

На правах рукописи

МИРСАЙЗЯНОВА СВЕТЛАНА АНАТОЛЬЕВНА

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОСТЫХ, РАЗНОЛИГАНДНЫХ И
ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(III) С РЯДОМ
ПРОИЗВОДНЫХ МОНО- И ДИОКСИБЕНЗОЛОВ В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ,
ЦИКЛОДЕКСТРИНА И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ**

02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2008

Работа выполнена в Казанском государственном университете
им. В.И.Ульянова-Ленина.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Амиров Рустэм Рафаэльевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Кузнецов Андрей Михайлович
кандидат химических наук, доцент
Гарифзянов Айрат Ризванович

Ведущая организация: Саратовский государственный
университет им. Н.Г. Чернышевского

Защита диссертации состоится «__»_____2008 г.

в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.081.03 при
Казанском государственном университете по адресу: 420018, г. Казань, ул.
Кремлевская, 18 (Бутлеровская аудитория).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского
государственного университета.

Автореферат разослан «__» ноября 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Казымова М.А.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Процессы образования комплексов между ионами металлов и различными органическими лигандами вызывают не только научный интерес, но имеют также практическую значимость в различных технологических процессах, мониторинге загрязнений окружающей среды, разработке средств диагностики и лечения людей и т.д. В этом плане весьма важными представляются исследования реакций комплексообразования в организованных средах - растворах поверхностно-активных веществ, гидротропов или макроциклов. Так, реакции образования металлокомплексов в мицеллярных растворах широко используются в аналитических методиках при количественном определении ионов металлов, ПАВ и органических соединений, в мицеллярной экстракции с ультрафильтрацией или фазовым разделением, в мицеллярно-усиленной хроматографии и электрофорезе и т.д. Между тем, отрывочны и недостаточны сведения об исследовании в таких средах металлокомплексов с ароматическими лигандами, многие из которых способны к самоагрегации в растворах или образованию смешанных агрегатов с ПАВ и/или макроциклами. Таким образом, **актуальной** является задача установления особенностей реакций образования металлокомплексов с ароматическими лигандами в организованных средах.

Помимо супрамолекулярных ансамблей дифильных соединений к организованным средам относят также растворы макроциклических рецепторов, способных к взаимодействиям по типу "гость-хозяин" и к образованию ассоциатов и комплексов с ионами металлов. В данной работе использован β -циклодекстрин, интерес к которому обусловлен его дифильностью, предполагающей способность к взаимодействию с организованными ансамблями ПАВ, лигандами и их металлокомплексами. Образование циклодекстринами комплексов гость-хозяин со многими органическими молекулами хорошо изучено. Однако работ по изучению взаимодействия циклодекстринов с металлокомплексами немного, и посвящены они, главным образом, выявлению изменений их электрохимических или флуоресцентных свойств. Между тем, рецепторные свойства циклодекстринов по отношению к ионам металлов и ароматическим лигандам в водных растворах представляют интерес, в частности, при разработке аналитических методик разделения и выделения целевых компонентов растворов, а также новых контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии.

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории координационных соединений Казанского государственного университета, является частью исследований по основному научному направлению Химического института им. А.М. Бутлерова (химического факультета) "Строение и реакционная способность органических, элементоорганических и координационных соединений" в рамках темы кафедры неорганической химии "Координационные соединения 3d-переходных, платиновых и редкоземельных металлов: термодинамика и кинетика образования, синтез, строение, свойства, направления практического использования" (номер государственной регистрации 01.960002010). Работа имела поддержку программы Минобразования и науки РФ "Развитие научного потенциала высшей школы на 2006-2008 г.г." (РНП 2.1.1.4794).

Целью работы является установление закономерностей протекания реакций образования комплексов железа(III) с некоторыми ароматическими лигандами в организованных средах и солевых растворах.

Научная новизна работы состоит в том, что **впервые**:

- выявлены эффект стимулирования образования бис- и трис-лигандных комплексов железа(III) с анионами ароматических кислот ($L = \text{Sal}^{2-}$, SSal^{3-} , Tir^{4-}) в растворах катионных ПАВ, и отсутствие такого влияния со стороны неионных и анионных ПАВ;
- определена роль различных факторов (природы головной группы и длины алкильной цепи КПАВ, строения лиганда, состава и заряда его комплекса с железом, концентраций компонентов), контролирующих стабилизацию бис- и трис-комплексов железа в растворах катионных ПАВ;
- выявлено образование гетероядерных соединений комплексов (FeL_2^{n-} и FeL_3^{n-}) с катионами *s*-металлов и гидрофильными аммонийными катионами, где максимальные эффекты отмечены для ионов бария и кальция, существенное изменение релаксационной эффективности в растворах тиронатных комплексов железа при связывании с кальцием может быть использовано при разработке контрастных кальций-чувствительных агентов для МРТ;
- установлены условия существования смешанных комплексов FeL_2En в системах $\text{Fe(III)} - L - \text{En}$ ($L = \text{Sal}^{2-}$, SSal^{3-}), определены их спектральные параметры;
- обнаружена ассоциация пикрат-ионов с дифильными катионами ПАВ в домицеллярной области, и в составе мицелл КПАВ, НПАВ;
- определена последовательность образования комплексов «гость-хозяин» β -циклодекстрина с НПАВ и КПАВ с использованием пикратного ассоциата в качестве оптического зонда;
- возможности переноса пикратов железа(III) и гадолиния(III) в неионные мицеллы оценены по данным ЯМ-релаксации и экстракции в точке помутнения.

Практическая значимость.

- Результаты работы важны для развития координационной, аналитической и коллоидной химии, поскольку позволяют дать практические рекомендации по использованию изученных в работе систем для целей количественного анализа ионов железа(III) с применением солевых растворов или организованных сред.
- Данные о состоянии пикриновой кислоты и ее комплексов с железом(III) и гадолинием(III) в растворах катионных и неионных ПАВ полезны для разработки способов мицеллярной экстракции высокозарядных ионов металлов.
- Новые данные о влиянии ионов щелочных и щелочноземельных металлов на релаксивность растворов тиронатных и салицилатных комплексов железа(III) могут быть полезны при создании кальций-чувствительных контрастных агентов для магнитно-резонансных методов диагностики органов и тканей живых организмов.
- Теоретические и экспериментальные результаты работы используются в учебном процессе в Казанском государственном университете.

На защиту выносятся:

- Результаты магнитно-релаксационного и спектрофотометрического исследования процессов комплексообразования железа(III) с салициловой и сульфосалициловой кислотами, тироном в растворах различных ПАВ.

- Анализ роли содержания лиганда, строения и природы ПАВ, наличия дополнительных добавок на устойчивость бис- и трис-лигандных комплексов железа с ароматическими лигандами.
- Представление о влиянии катионов *s*-металлов, аммония и этилендиаммония на равновесия образования салицилатных и тиронатных комплексов железа путем образования гетероядерных комплексов, количественное описание выявленных процессов.
- Данные об ассоциации пикрат-ионов с длинноцепочечными катионами ПАВ в воде и растворах НПАВ, а также в присутствии β-циклодекстрина.
- Сопоставление результатов магнитно-релаксационного исследования состояния пикратов Fe(III) и Gd(III) в присутствии неионных мицелл с данными по экстракции этих катионов в пикратных растворах неионных ПАВ.

Личный вклад автора заключался в постановке целей и задач исследований, выборе объектов, физико-химических методов исследования, подходов к анализу и количественному описанию экспериментальных данных, непосредственном проведении экспериментов и математической обработке их результатов, обобщении полученных результатов, формулировании научных положений и выводов.

Апробация работы. Основные результаты работы представлялись на Итоговой научной конференции КГУ (Казань, 2007), IV, VI, VII научных конференциях молодых ученых, аспирантов и студентов Научно-образовательного центра Казанского государственного университета «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2004, 2006, 2007); IV Всероссийской конференции молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии". (Саратов, 2003); IX Международной конференции "Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах" (Плес, Россия, 2004); XI Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем" (Яльчик, 2004); Всероссийском симпозиуме "Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах" (Красноярск, 2006); XXIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Одесса, Украина, 2007).

Публикации по работе. По теме работы опубликовано 13 научных работ: 4 статьи, 9 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Работа состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), экспериментальной части (Глава 2), обсуждения результатов (глава 3), заключения, выводов, библиографического списка, приложения. Работа изложена на 176 страницах, содержит 77 рисунков и 15 таблиц. Список литературы насчитывает 165 ссылок. На 9 страницах приложения к работе помещено 17 рисунков.

Основное содержание работы

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования выбраны комплексы железа(III) с такими ароматическими лигандами как салициловая и 5-сульфосалициловая кислоты, а также 4,5-диоксибензол-1,3-дисульфокислота (тирон).

