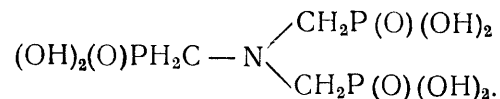


НИТРИЛОТРИМЕТИЛФОСФОНАТЫ ЖЕЛЕЗА(III)

А. Ю. КИРЕЕВА, М. З. ГУРЕВИЧ, Н. Ф. ШУГАЛ, В. Я. ТЕМКИНА

Дефицит Fe в тканях живых организмов приводит к анемии. Установлено, что в качестве источника Fe, например, для регенерации гемоглобина в крови эффективен этилендиаминтетраацетат железа [1], который, однако, обладает рядом недостатков. В качестве приемлемого соединения ранее был предложен диэтилен-триаминпентаацетат железа, который применяется в последние годы для решения аналогичной задачи, связанной с дефицитом Fe у сельскохозяйственных культур [2]. Поиск путей создания ассортимента комплексов Fe для подобных целей привел нас к фосфорсодержащим органическим комплексообразующим агентам, широко применяющимся, в частности, для решения задач медицины [3].

Цель настоящей работы — выделить и исследовать продукты взаимодействия Fe(III), образующиеся в широком интервале pH, с перспективным фосфорилированным комплексом — нитрилотриметилфосфоновой кислотой (НТФ, H_6L):



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучению свойств и строения НТФ посвящен ряд работ, детально проанализированных и обобщенных в [4].

Характер кривых pH-метрического титрования комплекса в присутствии Fe(III) при различных соотношениях металла и лиганда (M:L) отличается от кривой титрования НТФ; значительное снижение первых в область более низких pH и выпадение осадков указывает на протекающие процессы комплексообразования. Анализ pH-метрических кривых (рис. 1) при соотношениях M:L = 1:1, 2:1, 3:2 показывает, что в изучаемой системе образуется не менее трех типов комплексов: малорастворимые (в виде осадков) в области $a^* = 0-3$ при pH 2,0-4,8 и растворимые при $a^* = 5-6$ (pH 4,8-6,7) при соотношениях M:L = 1:1 и 3:2, а также малорастворимые в области $a^* = 5-6$ в системе, где M:L = 2:1. Для решения вопроса о соотношениях M и L в водорастворимых комплексах использовали, помимо данных pH-метрии, методы высокочастотного титрования и спектро-фотометрические измерения.

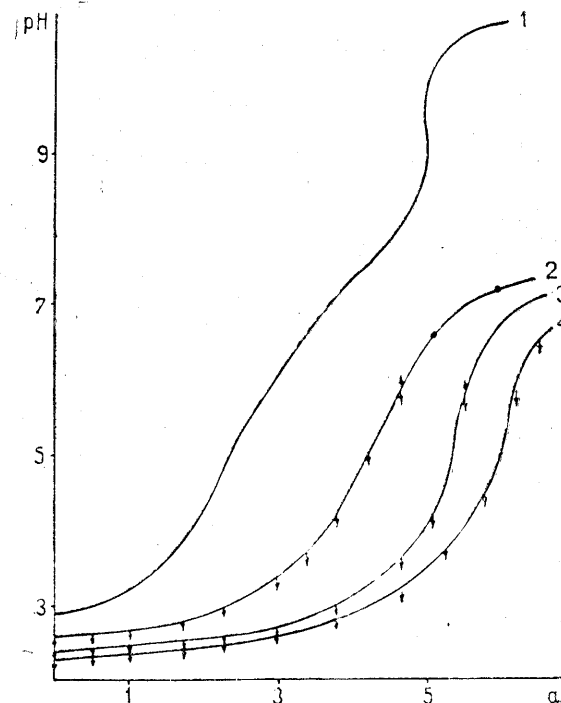


Рис. 1. Кривые pH-метрического титрования щелочью растворов $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л НТФ (1); то же в присутствии $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л $Fe(NO_3)_3$ (2); то же в присутствии $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л $Fe(NO_3)_3$ (3); то же в присутствии $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л $Fe(NO_3)_3$ (4)

* a — количество г/молей щелочи, приходящееся на г/моль кислоты, эквиваленты.

Установлено, что растворимая форма является мономерной и отвечает соотношению $M:L=1:1$. На основании общих положений рН-метрии можно предположить, что в области оттитровывания шестого протона образуется преимущественно нормальный комплекс вида FeL^{3-} , которому предшествуют формы $FeHL^{2-}$ и FeH_2L^{-} . По данным рис. 1 (область растворов) вычислены отрицательные логарифмы констант устойчивости (рК) указанных комплексов и гидрооксокомплекса $FeLOH$; они составляют: 15,57; 9,88; 6,10; 20,8 единиц рК соответственно.

