

УДК 541.49+541.66

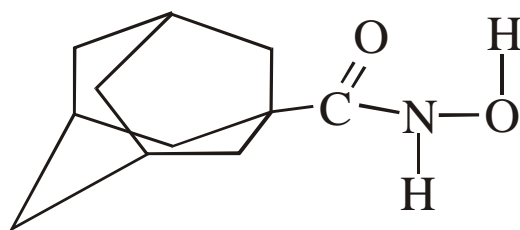
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ СОЛЕЙ ФЕРУМУ(III) З АДАМАНТИЛ-1-ГІДРОКСАМОВОЮ КИСЛОТОЮ В СПИРТОВИХ ТА ВОДНО-СПИРТОВИХ РОЗЧИНАХ

Бузаш В.М., Чундак С.Ю.

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул.Підгірна 46

Інтерес вчених до гідроксаматних комплексів металів обумовлений цілим рядом їх цікавих властивостей, зокрема широким бактерицидним спектром дії [1], антитуберкульозною активністю, аналітичним застосуванням, тощо. Якщо врахувати високий рівень ліпофільності каркасних лігандів (представником яких є адамантил-1-гідроксамова кислота), то цілком зрозумілим є необхідність вивчення координаційних сполук 3d-елементів з такими лігандами.

Метою даної роботи стало вивчення в розчині складу, будови та стійкості комплексних сполук феруму(III) з адамантил-1-гідроксамовою кислотою (АГК):



Експериментальна частина

Реакцію комплексоутворення феруму(III) з АГК вивчали в спиртових та водно-спиртових розчинах, використовуючи безводний FeCl_3 , повітряно-сухого стану АГК, відповідні наважки яких розчиняли у висушеному етанолі. FeCl_3 одержували обробкою ошурок заліза хлором при нагріванні в кварцовій трубці [2]. Зневоднення етилового спирту проводили методом кип'ятіння спирту з оксидом кальцію з оберненим холодильником протягом 6 годин, після чого спирт відганяли [2].

АГК одержували по методиці [11]. Кислоту доводили до повітряно-сухого стану, нагріваючи її при температурі $100-105^\circ\text{C}$ у сушильній шафі до сталої маси.

Крім вказаних реагентів в роботі використовувались також бромід та перхлорат феруму(III) марки "ХЧ", хлористоводнева кислота марки "ХЧ", гідроксид натрію марки "ХЧ" та NaClO_4 марки "ХЧ" для створення відповідної іонної сили розчину.

Спектри поглинання розчинів реєстрували на спектрофотометрі "Specord UV-VIS" в стандартних кварцових кюветках з товщиною поглинаючого шару 1 см. Склад комплексів феруму(III) з АГК, що утворюється в спиртовому та водно-спиртовому розчинах встановлювали методом ізомолярної серії та молярних відношень [4-8]. Константи стійкості комплексів розраховували за даними ізомолярної серії [6] та за методом Яцимирського-Бударіна [9]. Концентрацію водневих іонів у розчині контролювали рН-метром "РН-121".

Одержані результати та їх обговорення

Попередніми дослідженнями нами було встановлено, що при змішуванні спиртових розчинів хлориду феруму(III) та АГК отриманий розчин набуває інтенсивного забарвлення, а в електронних спектрах суміші розчинів з'являються широкі інтенсивні смуги поглинання, які захоплюють всю видиму область спектру. Така поведінка досліджуваної системи "хлорне залізо – АГК" вказує на хімічну взаємодію компонентів системи, що згідно

літературним даним [3] веде до утворення комплексних сполук у розчині.

Дослідження складу комплексів, які утворюються в розчині, методом ізомолярних серій показало (рис.1), що при збільшенні концентрації АГК у співвідношенні C_M/C_L в спектрах розчинів з'являється нова широка смуга з максимумом світлопоглинання при $18,52 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$, а смуга, що захоплює УФ-область, поступово зменшує свою інтенсивність, при цьому в спектрах ізомолярної серії спостерігається наявність ізобестичної точки (спектри 1-4). Максимум світлопоглинання в цих розчинах припадає на відношення $C(\text{Fe}^{+3}) : C_{\text{АГК}} = 1 : 1$. При подальшому збільшенні концентрації АГК в розчинах ізомолярної серії видно, що інтенсивність світлопоглинання розчинів в УФ-області продовжує спадати, а у видимій області появляється нова смуга поглинання, яка зміщується в короткохвильову область з максимумом при $20,41 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$. Це свідчить про той факт, що при співвідношеннях $[\text{FeCl}_3] : [\text{АГК}] > 1 : 1$ має місце утворення комплексу іншого складу.

