

УДК 541.49+546.723+543.421.424

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) С 3,4-ДИОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*Р.Р. Амиров, А.Б. Зиятдинова, А.Н. Солодов,
А.В. Ванюкова, Ю.И. Зявкина*

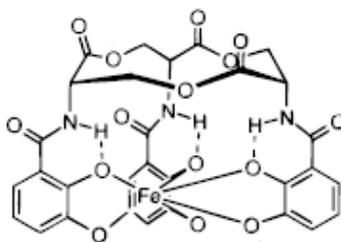
Аннотация

Методами электронной спектроскопии и ядерной магнитной релаксации изучено образование комплексов железа(III) с 3,4-диоксибензойной кислотой (3,4-DHB, H₃L) в широком диапазоне pH среды и концентраций реагентов. С применением техники «остановленной струи» определены характеристики спектра поглощения, рассчитана константа устойчивости монолигандного комплекса [FeL], в котором происходит быстрое окисление лиганда центральным ионом. Установлено, что, как и в случае других бидентатных ароматических лигандов, образуются комплексы [FeL₂] и [FeL₃], которые также количественно охарактеризованы. По данным метода ЯМР-релаксации железо(III) не образует с 3,4-DHB полиядерных комплексов в водном растворе.

Ключевые слова: железо(III), 3,4-диоксибензойная кислота, комплексообразование, спектры поглощения, константа устойчивости, ЯМР-релаксация.

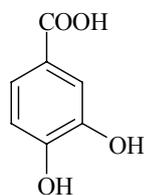
Введение

Многие биологически важные соединения содержат диоксибензойные фрагменты, способные прочно связывать ионы железа(III) и переносить их, как, например, сидерофоры [1]. К последним относится, в частности, энтеробактин, обеспечивающий железом клетки некоторых видов бактерий, в состав которого входят три диоксибензольных фрагмента:

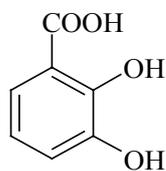


Важное значение имеет метаболическая конверсия ароматических соединений в алифатические. Известен негемовый железосодержащий фермент пирокатехин 3,4-диоксигеназа, где катализ расщепления пирокатехинового ароматического кольца до алифатических кислот идет через образование смешанного комплекса с участием ионов Fe³⁺ [2]. В обзоре [3] проанализирована структура смешанных комплексов железа(III) с участием 3,4-диоксибензойной

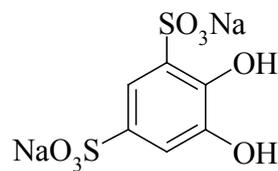
кислоты (3,4-DHB) и различных лигандов как моделей активных центров указанного фермента:



3,4-DHB



2,3-DHB



тирон

1. Комплексообразование железа(III) с 3,4-диоксибензойной кислотой

Отметим, что информация об образовании комплексов 3,4-DHB с железом(III) в водных растворах крайне скудная. Имеются лишь данные об образовании в кислой среде монолигандного комплекса, в составе которого лиганд быстро окисляется центральным атомом [4]. Не обнаружено сведений о бис- и трис-лигандных комплексах железа(III) с 3,4-DHB. В то же время близость ее строения к таким известным лигандам, как 1,2-диоксибензол (пирокатехин) и 4,5-диоксибензол-1,3-дисульфокислота (тирон), позволяет предположить возможность образование комплексов всех трех известных для них типов (FeY , FeY_2 и FeY_3) с бидентатной координацией катиона через гидроксильные группы лиганда.

Ранее достаточно большое внимание уделялось взаимодействию железа(III) с другим изомером 3,4-DHB – 2,3-диоксибензойной кислотой (2,3-DHB) [5–7] в связи со способностью их комплексов улавливать различные радикалы и замедлять развитие паралича [8]. Особенность строения позволяет 2,3-DHB реализовать два типа связывания катионов: «салицилатный» и «катехолатный». Кроме того, в работе [6] высказывалось предположение об образовании полиядерных комплексов железа(III) с 2,3-DHB. В связи с этим представляло интерес определить возможность образования, количественно охарактеризовать высшие комплексы железа(III) с 3,4-DHB, а также выяснить возможность образования полиядерных комплексов в данной системе.

