

УДК 541.49:547.476

**ГЕТЕРОЯДЕРНЫЕ D-ТАРТРАТЫ ЦИРКОНИЯ (IV) И ЖЕЛЕЗА (III)  
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**  
HETERONUCLEAR D-TARTRATES OF ZIRCONIUM (IV) AND IRON (III)  
IN AQUEOUS SOLUTIONS

**Безрядин С.Г.<sup>1,4\*</sup>, Чевела В.В.<sup>2</sup>, Мухамедьярова Л.И.<sup>3</sup>,  
Иванова В.Ю.<sup>2</sup>, Айсывакова О.П.<sup>3</sup>, Клюквина Е.Ю.<sup>1</sup>**  
Bezryadin S.G., Chevela V.V., Mukhamedyarova L.I.,  
Ivanova V.Y., Aisuvakova O.P., Klyukvina E.Y.

**<sup>1</sup>Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина,  
Оренбург, Россия**

Russian State University of Oil and Gas named after I.M. Gubkin, Orenburg, Russia

**<sup>2</sup>Химический институт имени А.М. Бутлерова, Казань, Россия**

Chemical Institute named after A.M. Butlerov, Kazan, Russia

**<sup>3</sup>Оренбургский государственный педагогический университет, Оренбург, Россия**

Orenburg State Pedagogical University, Orenburg, Russia

**<sup>4</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии,  
Московская область, Россия**

All-Russian Research Institute of Phytopathology, Moscow Region, Russia

\*E-mail: [sergbezryadin@mail.ru](mailto:sergbezryadin@mail.ru)

## **АННОТАЦИЯ**

Исследование структуры и свойств координационных соединений элементов IVB группы интересно как в теоретическом плане для углубления представлений о механизмах реакций комплексообразования и устойчивости образующихся частиц, так и представляет большую ценность с медико-биологической и технической точек зрения.

## **КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА**

Водные растворы, химические элементы, комплексы, цирконий, железо.

Комплексы элементов IVB группы с биологически активными полифункциональными лигандами, в частности с  $\alpha$ -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]. Ряд исследований посвящены комплексообразованию IVB ионов с  $\alpha$ -оксикислотами [10-13] в водных растворах, а в кристаллическом виде выделен целый набор комплексов [14-19].

В настоящее время комплексы титана (IV) и циркония (IV) с  $\alpha$ -оксикислотами, изучены слабо, главным образом, из-за склонности к гидролизу. Особенно это справедливо в отношении химии водных растворов этих соединений. Не всегда удается выстроить единую схему равновесий, поскольку данные полученные различными авторами весьма противоречивы, а исследований по гетероядерному комплексообразованию практически не так много.

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

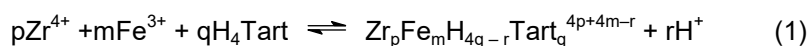
*Экспериментальная часть.* В работе использовали октагидрат хлорида циркония (IV)  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  «чда», который предварительно очищали от примесей перекристаллизацией из 25% раствора соляной кислоты, и гексагидрат хлорида

железа (III)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  «чда». Без дополнительной очистки использовалась d-винная кислота «чда».

Концентрацию ионов циркония (IV) определяли обратным трилометрическим титрованием с ксиленоловым оранжевым. Концентрацию ионов железа (III) – трилометрическим титрованием при  $\text{pH} = 2-3$ , в качестве индикатора использовали сульфосалициловую кислоту. Концентрацию d-винной кислоты определяли титрованием стандартизированным раствором гидроксида натрия.

Активность ионов водорода определяли на 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 релаксметре Minispec MQ -20. Все рабочие растворы готовились на бидистилляте и термостатировались при  $t = 25 \pm 0.1$  °C.

Стехиометрию и константы образования комплексов и их вклады в измеряемое свойство рассчитывались с помощью программного комплекса CPESP профессора Сальникова Ю.И. [24]. В программе CPESP реакции равновесий комплексообразования в растворах представляют в виде формализованных уравнений:



*Обсуждение результатов.* Нами исследовано комплексообразование хлорида оксоциркония (IV) и хлорида железа (III) с d-винной кислотой ( $\text{H}_4\text{T}$ ) методами pH - метрии и протонной магнитной релаксации. Были рассмотрены системы железо (III) - цирконий (IV)-  $\text{dH}_4\text{T}$  при соотношении 1:1:4 и концентрациях  $V_{\text{Fe}} = V_{\text{Zr}} = 0.0013$  моль/л и  $V_{\text{Fe}} = V_{\text{Zr}} = 0.0026$  моль/л.

