МИНИСТЕРСТВО НАУКИ, ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ, ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ И ИННОВАЦИЙ РЕСПУБЛИКИ КЫРГЫЗСКОЙ

УДК: 546.72/.73:544
ББК: 24.12:24.5 (2Р)
Ж-81

На правах рукописи



ЖОРОБЕКОВА МАЙРАМБУ БЕКТЕМИРОВНА

«Процессы образования ацетатных гетероядерных координационных соединений железа(II), железа(III) и марганца(II)»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям:
1.4.2. Неорганическая химия;
1.4.5. Физическая химия

Научные руководители:
доктор химических наук, профессор
Рахимова Мубаширхон;
доктор химических наук, доцент
Маметова Алтынай Сулеймановна

ДУШАНБЕ – 2026
ОШ – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ……..…..	6
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ……..……	18
1.1. Физические, химические свойства и биологическая роль марганца, железа и уксусной кислоты……..……..	18
1.2. Координационные соединения марганца, железа с органическими лигандами (уксусной кислотой)…….…….	20
1.3. Координационные соединения марганца, железа с органическими лигандами (уксусной кислотой)……..…….	27
1.4. Основные положения метода окислительного потенциала…….....	48
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ…….....	52
2.1. Электрохимические датчики, реактивы, рабочие растворы и методика их подготовки…….....	52
2.2. Разработка методики получения экспериментальных зависимостей окислительного потенциала от концентрационных характеристик системы …….……	56
2.3. Зависимость ЭДС системы от pH и определение ядерности комплексов окисленной формы металлов, доминирующих в исследуемых системах ……..……...	58
2.4. Определение ядерности восстановленной формы металла в комплексных соединениях……. ……..……	63
2.5. Определение числа лигандов, входящих в состав координационного соединения…….……...	66
2.6. Правила статистической обработки экспериментальных данных и расчет их достоверности……..	69
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ…….	75
3.1. Экспериментальные кривые зависимости ЭДС системы Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O от pH, температуры и ионной силы раствора ……..……	75
3.2. Экспериментальные зависимости ЭДС системы Fe(II)-Fe(III)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O от концентрационных параметров ($pC_{Fe(III)}$, $pC_{Fe(II)}$, $pC_{Mn(II)}$, pC_{Ac}) …….	82

3.3. Химическая модель системы Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O, расчет констант образования комплексов с использованием окислительной функции (f^0) ……	86
3.4. Влияние ионной силы рабочего раствора на константы устойчивости ацетатных комплексов Fe(III); Fe(II); Mn(II) **…..**	93
ГЛАВА 4. СИНТЕЗ ГЕТЕРОЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА И ВОЗМОЖНОСТЬ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЗЕРНОВОДСТВЕ ……	109
4.1. Синтез и исследование гетероядерного ацетатного комплекса Fe(III); Fe(II) и Mn(II).....	109
4.2. Результаты лабораторных испытаний ацетатного гетероядерного комплекса Fe(III); Fe(II) и Mn(II) как средство для предпосевного замачивания семян пшеницы сорта «ПОЛЕТ»…….	113
Заключение……..…….	118
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ……	123
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ……	126
ПУБЛИКАЦИИ НАУЧНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ ……	143
ПРИЛОЖЕНИЕ…….....	146

Перечень сокращений

ЭДС	Электродвижущая сила
pH	Водородный показатель
pC_0	Показатель концентрациии катионов окисленный формы металла
pC_r	Показатель концентрациии катионов восстоновленый формы металла
$pC_{Mn(II)}$	Показатель концентрациии катионов Mn(II)
$pC_{Ac(L)}$	Показатель концентрациии ионов лиганда
HAc	Уксусная кислота
Ac	Ацетат - ионы
HAsp	Аспаригиновая кислота
HSal	Салициловая кислота
ИК	Инфракрасная спектроскопия
ГВКС	Гетеровалентные комплексные соединения
ГЯКС	Гетероядерные комплексные соединения
МЯКС	Моноядерные координационные соединения
ПЯКС	Полиядерные координационные соединения
Hist	Гистидин
ЭДТА	Этилендиаминтетрауксусная кислота,
РСА	Рентгеноструктурный анализ
ЭСК	Энергетическая северная компания
К	Кельвина (единица температуры)
ДМСО	Диметилсульфоксид
ЭА	Элементный анализ
f_T^0	Теоретическая окислительная функция
$f^0_э$	Экспериментальная окислительная функция
β_{gpdslk}	Общая константа образования комплекса
G_{gpdslk}	Концентрация полиядерных форм комплекса
g	Количество атомов окисленной формы металла во внутренней координационной сфере комплекса
p	Количество атомов восстановленной формы металла во внутренней координационной сфере комплекса
d	Количество атомов гетероатома металла во внутренней координационной сфере комплекса
s	Количество атомов водорода в лиганде

l	Количество молекул лиганда
k	Количество гидроксильных групп во внутренней координационной сфере комплекса
φ	Окислительный потенциал
φ^0	Стандартный окислительный потенциал
$Q_{gxy}^{(q-1/q)}$	Константы образования окисленной формы металла

В В Е Д Е Н И Е

Актуальность темы. Значительный научный интерес представляет изучение координационных соединений переходных металлов, характеризующихся способностью существовать в нескольких степенях окисления. Среди них особое место занимают соединения железа^{II}, железа^{III} и марганца^{II}, которые широко распространены в природных и техногенных системах. Высокая координационная активность данных металлов обусловливает их участие в процессах комплексообразования, катализа и окислительно-восстановительных превращениях. Благодаря этим свойствам они выполняют важные функции в биологических объектах и оказывают существенное влияние на протекание химических процессов в окружающей среде и промышленных технологиях.

Роль существующих координационных соединений очень трудно переоценить, потому, как они используются более чем в 600 направлениях науки, техники. Они являются незаменимыми в фармакологии, медицине, косметологии, ветеринарии и многих областях аграрной промышленности.

Многие комплексы переходных металлов, как железо, медь, кобальт, никель и цинк являются высокоэффективными катализаторами химико-технологических процессов, протекающих при экстремальных условиях, т.е. высоких температуре и давлении. Они, также, служат моделями для исследования конкурентного взаимодействия лигандов во внутренней координационной сфере, специфически влияют на стереохимию структур, их химические, физические и биологические свойства.

В последние годы координационные соединения привлекают всё большее внимание исследователей благодаря широкому спектру их практического применения и уникальным физико-химическим свойствам. Особый интерес к данным соединениям связан с их важной ролью в биологических системах. Многие из них входят в состав ферментативных комплексов, коферментов и витаминов, обеспечивающих протекание жизненно необходимых биохимических процессов в организме.

Значительное место координационные соединения занимают и в современной фармацевтике. На их основе создаются лекарственные средства, используемые для профилактики и лечения различных заболеваний сердечно-сосудистой системы, включая ишемическую болезнь сердца и хроническую сердечную недостаточность, а также патологий сосудов, органов пищеварения, мочевыделительной системы и органов зрения. Особенно перспективными считаются гетероядерные и гетеровалентные комплексы, обладающие комплексным биологическим действием.

Комплексные соединения металлов переменной валентности имеют большое практическое значение в областях био- и химической технологий. Наиболее широко используются комплексы таких металлов, как медь, никель, железо, цинк и кобальт. Они являются катализаторами многих гомо- и гетерогенных систем, а также химических процессов. Обычно их применение существенно помогает повышать скорость процессов, селективность получения целевых конечных продуктов, а также устойчивость систем, которые работают только при высоких давлениях и повышенных температурах. Комплексы d-элементов часто входят в состав сложных биологических систем и биополимеров, выполняют роль доноров микроэлементов и биологически активных компонентов.

Координационные соединения находят широкое применение и в сельском хозяйстве благодаря их способности оказывать положительное влияние на физиологические процессы растений. Использование таких веществ способствует активизации роста и развития сельскохозяйственных культур, повышению их устойчивости к неблагоприятным факторам окружающей среды и увеличению урожайности. В животноводческой отрасли, включая птицеводство, комплексы металлов успешно используются в качестве биологически активных кормовых компонентов, обеспечивающих организм животных необходимыми микроэлементами в легкоусвояемой и экологически чистой форме.

Особое внимание исследователей привлекают гетероядерные и гетеровалентные комплексы марганца с другими переходными металлами. Сочетание в одной координационной системе нескольких металлоцентров позволяет получать соединения с новыми функциональными свойствами и

повышенной биологической активностью. Такие вещества рассматриваются как перспективная основа для разработки современных лекарственных средств, микроудобрений нового поколения, регуляторов роста растений и высокоэффективных кормовых добавок, предназначенных, прежде всего, для молодняка сельскохозяйственных животных и птиц.

В связи с возрастающим практическим значением подобных соединений особую актуальность приобретают исследования закономерностей их образования, устойчивости и свойств в растворах. Значительный научный интерес представляет изучение процессов координации ионов переходных металлов с органическими лигандами, в частности, производными уксусной кислоты.

Получение новых сведений о механизмах комплексообразования в таких системах имеет важное значение для дальнейшего развития координационной, физической, неорганической и бионеорганической химий, а также для расширения возможностей практического применения координационных соединений в различных областях науки и техники.

Несмотря на значительные достижения координационной химии, многие аспекты комплексообразования в многокомпонентных окислительно-восстановительных системах до настоящего времени остаются недостаточно изученными. Особенно ограниченными являются сведения о механизмах формирования и устойчивости гетеровалентных, гетероядерных и полиядерных координационных соединений, которые играют важную роль в функционировании биологических систем.

Исследование закономерностей комплексообразования позволяет глубже понять природу межмолекулярных взаимодействий, определить факторы, влияющие на устойчивость комплексных частиц, а также создать научную основу для их практического использования в различных областях химии, биологии, медицины и материаловедения.

Отсутствие достаточной информации о составе и поведении гетеровалентных и гетероядерных комплексов существенно затрудняет решение ряда важных

теоретических вопросов и ограничивает возможности направленного синтеза новых координационных соединений с заданными свойствами.

Подобные исследования обладают значительной теоретической и практической ценностью. Они способствуют развитию фундаментальных основ химической науки, позволяют выявлять ранее неизвестные физико-химические и биологические свойства координационных систем, а также открывают новые возможности для практического применения результатов научных исследований.

Одной из важнейших задач современной науки является создание лекарственных препаратов, отличающихся высокой биологической активностью, хорошей усвояемостью, низкой токсичностью и минимальным проявлением побочных эффектов. В этом отношении особый интерес представляют гетеровалентные и гетероядерные координационные соединения с органическими лигандами, которые обладают перечисленными свойствами и рассматриваются как перспективные соединения для медицинского применения.

Степень научной разработанности проблемы. Исследования, проведенные Девятовым Ф.В., Алиевым Т.В. и Гусевой Г.Б. [17, 19, 24] по образованию гетероядерных комплексов с органическими лигандами встречаются в литературе часто. Изучено большое количество систем в водных, неводных, водно-органических растворителях с привлечением различных современных физико-химических методов. Процессы гетеровалентного и гетероядерного комплексообразования в окислительно-восстановительных системах металлов различной природы: Fe(II), Fe(III) и Mn(II) в водных растворах уксусной кислоты CH_3COOH не изучены вообще. В настоящей работе используется очень простой, точный, чувствительный и недорогой метод окислительного потенциала, предложенный для исследования процессов комплексообразования видными учеными Кларком и Никольским. Этим методом, к сожалению, пока пользуются только в Таджикском национальном университете и начали работать в Ошском государственном университете.

Связь исследования с программами (проектами) и научными тематиками. Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета Таджикского национального университета по теме: «Синтез и исследование координационных соединений переходных металлов с лигандами органических кислот», номер государственной регистрации TGR 011TG6044 2019-2023 г.г., а также кафедре фармацевтической химии и технологии лекарственных средств медицинского факультета Ошского государственного университета Республики Кыргызстан.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Цель исследования. Изучение процессов формирования гетероядерных координационных соединений в системе железо^{II}-железо^{III}-марганец^{II}-уксусная кислота-вода, определение их химического состава, условий существования, термодинамических характеристик, а также химических и биологических свойств полученных комплексов.

Задачи исследования:

- изучить процессы образования комплексов в системе железо^{II}-железо^{III}-марганец^{II}-уксусная кислота-вода методом окислительного потенциоала Кларка-Никольского при T = 298,2 K в интервале ионной силы 0,1÷1,0 моль/л, создаваемой перхлоратом натрия и хлорной кислотой;
- определить области возникновения, доминирования и устойчивого существования координационных форм в исследуемой системе и установить влияние кислотности среды и ионной силы на их распределение;
- выявить основные закономерности взаимодействия ионов железа различных степеней окисления и марганца(II) с ацетат-ионами, установить состав образующихся комплексных частиц и определить их структурно-модельные характеристики;
- разработать математическое описание и химические модели реакций комплексообразования с участием Fe(III), Fe(II) и Mn(II), протекающих в ацетатных растворах;
- выполнить расчёт термодинамических параметров и констант образования

координационных соединений с использованием метода последовательных приближений и сопоставления экспериментальных и теоретических окислительных функций;

- установить зависимость устойчивости образующихся комплексов от условий среды и определить параметры, влияющие на их образование и накопление в растворе;
- осуществить синтез наиболее устойчивых гетероядерных координационных соединений, выделить их в индивидуальном состоянии и исследовать их химический состав и свойства;
- провести лабораторные испытания гетероядерного комплекса $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$, на пшенице сорта «ПОЛЕТ» с целью выявления его физиологического воздействия и последействия на рост и развитие растений.

Объектами исследования являются системы**:** Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-HAc-H_2O в интервале ионной силы растворов 0,1÷1,0 моль/л и температуре 298,2 К; все комплексы, которые образуются в указанной системе, гетероядерный комплекс состава $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$, а также гетероядерный комплекс - семена пшеницы сорта «ПОЛЕТ».

Предметом исследования является изучение процессов образования комплексов в указанной выше системе, определение их областей доминирования и существования по шкале pH, состава, базисных и модельных параметров, констант образования, химических моделей, материального баланса реакций образования, диаграмм распределения, биологических свойств комплексов, их возможные области применения.

Научная новизна исследования:

- впервые выполнено исследование процессов образования комплексов в системе Fe(II)-Fe(III)-Mn(II)-HAc-H_2O методом окислительного потенциала Кларка-Никольского в интервале ионной силы 0,1÷1,0 М и Т = 298,2 К, найдены области начала формирования, существования и доминирования комплексных частиц;
- определены впервые особенности получения гетероядерных комплексных

частиц марганца и железа в водных растворах уксусной кислоты, найдены их составы, структурные характеристики и основные модельные параметры;

- разработаны математические зависимости и химические схемы реакций комплексообразования с участием катионов марганца^{II}, железа^{II} и железа^{III} последовательно приближая величины теоретических и экспериментальных окислительных функций (методом итерации) найдены константы образования комплексных частиц;
- выявлена зависимость реакций формирования моноядерных и гетероядерных комплексных частиц и их устойчивости от ионной силы рабочего раствора, рассчитаны количественные характеристики, свидетельствующие об их появлении в системе;
- найдены достоверные данные по влиянию pH раствора на мольную долю (распределение) комплексных частиц, по которым можно выбрать оптимальные условия получения гетероядерного комплекса марганца и железа. Определены нужные условия их формирования и получения из раствора в твердом виде;
- впервые предложены расчеты термодинамических констант и полной статистической обработки результатов эксперимента методом оксредметрии Кларка-Никольского;
- впервые проведены лабораторные испытания гетероядерного комплекса состава $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ на семенах пшеницы сорта «Полёт». Установлено, что данный комплекс оказывает положительное влияние на прорастание семян при их предпосевном увлажнении и может рассматриваться как эффективный стимулятор роста. В результате обработки длина проростков увеличилась на 77,8 %, а их масса – на 52,3 %.

Теоретическая и научно - практическая исследование. Исследованные области образования, доминирования и существования комплексов в изученной системе: Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-HAc-H_2O, установленные закономерности формирования гетероядерных комплексов, найденные их составы, базисные и модельные параметры, составленные математические и химические модели

реакций образования комплексов Mn(II), Fe(III), Fe(II), их устойчивость, определенная методом итерации, уравнения реакций образования смешаннолигандных, гетероядерных комплексных соединений на основе материального баланса, степени накопления комплексных соединений, диаграммы их распределения по шкале pH, оптимальные условия формирования гетероядерных комплексов, принципы моделирования процессов образования комплексов, предложенные алгоритмы расчетов термодинамических констант и полной статистической обработки результатов экспериментов дополняют теоретические основы гетероядерных комплексов указанных выше металлов с уксусной кислотой в соответствующих разделах координационной химии, а также составит новые справочные данные по термодинамическим, физико-химическим и биологическим свойствам комплексов железа и марганца. Микроэлементы Mn(II), Fe(III), Fe(II), а также уксусная кислота являются важными биологически активными компонентами. Известно, что полученные на их основе комплексы по аддитивной схеме могут проявлять ещё более активные лечебные и физиологические свойства. Поэтому, указанные выше комплексы могут быть основой лекарственных препаратов, и применены в фармакологии, медицине, косметологии для омолаживания кожи. Кроме того, они широко могут быть использованы в аграрной промышленности как микроудобрения, в ветеринарии и птицеводстве как микробиодобавки к кормам животных и птиц. Целевой адресной доставке лекарств могут способствовать более устойчивые комплексы железа, марганца. В работе использовано моделирование реакций образования комплексов, что совместно с современными компьютерными программами позволяет достоверно, быстро определить состав и модельные параметры комплексов. Такой принцип моделирования довольно просто можно применять в других окислительно-восстановительных системах с органическими лигандами. Найденные модельные параметры комплексов можно использовать для определения оптимальных условий их выделения из раствора, т.е. осуществления направленного их синтеза. Все рассчитанные константы могут быть использованы как готовые справочные данные специалистами химиками различного профиля. Кроме того, результаты, полученные

в данной диссертационной работе, могут быть использованы при чтении курса «Координационная химия», специальных курсов этого направления, а также при выполнении соискательских и выпускных работ, диссертаций.

Основные положения, выносимые на защиту:

- все данные по изучению реакций образования комплексов в системе железо^{II}-железо^{III}-марганец^{II}–уксусная кислота-вода, которые охватывают нахождение областей формирования, доминирования и устойчивого существования координационных форм, показанные методом окислительного потенциала Кларка–Никольского (T = 298,2 K; I рабочих растворов 0,1÷1,0 M), выявленное взаимовлияние катионов Mn(II), Fe(II) и Fe(III) с основным лигандом (Ac-ионом), особенности обнаруженных закономерностей, найденные составы формированных комплексов (ацетатных, гидроксоацетатных, а также гетероядерных), их главные модельные и структурные характеристики;
- впервые предложенные механизмы формирования смешаннолигандных и гетероядерных комплексов в исследуемой системе, основанные на анализе экспериментальных данных и термодинамических расчётах, а также разработанные материальные балансы соответствующих реакций комплексообразования, результаты количественной оценки распределения координационных форм в растворе, включая расчёт их мольных долей и степеней накопления в зависимости от кислотности среды; построенные диаграммы распределения позволили определить диапазоны pH, наиболее благоприятные для направленного синтеза целевых соединений с высоким выходом продукта и рациональным расходом реагентов;
- установленные условия, обеспечивающие преимущественное образование наиболее устойчивых гетероядерных комплексов железа и марганца, а также научно обоснованные подходы к их получению и выделению в индивидуальном состоянии, впервые проведены лабораторные испытания гетероядерного комплекса состава $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ с использованием его для предпосевного увлажнения семян пшеницы. Для опытов была применена

пшеница сорта «Полет». Выявлено, что соединение дает по сравнению с контролем 22,44 % прироста всхожести семян, как перспективный стимулятор роста увеличивает длину проростков на 77,8 %, повышает их зелёную массу на 52,3 %.

Степень достоверности результатов:

- критическом анализе полученных экспериментальных результатов, которые являются воспроизводимыми, точными, обработанными на основе современной математической статистики, компьютерных программ, а также соответствуют литературным источникам, наиболее надежным из известных;
- выводы работы хорошо согласуются с выявленными экспериментальными и теоретическими данными, закономерностями, полученными в рамках других подходов и основ неорганической и физической химий.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Область исследований соответствует паспортам научных специальностей неорганической химии и физической химии согласно следующим параграфам.