В настоящей работе спектры поглощения растворов, содержащих комплексы железа(III) с 3,4-DHB в кислой среде, записывали с использованием метода «остановленной струи», позволяющего контролировать скорость образования комплекса и время его жизни до последующего окисления. На основе полученных данных могут быть определены константы образования и идентифицированы спектральные параметры высших комплексов, образующихся в нейтральной и щелочной средах, в избытке лиганда.

Для проверки возможности образования подобных соединений 3,4-диоксибензойной кислоты был использован метод ЯМР-релаксации, успешно применяемый для идентификации растворимых полиядерных металлокомплексов [9, 10]. Кроме того, определение коэффициентов релаксационной эффективности (КРЭ) комплексов железа(III) с 3,4-DHB в сопоставлении с нашими результатами для других ароматических лигандов [11–13] представляет значительный интерес с точки зрения проводимого скрининга магнитно-релаксационных

свойств металлокомплексов как моделей возможных контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии [14].

2. Реактивы и оборудование

В работе использовали хлорид железа(III) марки «ч.д.а.», 3,4-диоксибензойную кислоту, $C_7H_6O_4$ (Alfa Aesar) (чистота 97%), гидроксид натрия, хлороводородную и азотную кислоты (все – марки не ниже «ч.д.а.»).

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

Спектры поглощения в стационарном режиме снимали на приборах Lambda EZ210 (Perkin-Elmer) в диапазоне длин волн 350–900 нм с использованием кварцевых кювет толщиной 1 см (раствор сравнения – вода). Технику «остановленной струи» использовали для записи спектров поглощения растворов, подвергающихся быстрому окислению. Кинетические эксперименты проводили на приборе Cary 50 (Varian) в кварцевой кювете толщиной 1 см.

Времена протонной релаксации измеряли на приборе ЯМР релаксометре Minispec MQ20 (Bruker) с рабочей частотой 19.75 МГц, позволяющем измерять времена спин-решеточной (T_1) релаксации методом инверсии/восстановления с погрешностью не более 1%. Температуру поддерживали с помощью криотермостата Haake DC10 (Thermo Electron). Все измерения проводили при 298 К.

Парамагнитный вклад ($1/T_{1p}$, s^{-1}) в скорость спин-решеточной релаксации определяли по формуле

$$1/T_{1p} = 1/T_1 - 1/T_{1d},$$

где $1/T_{1d} = 0.4 s^{-1}$ – так называемый «диамагнитный» вклад (скорость релаксации в отсутствие парамагнитных добавок). Релаксационную спин-решеточную эффективность (R_1 , $M^{-1} \cdot s^{-1}$) рассчитывали по формуле:

$$R_1 = 1/(C_M T_{1p}),$$

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

Величины констант равновесия комплексообразования получали путем построения математических моделей изучаемых систем, включающих схемы равновесий (со стехиометрическими коэффициентами при реагентах), значения констант равновесия образования комплексов и их коэффициентов экстинкции, ϵ , или релаксационной эффективности, КРЭ [9]. Оптимизацию численных параметров проводили по компьютерной программе SPESSP [10] с оценкой достоверности по критерию Фишера.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены спектры растворов системы Fe(III) – 3,4-диоксибензойная кислота в области pH 3–10 в избытке лиганда, записанные через 1 ч после их приготовления.