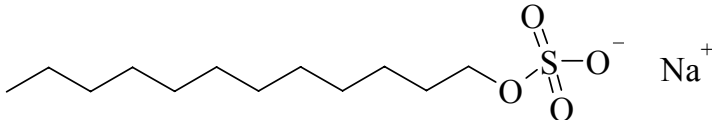
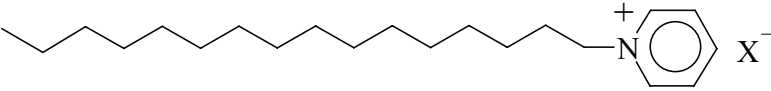
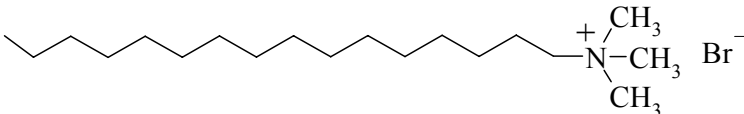
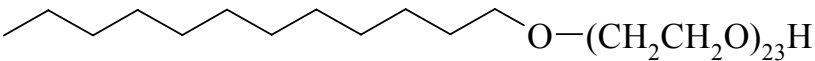
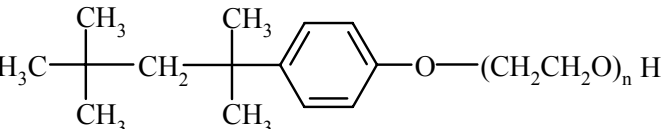
Sal

SSal

Tiron

HPic

В этих системах образуются моно-, бис- и трис-комплексы, имеющие широкие области существования в индивидуальной форме, и достаточное различие спектральных характеристик. Благодаря разнице в зарядах анионов лигандов возможно оценить роль электростатического фактора во взаимодействии их однотипных комплексов железа с противоионами. Пикриновая кислота, содержащая низкоосновную гидроксигруппу, дает анион, способный выступать противоионом катиону металла или дифильному катиону при образовании ассоциатов, экстрагирующихся мицеллами ПАВ. В ряде экспериментов для сравнения в качестве иона-комплексобразователя также использовали гадолиний(III). Реакции комплексообразования проводили в растворах различных ПАВ и в присутствии солей *s*-металлов и некоторых азотсодержащих катионов.

<p><u>Додецилсульфат натрия</u> $C_{12}H_{25}OSO_3^- Na^+$ SDS</p>	
<p><u>Галогениды алкилпиридиния</u> RPy^+X^- R = $C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$, $C_{16}H_{33}$; X = Cl, Br.</p>	
<p><u>Бромиды алкилтриметиламмония</u> RTA^+Br^- (R = $C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$, $C_{14}H_{29}$, $C_{16}H_{33}$). B = Br</p>	
<p><u>Оксиэтилированный додеканол</u> <u>Brij-35</u></p>	
<p><u>Triton X-100 (n = 9,5), X-405 (n = 40)</u></p>	
<p><u>Соли:</u></p>	<p>Хлориды щелочных, щелочноземельных металлов, магния, аммония, этилендиаммония, тетраметиламмония.</p>

Основными методами исследования были электронная спектроскопия (Lambda EZ-210), ЯМрелаксация (Minispec mq20, рабочая частота 20 МГц) и рН-метрия. Математическую обработку данных проводили по известной программе SPRESSP. Образование комплексов в воде и растворах солей характеризовали константами равновесия и устойчивости. Эффекты ПАВ и солей оценивали с использованием кажущихся констант равновесия (K^{app}).

1. Комплексы железа(III) с салициловыми кислотами и тироном в воде, растворах β -циклодекстрина и ПАВ

Состояние в воде и растворах β -циклодекстрина. Эксперименты в организованных средах были предварены уточнением состава, устойчивости и спектральных характеристик салицилатных комплексов железа(III) в широком диапазоне кислотности среды и концентраций реагентов в воде. Помимо известных реакций образования частиц $[\text{Fe}(\text{Sal})_n]^{3-2n}$ ($n=1-3$) установлено существование ряда гидроксоформ. Полученные значения констант равновесия образования (табл. 1) были использованы в моделировании систем с участием ПАВ и катионов металлов.

Табл. 1. Математическая модель системы железо(III) – салициловая кислота.

N	РАВНОВЕСИЕ	$\lg K \pm 0.1$	$\lg \beta$
1	$\text{H}_2\text{Sal} = \text{HSal}^- + \text{H}^+$	-3.2	
2	$\text{H}_2\text{Sal} = \text{Sal}^{2-} + 2\text{H}^+$	-16.2	
3	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{Sal} = [\text{Fe}(\text{Sal})]^{+} + 2\text{H}^+$	0.3	15.5
4	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{Sal} = [\text{Fe}(\text{Sal})_2]^{-} + 4\text{H}^+$	-4.8	27.2
5	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{Sal} = [\text{Fe}(\text{Sal})_3]^{3-} + 6\text{H}^+$	-13.9	36.3
6	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{Sal} = [\text{Fe}(\text{Sal})\text{OH}]^0 + 3\text{H}^+$	-4.0	26.2
7	$\text{Fe}^{3+} = [\text{Fe}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+$	-3.0	11
8	$\text{Fe}^{3+} = [\text{Fe}(\text{OH})_2]^{+} + 2\text{H}^+$	-6.3	21.7
9	$2\text{Fe}^{3+} = [\text{Fe}_2(\text{OH})_5]^{+} + 5\text{H}^+$	-9.3	60.6

Данные для комплексов железа с сульфосалициловой кислотой и тироном в воде приведены в табл. 2.

Табл. 2. Математическая модель системы железо(III) – сульфосалициловая кислота (тирон).

L	Равновесие	λ_{max} , нм	$\lg K$	$\lg \beta$
H ₃ SSal	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{SSal}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SSal})]^{0} + 2\text{H}^+$	420	0.2±0.1	14.1
	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{SSal}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SSal})_2]^{3-} + 4\text{H}^+$	460	-3.3±0.1	24.3
	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{SSal}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SSal})_3]^{6-} + 6\text{H}^+$	500	-10.9±0.2	33.1
Тирон	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{L}^{2-} \rightleftharpoons [\text{FeL}]^{-} + 2\text{H}^+$	660	0.5±0.1	20.8
	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{L}^{2-} \rightleftharpoons [\text{FeL}_2]^{5-} + 4\text{H}^+$	550	-6.2±0.1	34.4
	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{L}^{2-} \rightleftharpoons [\text{FeL}_3]^{9-} + 6\text{H}^+$	480	-19.1±0.2	42.6

Добавление β CD в кислой среде затрудняло образование моносалицилата железа ($\lg K^{\text{app}} = -0.06 \pm 0.06$). Кажущееся понижение устойчивости комплекса $[\text{Fe}(\text{Sal})]^{+}$ вызвано конкуренцией со стороны циклодекстрина за связывание с молекулами H_2Sal , существующими в растворах с pH < 3.5 с образованием комплекса $\langle \text{H}_2\text{Sal} \leftarrow \beta\text{CD} \rangle$ ($\lg K = 3.0 \pm 0.2$).

Влияние добавок циклодекстрина на равновесия образования бис- и трис-лигандных комплексов железа не проявилось, по-видимому, вследствие низкой прочности ($\lg \beta < 2$) соединений включения $\langle \text{HSal}^- \leftarrow \beta\text{CD} \rangle$. Анионы сульфосалициловой кислоты и тирона не образуют соединений гость-хозяин с β -циклодекстрином, поэтому он не влияет на равновесия комплексообразования с их участием.

Растворы ПАВ

НПАВ. Благодаря солюбилизации мицеллами молекулярной формы салициловой кислоты НПАВ затрудняют образование комплекса $[\text{Fe}(\text{Sal})]^{+}$. Например, эффект добавления оксиэтилированного додеканола Brij-35

охарактеризован следующими величинами кажущихся констант равновесия, $\lg K^{\text{app}}$ (в скобках – содержание НПАВ, мМ): 0.28 ± 0.02 (0), 0.17 ± 0.03 (1), -0.06 ± 0.03 (5), -0.36 ± 0.03 (10). При этом столь разные неионные ПАВ как оксиэтилированные аддукты октилфенола (Triton X-100), алкилсорбитана (Tween 40) и додеканола (Brij-35) с примерно одинаковой силой подавляют образование моносалицилатного комплекса железа в результате параллельного протекания мицеллярного связывания молекулярной формы лиганда (схема 1).