Вимірювання оптичної густини розчинів ізомолярної серії при довжинах хвиль $18,52 \times 10^3$ і $20,41 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ (рис.2) показало, що при $\lambda = 18,52 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ максимальне значення оптичної густини розчинів припадає на співвідношення $C_{\text{Fe}^{+3}} : C_{\text{АГК}} = 1 : 1$, а при $\lambda = 20,41 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ максимум оптичної густини розчинів ізомолярної серії припадає на співвідношення $C_{\text{Fe}^{+3}} : C_{\text{АГК}} = 1 : 2$. Це підтверджує висновок про ступінчасте утворення в розчині двох комплексів феруму(III) з АГК.

Для підтвердження зробленого висновку було використано метод молярних відношень (метод насичення), використовуючи серії розчинів з постійною концентрацією в розчині іонів Fe(III) і змінною концентрацією АГК (рис.3), а також з постійною концентрацією АГК і змінною концентрацією іонів Fe(III) (рис.4).

На спектрах поглинання цих серій розчинів видно, що при збільшенні концентрації АГК ($C_{\text{FeCl}_3} = \text{const}$) поступово зменшується інтенсивність смуг в області $29,41 - 27,78 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$, яка обумовлена алкоголятними комплексами феруму(III), і з'являються дві нові смуги з максимумами

при $18,52 \times 10^3$ і $31,25 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$. При цьому в спектрах спостерігається наявність трьох ізобестичних точок, що свідчить про існування рівноваги між вихідними алкоголятними комплексами феруму(III) і утворюваним комплексом одного складу феруму(III) з АГК. На основі одержаних спектрів було побудовано графік залежності оптичної густини розчинів довгохвильової смуги поглинання від молярних співвідношень АГК та хлориду феруму(III) (рис.3). З рисунку видно, що в спиртових розчинах, які містять великий надлишок АГК, один центральний атом феруму(III) може координувати максимум дві молекули АГК, що може бути обумовлено стеричними утрудненнями з боку адамантильних радикалів.

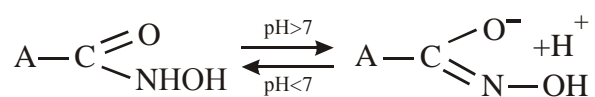
У спектрах поглинання розчинів (рис.4), де йде збільшення концентрації FeCl_3 ($C_{\text{АГК}} = \text{const}$) спочатку з'являється смуга поглинання з максимумом при $20,41 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$, яка після збільшення концентрації феруму(III) в розчині зміщується у довгохвильову область. Побудована на основі отриманих даних крива насичення при $\lambda = 19,23 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ вказує, що в розчинах, які містять надлишок хлориду феруму(III) по відношенню до АГК утворюється комплекс складу $\text{Fe(III)} : \text{АГК} = 1 : 1$.

Таким чином, отримані нами дані вказують на те, що в спиртових розчинах хлорид феруму(III) та АГК утворюють два комплекси з співвідношенням $\text{Fe(III)} : \text{АГК} = 1 : 1$ та $1 : 2$. При цьому цей процес протікає ступінчасто – у розчинах, які містять надлишок FeCl_3 переважає комплекс складу $1 : 1$, а в розчинах з надлишком АГК відбувається приєднання ще однієї молекули кислоти до центрального атома феруму(III) і утворюється комплекс складу $1 : 2$.

Представляє певний інтерес і дослідження реакцій комплексоутворення іонів Fe(III) з АГК у водно-спиртових розчинах. Проведені нами дослідження показали, що незалежно від вибраних солей феруму(III), в електронних спектрах поглинання водно-спиртових розчинів солей феруму(III) з АГК спостерігаються смуги поглинання комплексів практично в одній і тій же області з максимумами поглинання при $21,05 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ (комплекс $\text{Fe(III)} : \text{АГК} = 1 : 1$)

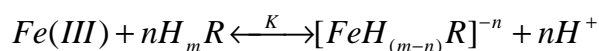
та $22,47 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ (комплекс Fe(III) : АГК = 1 : 2). Це свідчить про той факт, що як в спиртових розчинах, так і у водно-етанольних іон Fe(III) утворює з АГК два комплекси із співвідношенням Fe(III) : АГК = 1 : 1 та 1 : 2. Зміщення максимумів світлопоглинання комплексів у водно-спиртових розчинах в короткохвильову область пов'язане із зміною сольватної оболонки комплексів.