ИК-спектр системы $M:L=1:1$ в области рН 6, 1 свидетельствует о том, что в растворе, кроме нормального комплекса, сохраняется частично монопротонированная форма. Положение центра дублета расщепленной полосы ν_{dPO} при 1105 см^{-1} , наличие поглощения ν_{CH} в высокочастотной области спектра ($\sim 3000\text{ см}^{-1}$), а также отсутствие полос, характеристичных для фосфоновых групп в форме PO_3H^{-} , свидетельствуют о том, что сохраняющийся в комплексе вида $FeHL^{2-}$ протон, имеет, по-видимому, бетаиновый характер.

При помощи турбидиметрических измерений и данных элементного анализа найдено, что осадок, образующийся в системах $M:L=1:1$ и $3:2$ в кислых областях, отвечает составу $Fe_3H_3L_2$, а при избытке $Fe(III)$ и повышении щелочности раствора возможно образование нуль-зарядного комплексоната Fe_2L .

Оба соединения выделены и охарактеризованы; они представляют собой желтоватые порошки, практически нерастворимые в воде. Их произведения растворимости (ПР), рассчитанные по методу Бабко по формулам:

$$ПР_{Fe_3H_3L_2} = [Fe]^3 [H]^3 [L]^2,$$

$$ПР_{Fe_2L} = [Fe]^2 [L],$$

где

$$[Fe] = C_{Fe}; \quad [L] = \frac{[Fe]}{f};$$

$$f = 1 + \frac{[H]}{K_6} + \frac{[H]^2}{K_6 K_5} + \dots + \frac{[H]^6}{K_6 \dots K_1},$$

составляют $5,16 \cdot 10^{-53}$ и $4,08 \cdot 10^{-59}$ соответственно.

Ввиду аналогии свойств комплексонатов более детально изучен $Fe_3H_3L_2$.

В таблице приведены значения важнейших частот в ИК-спектрах поглощения комплексоната и его дейтероаналога.

Значения важнейших частот в ИК-спектрах поглощения $Fe_3H_3L_2$ (1) и его дейтероаналога (2)

Комплексо- нат	ν_{dPO}	ν_{CH}	ν_{NH} (ND)	δ_{NH}	ν_{OH} (OD)
1	1080—1040 о. с. ш.	2955 о. сл. 3008 сл.	—	1285 пл	3100—3500
2	1080—1132 о. с. ш.	2954 с 3010 с	2326 с	925 пл	2374—2466

Сложность расшифровки ИК-спектров комплексоната связана, вероятно, с неупорядоченностью структуры координационного полимера и наличием системы водородных связей. Так, в области поглощения колебаний фосфоновых групп наблюдается широкая интенсивная полоса, имеющая несимметричный характер. Максимум этой полосы, расположенный при 1100 см^{-1} , свидетельствует в пользу существования в структурах фосфоновых групп в форме PO_3^{2-} (и PO_3H^{-}), испытывающих индуктивное влияние бетаинового N.

В спектре дейтероаналога комплексоната наблюдается интенсивный дублет с центром при 1106 см^{-1} (ν_{dPO_3}), в виде плеча к которому имеется полоса при 925 см^{-1} (δ_{ND}). Кроме того, в спектре отмечаются средней интенсивности полосы ν_{CH} , значения которых однозначно указывают в пользу существования связи N—H(D). Эти данные подкрепляются наличием полосы ν_{N-D} в области 2326 см^{-1} . На основании этого можно утверждать, что происходит реализация только связи Fe—O фосфоновых групп; связь Fe—N отсутствует, причем обезвоживание комплексоната не приводит к разрыву связи N—H.

Термолиз комплексоната изучен дериватографически на воздухе со скоростью 6 и 9 град/мин (рис. 2). При обеих скоростях нагрева первая стадия (дегидратация) протекает одноступенчато при $40-215^\circ\text{C}$ и сопровождается слабо выраженным эндозэффектом с $T_{экстр} \downarrow = 105^\circ\text{C}$. Кинетические параметры процесса дегидратации (определенные по методу Горовица—Мецгера [5]: кажущаяся энергия активации $E_a = 6,75\text{ ккал/моль}$ и логарифм предэкспоненциального множителя $\lg A = 7,0$ — лежат в обычных для процесса дегидратации пределах. Убыль массы, четко фиксируемая по кривой ТГ, находится в хорошем соответствии с теоретической потерей 7 молей воды и составляет 13,4%. Выдерживание комплексоната на воздухе в течение нескольких суток показало, что соединение негигроскопично; результаты элементного анализа

