

УДК 541.49+546.723+543.421.424

## ОБРАЗОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(III) С ТИРОНОМ И АМИНОКАРБОКСИЛАТАМИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

*Р.Р. Амиров, А.Б. Зиятдинова, А.Э. Хабибрахманова, Ю.И. Зявкина*

### Аннотация

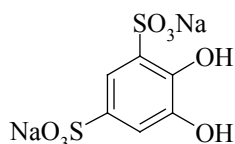
Методами электронной спектроскопии и ядерной магнитной релаксации исследовано образование разнолигандных комплексов железа(III) с 4,5-диоксибензол-1,3-дисульфокислотой (тироном, Tiron,  $H_2L^{2-}$ ) и нитрилотриуксусной кислотой ( $H_3Y$ ) или глицином (HZ) в широком диапазоне pH и концентраций реагентов. Для разнолигандных комплексов состава  $[FeLY]^{4-}$  и  $[FeL_2Z]^{6-}$  определены спектральные параметры ( $\lambda_{\text{макс}}$ ,  $\epsilon_\lambda$ ), коэффициенты релаксационной эффективности и константы устойчивости, рассчитаны константы присоединения лигандов при образовании разнолигандных комплексов.

**Ключевые слова:** железо(III), тирон, нитрилотриуксусная кислота, глицин, комплексообразование, разнолигандные комплексы, спектрофотометрия, ЯМР-релаксация.

### Введение

Образование разнолигандных комплексов с участием ионов металлов и различных органических лигандов вызывает не только научный интерес, но имеет также практическую значимость в создании новых технологий при мониторинге загрязнений окружающей среды, разработке средств медицинской диагностики и лечения и т. д.

Ранее было исследовано комплексообразование железа(III) с 4,5-диоксибензол-1,3-дисульфокислотой (тироном, Tiron,  $H_2L^{2-}$ )



в широком диапазоне pH водных растворов и концентраций реагентов [2, 3].

Эти данные, а также значения спектральных параметров и коэффициентов релаксационной эффективности приведены в табл. 1.

Установлено также, что значительный разброс в константах устойчивости его трех основных комплексов, приводимых в литературе, может быть объяснен неучетом образования гетероядерных комплексов с участием катионов щелочных или щелочноземельных металлов.

Табл. 1

Спектральные параметры, коэффициенты релаксационной эффективности, константы образования и устойчивости комплексов железа(III) с тироном

Комплекс	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\epsilon_{\lambda}$ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$\text{КРЭ}_2$ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$	$\lg K_n$	$\lg \beta_{\text{ступ}}$	$\lg \beta_{\text{общ}}$
$[\text{FeL}]^-$	660	1900	3500	$0.5 \pm 0.1$	20.8	20.8
$[\text{FeL}_2]^{5-}$	550	4700	5900	$-6.2 \pm 0.1$	13.6	34.4
$[\text{FeL}_3]^{9-}$	480	6200	3100	$-19.1 \pm 0.2$	8.2	42.6

Основной интерес к комплексам железа(III) с молекулами, содержащими диоксибензойные фрагменты, связан с возможностью использования их в качестве моделей сидерофоров – биологически важных переносчиков ионов железа(III), таких как, например, энтеробактин, обеспечивающий железом клетки некоторых видов бактерий. Дополнительный интерес к таким соединениям вызван тем, что лиганды, содержащие диоксибензольные фрагменты, рассматриваются в качестве потенциальных контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии (МРТ) [4]. При этом в живом организме металлокомплекс окажется в окружении разнообразных соединений, включая аминокислоты и белки, способных к координации с катионами железа.

В моно- и бис-тиронатном комплексах железа имеются соответственно четыре и два координационных положения, которые могут занимать донорные атомы дополнительных лигандов. В соответствии с этим задачей настоящей работы было выявление возможности образования разнолигандных комплексов железа(III) с тироном и глицином как простейшей аминокислотой или нитрилотриуксусной кислотой как полидентатным лигандом. В определенной степени они моделируют взаимодействие тиронатных комплексов железа с фрагментом белковой молекулы.

### 1. Реактивы и оборудование

Использовали хлорид железа(III) марки «ч.д.а.», динатриевую соль 4,5-диоксибензол-1,3-дисульфокислоты ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}$ ) (Acros Organics) (чистота 97%), аминоксусную кислоту (Gly, глицин) марки «ч.д.а.», нитрилотриуксусную кислоту (NTA) марки «ч.д.а.», гидроксид натрия, хлороводородную и азотную кислоты (все – марки не ниже «ч.д.а.»).

Растворы готовили из более концентрированных разбавлением дистиллированной водой или по навеске в мерных колбах. Измерения pH растворов вели при 298 К на pH-метре ThermoOrion 420A+ (Thermo Electron). Прибор калибровали по трем буферным растворам (pH 4.01, 7.00 и 9.00).

