

УДК 541.49+546.723

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА(III) С ТИРОНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Р.Р. Амиров, С.А. Мирсайязнова, А.А. Петрова, З.А. Сапрыкова

Аннотация

Методом спектрофотометрии и компьютерного моделирования равновесий изучено влияние солей щелочных и щелочноземельных металлов на образование комплексов железа(III) с динатриевой солью 4,5-диоксибензол-1,3-дисульфокислоты (тироном, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}$) в воде. Установлено, что наблюдаемое в солевых растворах кажущееся упрочнение бис- и трис-тиронатных комплексов железа описывается моделями, включающими реакции образования соединений MFeL_2 , MFeL_3 ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), M_nFeL_3 ($n = 3, 4$, $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

Введение

Одной из важнейших задач координационной химии является выявление закономерностей образования ионных ассоциатов с участием металлокомплексов в водных растворах [1]. Внешнесферная ассоциация координационно насыщенных комплексов металлов с противоионами (как правило, простыми анионами типа NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и др. или объемистыми четвертичными аммонийными катионами) изучалась достаточно подробно [2]. В то же время имеется крайне мало количественной информации об ассоциации катионов щелочных и щелочноземельных металлов с комплексными противоионами в водных растворах. Изучение взаимодействия комплексов с противоионами ПАВ имеет большое значение для углубления понимания процессов ассоциации ионов в растворе. Кроме того, работы в данном направлении перспективны в плане подбора условий для целенаправленного получения соединений, имеющих упорядоченную структуру, а на их основе – новые материалы (мезопористые структуры, прекурсоры в термическом синтезе материалов для оптики и электроники и т. д.).

1. Комплексообразующие свойства тирона

В данной статье изложены результаты исследования особенностей образования комплексов железа(III) с динатриевой солью 4,5-диоксибензол-1,3-дисульфокислоты – известным аналитическим реагентом тироном (*Tiron*, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{L}$) – в водных растворах электролитов, содержащих ионы щелочных и щелочноземельных металлов. Константы кислотной диссоциации тирона были определены в ряде работ [3–11], и

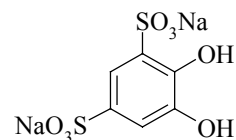


Табл. 1

Величины констант кислотной диссоциации тирона и пирокатехина

	Тирон							Пирокатехин		
pK_{a1}	7.70	7.4	7.66	7.63	7.56	7.66	7.60	9.22	9.28	9.33
pK_{a2}	12.63	12.1	12.6	12.52	12.26	12.55	12.60	13.0 0	13.0 0	13.0 0
Усло- вия (μ , t °C) Источ- ник	0.1*, 27.1	**	0.1 (KCl), 20	**	0.2 (KCl), 25	0.1 (NaClO ₄), 25	0.1 (KNO ₃), 25	0.1*, 27.1	1, 25	**
	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[3]	[10]	[11]

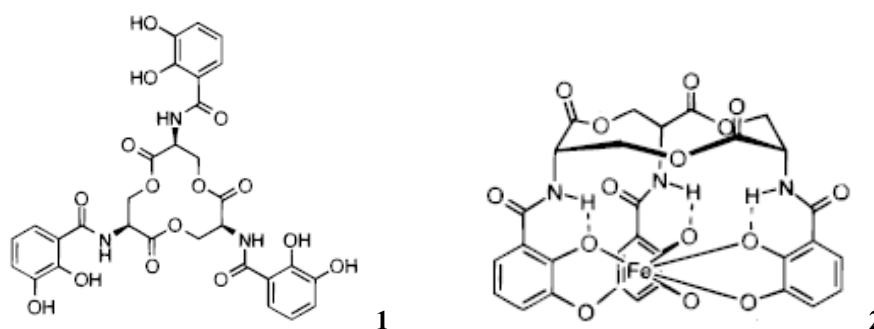
* Приведено авторами [3] расчетным путем к значению $\mu = 0.1$.

** Сведения отсутствуют.

приведены в табл. 1 (для сравнения даны значения констант кислотности пирокатехина).

Широкое применение в анализе тирон получил благодаря образованию прочных растворимых комплексов с катионами многих металлов, такими как Fe(III) [12, 13], Ti(IV) [14, 15], V(V) [16], Mo(VI) [17], U(VI) [18], ионы РЗЭ [19] и др. Как правило, с 2–3-зарядными катионами тирон образует хелатные моно-, бис- и трис-лигандные комплексы, и лишь с высокозарядными катионами, такими как UO_2^{2+} , Th^{4+} , зафиксированы полиядерные соединения [18]. Интерес к подобным исследованиям вызван возможностью использования тирона или полимерных лигандов с подобными хелатирующими фрагментами для извлечения радиоактивных изотопов из сточных и загрязненных природных вод [20].

Многие биологически важные соединения, участвующие в связывании железа(III), содержат 1,2-диоксибензойные фрагменты [21]. Например, энтеробактин (1), обеспечивающий железом клетки некоторых видов бактерий, содержит три катехолатных остатка, посредством которых происходит образование очень прочного ($\lg \beta \sim 50\text{--}52$) комплекса железа(III) (2):



Исследование кинетики и термодинамики комплексообразования, анализ спектров поглощения комплексов железа(III) с пирокатехином, тироном и другими молекулами, содержащими 1,2-диоксибензойные фрагменты, описаны в ряде работ [3–6, 22–25]. Как и в случае салициловых кислот, для тирона установлено последовательное образование моно-, бис- и трис-лигандных комплексов.