1.4.2. Неорганическая химия. Пункт 1. Определение характера взаимосвязи между составом, структурой и свойствами неорганических соединений (глава II). Пункт 2. Разработка методов изучения неорганических соединений (глава III). Пункт 3. Методы получения и изучения структуры и свойств материалов на основе неорганических соединений (глава IV). Пункт 4. Изучение химико-структурно-пространственных превращений неорганических соединений под различными воздействиями (глава IV). Химический состав и структура неорганических соединений (структура координационных соединений различных металлов), процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, моделирование процессов, происходящих в окружающей среде, в растениях и живых организмах с участием объектов исследований в области неорганической химии.

1.4.5. Физическая химия. Пункт 3. Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия (главы II-V). Пункт 5. Изучение законов процессов изменения структуры и состава химических систем в условиях внешнего поля, температуры и давления, комбинированных физико-химических воздействий (глава III). Пункт 6. Физико-химические основы процессов химической технологии (глава IV).

Личный вклад соискателя. Автором диссертационной работы сформулированы цель и задачи исследования, за последние 50 лет проведен по теме полный анализ данных. Ею лично проведены экспериментальные работы, обработка и интерпретация результатов. Кроме того, сформулированы общие выводы, экспериментальные данные, полученные в работе, оформлены в виде статей, материалов конференций различного уровня, патента.

Апробация и реализация результатов диссертации. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на: Республиканской научно-практической конференции (с международным участием) на тему: «Применение инновационных технологий в преподавании естественных дисциплин среднеобразовательных школах и высших учебных заведениях», посвященной 150-летию Периодической таблицы химических элементов Д.И. Менделеева (Душанбе, 2019); Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и ТНУ (Душанбе, 2020); Республиканской научно-теоретической конференции «Современное состояние и перспективы физико-химических анализов», «20-летие изучения и развития естественных, точных, математических наук (Душанбе, 2021); Республиканской научно-практической конференции с международным участием ученых на тему: «Актуальные проблемы химической технологии (Ташкент, 2021); Республиканская научно-практическая конференция профессорско-преподавательского состава «Неделя науки» (Душанбе, 2021); I-st International Scientific Conference «Modern Materials Science: Topical Issues, Achievemts and Innovations», (ISCMMSTIAI-2022) (Tashkent, 2022), Международной научно-практической конференции на тему: «Интеграция

теории, образования и науки с прикладной медициной» (Ош, 2023); VI Международной научной конференции: «Вопросы физической и координационной химии» (Душанбе, 2024); VII Международной научно-практический конференции на тему: «Вопросы физической и координационной химий», посвященной «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования» (Душанбе, 2026).

Научные публикации по теме диссертации. По материалам диссертационной работы опубликовано **14** работ, в том числе **6** научных статей (три из них Scopus) в ведущих рецензируемых изданиях, определенных Высшей аттестационной комиссией при Президенте Республики Таджикистан, одно методическое пособие (70 стр. или **4,35** п.л.) **4** материала докладов на конференциях различного уровня, имеется **1** малый патент РТ.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, выводов, списка литературы из 130 наименования, изложенных на 149 страницах компьютерного набора, включает 32 рисунок, 31 таблиц и приложение (4 стр.).

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Физические, химические свойства и биологическая роль марганца, железа и уксусной кислоты

Марганец (Mn) является элементом VII группы, 3 периода и 3 ряда периодической системе элементов Д.И. Менделеева. Его порядковый номер 25, атомная масса равна 54, 94. «Марганцевые руды людям были известны с древнейших времен. Открытие марганца связывают с именами известных ученых К. Шееле, а также И. Гана (1774 г)» [1, 2].

«При образовании химических связей марганца с другими элементами могут участвовать 2 электрона, находящиеся на его 4s-уровне, +5 электронов 3d-подуровня» [1, 2, 3].

«Марганец серебристо-белый, твердый, хрупкий металл. Известны его 4 модификации: α-; β-; γ- и δ-формы. Он легко реагирует с кислородом, образуя оксиды, состав которых зависит от температуры среды. Размельченный Mn при нагревании взаимодействует с водой, выделяется водород» [1, 2, 5, 6].

$$Mn + 2H_2O = Mn(OH)_2 + H_2 \uparrow$$

Марганец относится к химически активным металлам и способен вступать во взаимодействие со многими неметаллами:

$$Mn + S = MnS$$

Металл активно растворяется в разбавленных минеральных кислотах, таких как соляная и серная кислоты. В ходе реакции марганец переходит в раствор в виде ионов Mn^{2+}, а выделяющийся водород удаляется из реакционной среды:

$$Mn + 2HCl = MnCl_2 + H_2 \uparrow$$

«Характер взаимодействия марганца с азотной кислотой отличается вследствие её выраженных окислительных свойств. В разбавленных растворах HNO_3 металл окисляется с образованием нитрата марганца(II), а одним из продуктов восстановления азотной кислоты является оксид азота(II)» [1, 6].

$$3Mn + 8HNO_3 = 3Mn(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$ [1, 6].

«Таким образом, химические свойства марганца определяются его высокой восстановительной способностью и склонностью к образованию разнообразных неорганических соединений, что обусловливает широкое применение данного элемента в металлургии, химической промышленности и координационной химии» [2, 5, 6]

«Марганец является очень важным микроэлементом, он регулирует активность ферментов, влияет на кроветворение, минеральный обмен, рост клеток, размножение (процессы репродукции), стабилизирует структуру нуклеиновых кислот» [3]. Этот микроэлемент активирует такие ферменты, как: дипептидаза, аргиназа, карбоксилаза, каталаза, оксидаза, фосфатаза, связывает токсичный аммиак и витамин B_1.

«В координационной химии соединений марганца, который по классификации Уильямса относится к числу «металлов жизни», одним из важнейших направлений исследований является изучение взаимодействия ионов марганца с биологически активными лигандами. Особое внимание уделяется выяснению природы химической связи в биокомплексах, определению их строения, устойчивости и функций, выполняемых в живых организмах» [27, 28, 29].

Наиболее устойчивыми в обычных условиях являются соединения марганца(II). В водных растворах устойчивым катионом марганца выступает аквакомплекс $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, имеющий электронную конфигурацию d^5 и октаэдрическое строение без искажений. Данный комплекс входит в состав многих кристаллогидратов [27, 28, 29], образующихся при кристаллизации хорошо растворимых солей марганца, например:
$[Mn(H_2O)_6]^{2+}Cl_2$; $[Mn(H_2O)_6]^{2+}(NO_3)_2$ и $[Mn(H_2O)_6]^{2+}SO_4 \cdot H_2O$

При воздействии гидроксида аммония или щелочей на растворы солей марганца(II) образуется студенистый белый осадок гидроксида марганца:

$$[Mn(H_2O)_6]^{2+} + 2OH^- \leftrightarrow Mn(OH)_2\downarrow + 6H_2O$$

Таблица 1.1. - Устойчивость координационных соединений Mn(II) и Mn(IV)

Характеристика	Mn(II)	Mn(IV)
Электронная конфигурация	d^5	d^7
Ионный радиус, пм	83,00	72,00
lg $K_{[M(OH)]+}$ и lg $K_{[M(OH)]3+}$	3,30	11,22
lg $K_{[M(NH3)]2+}$ и lg $K_{[M(NH3)]4+}$	0,80	6,24
lg $K_{[M(C2O4)]0}$ (1 хелат. цикл)	3,82	9,40
lg $K_{[M(ЭДТА)]2-}$ (5 хелат. циклов)	13,50	23,23
lg $K_{[M-глицин]}$ (1 хелат. цикл)	3,44	17,52
lg $K_{[M-гисцидин]}$ (2 хелат. цикла)	3,20	-
lg $K_{[M-цистеин]}$ (1 хелат. цикл)	5,80	17,00
Среднее время жизни координированных молекул воды в аквакомплексах марганца $8{,}7\cdot10^{-8}$ секунд		

«Mn входит в состав многих металлоферментов животных и растений. Например, дегидрогеназы яблочной, лимонной и декарбоксилаза пирови ноградной кислот есть ферменты, без которых не может работать цикл Крепса – выработка энергии и хранение её в аденозинтрифосффате (АТФ)» [3, 45].

Таблица 1.2. - Марганец: строение, свойства и реакционная способность

Свойства	Mn
Потенциал ионизации, I_i, кДж/моль	716
Электроотрицательность	1,5
Радиус металла, пм	137
Ионный радиус катиона, M^{2+}, пм	83,0
Ионный радиус катиона, M^{3+}, пм	64,5
E^0 полуреакции $M^{2+} + 2e^- \rightarrow M$, В	1,17
E^0 полуреакции $M^{3+} + 3e^- \rightarrow M$, В	-

1.2. Физико-химические свойства и биологическая роль железа

«Железо является одним из наиболее распространённых и химически активных металлов. По содержанию в земной коре оно занимает одно из ведущих мест среди металлических элементов и уступает только алюминию.

В свободном состоянии железо представляет собой серебристо-белый металл, обладающий высокой ковкостью, пластичностью, а также хорошей тепло- и электропроводностью» [45, 53].

К важнейшим физическим свойствам железа относятся его высокие температуры плавления и кипения. Температура плавления железа составляет около 1539 ^{0}C, а температура кипения — приблизительно 2860 ^{0}C.

Наиболее распространёнными степенями окисления железа являются +2 и +3. Для железа характерны обратимые окислительно-восстановительные превращения:

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$$

Данный процесс играет важную роль в химических и биохимических реакциях, поскольку ионы железа способны легко переходить из восстановленной формы Fe^{2+} в окисленную форму Fe^{3+} и обратно в зависимости от условий среды и значения окислительно-восстановительного потенциала.

«Таким образом, железо является одним из важнейших биогенных элементов, обеспечивающих нормальное протекание процессов дыхания, кроветворения, энергетического обмена и синтеза биологически активных веществ. Его участие в составе ферментов, белков и координационных соединений определяет исключительное значение данного микроэлемента для всех живых организмов» [45, 50, 53].

«Железо – серебристо-белый, мягкий и ковкий металл, обладающий четырьмя аллотропными модификациями: α-, β-, γ- и δ-формами. Для α-модификации железа характерны ферромагнитные свойства, обусловленные особенностями её электронной структуры» [4-6].

«α; β и δ-формы железа имеют объемно-центрированные и кубические решетки, формы немного различаются между собой межатомными расстояниями. При высоких температурах, напрмер 769 ^{o}C, α-форма переходит в β и домены разрушаются, магнитные свойства пропадают» [4-6].

γ –форма железа имеет гренецентрированную решетку, но все 4 формы имеют огромную роль при получении чугунов и сталей.



В аквакомплексе $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ атом железа находится в степени окисления +2 и имеет электронную конфигурацию d^6. Данный комплекс относится к высокоспиновым октаэдрическим комплексам, поскольку молекулы воды являются лигандами слабого поля. В результате электроны на d-орбиталях распределяются с максимальным числом неспаренных электронов, вследствие чего комплекс проявляет парамагнитные свойства.

«Этот же комплекс входит в состав многих кристаллогидратов: $[Fe(H_2O)_6]^{2+}(NO_3)_2$; $[Fe(H_2O)_6]^{2+}Cl_2$; $[Fe(H_2O)_6]^{2+}Br_2$; $[Fe(H_2O)_6]^{2+}(ClO_4)_2$. Катион Fe^{2+} устойчив в водных растворах, он образует комплексы с моно-, би и полидентатными лигандами (табл. 1.3.)» [4].

Таблица 1.3. - Устойчивость комплексов Fe(II), Fe(III)

Характеристика	Fe(II)	Fe(III)
Электронная конфигурация	d^6	d^5
Ионный радиус, пм	78,00	64,50
lg $K_{[M(OH)]+}$	3,90	11,87
lg $K_{[M(NH3)]2+}$	1,40	5,64
lg $K_{[M(C2O4)]0}$ (1 хелат. цикл)	3,05	9,40
lg $K_{[M(ЭДТА)]2-}$ (5 хелат. циклов)	14,40	24,23
lg $K_{[M-глицин]}$ (1 хелат. цикл)	4,30	-
lg $K_{[M-гисцидин]}$ (2 хелат. цикла)	9,46	22,24
lg $K_{[M-цистеин]}$ (1 хелат. цикл)	7,70	18,00
Среднее время жизни координированных молекул воды в аквакомплексах железа $2,5 \cdot 10^{-7}$ секунд		

В таблицах 1.3. и 1.4. приведены некоторые характеристики свойств железа и марганца. Следует также отметить среднее время жизни координированных молекул воды в аквакомплексах железа и марганца, которые равны, соответственно $2{,}5\cdot10^{-7}$ и $8{,}7\cdot10^{-8}$ секундам.

Замещение молекул воды аквакомплекса на другие лиганды обычно увеличивает окислительно-восстановительную устойчивость катиона железа

Таблица 1.4. - Характеристики свойств железа в воде

Свойства	Fe
Потенциал ионизации, I_i, кДж/моль	759
Электроотрицательность	1,8
Радиус металла, пм	124
Ионный радиус катиона, Fe^{2+}, пм	78,0
Ионный радиус катиона, Fe^{3+}, пм	64, 5
E^0 полуреакции: $Fe^{2+} + 2\ e^- \rightarrow$ M, В	-0,44
E^0 полуреакции: $Fe^{3+} + 3\ e^- \rightarrow$ M, В	-0,037

Комплексный ион $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ является устойчивой гидратированной формой двухвалентного железа в растворе и характеризуется восстановительной активностью. Как для Fe^{2+}, так и для Fe^{3+} типично образование октаэдрических координационных структур с координационным числом шесть (табл. 1.5.).

Таблица 1.5. - Железосодержащие окислительно-восстановительные пары и их стандартный потенциал

Показатели	Системы		
Окислительно-восстановительная пара	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$/ $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	$[Fe(CN)_6]^{3-/}$ $[Fe(CN)_6]^{4-}$	$[Fe(ЭДТА)]^{-}$/ $[Fe(ЭДТА)]^{2-}$
Стандартный потенциал, E^0, В	+0,771	+0,364	-0,121

Комплексные соединения железа отличаются разнообразной окраской – от ярко-оранжевой у $K_3[Fe(CN)_6]$ до тёмно-красной у $K_3[Fe(NCS)_6]$.

Катион $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ легко гидролизуется, поэтому для его предотвращения водные растворы подкисляют. Амфотерный гидроксид $Fe(OH)_3$ имеет переменное количество воды ($Fe_2O_3 \cdot n\ H_2O$) представляет собой полимер. В нем октаэдрические координационные центры трехвалентного железа соединены OH^- или O^- мостиками. Если нагревать $Fe(OH)_3$ он обезвоживается с образованием красно-коричневого оксида Fe_2O_3, который при нагревании до 1400 ^0C превращается в самый термодинамически устойчивый оксид Fe_3O_4:

$$3\ Fe_2O_3 \rightarrow 2\ Fe_3O_4 + ½\ O_2$$

«Железо важнейший элемент любых биообъектов. Он сосдержится в ферментах, катализирующих все окисдиетльно-восстановительные процессы, комплексных соединениях, которые переносят электроны. Главный фермент, благодаря которому азотфиксирующие органы связывают молекулярный азот состоит из атомов железа и молибдена координируются с атомом серы (рис. 1.1.)» [45, 50].

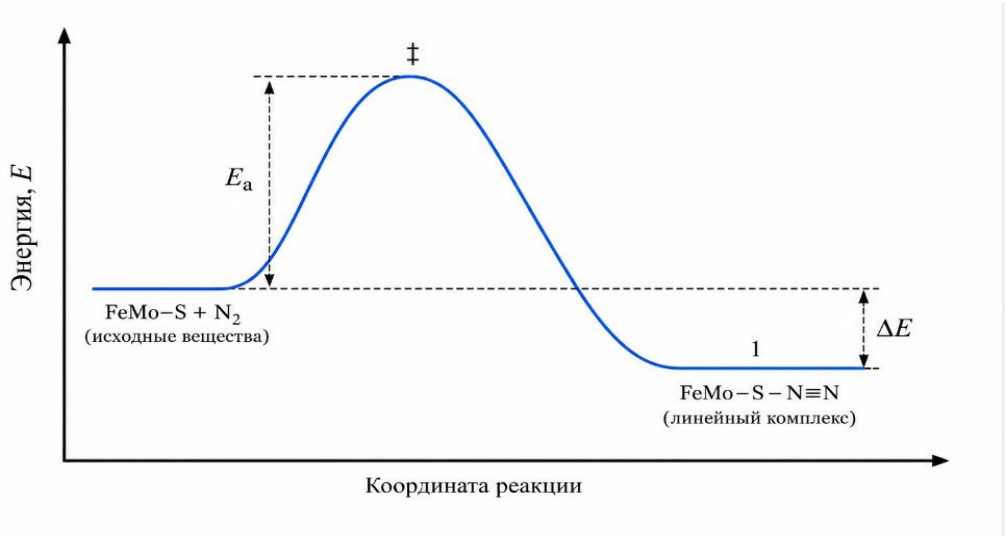


Рисунок 1.1. - Схема фиксации азотата. 1 - образование линейного комплекса

Fe-N=N; (между азотами ещё один штрих); 2- образование двухъядерного комплекса Mo-N= NH-Fe; 3-разрыв связи N=N и образование аммиака.

«Роль железа огромна и в процессах дыхания растений и фотосинтеза. В белках хлоропластов (ферродоксинах) содержатся кубические кластеры

Fe_4S_4. Железо служит электрическим мостом, по нему электрон переходит от хлорофилла, возбужденного светом к окислителям, так как Fe^{2+} легко переходит в Fe^{3+}. В белках (цитохромах) железо переносит электрон от окисляемых органических веществ к кислороду. Эти ферменты необходимы для синтеза АТФ (аденозонтрифосфата) и содержат гем. Железо в порфириновом кольце гема легко переходит из состояния Fe^{2+} в Fe^{3+} и обратно, так происходит перенос электрона. Гемоглобин служит для переноса молекулярного кислорода» [45, 50, 53].

Уксусная кислота (CH_3COOH). «Уксусная кислота (CH_3COOH) относится к числу слабых предельных одноосновных карбоновых кислот и является одним из важнейших органических соединений как в химической промышленности, так и в биологических системах. Благодаря своим физико-химическим свойствам она широко используется в органическом синтезе, медицине, пищевой промышленности и биохимии. В нормальных условиях уксусная кислота представляет собой бесцветную жидкость с характерным резким запахом и кислым вкусом» [7, 8].

«В промышленности уксусную кислоту получают различными способами, среди которых наибольшее значение имеют карбонилирование метанола, окисление ацетальдегида и каталитические процессы взаимодействия углеродсодержащих соединений. Современные методы синтеза позволяют получать высокочистую уксусную кислоту, используемую для производства пластмасс, красителей, лекарственных препаратов, растворителей и других органических веществ» [7, 8, 10].

«Широкое применение уксусная кислота получила и в медицине. Благодаря своим антисептическим и дезинфицирующим свойствам она используется для подавления жизнедеятельности различных микроорганизмов. Установлено, что растворы уксусной кислоты способны подавлять развитие некоторых штаммов бактерий, включая микобактерии туберкулёза» [9, 10].

«Наиболее важное свойство этой кислоты – способность к диссоциации. Она хорошо проводит электрический ток. Имеет высокую температуру кипения (118 ^{0}C). Это объясняется особенностями структуры её молекулы, которая может в растворе находится в виде димеров. При -18 ^{0}C превращается в кристаллы. Основными химическими свойствами уксусной кислоты является её способность 1) диссоциировать в воде с образованием катиона водорода и ацетат ионов, проводить при этом электрический ток» [7, 8].

$$CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+,$$

2) взаимодействие с металлами; 3) взаимодействие с гидроксидами металлов; 4) взаимодействие с солями слабых кислот.

«Побочным продуктом молочнокислого брожения могут быть ацетаты. При брожении, который вызывается бифидобактериями, из глюкозы образуются лактат и ацетат» [7, 10].

$$2\ C_6H_{12}O_6 = 3\ CH_3COOH + 2\ CH_3CHOHCOOH$$

Области применения уксусной кислоты. «С самых древних времен известно использование «свинцового сахара» - $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$. Это соединение называют ядовитым уксуснокислым свинцом, его используют при производстве свинцовых белил. «Свинцовый уксус» или «свинцовая примочка» - это основной уксуснокислый свинец $Pb(OH)_2 \cdot Pb(CH_3\ COO)$, раньше широко применялся в медицине. Другая основная уксуснокислая медь («ярь-медянка»), применяется как зелёная краска. «Парижская зелень» или уксуснокислая медь с мышьяковистокислой медью - $Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2$, является инсектицидом» [9, 10].

