

**Мухамедьярова Л.И., Безрядин С.Г., Чевела В.В.\*,  
Григорьева Н.А., Залымов В.С., Иванова В.Ю.\***

Оренбургский государственный аграрный университет

\*Химический институт им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета  
E-mail: rphys@mail.osu.ru

## **СОСТАВ, УСТОЙЧИВОСТЬ И СТРУКТУРА ЦИТРАТОВ ЦИРКОНИЯ (IV) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

**Методами рН-метрии и математического моделирования равновесий определены состав, устойчивость и доли накопления цитратных комплексов циркония (IV) в водном растворе при мольном соотношении металл : лиганд 1:1, 1:3 в широком диапазоне рН. Проведен квантово-химический расчет структуры моноцитрата циркония (IV) с учетом второй гидратной сферы.**

**Ключевые слова:** комплексообразование, цитраты циркония (IV), рН-метрия, структура моноцитрата циркония (IV).

Интерес к соединениям водных растворов оксикислот с переходными элементами IVB обусловлен различным составом, устойчивостью и структурой образующихся комплексов. Химия водных растворов циркония очень обширна. Все это представляет интерес как для фундаментальной науки, в связи с недостаточным изучением состояния ионов циркония (IV) в водных растворах, так и практический интерес. По результатам немногочисленных и противоречивых литературных данных равновесия в растворах, содержащих ионы циркония (IV), характеризуются образованием сложных гидроксо- и полиядерных форм комплексов [1–3]. Дополнительным фактором, осложняющим исследование комплексообразования, является кинетическая инертность этих комплексов. Практически отсутствуют сведения о структуре полиядерных оксикислотных комплексов циркония (IV). Все это показывает, что исследование термодинамических и структурных особенностей комплексообразования циркония (IV) с оксикислотами имеет актуальное значение.

### **Экспериментальная часть**

В работе использовался цирконил хлорид марки ХЧ, перекристаллизованный по методике [4], и лимонная кислота марки ЧДА. Растворы готовились на бидистилляте. Концентрацию ионов циркония (IV) определяли обратным комплексонометрическим титрованием хлоридом железа (III) по методике [4]. Концентрацию лимонной кислоты определяли стандартным раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора тимолового синего. Активность протонов определяли на рН-метре рН-150М с цифровым вольтметром с точностью 0,01 ед. рН. Температуру рабочих растворов поддерживали с помощью

термостата с точностью 0,1°С. Моделирование равновесий в системе  $Zr^{4+}$  – лимонная кислота, а также расчет констант устойчивости образующихся комплексов и их вклада в среднюю степень оттитрованности проводили с использованием программ CPRESSP Ю.И. Сальникова и CPES С.Н. Матвеева [5]. Расчет структур комплексов проводился с привлечением методов молекулярной механики и полуэмпирического метода РМЗ, частично учитывающего вклад интегралов перекрывания. Квантово-химические расчеты были проведены в программе PRIRODA с базисом 3z.bas.

### **Результаты и их обсуждение**

Комплексообразование иона циркония (IV) с лимонной кислотой начинается в кислой среде ( $pH < 1,5$ ) и приводит, как полагают ряд исследователей [6–9], к образованию комплекса  $ZrH_2C^{2+}$ . Состав и устойчивость комплексов при больших избытках лиганда, а также при более высоких рН до настоящего времени совершенно не исследованы.

Для моделирования комплексов необходимы данные, в которых вклад взаимодействий комплекс – фоновый электролит был бы минимальным. В связи с этим образование цитратов циркония (IV) было изучено нами при почти нулевой ионной силе и широкой области рН. Нами проведено исследование системы  $ZrOCl_2$  – лимонная кислота методом рН-метрического титрования в интервале рН 1,3–10,5. Для выявления полиядерных форм концентрацию циркония (IV) изменяли в пределах 0,0026 – 0,0100 моль/л. Соотношение  $V_{Zr}:C_{H_4C}$  поддерживали 1:1 и 1:3. Зависимость функции образования Бьеррума от рН приведена на рисунке 1.