Табл. 2

Значения констант равновесия и устойчивости комплексов железа(III) с пирокатехином и тироном

	$\lg K^*$	$\lg \beta_{\text{ступ}}$	$\lg \beta$	Условия (μ , t , °C)	Источник
FeL					
пирока- техин	-2.21	20.01	20.01		[22]
	-0.27	20.07	20.07		[22]
	0.5			1 (NaClO ₄), 25	[23]
	0.3			1 (NaClO ₄), 25	[25]
тирон	0.25	19.75	19.75		[4]
		20.7	20.7		****
		20.4	20.4	0.1 (KCl), 20	[5]
FeL ₂					
пирока- техин	-7.53	14.69	34.7	0.08***, 27.1	[3]
	-5.45 (a)**	14.89 (a)**	34.96	0.1**, 27.1	[3]
	-5.22 (b)**	15.12 (b)**	35.19		[3]
тирон	-3.6			1 (NaClO ₄), 25	[25]
	-3.8	15.7	35.45		[4]
		15.2	35.9		****
		15.1	35.5	0.1 (KCl), 20	[5]
FeL ₃					
пирока- техин	-13.16	9.06	43.7	0.08***, 27.1	[3]
	-10.89 (a)**	9.45 (a)**	44.4	0.1**, 27.1	[3]
	-10.24 (b)**	10.10 (b)**	45.3		[3]
тирон	-7.6			1 (NaClO ₄), 25	[25]
	-7.5	12.0	47.45		[4]
		11.0	46.9		****
		10.8	46.3	0.1 (KCl), 20	[5]

* K_n относится к процессу: $ML_{n-1} + H_2L = ML_n + 2H$.

** Получено в условиях: (a) $L/M = 6.5$, $\mu = 0.1-0.26$, (b) $L/M = 2.8$, $\mu = 0.15-0.25$.

*** Приведено авторами [3] расчетным путем к данному значению μ .

**** Усредненная оценка данных, полученных разными авторами, приведенная в работе [6].

сов, несущих отрицательный заряд. Однотипность тиронатных и катехолатных комплексов железа(III), близость их устойчивости (табл. 2) и спектров поглощения (табл. 3) объясняют хелатной координацией иона Fe^{3+} через ароматические оксигруппы, что обеспечивает его прочное связывание. Как было отмечено еще в первых работах [4, 12], области рН существования тиронатных комплексов могут быть легко идентифицированы по различной окраске растворов, что позволяет использовать метод спектрофотометрии для их изучения.

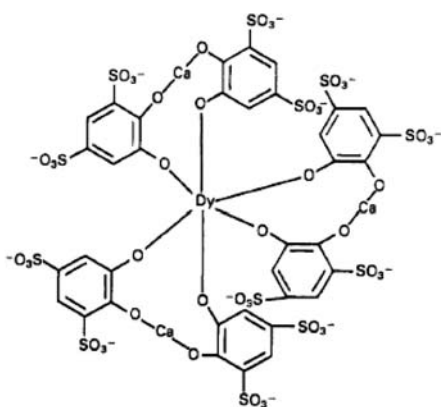
Наличие двух сульфогрупп в составе молекулы тирона приводит к наличию высокого отрицательного заряда у всех его комплексов с ионом Fe^{3+} . Таким образом, можно ожидать влияния катионных частиц в растворе на их образование и свойства, в особенности это относится к трис-лигандному комплексу.

Табл. 3

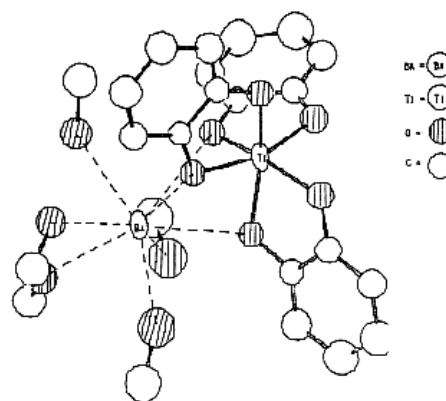
Спектральные характеристики комплексов железа(III) с тироном и пирокатехином

	Тирон		Пирокатехин	
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ_{λ} , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Источник	$\lambda_{\text{макс}}$, нм (ϵ_{λ} , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Источник
FeL	356 (1500), 417 (1100),	[24]	714 (2100)	[27]
	670 (1900)			
	670 (1800)	[5]	429 (880), 700 (1000)	[24]
FeL ₂	355 (3300), 561 (4700)	[24]	573 (3530)	[27]
	560 (4800)	[5]	374 (1950), 576 (2900)	[24]
	555 (3800)	[25]	570 (3300)	[23]
FeL ₃	476 (3700)	[24]	483 (3700)	[24]
	480 (5800)	[26]	490 (4190)	[23]
	480 (6200)	[5]	473 (4320)	[27]
	480 (5700)	[25]		

Образование в воде тройного комплекса диспрозий(III)-кальций(II)-тирон, обнаруженное в работе [28], предложено использовать в качестве основы чувствительного спектрофлуориметрического метода определения диспрозия. Стехиометрический состав комплекса определен как $\text{Dy} : \text{Ca} : \text{Tiron} = 1 : 3 : 6$. Предполагаемое строение его представлено схемой (3).



3



4

Между тем, для гетеробиметаллического комплекса $[\text{Ba}(\text{OCH}_3)_5][\text{Ti}(\text{Cat})_3]$, запатентованного в качестве прекурсора при получении титаната бария путем термического разложения [29], предложена структура (4), где ион бария, помимо пяти сольватных молекул метанола, связан с тремя атомами кислорода катехолатных анионов, находящихся в первой сфере титана(IV).

Таким образом, несмотря на давнюю известность тиронатных комплексов железа(III) и достаточную простоту схем комплексообразования, невыясненным остается ряд вопросов, связанных с возможностью образования ионных ассоциатов или гетерометаллических комплексов с участием катионов щелочных и щелочноземельных металлов. Для решения поставленных задач были использованы методы электронной спектроскопии и компьютерного моделирования равновесий.

2. Экспериментальная часть

В работе использовали хлорид железа(III) марки «ч.д.а.», динатриевую соль 4,5-диоксибензол-1,3-дисульфокислоты, $C_6H_4O_8S_2Na_2 \cdot H_2O$ (98%, Acros Organics), соли – хлориды лития, натрия, калия, рубидия, цезия, магния, кальция, стронция, бария, аммония, нитрат калия, гидроксид натрия, аммиак (все – марки не ниже «ч.д.а.»).