1.3. Координационные соединения марганца, железа с органическими лигандами (уксусной кислотой)

«Анализ научной литературы за последние 45 лет показывает, что исследования процессов гетероядерного комплексообразования железа в различных степенях окисления с ионами Mn(II), выполненные методом окислительного потенциала, практически отсутствуют. В доступных литературных источниках не обнаружено работ, посвящённых применению

метода оксредметрии Кларка–Никольского для изучения процессов гетеровалентного, гетероядерного и полиядерного комплексообразования» [11-15].

«Следует отметить, что отдельные исследования в данной области проводились сотрудниками ТНУ, занимающимися изучением процессов комплексообразования переходных металлов с органическими лигандами методом окислительного потенциала» [11–15].

«Ранее методом ядерной магнитной релаксации было исследовано комплексообразование марганца(II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОЭДФ, H_4L). Для комплексов Mn(II) дана оценка гидратного состояния первой координационной сферы, что позволило уточнить особенности строения и взаимодействия комплексных частиц в растворе» [16, 17, 63].

«Кроме того, были изучены системы Mn(II) – солевые композиции аминометилированного каликс [4] резорцина (АМК), обладающие различной степенью липофильности. Полученные результаты показали, что природа органического лиганда и его пространственное строение существенно влияют на процессы комплексообразования, устойчивость образующихся соединений и их физико-химические свойства» [16, 17, 63].

«Несмотря на наличие отдельных исследований по комплексам марганца(II) и переходных металлов с органическими лигандами, вопросы образования гетеровалентных и гетероядерных комплексов Fe(III)–Fe(II)–Mn(II) остаются недостаточно изученными. Особенно мало сведений имеется о механизмах их формирования, областях существования, составе, устойчивости и распределении комплексных форм в растворах различной кислотности и ионной силы» [12, 14, 15].

Изучение закономерностей образования координационных соединений в системе Fe(III)–Fe(II)–Mn(II)–CH_3COOH–H_2O с использованием метода окислительного потенциала Кларка–Никольского представляет существенный интерес для современной координационной химии.

Динатриевая соль оксиэтилидендифосфоновой (этидроновой) кислоты

получила широкое применение в медицине в качестве средства, регулирующего метаболизм костной и хрящевой тканей.

Установлено, что в растворе системы Mn(II)–ОЭДФ при эквимолярном соотношении компонентов образуются комплексные соединения, сопровождающиеся вытеснением двух молекул воды из первой координационной сферы иона марганца. Формирующийся комплекс содержит одну молекулу лиганда и преимущественно образуется в кислой среде. Лиганд координируется с центральным ионом марганца бидентатным способом, образуя достаточно устойчивую комплексную структуру.

«Результаты математического моделирования подтвердили предложенное строение комплекса и позволили определить его устойчивость. Установлено, что значение константы устойчивости комплекса составляет: lgβ=3.85. Показано, что в водном растворе при значениях pH до 5 существует преимущественно моноядерный электронейтральный комплекс состава MH_2L. При этом марганец(II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой не образует анионных комплексных соединений» [16].

«Кроме того, методом pH-метрии с использованием математического моделирования была исследована система марганец(II)–гадолиний(III)–1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота (HEDP, H_4L) [17]». Проведённые исследования позволили установить особенности комплексообразования в многокомпонентных системах, определить области существования различных комплексных форм и оценить влияние кислотности среды на устойчивость координационных соединений.

Ионы марганца(II) находят широкое применение в медицинской и ветеринарной практике в качестве контрастирующих агентов. Благодаря сходству некоторых физиологических свойств с ионами кальция, катионы Mn^{2+} способны проникать в клетки через кальциевые каналы мембран. Это свойство позволяет использовать соединения марганца для визуализации биологических процессов и оценки функционального состояния тканей. В частности, Mn^{2+} применяется в методах функционального картирования

головного мозга, обеспечивая получение дополнительной информации о нейронной активности и состоянии нервной системы.

В исследуемой системе установлено образование ряда гетероядерных координационных соединений, включающих одновременно ионы гадолиния и марганца. Среди них выявлены комплексы составов $GdMnH_6L_3^-$, $GdMnL_2^{3-}$ и $GdMnH_2L_2^-$. Показано, что увеличение концентрации лиганда способствует формированию большего числа комплексных частиц различного состава.

При недостатке лиганда преимущественно накапливаются соединения $Gd_2Mn_2H_2L_2^{4+}$ и $GdMnL^+$. Кроме того, в данных условиях образуется малорастворимый калийсодержащий комплекс $K_3Gd_2L_2(OH)$, содержание которого не превышает 10–11 % от общего количества координационных форм.

Наряду с этим в растворе присутствует незначительная доля моноядерного бислигандного комплекса $GdH_4L_2^-$. В щелочной среде при избытке лиганда отмечается образование гомоядерного комплекса марганца состава MnL_2^{6-}. Анализ распределения частиц показал, что в системе Mn^{2+}–HEDP существует одиннадцать различных комплексных форм, три из которых относятся к биядерным. Для системы Gd^{3+}– HEDP выявлено шестнадцать координационных соединений, включая три биядерные структуры.

«Сравнение устойчивости образующихся соединений свидетельствует о том, что комплексы гадолиния(III) характеризуются более высокой прочностью по сравнению с комплексами марганца(II). При совместном присутствии обоих металлов в сильно кислой среде преимущественно формируются гетероядерные координационные частицы. По мере увеличения значения pH происходит последовательное отщепление протонов и образование новых смешаннометаллических комплексов с молярными соотношениями Gd : Mn : HEDP, равными 1 : 1 : 1, 1 : 1 : 2 и 1 : 1 : 3. Среди гомоядерных соединений обнаружен только один комплекс марганца, тогда

как для гадолиния идентифицировано четыре устойчивые координационные формы» [17].

Комплексы железа с лигандами органической природы. В последние годы координационные соединения железа с органическими лигандами вызывают значительный интерес исследователей. «Координационные соединения железа широко используются в различных областях науки и техники. Они находят практическое применение в медицинской практике, аналитических методах исследования, каталитических процессах, создании новых функциональных материалов, сельскохозяйственном производстве и биотехнологических разработках» [47, 48, 50].

Значительный научный интерес представляют комплексы железа, образованные с органическими лигандами, содержащими атомы азота и кислорода. Такие соединения характеризуются высокой термодинамической устойчивостью, способны участвовать в реакциях переноса электронов и играют важную роль в различных окислительно-восстановительных процессах. «Среди многочисленных классов органических лигандов особое место занимают производные пиразолона, способные эффективно координироваться с ионами железа» [58].

«Результаты многочисленных исследований показали, что взаимодействие ионов железа(III) с производными пиразолона приводит к образованию координационных соединений различного состава и пространственного строения. Установлено, что химическая природа и строение органического лиганда оказывают определяющее влияние на прочность и устойчивость образующихся комплексов» [58].

Устойчивость комплексных соединений характеризуется константой устойчивости:

$$\beta = [ML\text{n}]/[\text{M}][\text{L}]^{\text{n}}, \qquad (1)$$

где: M - центральный ион металла; L_n - лиганд; MLn - образующийся комплекс.

Увеличение значения константы устойчивости указывает на более прочное связывание лиганда с центральным атомом железа. «Установлено, что комплексы Fe(III) с пирамидоном обладают большей устойчивостью по сравнению с аналогичными соединениями антипирина» [58].

Впервые было показано, что антипиринаты железа(III) в кислой среде подвергаются окислительно-восстановительному распаду. Это свидетельствует о высокой чувствительности координационных соединений железа к кислотности среды и изменению окислительно-восстановительного потенциала.

Большой интерес представляют также процессы окисления комплексов железа(II) в присутствии кислорода воздуха. «В органических растворителях исследованы закономерности окисления диметилпиразолатного комплекса железа(II) под действием молекулярного кислорода. Показано, что протекание окислительного процесса сопровождается образованием координационного соединения состава $[Fe(Hdmpz)_3Cl]Cl$, содержащего ион железа в более высокой степени окисления» [54].

Важное значение железосодержащие комплексы имеют при изучении механизмов функционирования биологических систем. «Они широко используются в качестве модельных соединений для имитации строения и свойств активных центров железосодержащих ферментов» [47, 50].

Существенную роль комплексы железа играют и в прикладных направлениях химии. Их используют в аналитических методах для обнаружения и количественного определения различных веществ.

«Следовательно, изучение координационных соединений железа с органическими лигандами является актуальной научной задачей. Исследование особенностей их строения, термодинамической устойчивости, химической реакционной способности и биологического действия способствует дальнейшему развитию координационной химии и открывает новые возможности практического использования соединений железа в

медицине, материаловедении, биотехнологии и других областях современной науки» [47, 48].

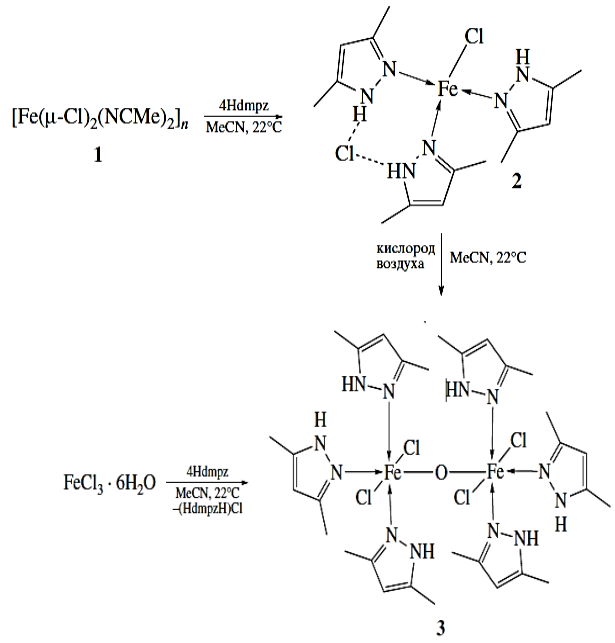


Рисунок 1.2. - Структура комплекса железа с азотсодержащими органическими лигандами

Полученные координационные соединения были охарактеризованы с использованием комплекса современных инструментальных методов исследования, среди которых основное место занимали рентгеноструктурный анализ и инфракрасная спектроскопия.

«Особое внимание было уделено изучению координационных соединений железа(III), содержащих дибутил- и диизобутилдитиокарбаматные лиганды общей формулы $[Fe(S_2CNR_2)_3]$, где R= C_4H_9 и изо- C_4H_9. Исследования проводились в растворах соляной кислоты концентрацией 2 моль/л в присутствии тетрахлораурат-ионов $[AuCl_4]^-$» [56, 57].

«В ходе экспериментов установлено, что взаимодействие комплексов железа(III) с ионами золота(III) сопровождается процессом хемосорбции и приводит к формированию смешаннометаллических соединений, содержащих одновременно атомы железа и золота» [57]. В результате были

выделены координационные соединения ионного строения следующего состава:

$([Au\{S_2CN(C_4H_9)_2\}_2][FeCl_4])_n$ и $([Au\{S_2CN(\text{изо-}C_4H_9)_2\}_2][FeCl_4])_n$

«Структурные характеристики синтезированных веществ были детально изучены методом рентгеноструктурного анализа. Для первого соединения выявлено наличие двух кристаллографически независимых центросимметричных комплексных катионов ($[Au\{S_2CN(C_4H_9)_2\}_2]^+$, а также тетрахлорофферратного аниона $[FeCl_4]^-$. Во втором случае установлено существование нескольких пространственных форм комплексных катионов, которые совместно с анионами $[FeCl_4]^-$ - образуют протяжённые полимерные фрагменты линейного либо зигзагообразного типа. Подобная организация кристаллической решётки оказывает заметное влияние на устойчивость, реакционную способность и другие физико-химические характеристики соединений» [56, 57].

Большой научный интерес представляют также координационные соединения роданида железа(II), содержащие в качестве лиганда трис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метан. К данному классу относятся комплексы состава:

$[Fe(HC(3,5{-}Me_2Pz)_3)_2](NCS)_2$ и (I)

$[Fe(HC(3,5\text{-}Me_2Pz)_3)(Phz)](NCS)_2] \cdot H_2O$ (II),

где: Phz обозначает молекулу фталазина.

Для данных соединений были синтезированы монокристаллы, что позволило определить не только молекулярную структуру, но и особенности упаковки молекул в кристаллической решётке. Исследование магнитных свойств комплексов в интервале температур 2–300 K показало наличие преимущественно антиферромагнитных взаимодействий между катионами Fe(II). Это свидетельствует о сложном характере обменных взаимодействий между ионами металла в кристаллической структуре.

«Никотинамидные комплексы железа(III) были исследованы в водно-диметилсульфоксидных растворах при содержании ДМСО от 0 до 0,75 мольных долей методом потенциометрии при температуре 25,0±0,1 °C и

ионной силе 0,25 ($NaClO_4$)» [61].

«В ходе исследования определены константы устойчивости образующихся комплексов. Достоверность полученных значений устойчивости никотинамидных комплексов Ag(I), Cu(II) и Fe(III) подтверждена сравнительным анализом. Также рассчитана энергия Гиббса» [61].

Исследование процессов термического разложения гетероядерных координационных соединений аспарагиновой кислоты с железом и рядом 3d-металлов (Mn, Co, Ni, Zn, VO) показало, что данные комплексы обладают многостадийным характером термолиза. Начальный этап разложения протекает в диапазоне температур 60–240 ^{0}C и связан преимущественно с удалением молекул воды, находящихся как во внешней координационной сфере, так и непосредственно связанных с центральными атомами металлов [18].

При дальнейшем нагревании на термических кривых фиксируются интенсивные экзотермические эффекты, свидетельствующие о последовательной деструкции органической части комплекса. Установлено, что разрушение координационных соединений сопровождается поэтапным разрывом связей между металлом и аспарагинатным лигандом. Особенности термического поведения комплексов определяются природой центрального атома металла и прочностью металл-лигандных взаимодействий.

«Следующая стадия термической деструкции начинается после удаления воды и протекает в области температур 230–480 ^{o}C. Для исследуемых соединений заключительный этап термолиза наблюдается при температурах 250–350 ^{0}C. Конечными продуктами термического разложения являются смешанные оксиды металлов, в частности соединения типа Fe_2MnO» [19].

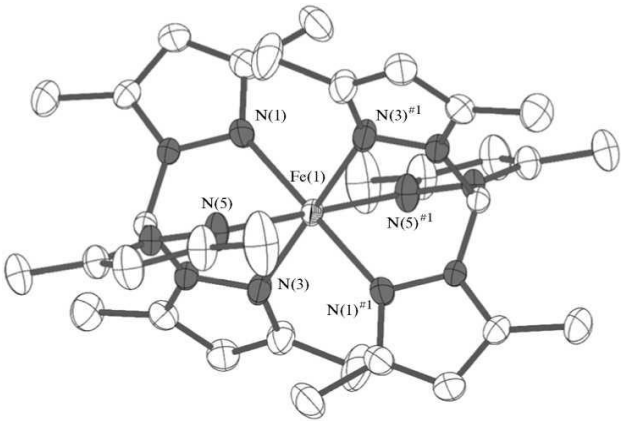


Рисунок 1.3. - Гетероядерный комплекс железа и марганца с аспарагиновой кислотой (Fe-Asp-Mn).

«Корролы являются особым типом тетрапиррольных макроциклических лигандов. Это структурные аналоги порфиринов (H_2P). Корролы довольно часто используются на практике в виде металлокомплексов (MCor). Они проявляют высокие каталитические свойства. Это потенциально значимые для энергетики и медицины соединения. Поэтому они наиболее популярные системы для исследований» [20]. Важным способом оценки химической устойчивости комплексов является реакция диссоциации металлокорролов (1) в протонодонорных средах:

$$(X–)MnCor + \rightarrow [H_4CorH]_2^+$$

В рамках проведённого исследования были получены координационные соединения ряда мезо- и ундеказамещённых корролов с ионами марганца, меди и цинка.

Проведённые исследования позволили оценить влияние природы центрального атома металла и строения лиганда на стабильность образующихся комплексов в различных условиях среды.

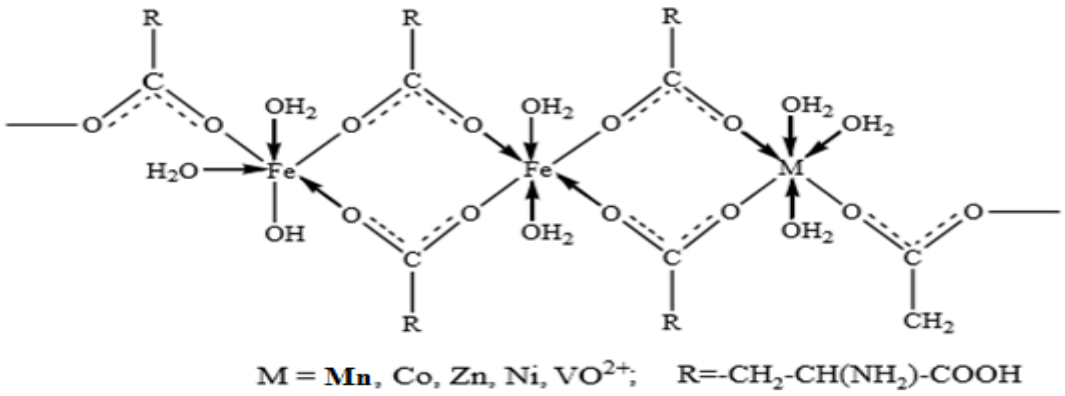


Рисунок 1.4. - Комплексы полимерного строения смешаннолигандных координационных соединений железа с аспарагиновой кислотой, содержащие в качестве основных координационных центров ионы Fe^{3+} и 3d-металлов.

В результате проведённых исследований выявлено, что интенсивность протекания рассматриваемого процесса для комплексов мезо-трифенилкоррола (I) последовательно увеличивается при переходе от цинка к марганцу и далее к меди (**Zn → Mn → Cu**). Показано, что усиление электронодонорного влияния заместителей, входящих в структуру макроциклического лиганда и расположенных в ряду **IVb → IIIb → Ia → IIa**, способствует ускорению распада корроловых комплексов, содержащих ионы марганца.

Установлено, что скорость данного процесса для комплексов мезо-трифенилкоррола (I) возрастает в ряду металлов: Zn < Mn < Cu. Повышение электронодонорных свойств заместителей в составе макроциклического лиганда в последовательности IVb < IIIb < Ia < IIa приводит к увеличению скорости диссоциации марганецсодержащих корроловых комплексов.

«Показано, что процессы диссоциации металлокорролов обусловлены не только донорно-акцепторными и кислотно-основными взаимодействиями. Существенную роль играют также внутримолекулярные окислительно-восстановительные процессы, которые нередко сопровождаются образованием побочных продуктов реакции» [21].

«Методами химической кинетики исследовано влияние степени замещения фенильных фрагментов тетрафенилпорфина трет-бутильными группами на процессы комплексообразования. В качестве объекта

исследования использован тетра(3,5-ди-трет-бутилфенил)порфин (I), взаимодействующий с ацетатами меди(II), цинка(II) и кадмия(II) в среде уксусной кислоты. Эксперименты проводились в смешанном растворителе, состоящем из этанола и бензола. На основании полученных кинетических данных определены основные активационные параметры и рассчитаны энергетические характеристики реакций образования соответствующих металлокомплексов» [22, 23].

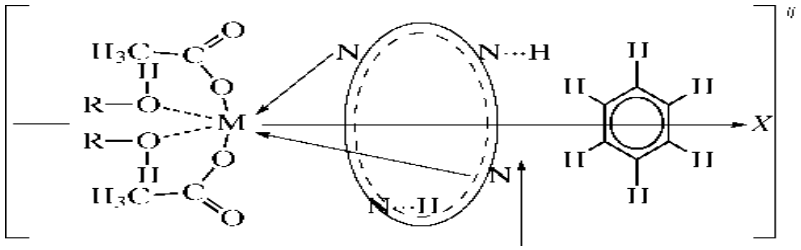


Рисунок 1.5. - Область экранизирования связей N-H

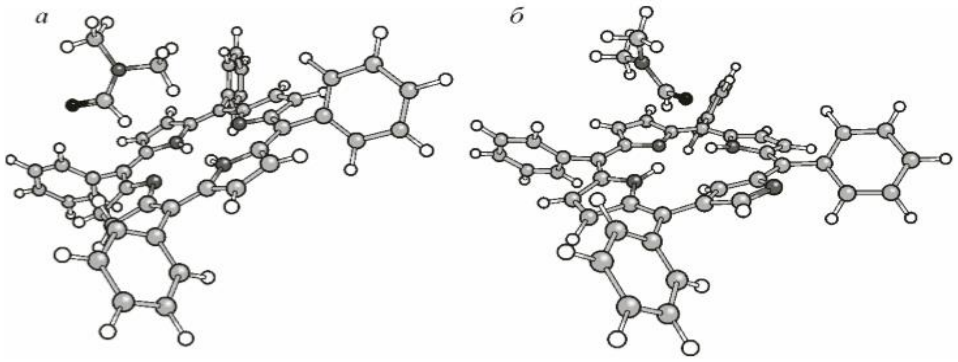
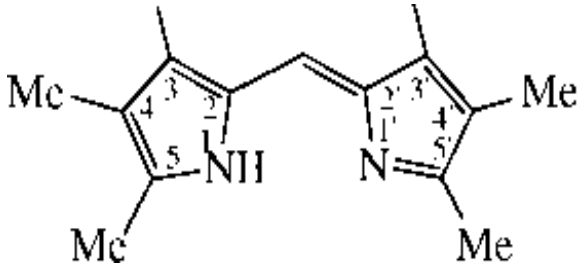


Рисунок 1.6. - Типы взаимодействия молекул диметилформамида.

