

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ N-ОКСИДОВ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА С НИТРАТОМ ЖЕЛЕЗА(III) В ВОДНОЙ СРЕДЕ

© А. В. Рыжаков,<sup>1\*</sup> В. П. Андреев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт водных проблем Севера Карельского научного центра Российской академии наук  
Россия, 185003, Петрозаводск, пр. А. Невского, 50; e-mail: ryzhakov@nwpi.krc.karelia.ru

<sup>2</sup>Петрозаводский государственный университет

*Изучены донорно-акцепторные комплексы N-оксидов производных пиридина с нитратом железа(III). Определены их константы устойчивости в воде и водном ацетоне. Стабильность этих комплексов возрастает с повышением температуры, уменьшением полярности растворителя и наличием в кольце N-оксидов заместителей.*

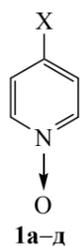
**Ключевые слова:** гетероароматические N-оксиды, нитрат железа(III), молекулярные комплексы, константы устойчивости, метод Бенеша–Гильдебранда.

Гетероароматические N-оксиды, как полиден-тантные доноры, являются уникальными веществами для изучения процессов комплексообразования в различных областях химии, биохимии, фармакологии, экологии. Многие из них проявляют биологическую активность. Среди N-оксидов есть соединения, обладающие канцерогенной, мутагенной, канцеростатической, фунгицидной, бактерицидной и росторегулирующей активностью [1, 2]. Они образуют донорно-акцепторные комплексы с разнообразными органическими и неорганическими электронодефицитными соединениями [3]. Эти комплексы значительно различаются составом, строением, устойчивостью, физико-химическими свойствами и биологическим действием. Наиболее многочисленны донорно-акцепторные комплексы гетероароматических N-оксидов с катионами металлов ( $\nu$ -акцепторы), представленными во всех группах Периодической системы. Самые неустойчивые из них образуются с солями щелочных и щелочноземельных металлов; они существуют только в растворе в равновесии со своими компонентами [4]. К наиболее стабильным относятся донорно-акцепторные комплексы  $n,\nu$ -типа различного состава с катионами переходных металлов, таких как кобальт, никель, медь, цинк, ртуть, платина; они выделены в твердом состоянии из органических растворителей, но разлагаются водой на исходные ком-

поненты. В этих комплексах N-оксиды выступают в качестве  $n$ -доноров, т. е. координируются с металлами атомом кислорода N-оксидной группы [5].

Аналогичные комплексы N-оксидов с солями железа исследованы сравнительно меньше. В работе [6] приводятся данные ИК спектроскопии для донорно-акцепторных комплексов N-оксида пиридина с солями Fe(II) и Fe(III), полученных в органических растворителях. По сравнению с N-оксидом пиридина валентные колебания связи N–O в этих комплексах сдвинуты в сторону низких частот с одновременным уменьшением интенсивности полосы поглощения, что свидетельствует о координации металла с атомом кислорода N-оксида. Соединения железа(III) являются типичными комплексообразователями –  $\nu$ -акцепторами. Они присутствуют во многих биологических системах, а также широко распространены в различных объектах гидро- и литосферы. В частности, катион  $Fe^{3+}$  образует устойчивые комплексы с природными лигандами – гуминовыми кислотами, что объясняет высокую миграционную способность этого элемента в водных экосистемах [7].

Нами исследовано комплексообразование N-оксидов производных пиридина **1a–d**, имеющих различные функциональные группы в положении 4 с нитратом железа(III) в водной и водно-ацетоновой средах.



X= H (**a**), CH<sub>3</sub> (**б**), OCH<sub>3</sub> (**в**), COOH (**г**), морфолин-4-ил (**д**).

Взаимодействие N-оксидов **1a–д** с Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> сопровождается изменением окраски исходных растворов. Наиболее интенсивное темно-красное окрашивание наблюдается в случае N-оксида 4-(морфолин-4-ил)пиридина **1д**. Более заметные изменения окраски происходят при использовании в качестве растворителя смеси вода–ацетон (1:1 или 1:4). При этом в электронных спектрах появляются полосы переноса заряда, как и в случае молекулярных комплексов N-оксидов с рядом электроноакцепторов, такими как тетрацианоэтилен, хлоранил [8] или соли хрома(III) и никеля(II) [9]. Эта полоса накладывается на полосу поглощения нитрата железа (III), что и вызывает общий сдвиг в длинноволновую область (рис. 1) одновременно с усилением поглощения (гиперхромный эффект). При длине волны  $\lambda$  560 нм поглощение комплексобразователя уменьшается почти до нуля, что дает возможность определить количественные характеристики изучаемого процесса общепринятым в спектроскопии методом Бенеша–Гильдебранда [10]. Для этого в каждом опыте строили линейные графические зависимости в координатах  $c_a/D = f(1/c_d)$ , где  $c_a$  и  $c_d$  – концентрации акцептора и донора соответственно,  $D$  – оптическая плотность,  $l$  – толщина кюветы (см). Во всех случаях коэффициенты корреляции были не ниже 0.98. Данным методом были определены состав (1:1), константы устойчивости донорно-акцепторных комплексов ( $K_{уст}$ ) и коэффициенты экстинкции полосы переноса заряда при длине волны  $\lambda$  560 нм ( $\epsilon_{560}$ ) (см. таблицу).