Эксперименты и измерения проводили при 298 К. Кислотность растворов измеряли на рН-метре Orion 420A+ с комбинированным электродом. Титрование 5 мМ раствора тирона проводили раствором KOH, свободным от карбонатов. Из полученных данных была рассчитана константа диссоциации лиганда по первой оксигруппе $pK_{a1} = 7.80 \pm 0.05$, использованная затем при расчетах констант устойчивости.

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

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, ϵ . Оптимизацию численных параметров проводили по компьютерной программе SPESSP [30] с оценкой достоверности по критерию Фишера.

3. Обсуждение результатов

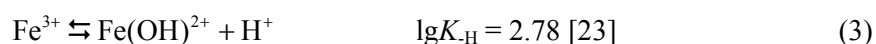
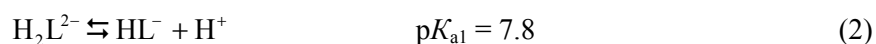
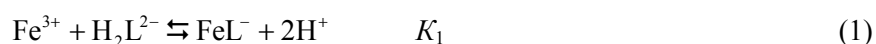
3.1. Состояние тиронатных комплексов железа(III) в водных растворах. На рис. 1 представлены спектры растворов систем Fe(III)-Tiron в области рН 0.3–10 при соотношении $C_{Tir} : C_{Fe}$, равном 33.3 : 1.

Области рН существования комплексов FeL , FeL_2 и FeL_3 указаны на рис. 1, их спектральные параметры – в табл. 4.

Между тем, при понижении отношения концентраций $L : M$ до 3.3 : 1 трис-комплекс образуется лишь при рН > 8.5 (рис. 2).

Таким образом, полученные нами результаты подтверждают отмеченный в [26] факт относительно невысокой устойчивости трис-комплекса в отсутствие фонового электролита. В связи с тем, что известные из литературы значения констант образования (K_n) получены в присутствии значительных количеств добавленных солей (0.1–1 М), величины K_n были определены в условиях эксперимента, т. е. без добавления дополнительных электролитов.

Для расчетов по программе SPESSP была составлена матрица «А», включающая следующие равновесия:



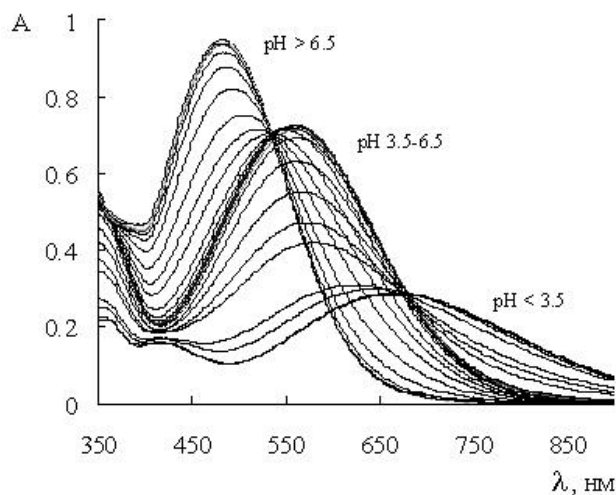


Рис. 1. Спектры растворов в системе Fe(III) – Тирон. $C_{\text{Fe}} = 0.15 \text{ мМ}$, $C_{\text{Тир}} = 5.0 \text{ мМ}$

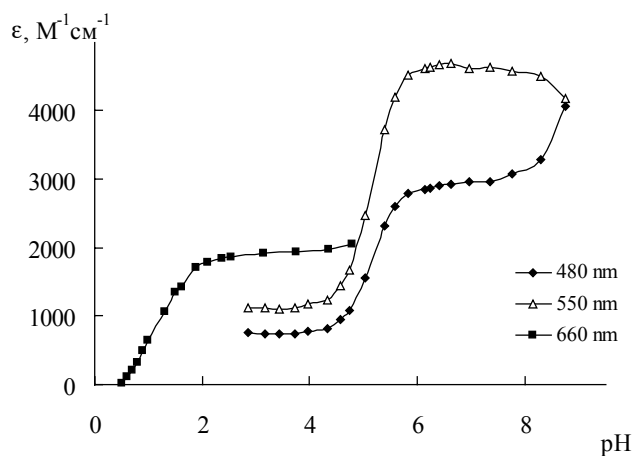


Рис. 2. Изменение поглощения ϵ при разных длинах волн в растворах Fe(III) и тирона. $C_{\text{Fe}} = 0.15 \text{ мМ}$, $C_{\text{Тир}} = 0.50 \text{ мМ}$

Табл. 4

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

Комплекс	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	ϵ_{λ} , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lg K_n$	$\lg \beta_{\text{ступ}}$	$\lg \beta_{\text{общ}}^*$
FeL	660	1900	0.5 ± 0.1	20.8	20.8
FeL ₂	550	4700	-6.2 ± 0.1	13.6	34.4
FeL ₃	480	6200	-19.1 ± 0.2	8.2	42.6

*Здесь и далее для расчета констант устойчивости использовали определенное нами значение $pK_{a1} = 7.8$ и усредненное из литературных данных (табл. 1) $pK_{a2} = 12.5$.

Обработкой зависимости ϵ_{660} от pH (рис. 2) рассчитали величину $\lg K_1$ (табл. 4).