Кинетический анализ показал, что скорость формирования медного комплекса примерно втрое превышает скорость образования цинкового аналога. Увеличение содержания бензола в реакционной среде сопровождается снижением скорости комплексообразования, что связано с образованием сольватных ассоциатов между молекулами бензола и лиганд. «Линейные олигопирролы обладают уникальными физико-химическими свойствами, поэтому применяются широко в различных областях. Самое важное свойство их - хелатирующая способность относительно к катионам

двухвалентных металлов» [24]. Именно исследование этого свойства олигопирролов позволило создать высокочувствительные тест-системы.

Результаты изучения комплексообразования гексаметилдипирролилметена с ацетатами металлов показали, что процесс сопровождается продуктами реакций, достаточно устойчивыми моноядерными хелатами состава LJ.



Об этом свидетельствует преобразование полосы поглощения лиганда в ЭСП в полосу комплекса. Происходит это с большим сдвигом в батохромную область (>57 нм). Причина – ауксохромный эффект иона металла на сопряженные п-системы дипирролилметеновых фрагментов хромофора [24]. Установлено, что идентично протекают процессы координации HL ионами Cu^{2+} и Ni^{2+}.

Комплекс пиридоксина с сульфатом марганца состава $MnSO_4 \cdot 2C_8H_{11}O_3N \cdot 2H_2O$ (1) получен в водном растворе, строение определено по результатам РСА. Установлено, что атом Mn координирован с двумя молекулами пиридоксина и двумя молекулами воды. Сформирована октаэдрическая структура. Сульфат-анион находится в центре симметрии и поэтому он неупорядочен [25].

Получены новые комплексы ε-капролактама (КПЛ) с роданидом марганца(II), кобальта(II), никеля(II) состава $[M(КПЛ)_4(NCS)_2]$, где: M = Mn(II), Co (II) и Ni(II). Методом РСА установлено, что соединения изоструктурны. Структуры: $[Mn(II),(КПЛ)_4(NCS)_2]$ (1), $[Co(II)(КПЛ)_4(NCS)_2]$ (2), $[Ni(II)(КПЛ)_4(NCS)_2]$ (3) - молекулярные, атом металла координирует четыре молекулы КПЛ через атомы кислорода и две NCS -группы через атомы азота. Они кристаллизуются в моноклинной сингонии, пр. гр. P21/c, Z

= 2. I: a = 6.9457 (2), b = 17.7751 (6), c = 12.8999 (4) Å, β = 104.2670 (10)°, V = 1543.51 (8) Å3, ρвыч = 1.342 г/см3, R1 /= 0.0426. II: a = 6.8925 (2), b = = 17.8189 (8), c = 12.7278 (6) Å, β = 104.421 (2)°, V = 1513.93 (11) Å3, ρвыч = 1.377 г/см^3, R1 = 0.0280. III: a = 6.7804 (2), b = 18.4631 (4), c = 12.4841 (3) Å, β = 105.2950 (10)°, V = 1507.49 (7) Å3, ρвыч = 1.382 г/см3, R1 = 0.0273 [26].

«Изучены комплексы марганца(II), образующие с комплексонами этилендиаминтетраацетатом (ЭДТА) и диэтилентетрааминпнтаацетатом (ДТПА) в водных растворах. В различных условиях исследовано влияние полимеров и свойства синтезированных косплексонатов» [27-29].

Получены ряд комплексов, где варьируется природа металла и соотношение M:Sn (это марганец содержащие координационные соединения) [30]. Взаимодействием $CpMn(CO)_2THF$ с $(Ph_4As)^+(SnCl_3)^-$ получен ионный комплекс $[Ph_4As]^+[CpMn(CO)_2SnCl_3]^-$ (I). Действием $C_5H_5Mn(CO)(NO)SnCl_3$ на комплекс C_6F_5MgBr получен другой комплекс $C_5H_5Mn(CO)(NO)Sn(C_6F_5)_3$ (II). Если заменить хлор в комплексе $[CpFe(CO)_2]_2SnCl_2$ на фенилацетиленидные группировки можно получить нейтральный комплекс железа $[CpFe(CO)_2]_2Sn(C{=}CPh)_2$ (III). Строение комплексов установлено методом РСА. Полученные данные свидетельствуют о значительном укорочении одинарных связей между переходными металлами M (Mn, Fe, Pt) и тяжёлыми непереходными элементами – оловом и фосфором. «Показано, что образование прочных и существенно укороченных связей M–Sn, а также сравнительно лёгкая возможность замещения атомов хлора различными функциональными группами придают станниленовым комплексам особые свойства и делают их уникальными координационными системами» [30].

В отличии от других комплексных частиц атомов Mn с Sn является малая зависимость длины связи между ними от степени окисления олова и от лигандного окружения марганца.

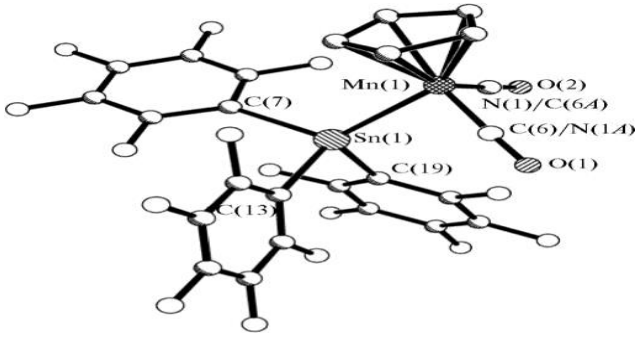


Рисунок 1.7. - Гетероядерное комплексное соединение, содержащее Mn: $C_5H_5Mn(CO)(NO)SnCl_3$.

Авторы работ [31-35] посвятили свои исследования получению и изучению сложного координационного соединения, содержащего манган, золото. Синтез проведен в кислой среде (HCl), а структура показана методом ренгеноструктурного анализа. Установлены все кристаллографические показатели комплекса. Фрагмент строения молекулы полученного координационного соединения приводится на рисунке 1.8.

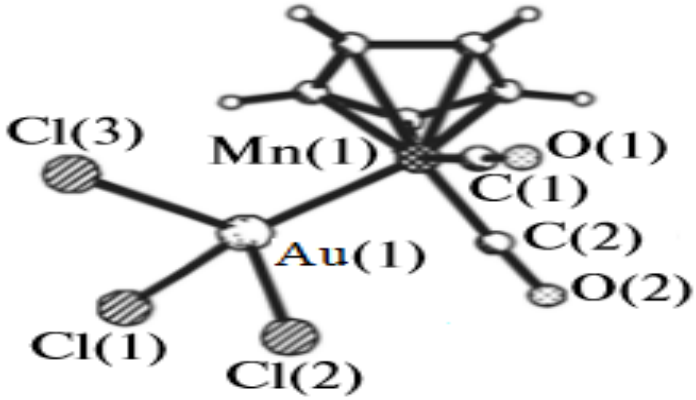


Рисунок 1.8. - Фрагмент молекулы координационного соединения $([H_3O][Au\{S_2CN(CH_2)_6\}] \cdot [Au_2\{S_2CN(CH_2)_6\}_4][MnCl_4]_2)_n$.

«В среде 2М HCl исследовано взаимодействие комплекса марганца(II) $[Mn_2\{S_2CN(CH_2)_6\}_4]$ с анионами $[Au]Cl_4]^-$. В результате образовался полимерный комплекс состава $([H_3O][Au\{S_2CN(CH_2)_6\}] \cdot [Au_2\{S_2CN(CH_2)_6\}_4][MnCl_4]_2)_n$» [35]. Структура комплекса определена методом РСА:

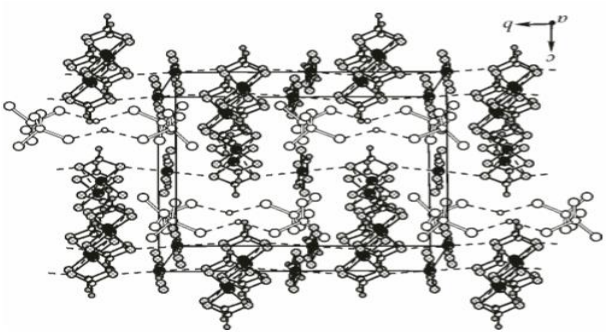


Рисунок 1.9. - Полимерный комплекс состава ($[H_3O][Au\{S_2CN(CH_2)_6\}]$ $\cdot[Au_2\{S_2CN(CH_2)_6\}_4][MnCl_4]_2)_n$.

Кластерные анионы бора $[B_nH_n]^{2-}$ (n = 10, 12) являются электрон-дефицитными системами. Изучение их координационных свойств показывают, что они способны участвовать в реакциях комплексообразования. Главную роль при этом играет природа металла-комплексообразователя.

«Авторы указанной работы изучили реакции образования комплексов марганца(П) с 2,2'-бипиридилом в присутствии таких кластерных анионов бора как $[B_{10}H_{10}]^{2-}$ и $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ в ацетонитриле. Получены моно- и биядерные комплексы марганца(П) состава $[(Mn(Bipy)_3]^{2+}$ и $[Mn_2(Bipy)_4Cl_2]^{2+\cdot}$ В данном случае кластерными анионами бора являются противоионами. Строение комплексов установлено методом РСА» [36].

«Авторами работы получен впервые комплекс ацетата меди(II) с 2-(2-идроксифенил)-4,4-дифенил-1,2-дигидро-4Н-3,1-бензоксазином (L)» [37]. Проведен его РСА. Установлено, что синтезированный комплекс кристаллизуется в виде двух биядерных молекул. Они имеют состав $[Cu_2(D\text{-}L)_2Ac_2]$ и похожее строение. Лиганд L присутствует в комплексе в азометиновой таутомерной форме и проявляет себя как тридентатный хелатно-мостиковый лиганд. Атомы меди характеризуются тетрагонально-пирамидальным координационным окружением, включающим два атома кислорода.

Структурная особенность комплекса заключается в том, что координация через атом N одного лиганда L осуществляется в

экваториальной плоскости, тогда как атом O второго лиганда L занимает аксиальное положение. Четвёртая экваториальная позиция в координационном полиэдре металла занята атомом кислорода монодентатно-концевой ацетатной группы.

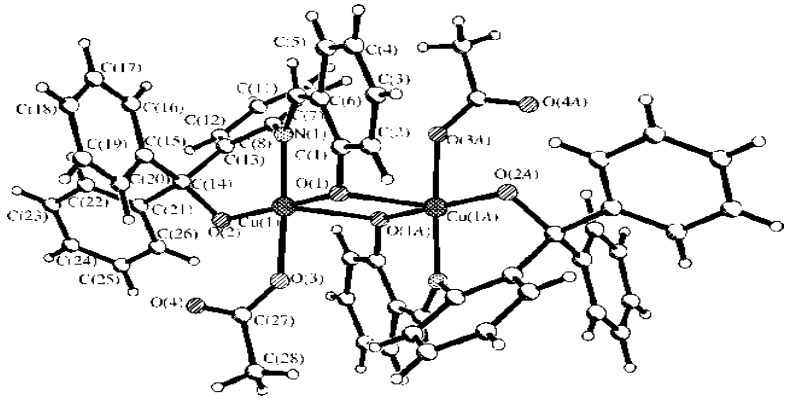


Рисунок 1.10. - Строение молекулы комплекса [$Cu_2L_2AC_2$].

Монокристаллы комплекса были получены из смеси хлороформа и спирта в соотношении 1:1. Для синтеза к 2,5 мл этанола добавляли 0,0379 г лиганда L, после чего приливали ещё 2,5 мл этанольного раствора, содержащего 0,0200 г $Cu(CH_3COO)_2$. Полученную реакционную смесь при наличии обратного холодильника нагревали до температуры 50–60 °C до появления осадка.

«Методом кристаллизации из смеси Me_2CO-MeOH-H_2O-HF, а также ацетата кобальта(III) из раствора впервые получен ацетатный комплекс кобальта состав [Co_4H Co_4IH (□$_4$-O)$_4$(Пз-0Me)$_4$(П- OAc)6(H_2O)$_8$]F_2 · 10H_2O ([I]F_2 · 10H_2O)» [38]. Это октаядерный, смешановалентный комплекс, который изучен методом РСА. Ниже приводится его структура и данные моноклинных кристаллов: пр. гр. С2/с, *а* = = 17.222, Ь = 16.836, *с* = 16.586 А, □ = 94.902°, *Z* = 4, R = 4.37 % (I > 2П(1).

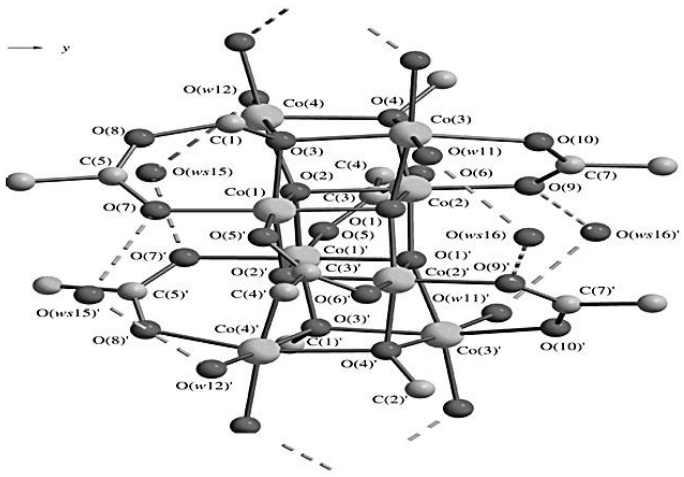


Рисунок 1.11. - Ацетатный комплекс кобальта.

«В ряде исследований были синтезированы и изучены комплексы железа с аспарагиновой кислотой при введении 3d-металлов – Mn, Co, Zn, Ni и VO» [39–42]. Во всех полученных соединениях установлено присутствие как двухвалентного, так и трёхвалентного железа. При этом содержание Fe^{2+} в гетероядерных комплексах возрастало в указанном ряду металлов. Вероятно, это обусловлено способностью данных металлов образовывать хелатные комплексы, что способствует повышению вероятности взаимодействия железа с α-карбоксильной группой лиганда.

Параметры мёссбауэровских спектров исследованных соединений находятся в области значений, характерных для высокоспиновых комплексов Fe^{2+} и Fe^{3+} с октаэдрическим окружением. Это свидетельствует о том, что введение 3d-металлов в систему «Fe–Asp» не приводит к существенному искажению структуры исходного комплекса, однако способствует увеличению доли Fe^{2+}.

На основании полученных результатов установлено, что присутствие ионов 3d-металлов Mn, Co, Zn, Ni и VO оказывает заметное влияние на строение комплекса Fe–Asp, а также позволяет предположить структуру образующихся гетероядерных соединений. Центральные атомы Fe^{3+} и Fe^{2+} находятся в высокоспиновом состоянии и характеризуются электронными конфигурациями $t_2g^3e\ g^2$ и $t_2g^4e\ g^2$ соответственно.

«Предполагается, что формирующиеся соединения имеют полимероподобное строение, в котором основные координационные центры образованы Fe^{3+} и 3d-металлами, тогда как ионы Fe^{2+} выполняют роль мостиковых фрагментов между структурными элементами комплекса» [40–43].

Методом pH-метрии при ионной силе 0.1 ($KN0_3$) и температуре 20 ^{0}C в водном растворе исследовано комплексообразование анионов амоксициллина (Ахп-) с следующими ионами Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} и Cd^{2+}.

«Выявлено, что в нейтральной и слабощелочной средах формируются координационные соединения состава МАхп+ и М(ОН)Ахп. Для всех комплексов определены константы образования и области существования, доминирования комплексов по шкале pH» [44].

«Комплексообразующим центром гемоглобина является ион Fe^{2+}, тогда как соединения железа со степенью окисления +3 преимущественно проявляют свойства ферментативных катализаторов. Практически все биометаллы в организме присутствуют в форме координационных соединений» [45–47].

«По сравнению с комплексными соединениями простые органические и неорганические вещества, как правило, характеризуются меньшей активностью и большей токсичностью. Особый интерес представляют комплексы, содержащие биологически активные органические лиганды, поскольку благодаря синергетическому эффекту их фармакологическая эффективность может значительно возрастать» [48–54].

Методом координационного синтеза получены комплексы железа(II), содержащие в качестве лиганда трис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метан. Проведённый анализ подтвердил формирование двух координационных соединений: бис-лигандного комплекса $Fe(HC(3,5\text{-}Me_2Pz)_3)_2^{2+}$ (I) и смешаннолигандного комплекса $[Fe(HC(3,5\text{-}Me_2Pz)_3)(Phz)(NCS)_2]\cdot H_2O$ (II), включающего роданид-анионы и молекулу воды в кристаллической структуре.

Полученные комплексы представляют собой координационные соединения железа(II), содержащие роданидные группы и азотсодержащие гетероциклические лиганды.

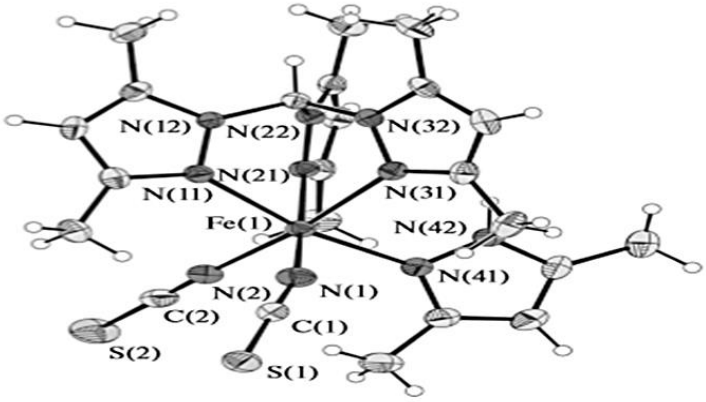


Рисунок 1.12. - Исследование структурных и физико-химических характеристик комплексов железа(II), содержащих роданид-ионы и лиганд $HC(3,5\text{-}Me_2Pz)_3$, проведено с использованием ряда спектральных и магнитных методов.

Если в присутствии H_2O, CH_3OH, ДМАА и ДМФА взаимодействуют нитрат железа с салицилатом магния, а также хлорид железа и кобальта с салицилатом аммония можно получить трехъядерные гетерометаллические координационные соединения состава $[Fe_2MgO(SalH)_6 \cdot MAA)_{0.4}(H_2O)_{26}] \cdot$ 4ДМАА(I)-[гекса-д-салицилато-$д_3$-оксо-0.4-диметилацетамид-2.6-аквади-железо(III)магний(II)]тетрадиметилацетамид; $Fe_2CoO(SalH)_6(CH_3OH)_2(H_2O)] \cdot$ ДМФА $\cdot$ 2.5 H_2O (II) - [гекса-д-салицилато-$д_3$-оксо-диметанолаква-дижелезо(Ш)кобальт(11)]диметилформамид $\cdot$ 2.5-гидрат и $[Fe_3O(SalH)_6(H_2O)_3]Cl \cdot$ ДМАА $\cdot$ H_2O (III) - [гекса-д-салицилато-$д_3$-оксо-триакважелезо(Ш)] хлорид-диметилацетамид $\cdot$ моногидрат. В I и II реализована молекулярная структура $[Fe^{™}\ M^{II}(p_3\text{-}O)(R\text{-}COO)_6L_3] \cdot nSolv$. Это доказано методом РСА.