Рассматривая комплексообразование цирконий (IV) – лимонная кислота при соотноше-

нии 1:1, на кривых можно выявить отдельные области постоянства функции Бьеррума –  $n = 5$ ,  $n = 5,25$ , которые, по всей видимости, связаны с образованием устойчивых комплексных форм с такими же молярными свойствами,  $Zr_4(OH)_4C_4^{4-}$  ( $n = 5$ ),  $Zr_4(OH)_5C_4^{5-}$  ( $n = 5 \cdot 2 \cdot 5$ ),  $Zr_4(OH)_8C_4^{8-}$  ( $n = 6$ ).  
 Моделирование равновесного состава в системе цирконий (IV) – лимонная кислота при эквимольном соотношении представлено в таблице 1. В моделях 1 и 2 была сделана попытка описать массив для соотношения цирконий: цитрат 1:1 комплексами. Расчет показал довольно высокое значение целевой функции F и приведенного критерия  $F_{пр}$ . Добавление к тетра-ядерным частицам моноядерных в модели 3 позволило существенно улучшить сходимость расчетных и экспериментальных данных. Устранив формы, имеющие незначительные доли накопления, получаем модель 4, хорошо передающую особенности поведения кривых.

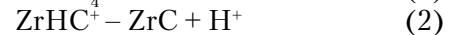
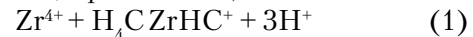
На данном этапе моделирования комплексобразования в системе  $Zr^{4+} - H_4Cit$  при соотношении 1:1 можно представить набором следующих равновесных систем, представленных в таблице 1.

Таблица 1. Результаты математического моделирования системы  $ZrOCl_2 -$  лимонная кислота. Фигурными скобками отмечены незначимые формы

№	Модель	$F_{пр}$
1	$\{Zr_4H_6C_4^{6+}\} + \{Zr_4H_5C_4^{5+}\} + \{Zr_4H_4C_4^{4+}\} + \{Zr_4H_2C_4^{2+}\} + Zr_4C_4 + \{Zr_4(OH)_2C_4^{2-}\} + Zr_4(OH)_3C_4^{3-} + Zr_4(OH)_4C_4^{4-} + Zr_4(OH)_5C_4^{5-} + Zr_4(OH)_6C_4^{6-} + Zr_4(OH)_8C_4^{8-}$	0.62
2	$\{Zr_4HC_4^{+}\} + Zr_4C_4 + \{Zr_4(OH)C_4^{-}\} + Zr_4(OH)_3C_4^{3-} + Zr_4(OH)_4C_4^{4-} + Zr_4(OH)_5C_4^{5-} + Zr_4(OH)_6C_4^{6-} + Zr_4(OH)_8C_4^{8-}$	0.62
3	$\{Zr_4HC_4^{+}\} + \{Zr_4C_4\} + \{Zr_4(OH)C_4^{-}\} + Zr_4(OH)_3C_4^{3-} + Zr_4(OH)_4C_4^{4-} + Zr_4(OH)_5C_4^{5-} + Zr_4(OH)_6C_4^{6-} + Zr_4(OH)_8C_4^{8-} + ZrHC^{+} + ZrC$	0.31
4	$Zr_4(OH)_3C_4^{3-} + Zr_4(OH)_4C_4^{4-} + Zr_4(OH)_5C_4^{5-} + Zr_4(OH)_6C_4^{6-} + Zr_4(OH)_8C_4^{8-} + ZrHC^{+} + ZrC$	0.31
5	модель 4 + $\{ZrH_2C_2^{2-}\} + \{ZrC_2^{4-}\}$	0.90
6	Модель 4 + $Zr_4(H_3C)_4(H_2C)_4^{4+} + Zr_4(H_2C)_8 + Zr_4(H_2C)_4(HC)_4^{4+} + Zr_4(HC)_8^{8-} + Zr_4(HC)_4C_4^{12-} + Zr_4(HC)_2C_6^{14-} + Zr_4C_8^{16-}$	0.31
7	Модель 4 + $Zr_4(H_3C)_4(H_2C)_4^{4+} + \{Zr_4(H_3C)_2(H_2C)_6^{2+}\} + Zr_4(H_2C)_8 + Zr_4(H_2C)_6(HC)_2^{2-} + Zr_4(H_2C)_4(HC)_4^{4+} + Zr_4(H_2C)_2(HC)_6^{6+} + Zr_4(HC)_8^{8-} + Zr_4(HC)_6C_2^{10-} + Zr_4(HC)_4C_4^{12-} + Zr_4(HC)_2C_6^{14-} + Zr_4C_8^{16-}$	0.15
8	Модель 4 + $Zr_4(H_2C)_8 + Zr_4(H_2C)_4(HC)_4^{4+} + Zr_4(H_2C)_2(HC)_6^{6+} + Zr_4(HC)_8^{8-} + Zr_4(HC)_6C_2^{10-} + Zr_4(HC)_4C_4^{12-} + Zr_4(HC)_2C_6^{14-} + Zr_4C_8^{16-}$	0.15 (1:1) 0.22 (1:1)+(1:3)

дующих равновесных систем, представленных в таблице 1.

Комплексообразование начинается в кислой области (рН 1,29–2), сопровождается выделением трех протонов и приводит к образованию моноцитрата  $ZrHC^{+}$ , а затем  $ZrC$ :



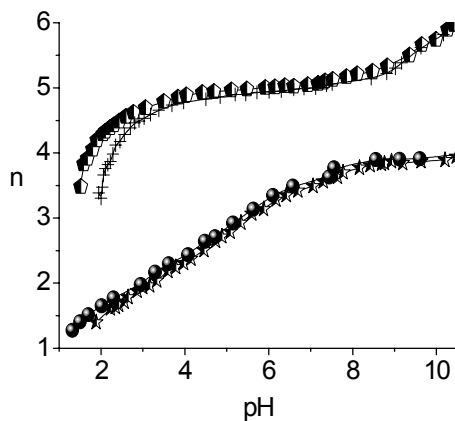
которые затем тетрамеризуются с образованием  $4ZrC + 3H_2O \rightleftharpoons Zr_4(OH)_3C_4^{3-} + 3H^{+}$  (3)

В области рН=2,24 функция образования принимает значение больше четырех, что указывает на появление первых гидроксоцитратов, процессы комплексобразования сопровождаются установлением следующего равновесия:  $Zr_4(OH)_3C_4^{3-}$  ( $n=4.75$ ) -  $Zr_4(OH)_4C_4^{4-}$  ( $n=5$ ) -  $Zr_4(OH)_5C_4^{5-}$  ( $n=5.25$ ) -  $Zr_4(OH)_6C_4^{6-}$  ( $n=5.5$ ) -  $Zr_4(OH)_8C_4^{8-}$  ( $n=6$ ) (4)

В области рН = 3,78–5,49 доминирует комплекс  $Zr_4(OH)_4C_4^{4-}$ , доля максимального накопления его в изученном концентрационном диапазоне достигает  $\alpha_{max} = 0,96$ . При рН > 5,49 происходит увеличение доли комплекса состава  $Zr_4(OH)_5C_4^{5-}$ , и максимум достигает при рН=7,91 и  $\alpha_{max} = 0,79$ .

Комплексные формы состава  $Zr_4(OH)_6C_4^{6-}$  и  $Zr_4(OH)_8C_4^{8-}$  вполне адекватно описывают сильнощелочную область, в которой функция образования тем выше, чем меньше концентрация металла, при фиксированном значении рН.

Фиксируя константы устойчивости для комплексов состава 1:1, в процесс моделирования были включены все изученные соотношения – 1:1 и 1:3.



- 1 – + –  $V_{Zr} = 0,0026$  моль/л,  $C_{H_4C} = 0,00264$  моль/л
- 2 – К –  $V_{Zr} = 0,0100$  моль/л,  $C_{H_4C} = 0,0104$  моль/л
- 3 – Б –  $V_{Zr} = 0,0026$  моль/л,  $C_{H_4C} = 0,0078$  моль/л
- 4 – , –  $V_{Zr} = 0,0100$  моль/л,  $C_{H_4C} = 0,0305$  моль/л

Рисунок 1. Зависимость функции Бьеррума от рН в системе  $ZrOCl_2 -$  лимонная кислота при соотношении реагентов 1:1 и 1:3

Добавление в матрицу стехиометрии моноядерных форм (модель 5) показало, что они не могут иметь реальных долей накопления. Было предположено, что отсутствие зависимости  $n$  от  $V_{Zr}$  является следствием сохранения ядра  $Zr_4$ . Исходя из этого, были опробованы модели 6 и 7. Устранив незначимые комплексы, получаем модель 8, которая наилучшим образом описывает объединенный массив данных для всех изученных соотношений. Формализованные константы равновесий образования цитратов циркония(IV), соответствующих модели 8, приведены в таблице 2.

Наличие постоянства функции Бьеррума при соотношении  $V_{Zr} : C_{H_4Cit} \ 1:3 - n = 3,75$  позволяет предположить возможное образование тетраядерных комплексов следующего состава:  $Zr_4(H_2C)_8$  ( $n=2$ ),  $Zr_4(H_2C)_4(HC)_4^{4-}$  ( $n=2,5$ ),  $Zr_4(H_2C)_2(HC)_6^{6-}$  ( $n=2,75$ ),  $Zr_4(HC)_8^{8-}$  ( $n=3$ ),  $Zr_4(HC)_6C_2^{10-}$  ( $n=3,25$ ),  $Zr_4(HC)_4C_4^{12-}$  ( $n=3,25$ ),  $Zr_4(HC)_2C_6^{14-}$  ( $n=3,75$ ),  $Zr_4C_8^{16-}$  ( $n=4$ ).

С использованием полученных констант равновесий для оптимальной модели 8 были рассчитаны доли накопления цитратов циркония (IV) для различных концентраций реагентов (рисунок 2). Можно видеть, что при  $pH > 4$  доминируют тетраядерные комплексы для всех изученных концентраций центрального иона.

Нами предложена схема взаимопревращения цитратов циркония (IV) в зависимости от  $pH$  и концентрации лиганда

Таблица 2. Состав и устойчивость цитратов циркония (IV)

№	Комплекс	Стехиометрическая матрица			$\lg \beta_{pqr}$
		$Zr^{4+}$ (p)	$H_4C$ (q)	$H^+$ (r)	
1	$ZrHC^+$	1	1	3	$2.45 \pm 0.11$
2	$ZrC$	1	1	4	$1.24 \pm 0.08$
3	$Zr_4(OH)_3C_4^{3-}$	4	4	19	$5.21 \pm 0.13$
4	$Zr_4(OH)_4C_4^{4-}$	4	4	20	$2.97 \pm 0.26$
5	$Zr_4(OH)_5C_4^{5-}$	4	4	21	$-4.00 \pm 0.24$
6	$Zr_4(OH)_6C_4^{6-}$	4	4	22	$-12.83 \pm 0.30$
7	$Zr_4(OH)_8C_4^{8-}$	4	4	24	$-31.97 \pm 0.33$
8	$Zr_4(H_2C)_8$	4	8	16	$20.55 \pm 0.15$
9	$Zr_4(H_2C)_4(HC)_4^{4-}$	4	8	20	$14.42 \pm 0.22$
10	$Zr_4(H_2C)_2(HC)_6^{6-}$	4	8	22	$9.72 \pm 0.11$
11	$Zr_4(HC)_8^{8-}$	4	8	24	$3.01 \pm 0.12$
12	$Zr_4(HC)_6C_2^{10-}$	4	8	26	$-5.62 \pm 0.21$
13	$Zr_4(HC)_4C_4^{12-}$	4	8	28	$-15.91 \pm 0.17$
14	$Zr_4(HC)_2C_6^{14-}$	4	8	30	$-27.56 \pm 0.16$
15	$Zr_4C_8^{16-}$	4	8	32	$-41.96 \pm 0.26$

$$\beta_{pqr} = [Zr_p H_{4q-r} C_q^{4p-r}] [H^+]^r [Zr^{4+}]^{-p} [H_4C]^{-q}$$

Нами начато моделирование оксикислотных комплексов циркония (IV) на примере простейшего комплекса – моноцитрата циркония  $ZrC$ .

