

Татевик ГУКАСЯН

к.х н., доцент кафедры химии АрГУ

Артем АБРАМЯН

к.х н., профессор кафедры химии АрГУ

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – СУЛЬФОДИМЕТОКСИН НАТРИЯ (SLDONa)

Спектрофотометрическим методом исследовался комплексобразование сульфодиметоксин натрия с $\text{Fe}(\text{III})$. Исследования комплексобразования проведено в интервале $\text{pH}=1,5-2$. Основываясь на исследовании, было подтверждено, что во время взаимодействия образуется комплекс с молярным соотношением 1:2. Было определено среднее значение константа устойчивости $\beta_{\text{ср.}}=5,6 \cdot 10^6$. Для проверки констант устойчивости оно так же был определено с помощью сдвига равновесия.

Ключевые слова: сульфодиметоксина натрия, аминогруппа, констант, лиганда, метод, атомов азота, изомолярная серия, раствор, спектр.

S. Ղուկասյան, Ա. Աբրահամյան

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – ՆԱՏՐԻՈՒՄԻ ՍՈՒԼՖՈՂԻՄԵՏՕՔՍԻՆ (SLDONa) ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ԿՈՄՊԼԵՔՍՈՅԱՅՄԱՆ ՄՊԵԿՏՐՈՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Սպեկտրոֆոտոմետրիկ եղանակով ուսումնասիրվել է $\text{Fe}(\text{III})$ -ի կոմպլեքսագոյացումը նատրիումի սուլֆոդիմետոքսինի հետ: Կոմպլեքսագոյացման ուսումնասիրությունը իրականացվել է $\text{pH}=1,5-2$ միջակայքում: Հետազոտության հիման վրա հաստատվել է, որ այդ փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է 1:2 մոլային հարաբերությամբ կոմպլեքս: Որոշվել է կայունության հաստատունի միջին արժեքը $\beta_{\text{միջ.}}=5,6 \cdot 10^6$: Կայունության հաստատունի ճշտության ստուգման համար այն որոշվել է նաև հավասարակշռության տեղաշարժի եղանակով:

Բանալի բառեր՝ նատրիումի սուլֆոդիմետոքսին, ամինոխումբ, հաստատուն, լիգանդ, մեթոդ, ազոտի ատոմ, իզոմոլյար սերիա, լուծույթ, սպեկտր:

T.Ghukasyan, A. Abrahamyan

**THE SPECTROPHOTOMETRIK INVESTIGATION OF THE
COMPLEX FORMATION OF Fe(III) WITH NATRIUM (SLDONa)
IN THE SULFADIMETHOXINUM SYSTEM**

By means of the spectrophotometric method the complex formation of Fe(III) with natrium sulfadimethoxinum has been investigated. The investigation of the complex formation was carried out under pH=1.5-2.0. The investigation affirmed that during that interaction a M ratio 1:2 complex appears. The mean cost of the stability constant was defined: $\beta_{\text{ср}} = 5,6 \cdot 10^6$. In order to check the stability constant it was defined by means of the equilibrium displacement method too. The stability constants of the obtained complex defined by means of Babko and equilibrium displacement methods were nearly the same.

Keywords: sodium sulfodimethoxyne, amino group, constants, ligand, method, nitrogen atoms, isomolar series, solution, spectator.

Одной из актуальных задач бионеорганической химии на данном этапе ее развития является синтез и всестороннее исследование координационных соединений биогенных элементов с биологически активными лигандами, что позволяет решить ряд прикладных и теоретических вопросов, способствующих разработке направленного синтеза веществ с заранее запланированной биологической активностью. Железо-жизненно важный элемент в человеческом организме. Анализ литературы показал противоречивость данных о комплексообразовании гидроксокомплексов железа (III). Это позволяет предположить многообразие форм гидроксокомплексов железа (III), которые определяются различными факторами (рН раствора, температура, наличие твердой фазы и др.). Спектральные исследования показывают [1], что наряду с $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ образуются полиядерные гидроксокомплексы.

