

УДК 541.49:547.476

**УСТОЙЧИВОСТЬ И СТЕРЕОЭФФЕКТЫ ОБРАЗОВАНИЯ
ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ D- И DL-ТАРТРАТОВ ЦИРКОНИЯ(IV) И
ЖЕЛЕЗА(III) ПО ДАННЫМ ЯМРЕЛАКСАЦИИ.**

**Безрядин С.Г.^{1,4}, Чевела В.В.², Мухамедьярова Л.И.³,
Иванова В.Ю.², Айсувакова О.П.³.**

¹*Оренбургский государственный аграрный университет, 460014, Россия, Оренбург, ул. Челюскинцев, 18, sergbezryadin@mail.ru*

²*Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, 420008, Россия, Республика Татарстан, Казань, ул. Кремлевская, 18, Vladimir.Chevela@kpfu.ru*

³*Оренбургский государственный педагогический университет, 460014, Россия, Оренбург, ул. Советская, 19, oajsuvakova@gmail.com*

⁴*Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии, 143050, Россия, Московская область, Одинцовский район, р.п. Большие Вяземы, ул. Институт, владение 5*

Координационные соединения элементов IVB группы с полифункциональными лигандами, в частности с оксикислотами, находят широкое применение в химической технологии, органическом синтезе, химии окружающей среды, медицинской и фармацевтической химии, производстве косметической продукции, керамики и т.д. [1-9].

В литературе описаны ряд исследований, посвященных комплексообразованию IVB ионов с α -оксикислотами [10-13]. Однако при обобщении материала не всегда удается выстроить единую схему равновесий, поскольку данные полученные различными авторами для оксикислотных комплексов весьма противоречивы. В настоящее время комплексы титана (IV) и циркония (IV) с α -оксикислотами слабо изучены, главным образом, из-за склонности к гидролизу, который приводит к образованию трудно идентифицируемой смеси продуктов. Особенно это справедливо в отношении химии водных растворов этих соединений. В кристаллическом виде выделен целый набор комплексов [14-19].

Для координационной химии представляет интерес изучение гетероядерных комплексов циркония(IV) с d-элементами. В качестве модельного элемента было выбрано железо(III), в связи с тем, что ион Fe^{3+} имеет наибольший диапа-

зон изменения релаксационной эффективности и большей изученностью его оксикислотных комплексов [20-23].

Экспериментальная часть

В работе использовали октагидрат хлорида циркония(IV) $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ «чда», который предварительно очищали от примесей перекристаллизацией из 25% раствора соляной кислоты, и гексагидрат хлорида железа(III) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ «чда». Без дополнительной очистки использовалась d-винная кислота «чда». Рацемическая винная кислота марки «ч» очищалась от примесей промыванием ацетоном марки «хч», затем перекристаллизацией из водного раствора.

Концентрацию ионов циркония(IV) определяли обратным трилометрическим титрованием с ксиленоловым оранжевым. Концентрацию ионов железа(III) – трилометрическим титрованием при $pH = 2-3$, в качестве индикатора использовали сульфосалициловую кислоту. Концентрацию винных кислот определяли титрованием стандартизированным раствором гидроксида натрия.

Активность ионов водорода определяли на микропроцессорном pH-метре pH-213 (Hanna Instruments) с автоматической калибровкой и автотермокомпенсацией с точностью 0.005 ед. pH. Времена спин-спиновой T_2 релаксации измеряли на Minispec MQ -20. Все рабочие растворы готовились на бидистилляте и термостатировались при $t = 25 \pm 0.1$ °C.

Стехиометрия и константы образования комплексов и их вклады в измеряемое свойство рассчитывались с помощью программного комплекса CPRESSP профессора Сальникова Ю.И. [24].

Обсуждение результатов

Нами исследовано комплексообразование хлорида оксоциркония(IV) и хлорида железа(III) с d- и dl-винными кислотами (H_4T) методами pH - метрии и протонной магнитной релаксации. Были рассмотрены системы железо (III) - цирконий(IV)- d(dl) H_4T при соотношении 1:1:4 и концентрациях $V_{Fe} = V_{Zr} = 0.0013$ моль/л и $V_{Fe} = V_{Zr} = 0.0026$ моль/л.

