

УДК 541.49:546.72:547.461:547.466

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖЕЛЕЗА(III) С ЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ И НЕКОТОРЫМИ АМИНОКИСЛОТАМИ

© 2024 г. Н. А. Скорик^a, *, О. А. Васильева^a, А. П. Лакеев^a^aТомский государственный университет, пр-т Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

*e-mail: skorikninaa@mail.ru

Поступила в редакцию 14.08.2023 г.

После доработки 03.11.2023 г.

Принята к публикации 03.11.2023 г.

Методами спектрофотометрии, фотометрии, pH-потенциометрии и растворимости изучено взаимодействие в двойных и тройных системах, содержащих ион Fe^{3+} и биологически активные вещества — янтарную кислоту и (или) одну из аминокислот (аминоуксусную, глутаминовую, аспарагиновую). Определены состав и константы устойчивости однородно- и смешанолигандных комплексов при ионной силе $I = 0.3$; выделен сукцинат железа(III) состава $\text{Fe}_2\text{Suc}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, по данным его растворимости определена константа растворимости соли, $\lg K_s = -27.74 \pm 0.12$. Отмечен окислительно-восстановительный процесс, протекающий во времени в системе железо(III)–сукцинат-анион.

Ключевые слова: однородно- и смешанолигандные комплексы, янтарная кислота и аминокислоты, сукцинат железа(III)

DOI: 10.31857/S0044457X24020091 EDN: ZHHMAK

ВВЕДЕНИЕ

Комплексные соединения катионов d -металлов и органических кислот (карбоновых, оксикарбоновых, аминокислот) находят широкое применение в качестве катализаторов в неорганическом и органическом синтезе, для решения многих биологических проблем, для фармацевтической, пищевой и химической промышленности. Среди этого класса соединений большое значение имеют комплексы ионов трехвалентного и двухвалентного железа, поэтому актуальной задачей является исследование их свойств и расширение базы данных об их термодинамических и кинетических характеристиках.

Различные карбоновые кислоты, в том числе янтарная $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ (H_2Suc), а также аминокислоты (АК) широко применяются в медицинской, фармацевтической, биологической практике. Янтарная кислота, имеющая широкий фармакологический спектр действия, входит в состав многих лекарственных и косметических препаратов, находит все большее применение в пищевой промышленности и т.д., что вызывает к ней повышенный интерес.

Сведения об устойчивости однородно- и разнолигандных комплексов “металлов жизни” (медь(II), железо(II, III), кобальт(II), цинк и др.) с биолгандами в различных средах имеют важное значение для понимания механизма действия биологически активных веществ на процессы, протекающие в

живых системах, для установления взаимного влияния разнородных лигандов при совместной координации ионами металлов и отражения этого на химических и биологических свойствах комплексов. Поэтому изучение систем, содержащих янтарную кислоту, аминокислоты и d -металлы, представляет практический и научный интерес.

Изучению комплексообразования в растворах железа(III) с янтарной кислотой и аминокислотами, смешанолигандного комплексообразования с их участием посвящено достаточное число работ. Так, в работе [1] приведены логарифмы констант устойчивости ($\lg \beta_i \pm 0.02$) комплексов ионов железа(III) с анионами янтарной кислоты: $[\text{Fe}(\text{HSuc})]^{2+} - 4.74$, $[\text{FeSuc}]^+ - 7.89$, $[\text{Fe}(\text{HSuc})_2]^+ - 8.08$, $[\text{Fe}(\text{Suc})_2]^- - 13.12$. В работе применено математическое моделирование процессов комплексообразования; установлено, что максимальный выход комплексов с янтарной кислотой наблюдается в интервале pH 2.5–3.8.

Комплексообразование между железом(III) и глицином $\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})$ (HGly) было изучено разными методами в широком диапазоне концентрационных соотношений $\text{Fe}^{3+} : \text{Gly}^-$. В табл. 1 приведены данные по константам устойчивости ($\lg \beta_i$) основных форм глицинатных комплексов железа(III) состава 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3, кислых комплексов и величины $^*\lg R$ для равновесия:



Таблица 1. Данные по составу и устойчивости комплексов железа(III) с аминокислотой (в данной работе $\lg\beta([\text{FeGly}]^{2+}) = 10.00$)

Состав комплекса	$\lg\beta_i$, $^*\lg R$	Ионная сила	Источник
$[\text{FeGly}]^{2+}$	10.0, ~8, 8.57, 9.17	1, –, 0.5, 0.15	[3, 4, 5, 6]
$[\text{Fe}(\text{Gly})_2]^+$	16.83, 19.10	0.6, 0.15	[2, 6]
$[\text{Fe}(\text{Gly})_3]$	18.64, 27.59	0.6, 0.15	[2, 6]
$[\text{FeHGly}]^{3+}$	*11.4, *11.33	–, 0.5	[4, 5]
$[\text{FeHGly}]^{3+}$	3.00	0.1	[7]
$[\text{Fe}(\text{HGly})_2]^{3+}$	6.30	0.1	[7]

На основании табл. 1 можно сделать вывод, что литературные данные не позволяют однозначно описать систему $\text{Fe}^{3+}\text{—Gly}^-$.

Потенциометрическим и спектрофотометрическим методами при pH 1.5–4.5, различных мольных соотношениях глутаминовой кислоты $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ (H_2Glu) и железа(III) (3 : 1, 5 : 1, 10 : 1, 8 : 1, 14 : 1, 28 : 1) и $I = 0.5$ определены константы устойчивости глутаминатных комплексов железа(III) состава $[\text{FeGlu}]^+$, $[\text{FeGlu}_2]^-$, $[\text{Fe}(\text{OH})\text{Glu}]$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{Glu}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})\text{Glu}_2]^{2-}$ [8]. Для комплексов $[\text{FeGlu}]^+$, $[\text{FeGlu}_2]^-$ и для равновесия образования частицы $[\text{FeHGlu}]^{2+}$ из Fe^{3+} , H^+ и Glu^{2-} найденные из нескольких опытов величины $\lg\beta_1 = 11.81 \pm 0.02$, $\lg\beta_2 = 19.77 \pm 0.07$ и $^*\lg R = 15.37 \pm 0.02$ имеют небольшой доверительный интервал.

Вольтамперометрически на статическом ртутном капельном электроде при pH 4.5–8.6 и $I = 0.5$ найдены общие константы устойчивости комплексов железа(III) с аспарагиновой кислотой $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ (H_2Asp): $[\text{FeAsp}]^+$ $\lg\beta_1 = 13.16$, $[\text{FeAspOH}]$ $\lg\beta_{1,1,-1} = 20.76$, $[\text{FeAsp}(\text{OH})_2]^-$ $\lg\beta_{1,1,-2} = 27.77$, $[\text{Fe}(\text{Asp})_2]^-$ $\lg\beta_2 = 17.62$, а также смешанолигандных комплексов (СЛК) с двумя аминокислотами – аминокислотой и аспарагиновой: $[\text{FeAspGly}]$ $\lg\beta_{111} = 17.35$, $[\text{FeAspGly}(\text{OH})]^-$ $\lg\beta_{1,1,1,-1} = 23.87$ [9].