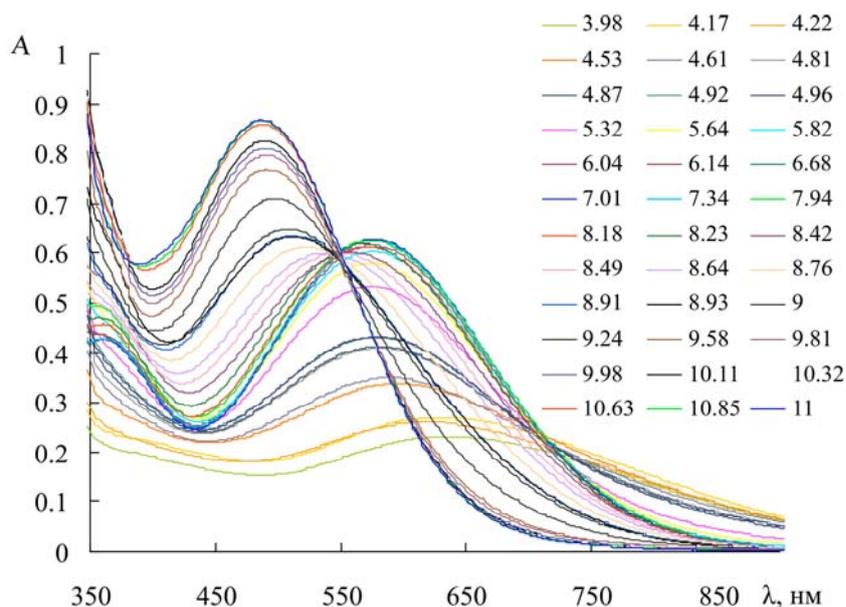


Рис. 1. Спектры растворов в системе Fe(III) – 3,4-DHB; $C_{\text{Fe}} = 0.15 \text{ мМ}$, $C_{3,4\text{-DHB}} = 1.0 \text{ мМ}$

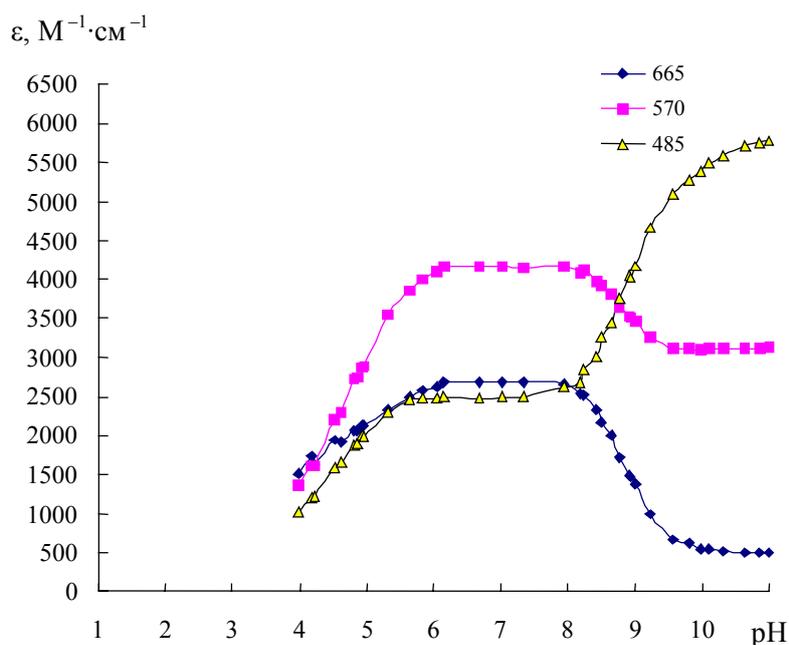


Рис. 2. Изменение ϵ при разных длинах волн в растворах Fe(III) и 3,4-диоксибензойной кислоты; $C_{\text{Fe}} = 0.15 \text{ мМ}$, $C_{3,4\text{-DHB}} = 1 \text{ мМ}$

Согласно спектральной картине (рис. 2), типичной для производных пирокатехина [15], можно с большой долей вероятности отнести наблюдаемые изменения оптической плотности при указанном избытке лиганда в областях $\text{pH} < 4$, $4 < \text{pH} < 8$ и $\text{pH} > 8$ к образованию комплексов FeY , FeY_2 и FeY_3 .

Табл. 1

Спектральные параметры, константы образования и устойчивости комплексов железа(III) с 3,4-DHB и тироном [16]

Комплекс	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	ϵ_{λ} , $\text{M}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$\lg K_n$	$\lg \beta_{\text{ступ}}$	$\lg \beta_{\text{общ}}$
3,4-диоксибензойная кислота					
FeL	670	1550	-2.08 ± 0.07	24.3	24.3
FeL ₂	570	4500	-11.94 ± 0.15	16.6	40.9
FeL ₃	485	5900	-30.2 ± 0.10	8.7	49.6
тирон					
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