Спектры поглощения в стационарном режиме снимали на приборах Lambda EZ210 (Perkin-Elmer) в диапазоне длин волн 350–900 нм с использованием кварцевых кювет толщиной 1 см (раствор сравнения – вода).

Времена протонной релаксации измеряли на приборе ЯМР-релаксметре Minispec MQ20 (Bruker) с рабочей частотой 19.75 МГц, позволяющем измерять времена спин-спиновой релаксации  $T_2$  с использованием последовательности Карра – Парселла с погрешностью не более 3%. Температуру поддерживали

помощью криотермостата Haake DC10 (Thermo Electron). Все измерения проводили при 298 К.

Парамагнитный вклад ( $1/T_{2p}$ ,  $\text{с}^{-1}$ ) в скорость спин-спиновой релаксации определяли по формуле

$$\frac{1}{T_{2p}} = \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_{2d}},$$

где  $1/T_{2d} = 0.4 \text{ с}^{-1}$  – так называемый «диамагнитный» вклад (скорость релаксации в отсутствие парамагнитных добавок). Релаксационную спин-спиновую эффективность ( $R_2$ ,  $\text{M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) рассчитывали по формуле:

$$R_2 = \frac{1}{C_M T_{2p}},$$

где  $C_M$  – концентрация ионов парамагнитного зонда, Fe(III).

Величины констант равновесия комплексообразования получали путем построения математических моделей изучаемых систем, включающих схемы равновесий (со стехиометрическими коэффициентами при реагентах), значения констант равновесия образования комплексов и их коэффициентов экстинкции,  $\epsilon$ , или релаксационной эффективности (КРЭ) [5]. Оптимизацию численных параметров проводили по компьютерной программе CPSSP [6] с оценкой достоверности по критерию Фишера.

## 2. Результаты и обсуждение

**2.1. Комплексообразование железа(III) с тироном.** Изменение спектров растворов тиронатных комплексов железа(III) в избытке лиганда позволило определить их спектральные и термодинамические параметры, приведенные выше в табл. 1. Между тем анализ спектров поглощения растворов системы железо – тирон при разных соотношениях компонентов показал, что высший высокопрочный трис-комплекс не образуется количественно при трехкратном избытке лиганда над металлом даже в щелочной среде, что проявляется, например, в совпадении кривых а и б на рис. 1, а. Полный выход комплекса имеет место либо при добавлении солей щелочных или щелочноземельных металлов, либо при большем избытке лиганда. Проведенные магнитно-релаксационные измерения (рис. 1, б) также показали, что при трехкратном избытке лиганда над металлом в области  $\text{pH} > 8$  не обеспечивается заметное образование трис-комплекса.

Полученные результаты подтверждают отмеченный в [7] факт более низкой устойчивости трис-комплекса в отсутствие фонового электролита.

Кроме того, в условиях недостатка тирона для образования бис- или трис-лигандного комплекса такие соединения все-таки образуются с участием всего количества имеющегося в растворе лиганда, на что указывают характеристические величины спектральных параметров ( $\lambda_{\text{макс}}$ ,  $\epsilon_\lambda$ ).

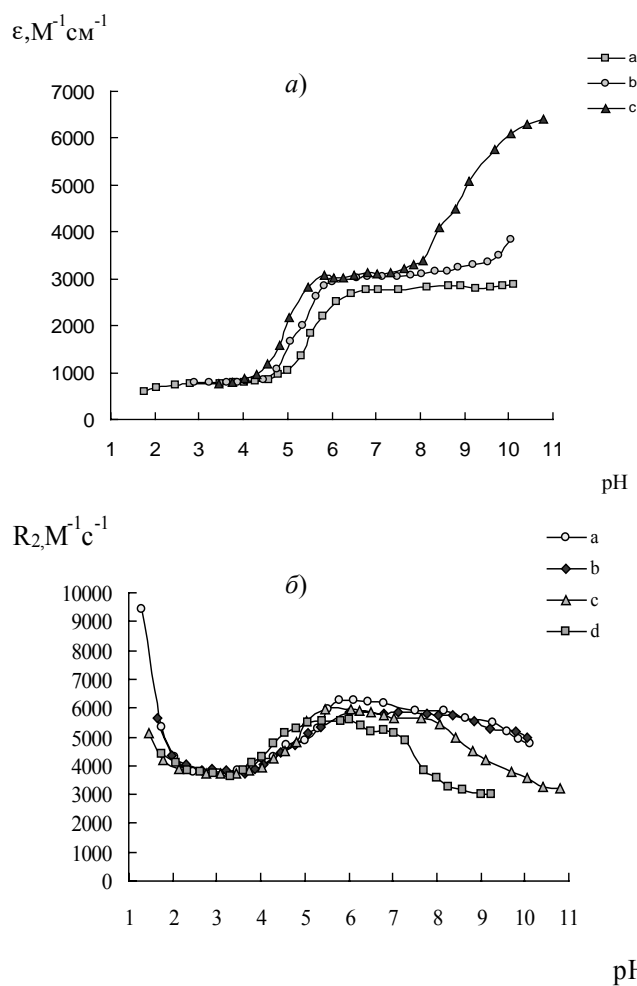


Рис. 1. Зависимость поглощения  $\epsilon$  при длине волны 480 нм (а) и релаксационной эффективности  $R_2$  (б) от рН в системе Fe(III) – тирон.  $C_{\text{Fe}} = 0.15 \text{ мМ}$ ,  $C_{\text{Тирон}} = 0.31$  (а), 0.46 (б), 1.5 (с), 5 (д) мМ

При этом избыточное количество железа(III) не выделяется из таких растворов (среда нейтральная или слабощелочная) в виде гидроксида, а остается в растворе. Так, например, при соотношении железо : тирон 1 : 2 наблюдаемый на рис. 2, а гипсохромный сдвиг максимума от 550 нм при  $\text{pH} > 8$  свидетельствует о том, что часть ионов железа приобретает окружение, как в комплексе  $[\text{FeL}_3]^{9-}$  (чтобы не загромождать рисунок, опущена часть спектров для растворов до  $\text{pH} 8$ , отвечающих переходу комплекса  $[\text{FeL}]^-$  с  $\lambda_{\text{макс}} 660 \text{ нм}$  в  $[\text{FeL}_2]^{5-}$  с  $\lambda_{\text{макс}} 550 \text{ нм}$ ).

При этом в соответствии с количеством лиганда (0.31 мМ) и железа (0.15 мМ) в растворе максимальная концентрация трис-комплекса не может превысить 0.103 мМ, то есть двух третей от общего содержания Fe(III). Это согласуется с тем, что наблюдаемые значения оптической плотности при  $\lambda 480 \text{ нм}$  в растворах с  $\text{pH} > 8$  не превышают 60% от предельной величины  $A$  для избытка лиганда (рис. 1, а, кривые b и c).

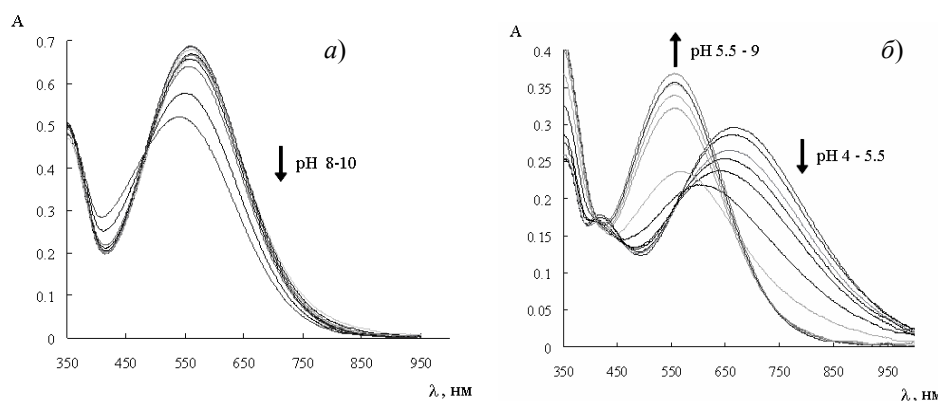
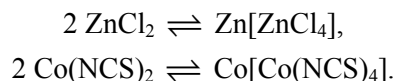
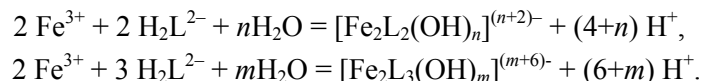


Рис. 2. Спектры растворов в системе Fe(III) – Тирон.  $C_{\text{Fe}} = 0.15$  мМ,  $C_{\text{Тир}} = 0.31$  (а), 0.16 (б) мМ

Аналогичные эффекты наблюдаются и при соотношении концентраций Fe : L, равном 1 : 1 (рис. 2, б). Здесь также, чтобы не загромождать рисунок, опущена часть спектров для растворов до pH 4, отвечающих образованию комплекса  $[\text{FeL}]$  с  $\lambda_{\text{макс}} 660$  нм из ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и лиганда. Последующий сдвиг положения максимума до 550 нм соответствует образованию бис-комплекса. При этом растворы остаются прозрачными, и гидроксид железа не выпадает. И в данном случае из-за недостаточного содержания лиганда (0.16 мМ) при концентрации железа(III) 0.15 мМ в растворе максимальная концентрация бис-комплекса составляет половину от общего содержания Fe(III), что отвечает наблюдаемым значениям оптической плотности растворов с pH > 8 (рис. 1, а). Такое неожиданное поведение системы, когда при эквимольном соотношении реагентов образуются высшие комплексы, имеет общие черты с диспропорционированием, известным, например, для солей галогенидов и псевдогалогенидов:



Таким образом, наблюдаемую картину можно объяснить образованием бис- и трис-тиронатных комплексов железа(III), причем избыточная часть ионов железа (в частично гидролизованной форме) переходит во внешнюю сферу с образованием своего рода гомополиядерных комплексов. Математическая обработка полученных данных была проведена в предположении образования комплексов  $\{\text{Fe}(\text{OH})_n\}[\text{FeL}_2]$  и  $\{\text{Fe}(\text{OH})_m\}[\text{FeL}_3]$  по уравнениям:



Моделированием кривых поглощения при 480 нм были рассчитаны константы образования указанных комплексов для  $n = m = 2$ , равные  $\lg K = -6.4 \pm 0.2$  и  $-18.3 \pm 0.3$ . Полученные данные можно интерпретировать как стабилизацию бис- и трис-тиронатов железа катионными гидроксокомплексами:  $\{\text{Fe}(\text{OH})_2\}[\text{FeL}_2]^{4-}$ ,  $\{\text{Fe}(\text{OH})_2\}[\text{FeL}_3]^{8-}$ .

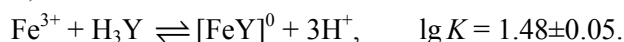
Таким образом, установлено, что негидролизованные формы тиронатов железа образуются в растворах, содержащих недостаток лиганда до pH 8 (соотношение концентраций Fe : L равно 1 : 2) или 6 (соотношение концентраций

Fe : L равно 1 : 1). Эта информация необходима при анализе результатов экспериментального исследования разнолигандных комплексов с участием тирона. Высокая прочность трис-тиронатного комплекса будет препятствовать координации других лигандов с ионов железа. Поэтому для облегчения вхождения дополнительного лиганда в экспериментах при изучении разнолигандных соединений имеет смысл использовать одно- или двукратный избыток тирона по отношению к железу(III).

## 2.2. Комплексообразование железа(III) с нитрилотриуксусной кислотой.

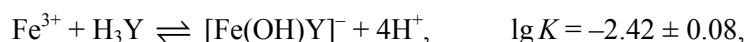
Нитрилотриуксусная кислота образует с железом(III) прочные комплексы уже в кислой среде, поэтому может эффективно конкурировать с тироном. Предварительно было проведено ЯМР-исследование системы Fe(III) – NTA и определены коэффициенты релаксационной эффективности образующихся комплексов.

Добавление нитрилотриуксусной кислоты к раствору железа(III) приводит к спаду релаксационной эффективности от значения КРЭ<sub>2</sub> акваиона (15000 М<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) до 5500 М<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> при pH < 3 (рис. 3, кривая а), связанному с образованием комплексоната железа(III):



С учетом величин констант диссоциации NTA ( $\lg K_{\text{полн}} = -14.11$ ) константа устойчивости первого комплекса  $\lg \beta$  составила 15.59, что совпадает с литературным значением константы  $\lg \beta = 15.6$  [8].

Дальнейший спад до 4000 М<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> при pH > 3 вызван образованием гидроксо-комплекса:



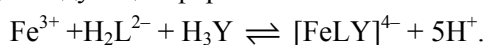
существование которого согласуется с литературными данными [9].

## 2.3. Разнолигандные комплексы железа(III) с нитрилотриуксусной кислотой и тироном.

В кислой области pH (2–3.5) релаксационные кривые в системах Fe – NTA и Fe – NTA – Tiron совпадают (рис. 1, б) и отличаются от кривой для системы Fe – Tiron (рис. 4).

Из этого был сделан вывод, что в данных условиях в тройной системе практически все железо(III) существует в виде нитрилотриацетатного комплекса  $[\text{FeY}]^0$ . Подтверждением этому является также отсутствие окраски растворов с pH < 3.5 в тройной системе Fe – NTA – Tiron. При pH > 4 наблюдается расхождение кривых, при этом растворы приобретают окраску, характерную для тиронатов железа(III).

Характер изменения релаксационных кривых на рис. 3 и 4, а также спектральных данных из рис. 5 позволил предположить образование в области pH 4–6 разнолигандного комплекса железа(III). Увеличение концентрации аминокислоты повышает выход этого комплекса (рис. 5), тогда как даже небольшой избыток тирона при pH > 5 приводит к образованию бис- или трислигандных однородных комплексов (рис. 3 и 5). На этом основании в математическую модель был введен разнолигандный комплекс, образование которого было записано в виде следующей формальной схемы:



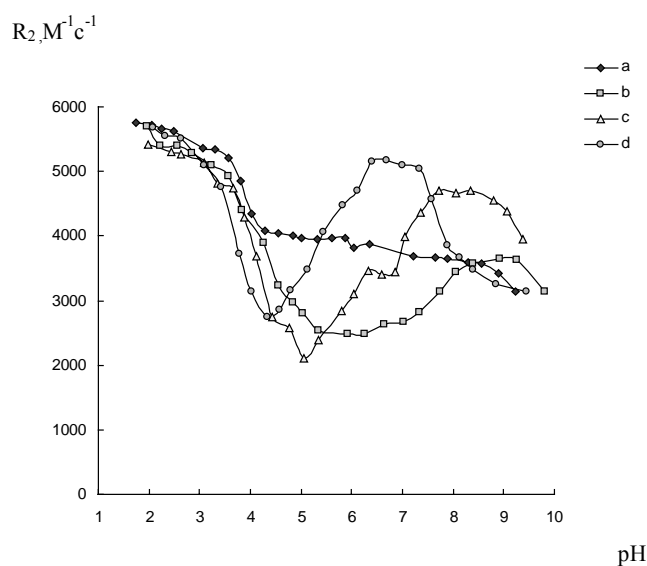


Рис. 3. Зависимость релаксивности от pH в системах Fe(III) – NTA (a) и Fe(III) – Tiron – NTA (b–d).  $C_{Fe} = 0.15$  mM,  $C_{NTA} = 0.5$  mM,  $C_{Tir} = 0$  (a), 0.31 (b), 1 (c), 5 (d) mM

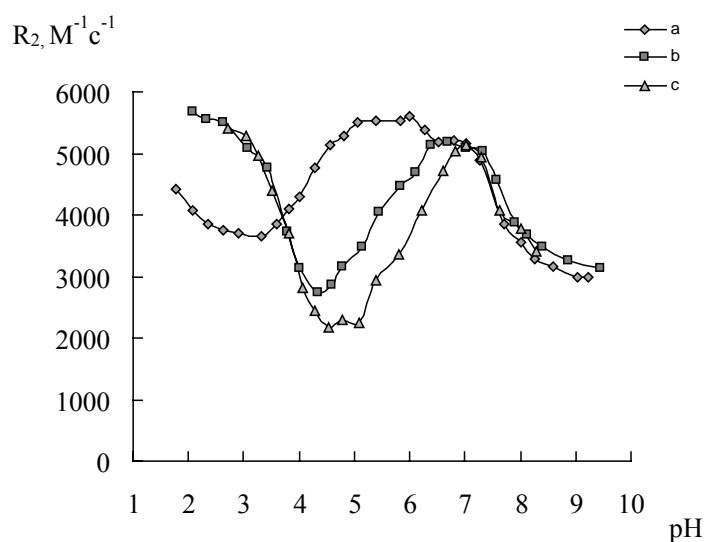


Рис. 4. Зависимость релаксивности от pH в системе Fe(III) – Tiron – NTA.  $C_{Fe} = 0.15$  mM,  $C_{Tir} = 5$  mM,  $C_{NTA} = 0$  (a), 0.5 (b), 1.5 (c) mM

Обработкой магнитно-релаксационных данных получено значение  $\lg K = -3.99 \pm 0.12$  ( $KPЭ_2$   $1926 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ ). Достаточно близкие значения константы образования ( $\lg K = -3.82 \pm 0.10$ ,  $\epsilon_{550}$   $2126 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  и  $\lg K = -3.88 \pm 0.04$ ,  $\epsilon_{550}$   $2353 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) были рассчитаны по спектрофотометрическим данным. Максимум поглощения разнолигандного комплекса приходится на длину волны 570 нм при коэффициенте экстинкции  $2550 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Среднее значение константы можно принять равным  $\lg K = -3.9 \pm 0.1$ . С учетом величин констант диссоциации NTA и тирона была рассчитана константа устойчивости разнолигандного комплекса ( $\lg \beta = 30.5$ ).

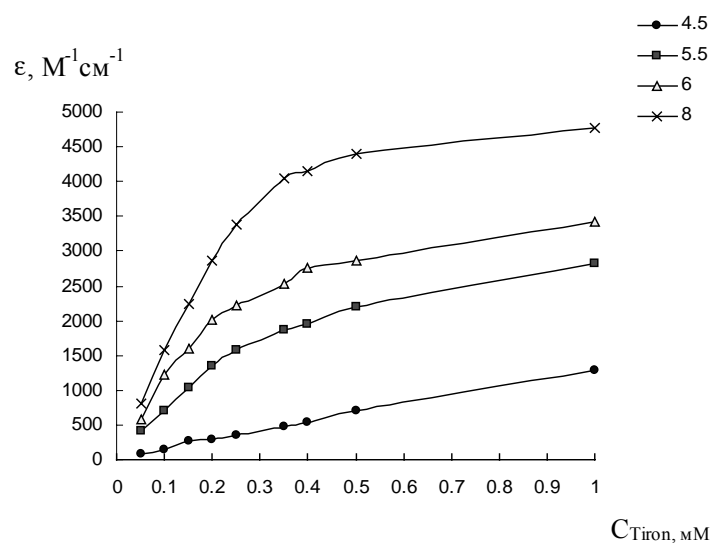


Рис. 5. Зависимость коэффициента экстинкции в системе Fe(III) – Тирон – NTA от концентрации тирона при различных pH.  $C_{Fe} = 0.15$  mM,  $C_{NTA} = 0.2$  mM

Как известно [1], для характеристики образования разнолигандных комплексов можно использовать различные константы, например, такие как:

– общая константа устойчивости

$$K_{MRR'} = \frac{[MRR']}{[M][R][R']} \quad \text{для реакции} \quad M + R + R' \rightleftharpoons MRR';$$

– константа сопропорционирования

$$K_S = \frac{[MRR']}{[MR_2]^{1/2}[MR'_2]^{1/2}} \quad \text{для реакции} \quad \frac{1}{2} MR_2 + \frac{1}{2} MR'_2 \rightleftharpoons MRR';$$

– константа присоединения

$$K^{add} = \frac{[MRR']}{[MR][R']} \quad \text{для реакции} \quad MR + R' \rightleftharpoons MRR'.$$

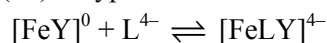
Константу сопропорционирования в рассматриваемом случае использовать невозможно, поскольку сведения по устойчивости бис-нитрилотриацетата железа(III) отсутствуют. Поэтому использовали константу присоединения, которая характеризует возможность взаимодействия дополнительного лиганда с замещенным катионом по сравнению со свободным катионом

$$K_{MR'} = \frac{[MR']}{[M][R']} \quad \text{для реакции} \quad M + R' \rightleftharpoons MR'$$

и рассчитывается по соотношению

$$\lg K_R^{add} = \lg K_{MRR'} - \lg K_{MR'}.$$

Для расчета значения константы присоединения тирона к нитрилотриацетатному комплексу железа(III) по уравнению:



использовали полученную величину константы устойчивости разнолигандного комплекса ( $\lg \beta = 30.5$ ), а также константу устойчивости нитрилотриацетата



железа ( $\lg \beta = 15.6$ ). Рассчитанная величина константы присоединения  $\lg K^{\text{add}} = 14.9$  тирона к нитрилотриацетатному комплексу железа(III) на 5.9 логарифмических единиц меньше, чем константа устойчивости монотиронатного комплекса ( $\lg \beta = 20.8$ , табл. 1), что указывает на наличие некоторых затруднений при вхождении бидентатного ароматического лиганда в координационную сферу железа(III), в котором комплексон занимает максимум четыре места из шести.

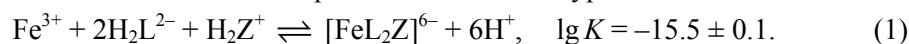
Таким образом, разнолигандный комплекс железа(III) с тироном и НТА образуется в слабокислой – нейтральной областях рН при возможно более низком содержании тирона. Любой избыток ароматического лиганда приводит к образованию бис- и трис-тиронатных комплексов железа даже в присутствии больших количеств нитрилотриацетат-ионов.

Представляло интерес применить полученные результаты к оценке возможности образования разнолигандных комплексов тирона с бидентатным аминокарбоксилатом, в качестве которого была выбрана простейшая аминокислота – глицин.

#### 2.4. Взаимодействие глицина с тиронатными комплексами железа(III).

Глицин образует с железом(III) недостаточно прочные комплексы ( $\lg \beta \sim 10$ ) [8]. Поэтому в экспериментах применяли высокие концентрации аминокислоты. Добавление глицина к растворам бис-тироната железа приводит к изменению вида спектров поглощения по сравнению с исходными только в области рН 7–9 (рис. 6), тогда как на переход моно- в бис-тиронатный комплекс никакого влияния не оказывает.

Наблюдаемое смещение спектральных кривых на рис. 6 на 20 нм в коротковолновую область при сохранении величин оптической плотности вызвано образованием смешанного комплекса железа(III) с тироном и глицином ( $\text{H}_2\text{Z}^+$ ) при присоединении одной молекулы аминокислоты к бис-тиронату железа. В математической модели этот процесс описывается уравнением:



Математическую обработку проводили с использованием данных по зависимости от рН коэффициента экстинкции при 500 нм в тройной системе. С учетом величин констант диссоциации тирона и глицина для разнолигандного комплекса константа устойчивости  $\lg \beta$  составила 37.5. Принимая во внимание константу устойчивости бис-тиронатного комплекса ( $\lg \beta = 34.4$ , табл. 1), можно рассчитать константу присоединения глицина к этому соединению:



Как видно из рис. 6, разнолигандный комплекс имеет спектр поглощения с максимумом при 530 нм (у бис-тироната – 550 нм), при этом вхождение глицина в первую сферу железа в комплексе  $[\text{FeL}_2]^{5-}$  практически не изменяет интенсивности полосы ( $\epsilon_{530} 4700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). Использование более высоких концентраций глицина (до 50 мМ) не влияет на спектральные параметры разнолигандного комплекса, что свидетельствует о сохранении его состава и при больших избытках аминокислоты.

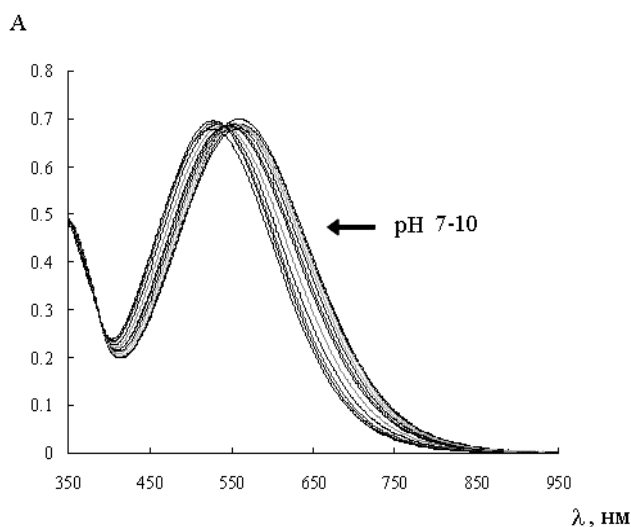


Рис. 6. Спектры растворов в системе Fe(III) – Tiron – Gly.  $C_{\text{Fe}} = 0.15$  мМ,  $C_{\text{Tir}} = 0.31$  мМ,  $C_{\text{Gly}} = 10$  мМ

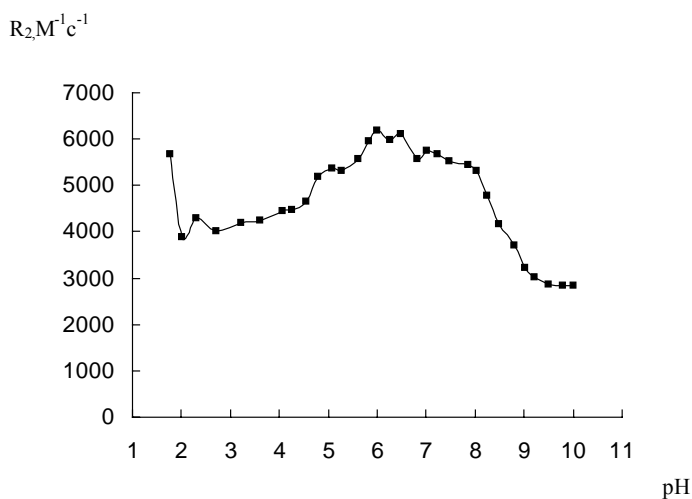


Рис. 7. Зависимость релаксивности от pH в системе Fe(III) – Tiron – Gly.  $C_{\text{Fe}} = 0.15$  мМ,  $C_{\text{Tir}} = 0.31$  мМ,  $C_{\text{Gly}} = 10$  мМ

Сравнение зависимости релаксационной эффективности растворов в тройной системе железо(III) – тирон – глицин (рис. 7) и бинарной системе железо(III) – тирон (кривая а, рис. 1, б) показывает, что различие в ходе кривых и здесь проявляется только в диапазоне pH 7–9.

Расчеты, проведенные с использованием данных из рис. 7, позволили получить величину  $\lg K = -15.4 \pm 0.1$  для константы равновесия (1), что полностью согласуется с результатами расчетов по данным спектрофотометрии.

Таким образом, нами установлено, что бидентатный лиганд глицин, образующий слабый собственный комплекс с железом(III), способен сформировать разнолигандный комплекс на основе бис-тироната железа. Замена одного лиганда в трис-тиронате на глицин приводит к более низкому значению КРЭ<sub>2</sub> смешанного

комплекса  $[\text{FeL}_2\text{Z}]^{6-}$  ( $2240 \text{ M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ ) по сравнению с  $[\text{FeL}_3]^{9-}$  ( $3100 \text{ M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ ). При этом вхождение глицина в первую сферу железа в комплексе  $[\text{FeL}_2]^{5-}$  практически не изменяет интенсивности полосы ( $\epsilon_{530} 4700 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), но смещает максимум спектра поглощения для смешанного комплекса до 530 нм по сравнению с бис-тиронатом (550 нм).

Тетраденатный лиганд НТА образует разнолигандный комплекс  $[\text{FeLY}]^{4-}$  с участием только одной молекулы тирона. В его спектре поглощения также наблюдается гипсохромный сдвиг с 660 до 570 нм с небольшим увеличением коэффициента экстинкции  $\epsilon$  максимума ( $2550 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) по сравнению с исходным монотиронатом ( $1900 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). При этом значение КРЭ<sub>2</sub>  $1926 \text{ M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$  для тиронатно-нитрилотриацетатного комплекса ниже, чем для трис-тироната ( $3100 \text{ M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$ ). Не обнаружена способность НТА к глициноподобной координации в составе бис-тироната железа(III).

### Заключение

В широком диапазоне рН среды и концентраций реагентов изучено образование разнолигандных комплексов железа(III) с тироном ( $\text{H}_2\text{L}^{2-}$ ) и нитрилотриуксусной кислотой ( $\text{H}_3\text{Y}$ ) или глицином (HZ) методами электронной спектроскопии и ядерной магнитной релаксации. Показано образование разнолигандных комплексов состава  $[\text{FeLY}]^{4-}$  и  $[\text{FeL}_2\text{Z}]^{6-}$ , для которых определены спектральные параметры ( $\lambda_{\text{макс}}$ ,  $\epsilon_\lambda$ ), коэффициенты релаксационной эффективности и константы устойчивости. Из величин констант присоединения лигандов при образовании разнолигандных комплексов сделан вывод о наличии некоторых затруднений при вхождении бидентатного ароматического лиганда в координационную сферу железа(III), в которой комплексон занимает максимум четыре места из шести.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 09-03-00437).

### Summary

*R.R. Amirov, A.B. Ziyatdinova, A.E. Khabibrakhmanova, Yu.I. Zyavkina.* Formation of Mixed Ligand Complexes between Iron(III), Tiron and Amino Carboxylates in Aqueous Media.

Formation of mixed ligand complexes between iron(III), 4,5-dihydroxybenzene-1,3-disulfoacid (Tiron,  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$ ) and nitrilotriacetic acid ( $\text{H}_3\text{Y}$ ) or glycine (HZ) in a wide range of pH and concentrations of reagents was studied using spectrophotometry and NMR-relaxation method. Two mixed ligand complexes  $[\text{FeLY}]^{4-}$  and  $[\text{FeL}_2\text{Z}]^{6-}$  were found. Their spectral parameters ( $\lambda_{\text{макс}}$ ,  $\epsilon_\lambda$ ), coefficients of relaxation efficiency, and stability constants were determined. The constants of ligand addition were calculated.

**Key words:** iron(III), tiron, nitrilotriacetic acid, glycine, complex formation, mixed ligand complexes, spectrophotometry, NMR relaxation.

### Литература

1. Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. – М.: Химия, 1983. – 54 с.

2. *Амиров Р.Р., Мирсайзянова С.А., Петрова А.А., Сапрыкова З.А.* Спектрофотометрическое исследование комплексообразования железа(III) с тироном в водных растворах солей щелочных и щелочноземельных металлов // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2007. – Т. 149, кн. 4. – С. 39–54.
3. *Амиров Р.Р., Мирсайзянова С.А., Петрова А.А., Сапрыкова З.А.* Магнитно-релаксационные параметры комплексов железа(III) с тироном в воде и растворах солей // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2008. – Т. 150, кн. 1. – С. 9–21.
4. *Амиров Р.Р.* Соединения металлов как магнитно-релаксационные зонды для высокоорганизованных сред. Применение в МР-томографии и химии растворов. – Казань: Новое знание, 2005. – 316 с.
5. *Попель А.А.* Магнитно-релаксационный метод анализа неорганических веществ. – М.: Химия, 1978. – 224 с.
6. *Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятков Ф.В.* Полиядерные комплексы в растворах. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1989. – 288 с.
7. *Harvey A.E., Jr., Manning D.L.* Spectrophotometric methods of establishing empirical formulas of colored complexes in solution // J. Am. Chem. Soc. – 1950. – V. 72, No 10. – P. 4488–4493.
8. *Яцимирский К.Б., Крисс Е.Е., Гвяздовская В.Л.* Константы устойчивости комплексов металлов с биологандами. – Киев: Наукова думка, 1979. – 226 с.
9. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И.* Комплексоны и комплексолаты металлов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.

Поступила в редакцию  
24.10.11

---

**Амиров Рустэм Рафаэльевич** – доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: [ramirov@ksu.ru](mailto:ramirov@ksu.ru)

**Зиятдинова Анна Булатовна** – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: [annette\\_zb@mail.ru](mailto:annette_zb@mail.ru)

**Хабибрахманова Ангелина Эдуардовна** – инженер кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: [ramirov@ksu.ru](mailto:ramirov@ksu.ru)

**Зявкина Юлия Игоревна** – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: [Yulia.Zyavkina@ksu.ru](mailto:Yulia.Zyavkina@ksu.ru)