Изучено смешанолигандное комплексообразование в системах железо(III)– β -гидроксиэтилиминодиуксусная кислота–янтарная кислота [10]; железо(III)–нитрилотириуксусная кислота–дикарбоновые кислоты [11]; железо(III)–тирон–глицин [12]; железо(III)–иминодиуксусная кислота (Ida), (метилиминодиуксусная, Mida)–янтарная кислота. Для комплексов FeIdaSuc^- , $\text{Fe}(\text{OH})\text{IdaSuc}^{2-}$, FeMidaSuc^- , $\text{Fe}(\text{OH})\text{MidaSuc}^{2-}$ логарифмы констант устойчивости при $I = 0.1$ соответственно равны: 15.99, 23.90, 16.85, 24.33 [13].

По данным некоторых работ, янтарная кислота восстанавливает трехвалентное железо до двухвалентного. Авторами [14] проведено сравнение свойств янтарной кислоты и ее солей (соли Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) в качестве антиоксидантов. Восстановительная способность реагентов определялась способностью переводить железо(III) в железо(II), которое с гексацианоферратом(III) калия давало турнбулеву синь. В работе экспериментально установлено, что соли янтарной кислоты проявляют большую антирадикальную активность и обладают более эффективными ДНК-протективными свойствами по сравнению с янтарной кислотой. В работе [15] показана возможность использования антиоксиданта на основе янтарной кислоты для восстановления избыточного метгемоглобина до оксигемоглобина в крови *in vitro* (реакция превращения Fe^{3+} в Fe^{2+}). Авторами [16] впервые обнаружено, что окисление янтарной кислоты в присутствии оксигенированных комплексов железа(II) с диметилглиоксимом и бензимидазолом в жидкофазной среде протекает в колебательном режиме. Колебательные реакции – особый тип окислительно-восстановительных реакций с участием органических веществ, протекающих в довольно сложных реакционных системах.

Исследования систем железо(III)–органическая кислота подчеркивают важную роль, которую могут играть образующиеся комплексы:

– фотохимические свойства органических комплексов железа(III) могут использоваться для удаления органических, в том числе фармацевтических, загрязнителей в воде. Авторами [17] показана эффективность комплекса $[\text{FeAsp}]^+$ ($\lg\beta_1 = 13.81$) для деградации парацетамола в водном растворе при УФ-облучении, при котором образуются реакционноспособные частицы кислорода, например гидроксильный радикал $\text{HO}^\bullet$;

– хелатные свойства лигандов – анионов органических кислот – способствуют связыванию железа в комплексы, и это может потенциально снизить токсичность свободного иона Fe^{3+} в организме;

– в биологических системах ионы металлов обычно соединяются с двумя различными лигандами [18]. Статистически ион металла предпочитает связывание с разными, а не с одинаковыми лигандами. Моделирование системы ион металла–22 аминокислоты показало, что при pH 7.4 большая часть, например меди, представлена в виде СЛК Cu^{2+} –гистидин–цистеин. Комплексы переходных металлов с различными аминокислотами, их СЛК могут быть использованы в качестве моделей металлофермен-

тов, в каталитических центрах которых разнолигандные комплексы играют решающую роль [19].

Цель настоящей работы — исследование комплексообразования (состав, устойчивость комплексов) в двойных ($\text{Fe}^{3+}-\text{Suc}^{2-}(\text{L}^{m-})$) и тройных ($\text{Fe}^{3+}-\text{Suc}^{2-}-\text{L}^{m-}$) системах, содержащих сукцинат-ион и ионы L^{m-} некоторых аминокислот (аминоуксусной, аспарагиновой, глутаминовой), а также определение константы растворимости синтезированного сукцината железа(III) состава $\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Для изучения взаимодействия в системах, содержащих железо(III), янтарную кислоту и (или) некоторые аминокислоты *L*-ряда, использовали растворы FeCl_3 , янтарной, аминоуксусной, глутаминовой и аспарагиновой кислот, приготовленные из реактивов марок “х. ч.” и “ч. д. а”. Растворы кислот готовили из их навесок, а после разбавления концентрацию уточняли рН-потенциометрически. Во всех рабочих растворах поддерживали постоянную ионную силу $I = 0.3$, создаваемую реагентами и раствором хлорида натрия.

Измерения рН проводили на рН-метре марки рН-673 со стеклянным электродом, калиброванным по буферным растворам с рН 3.56–6.86 при 25°C. Спектро- и фотометрические измерения осуществляли на приборах UV-2800 и КФК-2-УХЛ 4.2 соответственно при толщине поглощающего слоя $l = 10$ мм. Термический анализ синтезированной соли $\text{Fe}_2\text{Suc}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ выполнен на приборе Netzsch STA 449 С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для установления смешанолигандного комплексообразования железа(III) с биологически активными лигандами (янтарной кислотой и аминокислотами) предварительно были определены константы протонизации кислот при выбранной ионной силе 0.3 и изучено комплексообразование в двойных системах Fe^{3+} –лиганд. Общие константы протонизации кислот B_i для ионной силы $I = 0.3$ определяли рН-потенциометрическим методом, титруя растворы кислот бескарбонатной щелочью при перемешивании смеси очищенным азотом. В табл. 2 приведены определенные в работе логарифмы общих констант протонизации кислот $\lg B_i$ и их литературные значения.

Методом рН-потенциометрии со стеклянным электродом были определены константы устойчивости однороднолигандных комплексов железа(III)

Таблица 2. Данные определения ($I = 0.3$, 25°C) и пересчета по уравнению Дэвиса с $I = 0.1$ на $I = 0.3$ [20] логарифма общих констант протонизации кислот $\lg B_i$

Кислота	Величина $\lg B_i$	
	Пересчет ($I = 0.3$)	Эксперимент ($I = 0.3$)
Янтарная	5.17, 9.12	5.08, 8.97
Аминоуксусная	9.53, 11.89	—
Глутаминовая	9.56, 13.77	9.52, 13.70
Аспарагиновая	9.51, 13.17	9.45, 13.12

Таблица 3. Данные рН-потенциометрического титрования в системе $\text{FeCl}_3-\text{H}_2\text{Asp}$ (5 мл 5×10^{-3} моль/л H_2Asp , 7.5 мл 5×10^{-3} моль/л FeCl_3 с $C_{\text{HCl}} = 5.548 \times 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{NaOH}} = 1.07 \times 10^{-2}$ моль/л; $\Delta \text{pH} = -0.40$; $\text{pH} = \text{pH}_{\text{изм}} + \Delta \text{pH}$)

№	V_{NaOH} , мл	$\text{pH}_{\text{изм}}$	$\lg \beta_1$
1	0.0	2.80	10.12
2	0.1	2.82	10.02
3	0.2	2.83	10.03
4	0.3	2.84	10.04
5	0.4	2.85	10.05
6	0.5	2.86	10.06
7	0.6	2.87	10.08
8	0.7	2.88	10.09
9	0.8	2.89	10.09
10	0.9	2.90	10.10
11	1.0	2.91	10.11
12	1.1	2.91	10.20
13	1.2	2.92	10.21
14	1.3	2.94	10.14
15	1.4	2.95	10.15

$$\lg \beta_1 = 10.10 \pm 0.03$$

с анионами указанных кислот. В табл. 3 для примера приведены данные рН-потенциометрического титрования в системе железо(III)–аспарагиновая кислота, для доминирования комплекса состава 1 : 1 в растворе создавали $C_{\text{M}} > C_{\text{L}}$.