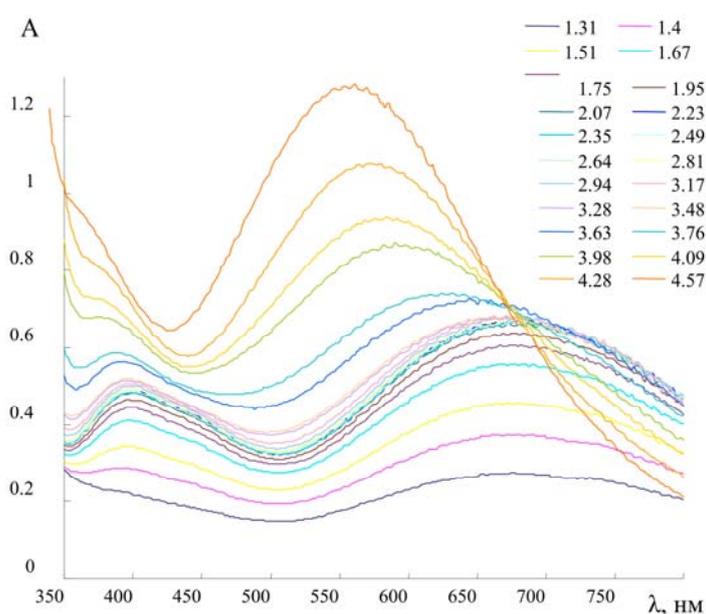


Рис. 3. Спектры растворов в системе Fe(III) – 3,4-DHB; $C_{\text{Fe}} = 0.3 \text{ мМ}$, $C_{3,4\text{-DHB}} = 10 \text{ мМ}$

Из рис. 1 видно, что по сравнению с тироном (табл. 1), максимумы полос поглощения комплексов железа(III) с 3,4-диоксибензойной кислотой сдвинуты в коротковолновую область. Кроме того, при проведении эксперимента было обнаружено, что интенсивность окраски монолигандного комплекса значительно падает уже через несколько минут после смешения растворов. Как уже отмечалось, в работе [4] этот процесс связывают с окислением лиганда ионами железа(III) в этой области pH.

Для определения константы образования монолигандного комплекса был выбран спектрофотометрический вариант метода «остановленной струи», который позволяет регистрировать спектр поглощения изучаемой системы в течение короткого времени после смешения растворов компонентов до начала окислительно-восстановительной реакции. Система Fe(III) – 3,4-DHB была изучена в избытке лиганда в области pH 1.3–4.6. Спектры растворов представлены на рис. 3.

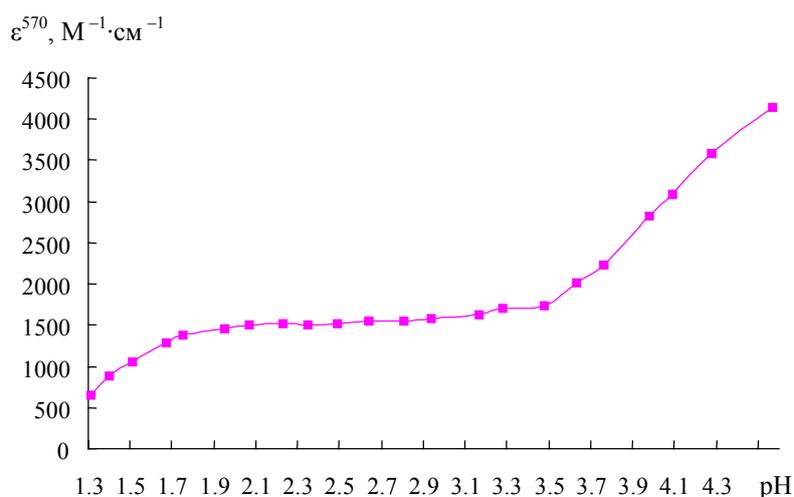


Рис. 4. Изменение поглощения ϵ от pH среды в системе Fe(III) – 3,4-DHB при 570 нм; $C_{\text{Fe}} = 0.3 \text{ мМ}$, $C_{3,4\text{-DHB}} = 10 \text{ мМ}$