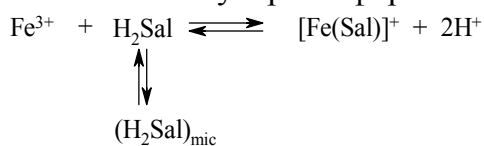


схема (1)

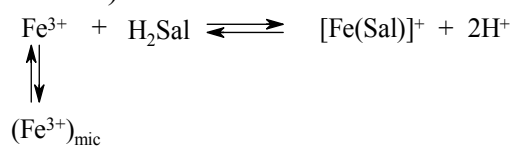


схема (2)

Неионные ПАВ практически не влияют на образование бис- и трис-салицилатных комплексов железа в широкой области pH и концентраций компонентов, что следует из расчета кажущихся констант равновесия образования трис-салицилатного комплекса железа в растворах НПАВ (табл. 3).

Табл. 3. Кажущиеся константы образования ($\lg K^{\text{app}}$) комплекса $[\text{FeL}_3]^{3-}$ в растворах ПАВ.

среда (X)	C_{Sal} , мМ	C_X , мМ	$\lg K^{\text{app}}$	ϵ_{427} , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
10Brij	23	10	-13.97 ± 0.08	4123
TX-100	23	10	-14.15 ± 0.06	4197
TX-405	23	10	-14.14 ± 0.10	4116
SDS	23	10	-14.13 ± 0.10	4019
(H ₂ O)			(-13.90 ± 0.10)	(4300)

НПАВ не влияют и на образование комплексов Fe(III) с H₃SSal и тироном.

АПАВ. Присутствие анионных мицелл додецилсульфата натрия подавляет образование моносалицилатного комплекса железа(III) вследствие конкурентного связывания катионов Fe^{3+} мицеллами АПАВ (схема 2). В растворах с избытком лиганда, обеспечивающим формирование бис- и трис-лигандного комплексов, при переходе в нейтральную и щелочную области влияние анионного ПАВ сходит на нет (табл. 3).

КПАВ. Влияние катионных ПАВ на образование бис- и трис-салицилатного комплексов железа(III) сильно зависит от строения и природы дифильного катиона, наличия дополнительных дифильных добавок, а также (вплоть до разного направления действия) – от содержания лиганда и КПАВ в растворе. Например, при избыточном содержании салициловых кислот добавки КПАВ с радикалами C₁₀-C₁₂ не влияют на образование бис-комплексов, но приводят к "кажущемуся" упрочнению трис-комплекса (рис.1).

ПАВ с большей длиной алкильной цепи (ТТАВ, СТАВ), легко образующие мицеллы в растворе, дают сравнительно небольшой эффект в равновесиях (4,5). Результаты расчета кажущихся констант образования комплекса $[\text{Fe}(\text{Sal})_3]^{3-}$ в растворах КПАВ приведены в таблице 4. Замена пиридиниевой головной группы на триметиламмонийную в катионном ПАВ с алкильной цепью той же длины (напр., при переходе от DePyC к DeTAV) почти вдвое снижает эффективность "кажущегося" упрочнения трис-салицилата железа (табл. 4).

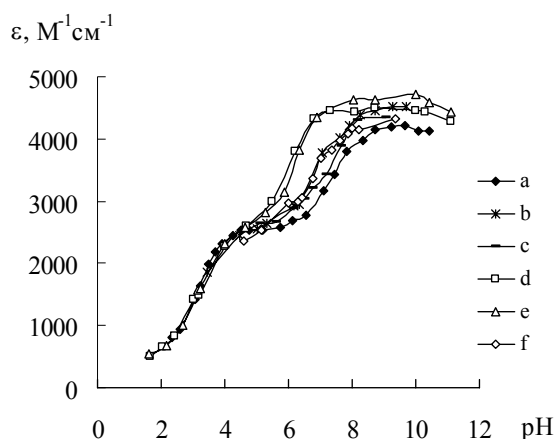


Рис. 1. Зависимость ϵ_{427} от pH в системе Fe(III)-H₂Sal (a) и Fe(III)-H₂Sal-КПАВ (b-f). КПАВ: СТАВ(b), ТТАВ(c), DPyB (d), DePyC (e), DeТАВ(f). $C_{Fe} = 0.5$ мМ, $C_{Sal} = 23$ мМ, $C_{ПАВ} = 0$ (a), 10 (b,c), 50 (d,e,f) мМ.

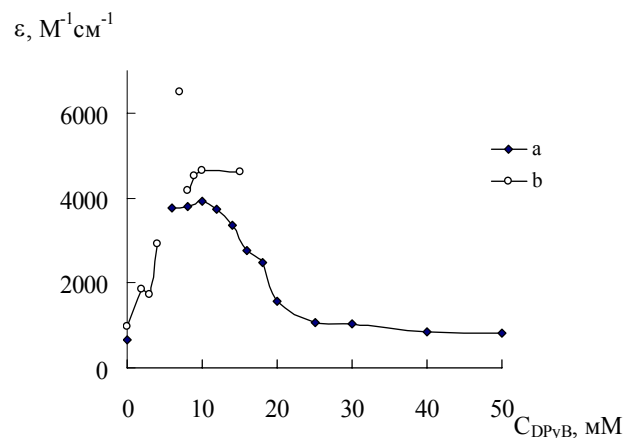


Рис. 2. Зависимость ϵ_{427} от содержания DPyB в системе Fe(III)-H₂Sal в воде (a) и растворах β -CD. $C_{Fe} = 0.5$ (a), 0.15 (b) мМ $C_{Sal} = 5$ мМ, $C_{\beta CD} = 4$ мМ.

Табл. 4. Кажущиеся константы образования ($\lg K^{app}$) комплекса $[FeL_3]^{3-}$ в растворах катионных ПАВ.

среда (X)	C_{Sal} , мМ	C_X , мМ	$\lg K^{app}$	ϵ_{427} , $M^{-1}cm^{-1}$
DePyC	23	50	-12.45±0.10	4614
DPyB	23	20	-12.87±0.09	4446
DPyB	23	30	-12.62±0.04	4479
DPyB	23	40	-12.61±0.11	4384
DPyB	23	50	-12.21±0.11	4447
DeТАВ	23	50	-12.97±0.09	4214
ТТАВ	23	10	-13.34±0.13	4345
СТАВ	23	10	-13.14±0.08	4455
(H ₂ O)			(-13.90±0.10)	(4300)

Особенно интересен тот факт, что при малом содержании лиганда добавление катионных ПАВ с 14 и менее атомов углерода в алкильной цепи приводит к полному накоплению бискомплекса, а в домицеллярном растворе катионов додецилпиридиния - и трис-салицилатного комплекса. Однако при превышении ККМ DPyB (12 мМ) поглощение в видимой области исчезает (рис. 2, кривая "a").

Изменение распределения салицилатных комплексов железа в присутствии КПАВ проиллюстрировано рис. 3.

В стимулированном образовании бис- и трис-сульфосалицилатов железа(III) существенное значение также имеют содержание КПАВ и длина его углеводородного радикала. В условиях избытка сульфосалицилат-ионов влияние КПАВ на образование бис-комплекса практически отсутствует, тогда как для трис-комплекса эффект очевиден. Разница в длине углеводородного радикала ПАВ не сказывается на силе стабилизации трис-комплекса железа (табл. 5).

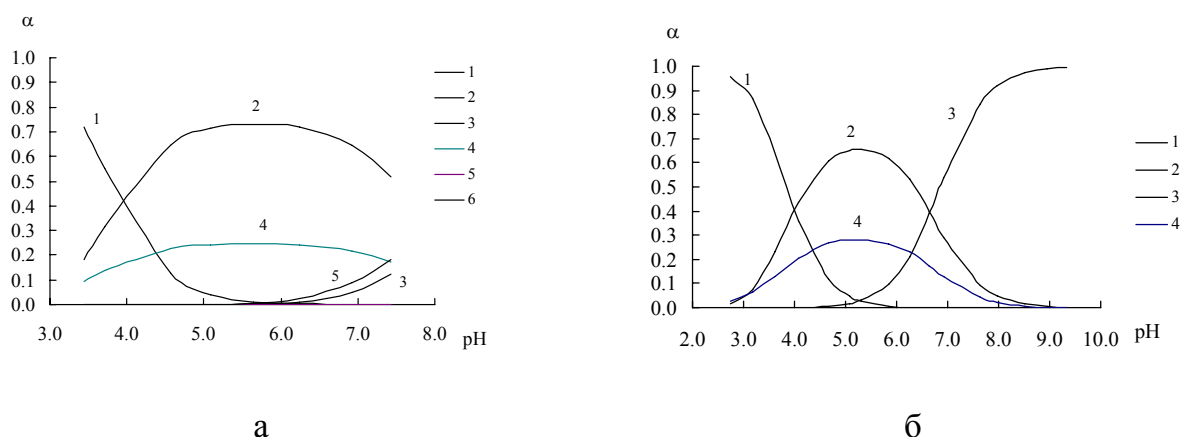


Рис. 3. Зависимость распределения комплексов в системах Fe(III)-H₂Sal (а) и Fe(III)-H₂Sal-DPyB (б) в зависимости от кислотности среды. $C_{Fe} = 0.5$ мМ, $C_{Sal} = 10$ мМ, $C_{DPyB} = 50$ мМ. Комплексы: FeSal⁺ (1), FeSal₂⁻ (2), FeSal₃³⁺ (3), Fe(OH)Sal (4) Fe(OH)₂⁺ (5), Fe₂(OH)₅⁺ (6)

Табл. 5. Кажущиеся константы образования ($\lg K^{app}$) и коэффициенты экстинкции (ϵ при $\lambda = 420$ нм) комплексов Fe³⁺ с сульфосалициловой кислотой в растворах катионных ПАВ.