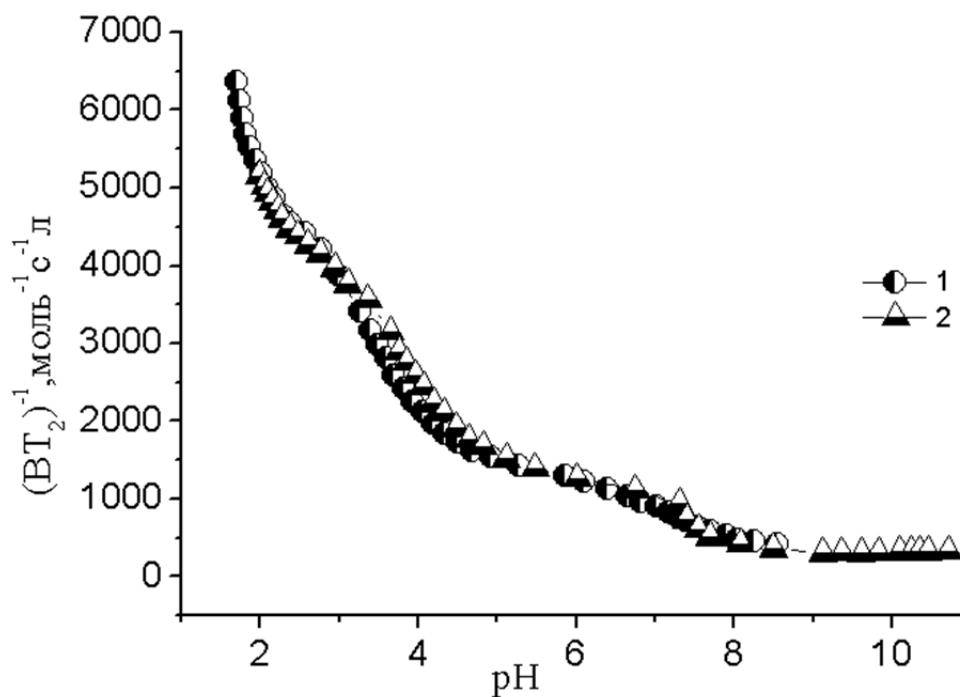


Рис. 1. Зависимость релаксационной эффективности Fe^{3+} в системе железо(III)–цирконий(IV)–d-винная кислота при соотношении 1:1:4:

1 – $V_{\text{Fe}} = 0.00135$ моль/л, $V_{\text{Zr}} = 0.00129$ моль/л,
 $C_{\text{H4Tart}} = 0.00543$ моль/л;
 2 – $V_{\text{Fe}} = 0.00260$ моль/л, $V_{\text{Zr}} = 0.00259$ моль/л,
 $C_{\text{H4Tart}} = 0.01053$ моль/л.