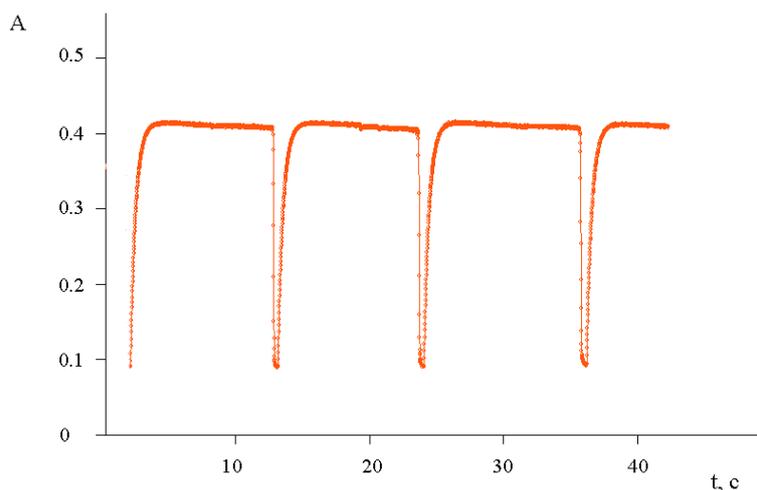


Рис. 5. Зависимости оптической плотности от времени, прошедшего с момента смешивания растворов в системе. Fe(III) – 3,4-DHB (представлены результаты четырех параллельных измерений)

Анализ изменения поглощения при 570 нм (рис. 4) показал, что в диапазоне pH 1–2 происходит образование монолигандного комплекса, что отражается в росте коэффициента экстинкции до $1500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$.

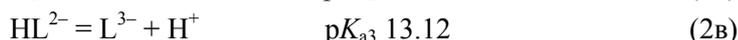
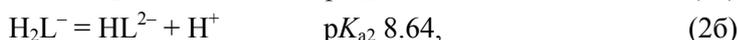
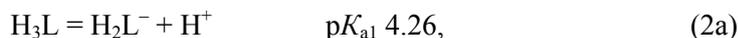
До pH 3.5 идет накопление этой комплексной формы, а затем образуется бис-комплекс. Данные, полученные в результате кинетического исследования, показывают, что комплексообразование в этой области pH протекает практически мгновенно (рис. 5).

С течением времени оптическая плотность падает вследствие уменьшения доли поглощающего свет комплекса железа(III), что подтверждает окисление 3,4-диоксибензойной кислоты в области низких значений pH.

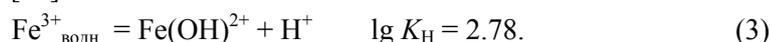
Константа образования монолигандного комплекса была определена математической обработкой данных зависимости ε_{670} от pH (рис. 4). Для расчетов по программе SPESSP была составлена матрица «А», включающая равновесие образования монолигандного комплекса:



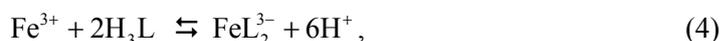
а также диссоциацию лиганда (по литературным данным [17]):



и гидролиза железа [18]:



Значения констант образования бис- и трис-комплексов K_2 и K_3 определяли путем компьютерного моделирования кривой зависимости ε_{570} от pH. Для этого использованную выше матрицу «А» дополнили следующими уравнениями (матрица «В»):



Результаты расчетов приведены в табл. 1. Для трис-комплекса спектральные параметры (λ , ε) даны на максимуме поглощения, а при $\lambda = 570$ нм величина ε составила $3180 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Из сравнения данных, полученных в настоящей работе для 3,4-диоксибензойной кислоты и ранее для тирона (табл. 1), очевидно, что константы устойчивости комплексов железа(III) с 3,4-диоксибензойной кислотой на несколько порядков выше, чем константы тиронатных комплексов. Это согласуется с тем, что в случае 3,4-диоксибензойной кислоты зависимости коэффициентов поглощения от pH сдвинуты в более кислую область.

Система Fe(III) – 3,4-DHB была изучена также при повышенном содержании лиганда. Из рис. 6 видно, что с увеличением концентрации лиганда в растворе образование высших комплексов происходит в более кислых средах, при этом общий вид кривых сохраняется.

Результаты спектрофотометрического исследования были подтверждены данными метода ядерной магнитной релаксации (рис. 7).

Изменение релаксационной эффективности в водных растворах комплексов железа(III) с 3,4-диоксибензойной кислотой (рис. 7) имеет в целом вид, характерный для систем, содержащих моно-, бис- и трис-лигандные частицы (например, для комплексов с салициловой, сульфосалициловой кислотами и тироном [11–13]). Отсутствие в области pH 2–3 спада R_1 от высокого значения КРЭ, характерного для акваиона железа(III) ($14000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$), до величин порядка 3000 – $3500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, типичных для монолигандных комплексов Fe(III) с участием бидентатных лигандов, объясняется частичным протеканием окислительно-восстановительной реакции, обсуждавшейся выше. Образующиеся ионы железа(II) имеют низкое значение КРЭ ($600 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$), что обуславливает наблюдаемые пониженные значения релаксационной эффективности.