Как оказалось, определение констант бис- и трис-комплексов требует одновременного приближения значений K_2 и K_3 . Поскольку присоединение третьего

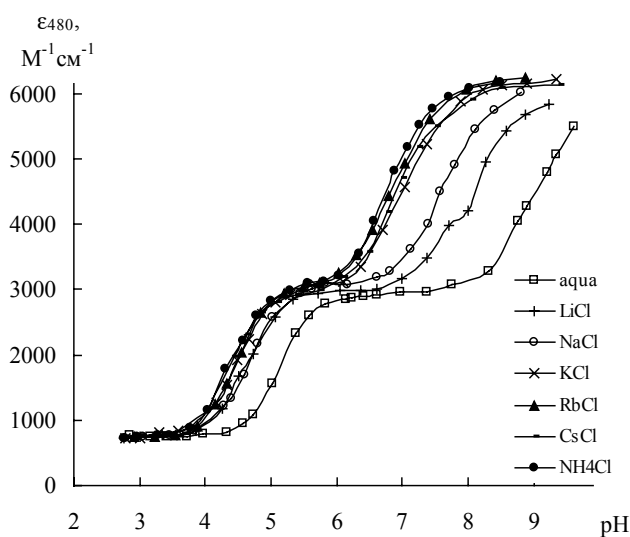


Рис. 3. Влияние добавок 1 : 1 электролитов на спектры растворов в системе Fe(III) – Тирон. $C_{Fe} = 0.15$ мМ, $C_{Тир} = 0.50$ мМ

лиганда к бис-комплексу сопровождается малым изменением поглощения при 550 нм (рис. 2), константы равновесия их образования определяли по кривой $\epsilon_{480} - pH$ (рис. 2). Используя выше матрицу «А» дополнили уравнениями (4) и (5) (матрица «В»):



Результаты расчетов приведены в табл. 4. Для бис-комплекса величина ϵ_{480} составила $2900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Из сравнения данных табл. 2 и 4 очевидно, что полученное нами значение константы образования монотиронатного комплекса хорошо согласуется с известными, тогда как для бис- и, особенно, трис-лигандного комплексов получены более низкие значения величин $\lg \beta$.

Затем было исследовано влияние солей щелочных и щелочноземельных металлов на образование тиронатных комплексов железа(III).

3.2. Влияние солей щелочных металлов и аммония. Эксперименты проводили с добавками разных количеств (в основном 50 и 200 мМ) хлоридов щелочных металлов и, для сравнения, хлорида аммония. Предварительно было установлено, что введение до 200 мМ хлоридов однозарядных катионов не влияет на образование монолигандного комплекса. В связи с этим дальнейшие эксперименты проводили в области накопления бис- и трис-лигандных комплексов (pH 3–9). Как видно из рис. 3, эффект добавки соли во всех случаях проявляется в виде смещения кривых поглощения в кислую область, что при взаимодействии с лигандами – слабыми кислотами – можно интерпретировать как кажущееся упрочнение комплекса. При этом сами спектры комплексов FeL_2 и FeL_3 не изменились, что свидетельствует о полном сохранении состава координационной сферы железа(III) в солевых растворах.

Табл. 5

Значения кажущихся констант образования комплексов FeL_n , констант образования и устойчивости, спектральные и магнитно-релаксационные параметры их ассоциатов с катионами щелочных металлов и аммония

M^I	FeL_2				FeL_3							
	lgK^{app}	lgK ($MFeL_2$)	$lg\beta$ (ϵ)	lgK^{add} ($MFeL_2$)	lgK^{app}	lgK (M_3FeL_3)	$lg\beta$ (ϵ)	lgK^{add} (M_3FeL_3)	lgK (M_4FeL_3)	$lg\beta$ (ϵ)	lgK^{add} (M_4FeL_3)	
Li^+	-5.2	-4.0	36.6 (3016)	2.2	-16.7	-13.4	47.5 (6636)	5.7	-12.0	48.9 (5668)	7.1	
Na^+	-5.2	-3.9	36.7 (3077)	2.3	-16.3	-12.5	48.4 (6192)	6.6	-11.6	49.3 (6103)	7.5	
K^+	-4.9	-3.5	37.1 (3043)	2.7	-14.9	-11.1	49.8 (6061)	8.0	-10.2	50.7 (6281)	8.9	
Rb^+	-4.9	-3.6	37.0 (3126)	2.6	-14.6	-10.8	50.1 (6174)	8.3				
Cs^+	-4.7	-3.4	37.2 (3021)	2.8	-14.5	-10.7	50.2 (5943)	8.4	-10.2	50.7 (6506)	8.9	
NH_4^+	-4.7	-3.5	37.1 (3046)	2.7	-14.3	-10.6	50.3 (6172)	8.5				
вода	-6.2		34.4 (2900)		-19.1		41.8 (6200)			41.8 (6200)		

Примечание. Величины lgK^{app} рассчитаны для содержания солей 50 мМ. Погрешность в определении констант равновесия не превышала 0.1 лог. ед. в случае FeL_2 и 0.2 лог. ед. – в случае FeL_3 .

Путем расчетов с использованием матрицы «В» получены значения констант кажущихся констант образования (K^{app}) комплексов FeL_2^{5-} и FeL_3^{9-} (для $C_{Mx} = 50$ мМ) по уравнениям (4) и (5), константы образования и устойчивости ассоциатов, а также их коэффициенты экстинкции (табл. 5).

Как видно из приведенных результатов, прочность возрастает при переходе от Li^+ к K^+ , а затем практически не меняется. С ростом содержания соли (на примере KCl, табл. 6) эффект проявляется сильнее. Используя нитрат калия, проверили роль аниона. Как оказалось (табл. 6), замена хлорида на нитрат в соли калия не повлияла на его эффект в образовании ассоциатов. Это подтверждает отмеченное в [26] отсутствие влияния анионов на образование комплексов железа(III) с такими ароматическими лигандами, как салициловая и сульфосалициловая кислоты.

Учитывая все полученные результаты, мы предположили, что причиной влияния солей щелочных металлов на реакции образования тиронатных комплексов железа(III) является ассоциация последних с катионами M^+ по следующим уравнениям:

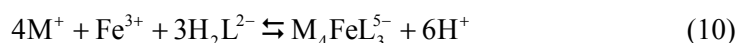
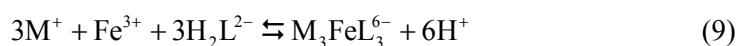
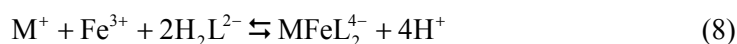


Табл. 6

Влияние концентрации соли и типа аниона на кажущиеся константы образования тиронатных комплексов железа