При дослідженні процесів комплексоутворення важливо знати рівняння реакції, за яким протікає комплексоутворення у розчині та форму ліганду, в якій він бере участь в утворенні комплексів. Дуже часто в цьому допомагає дослідження процесу комплексоутворення при різних значеннях рН розчину або різній кислотності розчину. Загальновідомо, що для гідроксамових кислот характерна кето-енольна таутомерія:



У зв'язку з цим, було цікавим дослідити вплив зміни рН на процес комплексоутворення АГК з іоном феруму(III). На рис.5,6 представлені спектри поглинання розчинів хлориду феруму(III) та АГК при різних концентраціях водневих іонів у розчині. Як видно з рис.5,6 зміна кислотності розчину дуже суттєво відбивається на спектрах поглинання розчинів. При збільшенні кислотності (концентрації сильної кислоти) розчину спостерігається пригнічення процесу комплексоутворення, що приводить до зменшення інтенсивності смуги поглинання комплексу складу Fe(III) : АГК = 1 : 2 і поступовому її зміщенню у довгохвильову область, що свідчить про наявність у сильно кислих розчинах комплексу складу Fe(III) : АГК = 1 : 1.

Значить, іони H^+ пригнічують реакцію комплексоутворення, що вказує на утворення протонів в результаті реакції комплексоутворення згідно схеми:



Константа рівноваги цього процесу виражається співвідношенням:

$$K = \frac{[\text{C}_K][\text{H}^+]^n}{[\text{C}_{\text{Fe(III)}} - \text{C}_K][\text{C}_{\text{HR}} - \text{C}_K]} = A[\text{H}^+]^n$$

$$\text{де } A = \frac{[\text{C}_K]}{[\text{C}_{\text{Fe(III)}} - \text{C}_K][\text{C}_{\text{HR}} - \text{C}_K]};$$

C_K – рівноважна концентрація комплексу в розчині;

$\text{C}_{\text{Fe(III)}}$ – загальна концентрація Fe(III) в розчині;

C_{HR} – загальна концентрація ліганду в розчині.

Логарифмуючи вираз для константи рівноваги, одержуємо $\lg A = \lg K - n \lg[\text{H}^+]$. Побудувавши графік залежності $\lg A$ від $\lg[\text{H}^+]$ для комплексу складу Fe(III) : АГК = 1 : 1, визначивши попередньо значення молярного коефіцієнту світлопоглинання цього комплексу в кислих розчинах методом Клотца [10], ми одержуємо пряму, тангенс кута нахилу якої ($\text{tg} \alpha = 1,16$) близький до 1, а на осі ординат ця пряма відсікає відрізок, який має значення $\lg K = 4,42$, що відповідає величині константи стійкості $K = 2,6 \times 10^4$, яка задовільно співпадає із попередньо розрахованими константами стійкості комплексу іншими методами.

Дослідження процесу комплексоутворення Fe(III) з АГК в лужних розчинах показало, що при збільшенні лужності середовища максимум світло-поглинання розчину зміщується в короткохвильову область, а при $\text{pH} > 13$ комплексу Fe(III) з АГК не існує.

Дослідження параметрів спектрів ЕПР комплексів Fe(III) з АГК в спиртових розчинах показує наявність сигналів з $g = 2,0$; $g = 4,2$; $g = 6,1$, що свідчить про існування в розчині як сильно вироджених октаедричних ($g = 4,2$) комплексів, так і аксіально вироджених комплексів ($g = 2,0$; $g = 6,1$). При збільшенні концентрації АГК в розчинах FeCl_3 інтенсивність сигналів з $g = 6,1$ та $g = 2,0$ поступово зменшується, а сигнал $g = 4,2$ зростає. Це свідчить, згідно літературних даних [12], що комплекси Fe(III) з АГК в розчинах мають симетрію сильно виродженого октаедра.

