

Асеева А.

Соркина Т.А.

Перминова И.В.

Панкратов Д.А.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

## Использование салицилата железа (III) в качестве модельного хелата для изучения строения гуматов железа

*В данной работе выполнен синтез гумата и салицилата железа и проведен сравнительный анализ химического окружения железа в полученных комплексах. На основании результатов Мессбауэровской спектроскопии был сделан вывод о том, что химическое окружение железа в гумате отличается от такового в салицилате железа, что, вероятно, делает неправильным использование салицилата железа в качестве модельного соединения для гуматов железа.*

*Synthesis and chemical analysis of iron humate and iron (III) salicylate have been performed. Mössbauer spectroscopy data demonstrate that chemical surrounding of iron in these two complexes are different and application of iron (III) salicylate as a model chelate for iron humates is not correct.*

### Введение

Гуминовые вещества (ГВ) представляют собой наиболее обширный и реакционноспособный класс природных соединений, входящих в состав органического вещества почв, природных вод и твердых горючих ископаемых. Наличие в молекулах ГВ ароматического каркаса, высоко замещенного функциональными группами, обуславливает их способность образовывать комплексы с металлами. Так как ГВ способствуют стабилизации биологически доступного состояния микроэлементов, необходимых для жизнедеятельности растений, перспективным является обогащение гуминовых веществ данными микроэлементами. Существует предположение, что одним из возможных фрагментов, отвечающих за связывание металлов с гуминовыми веществами, является салицилальный [1].

Комплексы металлов с салициловой кислотой являются хелатами, в которых связь металл-лиганд осуществляется через кислород. Высокая изученность строения салицилатов позволяет использовать их для моделирования свойств комплексов металлов с более сложными органическими лигандами. В связи с вышесказанным было предложено использование салицилата железа в качестве модельного соединения для изучения строения гуматов железа. Целями данной работы были синтез и характеристика салицилата и гумата железа, а также оценка возможности использования салицилата железа в качестве модельного соединения для гумата железа.

### Материалы и методы

Первым этапом синтеза салицилата железа (III) было получение салицилата натрия из NaOH и салициловой кислоты в спиртовом растворе. В качестве источника железа был выбран  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . В процессе синтеза водные растворы салицилата натрия и  $\text{FeSO}_4$  слили, появились темно-фиолетовая окраска. Затем реакционная смесь в течение 50 минут прогревали на ультразвуковой бане при температуре  $70^\circ$ , в результате чего двухвалентное железо окислялось кислородом воздуха. Полученные кристаллы салицилата железа были охарактеризованы методами элементного и рентгенофазового анализа.

Для синтеза гумата железа по методике [2] использовали коммерческий препарат «Сахалинский гумат калия», минеральная часть которого была предварительно отделена центрифугированием. В раствор гумата калия при перемешивании по кашлям вводили раствор  $\text{FeSO}_4$ . Параллельно добавляли 1М KOH для поддержания постоянного уровня кислотности. В процессе синтеза pH

реакційної суміші не виходив за межі інтервала 9.8-10.2. Після висушування розчину в вакуумному шафу було отримано блискуче сухе чорно-коричневе речовина - гумат заліза.

### Результати і їх обговорення

Аналіз вмісту заліза показав, що отримані комплекси відрізняються високим вмістом заліза:  $11.3 \pm 0.7$  мас% в гуматі і  $11.0 \pm 0.7$  мас% в салицилаті. Результати елементного аналізу підтвердили склад салицилату ( $C_7H_5O_3$ )<sub>2</sub>Fe. Рентгенофазовий аналіз також показав, що отриманий хелат є кислим трисалицилатом заліза.

Мессбауерівська спектроскопія продемонструвала, що салицилат містить дві форми заліза(III) з близькими параметрами ( $\delta=0.48$ ,  $\Delta=1.75$ ,  $\Gamma_{\text{ср}}=0.28$  і  $\delta=0.41$ ,  $\Delta=1.60$ ,  $\Gamma_{\text{ср}}=0.33$  мм/с), які, ймовірно, відповідають самому салицилату заліза і його гідролізованій формі. На спектрі гумата заліза був виявлений один дублет, що відповідає формі заліза Fe(II) ( $\delta=1.12$ ,  $\Delta=2.38$ ,  $\Gamma_{\text{ср}}=0.49$  мм/с), і другою, що відповідає Fe(III) ( $\delta=0.39$ ,  $\Delta=0.64$ ,  $\Gamma_{\text{ср}}=0.51$  мм/с), що, ймовірно, знаходиться в формі FeOОН. По результатам Мессбауерівської спектроскопії можна зробити висновок про те, що хімічне середовище заліза в гуматі і в салицилаті різне. Це означає, що моделювання гумата заліза салицилатом не є правомірним, а координаційна зв'язь метал-ліганд в гуматі здійснюється не через салицилатні, а, ймовірно, через азот- і кислородотримуючі групи. Крім того, в гуматі за рахунок комплексоутворення здійснюється стабілізація двувалентної форми заліза, що робить його перспективним джерелом біологічно доступного заліза.

### Вираження признателності

Робота була виконана при фінансовій підтримці Фонду Содействия Развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, проект «У.М.Н.И.К.-09».

### Література

1. Stevenson F.J.// Geochemistry of Soil Humic Substances. In: Humic substances in soil, sediment and water. Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L., MacCarthy P. (Eds.), N.Y., John Wiley & Sons, 1985, p.13-52
2. Humic acids metallic compound: preparation thereof, composition, preparation containing same and use of said compounds. Патент PCT WO 2005/042551.