Среда	FeL ₂		FeL ₃	
	lgK ^{app} ± 0.1	ε ₄₈₀	lgK ^{app} ± 0.2	ε ₄₈₀
50 мМ KNO ₃	-4.7	3068	-14.6	6201
50 мМ KCl	-4.9	3020	-14.9	6170
100 мМ KCl	-4.6	3093	-14.0	6189
200 мМ KCl	-4.1	3016	-12.7	6217
вода	(-6.2)	2900	(-19.1)	6200

Компьютерное моделирование по программе CPESPP в предположении $n = 1-5$ и $m = 1-9$ показало, что для описания экспериментальных данных модель «В» достаточно дополнить следующими уравнениями (матрица «С»):



причем в случае Rb⁺ и NH₄⁺ последняя форма не зафиксирована. Константы равновесий (8)–(10) и устойчивости образующихся ассоциированных комплексов, рассчитанные с использованием $pK_{a1} = 7.8$ и $pK_{a2} = 12.5$ приведены в табл. 5. Здесь же даны рассчитанные с использованием полученных данных величины констант связывания, K^{add} , ионов щелочных металлов и аммония с тиронатными комплексами железа (по уравнениям (6) и (7) с учетом найденных значений n и m).

3.3. Роль солей щелочноземельных металлов. Стимулирование ионами бария образования трис-салицилатного комплекса железа(III) было недавно обнаружено в работе [31]. В связи с этим нами было исследовано комплексообразование железа(III) с тироном в присутствии ионов бария, а также, для сравнения, ионов Mg²⁺, Ca²⁺, и Sr²⁺. На рис. 4 показаны зависимости молярной оптической плотности растворов тиронатных комплексов железа(III) в присутствии хлоридов щелочноземельных металлов.

Как видно, присутствие солей щелочноземельных металлов оказывает значительный эффект на образование комплексов FeL₂ и FeL₃. При этом спектры растворов в новых областях накопления комплексных форм по положению максимума поглощения и величинам ε практически совпадают со спектральными параметрами частиц FeL₂ и FeL₃, приведенными в табл. 4. Таким образом, можно однозначно считать, что при добавлении солей MCl₂ соотношение L : Fe в комплексах не изменилось. На это же указывают результаты проверки состава тиронатного комплекса железа, образующегося в присутствии хлорида бария в растворах с рН 7.

Как видно из рис. 5, это также трис-лигандный комплекс.

Как и в предыдущем пункте, солевой эффект в системе Fe(III) – Tiron был охарактеризован кажущимися константами равновесия образования бис- и

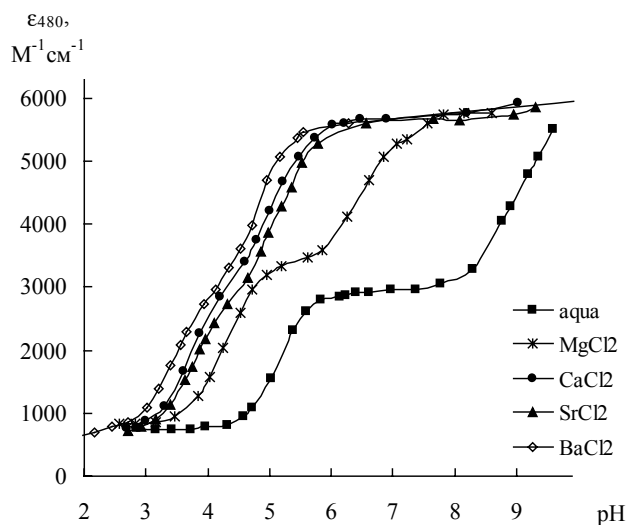


Рис. 4. Влияние добавок хлоридов щелочноземельных металлов на спектры растворов в системе Fe(III) – Tiron. $C_{\text{Fe}} = 0.15 \text{ mM}$, $C_{\text{Tir}} = 0.50 \text{ mM}$

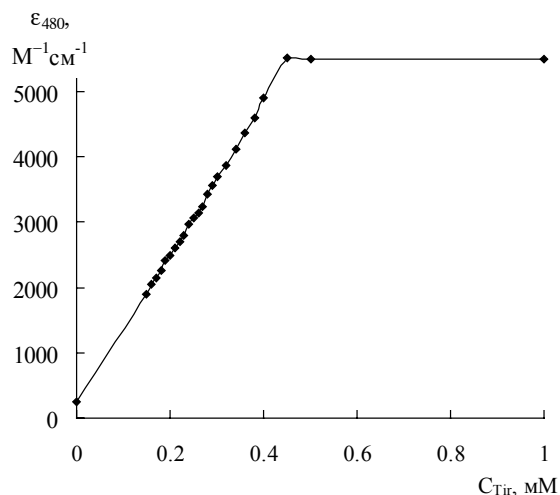


Рис. 5. Кривая насыщения оптической плотности в системе Fe(III) – Tiron – BaCl₂. $C_{\text{Fe}} = 0.15 \text{ mM}$, $C_{\text{BaCl}_2} = 50 \text{ mM}$, pH 7.0

трис-лигандных комплексов с использованием модели «В». Полученные значения констант приведены в табл. 7.

В ряду однозарядных катионов действие трех самых больших (а также аммония) оказалось примерно равным. Хотя эффекты для кальция и стронция очень близки, влияние бария оказалось самым сильным в ряду двухзарядных ионов. Анализ состава комплекса по барию показал (рис. 6), что в этих же условиях происходит количественное присоединение двух ионов Ba^{2+} и вплоть до 30-кратного избытка соли бария никаких спектральных изменений не происходит.

Табл. 7

Значения кажущихся констант образования комплексов FeL_n , констант образования и устойчивости, спектральные и магнитно-релаксационные параметры их ассоциатов с катионами щелочноземельных металлов.