среда (X)	C_{SSal} , мМ	C_X , мМ	FeL ₂		FeL ₃	
			$\lg K^{app}$	ϵ , М ⁻¹ см ⁻¹	$\lg K^{app}$	ϵ , М ⁻¹ см ⁻¹
DPyB	5	23	-2.41±0.06	2528	-7.44±0.12	5249
DePyC	5	23	-3.02±0.07	2831	-8.56±0.09	5958
DePyC	5	50	-2.62±0.07	2720	-8.06±0.13	5921
DPyB	10	23	-3.07±0.14	3064	-9.23±0.36	6773
DePyC	10	23	-3.09±0.07	2908	-9.27±0.20	5693
DePyC	10	50	-2.89±0.03	2989	-8.71±0.06	5930
CPyB	10	23	-2.95±0.03	2938	-8.32±0.18	6181
DPyB	23	23	-3.29±0.05	3056	-10.12±0.11	5859
DePyC	23	23	-3.18±0.08	2992	-10.03±0.10	5762
DePyC	23	50	-2.92±0.10	2815	-9.13±0.21	5875
(H ₂ O)			-3.26±0.04	3090	-10.92±0.15	5276

При более низком содержании лиганда, где проявляется влияние КПАВ на образование бис-лигандного комплекса, имеет место стимулированная координация железа вторым и третьим сульфосалицилат-ионами (рис. 4) при добавлении сравнительно небольших (до 20 мМ) количеств DePyC (табл. 6).

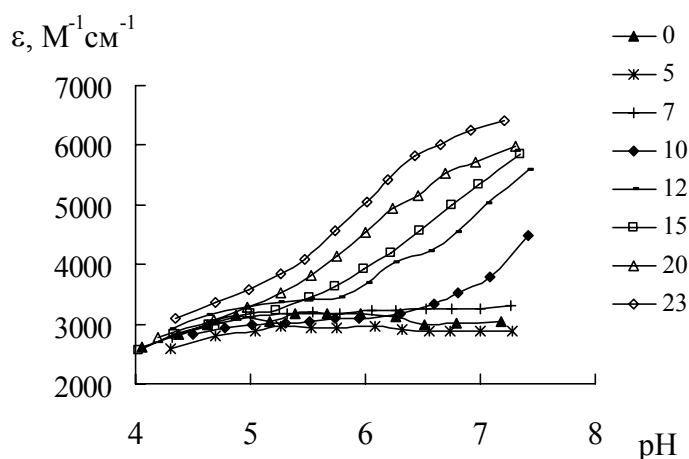


Рис. 4. Изменение коэффициентов экстинкции при 420 нм в системе Fe(III)-H₃SSal-DePyC при разном содержании DePyC (0-23 мМ). $C_{Fe} = 0.15$ мМ, $C_{SSal} = 5$ мМ.

Табл. 6. Кажущиеся константы образования ($\lg K^{\text{app}}$) и коэффициенты экстинкции ϵ_{420} комплексов Fe(III) с H_2Sal в растворах хлорида децилпиридиния.

C_{DePyC} , мМ	$\text{Fe}(\text{SSal})_2$		$\text{Fe}(\text{SSal})_3$	
	$\lg K^{\text{app}}$	ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lg K^{\text{app}}$	ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
5	-3.20 ± 0.17	3100		
7	-2.79 ± 0.66	3100		
10	-2.99 ± 0.24	3100		
12	-3.26 ± 0.12	3100	-9.32 ± 0.07	6100
15	-3.23 ± 0.06	3100	-9.29 ± 0.02	6100
20	-3.25 ± 0.03	3100	-9.04 ± 0.01	6100
23	-2.75 ± 0.03	3100	-8.43 ± 0.08	6100

Таким образом, существенное значение в стимулированном образовании трис-сульфосалицилата железа(III), имеют как содержание КПАВ, так и длина его углеводородного радикала.

КПАВ- β CD. Циклодекстрин не влияет на образование бис- и трис-лигандных комплексов в воде, однако существенно сужает область образования осадков ассоциатов КПАВ-Fe(III)-Sal, при этом образование комплекса включения $\langle \text{DPy}^+ \subset \text{CD} \rangle$ не ухудшает стимулирующего эффекта дифильных катионов по отношению к бис- и трис-салицилатным комплексам железа (рис. 2, кривая "b").

НПАВ-КПАВ. Выпадение осадков ассоциатов КПАВ-Fe(III)-Sal полностью исчезает также при добавлении всего 1 мМ неионных ПАВ, и в растворе существуют трис-салицилаты железа (рис. 5, кривая "b"). Между тем, в растворе, содержащем 10 мМ НПАВ, "стабилизирующий" эффект катионного ПАВ по отношению к комплексам $[\text{Fe}(\text{Sal})_3]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{Sal})_2]^-$ пропадает полностью.

Рис.5. Влияние добавок КПАВ к растворам системы Fe(III)- H_2Sal -Brij35. КПАВ: DePyB (a), DPyB (b), CPyB (c). $C_{\text{Fe}} = 0.15$ мМ, $C_{\text{Sal}} = 5$ мМ, $C_{\text{НПАВ}} = 1$ мМ, pH = 7.

Добавление большинства катионных ПАВ к растворам, содержащим тирон и Fe(III), приводило к выпадению осадков, растворяющихся в присутствии достаточного количества НПАВ. Образование бис- и трис-тиронатов стимулируется добавками КПАВ даже при большом содержании НПАВ (табл. 7), однако и здесь избыток НПАВ является отрицательным фактором.

Изменение размера оксиэтильной цепи НПАВ, например при замене Triton X-405 (40 звеньев $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) на Triton X-100 (10 звеньев $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) не влечет изменений во влиянии DePyC на изучаемые равновесия.

Табл. 7. Значения кажущихся констант образования комплексов Fe(III) с тироном и их коэффициенты экстинкции при 480 нм.

Среда	FeL ₂		FeL ₃	
	lgK ^{app}	ε ₄₈₀ , M ⁻¹ cm ⁻¹	lgK ^{app}	ε ₄₈₀ , M ⁻¹ cm ⁻¹
20DePyC+10TX-100	-3.6	2720	-13.3	5777
20DePyC+10TX-405	-3.5	2870	-13.8	5777
20DePyC+20TX-405	-3.8	2740	-14.6	6006
20DePyC+40TX-405	-4.4	2890	-15.5	6058
20DeTAB+20TX-405	-5.1	2966	-16.3	6255
20DTAB+20TX-405	-4.0	2942	-14.5	5061
1CTAB+10TX-100	-5.0	2820	-16.0	5740
5 TMAV	-5.9	3096	-18.1	6324
(вода)	-6.2	2900	-19.1	6200

Замена в дифильном катионе DePy⁺ пиридиновой группы на аммонийную (DeTA⁺) приводит к ослаблению взаимодействия с тиронатными комплексами железа, тогда как удлинение алкильной цепи КПАВ (DTA⁺) усиливает его.

Таким образом, очевидная способность катионов ПАВ связываться с ароматическими анионами не мешает образованию анионных комплексов железа(III), а в некоторых случаях приводит к дополнительному увеличению их выхода.

2. Особенности взаимодействия железа(III) с анионами ароматических кислот в солевых растворах

Учитывая обнаруженную способность к ассоциации отрицательно заряженных бис- и трис-лигандных комплексов железа(III) с дифильными катионами, была проверена возможность подобного взаимодействия их с гидрофильными азотсодержащими катионами и неорганическими катионами. Были выбраны соли аммония, этилендиаммония и s-металлов.

Состояние в растворах солей s-металлов. Наиболее ярко эффект добавок неорганических солей проявился в смещении областей образования комплексов железа(III) с тироном, отраженных в сдвиге в кислую область кривых на рисунках 6 и 7.

