ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 11, с. 1605–1610

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 546.722+546.723+547.466.23

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II) И ЖЕЛЕЗА(III) С L-АЛАНИНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. Г. Б. Эшова[a,*], Дж. А. Давлатшоева[b], М. Рахимова[a], Ф. Мираминзода[a], М. А. Тоирзода[c]

[a] *Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета, 734025, Душанбе, Республика Таджикистан*

[b] *Таджикский национальный университет, 734025, Душанбе, Республика Таджикистан*

[c] *Педагогический институт, 734025, Гарм, Республика Таджикистан*

***e-mail: eshova81@mail.ru*

Поступила в редакцию 24.02.2023 г.
После доработки 13.04.2023 г.
Принята к публикации 14.04.2023 г.

Процессы образования координационных соединений железа(II) и железа(III) в водных растворах α-аланина изучены методом окислительного потенциала Кларка–Никольского при температуре 298.15 K и ионной силе раствора ($Na(H)ClO_4$) 1.0 моль/л. Получены экспериментальные кривые зависимостей ЭДС системы от показателей концентраций ионов водорода, железа(III), железа(II) и α-аланин: pH, pC_{ox}, pC_{red}, pC_L соответственно. Они позволили установить, что процессы комплексообразования в изученной системе протекают ступенчато в широком интервале pH от 0.5 до 9.0. Формируются моноядерные координационные соединения состава: $[FeHL(H_2O)_5]^{3+}$, $[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{3+}$, $[Fe_2(HL)_2(OH)_4(H_2O)_6]^{2+}$, $[FeHL(H_2O)_5]^{2+}$, $[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^{+}$, $[Fe(HL)(OH)_2(H_2O)_3]^{0}$, а также гетеровалентный комплекс $[Fe^{II}Fe^{III}(HL)_2(OH)_4(H_2O)_6]^{+}$. Определены вид и число координированных лигандов и катионов, общий состав образующихся комплексных соединений. Составлены химические модели реакций образования комплексов и определены области их доминирования.

Ключевые слова: оксредметрия, железо(II), железо(III), α-аланин, координационные соединения, потенциометрия, ЭДС, pH

DOI: 10.31857/S0044453723110079, **EDN:** KSHMBD

Координационные соединения переходных металлов с органическими лигандами проявляют выраженную физиологическую активность, являясь донорами жизненно важных микроэлементов и биомолекул [1, 2], обладают высоким фармакологическим эффектом и находят широкое применение при получении различных лекарственных препаратов, микроудобрений, биологически активных добавок.

Все теоретические и практические достижения координационной химии теснейшим образом взаимосвязаны с успехами в области физики, математики, применением новейших физико-химических методов исследования и расчетов, привлечением компьютерных программ и современных расчетных подходов, а также моделирования процессов.

В этой связи весьма важным становится моделирование химических равновесий в системах, в которых параллельно протекает несколько процессов, в том числе реакции комплексообразования и окисления–восстановления. Существенное преимущество здесь имеет метод [3, 4] окислительного потенциала, который является высокочувствительным, простым, недорогим и удобным для изучения ступенчатого комплексообразования в окислительно-восстановительных системах [5].

Методом окислительного потенциала нами изучены процессы образования координационных соединений ацетатных, глицинатных, цитратных комплексов железа (III) и железа (II), меди и цинка с салициловой и ацетилсалициловой кислот с использованием платинового, железного, медного и цинкового электродов при различных ионных силах раствора, температурах и концентрационных параметрах компонентов исследованных систем [6–10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процессы формирования комплексов в системе Fe(II)–Fe(III)–L-Ala–H_2O изучены в других условиях эксперимента, ионной силе раствора 1.0 моль/л и температуре 298.15 K. Получены экспериментальные зависимости ЭДС системы от одного из концентрационных параметров: pH, pC_{ox}, pC_{red} и pC_L (показатели концентраций ионов водорода, окисленной, восстановленной форм металла и лиганда соответственно).

Для проведения экспериментов использовалась эквимолекулярная смесь растворов солей перхлоратов железа(II) и железа (III) в 1 М растворе хлорной кислоты. Исходными реактивами были перхлораты двух и трехвалентного железа [11].

Концентрации железа(III) и железа(II) определялись по соответствующим методикам [12, 13].