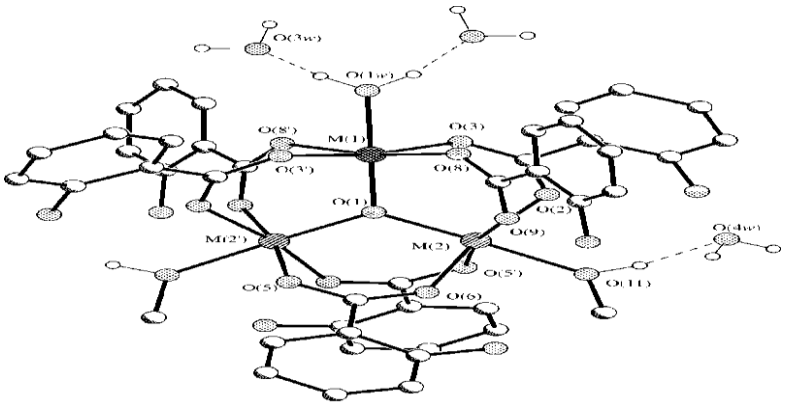


Рисунок 1.13. - Строение гетероядерного комплекса железа с кобальтом.

«На присутствие ионов Fe^{3+} в высокоспиновом состоянии, S = 5/2 указывают значения параметров спектров ГР комплексов. Антиферромагнитное взаимодействие с параметром J = -44 $см^{-1}$, g = 2.05 (для I) осуществляется между парамагнитными ионами Fe^{3+}» [57-59].

«Методом твердофазного термолиза впервые были синтезированы гексаядерные пивалатные комплексы Fe(III)–Mn(II, III) состава $[Fe_2Mn(O)(Piv)_6(HPiv)_3]$ при температуре 90 °C. Полученные соединения отличаются соотношением ионов железа и марганца. Их структура была установлена методом рентгеноструктурного анализа. Ионы Fe^{3+} находятся в высокоспиновом состоянии и имеют октаэдрическое окружение атомами кислорода (рис. 1.14.)» [61].

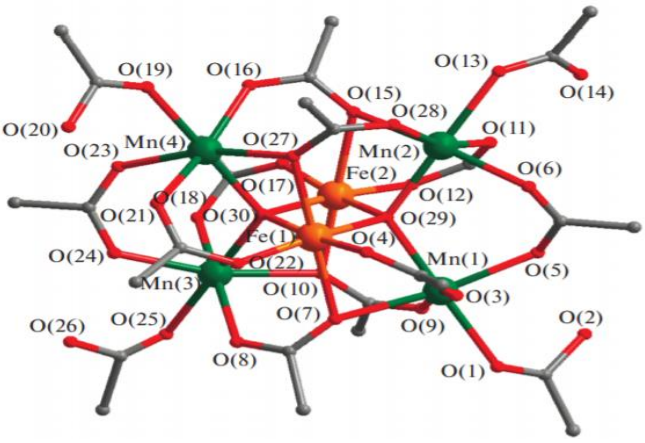


Рисунок 1.14. - Структурные особенности трёхъядерного гетерометаллического комплекса $[Fe_2Mn(O)(Piv)_6(HPiv)_3]$.

«В работе [62] впервые предложены эффективные способы получения координационных соединений железа(II), содержащих в качестве лиганда трис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метан {HC(3,5-dmpz)$_3$} и клозоборатные анионы. В результате синтеза были выделены комплексы состава [Fe{HC(3,5-dmpz)$_3$}$_2$]$B_{10}H_{10}$·H_2O (I) и [Fe{HC(3,5-dmpz)$_3$}$_2$]$B_{12}H_{12}$·H_2O (II) ».

Авторами была проведена серия исследований бис(цитрато)германатов, содержащих ионы двухвалентных металлов ряда Fe–Co–Ni–Cu–Zn. В результате структурных исследований для одного из соединений установлена кристаллохимическая формула $[Fe(H_2O)_6][Ge(HCit)_2]\cdot 4H_2O$.

Анализ строения показал, что атом железа находится вне внутренней координационной сферы германатного аниона и существует в виде самостоятельного аквакомплекса с шестью координированными молекулами воды, образующего катион $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$.

«Рентгенофазовый анализ кристаллов комплексных соединений проводили с использованием дифрактометров РСА, ДРОН-УМ1, ДРОН-3М и автоматического монокристального дифрактометра CAD-4. Термическое поведение комплексов исследовали методом дериватографии при нагревании до 450 °С на С-дериватографе [69]».

Структурный анализ нормальных малеатных комплексов состава $[M(H_2O)_2(C_4H_2O_4)_2]\cdot H_2O$ (M = Fe^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}) показал сходство их координационного окружения и геометрии полиэдров. Формирование устойчивых хелатных циклов способствует дополнительной стабилизации координационной сферы металла.

Комплексы железа(II) с производными 3,5-диметилпиразол-1-илметана были получены сотрудниками Института неорганической химии Сибирского отделения Российской академии наук.

Установлено, что средние комплексы обладают структурой, представленной на рисунке 13, б. Характерной особенностью исследованных соединений является образование семичленного хелатного цикла.

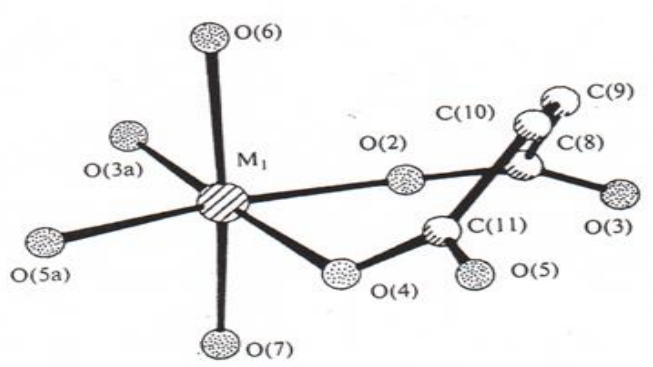


Рисунок 1.15. - Фрагмент координационного полиэдра нормальных малеатных комплексов состава $[M1(H_2O)_2(C_4H_2O_4)_2]\cdot H_2O$, где M = Fe, Mn, Co, Ni(II).

«Полученные соединения исследованы методами ИК-спектроскопии, электронной спектроскопии, измерения статической магнитной восприимчивости, а также рентгеноструктурного анализа. Для двух полиморфных модификаций комплексов $Fe\{HC(3,5\text{-}Me_2Pz)_3\}_{22}$ и $Fe\{HC(3,5\text{-}Me_2Pz)_3\}_{22}$ установлены особенности их кристаллического строения» [70].

1.4. Основные положения метода окислительного потенциала

«Окислительно-восстановительное превращение металлического центра может быть представлено следующим уравнением:

$$Mz^+ + e^- \rightleftarrows M(z–e)^+, \qquad (2)$$

где: M обозначает атом металла; z^+ и $(z–e)^+$ характеризуют заряды его окисленной и восстановленной форм соответственно; e^- – количество электронов, принимающих участие в редокс-процессе» [72].

«При разработке математической модели были учтены процессы ступенчатой протолитической диссоциации лиганда, а также образование гетеровалентных координационных соединений различного состава. На основе уравнений материального баланса исследуемой системы получены аналитические зависимости, позволяющие определить равновесные концентрации ионов металлов в растворе. Полученные выражения послужили основой для дальнейшего расчёта констант образования и распределения координационных форм в исследуемой системе» [72, 73]

«Таким образом получают обобщённую зависимость, позволяющую количественно описывать изменение окислительного потенциала в системах, где наряду с окислительно-восстановительными превращениями протекают процессы образования гетеровалентных координационных соединений» [72, 73].

«Для лиганда, образованного многоосновной кислотой с основностью **b**, из уравнения (7) может быть получен ряд частных производных, число которых определяется количеством возможных стадий протолитической диссоциации и составляет **n + 1** (при n = 0, 1, 2, …). Анализ этих производных позволяет установить количество протонов, сохраняющихся в составе координированного лиганда вида $\mathbf{Hb{-}nL^{n-}}$, входящего во внутреннюю координационную сферу комплексной частицы» [74].

«Установление предполагаемого состава координационных частиц обычно начинают с получения математического выражения для окислительного потенциала, адаптированного к условиям конкретной системы. В качестве исходной основы используют обобщённое уравнение (6), которое затем модифицируют с учётом особенностей исследуемого процесса комплексообразования» [74].

«Однако, перед расчетом констант равновесия и других параметров ионных равновесий системы [78–80] необходимо определить значения экспериментальной окислительной функции по уравнению (14) и построить график её зависимости от pH. Полученная зависимость, как правило, характеризуется наличием отдельных участков с выраженными наклонами, количество которых свидетельствует о числе образующихся координационных соединений в исследуемой системе» [81].

«Любое количественное изменение концентрации базисных компонентов системы приводит к изменению величины окислительного потенциала. В связи с этим окислительный потенциал гомогенных ox-red систем можно рассматривать как термодинамическую характеристику,

зависящую от соотношения и концентрации окисленной и восстановленной форм металла, а также лиганда» [67–70].

«Основная сущность метода оксредметрии заключается в использовании уравнения Нернста для гомогенных и гетерогенных окислительно-восстановительных систем, содержащих органические лиганды, а также в получении экспериментальных зависимостей окислительного потенциала от концентрационных параметров системы» [71–73].

«Если в качестве комплексообразующего агента используется слабая кислота, её диссоциация в водной среде характеризуется константой кислотности, определяемой выражением:

$$K_a=[H^+][L^-]/[H_nL]\,, \qquad (3)$$

где: $[H^+]$ – концентрация ионов водорода, $[L^-]$ – концентрация депротонированной формы лиганда, а $[H_nL]$ – концентрация его протонированной формы. K_a – константа кислотной диссоциации лиганда. Для равновесной формы лиганда справедливо выражение»:

$$[L^-]= K_a[HL]/[H^+]= K_aC_a/h. \qquad (4)$$

Общие концентрации металлов можно представить в следующем виде:

$$[M^{z+}]=\left(C_O\sum_{1}^{q}\sum_{0}^{p}\sum_{0}^{s}\sum_{0}^{l}\sum_{0}^{k}qp\beta_{qpslk}^{1/q}G_{qpslk}^{(q-1)/q}[H_{b-n}L^{n-}]^{1/q}h^{-k/q}[M^{(z-e)+}]^{q/p}\right) \qquad (5)$$

$$[M^{(z-e)+}]=\left(C_r\sum_{0}^{q}\sum_{1}^{p}\sum_{0}^{s}\sum_{0}^{l}\sum_{0}^{k}pq\beta_{qpslk}^{1/p}G_{qpslk}^{(p-1)/p}[H_{b-n}L^{n-}]^{1/p}h^{-k/p}[M^{z+}]^{p/q}\right) \qquad (6)$$

$$E=E^O+\upsilon/e\lg C_O/C_r+\upsilon/e\lg\sum_{1}^{q}\sum_{0}^{p}\sum_{0}^{s}\sum_{0}^{l}\sum_{0}^{k}qp\beta_{qpslk}^{1/q}G_{qpslk}^{(q-1)/q}[H_{b-n}L^{n-}]^{1/q}h^{-k/q}[M^{(z-e)+}]^{q/p}-\upsilon/e\lg\sum_{0}^{q}\sum_{1}^{p}\sum_{0}^{s}\sum_{0}^{l}\sum_{0}^{k}pq\beta_{qpslk}^{1/p}G_{qpslk}^{(p-1)/p}[H_{b-n}L^{n-}]^{1/p}h^{-k/p}[M^{z+}]^{p/q} \qquad (7)$$

«При исследовании процессов комплексообразования методом оксредметрии состав формирующихся координационных соединений определяется на основании анализа угловых коэффициентов

экспериментальных зависимостей, полученных для следующих функций: E = f(pH); 2.E = f(pC_o); 3.E = f(pC_r); 4.E = f(pC_L). Для извлечения информации о составе комплексов из общего уравнения ЭДС выполняют дифференцирование выражения (9) по одной из независимых переменных при фиксированных значениях остальных параметров системы: $(\partial E/\partial pH)_{pC0,pCr,pCL}=\upsilon\ [(u+v)/p-(x+y)/q]$ (8)».

«Полученная зависимость даёт возможность установить диапазоны существования, накопления и преобладания координационных соединений, образуемых как ионами Fe(III), так и ионами Fe(II). Число молекул лиганда, количество атомов Fe(III) и Fe(II) во внутренней сфере рассчитываются по зависимостям ЭДС от показателей концентраций:

$$(\partial E / \partial pC_L)_{pH,pCo,pCr} = v\ (x / q - u / p) \qquad (9);$$

$$(\partial E / \partial pC_o)_{pH,pCL,pCr} = - v / q_и \qquad (10);$$

$$(\partial E / \partial pC_r)_{pH,pCL,pCo} = v / p, \qquad (11)\ ».$$

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Электрохимические датчики, реактивы, рабочие растворы и методика их подготовки

Перед началом экспериментальных исследований проводился ряд подготовительных процедур, обеспечивающих корректность последующих измерений. Данные операции включали подготовку электрохимической аппаратуры, проверку её работоспособности и приведение измерительных элементов в рабочее состояние. В частности, осуществлялся контроль характеристик хлорсеребряного электрода сравнения, стеклянного электрода и платинового индикаторного электрода, применяемых в ходе потенциометрического эксперимента.

Особое внимание необходимо уделять стеклянным электродам, которые требуют регулярной калибровки, то есть периодической проверки корректности их функционирования [82–84].

Калибровка стеклянного электрода проводится с использованием серии буферных растворов, значения pH которых охватывают необходимый для эксперимента диапазон, например от 0,5 до 10,5.

Величину водородного показателя исследуемых растворов определяли потенциометрическим методом. Для этого использовали электрохимическую ячейку, включающую стеклянный индикаторный электрод и электрод сравнения, в качестве которого применяли хлорсеребряный либо каломельный электрод. В процессе измерений регистрировалась электродвижущая сила (ЭДС) гальванической системы, значение которой связано с кислотностью среды и вычисляется по соответствующему уравнению. Значение ЭДС (E), выраженное в милливольтах, определяется следующим соотношением:

$$E = \varphi_{ст.} - \varphi_{Aq\,/\,AqCl,\,Cl} - \qquad (12)$$

где: $\varphi_{ст}$ – электродный потенциал стеклянного индикаторного электрода;

$\varphi_{Aq/AqCl,Cl}$ – электродный потенциал, создаваемый каломельным либо хлорсеребряным электродом сравнения;

На основании измеренных значений ЭДС при различных величинах pH строится зависимость E–pH. Электроды, для которых экспериментальная зависимость E–pH характеризуется наклоном около 59 мВ при температуре 298,15 K, что соответствует теоретическому значению в пределах экспериментальной погрешности, считаются исправными и удовлетворяющими требованиям эксперимента. Такие электроды могут быть использованы при проведении дальнейших экспериментальных исследований [85–87].

Измерение ЭДС окислительно-восстановительной системы осуществляли на экспериментальной установке, включающей электрохимическую ячейку с термостатом, термометром, стеклянной газоотводной трубкой и системой электродов. Газоподводящая трубка применялась для обеспечения равномерного перемешивания исследуемого раствора, а также для создания условий, исключающих окисление восстановленных форм ионов металла, участвующих в процессах комплексообразования.

При исследовании системы

$Fe(II)\text{-}Fe(III)\text{-}Mn(II)\text{-}CH_3COOH\text{-}H_2O$

использовали гальванические элементы (I) и (II).

(Pt) Fe(II), Fe(III)||KCl (нас.), AgCl | Ag (I)

Ag|AgCl, (HCl 0,1 н) исслед. р-р $||H^+$, HCl (Ag) (стекло) (II)

Для системы с железом имеем:

$$\varphi_{Fe(III)/Fe(II)} = E + \varphi_{Ag/Ag,Cl.} \quad (13),$$

где: $\varphi_{Fe(III)/Fe(II)}$ – окислительный потенциал исследуемых системы $Fe(II)\text{-}Fe(III)\text{-}Mn(II)\text{-}CH_3COOH\text{-}H_2O$ и E – ЭДС цепей, $\varphi_{Ag/Ag,Cl}$ – электродный потенциал хлорсеребряного электрода [88-92].

Процесс комплексообразования исследуется при постоянном значении ионной силы раствора (I). Это достигается введением в раствор фонового электролита, который не взаимодействует с компонентами (базисными частицами) окислительно-восстановительной системы и называется индифферентным [93-96]. Сначала необходимо рассчитать ионную силу рабочих растворов с учетом всех существующих в нем компонентов и их концентрации по уравнению:

$$\mathbf{I_k = ½\ \Sigma\ Z^2C} \qquad (14),$$

где: I_k-ионная сила раствора с учетом всех компонентов раствора; Z-заряд каждого иона; С–концентрация иона в рабочем растворе.

Разница между постоянной величиной ионной силы раствора (I_0) и полученной величиной с учетом всех компонентов ($I_к$) соответственно равна:

$$\mathbf{I_i = I_0 - I_k} \qquad (15)$$

с учетом уравнения (15) имеем:

$$\mathbf{I_i = I_0\ -\ ½\ \Sigma\ Z^2C} \quad (16)$$

Необходимое значение ионной силы раствора I_i создаётся с использованием индифферентных электролитов, таких как

HNO_3; $HClO_4$; $NaNO_3$ и $NaClO_4$.

Формирование заданной ионной силы I_i осуществлялось путём добавления индифферентных электролитов, не оказывающих влияния на процессы комплексообразования. Для этой цели применялись растворы HNO_3, $HClO_4$, $NaNO_3$ и $NaClO_4$ в соответствующих концентрациях.

В водных растворах катионы металлов (M^{m+}) находятся в виде аквакомплексов. Ниже, в качестве примера, приведены уравнения ионных равновесий $\mathbf{[Mn(H_2O)_4]^{2+}}$ **:**

$$\mathbf{[\ Mn(H_2O)_4\ ]^{2+} + Ac^-\ \longrightarrow [\ MnAc(H_2O)_3\ ]^+\ + H_2O\ (}\ 17\mathbf{)}$$

$$\mathbf{[\ MnAc(H_2O)_3\ ]^+ + Ac^-\ \ [MnAc_2(H_2O)_3\ ]^0\ + H_2O\ (}18\mathbf{)}$$

$$\mathbf{[MnAc_2(H_2O)_3\ ]^0 + (OH)^- \longrightarrow [MnAc_2(OH)(H_2O)_2]^-\ + H_2O}\ (19)$$

В соответствии с приведенными уравнениями в системе протекает ступенчатое комплексообразование.

Для железа(III) и железа(II) - это гексааквакомплексы состава: $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ и $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$. В исследуемой системе возможны процессы комплексообразования, в которых последовательно молекулы координированной воды замещаются лигандом Ac^- (анионом уксусной кислоты):

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + Ac^- \longrightarrow [FeAc(H_2O)_5]^{2+} + H_2O \quad (20)$$

Далее еще одна, вторая молекула воды может быть замещена ацетат-ином:

$$[FeAc(H_2O)_5]^{2+} + Ac^- \longrightarrow [FeAc_2(H_2O)_4]^{+} + H_2O \quad (21)$$

$$[FeAc_2(H_2O)_5]^{+} + Ac^- \longrightarrow [FeAc_3(H_2O)_3]^{0} + H_2O \quad (22)$$

В слабощелочной и щелочной средах молекулы воды аквакомплекса замещаются лигандом уксусной кислоты и гидроксогруппой, которая конкурирует с Ac^-.

$$[FeAc_3(H_2O)_3]^{0} + (OH)^- \longrightarrow [FeAc_3(OH)(H_2O)_2]^- + H_2O \quad (23)$$

Аналогично можно расписать уравнение образования комплексов из гексааквакомплексов двухвалентного железа $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$.

$$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + Ac^- \longrightarrow [FeAc(H_2O)_5]^{+} + H_2O \quad (24)$$

Далее еще одна, вторая молекула воды может быть замещена ацетат-ином:

$$[FeAc(H_2O)_5]^{+} + Ac^- \longrightarrow [FeAc_2(H_2O)_4]^{0} + H_2O \quad (25)$$

$$[FeAc_2(H_2O)_3]^{0} + (OH)^- \longrightarrow [FeAc_2(OH)(H_2O)_2]^- + H_2O \quad (26)$$

ЭДС системы определяется в электролитической ячейке потенциометрическим методом. Ячейка плотно закрывается пробкой с отверстиями, куда вставляются платиновый, стеклянный, вспомогательный хлорсеребряный (каломельный) электроды, трубки для подвода и выхода инертного газа.

Для получения высокочистого перхлората натрия использовали процедуру фильтрации насыщенного водного раствора с последующей перекристаллизацией. После завершения процесса кристаллы подвергали тщательной сушке. Количественное определение концентрации $NaClO_4$ выполняли гравиметрическим методом, основанным на измерении массы выделенного вещества, согласно рекомендациям, приведённым в литературных источниках [88–96].