Для салициловых кислот он выражен в гораздо меньшей степени. Было установлено, что в растворах солей s-металлов кажущиеся константы равновесия образования бис- и трис-лигандных комплексов железа(III) с выбранными ароматическими кислотами (табл. 7, 8) повышаются по сравнению с водными растворами, содержащими минимальное количество ионов натрия от щелочи, или входящих в состав лиганда.

Для тирона обнаруженные эффекты кажущейся стабилизации очень велики, а для салициловых кислот равны, несмотря на значительную разницу в зарядах трис-комплексов. Кроме того, было обнаружено, что в присутствии малого количества двухзарядного иона даже значительные добавки однозарядных уже не оказывали никакого дополнительного влияния (рис. 8).

Рис 6. Влияние добавок 1:1 электролитов на зависимость ϵ_{480} от pH в системе Fe(III)-Tiron –MCl. а - вода; М = Li (b), Na (c), K (d), Rb (e), Cs (f), NH₄(g).
C_{Fe} = 0.15 мМ, C_{Tir} = 0.50 мМ, C_{MCl} = 50 мМ.

Рис. 7. Влияние добавок хлоридов ЦЗМ и магния на зависимость ϵ_{480} от pH в системе Fe(III)-Tiron –MCl₂. а - вода; М = Mg (b), Ca (c), Sr (d), Ba (e) . C_{Fe} = 0.15 мМ, C_{Tir} = 0.50 мМ, C_{MCl2} = 50 мМ.

Табл. 7. Значения кажущихся констант образования комплексов FeL_n (L=Tiron), констант образования, присоединения и устойчивости, спектральные параметры их ассоциатов с катионами щелочных металлов и аммония.

M ⁺	FeL ₂				FeL ₃							
	lgK ^{app}	lgK (MFeL ₂)	lgβ (ε, M ⁻¹ cm ⁻¹)	lgK ^{add} (MFeL ₂)	lgK ^{app}	lgK (M ₃ FeL ₃)	lgβ (ε, M ⁻¹ cm ⁻¹)	lgK ^{add} (M ₃ FeL ₃)	lgK (M ₄ FeL ₃)	lgβ (ε, M ⁻¹ cm ⁻¹)	lgK ^{add} (M ₄ FeL ₃)	
Li ⁺	-5.2	-4.0	36.6 (3016)	2.2	-16.7	-13.4	47.5 (6636)	5.7	-12.0	48.9 (5668)	7.1	
Na ⁺	-5.2	-3.9	36.7 (3077)	2.3	-16.3	-12.5	48.4 (6192)	6.6	-11.6	49.3 (6103)	7.5	
K ⁺	-4.9	-3.5	37.1 (3043)	2.7	-14.9	-11.1	49.8 (6061)	8.0	-10.2	50.7 (6281)	8.9	
Rb ⁺	-4.9	-3.6	37.0 (3126)	2.6	-14.6	-10.8	50.1 (6174)	8.3	-	-	-	
Cs ⁺	-4.7	-3.4	37.2 (3021)	2.8	-14.5	-10.7	50.2 (5943)	8.4	-10.2	50.7 (6506)	8.9	
NH ₄ ⁺	-4.7	-3.5	37.1 (3046)	2.7	-14.3	-10.6	50.3 (6172)	8.5	-	-	-	
(вода)	-6.2		34.4 (2900)		-19.1		41.8 (6200)			41.8 (6200)		

Примечание. Величины lgK^{app} рассчитаны для содержания солей 50 мМ. Погрешность в определении констант равновесия не превышала 0.1 лог. ед. в случае FeL₂ и 0.2 лог. ед. - в случае FeL₃.

Табл. 8. Значения кажущихся констант образования комплексов FeL_n ($L=Tiron$), констант образования, присоединения и устойчивости, спектральные параметры их ассоциатов с катионами щелочноземельных металлов и магния.

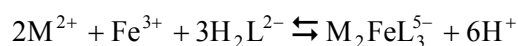
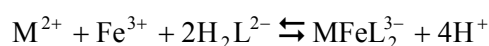
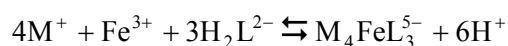
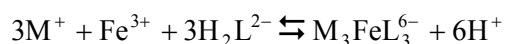
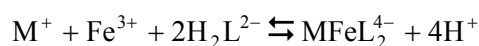
M^{II}	FeL_2				FeL_3			
	lgK^{app}	lgK ($MFeL_2$)	$lg\beta$ ($\epsilon, M^{-1}cm^{-1}$)	lgK^{add} ($MFeL_2$)	lgK^{app}	lgK (M_2FeL_3)	$lg\beta$ ($\epsilon, M^{-1}cm^{-1}$)	lgK^{add} (M_2FeL_3)
Mg	-4.4	-3.1	37.5 (3301)	3.1	-13.3	-10.7	50.2 (5575)	8.4
Ca	-3.3	-2.0	38.6 (3052)	4.2	-9.6	-6.9	54.0 (5658)	12.2
Sr	-3.5	-2.2	38.4 (2868)	4.0	-9.9	-7.3	53.6 (5668)	11.8
Ba	-2.8	-1.4	39.4 (2866)	5.0	-8.4	-5.9	55.0 (5627)	13.2
(вода)	-6.2		34.4 (2900)		-19.1		41.8 (6200)	

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

Рис.8. Влияние добавки NaCl на зависимость ϵ_{480} от pH в растворах систем Fe(III)-Tiron (a) и Fe(III)-Tiron- MCl_n (b-d).

$C_{Fe} = 0.15$ мМ, $C_{Tir} = 0.50$ мМ, $C_{BaCl_2} = 0$ (c), 5 (b,d) мМ. $C_{NaCl} = 0$ (b), 200 (c,d) мМ.

Таким образом, солевые эффекты в образовании комплексов железа с ароматическими анионами не могут быть отнесены на счет изменения ионной силы растворов. Учитывая величины обнаруженных эффектов, а также характер их зависимости от размеров и заряда катионов s-металлов, строения и заряда лигандов и комплексов железа, нами было выдвинуто предположение о том, что они вызваны образованием гетероядерных комплексов железо-лиганд-катион. Для описания экспериментальных данных были составлены математические модели, включающие равновесия образования разнообразных форм тройных соединений, и по результатам моделирования установлено, что для однозарядных катионов необходим учет образования следующих частиц:



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

Для щелочноземельных катионов ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) также установлено образование ассоциатов $MFeL_2^{3-}$ и $M_2FeL_3^{5-}$, прочность которых возрастает в перечисленном ряду катионов (с примерно равным эффектом для Ca^{2+} и Sr^{2+}). Константы равновесий и устойчивости образующихся ассоциированных комплексов приведены в таблицах 7 и 8. Здесь же даны рассчитанные с использованием полученных данных величины констант связывания, K^{add} , ионов металлов и аммония с тиронатными комплексами железа.

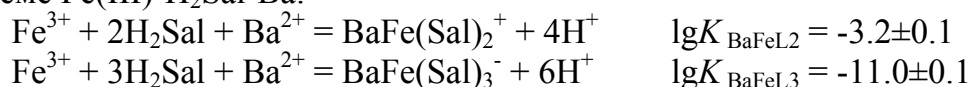
Аналогичное исследование выявило повышение устойчивости бис-салицилатного комплекса железа к гидролизу и образование некоторого количества частиц $[Fe(Sal)_3]^{3-}$ в свежеприготовленных растворах, содержащих катионы щелочных металлов. В растворах с высоким содержанием салициловой кислоты (23 мМ), обеспечивающим образование трис-комплекса при $pH > 8$, проявилась отличительная способность ионов бария стабилизировать частицы $[Fe(Sal)_3]^{3-}$ при pH 6-7. Эффект добавок однозарядных катионов металлов (Na^+, K^+) и в 23 мМ растворе лиганда оказался сравнительно невелик и проявился лишь при значительном избытке соли (150-400 мМ).

В табл. 9 представлены значения кажущихся констант образования комплекса $[Fe(Sal)_3]^{3-}$ по уравнению 5 (табл. 1) в растворах солей некоторых щелочных и щелочноземельных металлов и аммония (в сравнении с водой).

Табл. 9. Кажущиеся константы образования ($\lg K^{app}$) комплекса $[FeL_3]^{3-}$ в растворах солей одно- и двухзарядных катионов.