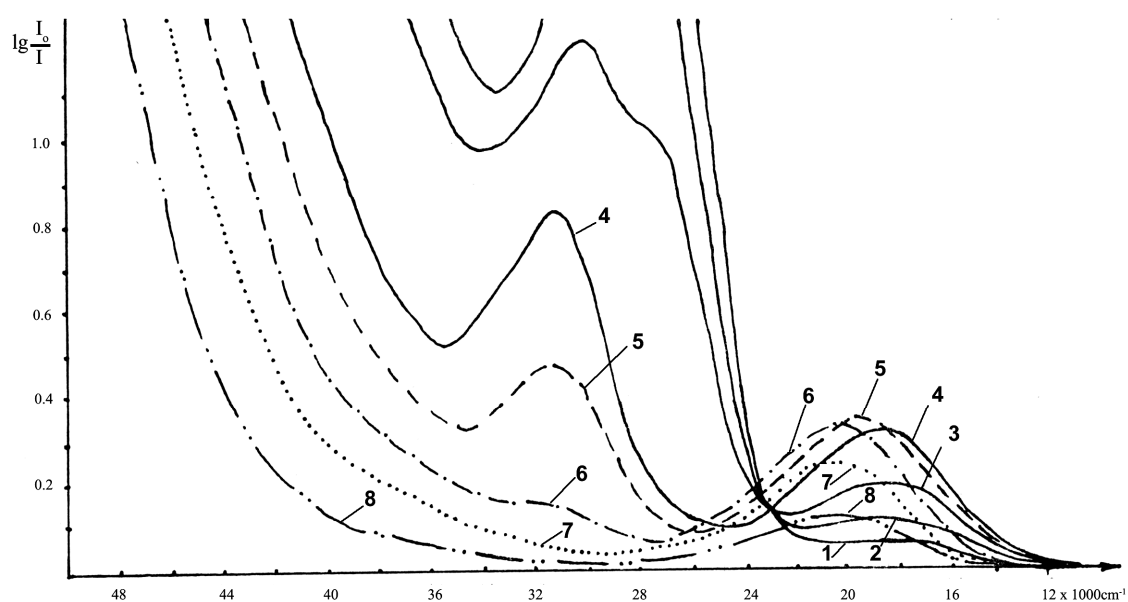


Рис.1. Спектри поглинання ізомольярної серії FeCl_3 і АГК в етанолі ($C_{\text{заг}}=5 \times 10^{-4}$ моль/л). Співвідношення концентрацій FeCl_3 і АГК складає: 1) 9 : 1, 2) 8 : 2, 3) 7 : 3, 4) 5 : 5, 5) 4 : 6, 6) 3 : 7, 7) 2 : 8, 8) 1 : 9