M^{II}	FeL_2				FeL_3			
	lgK^{app}	lgK ($MFeL_2$)	$lg\beta$ (ϵ)	lgK^{add} ($MFeL_2$)	lgK^{app}	lgK (M_2FeL_3)	$lg\beta$ (ϵ)	lgK^{add} (M_2FeL_3)
Mg	-4.4	-3.1	37.5 (3301)	3.1	-13.3	-10.7	50.2 (5575)	8.4
Ca	-3.3	-2.0	38.6 (3052)	4.2	-9.6	-6.9	54.0 (5658)	12.2
Sr	-3.5	-2.2	38.4 (2868)	4.0	-9.9	-7.3	53.6 (5668)	11.8
Ba	-2.8	-1.4	39.4 (2866)	5.0	-8.4	-5.9	55.0 (5627)	13.2
вода	-6.2		34.4 (2900)		-19.1		41.8 (6200)	

Примечание. Величины lgK^{app} рассчитаны для содержания солей 50 мМ. Погрешность в определении констант равновесия не превышала 0.1 лог. ед. в случае FeL_2 и 0.2 лог. ед. – в случае FeL_3 .

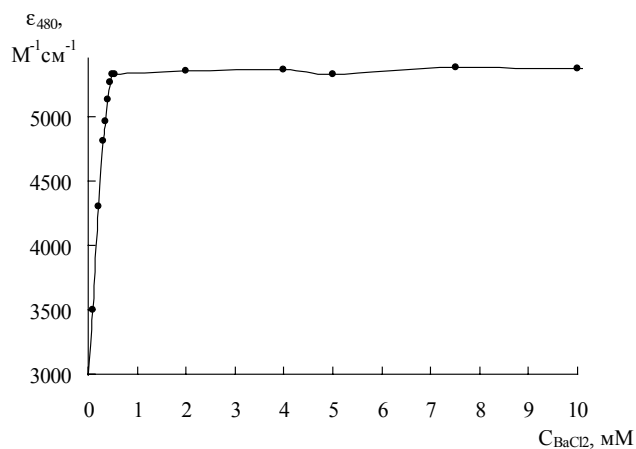


Рис. 6. Кривая насыщения оптической плотности в системе $Fe(III) - Tiron - BaCl_2$. $C_{Fe} = 0.15$ мМ, $C_{Tir} = 0.50$ мМ, pH 7.0

Учитывая, что катионы щелочноземельных металлов образуют собственные комплексы с тироном ($K_1 \sim 10^{10} - 10^4$ в ряду $Mg^{2+} - Ba^{2+}$ [32]), можно было ожидать возможного их конкурирования с ионами железа(III), и соответственно, кажущегося ослабления комплексов FeL_n . Между тем, как мы видели, добавление солей к растворам тиронатов $Fe(III)$ приводило к упрочнению комплексов.

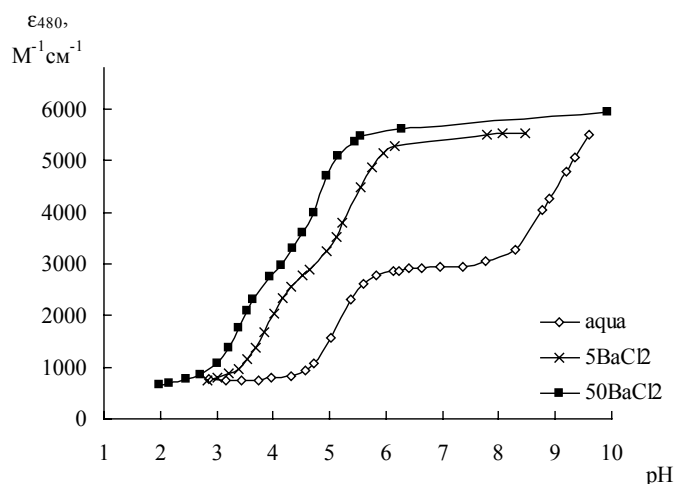
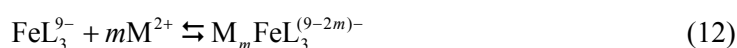


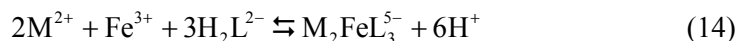
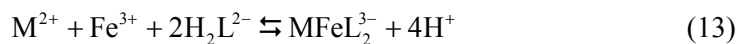
Рис. 7. Изменение ϵ_{480} от pH в растворах системы Fe(III) – Tiron – BaCl₂ с разным содержанием соли. $C_{\text{Fe}} = 0.15$ мМ, $C_{\text{Tir}} = 0.50$ мМ, $C_{\text{BaCl}_2} = 5.0, 50$ мМ

Были проанализированы различные варианты образования ассоциатов:



при $n = 1-3$ и $m = 1-5$.

На примере ионов Ba^{2+} было установлено, что зависимости ϵ_{480} от pH при разных концентрациях компонентов (5 и 50 мМ, рис. 7) описываются матрицей «D», включающей модель «B» и уравнения



т. е. $n = 1$ и $m = 2$.

Численные значения констант образования и устойчивости комплексов, а также их коэффициентов экстинкции даны в табл. 7. Здесь же приведены рассчитанные с использованием полученных данных величины констант связывания, K^{add} , ионов щелочноземельных металлов и аммония с тиронатными комплексами железа (по уравнениям (11) и (12)).

Как известно [34], изменение констант равновесия комплексообразования при варьировании содержания так называемого фонового электролита (который считается индифферентным к компонентам реакции) обычно объясняют изменением коэффициентов активности ионов вследствие изменения ионной силы μ . Для проверки роли ионности среды на выявленные равновесия была проанализирована зависимость ϵ_{480} от pH в системе Fe(III) – Tiron – NaCl – BaCl₂. Из рис. 8 очевидно, что добавление 200 мМ хлорида натрия не изменяет того эффекта, который производит присутствие 5 мМ ионов Ba^{2+} на образование тиронатных комплексов железа(III).