среда (M^{n+})	$C_{Sal}, \text{ мМ}$	$C_M, \text{ мМ}$	$\lg K^{app}$	$\epsilon_{427}, \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$
Ba^{2+}	23	50	-12.85±0.19	4400
Ba^{2+}	23	200	-12.87±0.09	4446
K^+	23	150	-12.62±0.04	4479
Na^+	23	400	-12.61±0.11	4384
NH_4^+	23	50	-12.21±0.11	4447
Ba^{2+}	10	50	-12.97±0.09	4214
Ca^{2+}	10	100	-13.34±0.13	4345
(H_2O)			-13.90±0.10	4300

В ходе исследования было установлено образование двух типов тройных частиц в системе $Fe(III)-H_2Sal-Ba$:



Были также рассчитаны константы устойчивости обоих соединений: $\lg\beta_{\text{BaFeL}_2} = 29.2$ и $\lg\beta_{\text{BaFeL}_3} = 37.6$, что позволило оценить константы связывания ионов бария с комплексами:

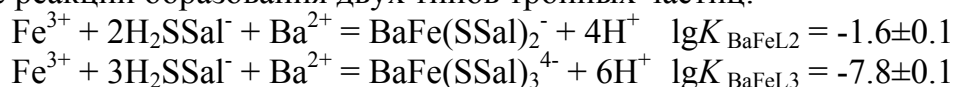


Сравнение с аналогичными результатами в системе железо(III)-сульфосалициловая кислота-соли показало, что и здесь наибольший эффект имеют добавки ионов бария (табл. 10).

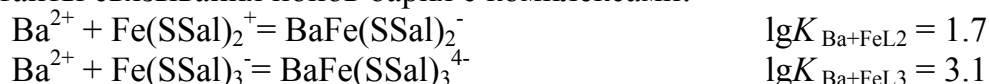
Табл. 10. Кажущиеся константы образования ($\lg K^{\text{app}}$) комплекса $[\text{FeL}_3]^{3-}$ в растворах солей одно- и двухзарядных катионов.

среда (X)	C_{Ssal} , мМ	C_X , мМ	FeL_2		FeL_3	
			$\lg K^{\text{app}}$	ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\lg K^{\text{app}}$	ϵ , $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
Ba^{2+}	23	5	-3.00 ± 0.03	3224	-10.28 ± 0.11	5269
Ba^{2+}	23	50	-2.77 ± 0.04	3226	-9.14 ± 0.11	5522
Sr^{2+}	23	50	-3.02 ± 0.02	3226	-9.51 ± 0.07	5536
Rb^+	23	50	-3.25 ± 0.01	3280	-10.42 ± 0.05	5517
(H_2O)			-3.26 ± 0.04	3090	-10.92 ± 0.15	5276

Математическую обработку результатов проводили в рамках модели, включающей, наряду с уравнениями образования сульфосалицилатных комплексов железа, также реакции образования двух типов тройных частиц:



С учетом констант диссоциации лиганда были рассчитаны константы устойчивости обоих соединений: $\lg\beta_{\text{BaFeL}_2} = 26.4$ и $\lg\beta_{\text{BaFeL}_3} = 34.2$, что позволило оценить константы связывания ионов бария с комплексами:



Примечательно, что, несмотря на разницу в величине отрицательного заряда однотипных комплексных анионов салициловой и сульфосалициловой кислот, сила их связывания с ионами Ba^{2+} одинакова. Эффект добавок однозарядных катионов металлов (Na^+ , K^+) проявился только при значительном избытке их солей и лишь с участием трис-комплекса.

Что касается строения обнаруженных гетероядерных соединений, то с учетом известных литературных данных можно предположить, что присоединение диамагнитного катиона происходит главным образом за счет мостиковых атомов кислорода депротонированных гидроксигрупп лиганда. Дополнительным фактором стабилизации является электростатическое взаимодействие анионных соединений железа с катионом M^{n+} за счет сульфогрупп в сульфосалициловой кислоте и тироне, поэтому солевые эффекты более ярко выражены в ряду комплексов $\text{FeL}_3 \gg \text{FeL}_2 \gg \text{FeL}$, и в ряду лигандов тирон \gg сульфосалициловая кислота \sim салициловая кислота.

Наибольшие изменения магнитно-релаксационных параметров гетероядерных комплексов железа с ароматическими кислотами и катионами s-металлов зафиксированы в случае тирона (рис.9).

Рис. 9. Зависимость релаксивности от рН в системах Fe(III)-Tiron (a) и Fe(III)-Tiron-MX_n (M = Na (b), Sr (c), Ba (d), Ca (e), X = Cl). C_{Fe} = 0.15 мМ, C_{Tir} = 0.50 мМ, C_{MXn} = 50 мМ.

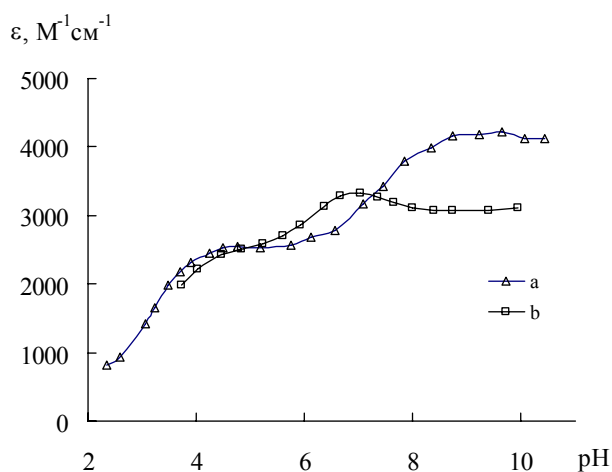
Значительное смещение областей образования бис- и трис-тиронатных комплексов железа(III) в кислую среду и сужение интервала рН существования бис-комплекса в результате введения катионов Ba²⁺, Sr²⁺ и Ca²⁺ сопровождается заметным увеличением КРЭ тройных комплексов по сравнению с FeL₂. Полученные результаты могут быть использованы в последующем дизайне новых рН- и кальций-чувствительных контрастных агентах для томографии.

Влияние солей азотсодержащих катионов

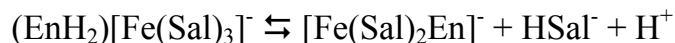
Влияние ионов аммония на образование салицилатных комплексов железа(III) оказалось сопоставимым с эффектом от других однозарядных катионов и по аналогии можно объяснить кажущимся повышением устойчивости комплекса [Fe(Sal)₃]³⁻ вследствие взаимодействия его с катионами NH₄⁺.

Между тем, добавки дигидрохлорида этилендиамина в систему Fe(III)-H₂Sal привели к довольно неожиданному результату. В щелочной среде в присутствии этилендиамина образуется иной комплекс, чем [Fe(Sal)₃]³⁻. В области рН 5-7 рост поглощения при 427 нм (рис. 10) вызван образованием трис-салицилата железа, стабилизированного дикатионной формой этилендиаммония.

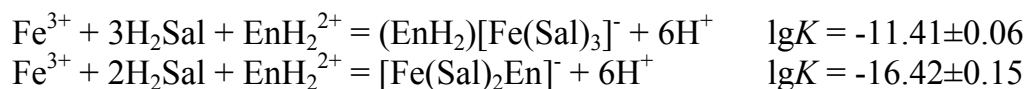
Рис. 10. Зависимость поглощения при 427 нм от кислотности среды в системе Fe(III)-H₂Sal-En·2HCl. C_{Fe} = 0.5 мМ, C_{Sal} = 23 мМ, C_{En} = 0 (a), 50 мМ (b).



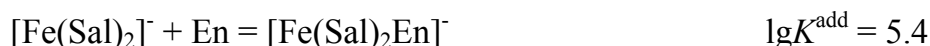
При дальнейшем подщелачивании происходит депротонирование частиц EnH_2^{2+} до молекулы En , вытесняющей один анион салициловой кислоты из первой сферы центрального иона, с образованием смешанного комплекса железосалицилат-этилендиамин:



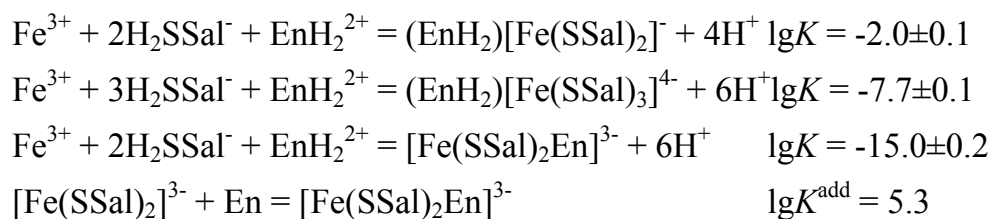
Для описания спектрофотометрических данных, представленных на рис. 10, была построена математическая модель, включающая дополнительно уравнения:



С учетом полученных данных была рассчитана константа присоединения этилендиамина к бис-салицилатному комплексу по уравнению:



Аналогичные эффекты были обнаружены в случае комплексов железа с сульфосалициловой кислотой, но здесь стабилизирующее действия дикатиона EnH_2^{2+} проявилось и в отношении бис-комплекса:



Высокая эффективность присоединения этилендиамина к комплексу железа приводит к тому, что при малой концентрации салициловых кислот, где в воде образуются лишь смешанные гидроксокомплексы, добавление диамина стабилизирует бис- и даже трис-комплексы, а в щелочной среде - смешанное соединение.