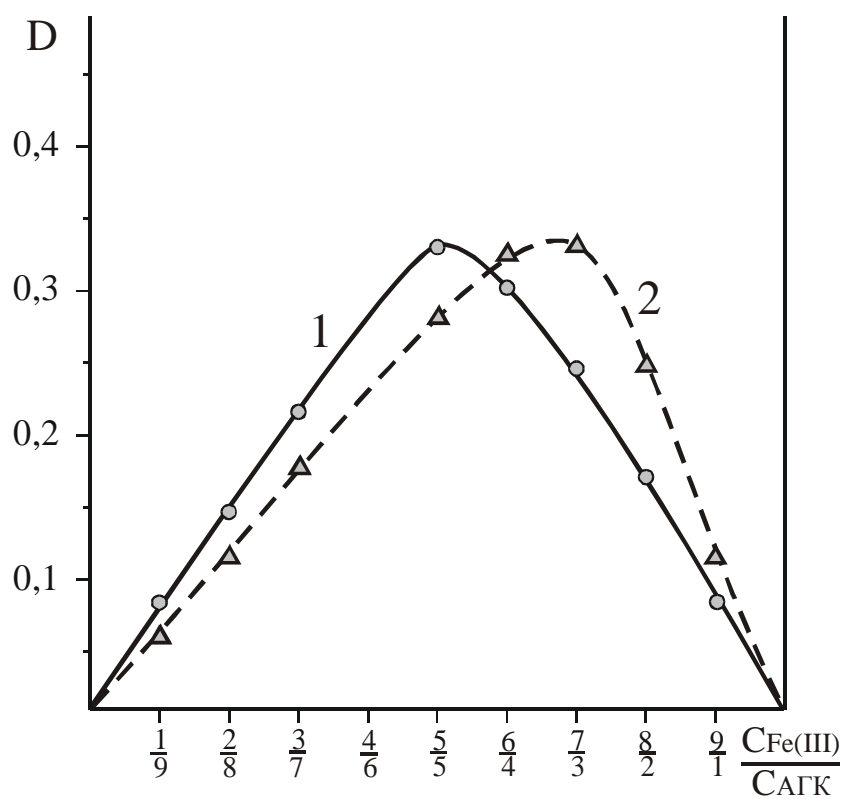


Рис.2. Залежність оптичної густини від складу ізомольярного розчину FeCl_3 і АГК в етанолі: 1) при $\lambda=18,52 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$, 2) при $\lambda=20,41 \times 10^3 \text{ см}^{-1}$

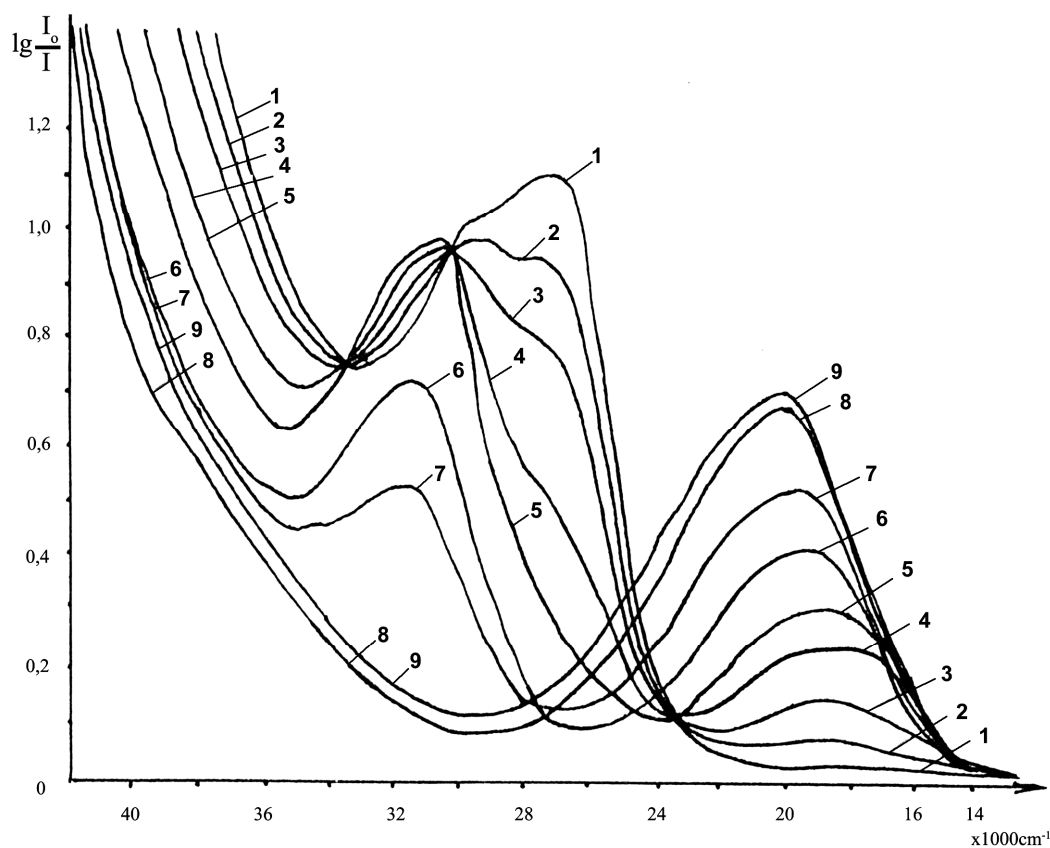


Рис.3. Спектри поглинання розчинів FeCl_3 і АГК в етанолі при сталій концентрації FeCl_3 ($C_{\text{FeCl}_3} = 3 \times 10^{-4}$ моль/л). Концентрація гідроксамової кислоти становить (моль/л): 1) $0,3 \times 10^{-4}$, 2) $0,9 \times 10^{-4}$, 3) $1,5 \times 10^{-4}$, 4) $2,4 \times 10^{-4}$, 5) 3×10^{-4} , 6) $4,5 \times 10^{-4}$, 7) 6×10^{-4} , 8) 3×10^{-3} , 9) $1,5 \times 10^{-2}$