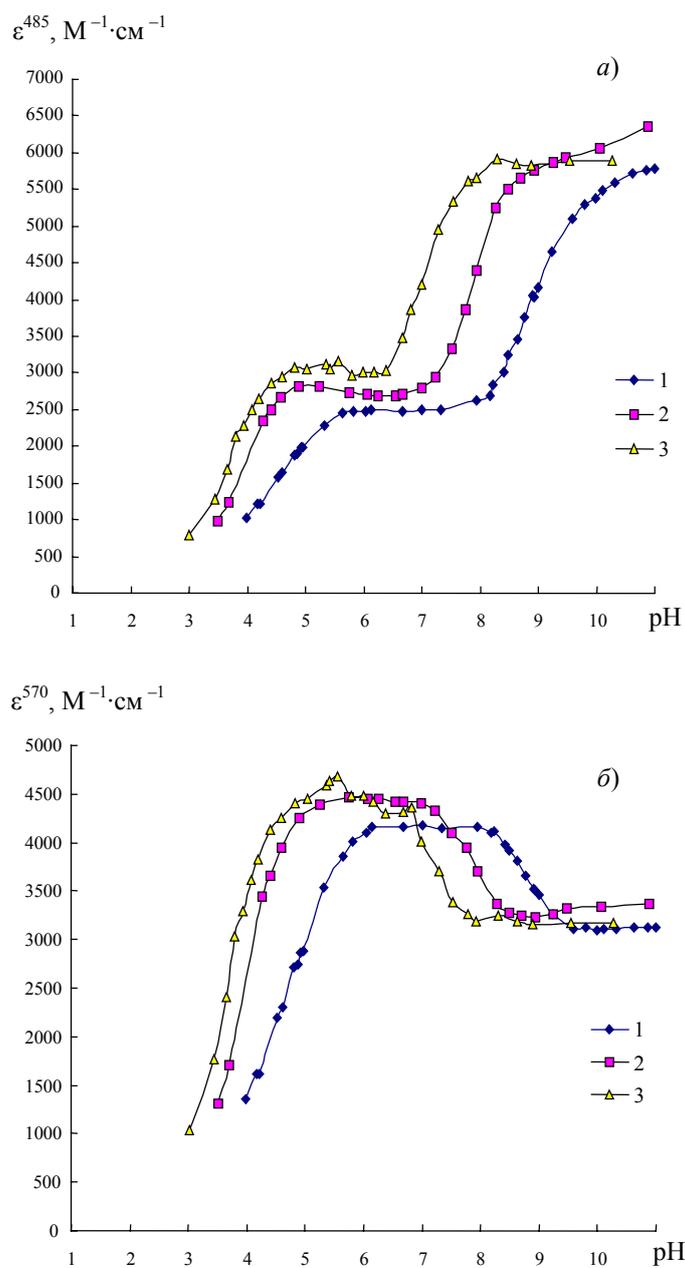


Рис. 6. Зависимость поглощения ϵ от кислотности среды в системе Fe(III) – 3,4-DHB при 485 (а) и 570 (б) нм; $C_{\text{Fe}} = 0.15$ мМ, $C_{3,4\text{-DHB}} = 1$ (1), 10 (2), 50 (3) мМ

Сопоставление изменений ϵ и R_1 (рис. 2 и 7) позволяет соотнести рост релаксационной эффективности в кислой области до $4500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ и последующий ее спад в нейтральной среде до $R_1 \approx 3000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ с последовательным образованием бис- и трис-лигандного комплексов железа по уравнениям (4) и (5).