Итак, полученные нами результаты показывают, что заметная стабилизация анионных комплексов железа(III) с салициловыми кислотами возможна в растворах солей неорганических и органических катионов. Устойчивость салицилатных комплексов выше, чем сульфосалицилатных, однако константы присоединения как катионов в случае гетероядерных комплексов MFeL_3 , так и этилендиамина в составе смешаннолигандного комплекса FeL_2En близки для обоих L (в пределах погрешности определения).

3. Особенности взаимодействия ионов железа(III) и гадолиния(III) с пикрат-ионами в растворах ПАВ и β -циклодекстрина

Состояние пикратов Gd(III) и Fe(III) в растворах неионных ПАВ

Еще одним ароматическим соединением, использованным в работе, была пикриновая кислота. Пикрат-ионы не образуют комплексов с ионами металлов в воде, но способны выступать противоионами при экстракции не только в органические растворители, но и в мицеллы ПАВ. Исследования проводили методами экстракции в точке помутнения и ЯМрелаксации, и в качестве парамагнитных зондов использовали ионы железа и гадолиния.

Ранее было показано, что катионы гадолиния переносятся в состав неионных мицелл в виде высокорелаксивных ассоциатов с анионами бензойной и

салициловой кислоты. В связи с этим представляло интерес проверить возможность переноса ассоциатов Gd(III) и Fe(III) с пикрат-ионами в мицеллы НПAB и оценить релаксивность таких растворов.

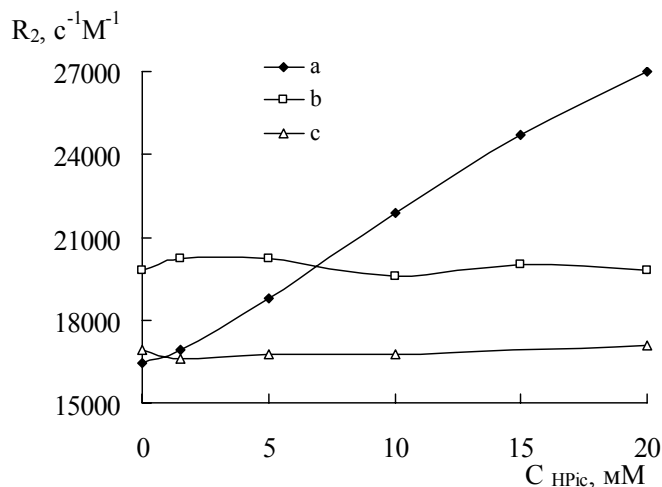


Рис. 11. Изменение релаксивности R_2 с ростом содержания пикриновой кислоты в растворах систем Gd(III) – ПАВ. Растворы ПАВ: 20 мМ Brij 35 (a), 15 мМ SDS+100 мМ NaCl (b), 3 мМ СТАВ (c). $C_{\text{Gd}} = 1$ мМ.

В присутствии неионного ПАВ Brij-35 с увеличением содержания ионов Pic^- был обнаружен рост релаксивности, который обусловлен накоплением в растворе мицеллярно-связанных ассоциатов Gd(III) с пикрат-ионами. Отсутствие подобного эффекта в случае ионных ПАВ свидетельствует о том, что наиболее вероятным местом расположения подобных ассоциатов служит полярная область неионных мицелл и указывает на важную роль присутствия оксиэтильных цепей в молекуле ПАВ для эффективного переноса ассоциата $\text{Gd}^{3+}\text{-Pic}^-$ из воды в мицеллы. В случае ионов железа(III) подобного эффекта не наблюдали как для салициловой, так и пикриновой кислот. В связи с этим были предприняты эксперименты по определению степени выделения ионов Gd^{3+} и Fe^{3+} в виде пикратных ассоциатов из воды методом экстракции в точке помутнения с использованием неионных ПАВ (схема).

По результатам экстракционных экспериментов установлено, что в ходе "экстракции в точке помутнения" в обогащенный ПАВ слой экстрагируется именно

ассоциат гадолиния с пикрат-ионами, который проявляет свойство высокой релаксационной эффективности в гомогенном мицеллярном растворе. Аналогичные эксперименты по экстракции железа(III) показали низкую эффективность переноса этих катионов в фазу НПАВ в виде пикратных ассоциатов, и отсутствие в растворах неионных ПАВ соединений с такой высокой релаксационной эффективностью как гадолиний.

Ассоциация пикрат-ионов с дифильными катионами

Кроме ионов металлов пикрат-ионы могут выступать также противоионами и дифильных соединений.

В результате экспериментов в растворах пикриновой кислоты (HPic) и бромида цетилтриметиламмония (СТАВ) выявлено существование нерастворимого в воде ионного ассоциата СТАPic, предмицеллярных агрегатов [СТАPic] и мицеллярно-связанных частиц {СТАPic}.

Исследование свойств пикрата цетилтриметиламмония показало, что он не растворяется не только в воде, но и в таком неполярном растворителе как гептан. В этиловом спирте и ацетонитриле СТАPic растворяется, однако спектры получаемых растворов совпадают со спектрами свободного пикрат-иона, что свидетельствует о полной диссоциации ионных пар STA^+Pic^- в данных растворителях. Лишь в таком малополярном растворителе как хлороформ твердый пикрат цетилтриметиламмония растворялся с сохранением спектра ассоциата {СТАPic}. В связи с этим можно предположить, что месторасположением ионных пар СТАPic в катионных мицеллах является не неполярное углеводородное ядро, а полярный поверхностный слой, по диэлектрической проницаемости более близкий к хлороформу.

Спектральные характеристики ассоциата {СТАPic}, солубилизованного в мицеллах СТАВ и НПАВ Brij-35, совпадают, причем избытки ПАВ не разрушают его. Таким образом, наиболее вероятным местом расположения ассоциатов {СТАPic} в неионных мицеллах также является граничная область между неполярным ядром и оксиэтильным слоем.

Попытка наблюдать ассоциацию пикрат-ионов с катионами децилпиридиния до ККМ не удалась – до появления мицелл электронный спектр зонда практически не изменялся. Электронные спектры соединений {DePyPic} и {DPyPic}, солубилизованных как собственными мицеллами, так и агрегатами НПАВ, были идентичны описанным выше спектрам {СТАPic} и {CPyPic}. Таким образом, длина алкильной цепи ПАВ играет важную роль в предмицеллярной ассоциации с пикрат-ионами, но не имеет существенного значения при образовании мицеллярно-связанных ассоциатов.

В отличие от ассоциатов дифильных катионов с анионными комплексами железа, рассмотренными выше, добавление β -циклодекстрина приводит к разрушению ионного ассоциата СТАPic. В системе HPic - СТАВ - Brij35 - β CD в равновесных условиях установлена очередность связывания ПАВ различного типа с полостью β CD. Показано, что первоначально β CD реагирует с неионным ПАВ Brij35 и только затем с катионами STA^+ .

Таким образом, повышение гидрофильности катиона ПАВ из-за вхождения его алкильного заместителя в полость β CD препятствует множественным гидрофобным взаимодействиям между алкильными заместителями дифильных катионов, которые являются, по-видимому, основной движущей силой образования ассоциатов пикрат-ионов с рядом катионных ПАВ в водном растворе.