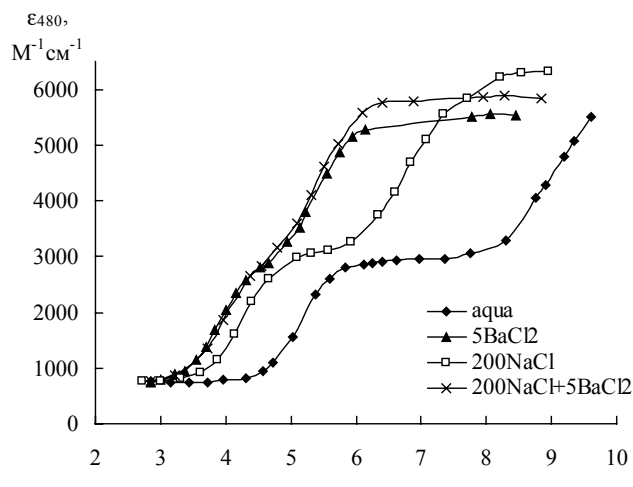


Рис. 8. Влияние добавки 200 мМ NaCl на зависимость ϵ_{480} от pH в растворах системы Fe(III) – Тирон – BaCl₂. $C_{Fe} = 0.15$ мМ, $C_{Тир} = 0.50$ мМ, $C_{BaCl_2} = 5.0$ мМ

Компьютерное моделирование с учетом всех выявленных в данной работе равновесий показало, что даже 40-кратный избыток ионов натрия над ионами бария не перекрывает эффект последних в связывании с анионными тиронатными комплексами железа. Таким образом, значительное изменение ионной силы (например, добавление 200 мМ NaCl) не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на равновесия в обсуждаемой системе.

Хотя одна из очевидных движущих сил ассоциации ионов M^+ и M^{2+} с бис- и трис-тиронатами железа(III) состоит в их сильном кулоновском притяжении, увеличение прочности связывания с ростом радиуса катиона M^{n+} свидетельствует, что электростатический фактор не является определяющим. Среди прочих причин наблюдаемых явлений следует также рассмотреть:

- прочность гидратной оболочки ионов щелочных и щелочноземельных металлов;
- возможность образования гетерометаллических комплексов с мостиковой связью атомов кислорода лиганда между атомами Fe и M как в структуре комплекса $BaFe(Cat)_3$;
- формирование агрегатов олигомерного характера за счет связывания через сульфогруппы лиганда.

Окончательный вывод о причинах аномально высокой прочности найденных соединений требует дополнительных исследований и анализа.

Выводы

Методами электронной спектроскопии и компьютерного моделирования равновесий по впервые обнаруженному эффекту стимулированного образования анионных бис- и трис-лигандных комплексов железа(III) с 4,5-диоксибензол-1,2-дисульфат-ионами (Тирон, H_2L^{2-}) установлено образование ассоциатов указанных комплексов (FeL_2^{5-} и FeL_3^{9-}) с противоионами в солевых растворах. Показано, что ионы щелочных металлов и аммония ассоциируют с бис-

и трис-тиронатными комплексами железа(III) с образованием частиц $MFeL_2^{4-}$, $M_3FeL_3^{6-}$ и $M_4FeL_3^{5-}$ ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4$). С ростом размера катиона в ряду щелочных металлов эффект возрастает и становится примерно одинаковым для ионов K^+, Rb^+, Cs^+ .

Для щелочноземельных катионов ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) также установлено образование ассоциатов $MFeL_2^{3-}$ и $M_2FeL_3^{5-}$, прочность которых возрастает в перечисленном ряду катионов (с примерно равным эффектом для Ca^{2+} и Sr^{2+}). Полученные результаты по модификации устойчивости тиронатных комплексов железа(III) могут быть полезны для улучшения селективности и чувствительности аналитических методик определения железа, основанных на использовании тирона.

Summary

R.R. Amirov, S.A. Mirsaizyanova, A.A. Petrova, Z.A. Saprykova. Spectrophotometric investigation of iron(III) – tiron complexes in solutions of alkaline and alkaline-earth metal salts.

Alkaline and alkaline-earth metal salts influence on complex formation between iron(III) and disodium 4,5-dihydrobenzene-1,3-disulfonate (tiron, Na_2H_2L) in water was investigated spectrophotometrically and using computer modeling of equilibriums. Apparent strengthening of iron bis- and tris-tironate complexes found in saline solutions was described by models including formation reactions of next compounds: $MFeL_2$, $MFeL_3$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$), M_nFeL_3 ($n = 3, 4, M = Li, Na, K, Rb, Cs$).

Литература

1. *Marcus Y., Hefter G.* Ion pairing // *Chem. Rev.* – 2006. – V. 106, No 11. – P. 4585–4621.
2. *Миронов В.Е., Исаев И.Д.* Введение в химию внешнесферных комплексных соединений металлов в растворах. – Красноярск: Изд-во Краснояр. ун-та, 1986. – 312 с.
3. *Avdeef A., Sofen S.R., Bregante T.L., Raymond K.N.* Coordination chemistry of microbial iron transport compounds. 9. Stability constants for catechol models of enterobactin // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – V. 100, No 17. – P. 5362–5370.
4. *McBryde W.A.E.* A spectrophotometric reexamination of the spectra and stabilities of the iron(III) – tiron complexes // *Can. J. Chem.* – 1964. – V. 42, No 8. – P. 1917–1927.
5. *Shriadah M.M.A., Ohzeki K.* Effect of anion-exchange resin on the formation of iron(III) – tiron complexes // *Analyst.* – 1986. – V. 111. – P. 197–200.
6. *Van Horn J.D., Gramer C., O'Sullivan B., Jurchen K.M.C., Doble D.M.J., Raymond K.N.* Iron(III) 2,3-dihydroxyterephthalamides revisited. Charge effects on highly stable ferric complexes // *Compt. Rend. Chim.* – 2002. – V. 5. – P. 395–404.
7. *Kiss T., Sovago I., Martin B.R.* Complexes of 3,4-dihydroxyphenyl derivatives. 9. Al^{3+} binding to catecholamines and tiron // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – V. 111, No 10. – P. 3611–3614.
8. *Sigel H., Huber P.R., Griesser R., Prijs B.* Ternary complexes in solution. XV. Mixed-ligand copper(II) complexes with 2,2'-bipyridyl or 1,10-phenanthroline and pyrocatecholate or derivatives thereof // *Inorg. Chem.* – 1973. – V. 12, No 5. – P. 1198–1200.
9. *Mont G.E., Martell A.E.* Equilibria involving the formation, hydrolysis, andolation of oxovanadium (IV) chelates in aqueous solution // *J. Am. Chem. Soc.* – 1966. – V. 88, No 7. – P. 1387–1393.
10. *Gergely A., Kiss T.* Complexes of 3,4-dihydroxyphenyl derivatives. I. Copper(II) complexes of DL-3,4-dihydroxyphenylalanine // *Inorg. Chim. Acta.* – 1976. – V. 16. – P. 51–59.