В предварительных опытах в системах $\text{FeCl}_3-\text{H}_2\text{Suc}$ и $\text{FeCl}_3-\text{H}_2\text{Suc}-\text{AK}$ через ~30 мин в присутствии красной кровяной соли или фенантролина было обнаружено железо(II), что указывает на протекание окислительно-восстановительной реакции между железом(III) и янтарной кислотой. Поэтому измерение оптической плотности в этих системах проводили сразу же после внесения в кювету смеси компонентов, полученной в сосуде Бударина.

Состав однороднолигандных комплексов $[\text{FeSuc}_2]^-$, $[\text{FeGlu}]^+$, $[\text{FeAsp}]^+$ устанавливали методами изомольных серий (рис. 1) и кривых насы-

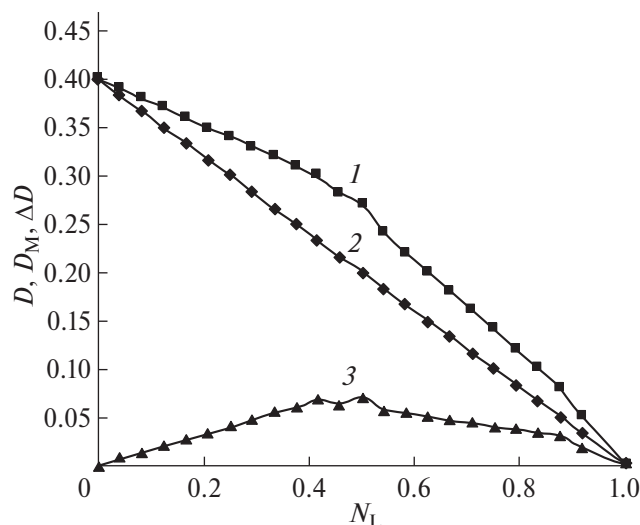


Рис. 1. Изменение оптической плотности изомолярных растворов системы $\text{Fe}^{3+}\text{--H}_2\text{Asp}$ ($C_{\text{Fe}}^0 = C_{\text{Asp}}^0 = 1 \times 10^{-2}$ моль/л; pH 2.25; $\lambda_{\text{эф}} = 400$ нм): 1 — D ; 2 — D_M ; 3 — ΔD .

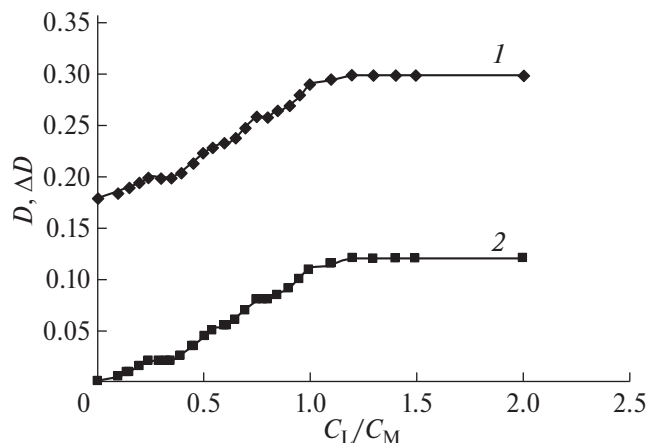


Рис. 2. Изменение оптической плотности растворов (кривая насыщения) системы $\text{Fe}^{3+}\text{--H}_2\text{Asp}$ ($C_{\text{Fe}} = 4.167 \times 10^{-3}$ моль/л; pH 2.62): 1 — D ; 2 — ΔD .

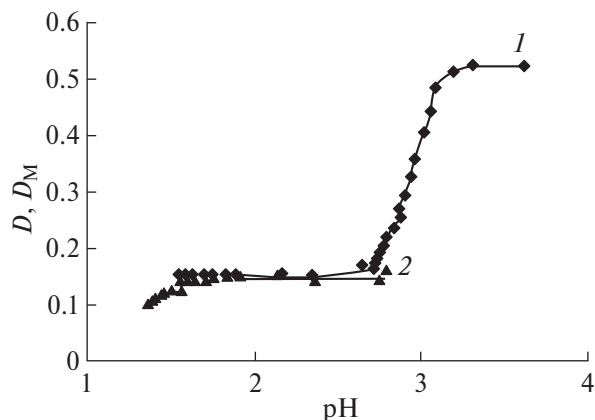


Рис. 3. Изменение оптической плотности растворов системы $\text{Fe}^{3+}\text{--H}_2\text{Asp}$ от pH ($C_{\text{Fe}} = C_{\text{Asp}} = 3.125 \times 10^{-3}$ моль/л; $V_{\text{общ}} = 6$ мл; $I = 0.3$; $\lambda_{\text{эф}} = 400$ нм): 1 — D ; 2 — D_M .

Таблица 4. Данные по измерению оптической плотности, pH и определению заряда и устойчивости комплекса в системе $\text{Fe}^{3+}\text{--H}_2\text{Glu}$ ($C_{\text{Fe}} = C_{\text{Glu}} = 3.125 \times 10^{-3}$ моль/л; $V_{\text{общ}} = 6$ мл; $I = 0.3$; $\lambda_{\text{эф}} = 400$ нм; $D_{\infty} = 0.575$; $K_h = 1.45 \times 10^{-3}$; $\lg B_1 = 9.52$; $\lg B_2 = 13.70$)

№	D	D_M	pH	$\lg \beta_1$
1	0.240	0.132	3.20	10.01
2	0.255	0.145	3.25	9.98
3	0.264	0.148	3.26	10.01
4	0.272	0.150	3.27	10.05
5	0.280	0.153	3.28	10.07
6	0.290	0.155	3.29	10.11
7	0.300	0.160	3.30	10.14
8	0.310	0.160	3.31	10.19
9	0.320	0.160	3.32	10.24
10	0.325	0.160	3.33	10.26
11	0.330	0.160	3.35	10.27

FeH_nGlu , $n = 0$; для FeGlu^+ $\lg \beta_1 = 10.12 \pm 0.23$.

щения (рис. 2), а заряд и устойчивость — методом функциональной зависимости D –pH [21], которая, например для системы $\text{Fe}^{3+}\text{--H}_2\text{Asp}$, представлена на рис. 3. При расчете констант устойчивости комплексов по программе D –pH [22] определяется величина n — число протонов лиганда (например, в частицах $[\text{FeH}_n\text{Glu}]$, $[\text{FeH}_n\text{Asp}]$, заряды для удобства опущены), следовательно, определяется вид лиганда (HGlu^- или Glu^{2-}), заряд комплексной частицы, а также константа ее устойчивости. В конце табл. 4 приведены результаты определения заряда и устойчивости комплекса в системе $\text{Fe}^{3+}\text{--H}_2\text{Glu}$ этим методом. При расчете по программе D –pH также учитывается гидролиз катиона Fe^{3+} по первой ступени ($K_h = 1.45 \times 10^{-3}$ — константа гидролиза), образование комплексов иона металла с анионом фонового электролита (FeCl_2^+ , FeCl_2^+) и протонизация незакомплексованного лиганда. Величину D_{∞} (оптическая плотность раствора при максимальном выходе комплекса) определяют при увеличении pH раствора.