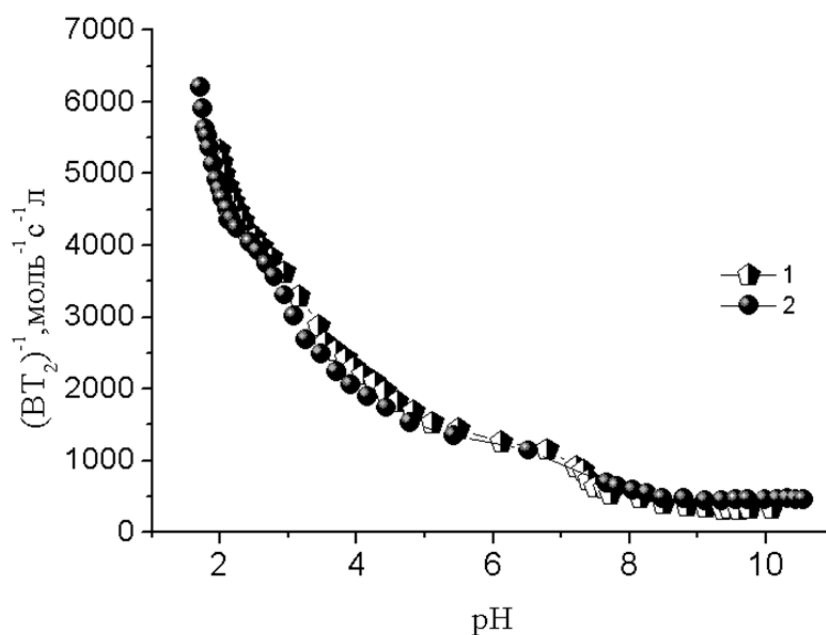


Рис. 2. Зависимость релаксационной эффективности Fe^{3+} в системе железо(III)–цирконий(IV)–dl-винная кислота при соотношении 1:1:4:

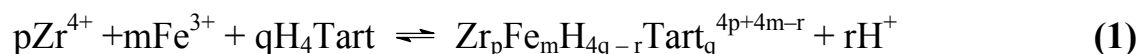
1 – $V_{\text{Fe}} = 0.00135$ моль/л, $V_{\text{Zr}} = 0.00129$ моль/л,
 $C_{\text{H4Tart}} = 0.00543$ моль/л;
 2 – $V_{\text{Fe}} = 0.00260$ моль/л, $V_{\text{Zr}} = 0.00259$ моль/л,
 $C_{\text{H4Tart}} = 0.01086$ моль/л.

Зависимости релаксационной эффективности от рН для гетероядерных систем железо(III) – цирконий(IV) – d(dl)-винная кислота представлены на рис. 1-3.

Для всех кривых в области рН 2–7 при фиксированном значении рН наблюдается уменьшение релаксационной эффективности с ростом концентрации лиганда (рис. 1-3). Это можно связать с образованием комплексных соединений различной ядерности.

В щелочной области рН = 7–10 спад релаксационной эффективности можно объяснить гидролитическим разрушением гетероядерных комплексов и последующим образованием гидроксо-комплексов циркония(IV) и железа(III).

Было проведено математическое моделирование данных «состав – измеряемое свойство», полученных методом рН-метрического титрования (измеряемое свойство – функция Бьеррума) и ЯМР-релаксации (измеряемое свойство – релаксационная эффективность $(VT_2)^{-1}$), где V – концентрация парамагнитного иона Fe^{3+}) и получены следующие результаты. Стехиометрия гетероядерных тартратных комплексов циркония(IV) и железа (III) и константы формализованных равновесий образования (1) приведены в таблице 1.



В системах цирконий(IV) – железо(III) – d-винная кислота и цирконий(IV) – железо(III) – dl-винная кислота преимущественно накапливаются разнометалльные биядерные 1:1:4 и тетраядерные 2:2:8 тартратные комплексы циркония(IV) и железа (III) (комплексы 1–6, табл. 1) одной стехиометрии. При этом гетероядерные dl-тартратные комплексы циркония(IV) и железа(III) образуются стереоселективно в системе цирконий(IV) – железо(III) – dl-винная кислота.