Хлорная кислота $HClO_4$ квалификации «х.ч.» использовалась в экспериментах без предварительной очистки и дополнительной подготовки. Её концентрацию устанавливали титрованием раствором NaOH известной концентрации. В дальнейшем данная кислота применялась для определения концентрации раствора HCl, приготовленного из фиксанала [88–92].

Растворы всех солей, необходимых для изучения процессов образования координационных соединений готовились из реактивов, фильтрацией очищались, перекристаллизовывались.

2.2. Разработка методики получения экспериментальных зависимостей окислительного потенциала от концентрационных характеристик системы.

Построение экспериментальных зависимостей окислительно-восстановительного потенциала исследуемой системы от концентрационных параметров осуществлялось в соответствии с методическими рекомендациями, приведёнными в литературных источниках [97–100]. В ходе исследований определяли влияние кислотности среды (pH), концентраций ионов марганца(II), железа(II), железа(III), ($pC_{Mn(II)}$, $pC_{Fe(II)}$, $pC_{Fe(III)}$ и pC_{Ac}) а также ацетат-ионов на величину электродвижущей силы электрохимической системы.

Для проведения измерений использовали электрохимические цепи, сформированные на основе двух гальванических элементов, описание которых приведено ранее. Первый гальванический элемент служил для регистрации значений ЭДС исследуемой окислительно-восстановительной

системы. В его состав входили платиновый индикаторный электрод, чувствительный к изменению окислительного потенциала раствора, и хлорсеребряный электрод сравнения, обеспечивающий стабильное опорное значение потенциала.

Контроль кислотности растворов осуществлялся с использованием второго гальванического элемента. Для определения значений pH применяли стеклянный измерительный электрод в сочетании с хлорсеребряным электродом сравнения. В отдельных экспериментах в качестве альтернативного электрода сравнения использовали каломельный электрод, что соответствует рекомендациям, приведённым в работах [97–100].

В условиях постоянной температуры и неизменной ионной силы раствора значение окислительно-восстановительного потенциала (ЭДС) определяется составом исследуемой системы и зависит от концентрационных характеристик её компонентов. Таким образом, величина потенциала может быть представлена как функция следующих концентрационных переменных:

$pH = -lga_{H^+}$; $pC_{Fe(III)} = -lgC_{Fe(III)}$; $pC_{Fe(II)} = -lgC_{Fe(II)}$; $pC_{Mn(II)} = -lgC_{Mn(II)}$; $pC_{Ac} = -lgC_{Ac}$.

Сопоставление экспериментальных зависимостей окислительного потенциала от всех варьируемых концентрационных параметров служит основой для определения стехиометрического состава координационных соединений, построения диаграмм их распределения и выявления условий, при которых каждая комплексная форма является термодинамически преобладающей.

Зависимость ЭДС системы от кислотности среды (pH) при постоянных значениях температуры, ионной силы раствора и концентраций ионов Fe(III), Fe(II), Mn(II), а также ацетат-ионов:

1. ЭДС - pH [(при T; I; $pC_{Fe(III)}$; $pC_{Mn(II)}$; $pC_{Fe(II)}$; pC_{Ac}] = const (27)

Зависимость электродвижущей силы от концентрации ионов железа(III):

2. ЭДС - $pC_{Fe(III)}$ [(при T; I; pH; $pC_{Mn(II)}$; $pC_{Fe(II)}$; pC_{Ac}] = const (28)

Зависимость ЭДС от концентрации ионов марганца(II):

3. ЭДС - $pC_{Mn(II)}$ [(при T; I; pH; $pC_{Fe(III)}$; $pC_{Fe(II)}$; pC_{Ac}] = const (29)

Зависимость ЭДС от концентрации ионов железа(II):

4. ЭДС - $pC_{Fe(II)}$ [(при T; I; pH; $pC_{Fe(III)}$; $pC_{Mn(II)}$; pC_{Ac}] = const (30)

Зависимость электродвижущей силы от концентрации ацетат-ионов:

5. ЭДС - pC_{Ac} [(при T; I; pH; $pC_{Fe(III)}$; $pC_{Mn(II)}$; $pC_{Fe(II)}$] = const (31).

2.3. Зависимость ЭДС системы от pH и определение ядерности комплексов окисленной формы металлов, доминирующих в исследуемых системах

Зависимости ЭДС системы от pH определяются экспериментальным путем. Для получения экспериментальных данных по изменению окислительно-восстановительного потенциала исследуемой системы готовили два рабочих раствора в мерных колбах вместимостью 50 мл. В состав растворов вводили эквимолярные количества соединений железа(III) и железа(II), при этом исходная концентрация каждого компонента задавалась в соответствии с условиями эксперимента и могла составлять, например, $1 \cdot 10^{4-}$ моль/л.

Содержание солей железа в растворах изменяли в диапазоне от $1 \cdot 10^{4-}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Выбор указанного интервала концентраций обусловлен необходимостью сохранения устойчивости системы и минимизации влияния гидролитических процессов на результаты измерений. Концентрацию кислоты регулировали в пределах $1 \cdot 10^{-1}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, что позволяло поддерживать требуемые значения кислотности и создавать оптимальные условия для исследования равновесий комплексообразования.

В процессе потенциометрического титрования одного рабочего раствора другим наблюдается последовательное изменение кислотно-основных свойств среды, сопровождающееся увеличением значений pH. Перед началом измерений исследуемый раствор помещали в электрохимическую ячейку и подвергали продувке инертным газом в течение 15–20 минут. Данная процедура обеспечивала удаление растворённого

кислорода и предотвращала протекание побочных окислительно-восстановительных процессов.

Полученные экспериментальные данные подвергали математической обработке. На основании зарегистрированных значений ЭДС и соответствующих им величин pH строили графические зависимости окислительно-восстановительного потенциала от кислотности среды. Обработка результатов и построение экспериментальных кривых осуществлялись с применением программных средств Microsoft Excel [101–106].

При построении графической зависимости необходимо уделять особое внимание правильному выбору масштаба и соотношения координатных осей. Только при соблюдении этих условий полученные графики будут достаточно точными и позволят достичь более достоверных результатов.

Варьирование концентрационных характеристик раствора приводит к изменению положения кривой «ЭДС–pH» на координатной плоскости. При этом в зависимости от условий эксперимента и состава системы наблюдается её смещение как в область низких значений pH, так и в область повышенной щёлочности, что свидетельствует об изменении условий образования и устойчивости координационных соединений.

В случае перехода исследуемой системы в необратимое состояние раствор постепенно мутнеет, а также возможно образование бурого осадка, свидетельствующего о протекании побочных процессов.

Установление числа атомов металла в окисленной степени окисления, входящих в состав внутренней координационной сферы образующегося комплекса, осуществляют на основе анализа потенциометрических данных.

На первом этапе подробно исследуют экспериментальную зависимость электродвижущей силы системы от величины pH, что позволяет выявить области формирования отдельных комплексных частиц и характер изменения их состава.

Для получения количественной информации дополнительно строят зависимость окислительно-восстановительного потенциала от концентрационного параметра (pC_{ox}), характеризующего содержание окисленной формы металла в растворе. Совместная интерпретация кривых «ЭДС–pH» и «ЭДС–(pC_{ox})» даёт возможность определить стехиометрическое количество атомов окисленной формы металла, входящих во внутреннюю координационную сферу исследуемого комплекса.

Далее устанавливают количество прямолинейных участков на полученной зависимости, определяют значения pH, соответствующие серединам этих участков, и рассчитывают величины их наклонов. На основании найденных значений pH готовят соответствующие рабочие растворы.

Для проведения исследований готовили два рабочих раствора с одинаковым содержанием основных компонентов системы. В состав первого раствора вводили эквимолярные количества ионов железа(II) и железа(III), а также необходимую концентрацию лиганда. Заданное значение ионной силы поддерживали путём внесения растворов азотной либо хлорной кислоты.

Второй раствор характеризовался аналогичным содержанием ионов Fe(II), Fe(III) и лиганда. Отличие заключалось в способе регулирования ионной силы: для её поддержания использовали гидроксид натрия, что обеспечивало требуемые условия эксперимента при изменении кислотности среды.

В результате формировались две системы, идентичные по концентрациям основных реагентов и величине ионной силы, но различающиеся составом фонового электролита. Такой подход позволял исключить влияние посторонних факторов и более корректно исследовать закономерности комплексообразования в рассматриваемой системе.

В первой рабочей системе в качестве фонового электролита применяют азотную либо хлорную кислоту, тогда как во второй для поддержания необходимых условий используют раствор гидроксида натрия. Вследствие

различия состава среды исходные растворы обладают неодинаковыми значениями pH. На их основе подготавливают серию растворов с заранее установленными и стабильными значениями кислотности.

Для проведения эксперимента в электрохимическую ячейку вносят 100 мл первого рабочего раствора. Затем осуществляют его постепенное титрование вторым раствором до достижения требуемого значения pH. После установления необходимой кислотности на основе полученной системы готовят растворы, соответствующие минимальному и максимальному содержанию ионов железа(III).

Раствор с наименьшей концентрацией Fe(III) получают путём внесения в мерную колбу вместимостью 50 мл минимального количества соли трёхвалентного железа. Далее объём доводят до метки рабочим раствором с фиксированным значением pH. Приготовленный раствор используют в качестве исследуемой среды для потенциометрических измерений.

Для приготовления титрующего раствора в аналогичную мерную колбу помещают расчётное количество соли железа(III), после чего объём также доводят до метки раствором с тем же значением pH. Полученный титрант применяют для изменения концентрации окисленной формы металла в исследуемой системе.

Перед началом измерений в электрохимическую ячейку помещают 50 мл подготовленного раствора и проводят его деаэрацию, пропуская поток инертного газа в течение 20–30 минут. Такая обработка обеспечивает удаление растворённого кислорода и предотвращает возникновение побочных окислительно-восстановительных процессов.

После завершения деаэрации в раствор погружают измерительные электроды и регистрируют исходное значение электродвижущей силы. Далее выполняют титрование последовательным введением небольших порций титранта. После каждого добавления фиксируют новое значение ЭДС, причём регистрация данных осуществляется только после достижения

системой равновесного состояния. Критерием установления равновесия служит постоянство показаний прибора в течение не менее 2–3 минут.

Суммарное содержание ионов железа(III) в системе определяли с учётом концентраций и объёмов смешиваемых растворов. Расчёт выполняли по уравнению:

$$C_{общ.} = (V_2C_2 + V_1C_1)/ (V_1 + V_2) \qquad (32)$$

где (C_1) и (C_2) – концентрации ионов Fe(III) в исходных растворах; (V_1) и (V_2) – объёмы раствора, находящегося в электрохимической ячейке, и титрующего раствора соответственно.

После вычисления текущих концентраций трёхвалентного железа, полученные экспериментальные результаты использовали для построения зависимости электродвижущей силы системы от величины ЭДС – $pC_{Fe(III)}$. Анализ данной зависимости позволяет оценить влияние концентрации окисленной формы металла на величину окислительно-восстановительного потенциала.

Согласно положениям метода оксредметрии Кларка–Никольского, состав и ядерность образующихся координационных соединений определяли на основе исследования изменения ЭДС при варьировании концентрации Fe(III) в условиях постоянства остальных параметров системы. Для этого рассматривали частную производную функции, связывающей электродвижущую силу с концентрацией окисленной формы металла.

Полученные значения использовали для установления количества атомов железа(III), входящих во внутреннюю координационную сферу формирующихся комплексов.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{Fe(III)}}\right)_{pC_{Fe(II)}, pC_{Mn(II)}, pC_{Ac}, pH} = -\frac{\vartheta}{nq} \qquad (33)$$

При условии, что наклон экспериментальной зависимости (E – $pC_{Fe(III)}$) характеризуется тангенсом угла, численно равным величине (-ν), исходное уравнение может быть преобразовано к более удобной для дальнейших

расчётов форме. В этом случае зависимость между электродвижущей силой системы и концентрацией окисленной формы металла описывается следующим выражением: $-\nu = -\frac{\nu}{q}$ откуда следует, что: q=1

Следовательно, во внутренней координационной сфере комплекса содержится один атом окисленной формы железа Fe(III).

При этом, в системе образуются моноядерные комплексы. Наклон кривой = -ν/2 . $-\nu/2 = -\frac{\nu}{q}$, т.е. q=2, можно говорить о формировании биядерных комплексов окисленной формы металла.

2.4. Определение ядерности восстановленной формы металла в комплексных соединениях.

Для этого необходимо получить экспериментальную зависимость ЭДС системы от $pC_{Fe(II)}$, установить наклон прямолинейных участков кривой [97-100].

Для определения числа атомов восстановленной формы металла, входящих во внутреннюю координационную сферу комплекса, строят экспериментальную зависимость электродвижущей силы системы от концентрационного параметра $pC_{Fe(II)}$. На основании полученных данных выделяют линейные участки кривой и определяют их угловые коэффициенты, которые в дальнейшем используют для расчёта стехиометрических характеристик образующихся координационных соединений [97–100].

Для выполнения измерений предварительно готовят два рабочих раствора. В состав первого раствора вводят эквимолярные количества ионов железа(II) и железа(III), а также необходимую концентрацию лиганда. Поддержание заданной ионной силы среды осуществляют посредством внесения азотной либо хлорной кислоты.

Второй рабочий раствор характеризуется аналогичным содержанием ионов Fe(II), Fe(III) и лиганда. Его состав подбирают таким образом, чтобы концентрации основных компонентов оставались неизменными на

протяжении эксперимента, а различия между растворами были связаны только с условиями регулирования кислотности и ионной силы среды. Такой подход обеспечивает корректное изучение влияния концентрации восстановленной формы железа на величину окислительно-восстановительного потенциала системы, однако постоянство ионной силы в данном случае поддерживается добавлением гидроксида натрия. Значения pH приготовленных растворов должны различаться. После этого готовят серию растворов с заданными значениями pH.

На начальном этапе в электрохимическую ячейку вносят 100 мл первого рабочего раствора, после чего осуществляют его титрование вторым рабочим раствором до установления требуемого значения pH. Раствор с заданной кислотностью затем используют для приготовления серии образцов, отличающихся содержанием ионов железа(II).

Раствор с минимальной концентрацией восстановленной формы железа получают следующим образом: в мерную колбу вместимостью 50 мл помещают расчётное количество соли Fe(II), соответствующее нижней границе исследуемого диапазона концентраций ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Далее объём раствора доводят до метки подготовленным рабочим раствором с постоянным значением pH.

Для получения титрующего раствора в аналогичную мерную колбу вносят максимальное количество соли железа(II), предусмотренное условиями эксперимента. После полного растворения вещества объём также доводят до метки тем же рабочим раствором. В результате получают титрант с повышенным содержанием восстановленной формы металла.

Далее проводят титрование небольшими порциями титранта, определяя равновесные значения ЭДС в каждой экспериментальной точке. Общую концентрацию восстановленной формы железа рассчитывают по следующему уравнению:

$$C_{общ.} = (V_2C_2 + V_1C_1)/ (V_1 + V_2) \quad , (34)$$

где: C_1 и C_2 представляют собой исходные концентрации ионов железа(II), находящихся соответственно в растворе электрохимической ячейки и в титрующем растворе, а V_1 и V_2 – соответствующие объёмы этих растворов.

После расчёта текущих концентраций восстановленной формы железа выполняют обработку экспериментальных данных с целью определения влияния содержания Fe(II) на величину окислительно-восстановительного потенциала системы. Для этого рассматривают изменение электродвижущей силы при последовательном варьировании концентрации ионов железа(II) в условиях постоянства всех остальных параметров исследуемой системы.

Количественная интерпретация полученных результатов осуществляется на основе вычисления первой частной производной функции, связывающей ЭДС системы с концентрационным показателем восстановленной формы металла $pC_{Fe(II)}$. Анализ данной производной позволяет установить стехиометрические характеристики образующихся координационных соединений и определить число атомов железа(II), входящих во внутреннюю координационную сферу комплекса.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \mathrm{pFe(II)}}\right)_{pFe(\mathrm{III}),\mathrm{pCMn(II)})\ \ pH,\ \ pCAc} = \frac{\vartheta}{np} \qquad (35)$$

Полученное выражение можно представить в виде:

$$-\nu = -\nu/p$$

откуда следует, что p = 1. Это указывает на образование в исследованном интервале pH преимущественно моноядерных комплексов восстановленных форм марганца и железа. На следующем этапе выполняют исследование экспериментальной зависимости электродвижущей силы системы от концентрационного показателя лиганда. Анализ характера изменения данной кривой позволяет получить дополнительную информацию о составе и строении образующихся координационных соединений.

Корректность определения числа атомов восстановленной формы железа, входящих во внутреннюю координационную сферу комплекса, может быть подтверждена посредством сопоставления результатов,

полученных различными расчётными методами. Для этой цели рассматривают изменение окислительно-восстановительного потенциала при варьировании концентрации ионов Fe(II) в условиях постоянства всех остальных параметров системы.

Количественную оценку осуществляют на основании первой частной производной зависимости ЭДС от показателя концентрации восстановленной формы металла – железа(II), при неизменных значениях температуры, ионной силы раствора, кислотности среды, концентраций лиганда и других компонентов исследуемой системы:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \mathrm{pFe(II)}}\right)_{pFe(\mathrm{III}),\mathrm{pCMn(II)})\ \ pH,\ pCAc} = \frac{\vartheta}{np} \qquad (36)$$

Получим:

$$-\nu = -\frac{\nu}{\mathrm{p}} \text{ или p = 1,}$$

что свидетельствует об образовании на всем изученном интервале pH только моноядерных комплексов восстановленных форм марганца и железа.

2.5. Определение числа лигандов, входящих в состав координационного соединения.

Для установления количества лигандных частиц, связанных с центральным атомом металла во внутренней координационной сфере комплекса, исследуют зависимость электродвижущей силы системы от концентрационного показателя ацетат-ионов -pC_{Ac}.

В ходе эксперимента концентрацию лиганда изменяют в заданном диапазоне, тогда как все остальные параметры поддерживают неизменными. К числу постоянных условий относятся температура системы, ионная сила раствора, кислотность среды (pH), а также концентрации металлических компонентов, участвующих в процессах комплексообразования.

Полученные экспериментальные данные используют для построения зависимости ЭДС – pCAc. Последующий анализ формы кривой и её линейных участков позволяет определить стехиометрическое количество ацетат-ионов, координированных с центральным атомом металла, и

установить состав образующихся комплексных соединений, а остальные параметры сохраняют постоянными: температуру, ионную силу раствора, pH, а также показатели концентраций Fe(III), Mn(II) и Fe(II).

Для проведения эксперимента готовят два рабочих раствора. Оба раствора содержат эквимолярную смесь ионов железа:

$$[Fe(III)] = [Fe(II)] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

и отличаются только концентрацией ацетат-иона.

Готовить раствор начинают с минимальным количеством лиганда. Приливают в мерную колбу на 100 мл $[Fe(III)] = [Fe(II)] = 1 \cdot 10^{-5}$ и 0,1 моль/л уксусной кислоты. Ионную силу раствора поддерживают постоянной 0,1 азотной кислотой и 0,9 моль/л нитрата натрия.

Для проведения эксперимента первоначально готовят исходный раствор объёмом 100 мл, содержащий эквимолярные концентрации ионов $[Fe(III)] = [Fe(II)] = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. В состав раствора также вводят уксусную кислоту с концентрацией 0,1 моль/л. Поддержание заданного значения ионной силы осуществляют путём добавления гидроксида натрия.

Для приготовления рабочих растворов предварительно рассчитывают необходимое количество нитрата или перхлората железа, обеспечивающее одинаковое содержание окисленной и восстановленной форм железа. Рассчитанную навеску реагента помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, после чего проводят дальнейшее приготовление раствора в соответствии с условиями эксперимента.

Второй рабочий раствор готовят по аналогичной методике, сохраняя концентрации всех основных компонентов системы. Отличие заключается лишь в содержании уксусной кислоты, концентрацию которой устанавливают на максимально допустимом уровне в пределах 1–2 моль/л.

Исследование зависимости электродвижущей силы от концентрационного показателя ацетат-ионов проводят в электрохимической ячейке. Для этого в ячейку вносят заранее отмеренный объём первого рабочего раствора (V_0). Перед началом измерений раствор подвергают

деаэрации, пропуская через него поток инертного газа в течение 30 минут, что обеспечивает удаление растворённого кислорода и предотвращает протекание побочных окислительно-восстановительных процессов.