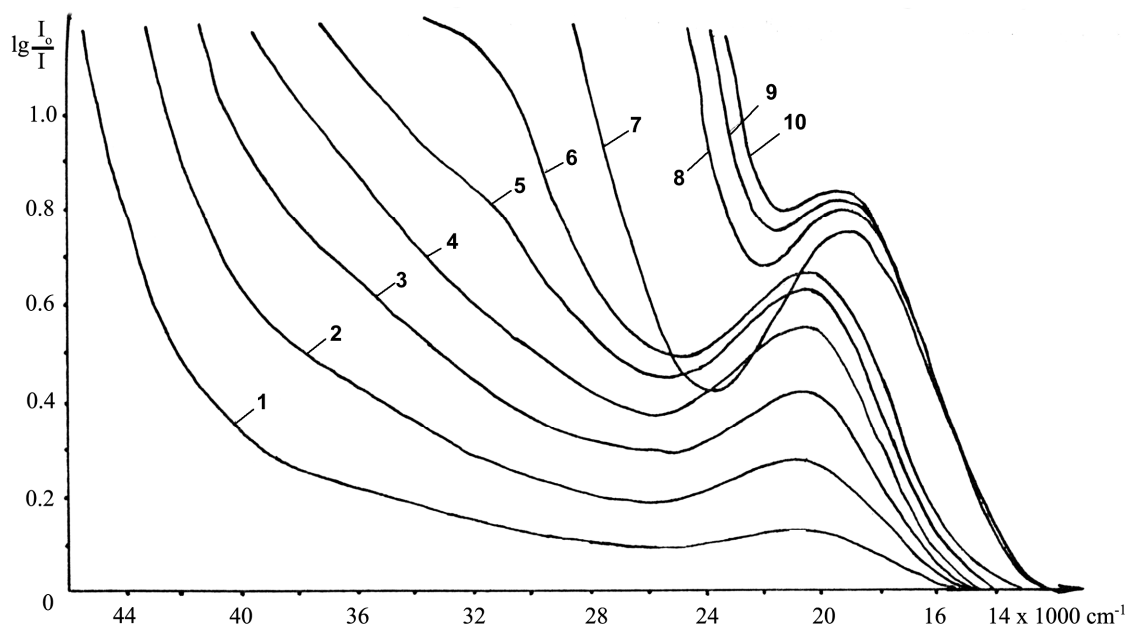


Рис.4. Спектри поглинання розчинів FeCl_3 і АГК в етанолі при сталій концентрації гідроксамової кислоти ($C_{\text{АГК}} = 6 \times 10^{-4}$ моль/л). Концентрація FeCl_3 становить (моль/л): 1) 10^{-4} , 2) 2×10^{-4} , 3) 3×10^{-4} , 4) 4×10^{-4} , 5) 5×10^{-4} , 6) 6×10^{-4} , 7) 10^{-3} , 8) 2×10^{-3} , 9) $2,5 \times 10^{-3}$, 10) 5×10^{-3}