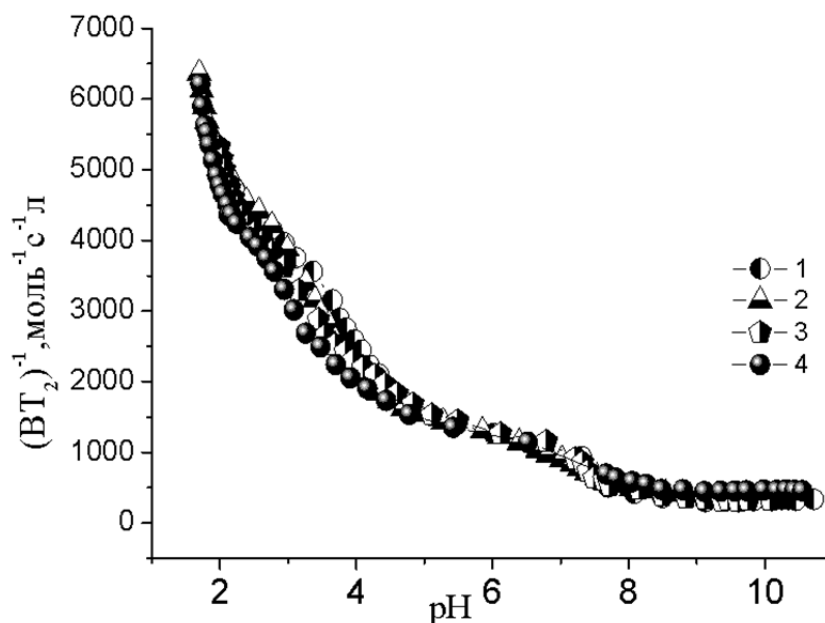


Рис. 3. Сравнение релаксационной эффективности Fe^{3+} в системах железо(III) – цирконий(IV) – d(dl)-винная кислота при соотношении 1:1:4:
 1 – $V_{\text{Fe}} = 0.00135$ моль/л, $V_{\text{Zr}} = 0.00129$ моль/л, $C_{\text{dH}_4\text{Tart}} = 0.00543$ моль/л;
 2 – $V_{\text{Fe}} = 0.00260$ моль/л, $V_{\text{Zr}} = 0.00259$ моль/л, $C_{\text{dH}_4\text{Tart}} = 0.01053$ моль/л
 3 – $V_{\text{Fe}} = 0.00135$ моль/л, $V_{\text{Zr}} = 0.00129$ моль/л, $C_{\text{dH}_4\text{Tart}} = 0.00543$ моль/л;
 4 – $V_{\text{Fe}} = 0.00260$ моль/л, $V_{\text{Zr}} = 0.00259$ моль/л, $C_{\text{dH}_4\text{Tart}} = 0.01086$ моль/л.

Выявленные разнометалльные биядерные комплексы состава 1:1:4 не характерны для гомоядерной системы цирконий(IV) – d(dl)-винная кислота.

В целом, обнаруженные гетероядерные комплексы циркония(IV) и железа(III) (комплексы 3–5, табл. 1) оказались менее устойчивы соответствующих гомополиядерных тартратов циркония(IV) (комплексы 7–9, табл. 1).

Таблица 1

Состав и устойчивость гомо- и гетероядерных тартратов в системах цирконий(IV) – d(dl) – H_4Tart и цирконий(IV) – железо(III) – d(dl) – H_4Tart

№	Стехиометрическая матрица				d- $\lg\beta_{\text{pqr}}$	dl- $\lg\bar{\beta}_q$
	Zr^{4+} (p)	Fe^{3+} (m)	H_4Tart (q)	H^+ (r)		
1	1	1	4	8	3.49 ± 0.12	3.33 ± 0.09
2	1	1	4	10	-2.43 ± 0.17	-2.10 ± 0.13
3	2	2	8	24	-18.02 ± 0.16	-17.63 ± 0.15
4	2	2	8	26	-30.06 ± 0.26	-29.41 ± 0.11

№	Стехиометрическая матрица				d-lg β_{pqr}	dl- lg $\bar{\beta}_q$
	Zr ⁴⁺ (p)	Fe ³⁺ (m)	H ₄ Tart (q)	H ⁺ (r)		
5	2	2	8	28	-44.34±0.12	-43.76±0.12
6	2	2	8	30	-61.60±0.16	-60.98±0.15
7	4	0	8	24	-8.67 ± 0.11	-8.87 ± 0.11
8	4	0	8	26	-16.94 ± 0.17	-17.46± 0.22
9	4	0	8	28	-27.05 ± 0.12	-28.82± 0.18

Для тартратов железа(III) характерна область существования до pH = 5 [25]. Это позволяет использовать винную кислоту в растворах, содержащих ионы железа(III), как маскирующий реагент для циркония(IV). В тоже время образованные гетероядерные комплексы препятствуют гидролизу железа(III) в нейтральной и слабощелочной среде, что позволяет проводить неорганический анализ, маскируя одновременно оба металла, переводя их устойчивые комплексы.