При использовании методов изомолярных серий и кривых насыщения постоянство значений pH в рабочих растворах поддерживали созданием в исходных растворах нужного значения pH с помощью растворов HCl и NaOH.

Состав разнOLIгандных комплексов $[\text{FeGlySuc}]$, $[\text{FeGluSuc}]^-$ и $[\text{FeAspSuc}]^-$ устанавливали методом кривых насыщения в системах $(\text{Fe} - 2\text{Suc}) - \text{AK} \rightleftharpoons \text{FeSucAK} + \text{Suc}$, $(\text{Fe} - \text{Suc}) - \text{AK} \rightleftharpoons \text{FeSucAK}$ или $(\text{Fe} - \text{AK}) - \text{Suc} \rightleftharpoons \text{FeAKSuc}$ (заряды для удобства опущены). Для примера на рис. 4 и 5 приведены

Таблица 5. Данные измерения оптической плотности в системе $(\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{Glu})-\text{H}_2\text{Suc}$ и результаты расчета $\lg\beta(\text{FeGluSuc}^-)$ ($C_{\text{Fe}} = C_{\text{Glu}} = 4.167 \times 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{Suc}}^0 = 2.5 \times 10^{-2}$ моль/л; $V_{\text{общ}} = 6$ мл; $D_{\text{М}} = 0.195$; pH 2.4; $I = 0.3$; $\lambda_{\text{эф}} = 400$ нм; $\varepsilon_0 = 46.8$; $\varepsilon_{\infty} = 81.6$; $f_{\text{Suc}} = 2.32 \times 10^4$; $\lg\beta(\text{FeGlu}^+) = 10.07$)

V_{Suc} , мл	C_{Suc} , моль/л $\times 10^3$	D	$\lg\beta_{111}$
0.30	1.25	0.235	18.57
0.60	2.50	0.280	19.40
0.65	2.74	0.285	19.14
0.70	2.92	0.295	19.67
0.75	3.13	0.300	19.06
0.80	3.33	0.306	19.39
0.85	3.54	0.315	19.74
0.90	3.75	0.320	19.61
1.00	4.17	0.330	19.69
1.10	4.58	0.335	19.71

$$\lg\beta_{111} = 19.40 \pm 0.27$$

кривые насыщения в системах $(\text{Fe}^{3+}-2\text{H}_2\text{Suc})-\text{HGly}$ и $(\text{Fe}^{3+}-\text{HGly})-\text{H}_2\text{Suc}$, а в табл. 5 – результаты измерения оптической плотности в системе $(\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{Glu})-\text{H}_2\text{Suc}$ и расчета константы устойчивости комплекса $[\text{FeGluSuc}]^-$.

Синтез сукцината железа(III) осуществляли взаимодействием хлорида железа(III) с янтарной кислотой, частично нейтрализованной гидроксидом натрия (5–7°C, pH 3.5):



Синтезированный сукцинат железа(III) – мелкокристаллическое вещество темно-оранжевого цвета, малорастворимое в воде. Содержание металла в соли определяли трилометрически. Гравиметрическим и термогравиметрическим методами анализа был подтвержден состав соли. Для определения содержания воды соль нагревали в сушильном шкафу при 130°C, затем прокаливали в муфельной печи при температуре 800–900°C в течение 2–3 ч до образования оксида Fe_3O_4 . Данные анализа синтезированной соли приведены в табл. 6.

Термограмма процесса изотермического разложения соли, полученная в условиях линейного нагрева от 20 до 880°C, использована для количественного определения содержания воды и состава соли (рис. 6, табл. 7). Вместе с удалением воды происхо-

Таблица 6. Результаты анализа сукцината железа(III)

Соединение	Fe, %			H ₂ O, %	
	метод, найдено		вычислено	найдено	вычислено
	весовой	объемный			
Fe ₂ Suc ₃ · 3H ₂ O	22.0	21.6	21.76	9.8	10.52

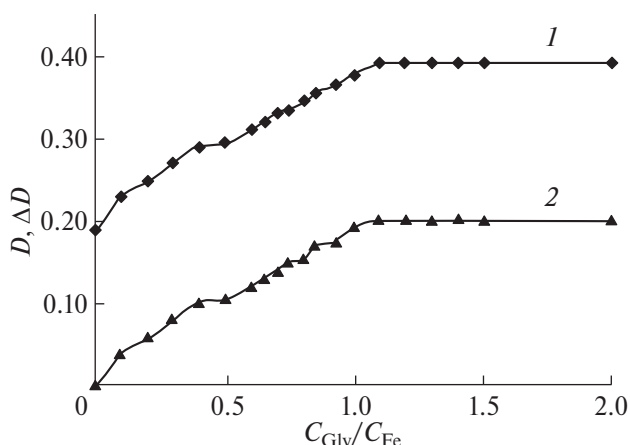


Рис. 4. Изменение оптической плотности растворов системы $(\text{Fe}^{3+}-2\text{H}_2\text{Suc})-\text{HGly}$ ($C_{\text{Fe}} = 4.167 \times 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{Suc}} = 8.34 \times 10^{-3}$ моль/л; pH 2.43; $\lambda_{\text{эф}} = 400$ нм): 1 – D ; 2 – ΔD .

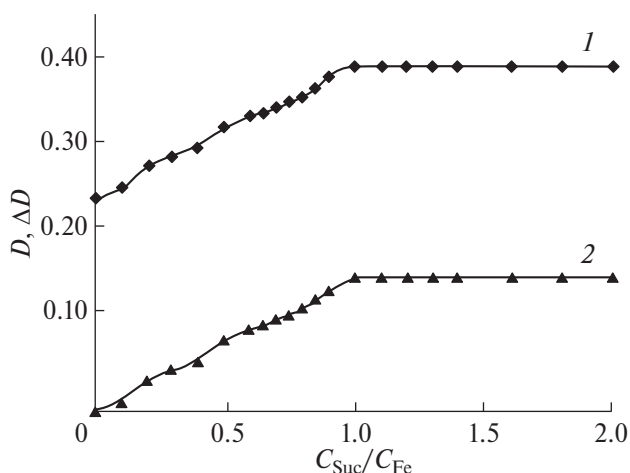


Рис. 5. Изменение оптической плотности растворов системы $(\text{Fe}^{3+}-\text{HGly})-\text{H}_2\text{Suc}$ ($C_{\text{Fe}} = C_{\text{Gly}} = 4.167 \times 10^{-3}$ моль/л; pH 2.43; $\lambda_{\text{эф}} = 400$ нм): 1 – D ; 2 – ΔD .

дит разложение соли с плавлением (119.4°C), кипением (261.2°C) и дальнейшим сгоранием (311.3 и 339.4°C) янтарного ангидрида $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ и образованием оксида железа Fe_3O_4 .