Для предотвращения окисления Fe(II) эксперименты проводились под током газообразного азота (аргона). Перхлорат натрия ($NaClO_4$) очищали фильтрацией, концентрацию определяли весовым методом [14].

ЭДС системы определялась методом потенциометрии. В электролитическую ячейку помещали платиновый, стеклянный, вспомогательный, хлорсеребряный электроды, трубки для инертного газа. Измерение ЭДС системы проводили с помощью двух гальванических элементов:

$$\text{Pt исследуемый раствор}\|\text{KCl(нас.)},\ \text{AgCl}|\text{Ag}, \quad \text{(I)}$$

$$\text{Ag}|\text{AgCl, (HCl 0,1 н)}|\text{стекло}|\text{исследуемый р-р}\|\text{KCl(нас.), AgCl}|\text{Ag}. \quad \text{(II)}$$

Первый гальванический элемент необходим для измерения ЭДС системы, а второй – определения pH [15] раствора в электролитической ячейке. Рабочий раствор постоянно насыщался инертным газом. Значения ЭДС определены с помощью pH-метра марки 150 МИ.

Первый рабочий раствор готовился в мерной колбе на 50 мл и содержал эквимолекулярную смесь перхлоратов Fe(II), Fe(III) и α-аланина. Концентрация двух- и трехвалентного железа варьировалась в пределах 1×10^{-3}–1×10^{-4}, а кислоты – от 1×10^{-3} до 3×10^{-3} моль/л. Постоянная ионная сила рабочих растворов поддерживалась хлорной кислотой. Второй рабочий раствор содержал все те же компоненты, что и первый, в одинаковом количестве. Ионную силу раствора поддерживали перхлоратами, гидроксидом натрия. Так достигалось более высокое значение pH второго рабочего раствора. Затем, первый рабочий раствор помещали в электролитическую ячейку и в течение 15–20 мин через него пропускали инертный газ, проводили измерение ЭДС гальванических элементов (I) и (II). При титровании первого раствора вторым, pH системы постепенно смещается в щелочную область.

С учетом образования гетеровалентного координационного соединения для электродвижущей силы (E) получим следующее выражение:

$$E = E^0 + \nu \lg \frac{C_{ox}}{C_{red}} + \frac{\nu \lg \left\{ \sum_1^p \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^v p\beta^{1/p} P^{(p-1/p)} L^{1/p} h^{(1-\nu/p)} \right\}}{\left\{ \sum_1^q \sum_0^s \sum_0^x \sum_0^y q\beta^{\frac{1}{q}} G^{\left(q-\frac{1}{q}\right)} L^{\frac{x}{q}} h^{\frac{x-y}{q}} \right\}}, \quad (1)$$

где E – ЭДС системы, E^0 – стандартная ЭДС системы, $\nu = RT/F$, C_{red} – концентрация восстановленной формы металла, C_{ox} – концентрация окисленной формы металла, q и p – число атомов окисленной и восстановленной форм соответственно, y – число гидроксильных групп во внутренней координированной сфере комплекса Fe(III), v – число гидроксильных групп во внутренней координационной сфере комплексов Fe(II).

Уравнение (1) является основным уравнением ЭДС окислительно-восстановительных систем, в которых протекают реакции образования гидроксосоединений, моно- и полиядерных комплексов. Анализ частных зависимостей экспериментальной ЭДС от одного из переменных, при постоянстве всех остальных, позволяет определить состав и области существования координационных соединений в растворах, а также рассчитать численные значения констант образования [16].

Из уравнения (1) видно, что при уменьшении свободной концентрации ионов Fe(II) значение ЭДС должно возрастать. Наоборот, при уменьшении свободной концентрации ионов Fe(III) ее значение должно уменьшаться. Таким образом, можно установить наличие комплексов, образующихся в окислительно-восстановительной системе заданного состава растворов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с методикой экспериментов [6–10] вначале были получены зависимости ЭДС системы (E) от pH (рис. 1).

Согласно теории метода оксредметрии, последовательное формирование линейных участков с тангенсами углов наклона равными: 0, –ν, –2ν, –3ν, –ν, 0 свидетельствует о ступенчатом комплексообразовании Fe(III) и Fe(II).