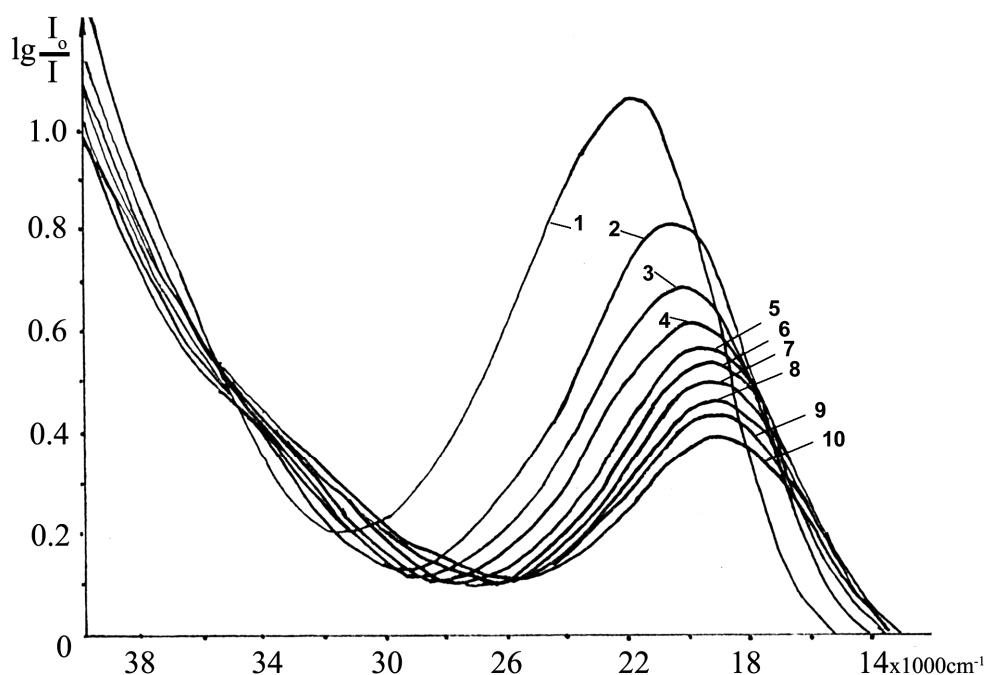


Рис.5. Зміна спектрів поглинання розчинів FeCl_3 і АГК у залежності від рН середовища:
 1) рН=3,54; 2) рН=1,09; 3) рН=0,84; 4) рН=0,62; 5) рН=0,43; 6) рН=0,24; 7) рН=0,04;
 8) рН= -0,22; 9) рН= -0,35; 10) рН= -0,38

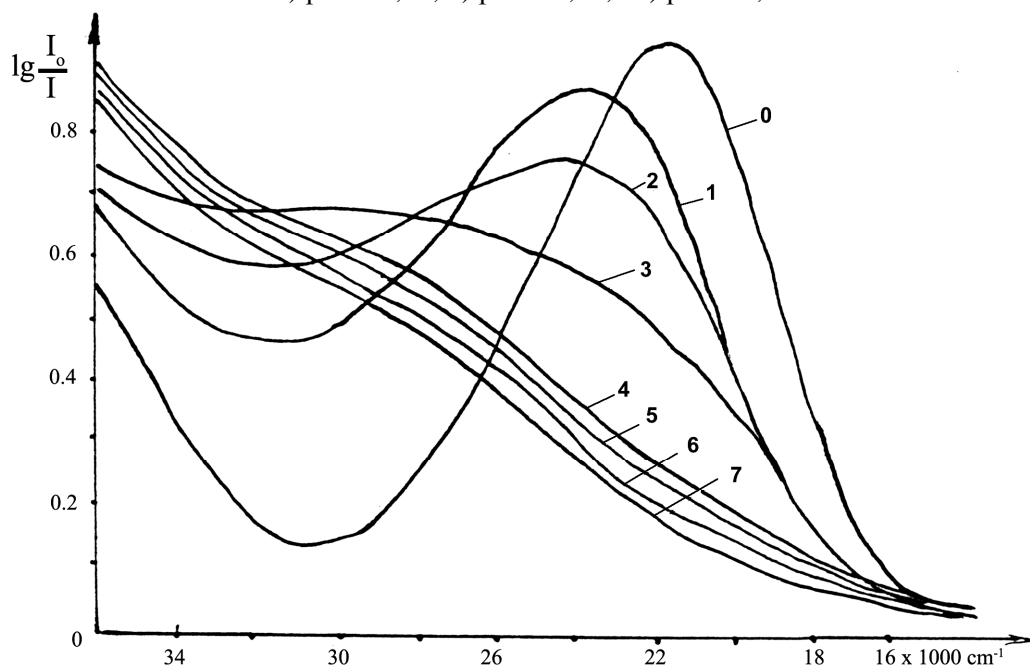
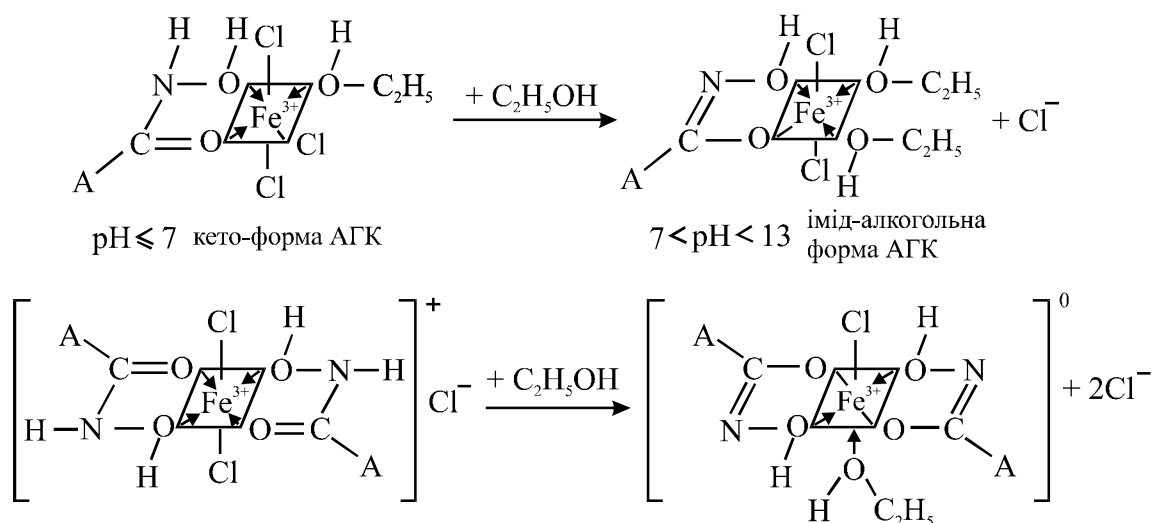