Изучена растворимость синтезированной соли $\text{Fe}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в 0.3 М растворах (H, Na)Cl. По данным растворимости (концентрацию ионов Fe^{3+} в насыщенных растворах определяли трилометрически), измеренным значениям pH (табл. 8) с учетом равновесий в насыщенных растворах и их констант равновесия:

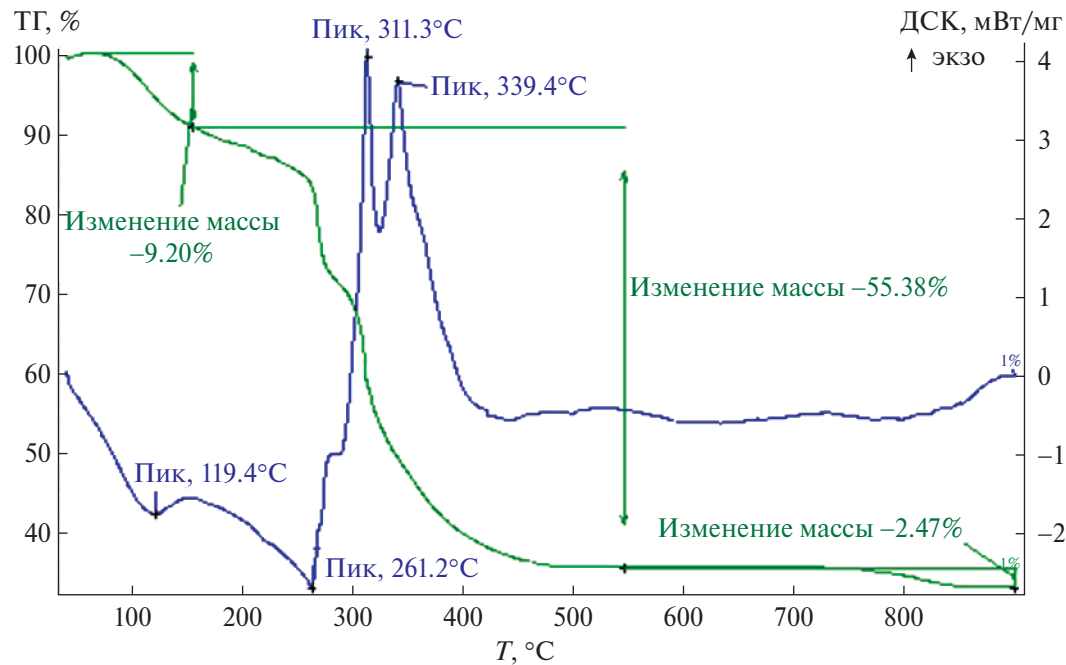


Рис. 6. Кривые ТГ и ДСК соли Fe₂Suc₃ · 3H₂O (атмосфера воздуха).

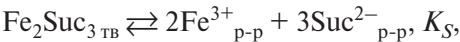
Таблица 7. Данные анализа термограммы Fe₂(C₄H₄O₄)₃ · 3H₂O

№	Характер эффекта, (пик, °С)	Температурный интервал, °С	Потеря массы (от нач.), %		Соответствующий процесс
			найдено	вычислено	
1	Эндоэффект (119.4)	35–120	9.8	10.52	Потеря 3H ₂ O, образование и плавление C ₄ H ₄ O ₃
2	Эндоэффект (261.2); Экзоэффекты (311.3, 339.4); остаток Fe ₃ O ₄	155–900	57.9 33.0	58.41 30.03	Потеря C ₄ H ₄ O ₃ (кипение, возгорание); образование Fe ₃ O ₄

Таблица 8. Данные по растворимости Fe₂Suc₃ · 3H₂O в 0.3 М растворах (Н, Na)Cl и расчета константы растворимости K_S

C _{Fe} , моль/л	5.00 × 10 ⁻⁵	3.40 × 10 ⁻⁴	5.00 × 10 ⁻⁴	7.40 × 10 ⁻⁴	9.40 × 10 ⁻⁴	1.14 × 10 ⁻³
pH	3.50	2.79	2.59	2.48	2.38	2.32
-lgK _S	27.78	27.58	27.91	27.71	27.78	27.70

$\lg K_S = -27.74 \pm 0.12$



рассчитана константа растворимости соли Fe₂Suc₃ · 3H₂O (lgK_S = -27.74 ± 0.12) по формуле:

$$K_S(\text{Fe}_2\text{Suc}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = (1.5)^3 \cdot (C_{\text{Fe}})^5 / f^3,$$

где C_{Fe} – концентрация иона металла в насыщенном растворе, функция протонизации аниона:

$$f = 1 + B_1[\text{H}^+] + B_2[\text{H}^+]^2$$

(B₁, B₂ – общие константы протонизации янтарной кислоты для I = 0.3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

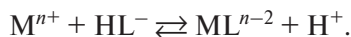
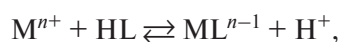
Определенные в работе константы протонизации янтарной, глутаминовой и аспарагиновой кислот (I = 0.3) хорошо согласуются с данными [20], пересчитанными с ионной силы 0.1 на I = 0.3 по уравнению Дэвиса (табл. 2). Расчеты констант протонизации лигандов, констант устойчивости однороднолигандных комплексов по данным pH-потенциометрии, метода D–pH с учетом гидролиза катиона

Таблица 9. Результаты определения состава, констант устойчивости однородно- и смешанолигандных комплексов железа(III)

Состав комплекса	Методы определения $\lg\beta_1, \lg\beta_{111}$ ($I = 0.3$)		Литературные данные
	pH-потенциометрия	фотометрия	
$[\text{FeSuc}]^+$	6.45 ± 0.19	—	$I = 0.5; 6.88$ [23] 7.89 [1]
$[\text{FeSuc}_2]^-$	—	13.43 ± 0.10	13.12 [1]
$[\text{FeGly}]^{2+}$	10.00 ± 0.45	—	$I = 1, 0.15; 10.0, 9.17$ [3, 6]
$[\text{FeGlu}]^+$	10.02 ± 0.41	10.12 ± 0.23	$I = 0.5; 11.8$ [8]
$[\text{FeAsp}]^+$	10.18 ± 0.19	—	$I = 0.5; 13.16$ [9]
$[\text{FeSucGly}]$	—	19.25 ± 0.50	—
$[\text{FeSucGlu}]^-$	—	19.51 ± 0.45	—
$[\text{FeGluSuc}]^-$	—	19.40 ± 0.27	—
$[\text{FeSucAsp}]^-$	—	18.40 ± 0.40	—

металла и протонизации лиганда проведены на ЭВМ с помощью программ [22].

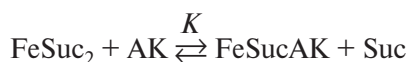
При pH-потенциометрическом определении констант устойчивости методом Бьеррума было показано, что кривые титрования соответствующих кислот с солями металлов лежат ниже кривых титрования самих кислот, это связано с вытеснением комплексобразователем протонов из доминирующей в системе в интервале pH 2.0–3.5 формы лигандов (H_2Gly^+ , HGly ; H_2Glu , HGlu^- ; H_2Asp , HAsp^-), например:



Доминирование указанных частиц (pH 2.0–3.5) подтверждается диаграммами выхода кислот.