11. *Griesser R., Sigel H.* Ternary complexes in solution. VIII. Complex formation between the copper(II)-2,2'-bipyridyl 1:1 complex and ligands containing oxygen and/or nitrogen donor atoms // *Inorg. Chem.* – 1970. – V. 9, No 5. – P. 1238–1243.
12. *Yoe J.H., Jones A.L.* Colorimetric determination of iron with disodium-1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate // *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* – 1944. – V. 16, No 2. – P. 111–115.
13. *Endo M., Abe S.* Sequential flow-injection spectrophotometric determination of iron(II) and iron(III) by copper(II)-catalyzed reaction with tiron // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 1997. – V. 358, No 4. – P. 546–547.
14. *Shida J., Tsujikawa Y.* Spectrophotometric determination of trace amounts of titanium(IV) in environmental samples after preconcentration on a membrane filter // *Analyt. Sci.* – 1994. – V. 10, No 5. – P. 775–777.
15. *Yoe J.H., Armstrong A.R.* Colorimetric determination of titanium with disodium-1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonate // *Anal. Chem.* – 1947. – V. 19, No 2. – P. 100–102.
16. *Ferguson J.H., Kustin K.* Interactions between vanadate and 1,2-aromatic diols. Complex formation and oxidation-reduction // *Inorg. Chem.* – 1979. – V. 18, No 12. – P. 3349–3358.
17. *Tsai S.J.J., Yan H.T.* Determination of zirconium and molybdenum with 4,5-dihydroxybenzene-1,3-disulfonic acid disodium salt by ion-pair reversed-phase high-performance liquid chromatography // *Analyst.* – 1993. – V. 118, No 5. – P. 521–527.
18. *Sylwester E.R., Allen P.G., Dharmawardana U.R., Sutton M.* Structural studies of uranium and thorium complexes with 4,5-dihydroxy-3,5-benzenedisulfonate (tiron) at low and neutral pH by X-ray absorption spectroscopy // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40, No 12. – P. 2835–2841.
19. *Ramkumar J.* Fluorescence studies of ternary complexes of Europium and Terbium and their application to analytical determinations // *Spectrochim. Acta, Pt A.* – 2006. – V. 65, No 3–4. – P. 993–996.
20. *Zhao P., Romanovski V.V., Whisenhunt D.W. Jr., Hoffman D.C., Mohs T.R., Xu J., Raymond K.N.* Extraction of Plutonium by chelating hydroxypyridone and catecholamide resins // *Solv. Extr. Ion Exch.* – 1999. – V. 17. – P. 1327–1353.
21. Неорганическая биохимия / Ред. А. Эйхгорн / Пер. с англ. под ред. М.Е. Вольпина, К.Б. Яцимирского. – М.: Мир, 1978. – Т. 1. – 712 с.
22. *Mentasti E., Pelizzetti E., Saini G.* Interactions of Fe(III) with adrenaline, L-dopa and other catechol derivatives: Equilibria and kinetics of complex formation in acidic perchlorate media // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1976. – V. 38, No 4. – P. 785–788.
23. *Jordan R.B., Xu J.-H.* Substitution and oxidation kinetics in substituted catechol-iron(III) systems // *Pure & Appl. Chem.* – 1988. – V. 60, No 8. – P. 1205–1208.
24. *Sever M.J., Wilker J.J.* Visible absorption spectra of metal-catecholate and metal-tironate complexes // *Dalton Trans.* – 2004. – P. 1061–1072.
25. *Zhang Z.S., Jordan R.B.* Kinetics of dissociation of iron(III) complexes of tiron in aqueous acid // *Inorg. Chem.* – 1996. – V. 35, No 6. – P. 1571–1576.
26. *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.
27. *Powel H.K.J., Taylor M.C.* Interactions of iron(II) and iron(III) with gallic acid and its homologues: a potentiometric and spectrophotometric study // *Aust. J. Chem.* – 1982. – V. 35, No 4. – P. 739–756.
28. *Ci Y.-X., Lan Z.-H., Liu W.* Fluorescence reactions of the dysprosium – tiron – calcium(II) mixed-metal complex // *Analyst.* – 1988. – V. 113. – P. 933–935.

29. Пат. 4880758 США, МКИ⁴ C01F 17/00. Preparation of ABO_3 compounds from mixed metal aromatic coordination complexes / R.H. Heistand, II, L.G. Duquette (США); The Dow Chemical Company (США). – N 88460; Заяв. 24.08.1987; Опубли. 14.11.1989; НКИ 423/211.
30. Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятков Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. – Казань: Изд. Казан. ун-та, 1989. – 288 с.
31. Мирсайязнова С.А., Ибрагимова З.З., Сапрыкова З.А., Амиров Р.Р. Влияние поверхностно-активных веществ на равновесия образования комплексов Fe(III) с салициловыми кислотами // Всерос. симп. «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах», Красноярск, 29 мая – 2 июня 2006 г.: Тез. докл. – Красноярск: РИЦ СибГТУ, 2006. – С. 14.
32. Martell A.E., Smith R.M. Critical Stability Constants. – N. Y.: Plenum Press, 1974–1982. – V. 1–5.
33. Бек М., Надьнал И. Исследование комплексообразования новейшими методами / Пер. с англ. С.Л. Давыдовой. – М.: Мир, 1989. – 413 с.

Поступила в редакцию
26.06.07

Амиров Рустэм Рафаэльевич – кандидат химических наук, доцент Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

E-mail: ramirov@ksu.ru

Мирсайязнова Светлана Анатольевна – аспирант Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Петрова Анна Александровна – студент Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.

Сапрыкова Зоя Афанасьевна – кандидат химических наук, доцент Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета.