *Acta Cryst.* E64, 2008, pp. m583–m584.
11. Drzewiecka, A., Koziol, A. E., Lowczak, M. and Lis, T. Poly[tetraquadi- μ_6 -cittrato-tetra-copper(II)]: a redetermination. *Acta Cryst.* E63, 2007, pp. m2339–m2340.
12. Liu, S. G., Liu, W., Zuo, J. L., Li, Y. Z. and You, X. Z. Synthesis, structure and luminescent properties of lanthanide(III) polymeric complexes constructed by citric acid. *Inorg Chem Commun*, 8, 2005, pp. 328–330.
13. Baggio, R. and Perec, M. Isolation and characterization of a polymeric lanthanum citrate. *Inorg Chem*, 43, 2004, pp. 6965–6968.
14. Zhou, R. S., Song, J. F., Yang, Q. F. and Xu, X. Y. Syntheses, structures and magnetic properties of a series of 2D and 3D lanthanide complexes constructed by citric ligand. *J Mol Struct*, 877(1), 2008, pp. 115–122.
15. Tang, S. D., Deng, Y. F. and Zhan, S. Z. Synthesis, Crystal Structure and Luminescent Property of a One-dimensional Europium Citrate Complex. *Chinese J Struc Chem*, 30(3), 2011, pp. 424–430.
16. Li, X., Wu, Y., Lun, H. and Li, Y. Four isostructural lanthanide coordination polymers based on rare coordinated citric acid: Syntheses, structures, magnetisms and luminescence. *Synthetic Metals*, 232, 2017, pp.103–110.
17. Li, F., Xu, L., Gao, G. G. and Bi, B. Unusual Magnetic Behavior of a 2D Citrate-Bridged Dysprosium(III) Coordination Polymer. *Eur J Inorg Chem*, 21, 2007, pp. 3405–3409.
18. Cohen, S. M. New approaches for medicinal applications of bioinorganic chemistry. *Current opinion in chemical biology*, 11(2), 2007, pp. 115–120.
19. Bruker . SMART and SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 1997.
20. Bruker . SHELXTL. Version 5.1. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA. 1998.
21. Nakamoto, K. Infrared Spectra and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley& Sons, New York, NY, USA, 4th edition. 1986.
22. Nara, M., Torii, H. and Tasumi, M. Correlation between the Vibrational Frequencies of the Carboxylate Group and the Types of Its Coordination to a Metal Ion: An ab Initio Molecular



- Orbital Study. *J Phys Chem*, 100(51), 1996, pp. 19812–19817.
23. Brese, N. E. and Keeffe, M. O. Bond-valence parameters for solids. *Acta Cryst*, B47, 1991, pp. 192–197.
24. Brown, I. D. and Altermatt, D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Data base. *Acta Cryst*, B41, 1985, pp. 244–247.
25. Steiner, T. The Hydrogen Bond in the Solid State. *Angew Chem Int Ed*, 41, 2002, pp. 48–76.