Результаты pH-потенциометрического и фотометрического определения констант устойчивости однородно- и смешанолигандных комплексов железа(III) приведены в табл. 9.

На основании кривых насыщения по методике [24] рассчитывали константы устойчивости смешанолигандных комплексов β_{111} . Для равновесия с участием доминирующего сукцинатного комплекса железа(III) состава 1 : 2 и аниона аминокислоты АК:



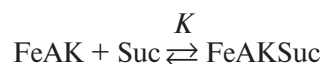
(для удобства заряды опущены) константа равновесия

$$K = \alpha_\infty (C_{\text{Suc}} - 2(1 - \alpha_\infty))(C_{\text{Fe}} - \alpha_\infty C_{\text{Fe}}) f_{\text{AK}} / f_{\text{Suc}} (1 - \alpha_\infty)(C_{\text{AK}} - \alpha_\infty C_{\text{Fe}}),$$

где $\alpha_\infty = (\varepsilon_i - \varepsilon(\text{FeSuc}_2)) / (\varepsilon_\infty - \varepsilon(\text{FeSuc}_2))$, $\varepsilon_i = D_i / C_{\text{Fe}}$, $\varepsilon_\infty = D_\infty / C_{\text{Fe}}$, $\varepsilon(\text{FeSuc}_2) = D(\text{FeSuc}_2) / C_{\text{Fe}}$, α_∞ — максимальный выход комплекса FeSucAK , ε — коэффициент молярного поглощения соответствующих

частиц: FeSucAK (ε_∞), FeSuc_2 ($\varepsilon(\text{FeSuc}_2)$), $\text{FeSuc}_2 + \text{FeSucAK}$ (ε_i); $f_{\text{AK}} = 1 + B_1[\text{H}^+] + B_2[\text{H}^+]^2$. Константа равновесия K с константами устойчивости бис-однороднолигандного и смешанолигандного комплексов связана соотношением $\beta_{111} = K \cdot \beta_2$.

Для равновесия



константа равновесия $K = \alpha_\infty f_{\text{Suc}} / (1 - \alpha_\infty)(C_{\text{Suc}} - \alpha_\infty C_{\text{Fe}})$,

где $\alpha_\infty = (\varepsilon_i - \varepsilon_{\text{FeAK}}) / (\varepsilon_\infty - \varepsilon_{\text{FeAK}})$; $\varepsilon_i = D_i / C_{\text{Fe}}$; $\varepsilon_\infty = D_\infty / C_{\text{Fe}}$; $\varepsilon_{\text{FeAK}} = D_{\text{FeAK}} / C_{\text{Fe}}$; $\beta_{111} = K \cdot \beta_{\text{FeAK}}$.

Для одной и той же аминокислоты, например H_2Glu , отмечается удовлетворительная сходимость величин $\lg\beta_{111}$ (табл. 9), рассчитанных из данных изучения обоих типов равновесий.

Из табл. 9 видно, что константы устойчивости однороднолигандных комплексов железа(III) с глицинат-, глутаминат- и аспарагинат-анионами ($\lg\beta_1 = 10.00, 10.07, 10.18$), как и константы устойчивости смешанолигандных комплексов с сукцинат-ионом и ионами аминокислот ($\lg\beta_{111} = 19.25, 19.45$ (средн.), 18.40), не сильно изменяются в указанных рядах, что может быть связано с близостью строения и кислотно-основных свойств изучаемых АК. Так, для глицинат-, глутаминат- и аспарагинат-анионов величина $\lg\beta_1$ составляет соответственно 9.53, 9.56 и 9.51. Такая же картина наблюдается и в случае однороднолигандных и разнолигандных комплексов меди(II) с теми же анионами [25].

Электронные спектры поглощения подтверждают образование смешанолигандных комплексов. Как видно из рис. 7, оптическая плотность раствора, содержащего хлорид железа(III), янтарную и аминокислотную кислоты (кривая 4), выше значений оптической плотности для одинарной и двойных

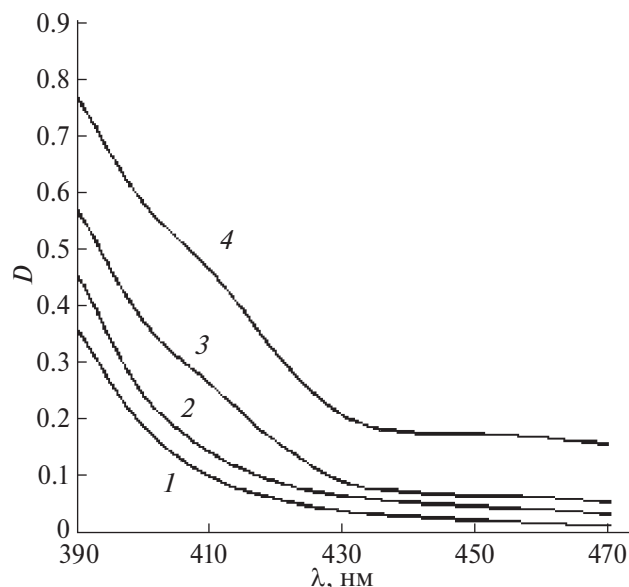


Рис. 7. Электронные спектры поглощения систем: 1 — FeCl_3 , 2 — $\text{FeCl}_3\text{—HGly}$, 3 — $\text{FeCl}_3\text{—H}_2\text{Suc}$, 4 — $\text{FeCl}_3\text{—HGly—H}_2\text{Suc}$ ($C_{\text{Fe}} = C_{\text{L}} = 5 \times 10^{-3}$ моль/л; pH 2.3–2.5).

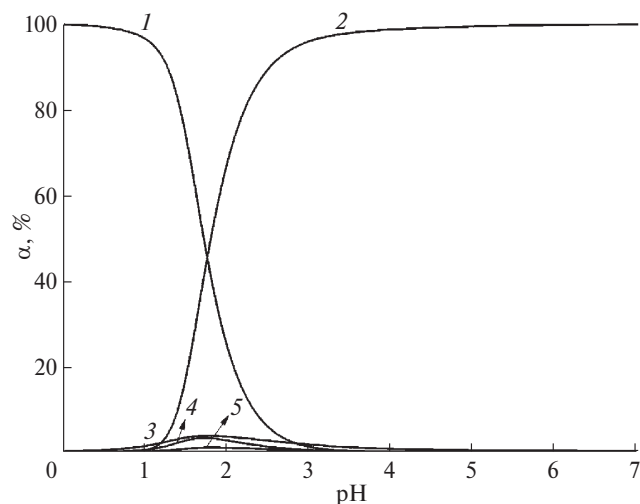


Рис. 8. Диаграмма выхода частиц в зависимости от pH в системе $\text{Fe}^{3+}\text{—H}_2\text{Suc—HGly}$: 1 — Fe^{3+} , 2 — FeSucGly , 3 — FeOH^{2+} , 4 — FeGly^{2+} , 5 — FeSuc^+ ($C_{\text{Fe}} = C_{\text{Suc}} = C_{\text{HGly}} = 4.17 \times 10^{-3}$ моль/л).

систем, где образуются однороднолигандные комплексы (FeSuc^+ , FeSuc_2^- , FeGly^{2+}). Положение максимумов полос поглощения однороднолигандных комплексов и комплекса $[\text{FeSucGly}]$ в ультрафиолетовой области дает основание отнести их к комплексам с переносом заряда типа $\text{L} \rightarrow \text{M}$.

Как видно из рис. 4 и 5, при разных соотношениях исходных компонентов в системах ($\text{Fe}^{3+}\text{—}2\text{Suc}$)—Glu и ($\text{Fe}^{3+}\text{—Glu}$)—Suc образуется один и тот же СЛК состава 1 : 1 : 1 ($[\text{FeGluSuc}]^-$), что указывает на предпочтительную совместимость указанных

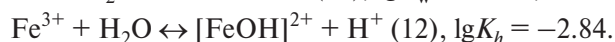
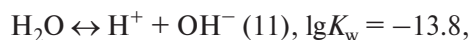
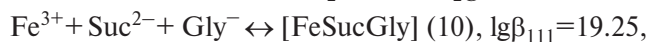
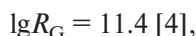
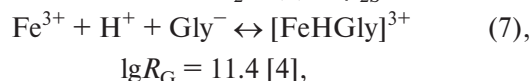
лигандов во внутренней сфере смешанолигандного комплекса и доминирование последнего в растворе. Это же подтверждается и диаграммой выхода частиц в системе $\text{Fe}^{3+}\text{—AK—Suc}$ (рис. 8).

Относительная стабильность разнолигандных комплексов по сравнению с устойчивостью соответствующих однороднолигандных комплексов, совместимость разных лигандов (А, В) во внутренней сфере СЛК состава МАВ могут быть оценены различными способами [26–29]: с помощью параметра $\Delta \lg K$, имеющего вид: $\Delta \lg K(\text{MAВ}) = \lg \beta(\text{MAВ}) - \lg \beta(\text{MA}) - \lg \beta(\text{MB})$; константы сопоропорционирования ($\lg X$), связанной с общими константами устойчивости комплексов соотношением: $\lg X = \lg \beta(\text{MAВ}) - \frac{1}{2} \lg \beta(\text{MA}_2) - \frac{1}{2} \lg \beta(\text{MB}_2)$. При совместимости лигандов величина $\lg X$ для устойчивых комплексов должна быть больше нуля, в ином случае разнолигандный комплекс МАВ подвергается диспропорционированию на комплексы MA_2 и MB_2 , т.е. оказывается неустойчивым, независимо от величины его константы устойчивости $\lg \beta(\text{MAВ})$ [30]. Стабильность разнолигандных комплексов также интерпретируется с помощью статистического метода [29]. Константа стабилизации $\Delta \lg \beta$ находится из разности измеренной константы стабильности для СЛК и константы, рассчитанной на основе статистических данных: $\Delta \lg \beta = \lg \beta_{\text{изм}} - \lg \beta_{\text{стат}}$. Значение константы образования смешанолигандного комплекса состава МАВ, ожидаемое по статистике, рассчитывается по уравнению: $\lg \beta_{\text{стат}} = \frac{1}{2}(\lg \beta(\text{MA}_2) + \lg \beta(\text{MB}_2)) + \lg 2$. Совместимость лигандов во внутренней сфере СЛК состава $[\text{FeGlySuc}]$ подтверждается величиной $\Delta \lg \beta = \lg \beta_{\text{изм}}(\text{FeGlySuc}) - \lg \beta_{\text{стат}}(\text{FeGlySuc}) = 19.25 - 15.43 = 3.82$. Для комплексов $[\text{FeGluSuc}]^-$ и $[\text{FeAspSuc}]^-$ константа стабилизации $\Delta \lg \beta$ соответственно равна 2.54 и 2.58. Отклонение $\lg \beta_{\text{изм}}$ от $\lg \beta_{\text{стат}}$ может быть связано с тем, что последняя величина не учитывает такие моменты, как возможность координации молекул растворителя в комплексе, сродство лигандов к иону металла. Отличие величин $\lg \beta_{\text{изм}}$ и $\lg \beta_{\text{стат}}$ наблюдается в ряде работ. Так, константа стабилизации $\Delta \lg \beta$ для комплекса FeGlyL^- , где L — пролин-гидроксипролин (Pro-Hyp) $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$, составляет 2.95 [31], для комплекса $[\text{Fe}(\text{Nta})\text{L}]^{4-}$ [32] — 0.9 (Nta^{3-} — анион нитрилотриуксусной кислоты, $\lg \beta(\text{FeNta}_2^{3-}) = 24.3$ [20]; L^{4-} — анион тирона, $\lg \beta(\text{FeL}_2^{5-}) = 34.4$). Дополнительное повышение стабильности СЛК (по сравнению со статистическими данными) может иметь место при взаимодействии между двумя лигандами, связанными с одним и тем же комплексообразователем, например за счет образования водородной связи. Некоторые авторы считают, что при форми-

ровании разнолигандных комплексов из простых происходит стабилизация, которая выражается, вероятно, в выгодном перераспределении электронной плотности между лигандами и комплексообразователем в комплексе [32].

Найденные константы устойчивости СЛК железа(III) с янтарной кислотой и аминокислотами (табл. 9) использовали для построения диаграммы выхода частиц в зависимости от pH в изученных системах (рис. 8) при мольном соотношении компонентов 1 : 1 : 1 ($C_{\text{Fe}} = C_{\text{Gly}} = C_{\text{Suc}} = 4.17 \times 10^{-3}$ моль/л, интервал pH 0–7). Расчет равновесного состава раствора и построение диаграммы проведены с помощью программы HySS2009 [34] с учетом равновесий (1)–(12) и соответствующих констант равновесий:

Равновесие Логарифм константы равновесия



Как видно из рис. 8, смешанолигандные частицы FeSucGly оказываются доминирующими формами в широком диапазоне pH. Совместимость во внутренней сфере СЛК железа(III) с кислород- и азот-содержащими донорными атомами лигандов обеспечивает его высокий выход по сравнению со всеми другими комплексными частицами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены общие константы протонизации янтарной кислоты, аминокислот (H_2Glu , H_2Asp) при ионной силе 0.3, а также методами pH-потенциометрии и фотометрии состав и константы устойчивости однороднолигандных комплексов железа(III) с анионами янтарной, аминокислотной, глутаминовой и аспарагиновой кислот ($\lg \beta_1 = 6.45, 10.00, 10.07, 10.18$ соответственно, $\lg \beta(\text{FeSuc}_2^-) = 13.43$). Состав

(1 : 1 : 1) разнолигандных комплексов $[\text{FeGlySuc}]$, $[\text{FeGluSuc}]^-$, $[\text{FeAspSuc}]^-$ и их константы устойчивости (соответственно $\lg \beta_{111} = 19.25, 19.45, 18.40$) определены методом кривых насыщения. Из анализа электронных спектров поглощения растворов одинарной ($\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$), двойной ($\text{Fe}^{3+} - \text{Suc}(\text{AK})$) и тройной ($\text{Fe}^{3+} - \text{Suc} - \text{AK}$) систем в УФ-части спектра можно сделать вывод об образовании новых частиц — смешанолигандных комплексов.