Литература

1. Fang, T.-T. ¹³C NMR study of the solution chemistry of barium titanium citrate gels prepared using the Pechini process [Текст] / T.-T. Fang, M.-S. Wu, J.-D. Tsai // J. Am. Cer. Soc. - 2002. - V. 85, № 12. - P. 2984–2988.
2. Kakihana, M. Chemical design of highly water-soluble Ti, Nb and Ta recursors for multi-component oxides [Текст] / M. Kakihana, J. Szanics, M. Tada // Bull. Korean Chem. Soc. - 1999. - V. 20, №8. - P. 893 - 896.
3. Foster, H.A. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity [Текст] / H.A. Foster, I.B. Ditta, S. Varghese, A. Steele // Appl. Microbiol. Biotechnol. - 2011. - V. 90, № 6. - P. 1847 - 1868.
4. Robertson, P.K. Removal of microorganisms and their chemical metabolites from water using semiconductor photocatalysis [Текст] / P.K. Robertson, J.M. Robertson, D.W. Bahnemann // J. Hazard. Mater. - 2012. - V. 211-212. - P. 161 - 171.
5. Patterson, B.D. Estimation of hydrogen peroxide in plant extracts using titanium (IV) [Текст] / B.D. Patterson, E.A. MacRae, I.B. Ferguson // Anal. Biochem. - 1984. - V. 139, № 2. - P. 487 - 492.
6. Musgrave, K. B. All-ferrous titanium(III) citrate reduced Fe protein of nitrogenase: an XAS study of electronic and metrical structure [Текст] / K. B. Mus-

- grave, H. C. Angove, B. K. Burgess, B. Hedman, K. O. Hodgson. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. - V. 120, № 21. - P. 5325-5326.
7. Ishiwata, K. Potential radiopharmaceuticals labeled with titanium-45 [Текст] / K. Ishiwata, T. Ido, M. Monma, M. Murakami, H. Fukuda, M. Kameyama, K. Yamada, S. Endo, S. Yoshioka, T. Sato, T. Matsuzawa // *Appl. Radiat. Isotopes.* - 1991. V. 42, №. 8. - P. 707-712.
 8. Shi H., Orientated intercalation of tartrate as chiral ligand to impact asymmetric catalysis [Текст] / H. Shi, J. He // *J. Catal.* – 2011. – V. 279, №. 1. – P. 155-162.
 9. Hattori, H. Effects of two-phase reactions on composition and potential response of zirconium(IV)-tetraphenylporphyrin complexes as carrier for citrate-selective electrode [Текст] / H. Hattori, M. Hoshino, T. Wakii, A. Yuchi. // *Anal. Chem.* - 2004. - V. 76, № 17. - P. 5056-5062.
 10. Чевела, В.В. Цитраты циркония(IV) в водных растворах [Текст] / В.В. Чевела, С.Г. Безрядин, В.Ю. Иванова, Л.И. Мухамедьярова, Н.А. Григорьева, В.С. Залымов, Л.Г. Смирнова // *Ученые записки казанского университета. Серия Естественные науки.* - 2010. - Т.152, Кн.4. - С. 251-254.
 11. Мухамедьярова, Л.И. Состав, структура и устойчивость цитратов циркония(IV) в водных растворах [Текст] / Л.И. Мухамедьярова, С.Г. Безрядин, В.В. Чевела, Н.А. Григорьева, В.С. Залымов, В.Ю. Иванова // *Вестник Оренбургского государственного университета.* - 2010. - Т.118, №12. - С. 22-26.
 12. Айсувакова, О.П. dl-Тартраты титана(IV) в водных растворах / О.П. Айсувакова, С.Г. Безрядин, С.Г. Куликова, В.В. Чевела, В.Ю. Иванова // *Вестник Казанского технологического университета.* – 2014. – Т. 17, №13. – С. 39-43.
 13. Безрядин, С.Г. Комплексообразование гафния(IV) с D-винной кислотой в водных растворах. / С.Г. Безрядин, В.В. Чевела, Н.А. Григорьева, В.Ю. Иванова, О.П. Айсувакова. // *Структура и динамика молекулярных систем.* 2012. Т. 1. С. 101-103.
 14. Collins, J. Titanium (IV) citrate speciation and structure under environmentally and biologically relevant conditions [Текст] / J. Collins, R. Uppal, C. Incarvito, A. Valentine. // *Inorg. Chem.* - 2005. - V. 44, №. 10. – P. 3431 - 3440.
 15. Deng, Y.-F. Speciation of water-soluble titanium citrate: synthesis, structural, spectroscopic properties and biological relevance [Текст] / Y.-F. Deng, Y.-Q. Jiang, Q.-M. Hong, Z.-H. Zhou // *Polyhedron.* - 2007. - V. 26. - P. 1561 - 1569.
 16. Kefalas, E. Mononuclear titanium (IV)-citrate complexes from aqueous solutions: pH-specific synthesis and structural and spectroscopic studies in relevance to aqueous titanium (IV)-speciation [Текст] / E. Kefalas, P. Panagiotidis, C. Raptopoulou, A. Terzic, T. Mavromoustakos, A. Salifoglou // *Inorg. Chem.* - 2005. - Vol. 44, № 8. - P. 2596 - 2605.
 17. Panagiotidis, P. Delving into the complex picture of Ti(IV)-citrate speciation in aqueous media: Synthetic, structural, and electrochemical considerations in mononuclear Ti(IV) complexes containing variably deprotonated citrate ligands [Текст] / P. Panagiotidis, E.T. Kefalas, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, T. Mavro-