После завершения подготовки регистрируют исходное значение ЭДС системы. Далее осуществляют титрование путём последовательного введения из бюретки небольших объёмов второго рабочего раствора (V_i).

После каждой добавленной порции ожидают установления равновесного состояния и фиксируют соответствующее значение электродвижущей силы.

Текущее содержание уксусной кислоты в растворе после введения очередной порции титранта определяют расчётным путём с использованием уравнения материального баланса, учитывающего объёмы смешиваемых растворов и исходные концентрации кислоты по следующему уравнению:

$$C_i = (V_i C_j + V_0 C_0) (V_0 + V_i) \qquad (37)$$

где C_0 и Cj – исходные концентрации уксусной кислоты соответственно в электрохимической ячейке и бюретке.

После завершения серии измерений выполняют обработку полученных экспериментальных результатов. На основе зарегистрированных значений электродвижущей силы и рассчитанных концентрационных параметров строят графическую зависимость окислительно-восстановительного потенциала системы от показателя концентрации уксусной кислоты - pCAc.

Полученная кривая используется для анализа процессов комплексообразования и определения числа ацетат-ионов, участвующих в формировании координационных соединений.

На основании полученных экспериментальных данных строят зависимость ЭДС исследуемой системы от показателя концентрации уксусной кислоты – pC_{Ac}.

Например, если наклон экспериментальных зависимостей составляет ν, 2ν и 3ν, то с увеличением концентрации ацетат-ионов во внутренней координационной сфере комплекса последовательно координируются один,

два и затем три лиганда.

Такое поведение системы объясняется анализом первой частной производной общего уравнения ЭДС по показателю концентрации уксусной кислоты — pC_{Ac}

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pC_{Ac}}\right)_{p\mathrm{C(Fe(III))};\ \mathrm{Mn(II)}\ (\mathrm{Fe(II)},\ pH,} = -\frac{\nu}{\mathrm{n}}\left(\frac{l}{p} - \frac{x}{q}\right) \qquad (38)$$

Оно может быть равно ν, 2ν и 3ν.

Следует отметить, что на основании экспериментальной зависимости E–pH всегда имеется возможность определить общее число лигандов, координированных с центральным атомом металла в составе комплексного соединения [97–100].

Для анализа влияния кислотности среды на величину окислительно-восстановительного потенциала выполняют математическое преобразование общего уравнения, описывающего состояние исследуемой системы. С этой целью находят первую частную производную функции ЭДС по переменной pH при неизменных значениях остальных параметров. Полученное соотношение позволяет количественно оценить зависимость потенциала системы от концентрации ионов водорода:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial pH}\right)_{\mathrm{pCFe(III);\ pCMn(II);(pCFe(II);\ pCAc}} = -\frac{\nu}{\mathrm{n}}\left(\frac{(l+\vartheta)}{p} - \frac{(x+y)}{q}\right) \qquad (39).$$

2.6. Правила статистической обработки экспериментальных данных и расчет их достоверности

Результаты, полученные в ходе экспериментальных исследований, подвергались статистической обработке. Обработка данных проводилась в соответствии с современными методиками математической статистики [94–97, 108].

Одной из основных задач валидации являлась проверка достоверности экспериментально полученных результатов. Оценка надежности и корректности экспериментальных данных невозможна без их статистической обработки.

Статистическую обработку экспериментальных результатов

целесообразно начинать с расчёта показателя RSD, %. Данный параметр представляет собой относительное стандартное отклонение и используется для оценки воспроизводимости, разброса и точности полученных значений. Величину RSD определяют по следующей формуле:

$$RSD \quad ,\% \quad = \frac{S}{X_{CP}} \cdot 100 \qquad (40)$$

где: **S** – стандартное (среднеквадратическое) отклонение результатов измерений; $\bar{\mathbf{X}}_{\mathbf{cp}}$ – среднее арифметическое значение исследуемой величины, вычисленное по совокупности экспериментальных данных.

Перед определением относительного стандартного отклонения необходимо найти среднее значение измеряемого параметра. Для этого используют выражение, позволяющее рассчитать среднее арифметическое всех полученных результатов измерений:

$$X_{CP} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + \ldots\ldots X_n}{n} \qquad (41)$$

где $\mathbf{X_i}$ – отдельные экспериментально полученные значения исследуемого показателя, а **n** – количество выполненных измерений или наблюдений.

После вычисления среднего арифметического значения определяют величину стандартного (среднеквадратического) отклонения **S**, которая служит количественной характеристикой разброса экспериментальных результатов относительно их среднего уровня. Чем меньше значение данного параметра, тем выше согласованность и воспроизводимость полученных данных. Расчёт стандартного отклонения выполняют по следующей формуле:

$$S = \sqrt{\frac{\Delta X_1^2 + \Delta X_2^2 + \Delta X_3^2 + \cdots\cdots \Delta X_n^2}{(n-1)}} \qquad (42)$$

Для обработки и оценки достоверности экспериментальных результатов применяют уравнения (40-42), позволяющие определить основные статистические характеристики исследуемых данных.

В системе Fe(II)–Fe(III)–CH_3COOH–H_2O установлено, что в диапазоне

значений pH от 1,2 до 7,5 ионы железа(III) способны формировать ряд координационных соединений различного состава: $[Fe^{III}(L)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Fe^{III}(L)_2(H_2O)_4]^{+}$, $[Fe^{III}Fe^{II}(L)(H_2O)_{11}]^{2+}$ и $[Fe^{III}Fe^{II}(L)(OH)(H_2O)_{10}]^{-}$.

Количественной характеристикой устойчивости данных комплексов служат константы образования β_{qpslk}, значения которых приведены в таблице 2.6.1.

При статистической и термодинамической интерпретации результатов необходимо учитывать состав базисных частиц, который отражается системой индексов в обозначении константы образования β_{qpslk}. Каждый индекс характеризует определённый структурный параметр комплексного соединения.

Индекс q показывает количество ионов Fe(III), входящих во внутреннюю координационную сферу комплекса, тогда как индекс p соответствует числу ионов Fe(II). Параметр s характеризует количество протонов, связанных с лигандом, индекс l отражает общее число координированных лигандов, а величина k указывает на количество гидроксильных групп OH^{-}, присутствующих во внутренней координационной сфере исследуемого комплекса.

Таким образом, запись константы образования в виде βqpslk позволяет одновременно учитывать стехиометрический состав комплексной частицы и проводить количественную оценку её устойчивости в растворе.

Таблица 2.1. – Стехиометрический состав и значения констант образования ацетатных комплексов Fe(III), выявленных в водно-ацетатной системе Fe(II)–Fe(III)–CH_3COOH при температуре 298,2 K, концентрации лиганда $1\cdot10^{-2}$ моль/л, отношении $C_{Fe^{2+}}/C_{Fe^{3+}} = 1\cdot10^{-3}$ и ионной силе 0,25 моль/л

Состав комплексов	β_{qpslk}	Конс. обр., β_{qpslk}
$[Fe^{III}(L)(H_2O)_5]^{2+}$	β_{10210}	4,14±0,05
$[Fe^{III}(L)_2(H_2O)_4]^{+}$	β_{10420}	5,22±0,04
$[Fe^{III}Fe^{II}(L)(H_2O)_{11}]^{2+}$	β_{10110}	11,83±0,05
$[Fe^{III}Fe^{II}(L)(OH)(H_2O)_{10}]^{-}$	β_{10110}	16,22±0,08

Для определения статистических характеристик констант образования исследуемых координационных соединений первоначально выполняется подготовка массива экспериментальных данных в виде расчетной таблицы.

Структура таблицы формируется с учетом количества идентифицированных комплексных частиц железа(III). Каждому комплексу соответствует отдельный столбец, а дополнительный столбец предназначается для нумерации расчетных вариантов. В результате используется матрица, состоящая из шести столбцов.

Число строк в таблице определяется количеством выполненных вычислительных экспериментов и вариантов расчёта констант образования комплексов. После формирования массива данных проводят статистическую обработку результатов, включающую вычисление средних арифметических значений, определение стандартных отклонений и оценку воспроизводимости полученных данных.

Все расчётные операции, связанные со статистической обработкой экспериментальной информации, выполняются с использованием программного пакета Microsoft Excel, который позволяет автоматизировать вычисления, минимизировать вероятность арифметических ошибок и обеспечить наглядное представление результатов в табличной форме [104–109].

Таблица 2.2. - Значения констант устойчивости координационных соединений железа(III) с органическим лигандом представлены в таблице и характеризуют степень прочности образующихся комплексных частиц в исследуемом растворе

Значения β_{qpslk}			
β_{10420}	β_{10110}	β_{10110}	β_{11020}
4,13	5,21	11,80	16,22
4,06	5,19	11,82	16,19
4,14	5,23	11,79	16,21
4,11	5,22	11,77	16,18
4,12	5,17	11,85	16,25
4,08	5,20	11,86	16,22
4,10	5,24	11,81	16,18
4,07	5,16	11,78	16,24
4,15	5,22	11,84	16,17
4,12	5,18	11,83	16,26

Продолжение таблицы 2.2.			
Сред. знач.			
4,108	5,202	11,815	16,212
Ист. знач.			
4,14±0,05	5,22±0,04	11,83±0,05	16,22±0,08

Для определения констант устойчивости координационных соединений могут применяться различные вычислительные подходы, обеспечивающие получение сопоставимых результатов. В настоящем исследовании расчёт выполнялся путём сопоставления экспериментальных и теоретически рассчитанных значений окислительной функции с использованием итерационного метода, основанного на многократном последовательном уточнении искомых параметров до достижения необходимой точности.

При разработке расчётных алгоритмов принимались во внимание все базисные компоненты системы, оказывающие влияние на процессы комплексообразования и значения констант устойчивости. Кроме того, в математическую модель были включены три последовательные константы кислотной диссоциации лимонной кислоты, что позволило более корректно описать равновесные процессы, протекающие в растворе.

В используемых программных алгоритмах для записи чисел в экспоненциальной форме применяется обозначение E, соответствующее степени числа десять. Например, запись 1E10 эквивалентна математическому выражению 1×10^{10}, а значение $5E^{-3}$ соответствует 5×10^{-3}. Такой способ представления чисел существенно упрощает выполнение расчётов при работе с очень большими или малыми величинами констант равновесия.

$$f_э=СТЕПЕНЬ(10;(B521-\$F\$516)/59) \quad (43)$$

$$f_т=ОКРУГЛ(СУММПРОИЗВ(M518+\$A\$559*\$L\$558*L518+2*\$C\$559*\$M\$558*E518+\$F\$559*\$L\$558*K518+\$G\$559*\$M\$558*\$N\$561*J518+\$H\$559*\$M\$558*J518+\$I\$559*\$L\$558*J518)/(M518+\$O\$559*\$L\$558*L518+\$P\$559*\$M\$558*K518+\$Q\$559*\$L\$558*K518+2*\$U\$559*\$M\$558*F518+\$AI\$559*\$M\$559*J518);9) \quad (44)$$

После завершения вычислительной обработки экспериментальных данных была сформирована итоговая строка таблицы 2.2, в которой приведены усреднённые значения констант образования исследуемых координационных соединений, а также соответствующие им показатели стандартного отклонения.

Для комплекса состава $[Fe^{III}(L)(H_2O)_5]^{2+}$ общая константа образования характеризуется индексом β_{10210}. В результате статистической обработки установлено, что её наиболее вероятное значение составляет 4,14, тогда как величина стандартного отклонения не превышает ±0,07, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости полученных данных.

Для наиболее устойчивого комплекса состава $[Fe^{III}Fe^{II}(L)(OH)(H_2O)_{10}]^-$ рассчитанное значение константы образования оказалось равным 16,22 при стандартном отклонении ±0,08. Небольшая величина отклонения подтверждает высокую степень согласованности результатов, полученных в ходе многократных расчётов.

Следует отметить, что точность определения констант устойчивости координационных соединений напрямую зависит от корректности установленного состава комплексов, количества реально существующих частиц в растворе и правильности оценки областей их преобладания. В реальных многокомпонентных системах практически невозможно обеспечить существование только одной комплексной формы, поскольку одновременно протекают многочисленные равновесные процессы.

Вследствие этого, часть вычислительной неопределённости обусловлена наложением равновесий между различными частицами и относится к экспериментальной погрешности метода. Полученные отклонения не выходят за пределы допустимой ошибки эксперимента и подтверждают достоверность рассчитанных термодинамических параметров исследуемой системы [111].

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1. Экспериментальные кривые зависимости ЭДС системы Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O от pH, температуры и ионной силы раствора

Для исследования процессов гетероядерного комплексообразования в системе Fe(III)–Fe(II)–Mn(II)–CH_3COOH–H_2O был использован метод окислительного потенциала Кларка–Никольского [71–78]. Данный метод позволяет получать информацию о составе координационных соединений, областях их существования и устойчивости, а также определять термодинамические характеристики комплексных частиц, образующихся в растворе.

Эффективность метода подтверждена многочисленными исследованиями координационных равновесий в многокомпонентных системах. Ранее с его использованием были изучены закономерности формирования моноядерных и полиядерных комплексов железа, а также процессы образования гомо- и гетеровалентных координационных соединений в системах Fe(II)–Fe(III) и Fe(0)–Fe(II). В качестве лигандов при этом применялись различные органические кислоты, аминокислоты и нейтральные донорные молекулы, способные образовывать устойчивые координационные структуры в водной среде.

Результаты выполненных исследований показали высокую информативность метода окислительного потенциала при изучении сложных равновесных процессов в растворах переходных металлов. Это обусловило его применение для анализа механизмов образования и устойчивости гетероядерных ацетатных комплексов железа и марганца в рассматриваемой системе [11-15; 51; 71; 73-76; 97; 98].

В каждой из изученных систем ЭДС определялась потенциометрическим методом, описанным выше.

Согласно принятой методики, при проведении эксперимента использовались два рабочих раствора. В их состав входила эквимолярная смесь солей марганца, а также двух- и трёхвалентного железа в виде нитратов или перхлоратов. Концентрации ионов металлов изменялись в интервале $1\cdot10^{-4}\div0{,}5\cdot10^{-3}$ моль/л, тогда как концентрация уксусной кислоты составляла – от $1\cdot10^{-1}$ до $1\cdot10^{-2}$ моль/л [97–100]. Все исследования проводились при постоянной ионной силе растворов. Для поддержания заданной ионной силы применялись хлорная или азотная кислоты, перхлорат (или нитрат) натрия, а также гидроксид натрия (NaOH). В процессе эксперимента первый рабочий раствор, находящийся в электрохимической ячейке, титровали вторым раствором с использованием микробюретки.

На основании полученных экспериментальных данных строилась зависимость ЭДС системы от значения pH (рис. 3.1.). В соответствии с теоретическими положениями метода первоначально была получена зависимость ЭДС системы от pH раствора без присутствия гетероиона Mn(II) (табл. 3.1, рис. 3.1, кр. 1), а затем аналогичная зависимость в присутствии катионов Mn(II) (табл. 3.1, рис. 3.1, кр. 2).

Исследование влияния кислотности раствора на величину электродвижущей силы проводилось в системе Fe(II)–Fe(III)–CH_3COOH–H_2O при постоянных значениях основных параметров. Измерения выполнялись при ионной силе раствора I = 1,0 моль/л, концентрации уксусной кислоты $C_{HAc} = 1\cdot10^{-3}$ моль/л, концентрациях ионов железа $C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1\cdot10^{-4}$ моль/л и температуре 298,2 K.

Таблица 3.1. - Зависимость электродвижущей силы от кислотности среды в системе Fe(II)–Fe(III)–CH_3COOH–H_2O

pH	E, mB	pH	E, mB
0,5	570	5,5	90
1,0	570	6,0	20
1,5	570	6,5	-15
2,0	548	7,0	-25
2,5	530	7,5	-30
3,0	510	8,0	-40

Продолжение таблицы 3.1.			
3,5	470	8,5	-50
4,0	370	9,0	-55
4,5	300	9,5	-52
5,0	190	10,0	-50

Таблица 3.2. - Система Fe(II)-Fe(III)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O. Значения электродвижущейся силы (ЭДС) в зависимости от pH при ионной силе раствора 1,0; C_{HAc}= 1·10⁻³ моль/л; $C_{Mn(II)}$ =$C_{Fe(II)}$ =$C_{Fe(III)}$ =1·10^{-4} моль/л и температуре 298.2 К

pH	E, mB	pH	E, mB
0,5	600	5,5	125
1,0	600	6,0	50
1,5	600	6,5	23
2,0	588	7,0	23
2,5	570	7,5	23
3,0	550	8,0	23
3,5	510	8,5	23
4,0	440	9,0	23
4,5	350	9,5	23
5,0	250	10,0	23

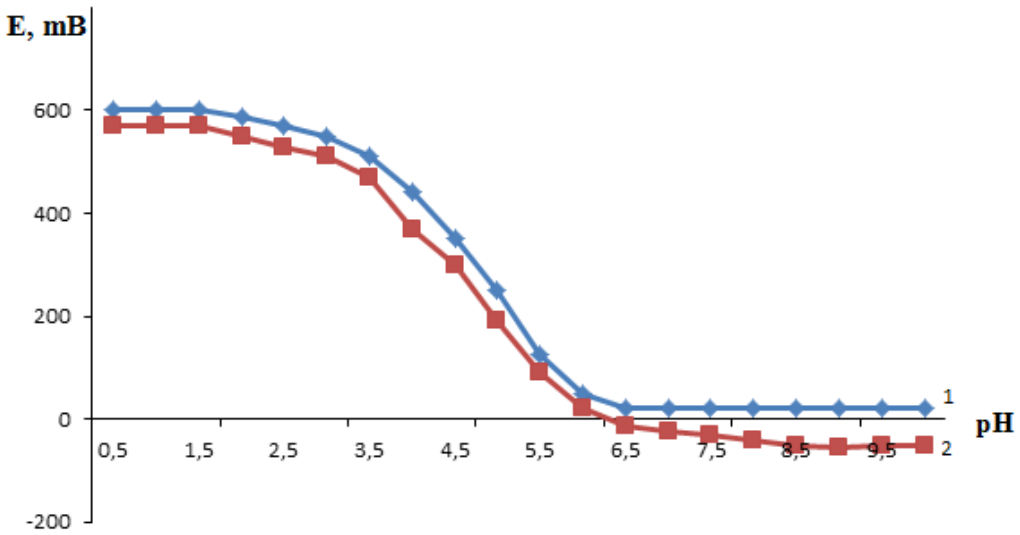


Рисунок 3.1. - Графические зависимости ЭДС системы железо(II)-железо(III)-уксусная кислота-вода (кр. 1) и железо(II)-железо(III)-марганец(II)-уксусная кислота-вода (кр. 2) от pH при I = 1,0; концентрации всех трех металлов 1·10^{-3}; Ас – иона 1·10^{-2} моль/л, Т = 298,2 К.

Изучено влияние ионов Mn(II) на зависимость электродвижущей силы от pH в исследуемой системе. На рисунке 3.1. кривая 1 соответствует раствору Fe(III)–Fe(II)–CH_3COOH–H_2O, а кривая 2 – системе Fe(II)–Fe(III)–Mn(II)–CH_3COOH–H_2O. Различия между кривыми свидетельствуют о влиянии марганца на процессы комплексообразования и окислительно-восстановительные равновесия в растворе.

Согласно теоретическим положениям метода, в присутствии гетероиона Mn(II) процесс комплексообразования начинается при более низких значениях pH, чем в системе без Mn(II). Полученные результаты позволяют предположить, что присутствие ионов Mn(II) способствует усилению процессов комплексообразования в системе. Кроме того, нельзя исключать непосредственное участие марганца в формировании смешанных гетероядерных координационных соединений совместно с ионами железа.

Полученные данные указывают на существенное влияние ионов Mn(II) на процессы комплексообразования в исследуемой системе. Вероятно, присутствие марганца способствует увеличению устойчивости образующихся комплексов либо связано с его непосредственным включением в состав гетероядерных координационных частиц. Поэтому концентрации и железа, и марганца уменьшаются, а по уравнению Нернста это приводит к падению ЭДС, или согласно теории оксредметрии к формированию комплексов.

Если в системе присутствует гетероион Mn(II), зависимость ЭДС от pH, как показывают экспериментальные кривые, смещается в сторону более меньших значений pH, т.е. в кислую область (рис. 3.1, кр. 2). Кроме того, полученные данные экпериментов указывают на то, что присутствие гетероиона Mn(II), как было отмечено выше повышает способность Fe(III) к образованию комплексов.