Анион аминокислоты способен сформировать разнолигандный комплекс на основе сукцинатных комплексов железа(III), так как в моно- и бис-сукцинатном комплексах железа(III) имеются соответственно четыре и два координационных положения, которые могут занимать донорные атомы дополнительных лигандов.

Полученные данные по устойчивости СЛК железа(III) с янтарной кислотой и аминокислотами могут стать полезным материалом для исследователей, проводящих работы в биологических средах. Можно предположить, что тройные системы железо(III)–Suc–AK моделируют взаимодействие сукцинатных комплексов железа с фрагментами белковых молекул. Определенные значения $\lg \beta$ однородно- и разнолигандных комплексов железа(III) предоставляют основную информацию об относительной хелатирующей способности изученных органических лигандов, а рассчитанная на их основе диаграмма долевого распределения частиц в системе $\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{Suc} - \text{AK}$ (рис. 8) указывает на области доминирования определенных частиц, что позволяет использовать диаграмму для направленного синтеза соединений из раствора.

В работе также установлено, что в системах, содержащих железо(III) и янтарную кислоту, протекает окислительно-восстановительное взаимодействие.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боковикова Т.Н. Автореф. дис... д-ра техн. наук. Краснодар, 2000. 50 с.
2. Vlado Cuculić, Ivanka Pižeta, Marko Branica // J. Electroanal. Chem. 2005. V. 583. № 1. P. 140. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.05.011>
3. Perrin D.D. // J. Chem. Soc. 1958. P. 3120.
4. Giorgio Anderegg // Inorg. Chim. Acta. 1986. V. 121. P. 229.
5. Predrag Djurdjevic // Transition Met. Chem. 1990. V. 15. P. 345.

6. *Mingyu Zhi, Yanan Li, Shella Permatasari Santoso et al.* // Royal Soc. Chem. RSC Adv. 2018. V. 8. P. 27157.
7. *Davlatshoeva J.A., Eshova G.B., Rahimova M.M. et al.* // Am. J. Chem. 2017. V. 7. № 2. P. 58.
<https://doi.org/10.5923/j.chemistry.20170702.03>
8. *Predrag Djurdjevic, Ratimir Jelcic* // Transition Met. Chem. 1997. V. 22. P. 284.
9. *Petra Vukosav, Marina Mlakar* // Electrochim. Acta. 2014. V. 139. P. 29.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.006>
10. *Коренев В.И., Перевощикова Н.Б.* // Хим. физика и мезоскопия. 2000. Т. 2. № 1. С. 29.
11. *Перевощикова Н.Б., Коренев В.И.* // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 11. С. 829.
12. *Амиров Р.Р., Зиятдинова А.Б., Хабибрахманова А.Э., Зявкина Ю.И.* // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2012. Т. 154. Кн. 1. С. 33.
13. *Перевощикова Н.Б., Коренев В.И., Трубочев А.В.* // Хим. физика и мезоскопия. 1999. Т. 1. № 2. С. 257.
14. *Никитина Е.В., Романова Н.К.* // Вестн. Казанского технолог. ун-та. 2010. № 10. С. 375.
15. *Черныш А.М., Козлова Е.К., Мороз В.В. и др.* // Общая реаниматология. 2018. Т. 14. № 2. С. 46.
16. *Магомедбеков Н.Х., Гасанова Х.М., Гасангаджи-ева У.Г., Магомедбеков У.Г.* // Вестн. ДГУ. Естеств. науки. 2004. Вып. 4. С. 24.
17. *Mohamed Elhadi Benssasia, Lamia Mammeria, Tahar Sehilia, Moisés Canleb* // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2021. V. 409. P. 113132.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113132>
18. *Schubert J.* // Environ. Health Perspect. 1981. V. 40. P. 227.
<https://doi.org/10.1289/ehp.8140227>
19. *Quyoom S.* // Res. J. Chem. Sci. 2014. V. 4. P. 32.
20. *Инцеди Я.* Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979. 376 с.
21. *Кумок В.Н., Скорик Н.А.* Лабораторные работы по химии комплексных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 1983. 140 с.
22. *Скорик Н.А., Чернов Е.Б.* Расчеты с использованием персональных компьютеров в химии комплексных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 2009. 90 с.
23. *Sillén L.G., Martell A.E.* Stability constants of metal-ion complexes. L.: Chemical Society, 1964. Pt. 2. P. 313.
24. *Мигаль П.К., Гэрбэлэу А.П., Чапурина З.Ф.* // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. № 3. С. 727.
25. *Скорик Н.А., Васильева О.А.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 4. С. 529.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22601304>
26. *Фридман Я.Д., Левина М.Г., Долгашова Н.В. и др.* Устойчивость смешанных комплексных соединений в растворе. Фрунзе: ИЛИМ, 1971. 181 с.
27. *Лукачина В.В.* Лиганд-лигандное взаимодействие и устойчивость разнолигандных комплексов. Киев: Наук. думка, 1988. 184 с.
28. *Aljahdali M., El-Sherif Ahmed A., Shoukry Mohamed M., Seham E. Mohamed.* // J. Solution Chem. 2013. V. 42. № 5. P. 1028.
<https://doi.org/10.1007/s10953-013-0015-9>
29. *Бек М., Надыпал И.* Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 413 с.
30. *Трошанин Н.В.* Дис.... канд. хим. наук. Казань, 2022. 161 с.
31. *Mingyu Zhi, Yanan Li, Shella Permatasari Santoso et al.* // RSC Adv. 2018. V. 48. P. 27157.
<https://doi.org/10.1039/C8RA04763D>
32. *Амиров Р.Р., Зиятдинова А.Б., Хабибрахманова А.Э., Зявкина Ю.И.* // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2012. Т. 154. Кн. 1. С. 33.
33. *Трошанин Н.В., Бычкова Т.И.* // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2021. Т. 163. Кн. 1. С. 45.
<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2021.1.45-60>
34. *Alderighi L., Gans P., Ienco A. et al.* // Coord. Chem. Rev. 1999. V. 184. № 1. P. 311.
[https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00260-4](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00260-4)

INTERACTION OF IRON(III) WITH SUCCINIC ACID AND CERTAIN AMINO ACIDS

N. A. Skorik^a, *, O. A. Vasilyeva^a, A. P. Lakeev^a

^aTomsk State University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: skorikninaa@mail.ru

The interaction in double and ternary systems containing Fe³⁺ ions and biologically active substances – succinic acid and/or one of the amino acids (glycine, glutamic acid, aspartic acid) has been studied by spectrophotometry, photometry, pH-metry and solubility techniques. The composition and stability constants of homo- and mixed-ligand complexes were determined at ionic strength $I = 0.3$; iron(III) succinate with the composition of Fe₂Suc₃·3H₂O was isolated, its solubility constant was determined according to solubility data, $\lg K_s = -27.74 \pm 0.12$. The redox process in the iron(III)–succinate-anion system was noted over time.

Keywords: homo- and mixed-ligand complexes, succinic acid and amino acids, iron(III) succinate