Судя по величинам  $K_{уст}$ , изучаемые комплексы относятся к нестабильным, но они устойчивее, чем донорно-акцепторные комплексы этих же N-оксидов с солями щелочных и щелочноземельных металлов [4], у которых значение  $K_{уст}$  составляет 0.04–0.53 л/моль. Для сравнения, константы устойчивости комплексов N-оксидов 2-амино-, 2-гидрокси- и 2-меркаптопиридина с солями меди и цинка на 3–4 порядка выше [6]. Однако эти комплексы имеют

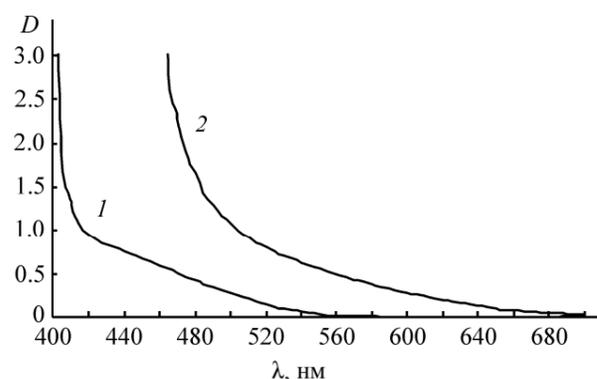


Рис. 1. Электронные спектры поглощения водного раствора нитрата железа(III) ( $c$  0.1 моль/л) в отсутствие (1) и в присутствии N-оксидом пиридина **1a** ( $c$  0.35 моль/л) (2).

Характеристики донорно-акцепторных комплексов N-оксидов с нитратом железа(III)

N-Оксид	Растворитель	$T$ , К	$K_{уст}$ , л/моль	$\epsilon_{560}$ , л/(моль·см)
<b>1a</b>	Вода	305	0.90	18
	Вода	295	0.65	23
	Вода	285	0.45	22
	Вода–ацетон, 1:1	295	2.54	9
	Вода–ацетон, 1:4	295	3.01	5
<b>1б</b>	Вода	295	1.71	4
<b>1в</b>	Вода	295	1.87	23
<b>1г</b>	Вода–ацетон, 1:1	295	3.88	28
<b>1д</b>	Вода	295	20.5	244

хелатную структуру и содержат ковалентные связи между атомами металлов и азота, кислорода или серы в положении 2 N-оксидов.

Особое место в ряду исследуемых N-оксидов занимает соединение **1д**, имеющее очень сильную электронодонорную группу, поэтому значения  $K_{уст}$  и  $\epsilon_{560}$  для него намного выше, чем для остальных исследуемых соединений.

Выделить в твердом виде изучаемые комплексы не удалось. При длительном выдерживании полученных растворов (несколько часов) медленно осажается гидратированный оксид железа(III) за счет частичного гидролиза ионов Fe<sup>3+</sup>. Так как спектрофотометрические исследования малопродолжительны по времени, гидролиз не оказывает влияние на

их результаты. Очень низкие значения  $\varepsilon_{560}$  объясняются тем, что измерения проводили не на длине волны максимума полосы переноса заряда, а на длине волны ее плеча. Как видно из таблицы, заместители в пиридиновом кольце N-оксидов оказывают незначительное влияние на величины  $K_{уст}$  и  $\varepsilon_{560}$  донорно-акцепторных комплексов с нитратом железа(III), за исключением соединения **1д**. Электронодонорные заместители, как и следовало ожидать, облегчают комплексообразование, но хорошей линейной корреляции Гаммета  $K_{уст}$  от  $\sigma$ -констант заместителей, характерной для большинства донорно-акцепторных комплексов N-оксидов с другими акцепторами, в данном случае не наблюдается.

Можно сделать предположение, что, как и большинство подобных донорно-акцепторных комплексов с другими металлами, соединения **1а–д** относятся к *n, v*-типу, т. е. координация осуществляется по атому кислорода N-оксидов. И только для N-оксида **1г** возможно конкурентное связывание через карбоксильную группу, что может объяснить более высокие значения  $K_{уст}$  по сравнению с незамещенным аналогом. Известно, что катион  $Fe^{3+}$  легко координируется с карбоксильной группой карбоновых кислот [11].