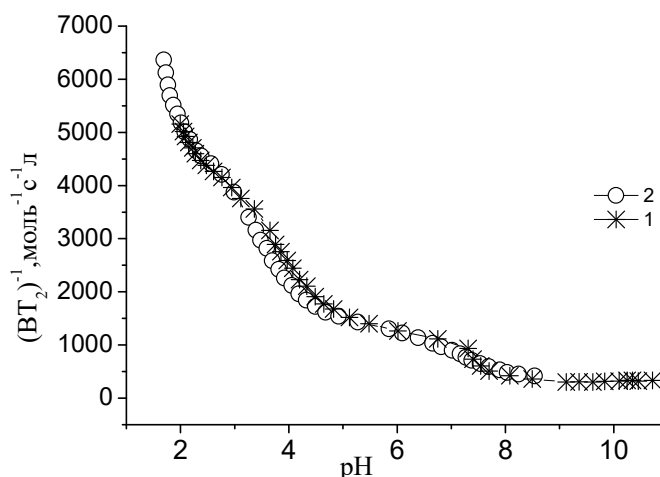


Рисунок 1 – Зависимость релаксационной эффективности  $\text{Fe}^{3+}$  в системе железо (III) – цирконий (IV) – d-винная кислота при соотношении 1:1:4:

- 1 –  $V_{\text{Fe}} = 0.0013$  моль/л,  $V_{\text{Zr}} = 0.0013$  моль/л,  $C_{\text{H}_4\text{Tart}} = 0.0054$  моль/л;  
2 –  $V_{\text{Fe}} = 0.0026$  моль/л,  $V_{\text{Zr}} = 0.0026$  моль/л,  $C_{\text{H}_4\text{Tart}} = 0.0105$  моль/л.

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

В области значений pH 3–7 с ростом концентрации лиганда (рис. 1) при фиксированном значении pH наблюдается уменьшение релаксационной эффективности. Это можно связать с образованием комплексных соединений различной ядерности.

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

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

По данным математического моделирования, в системе цирконий (IV) – железо (III) – d-винная кислота преимущественно накапливаются разнометальные биядерные 1:1:4 и тетраядерные 2:2:8 тарtratные комплексы циркония (IV) и железа (III) (комплексы 1–6, табл. 1).

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

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

Таблица 1 – Состав и устойчивость гомо- и гетероядерных тарtratов в системах цирконий (IV) – d -  $H_4Tart$  и цирконий (IV) – железо (III) – d -  $H_4Tart$

№	Стехиометрическая матрица				d-Ig $\beta_{pqr}$
	Zr <sup>4+</sup> (p)	Fe <sup>3+</sup> (m)	H <sub>4</sub> Tart (q)	H <sup>+</sup> (r)	
1	1	1	4	8	3.49±0.12
2	1	1	4	10	-2.43±0.17
3	2	2	8	24	-18.02±0.16
4	2	2	8	26	-30.06±0.26
5	2	2	8	28	-44.34±0.12
6	2	2	8	30	-61.60±0.16
7	4	0	8	24	-8.67 ± 0.11
8	4	0	8	26	-16.94 ± 0.17
9	4	0	8	28	-27.05 ± 0.12

Для тарtratов 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 в устойчивые комплексы.

## БИБЛИОГРАФИЯ

1. Fang, T.-T. <sup>13</sup>C 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. Musgrave, 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. Gritsenko V.A. The effect of the Ti (IV)-citrate complex on staphylococcus aureus growth and biofilm formation. V.A. Gritsenko, O.P. Ajsuvakova, A.A. Tinkov, S.G. Bezryadin, E.R. Gatiatulina, V.Y. Ivanova, V.V. Chevela, A.A. Nikonov. *Arch. Biol. Sci., Belgrade*, 67 (3), 981-992, 2015 DOI:10.2298/ABS141203061G
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 environmental 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. Mavromoustakos, 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 [Ti (H<sub>2</sub>cit)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> 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 тербия (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. Девятков. - 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.