Зависимость ЭДС системы от pH показала, что процесс комплексообразования протекает ступенчато в очень широком интервале pH от 0.5 до

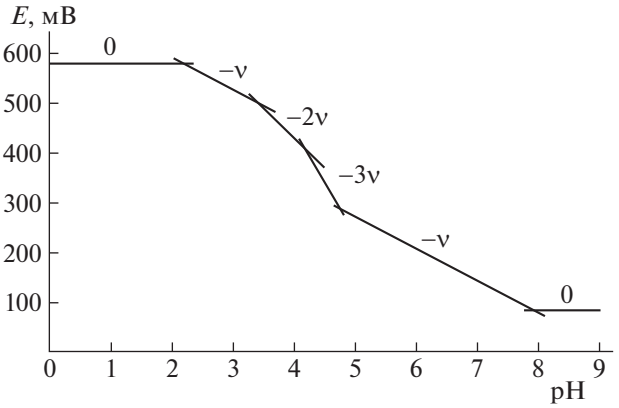


Рис. 1. Зависимость ЭДС системы Fe(II)–Fe(III)–L-Ala–H_2O от pH при температуре 298.15 K и ионной силе раствора 1.0; $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \times 10^{-3}$, $C_{Ala} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л.

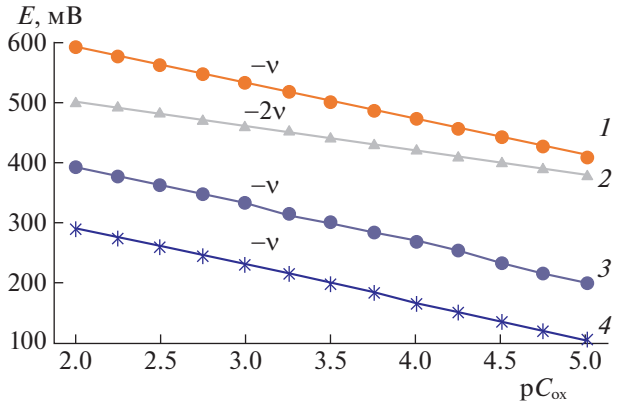


Рис. 2. Зависимости ЭДС системы Fe(II)–Fe(III)–L-Ala–H_2O от pC_{ox} при температуре 298.15 K и ионной силе раствора 1.0; $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \times 10^{-3}$, $C_{Ala} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л. Кривые относятся к pH: *1* – 3.0, *2* – 4.5, *3* – 6.0, *4* – 8.0.

9.0. В рабочих растворах после pH 9.0 начинается гидролиз Fe(III) и выпадает осадок бурого цвета.

Для определения точного количества атомов окисленной и восстановленной форм металла в составе формирующихся комплексных соединений получены экспериментальные кривые зависимости ЭДС системы E от pC_{ox} (рис. 2) и E от pC_{red} (рис. 3).

Первая кривая (рис. 2) относится к pH 3.0. При других значениях pH: 4.5, 6.0, 8.0 получены наклоны равные –ν, –2ν (–58, –116 мВ). Это указывает на то, что в процессах комплексообразования участвует один и два атома трехвалентного железа, т.е. образуются моноядерные и биядерные комплексы.

Частное производное общего уравнения ЭДС (E) системы от показателя концентрации окисленной формы металла имеет следующий вид:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{ox}}\right)_{pC_{red},pH,pC_L} = -\frac{\nu}{nq}. \qquad (2)$$

Подобные эксперименты проведены при изменении концентрации двухвалентного железа, но постоянных значениях всех остальных параметров (рис. 3).

Известно, что двухвалентное железо образует координационные соединения после pH 4. Поэтому, кривые зависимости ЭДС от pC_{red} получены при pH 4.5 и выше.

Через экспериментальные точки зависимостей E – pC_{red} (рис. 3) при различных pH можно провести один линейный участок с угловым коэффициентом –ν, что отвечает образованию моноядерных координационных соединений железа(II) во всем изученном интервале.

Частное производное общего уравнения ЭДС (E) системы от показателя концентрации восстановленной формы железа имеет вид:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{red}}\right)_{pC_{ox},pH,pC_L} = \frac{\nu}{np}, \qquad (3)$$

только при $p = 1$ может быть равным ν.

Далее получены экспериментальные кривые зависимости ЭДС системы от показателя концентрации аминопропионовой кислоты (pC_L) (рис. 4).