Основную роль комплексообразователя в исследованных комплексах, очевидно, выполняет катион  $Fe^{3+}$ , но он достаточно сильно гидролизован в воде. Константа диссоциации гидроксида железа(III) равна  $1.5 \cdot 10^{-12}$  (по третьей ступени), и степень гидролиза  $Fe^{3+}$  до  $FeOH^{2+}$  при концентрации 0.1 моль/л составляет около 25%. Хотя комплексообразующая способность  $FeOH^{2+}$  ниже, вследствие меньшего заряда на атоме железа, не исключено, что ион  $FeOH^{2+}$  вносит свой вклад в комплексообразование нитрата железа(III) с N-оксидами в воде. Количественно оценить этот вклад на данном этапе работы не представляется возможным, и эта проблема требует дальнейшего изучения.

При расчете констант устойчивости комплексов учитывали исходную концентрацию ионов железа за вычетом связанного в комплекс иона, т. е. суммарную концентрацию гидратированного и гидролизованного катиона  $Fe^{3+}$ . Следовательно, определенные величины констант устойчивости комплексов носят условный характер применительно к изученному процессу.

Рассматриваемые донорно-акцепторные комплексы оказались чувствительными к влиянию растворителя, что показано на примере N-оксида **1а**. Увеличение доли ацетона в водно-органической

среде способствует образованию донорно-акцепторного комплекса, что хорошо согласуется с возрастанием стабильности комплексов N-оксидов при уменьшении полярности растворителя [12], так как комплексообразование снижает полярность N-оксидов, которые в свободном состоянии являются соединениями с высокой степенью внутримолекулярного разделения зарядов. Следовательно, их донорно-акцепторные комплексы – менее полярные системы, чем исходные компоненты, и легче сольватируются неполярными растворителями. Кроме того, в воде N-оксиды сильно гидратированы по атому кислорода [8], так же как и катион  $Fe^{3+}$ , что снижает их способность к комплексообразованию.

Проведение реакции N-оксида **1а** с  $Fe(NO_3)_3$  в воде при различных температурах (285, 295 и 305 К) позволило определить стандартные изменения энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса рассматриваемого процесса. Константа устойчивости донорно-акцепторных комплексов возрастает с увеличением температуры, что определяет положительную величину  $\Delta H^\circ$  (24.8 кДж/моль). Это отличает данный процесс от большинства реакций образования нестойких молекулярных комплексов, для которых повышение температуры неблагоприятно, так как при этом происходит их диссоциация. Величина  $\Delta G^\circ$  принимает невысокие положительные значения, уменьшающиеся с повышением температуры: 1.89, 1.06 и 0.27 кДж/моль при 12, 22 и 32°C соответственно;  $\Delta S^\circ$  – положительная величина [0.080 кДж/(моль·град)]. На рис. 2 приведена зависимость константы равновесия реакции N-оксида **1а** с  $Fe(NO_3)_3$  в линейных аррениусовских координатах  $\ln K_{уст} = f(1/T)$ . График представляет собой прямую, описываемую уравнением  $y = -3018.1x + 9.797$  с коэффициентом корреляции 0.98.

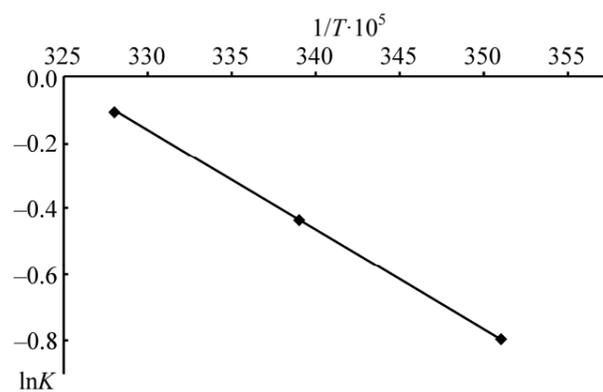


Рис. 2. Зависимость константы устойчивости комплекса  $Fe(NO_3)_3$  с N-оксидом пиридина **1а** от температуры.