Выводы

1. Методами электронной спектроскопии, ядерной магнитной релаксации и компьютерного моделирования обнаружено влияние ПАВ, β -циклодекстрина, солей *s*-металлов и аминов на равновесия образования бис- и трис-лигандных комплексов железа с ароматическими оксикислотами ($L = H_2Sal, H_3SSal, Tiron$). Обнаружено, что образование комплексов FeL_3 стимулируется мицеллами и предмицеллярными агрегатами КПАВ в условиях избытка лиганда и только предмицеллярными агрегатами при недостатке лиганда. Замена пиридиниевой головной группы на триметиламмонийную и использование ПАВ с большей длиной алкильной цепи приводит к ухудшению эффекта.
2. Смешанные мицеллы КПАВ-НПАВ с малым содержанием НПАВ и β -циклодекстрин способствуют стабилизации трис-лигандных комплексов железа. В случае сульфосалицилат- и тиронат-ионов обнаружена стабилизация катионным ПАВ и комплексов FeL_2 . НПАВ, АПАВ и β -циклодекстрин затрудняют образование моносалицилатного комплекса железа в результате конкурентного взаимодействия с молекулярной формой лиганда, и не влияют на равновесия с участием анионов лигандов.
3. Впервые обнаружен эффект стимулированного образования анионных бис- и трис-салицилатных комплексов железа(III) в солевых растворах. Выявлено образование соединений $MFeL_2^{n-}$ и $MFeL_3^{m-}$ ($M = Ca^{2+}, Ba^{2+}$), причем наиболее эффективными оказались катионы бария. Эффект добавок однозарядных катионов металлов (Na^+, K^+) оказался сравнительно невелик, и проявился лишь при значительном избытке их солей. Обнаружено образование смешанного комплекса железо-салицилат (сульфосалицилат)-этилендиамин.
4. Выявлена роль различных факторов (содержание компонентов, длина алкильного радикала и природа головной группы, КПАВ, строение лиганда) в образовании анионных комплексов железа с тремя ароматическими кислотами в организованных средах (растворах ПАВ и β -циклодекстрина) и солевых растворах. Солевые эффекты более ярко выражены в ряду комплексов $FeL_3 \gg FeL_2 \gg FeL$, и в ряду лигандов тирон \gg сульфосалициловая кислота \sim салициловая кислота.
5. Показано, что ионы щелочных металлов и аммония ассоциируют с бис- и трис-тиронатными комплексами железа(III) с образованием частиц $MFeL_2^{4-}$, $M_3FeL_3^{6-}$ и $M_4FeL_3^{5-}$ ($M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$). Для щелочноземельных катионов ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) также установлено образование ассоциатов $MFeL_2^{3-}$ и $M_2FeL_3^{5-}$. Рассчитаны константы образования и устойчивости комплексов, их спектральные и магнитно-релаксационные параметры. Показана перспективность использования тиронатных комплексов железа в качестве рН- и кальций-чувствительных контрастных агентов для МРТ.
6. Обнаружена ассоциация пикрат-ионов с дифильными катионами ПАВ в домицеллярной области, и в составе мицелл КПАВ, НПАВ. В системе НРис - СТАВ - Brij 35 - β CD выявлена очередность связывания ПАВ различного типа с полостью β CD в условиях равновесия. Установлено, что

первоначально β CD реагирует с неионным ПАВ Brij 35 и только затем с катионами CTA^+ .

7. Методом ЯМ-релаксации обнаружено, что добавки НПАВ (Brij-35, Triton X-100, Triton X-405) приводят к стабилизации незаряженных комплексов GdL_3 , ($\text{L} = \text{HSaI}^-, \text{Pic}^-$), которые не образуются в воде. Отмечена высокая релаксационная эффективность ($KPЭ_2 \sim 35000-37000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) выявленных соединений $\text{GdL}_3(\text{Brij})_2$. Стабилизированные неионным ПАВ незаряженные частицы GdL_3 , ($\text{L} = \text{HSaI}^-, \text{Pic}^-$) осаждаются в процессе экстракции в точке помутнения. Железо(III) не образует подобных ассоциатов, что приводит к низкой экстрагируемости ионов Fe^{3+} в точке помутнения НПАВ.

Основное содержание диссертации изложено в публикациях:

1. Зиятдинова А.Б. Ассоциация пикрат-ионов с амфифильными катионами в воде, водных растворах НПАВ и β -циклодекстрина / А.Б. Зиятдинова, С.А. Мирсайзянова, З.А. Сапрыкова, Р.Р. Амиров // Коллоидн. ж. - 2005. - Т. 67, N 6. - С. 800-807.
2. Зиятдинова А.Б. Исследование комплексообразования β -циклодекстрина с ионами и молекулами ПАВ с использованием конкурентных реакций / А.Б. Зиятдинова, С.А. Мирсайзянова, Р.Р. Амиров // IV Всероссийская конференция молодых ученых "Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии". - Тезисы докладов. - Саратов, 2003. - С. 158.
3. Зиятдинова А.Б. Сравнительное состояние комплексов металлов в растворах поверхностно-активных веществ и β -циклодекстрина / А.Б.Зиятдинова, С.А.Мирсайзянова, З.З.Ибрагимова, Р.Р.Амиров // IV Научн. конф. молод. уч., асп. и студ. НОЦ КГУ «Матер. и технолог. XXI века» (16-17 марта 2004 г., Казань). - Тез. докл. - Казань.- 2004.- С. 35.
4. Зиятдинова А.Б. Сопоставительное исследование комплексов металлов в растворах ПАВ и β -циклодекстрина / А.Б. Зиятдинова, С.А. Мирсайзянова, З.З. Ибрагимова, Р.Р. Амиров, З.Т. Нугаева // XI Всероссийская конференция "Структ. и динамика молекуляр. систем" (28.06-02.07.2004, Яльчик), Сб. тез. докл. и сообщ. - Йошкар-Ола: МарГТУ, 2004. - С. 111.
5. Amirov R.R. Cyclodextrin-directed adjustment of complex formation between metal ions and amphiphilic ligands in aqueous solutions / R.R. Amirov, A.B. Ziyatdinova, S.A. Mirsaizyanova, I.I. Karsanova, Z.A. Saprykova // X Intern. Seminar on Inclusion Compounds (ISIC-10) (18-22.09.2005, Kazan, Russia). Abstracts. - Kazan, 2005. - P. 61.
6. Мирсайзянова С.А. Особенности комплексообразования железа(III) с салициловыми кислотами в растворах поверхностно-активных веществ / С.А. Мирсайзянова, Р.Р. Амиров, З.А. Сапрыкова, З.З. Ибрагимова // VI Научн. конф. молод. уч., асп. и студ. НОЦ КГУ «Матер. и технолог. XXI века» (28.04.2006 г., Казань). - Тез. докл. - Казань. - 2006. - С. 77.
7. Мирсайзянова С.А. Влияние поверхностно-активных веществ на равновесия образования комплексов Fe(III) с салициловыми кислотами / С.А. Мирсайзянова, З.З. Ибрагимова, З.А. Сапрыкова, Р.Р. Амиров // Всероссийский симпозиум "Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах" (29.05-02.06.2006, Красноярск). - Тез. докл. - Красноярск: РИЦ СибГТУ, 2006. - С. 14.

8. Мирсайзянова С.А. Особенности образования салицилатных комплексов Fe(III) в растворах ПАВ // VII Научн. конф. молод. уч., асп. и студ. НОЦ КГУ «Матер. и технолог. XXI века» (28.04.2007 г., Казань). - Тез. докл. - Казань. - 2007. - С. 77.
9. Mirsaizyanova S.A. Formation of iron(III), gadolinium(III), copper(II) and manganese(II) complexes with aromatic ligands in organized systems based on surfactant solutions / S.A. Mirsaizyanova, R.R. Amirov, Z.A. Saprykova, A.B. Ziyatdinova, A.A. Petrova // X Intern. Conf. "Probl. solvation complex formation in solutions" (1-6.07.2006, Suzdal, Russia). Abstr. –V. 1. - Suzdal, 2007. - P. 3/S-345.
10. Мирсайзянова С.А. Равновесия образования комплексов Fe(III) с ароматическими лигандами в присутствии ПАВ / С.А. Мирсайзянова, А.Б. Зиятдинова, Р.Р. Амиров, З.А. Сапрыкова, З.З. Ибрагимова // XXIII Междунар. Чугаевск. конф. по координац. химии (4-7.09.2007, Одесса, Украина).- Тез. докл.: Одесса, 2007. - С. 534.
11. Амиров Р.Р. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования железа(III) с тироном в водных растворах солей щелочных и щелочноземельных металлов / Р.Р. Амиров, С.А. Мирсайзянова, А.А. Петрова, З.А. Сапрыкова // Ученые записки Казанского государственного университета. Серия Естественные науки. – 2007 – Т. 149, N. 4. – С.39-54.
12. Амиров Р.Р. Магнитно-релаксационные параметры комплексов железа(III) с тироном в воде и растворах солей / Р.Р. Амиров, С.А. Мирсайзянова, А.А. Петрова, З.А. Сапрыкова // Ученые записки Казанского государственного университета. Серия Естественные науки. - 2008. – Т. 150, N 1. – С.9-21.
13. Мирсайзянова С.А. Образование салицилатных комплексов железа(III) в водных растворах ПАВ / С.А. Мирсайзянова, Р.Р. Амиров, З.З. Ибрагимова, З.А. Сапрыкова // Ученые записки Казанского государственного университета. Серия Естественные науки. - 2007. – Т. 149, N. 4. – С. 55-65.