При pH 1.5 лиганд не координирует с центральным атомом комплексообразователя. При увеличении pH до 3.0 наклон становится равным ν (58 мВ), так как к атому комплексообразователя

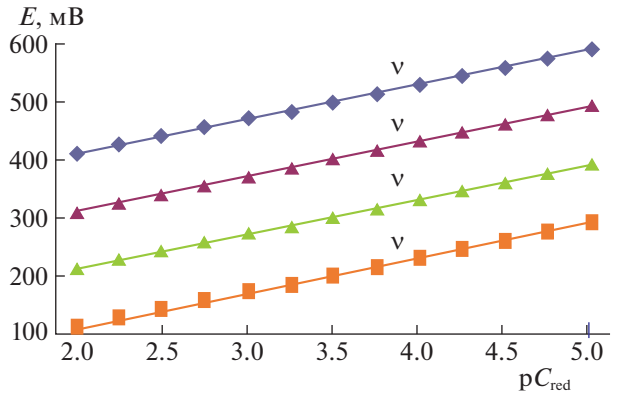


Рис. 3. Зависимости ЭДС системы Fe(II)–Fe(III)–L-Ala–H_2O от pC_{red} при температуре 298.15 K и ионной силе раствора 1.0; $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \times 10^{-3}$, $C_{Ala} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л. Кривые относятся к pH: *1* – 4.5, *2* – 5.5, *3* – 6.5, *4* – 8.0.

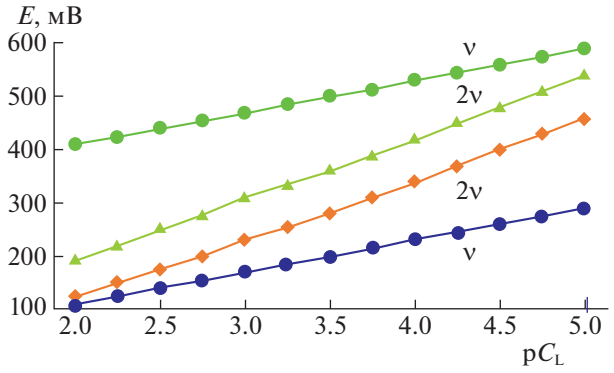


Рис. 4. Зависимости ЭДС Fe(II)–Fe(III)–L-Ala–H_2O от pC_L при температуре 298.15 K и ионной силе раствора 1.0, $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \times 10^{-3}$, $C_{Ala} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л. Кривые относятся к pH: *1* – 3.2, *2* – 4.5, *3* – 6.0, *4* – 8.0.

присоединяется один лиганд. Далее, с увеличением pH до 4.5 к металлу присоединяется еще один лиганд (всего уже 2), поэтому наклон кривых становится равным 2ν. Такой наклон кривых сохраняется вплоть до pH 6.0. С дальнейшим увеличением pH до значений 8.0–8.5 наклон уменьшается до ν. Количество лигандов во внутренней координационной сфере снова становится равным 1.

Число аланинат-ионов, входящих во внутреннюю координационную сферу, устанавливалось на основании совместного рассмотрения экспериментальных зависимостей $E - pC_L$ (рис. 4) и частной производной общего уравнения ЭДС системы от показателя концентрации лиганда:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_L}\right)_{pH,pC_{ox},pC_{red}} = \frac{\nu}{n}\left(\frac{x}{q} - \frac{u}{p}\right), \quad (4)$$

где x – число аланинатных ионов в комплексах Fe(III), u – число аланинатных ионов в комплексах Fe(II).

Возможные варианты:

$$x = 0, \quad y = 0,$$
$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_L}\right)_{pH,pC_{ox},pC_{red}} = \nu\left(\frac{0}{1} - \frac{0}{0}\right) = 0, \quad (5)$$
$$x = 1, \quad y = 0,$$
$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_L}\right)_{pH,pC_{ox},pC_{red}} = \nu\left(\frac{1}{1} - \frac{0}{1}\right) = \nu, \quad (6)$$
$$x = 2, \quad y = 0,$$
$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_L}\right)_{pH,pC_{ox},pC_{red}} = \nu\left(\frac{2}{1} - \frac{0}{1}\right) = 2\nu, \quad (7)$$
$$x = 2, \quad y = 1,$$
$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_L}\right)_{pH,pC_{ox},pC_{red}} = \nu\left(\frac{2}{1} - \frac{1}{1}\right) = \nu. \quad (8)$$

Как видно, экспериментальные кривые $E - pC_L$ имеют именно такие наклоны.

Частная производная общего уравнения от pH при постоянстве всех остальных переменных имеет следующий вид:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pH}\right)_{pC_{ox},pC_L,pC_{red}} = -\nu\left(\frac{(u+\vartheta)}{p} - \frac{(x+u)}{q}\right), \quad (9)$$
$$\left(\frac{\partial E}{\partial pH}\right)_{pC_{ox},pC_L,pC_{red}} = \frac{\nu}{1}\left(\frac{(0+0)}{1} - \frac{(1+0)}{1}\right) = -\nu, \quad (10)$$
$$\left(\frac{\partial E}{\partial pH}\right)_{pC_{ox},pC_L,pC_{red}} = -\frac{\nu}{1}\left(\frac{(0+0)}{1} - \frac{(2+0)}{1}\right) = -2\nu, \quad (11)$$
$$\left(\frac{\partial E}{\partial pH}\right)_{pC_{ox},pC_L,pC_{red}} = -\frac{\nu}{1}\left(\frac{(0+0)}{1} - \frac{(1+0)}{1}\right) = \nu. \quad (12)$$

Такие наклоны получены в наших экспериментальных зависимостях E от pH (см. рис. 1).

Численные значения тангенсов угла наклона экспериментальных кривых зависимостей ЭДС системы от концентрационных параметров составили основу стехиометрической матрицы (ма-

Таблица 1. Стехиометрическая матрица равновесий системы Fe(II)–Fe(III)–L-Ala–H_2O для комплексов Fe(III) при температуре 298.15 K и ионной силе раствора 1.0, $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \times 10^{-3}$, $C_{Ala} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

Наклон зависимости ЭДС от концентрационных параметров				Состав комплексов
pH	pC_{ox}	pC_{red}	pC_L	
–ν	–ν	–	ν	$[FeHL(H_2O)_5]^{3+}$
–2ν	–ν	–	2ν	$[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{3+}$
–3ν	–ν/2	–	ν	$[Fe_2(HL)_2(OH)_4(H_2O)_6]^{2+}$
–3ν	–ν	ν	ν	$[Fe^{III}Fe^{II}(HL)_2(OH)_4(H_2O)_6]^{+}$

Таблица 2. Стехиометрическая матрица равновесий системы Fe(II)–Fe(III)–L-Ala–H_2O для комплексов Fe(II) при температуре 298.15 K и ионной силе раствора 1.0, $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \times 10^{-3}$, $C_{Ala} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

Наклон зависимости ЭДС от концентрационных параметров				Состав комплексов
pH	pC_{ox}	pC_{red}	pC_L	
–ν	–	ν	ν	$[FeHL(H_2O)_5]^{2+}$
–2ν	–	ν	ν	$[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^{+}$
–3ν	–	ν	ν	$[Fe(HL)(OH)_2(H_2O)_3]^{0}$
–3ν	–ν	ν	2ν	$[Fe^{II}Fe^{III}(HL)_2(OH)_4(H_2O)_6]^{+}$

Таблица 3. Химическая модель реакций образования координационных соединений в системе Fe(II)–Fe(III)–L-Ala–H_2O при температуре 298.15 K и ионной силе раствора 1.0, $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 \times 10^{-3}$, $C_{Ala} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

Численные значения модельных параметров					Состав комплексов
g	*p*	*S*	*l*	*k*	
Fe(III)	Fe(II)	H	L	OH	
1	0	1	1	0	$FeHL(H_2O)_5]^{3+}$
1	0	2	2	0	$[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{3+}$
2	0	2	2	4	$[Fe_2(HL)_2(OH)_4(H_2O)_6]^{2+}$
1	1	2	2	4	$[Fe^{III}Fe^{II}(HL)_2(OH)_4(H_2O)_6]^{+}$
0	1	1	1	0	$[FeHL(H_2O)_5]^{2+}$
0	1	1	1	1	$[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^{+}$
0	1	1	1	2	$[Fe(HL)(OH)_2(H_2O)_3]^{0}$
1	1	2	2	4	$[Fe^{II}Fe^{III}(HL)_2(OH)_4(H_2O)_6]^{+}$

тематической модели) имеющихся в растворе равновесий (табл. 1, 2).

Полный анализ данных стехиометрической матрицы и установленных составов соединений показал формирование в изученной системе координационных соединений комплексов Fe(III) и Fe(II). Комплексы формируются в растворе ступенчато в широком интервале pH от 0.5 до 9.0.

На основе данных стехиометрической матрицы составлена химическая модель реакций образования комплексных соединений (табл. 3).

Химические модели могут быть использованы для составления компьютерных программ и расчета ионных равновесий.

При ионной силе раствора 1.0 моль/л после pH 4.5 начинается область комплексообразования Fe(II), образуются комплексы $[FeHL(H_2O)_5]^{2+}$; $[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^{+}$ и гетеровалентный $[Fe^{II}Fe^{III}(HL)_2(OH)_4(H_2O)_6]^{+}$, поэтому комплексообразование протекает до pH 9.0.

Таким образом, методом окислительного потенциала Кларка–Никольского изучены процессы образования координационных соединений Fe(II) и Fe(III) в системе Fe(II)–Fe(III)–L-Ala–H_2O при температуре 298.15 K, ионной силе раствора ($Na(H)ClO_4$) 1.0 моль/л. Получены экспериментальные кривые зависимостей ЭДС от показателей концентраций ионов водорода, железа(III), железа(II) и аминопропионовой кислоты. Показано, что процесс образования комплексных соединений происходит ступенчато в широком интервале pH от 0.5 до 9.0. После pH 9.0 и выше протекает гидролиз Fe(III) и выпадает осадок бурого цвета. Показано формирование в системе комплексов состава $[FeHL(H_2O)_5]^{3+}$, $[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{3+}$, $[Fe_2(HL)_2(OH)_4(H_2O)_6]^{2+}$, $[FeHL(H_2O)_5]^{2+}$, $[Fe(HL)(OH)(H_2O)_4]^{+}$, $[Fe(HL)(OH)_2(H_2O)_3]^{0}$, а также гетеровалентного комплекса $[Fe^{II}Fe^{III}(HL)_2(OH)_4(H_2O)_6]^{+}$. Составлены химические модели ионных равновесий изученной системы и возможные

их уравнения реакций образования указанных комплексных соединений.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Работа выполнена в рамках проекта Научно-исследовательского института при Таджикском национальном университете.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ноздрюхина Л.Р.* Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М.: Наука, 1977. 184 с.
2. *Литвинова Т.Н.* Биогенные элементы. Комплексные соединения / Под ред. Т.Н. Литвиновой. Ростов н/Д: Феникс, 2009. 283 с.
3. *Clark W.M.* Oxidation-Reduktion Potentials of Organic Systems. Baltimore, The Williams and Wilkins Company. 1960. 584 p.
4. *Никольский Б.П.* Оксредметрия. Л.: Химия, 1975. 304 с.
5. *Захарьевский М.С.* Оксредметрия. Л.: Химия. 1968. 118 с.
6. *Rakhimova M.M., Nurmatov T.M., Yusupov N.Z. et al.* // Rus. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 6. P. 719.
7. *Davlatshoeva J.A., Eshova G.B., Rahimova M. et al.* // American Journal of Chemistry. 2017.7(2). P. 58.
8. *Eshova G.B., Davlatshoeva J.A., Rahimova M. et al.* // Rus. J. Inorg. Chem. 2013. V. 63. № 4. P. 561.
9. *Eshova G.B., Davlatshoeva J.A., Rahimova M. et al.* // Ibid. 2013. V. 63. № 6. P. 772.
10. *Rakhimova M., Eshova G.B., Davlatshoeva D.A. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2020. T. 94. № 8. P. 1560.
11. *Шумахер И.* Перхлораты: свойства, производство и применение. М.: ГНТИХЛ, 1963. 276 с.
12. *Пршибил Р.* Комплексоны в химическом анализе / Р. Пршибил пер. с чешского под ред. Ю.Ю. Лурье. М.: ИЛ, 1960. С. 383–386.
13. *Заворотный В.Л., Калачева Н.А.* Методическое руководство к лабораторным работам по аналитической химии. Титриметрический анализ. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2007. 44 с.
14. *Сусленникова В.М., Киселева Е.К.* Руководство по приготовлению титрованных растворов. Л.: Химия, 1968. С. 45.
15. *Бейтис Р.* Определение pH. Теория и практика. М.: Химия, 1972. 397 с.
16. *Юсупов З.Н.* Пат. РТ № TJ 295 Республика Таджикистан. Способ определения состава и констант образования координационных соединений: № 97000501 // Б.И. 2000. № 21. 8 с.