Таким образом, N-оксиды производных пиридина образуют с нитратом железа(III) в воде нестабильные донорно-акцепторные комплексы (1:1), предположительно, *n, v*-типа (за счет атома кислорода), существующие только в растворе в равновесии со своими компонентами. Эти комплексы устойчивее, чем комплексы этих же веществ с солями щелочных и щелочноземельных металлов. Наибольшей устойчивостью обладает комплекс с N-оксидом **1д** из-за присутствия в молекуле сильного электронодонорного заместителя. Снижение полярности растворителя за счет добавления ацетона увеличивает стабильность комплексов, что характерно для большинства донорно-акцепторных комплексов N-оксидов с другими акцепторами. Однако комплексообразование с  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  является эндотермической реакцией. Электронодонорные заместители в пиридиновом кольце способствуют комплексообразованию так же, как и карбоксильная группа в соединении **1г**. В последнем случае возможна смена донорного центра за счет взаимодействия акцептора с группой  $\text{COOH}$ . Вопрос о строении полученных комплексов и роли гидролизованного катиона  $\text{FeOH}^{2+}$  в комплексообразовании солей железа(III) с гетероароматическими N-оксидами в воде требует специального изучения.

#### Экспериментальная часть

Для работы использовали гидрат  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Merck, Германия) без дополнительной очистки. N-Оксид пиридина **1а** перегоняли в вакууме, N-оксиды **1б**, **в** и **д** перекристаллизовывали из ацетона, а N-оксид **1г** – из воды.

Электронные спектры записывали на спектрофотометре СФ-56 в диапазоне 400–700 нм. Измерение оптической плотности проводили на фотоколориметре Portlab Spectrophotometer 501 (*l* 1 см). При изучении комплексообразования использовали растворы со следующими концентрациями реагентов: нитрат железа – 0.1 моль/л, за исключением опытов с N-оксидами **1г** и **1д**, в которых  $c[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3]$  составляла 0.05 и 0.1 моль/л соответственно; N-оксиды **1а–в** – 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 и 1.0 моль/л, N-оксид **1г** – 0.05, 0.1, 0.15 и 0.2 моль/л; N-оксид **1д** – 0.01,

0.02, 0.04 и 0.06 моль/л. Для определения изменений стандартных величин  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  и  $\Delta G^\circ$  реакции N-оксида **1а** с  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  взаимодействие проводили при трех значениях температуры – 12, 22 и 32°C. Расчет выполняли по формулам (1–3).

$$\Delta H^\circ = -R \ln(K_2/K_1)(1/T_1 - 1/T_2) \quad (1)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{уст}} \quad (2)$$

$$\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T \quad (3)$$

#### Список литературы

- [1] *Ochiai E.* Aromatic Amine Oxides. Amsterdam: Elsevier, 1967. 444 p.
- [2] *Albini A., Pietra S.* Heterocyclic N-Oxides. Boca Raton; Ann Arbor; Boston: CRC Press, 1991. 312 p.
- [3] *Ryzhakov A.V., Rodina L.L.* // Heterocycles. 2008. Vol. 75. N 10. P. 2367. DOI: 10.3987/REV-08-630.
- [4] *Рыжаков А.В., Андреев В.П.* // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 1. С. 133; *Ryzhakov A.V., Andreev V.P.* // Russ. J. Gen. Chem. 2005. Vol. 75. N 1. P. 121. DOI: 10.1007/s11176-005-0182-5.
- [5] *Андреев В.П., Рыжаков А.В., Морозов А.К., Алексеева О.О., Родина Л.Л.* // ХГС. 1995. № 6. С. 760; *Andreev V.P., Ryzhakov A.V., Morozov A.K., Alexeeva O.O., Rodina L.L.* // Chem. Heterocycl. Compd. 1995. Vol. 31. N 6. P. 671. DOI: 10.1007/BF01169067.
- [6] *Garvey R.G., Nelson J.N., Ragsdale R.O.* // Coord. Chem. Rev. 1968. N 3. P. 375.
- [7] *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 269 с.
- [8] *Ryzhakov A.V., Andreev V.P., Rodina L.L.* // Heterocycles. 2003. Vol. 60. N 2. P. 419. DOI: 10.3987/COM-02-9592.
- [9] *Karayannis N.M., Pytlewski L.L., Mikulski C.M.* // Coord. Chem. Rev. 1973. N 11. P. 93.
- [10] *Свердлова О.В.* Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1985. С. 202.
- [11] *Рупан Р., Четьяну И.* Неорганическая химия. М.: Мир, 1972. Т. 2. С. 528.
- [12] *Rodina L.L., Ryzhakov A.V.* // Heterocycles. 1995. Vol. 40. N 2. P. 1035. DOI: 10.3987/REV-94-SR3.
- [13] *Андреев В.П., Рыжаков А.В.* // ХГС. 1993. № 12. С. 1662; *Andreev V.P., Ryzhakov A.V.* // Chem. Heterocycl. Compd. 1993. Vol. 29. N 12. P. 1435. DOI: 10.1007/BF00531407.