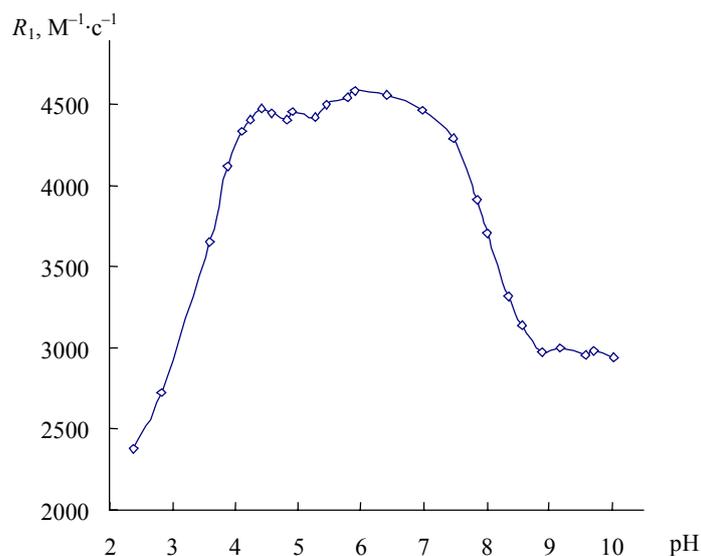


Рис. 7. Зависимость релаксационной эффективности R_1 от pH в системе Fe(III) – 3,4-DHB; $C_{\text{Fe}} = 0.5$ mM, $C_{3,4\text{-DHB}} = 10$ mM

Поскольку определить *KPЭ* монолигандного комплекса не представлялось возможным из-за протекания быстрой реакции окисления лиганда в кислой среде, удалось только рассчитать константу образования трис-комплекса по уравнению (5), которая составила $\lg K = 30.30 \pm 0.07$. Это значение хорошо согласуется с величиной константы, полученной из спектрофотометрических данных (табл. 1).

Проверка возможности образования полиядерных комплексов в системе Fe(III) – 3,4-DHB показала, что изменение концентрации ионов железа(III) в растворе, содержащем избыток лиганда (10 mM) не влияет на ход релаксационной кривой на рис. 7. Это свидетельствует об отсутствии в данной системе полиядерных комплексов, способных существовать в избытке лиганда.

Как уже отмечалось, для 2,3-диоксибензойной кислоты близость расположения карбоксильной и гидроксильной групп дает возможность взаимодействия с ионом Fe^{3+} как по «катехолатному», так и по «салицилатному» типу. Этот лиганд образует с железом(III) полиядерные соединения, о чем говорилось выше, тогда как 3,4-диоксибензоат-ион таких комплексов не образует. В связи с этим в дальнейшем нами будут представлены и обсуждены результаты исследования комплексообразования железа(III) с 2,3-DHB в сопоставлении с результатами настоящей работы. Это позволит сделать выводы о роли строения изомеров диоксибензойной кислоты в образовании простых и полиядерных комплексов с железом(III).

Заключение

В широком диапазоне pH среды и концентраций реагентов изучено комплексообразование железа(III) с 3,4-диоксибензойной кислотой методами электронной спектроскопии и ядерной магнитной релаксации. Показано существование

трех комплексов состава металл : лиганд – 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3, для которых определены спектральные параметры ($\lambda_{\text{макс}}$, ϵ_{λ}), коэффициенты релаксационной эффективности и константы устойчивости. Не обнаружено образования полиядерных соединений. Из сравнительного анализа спектральных параметров комплексов железа(III) с 3,4-DHB и тироном сделан вывод об их идентичном строении.

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

Summary

R.R. Amirov, A.B. Ziyatdinova, A.N. Solodov, A.V. Vanyukova, Yu.I. Zyavkina. Complex Formation between Iron(III) and 3,4-Dihydroxybenzoic Acid in Aqueous Solutions.

Complex formation between iron(III) and 3,4-dihydroxybenzoic acid (3,4-DHB, H_3L) in a wide range of pH and reagents' concentrations was studied using electron spectroscopy and NMR-relaxation techniques. The absorption spectra parameters and stability constant for the monoligand complex $[FeL]$, where ligand is rapidly oxidized by central atom, were obtained using "stopped flow" technique. The formation of $[FeL_2]$ and $[FeL_3]$ complexes, which also took place in the case of other bidentate aromatic ligands, was quantitatively characterized. According to NMR-relaxation data iron(III) does not form polynuclear complexes with 3,4-DHB in an aqueous solution.

Key words: iron(III), 3,4-dihydroxybenzoic acid, complex formation, absorption spectra, stability constant, NMR-relaxation.