Переходный элемент цирконий(IV), исходя из литературных данных [10–13], реализует в комплексах с хелатными лигандами, координационные числа 7 и 8. Их координационные полиэдры имеют различную конфигурацию. Наиболее разнообразные формы координационных полиэдров выявлены при КЧ 7 – одношапочная тригональная призма (Ia), одношапочный октаэдр (Ib), пентагональная бипирамида I(c) – и КЧ 8 центрального атома – додекаэдр Хорда (Id), квадратная антипризма (Ie-Ig), двухшапочная тригональная призма (Ig).

Рассмотрим конформационное поведение моноцитрата циркония (IV). Для описания структуры моноцитрата циркония (IV) применяли простую модель, согласно которой ион  $Zr^{4+}$  располагался в центре сферы, состоящей из лигандов воды и лимонной кислоты.

Связанность скелета моноцитрата циркония (IV)  $ZrC$  представлена на рисунке 3, нами были рассмотрены два типа моделей, учитывающих разное число молекул воды. В модели 1 цирконий (IV) координирует 4 молекулы воды, КЧ = 7; а в модели 2 – координируется 5 молекул воды, КЧ = 8. Приведены основные параметры, формирующие геометрию этих моделей, – валентные углы  $\alpha$ , и торсионные углы  $\varphi$ .

Для этих структурных моделей нами была проведена оптимизация геометрии внутренней координационной сферы комплексных соединений циркония (IV). Оптимизировались одновременно переменные скелета и молекул воды. Проведена оценка длин связей металл-кислород и валентных углов в предложенных полиэдрах, образованных атомами кислорода лиганда и металлом - комплексообразователем.

Рассмотрим первоначально комплексы с координационным числом 7. Оптимизация 1-й модели выявила наиболее выгодную структуру, имеющую полиэдр одношапочной тригональной призмы. Ей соответствует минимум энергии, что находит подтверждение в данных, рассчитанных разными методами.

Расчет полуэмпирическим методом PM3 подтверждает выгодность модели Ia на 17,60 ккал/м по сравнению с Ib и на 29,46 ккал/м по сравнению с моделью Ic.

Для координационного числа 8 для модели 2 из всех рассмотренных структур после оптимизации геометрии первой гидратной сферы