Наличие иона металла влияет на электронное и структурное состояние белка и, таким образом, изменяет его свойства. Однако, с другой стороны, сложный белок оказывает существенное влияние на металлический центр. Координация с белком может искажать симметрию лигандного окружения, и в некоторых случаях изменять расстояние металл-лиганд.

Это в свою очередь оказывает влияние на свойства металла.

Комплексы в состав которых входят гетероциклические сульфаниламиды образуют внутрикомплексные соединения путем замещения металлом водорода атома ионной группы. На основании данных ИК спектров авторы утверждают, что имеется координация металла с кислородом SO_2 группы.

Добрынином [2] изучено комплексообразование Cu с сульфодимезином и пиридоксином методом рН-метрического титрования. Показана возможность образования не смешаннолигандного комплекса с Шиффовым основанием, которое образуется между пиридоксолом и сульфодимезином.

В работе [3] методами спектрофотометрии, фотометрии и рН-потенциометрии определены состав, устойчивость комплексов железа (III) с антипирином и аналгином.

Авторами работы [4] изучено комплексообразование III валентного Fe с амидопирином. Методами спектрофотометрии и рН потенциометрии при ионной силе $I=2$ изучена устойчивость комплекса железа с пиромидином. Рассчитана устойчивость комплекс железа с пиромидином.

Экспериментальная часть. Объектом исследования в качестве лиганда нами взят сульфодиметоксин (SLDO). При сравнении структур представителей сульфаниламидных препаратов мы можем отметить, что сульфодиметоксин содержит гетероциклическую группу. Вследствие чего может существовать в двух таутомерных формах.

Поскольку кислотно-основные свойства сульфаниламидов определяются имино-, аминогруппами и циклическими атомами азота, комплексообразование должно протекать преимущественно с участием этих групп. Однако основность аминогрупп в пара-положении бензольного кольца в сульфаниламидах понижена на четыре порядка по сравнению с основностью анилина. В то же время основность циклических атомов азота в основность незамещенного пиримидина.

Кислотность иминной NH-связи примерно на пять порядков выше, чем кислотность NH связей аминогруппы. Сульфо-группа (SO_2) также может проявлять свои электродонорные свойства. Исследование спектров поглощения сульфодиметоксина натрия и смеси сульфата железа (III) и сульфодиметоксина натрия показали, что у сульфодиметоксина натрия имеется максимум при $\lambda=260\text{nm}$, а у смеси максимумы поглощения при $\lambda=280-290\text{nm}$, при $\lambda=220\text{nm}$ -слабый.

Изучение комплексообразования в системе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - SLDONa проводили при $\text{pH}=1,5-2,0$. Определение состава образующегося комплекса проводили вышеописанным методом изолярических серий [5].

В таблице 1 представлены объемы приготовленных образцов и соответствующие им оптические плотности.

Данные изолярических серий для системы $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - SLDONa

Таблица 1.

N опытов	1	2	3	4	5	6	7
V, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, мл	4	5	6	6,5	8	10	12
V, SLDONa, мл	16	15	14	13,5	12	10	8
C_I / C_M	4	3	2,33	2	1,5	1,0	0,66
[K]	0,0001	0,000125	0,00015	0,0001625	0,0002	0,00025	0,0003
[SLDONa]	0,0004	0,000375	0,00035	0,0003375	0,0003	0,00025	0,0002
250		0,801	0,810	0,816	0,806	0,780	0,718
270		0,950	0,955	0,955	0,943	0,905	0,930
280		0,960	0,961	0,969	0,931	0,895	0,865

На основании исследований можем заключить, что при данных условиях образуется комплекс состава 1 : 2.

Для определения константы устойчивости образующегося комплекса в системе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – SLDONa использовали метод разбавления [6].

На основании опытных данных проведены расчеты степеней дисоциации растворов и константы устойчивости. Расчетные данные приведены в таблице 2.