Рис.6. Зміна спектрів поглинання розчинів FeCl_3 і АГК у залежності від рН середовища:
 0) рН=3,54; 1) рН=10,05; 2) рН=11,19; 3) рН=12,05; 4) рН=13,12; 5) рН=13,33;
 6) рН=13,43; 7) рН= 13,54

Таким чином на підставі отриманих нами експериментальних даних будова координаційних поліедрів в розчинах, в залежності від молярного співвідношення

М: АГК та від рН може бути передана наступними схемами:



Висновки

Спектрофотометричні дослідження реакції комплексоутворення солей Fe(III) з адамантилгідроксамовою кислотою в спиртових та водно-спиртових розчинах вказують на ступінчасте комплексоутворення в даній системі з виникненням в розчині комплексів із співвідношенням Fe(III) : АГК = 1 : 1 та 1 : 2.

Література

- Jachim A., Abraham A., Petersen A.M., Unguerlanu H. // *Igiena*. –1960. –V.9, N4. –P.319.
- Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические реактивы. –М.:Госхимиздат. –1955. –217с.
- Asmus E., Bull A., Wollsdorf F. // *Z.anal.chem.*. – 1963. –V.193, N.81.
- Остромысленский И.И. // *Ж.РФХО*, –1910. – №42.–С.1500; –1910. –№43. –С.197; –1911. –№44. –С.268; –1911. –№44. –С.268.
- Job P. // *Analyt.chem.*. –1928. –V.9. –P.113.

- Бабко А.К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. –К.:изд. АН УССР. –1955. –252с.
- Толмачев. // *Труды ин-та химии ХГУ*. –1954., – Т.12.
- Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотокалориметрическим и спектрометрическим методам анализа. – М.:Химия. –1972. –357с.
- Яцимирский К.Б., Бударин Л.И. // *ЖНХ*. –1962. –Т.7, №5. –С.1090.
- Klotz I.M., Loh Ming W.C. // *J. Am.Chem.Sos.* – 1953. –N75. –P.4159.
- Бузаш В.М. Будова та термічно-індуковані перетворення координаційних сполук титану (IV) та феруму(III) з адамантил-1-гідроксамовою кислотою. // *Вісник УжНУ. Серія Хімія*. –2003. Вип.9. –С.111–122.
- Куска Х., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов. –М.:Мир. –1970. –428с.
- Бузаш В.М. Координаційні сполуки 3d-металів з біфункціональними біциклічними лігандами. // *Вісник УжНУ. Серія Хімія*. –1999. Вип.4. –С.57-61.

SPECTRAPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF COMPLEX FORMATION IRON(III) SALTS WITH ADAMANTYL-1-HYDROXAMIC ACID IN THE ALCOGOL AND AQUA-ALCOGOL SOLUTION

Buzash V.M., Chundak S.Yu.

The complex formation between iron(III) salts and adamantyl-1-hydroxamic acid has been studied. The first stability constant of complex $\text{Fe}^{3+} : \text{AHA}$ is $\beta_1 = 1,2 \times 10^4$, the second stability constant of complex $\text{Fe}^{3+} : \text{AHA}$ is $\beta_2 = 4,3 \times 10^2$.