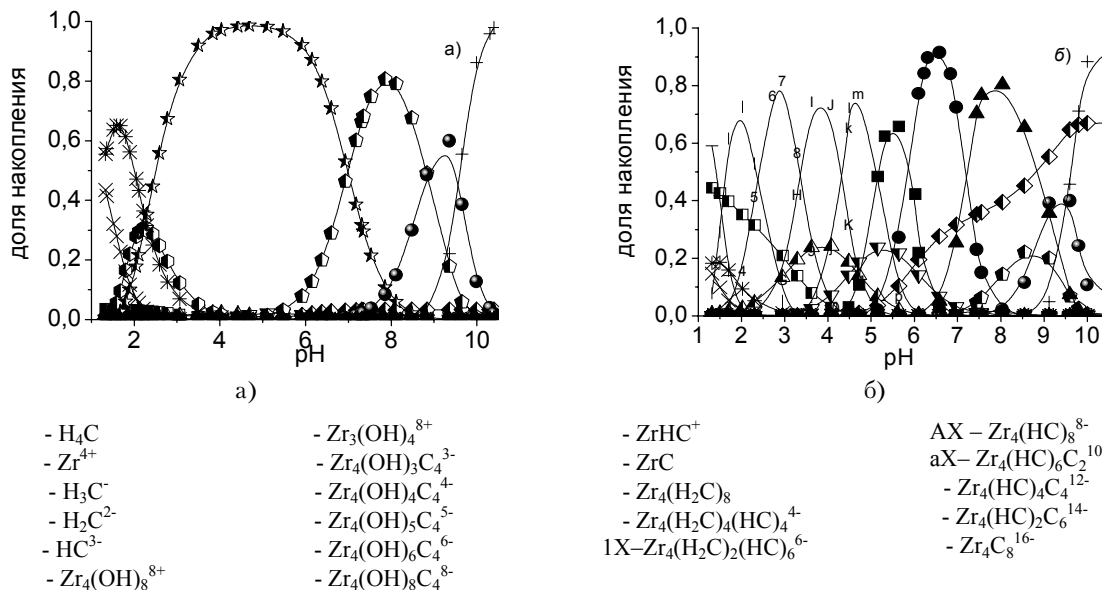


Рисунок 2. Распределение комплексных форм в системе  $ZrOCl_2$  – лимонная кислота: а)  $V_{Zr} = 0.0100$  моль/л,  $C_{H_4C} = 0.0104$  моль/л; б)  $V_{Zr} = 0.0100$  моль/л,  $C_{H_4C} = 0.0305$  моль/л

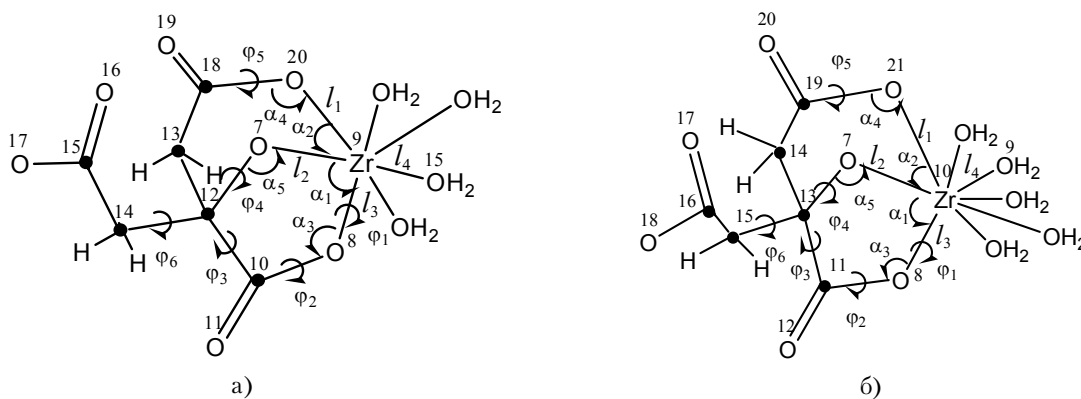


Рисунок 3. Связанность гидратированных форм моноцитрата циркония(IV) и параметры, определяющие геометрию; а)  $KЧ=7$ , б)  $KЧ=8$ .

методом молекулярной механики можно прийти к выводу, что все модели структур равновероятны в растворе и полученная конечная модель соответствует геометрии квадратной антипризмы. Но модель If на порядок по энергии отличается от остальных, имея более низкую энергию равную 28,31ккал/м, это можно связать с наиболее выгодным расположением молекулы лимонной кислоты относительно центрального атома (таблица 5-3). Структура типа Ie отличается от Id на 0,12 ккал/м, в то время как разница энергий от структуры Ig составляет 0,05 ккал/м, соответственно можно сделать вывод, что в растворе эти структуры находятся в равновесии.

Расчет с учетом второй гидратной сферы был проведен по программе PRIRODA [14], оптимизированную молекулу с первой гидратной сфе-

рой помещали в куб 12x12x12 А, общее количество атомов 91. Для структур типа Ia, Ie и If в результате были получены данные, которые свидетельствуют о выгодность модели Ia, она оказалась стабильнее на 19,26 ккал/м, чем Ie. В то же время структура типа Ie по энергии выгодней на 18,63 ккал/м структуры типа If. Метод РМЗ также показал ту же зависимость энергии  $Ia > Ie > If$ .

На рисунках 4 и 5 приведены наиболее энергетически выгодные структуры, которые находятся в растворе, расчеты показали, что варьирование координат молекул воды второй гидратной сферы существенно влияет на параметры лигандного скелета и энергию структуры.