Расчетные данные констант устойчивости образующихся комплексов в системе $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - SLDONa

Таблица 1.

1	2	3	4	5	6	7
P	10	5	3.33	2,5	2	1,6
α_{240}	0,025	0,011	0,26	0,69	0,65	0,457
α_{250}	-	0,07	0,3255	0,38	0,539	0,986
α_{290}	0,022	0,11	0,26	0,74	0,8385	0,9245

α_{300}	0,056	0,071	0,048	0,291	0,779	0,733
β_{240}	$3,1 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^7$	$0,74 \cdot 10^5$	$0,032 \cdot 10^5$	$0,35 \cdot 10^4$	$0,8 \cdot 10^4$
β_{250}	-	$2,3 \cdot 10^6$	$0,44 \cdot 10^5$	$0,21 \cdot 10^5$	$0,6 \cdot 10^4$	$0,4 \cdot 10^4$
β_{290}	$4,07 \cdot 10^7$	$0,074 \cdot 10^6$	$0,74 \cdot 10^5$	$0,023 \cdot 10^5$	$0,09 \cdot 10^4$	$0,29 \cdot 10^3$
β_{300}	$6,05 \cdot 10^7$	$1,85 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^6$	$0,42 \cdot 10^5$	$0,14 \cdot 10^4$	$1,65 \cdot 10^3$
$\beta_{\text{ср.}} = 5,6 \cdot 10^6$						

Ввиду того, что все исследования комплексообразования мы проводили с разбавленными растворами, среднее значение константы устойчивости рассчитывали, отбрасывая данные первого и последнего столбцов, считая, что они не в полной мере соответствуют уравнению Бабко. Вычисление среднего значения константы устойчивости составило $\beta_{\text{ср.}} = 5,6 \cdot 10^6$.

Для проверки достоверности значения константы устойчивости мы определяли ее так же методом сдвига равновесий, подробно приведенной [7].

Начальная концентрация исходных растворов $C_0(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,01\text{M}$, $C_0(\text{SLDONa}) = 0,01\text{M}$.

Измерение проводили при ионной силе 0,2 и pH от 2-2,5.

Константы устойчивости рассчитывали по уравнению

$$\beta = [\text{MLn}] / [\text{M}] \cdot [\text{L}]^n$$

где: $[\text{MLn}]$, $[\text{M}]$, $[\text{L}]$ - равновесные концентрации комплекса-лиганда и ионов металла в растворе.

$$\beta = 5,287 \cdot 10^6$$

Как видно, данные константы устойчивости образующегося комплекса рассчитаны по методу разбавления Бабко и по методу сдвига равновесий близки.

Литература

1. Добрынин Н.А., Агранович А.М. и др. Комплексообразование меди (II) с пиридоксалем и сульфодимезином, ж.н.х., том 35, вып. 7, 1990, стр. 1748
2. Желиговская Н.Н. Никольская С.Т. Методические разработки по физико-химическому исследованию комплексообразования в растворах., М., 1972, стр. 87
3. Калусев А.А., Ежов Б.Б. Электронная спектроскопия гидроксокомплексов железа (III) в водных растворах щелочей, Коорд.хим., том 14, вып. 1, 1988, стр. 25
4. Наприенко Е.Н., Спорик Н.А. и др. Изучение взаимодействия железа (III) с антипирином аналгеном, ж.н.х., том 45, вып. 8, 2000, стр. 1344
5. Наприенко Е.Н., Спорик Н.А. Изучение взаимодействия железа (III) с амидопирином, ж.н.х., том 44, вып. 7, 1999, стр. 1152
6. Новоковский М.С. Лабораторные работы по химии комплексных соединений. Изд-во Харьковского университета, 1972, стр. 169
7. Шарло Г. Методы аналитической химии, Изд-во Химия, М., 1965, стр. 121

Статья рекомендована к печати членом редакционной коллегии, к.х.н.
В.С.Мирзояном.