Литература

1. Неорганическая биохимия / Ред. А. Эйхгорн; пер. с англ. под ред. М.Е. Вольпина, К.Б. Яцимирского. – М.: Мир, 1978. – Т. 1. – 712 с.
2. *Ohlendorf D.H., Lipscomb J.D., Weber P.C.* Structure and assembly of protococatechuate 3,4-dioxygenase // *Nature*. – 1988. – V. 336. – P. 403–405.
3. *Yamahara R., Ogo S., Masuda H., Watanabe Y.* (Catecholato)iron(III) complexes: structural and functional models for the catechol-bound iron(III) form of catechol dioxygenases // *J. Inorg. Biochem.* – 2002. – V. 88. – P. 284–294.
4. *Rodriguez J., Parra C., Contreras D., Freer J., Baeza J.* Dihydroxybenzenes: driven Fenton reactions // *Wat. Sci. Technol.* – 2001. – V. 44, No 5. – P. 251–256.
5. *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.
6. *Hider R.C., Mohd-Nor A.R., Silver J., Morrison E.G., Rees V.S.* Model compounds for microbial iron-transport compounds. Part 1. Solution chemistry and Mössbauer study of iron(II) and iron(III) complexes from phenolic and catecholic systems // *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* – 1981. – No 2. – P. 609–622.
7. *Xu J.H., Jordan R.B.* Equilibrium and Kinetic Studies of the Complexing of Iron(III) by 1,2-Dihydroxybenzene Derivatives // *Inorg. Chem.* – 1988. – V. 27, No 8. – P. 1502–1507.
8. *Kontoghiorghes G.J., Jackson M.J., Lunec J.* In Vitro Screening of Iron Chelators Using Models of Free Radical Damage // *Free Radic. Res.* – 1986. – V. 2, No 1. – P. 115–124.

9. Попель А.А. Магнитно-релаксационный метод анализа неорганических веществ. – М.: Химия, 1978. – 224 с.
10. Сальников Ю.И., Глебов А.Н., Девятков Ф.В. Полиядерные комплексы в растворах. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1989. – 288 с.
11. Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А., Ибрагимова З.З. Особенности комплексообразования меди(II), марганца(II) и гадолиния(III) с салициловой, бензойной и сульфосалициловой кислотами в водных растворах неионного ПАВ // Коллоид. журн. – 1998. – Т. 60, № 3. – С. 293–299.
12. Мирсайязнова С.А., Амиров Р.Р., Ибрагимова З.З., Сапрыкова З.А. Образование салицилатных комплексов железа(III) в водных растворах ПАВ // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2007. – Т. 149, № 4. – С. 55–65.
13. Амиров Р.Р., Мирсайязнова С.А., Петрова А.А., Сапрыкова З.А. Магнитно-релаксационные параметры комплексов железа(III) с тироном в воде и растворах солей // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2008. – Т. 150, № 1. – С. 9–21.
14. Амиров Р.Р. Соединения металлов как магнитно-релаксационные зонды для высокоорганизованных сред. Применение в МР-томографии и химии растворов. – Казань: Новое знание, 2005. – 316 с.
15. Sever M.J., Wilker J.J. Visible absorption spectra of metal-catecholate and metal-tironate complexes // Dalton Trans. – 2004. – V. 7, No 7. – P. 1061–1072.
16. Амиров Р.Р., Мирсайязнова С.А., Петрова А.А., Сапрыкова З.А. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования железа(III) с тироном в водных растворах солей щелочных и щелочноземельных металлов // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2007. – Т. 149, № 4. – С. 39–54.
17. Litos C., Aletras V., Hatzipanayioti D., Kamariotaki M., Lymberopoulou-Karaliota A. CV and NMR study on the reaction of Mo(VI) with 3,4-dihydroxybenzoic acid and ascorbic acid in aqueous solution // Inorg. Chim. Acta. – 2007. – V. 360. – P. 2321–2330.
18. Chatlas J., Jordan R.B. Complexation of the Aqua-Iron(III) Dimer by Tiron: Kinetics of Complex Formation and Dissociation // Inorg. Chem. – 1994. – V. 33, No 17. – P. 3817–3822.

Поступила в редакцию
07.09.10

Амиров Рустэм Рафаэльевич – доктор химических наук, профессор Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.
E-mail: ramirov@ksu.ru

Зиятдинова Анна Булатовна – старший преподаватель Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета
E-mail: annette_zb@mail.ru

Солодов Александр Николаевич – студент Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

Ванюкова Анна Валерьевна – студент Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.

Зявкина Юлия Игоревна – кандидат химических наук, доцент Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского (Приволжского) федерального университета.
E-mail: Yulia.Zyavkina@ksu.ru