Моноцитрат  $ZrC$  с координационным числом 7 по всем расчетным программам показал наиболее энергетически выгодную структуру и

соответствующий координационный полиэдр – одношапочную тригональную призму. В то же время наиболее описанным в литературе координационным числом для комплексов циркония (IV) является 8. Мы предполагаем, что все

структуры имеют место находиться в растворе и взаимно переходить друг в друга. Все это доказывает, что при расчете конформационно-не жестких металлокомплексов необходим учет второй координационной сферы.

22.06.2010

**Список литературы:**

1. Слободов А.А. Термодинамический анализ химических взаимодействий циркония с водными растворами / А.А. Слободов, А.В. Крицкий, В.И. Зарембо, Л.В. Пучков // Журн. приклад. химии. - 1992. - Т. 65. - № 5. - С. 1031-1041.
2. Лыткин А.И. Особенности термодинамического поведения циркония (IV) и гафния (IV) в водном растворе // 14 Международная конференция по термодинамике. Санкт-Петербург, 1-5 июля, 2002. Тезисы докладов. СПб.: Изд-во НИИХ СПбГУ, 2002. - С. 83.
3. Костромина Н.А. Исследование состояния циркония и гафния в водных растворах методом ЯМР // Укр. хим. ж. - 1984. - Т. 50. - № 9. - С. 922.
4. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Мир, 1965. 950 с.
5. Сальников Ю.И. Полиядерные комплексы в растворах / Ю.И. Сальников, А.Н. Глебов, Ф.В. Девятов. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1989. 288 с.
6. Кочергина Л.А. Термодинамическое исследование реакций кислотно-основного взаимодействия в водном растворе лимонной кислоты // Журнал физической химии. - 2007. - Т. 81. - № 2. - С. 234-238.
7. Васильев В.П. Потенциометрическое исследование протолитических равновесий в водных растворах лимонной и винной кислот // Известия вузов. Химия и хим. технология. - 2001. - Т. 44. - С. 14-17.
8. Елинсон С.В. Аналитическая химия циркония и гафния. - М.: Наука, 1965. - 240 с.
9. Коцунова Ц.Б. Координационные соединения циркония и гафния с органическими лигандами. Кишинев: Штиинца, 1975. 224 с.
10. Канажевский В.В., Шмачкова В.П., Коцаренко Н.С., Коломийчук В.Н., Кочубей Д.И. Изменение локального окружения циркония при замещении лигандов в растворах // Журнал структурной химии. - 2006. - Т. 47. - №5. - С. 874-881.
11. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975. 282 с.
12. Картемелл Э., Фулс Г.В.А. Валентность и строение молекул. М.: Химия, 1979. 359 с.
13. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. М.: Мир, 1987. - Т. 1. - 203 с.
14. Лайков Д.Н., Устынюк Ю.А Система квантово-химических программ «ПРИРОДА-04». Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений // Известия Российской академии наук. Серия Хим. - 2005. - № 3. - С. 804-810.

Сведения об авторах:

**Мухамедьярова Л.И.**, аспирант кафедры химии Оренбургского государственного аграрного университета, liliana\_ximik@mail.ru, 89225352109

**Безрядин С.Г.**, доцент кафедры химии Оренбургского государственного аграрного университета, кандидат химических наук, доцент

**Чевела В.В., Иванова В.Ю.**, Химический институт им. А.М. Бутлерова  
Казанского государственного университета

Mukhamedyarova L.I., Bezryadin S.G., Chevella V.V., Grigoryev N.A., Zalymov V.S., Ivanova V.Yu.

COMPOSITION, STABILITY AND STRUCTURE CITRATES OF ZIRCONIUM (IV) IN THE AQUEOUS SOLUTIONS  
By the methods of pH-measuring system and mathematical simulation of equilibria composition, stability and the share of the accumulation of the citrate complexes of zirconium (IV) in the aqueous solution with molar ratio the metal: ligand 1:1, 1:3 over a wide range of pH are determined. The authors carried out the quantum-chemical calculation of the structure of monocitrate of zirconium (IV) taking into account the second hydrated sphere.

Key words: complexing, citrates of zirconium (IV), pH-measuring system, the structure of monocitrate of zirconium (IV).