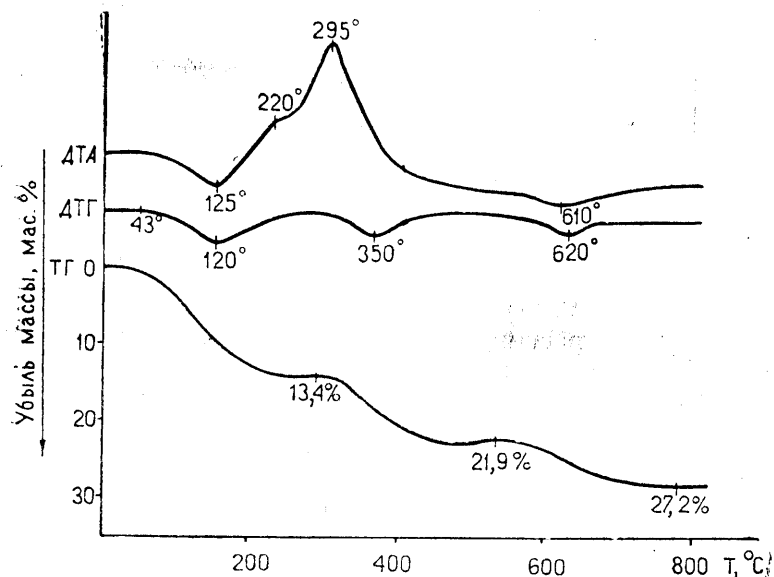


Рис. 2. Дериватограмма $\text{Fe}_3\text{H}_3\text{L}_2$

его совпадают с теоретическим расчетом для безводного продукта (для безводного $\text{Fe}_3\text{H}_3\text{L}_2$ вычислено, %: С 9,71; Р 25,99; N 3,56; найдено, %: С 9,14; Р 25,52; N 3,08).

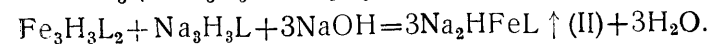
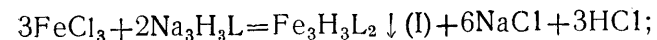
По окончании дегидратации почти сразу на кривой ТГ наблюдается экзоэффект при 220°C, он не сопровождается убылью массы, что может свидетельствовать о фазовой перестройке образовавшегося безводного продукта. При дальнейшем нагреве наблюдается четкий эффект с $T_{\text{экстр}} \uparrow = 295^\circ\text{C}$, который соответствует началу разложения органической части комплексоната. Процесс протекает в две стадии: в интервале 310—540°C удаляется 8,5% массы, при этом на кривой ДТА фиксируется перегиб при 350°C; на второй стадии разложения (540—770°C) потеря массы 5,3% сопровождается экзоэффектом с $T_{\text{экстр}} \uparrow = 720^\circ\text{C}$. В дальнейшем образуются устойчивые продукты разложения комплексоната, о чем свидетельствует горизонтальная площадка на кривой ТГ. Расчеты по общей убыли массы при нагреве до 1200°C свидетельствуют, что конечным продуктом термоллиза является смесь фосфатов железа переменного состава.

Анализ спектров ЭПР комплексонатов свидетельствует о том, что симметрия ближайшего окружения центрального атома октаэдрическая. Образцы имеют спектры, характерные для Fe(III) в высокоспиновом состоянии $^6\text{A}_1$ — одну широкую симметричную линию. При этом

Fe(III) находится стабильно в оксидной форме. Можно полагать, что причиной появления синглетной линии является обменное взаимодействие антиферромагнитного типа, что наблюдается при образовании полиядерных структур. Магнитные свойства $\text{Fe}_2\text{H}_3\text{L}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ описываются законом Кюри—Вейсса; константа Вейсса довольно велика ($\theta = 51^\circ$), что подтверждает взаимодействие межмолекулярного типа, видимо, за счет образования мостиковых связей фосфоновыми группами*. Линейный характер зависимости $1/\chi_m$ от T , К указывает на фазовую однородность образца.

Найденные из рентгеноэлектронных спектров значения энергий связи электронов составляют для атомов: Fe 713,0; N_{1s} 402,5; P 133,8 эВ. Величина энергии связи для атома N подтверждает отсутствие координации Fe—N, но указывает, в частности, на 4-координационный характер взаимодействия атома, что является свидетельством в пользу полимерно-мостиковой структуры комплексоната в целом.

Синтез обоих соединений: малорастворимого (I) и хорошо растворимого (II) — осуществлен по стехиометрии реакций:



и технологически отработан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hawkins W. W. Nutr. N. Y-L. Academic Press, 1964, 310—349.
2. Расторгуева Л. И., Островская Л. К. Агрохимия, 1971, № 5, с. 103—112.
3. Бихман Б. И., Юрьева Э. А., Уринович Е. М. Клинич. медицина, 1976, 54, № 12, с. 99.
4. Никитина Л. В. Комплексные соединения алюминия и элементов второй группы с нитрилотриметилфосфоновой кислотой. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. М., 1976 (ИРЕА).
5. Horowitz H., Metzger G. Analyt. Chem., 1963, 35, 1464.

* Данные γ -резонансных спектров показывают, что димерные структуры, характерные для комплексонатов, например Fe-ЭДТА, здесь не реализуются.