- moustakos, A. Salifoglou // Inorg. Chim. Acta. - 2008. - V. 361. - P. 2210 - 2224.
18. Deng, Y.-F. pH-dependent isolations and spectroscopic, structural, and thermal studies of titanium citrate complexes [Текст] / Y.-F. Deng, Z.-H. Zhou, H.-L. Wan. // Inorg. Chem. - 2004. - V. 43, № 20. - P. 6266 - 6273.
19. Zhou, Z.-H. The first structural example of tricitratotitanate $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{cit})_3]^{2-}$ dianions [Текст] / Z.-H. Zhou, Y.-F. Deng, T.-Q. Jiang, H.-L. Wan, S.-W. Ng. // Dalton Trans. - 2003. - № 13. - P. 2636 - 2638.
20. Чевела, В.В. Стереоспецифическое образование димерного dl-тартрата железа(III) в водном растворе. / В.В.Чевела, С.Н. Матвеев, В.Э.Семенов, С.Г.Безрядин, Савицкая Т.В., И.Р.Громова, Г.А.Шамов // Координационная химия. 1995. Т. 21. № 5. С. 388-391.
21. Чевела, В.В. [Структура тетраядерных d и dl тартратов железа\(III\) в водных растворах.](#) / В.В. Чевела, С.Г. Безрядин, В.Э. Семенов, Г.А. Шамов, В.Ю. Иванова. // [Координационная химия](#). 2003. Т. 29. № 6. С. 448-453.
22. Chevela, V.V. [The structures of dimeric stereoisomeric tartrates of iron\(iii\) as determined by molecular mechanics calculations](#) / V.V. Chevela, S.N. Matveev, V.E. Semenov, S.G. Bezryadin, T.V. Savitskaya, I.R. Gromova, G.A. Shamov // [Computational and Theoretical Chemistry](#). 1995. Т. 343. № 1-3. С. 195-198.
23. Чевела, В.В. [Состав, устойчивость и парамагнитное двулучепреломление гетероядерных D- и DL-тартратов гербия\(III\) и железа\(III\).](#) / В.В. Чевела, С.Г. Безрядин, Ю.И. Сальников, Т.В. Савицкая, И.Р. Колесар, С.Н. Матвеев, Г.А. Шамов, Р.И. Валиуллина. // [Координационная химия](#). 1998. Т. 24. № 7. С. 551-556.
24. Сальников, Ю.И. Полиядерные комплексы в растворах [Текст] / Ю.И. Сальников, А.Н. Глебов, Ф.В. Девятов. - Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1989. - 288 с.
25. Структура полиядерных d- и dl- тартратов лантаноидов в водном растворе: Монография / В.В. Чевела, С.Г. Безрядин, С.Н. Матвеев, В.Э. Семенов, Г.А. Шамов, Н.Б. Березин, Л.Г. Смирнова, В.Ю. Иванова. – Оренбург: Изд. центр ОГАУ. - 2006 – 180 с.