По построенной графической зависимости ЭДС системы от pH (рис. 3.1.) можно получить много информации. Например, процесс комплексообразования не сразу начинается в сильнокислой среде.

Прямолинейный участок (начало кривой) говорит, согласно теории метода оксредметрии, об отсутствии процесса формирования комплекса до pH 1,5-1,8. Затем, потенциал системы уменьшается, следовательно, в процесс комплексообразования входит окисленная форма металла, т.е. Fe(III). Далее появляется тенденция к небольшому повышению потенциала, т.е. в процессе комплексообразования начинает участвовать и восстановленное железо. В присутствии гетеро-иона могут формироваться гетероядерные комплексы. Сам Mn(II) комплексов не образует. К вопросам гетеро-иона и образующихся комплексов мы вернемся ниже.

На рисунке 3.2. показаны кривые зависимости электродвижущийся силы от pH при двух различных температурах. В рабочем растворе образуются координационные соединения окисленной и восстановленной форм различного состава.

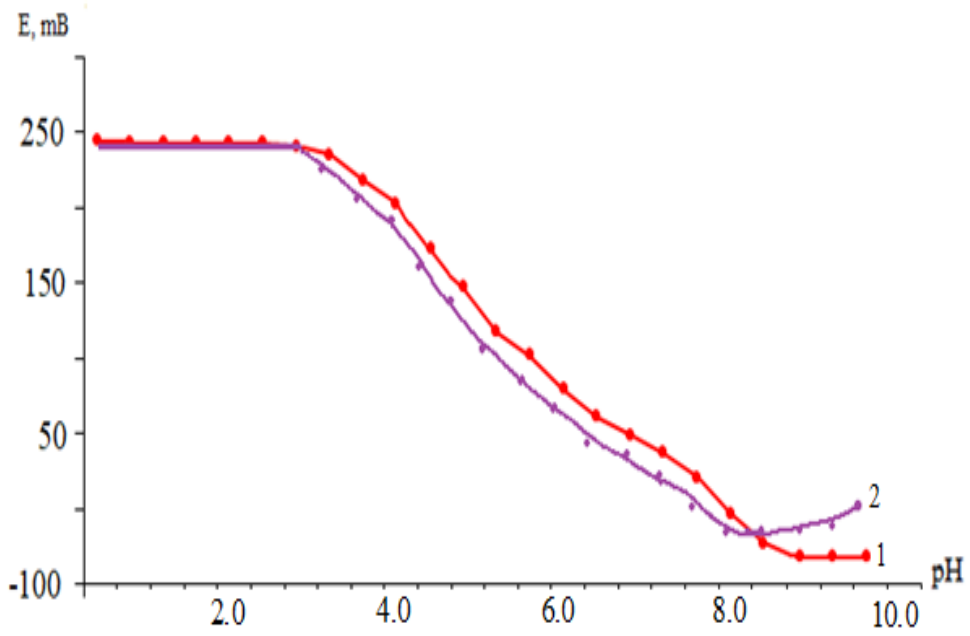


Рисунок 3.2. - Кривые зависимости ЭДС системы железо^{II}-железо^{III}-марганец^{II}-уксусная кислота-вода от pH при I раствора 1.0; концентрации всех трех металлов $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, T = 1- 308,2; 2- 318,2 К.

Из рисунка видно, что на ход кривых сильно влияет температура, с повышением которой процес комплексообразования ускоряется. С повышением температуры кривая E-pH смешается в сторону меньших

значений pH, так как энергия активации реакций комплекобразования уменьшается и формирование комплексов происходит раньше, с меньшим расходом энергии. Процес комплексообразования заканчивается в щелочной среде при pH чуть выше 10. Проведенные наши эксперименты показали, что на ход кривых ЭДС от pH кроме температуры влияет ионная сила раствора (рис. 3.3.).

Таблица 3.3. – Система Fe(II)-Fe(III)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O. Значения ЭДС от pH при ионной силе раствора 1,0; $C_{HAc}= 1\cdot10^{-3}$ моль/л; $C_{Mn(II)} =C_{Fe(II)} =C_{Fe(III)} =1\cdot10^{-4}$ моль/л и температуре 298.2 К

I=0,75 моль/л		I=0,5 моль/л		I=0,25 моль/л	
E, mB	pH	E, mB	pH	E, mB	pH
580	0,5	585	0,5	585	0,5
580	1	585	1	585	1
580	1,5	585	1,5	585	1,5
568	2	588	2	585	2
560	2,5	576	2,5	582	2,5
540	3	560	3	578	3
490	3,5	519	3,5	539	3,5
420	4	454	4	484	4
340	4,5	377	4,5	403	4,5
240	5	286	5	321	5
130	5,5	183	5,5	216	5,5
60	6	100	6	129	6
30	6,5	62	6,5	92	6,5
10	7	40	7	70	7
0	7,5	30	7,5	53	7,5
-5	8	15	8	35	8
-8	8,5	15	8,5	16	8,5
-13	9	10	9	14	9
-16	9,5	-5	9,5	0	9,5
-17	10	-6	10	-3	10

Таблица 3.4. – Система Fe(II)-Fe(III)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O. Значения ЭДС от pH при ионной силе раствора 0,1; C_{HAc}= $1\cdot10^{-3}$ моль/л; $C_{Mn(II)}$ =$C_{Fe(II)}$ =$C_{Fe(III)}$ =$1\cdot10^{-4}$ моль/л и температуре 298.2 К

I=0,1 моль/л			
pH	E, mB	pH	E, mB
0,5	585	5,5	246
1,0	585	6,0	159
1,5	585	6,5	112
2,0	585	7,0	90
2,5	582	7,5	63
3,0	578	8,0	20
3,5	559	8,5	4
4,0	501	9,0	0
4,5	443	9,5	-5
5,0	341	10,0	-5

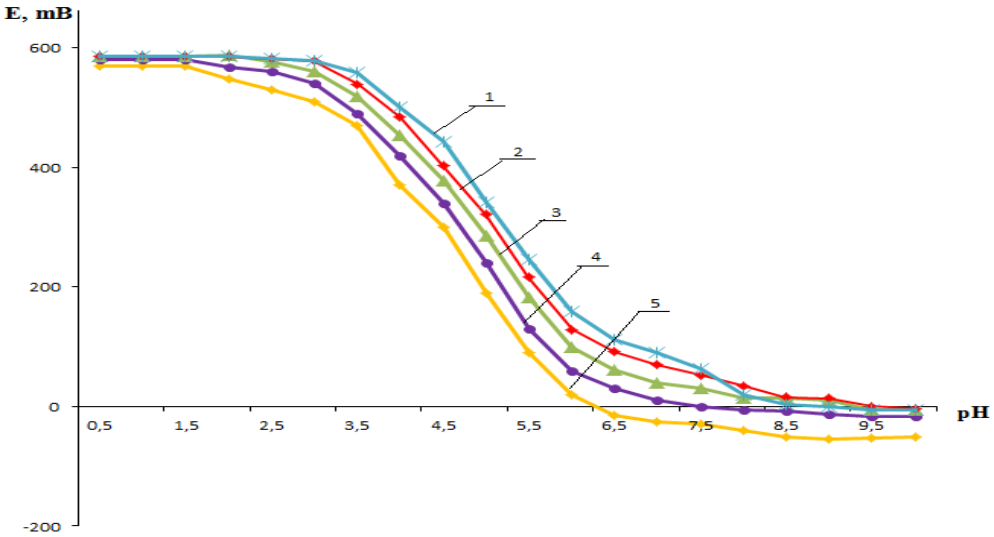


Рисунок 3.3. - Кривые зависимости ЭДС от pH для системы железо^{II}-железо^{III}-марганец^{II}-уксусная кислота-вода при I раствора 1 - 0,10; 2 - 0,25; 3 - 0,50; 4 - 0,75; 5 - 1,00; концентрации трех металлов $1\cdot10^{-3}$; Ас-ионов $1\cdot10^{-2}$ моль/л, Т= 298,2 К

Из представленного рисунка видно, что ионная сила раствора оказывает существенное влияние на процесс комплексообразования в исследуемой системе. При этом, характер наклона кривых сохраняется, что свидетельствует о неизменности составов образующихся комплексов.

Следует отметить, что с увеличением ионной силы раствора кривые

зависимости смещаются в область более низких значений pH, то есть процесс комплексообразования протекает интенсивнее. Вероятно, это обусловлено усилением взаимодействия между базисными частицами системы.

3.2. Экспериментальные зависимости ЭДС системы Fe(II)-Fe(III)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O от концентрационных параметров ($pC_{Fe(III)}$, $pC_{Fe(II)}$, $pC_{Mn(II)}$, pC_{Ac})

Для точного определения состава и отдельных свойств формирующихся комплексных соединений необходимо провести анализ дополнительных экспериментальных зависимостей. В первую очередь, следует установить число атомов окисленной формы металла, то есть Fe(III). С этой целью, согласно методике, изложенной во второй главе работы, экспериментально была получена кривая зависимости ЭДС системы от $pC_{Fe(III)}$ (рис. 3.4.) [97–100].

Как видно из рисунка, при увеличении pH до значений 1,0–1,5 величина ЭДС системы практически не изменяется, вследствие чего наблюдается прямолинейный участок, параллельный оси абсцисс. Согласно теории метода окислительного потенциала, это свидетельствует об отсутствии процессов комплексообразования в исследуемой системе.

При дальнейшем повышении pH наблюдается уменьшение значений ЭДС системы, что, в соответствии с положениями теории метода, указывает на образование комплексных соединений Fe(III). Действительно, по уравнению Нернста ЭДС падает, когда в системе снижается концентрация Fe(III), так как часть этого иона расходуется на формирование комплекса. К pH=2.0 относится первая кривая, наклон которой равен 0. Как было отмечено выше, полученные результаты свидетельствуют о том, что при данном значении pH процесс комплексообразования в исследуемой системе не протекает. При других значениях кислотности среды (pH 5,5; 7,0 и 9,5) наблюдаются одинаковые значения наклона зависимостей, равные −υ (59 мВ). Это указывает на то, что в образовании координационных соединений при указанных значениях pH принимает участие один атом

железа(III). Далее изменения значения ЭДС в системе нет, что свидетельствует об отсутствии процесса комплексообразования.

Следовательно, в системе формируются моноядерные координационные соединения. Отмечено, что этот процесс продолжается почти до pH 5.0.

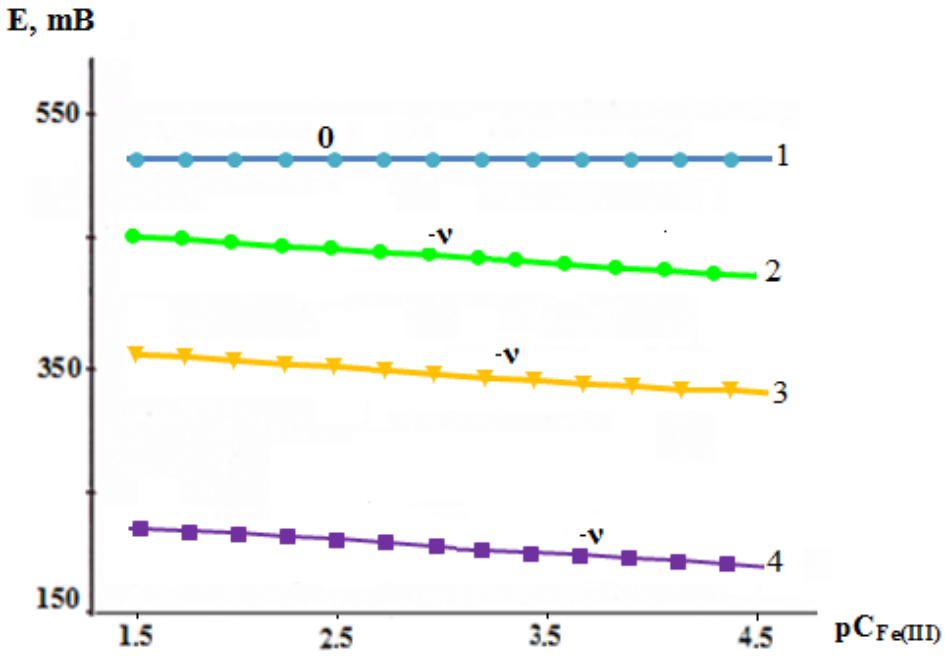


Рисунок 3.4. - Система железо^{II}-железо^{III}-марганец^{II}-уксусная кислота-вода. Кривые зависимости ЭДС от $pC_{Fe(III)}$ при ионной силе раствора 1.0; концентрации металлов $1 \cdot 10^{-3}$; Ас-ионов $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и Т= 298,2 К; pH: 1-2.0; 2-5.5; 3-7.0; 4-9.0.

Комплексообразование в исследуемой системе протекает последовательно в интервале pH 2,5–10,0. При дальнейшем увеличении pH начинается процесс гидролиза ионов Fe(III), сопровождающийся образованием бурого осадка гидроксосоединений железа.

Для определения числа атомов железа(II), входящих во внутреннюю координационную сферу образующихся комплексов, согласно положениям оксредметрического метода необходимо экспериментально построить зависимости ЭДС системы от показателя концентрации восстановленной формы железа ($pC_{Fe(II)}$), представленные на рисунке 3.5. Анализ данных зависимостей позволяет установить стехиометрический состав комплексов по отношению к ионам Fe(II).

Далее, необходимо осуществить полный анализ наклонов указанных кривых. По численным значениям тангенсов угла наклона экспериментальных кривых определяют ядерность образующихся комплексных соединений Fe(II).

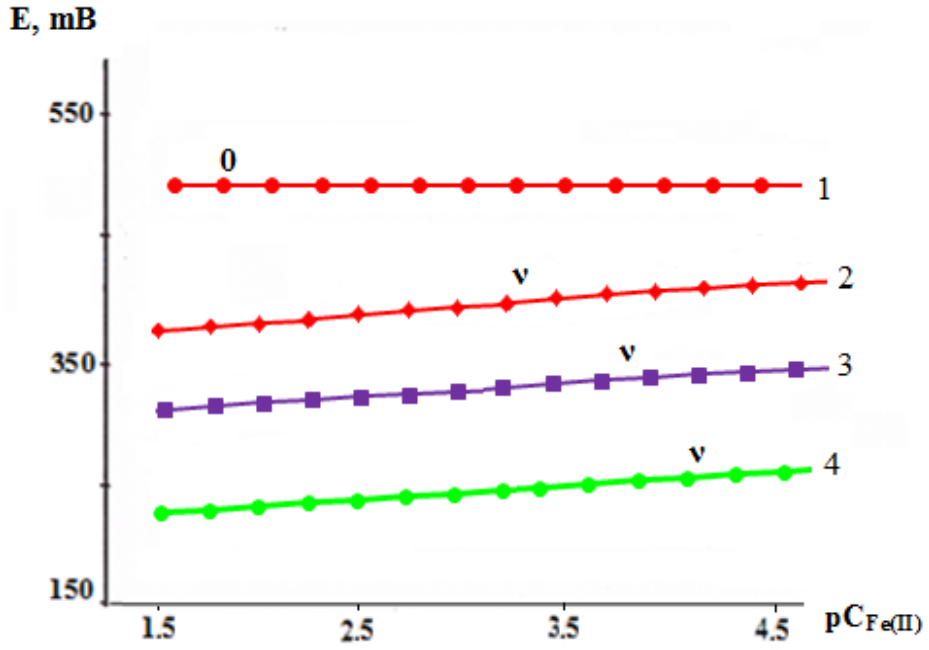


Рисунок 3.5. - Система железо^{II}-железо^{III}-марганец^{II}-уксусная кислота-вода. Кривые зависимости ЭДС от $pC_{Fe(II)}$ при ионной силе раствора 1,0; концентрации металлов $1 \cdot 10^{-4}$; Ас-ионов $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и Т= 298,2 К.

Кривые соответствуют следующим значениям pH: 1 – 4,5; 2 – 6,0; 3 – 8,0; 4 – 9,6. Установлено, что образование комплексных соединений с участием ионов Fe(II) начинается при значениях pH, превышающих 5,0. При дальнейшем повышении кислотно-основного показателя наблюдается изменение наклона экспериментальных зависимостей ЭДС от $pC_{Fe(II)}$ на величину ν (59 мВ) (рис. 3.5.). В соответствии с положениями теории метода окислительного потенциала данный факт указывает на формирование моноядерных координационных соединений, содержащих один атом железа(II) в составе комплекса.

Далее аналогичным образом были построены экспериментальные зависимости ЭДС исследуемой системы от показателя концентрации катионов марганца(II) – $pC_{Mn(II)}$. Анализ полученных кривых показал, что

значение наклона, равное ν, наблюдается только при pH 5,5; 7,0 и 9,0 (рис. 3.6.). Это свидетельствует о том, что при указанных значениях кислотности среды катионы Mn(II) участвуют в процессах комплексообразования в определённом стехиометрическом соотношении.

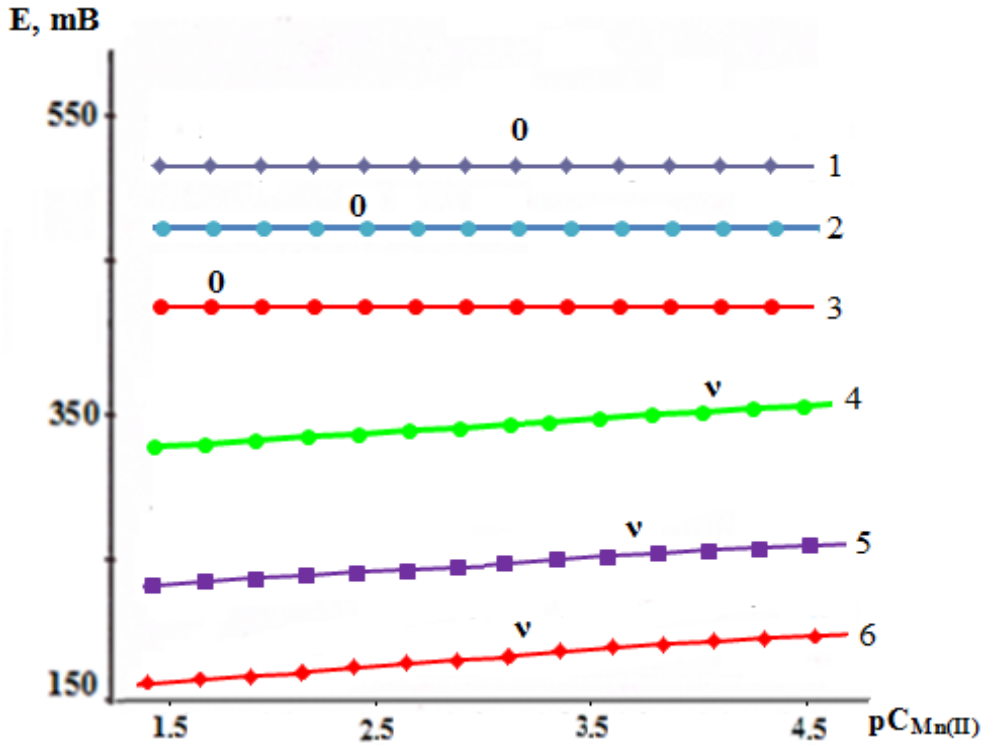


Рисунок 3.6. - Система железо^{III}-марганец^{II}-уксусная кислота-вода, графические зависимости ЭДС от –lg концентрации марганца при I = 1.0; концентрации металлов $1\cdot10^{-4}$, Ас-ионов $C_{HAc}=1\cdot10^{-3}$ моль/л, T= 298,2 К; pH: 1 – 2,5; 2 - 5.0; 3 - 7.0; 4 - 9.0.

При всех остальных значениях наклоны были равны 0, что свидетельствовало о том, что Mn(II) при этих значениях pH не формирует комплексные соединения. Остается интервал, когда марганец может включиться в образование комплекса, это pH = 5,5 ÷ 9,0. Причем, в указанном интервале pH образуются наклоны экспериментальных кривых, которые все имеют значение υ. Согласно теории метода оксредметрии, это свидетельствует об образовании комплексных соединений, содержащих во внутренней координационной сфере только один атом марганца.

Для более детального исследования процессов комплексообразования в рассматриваемой системе необходимо дополнительно проанализировать зависимость ЭДС от показателя концентрации уксусной кислоты pC_{HAc}.

Изучение данной зависимости позволяет установить число ацетат-ионов, входящих во внутреннюю координационную сферу центрального атома комплекса. Соответствующая экспериментальная кривая приведена на рисунке 3.7.

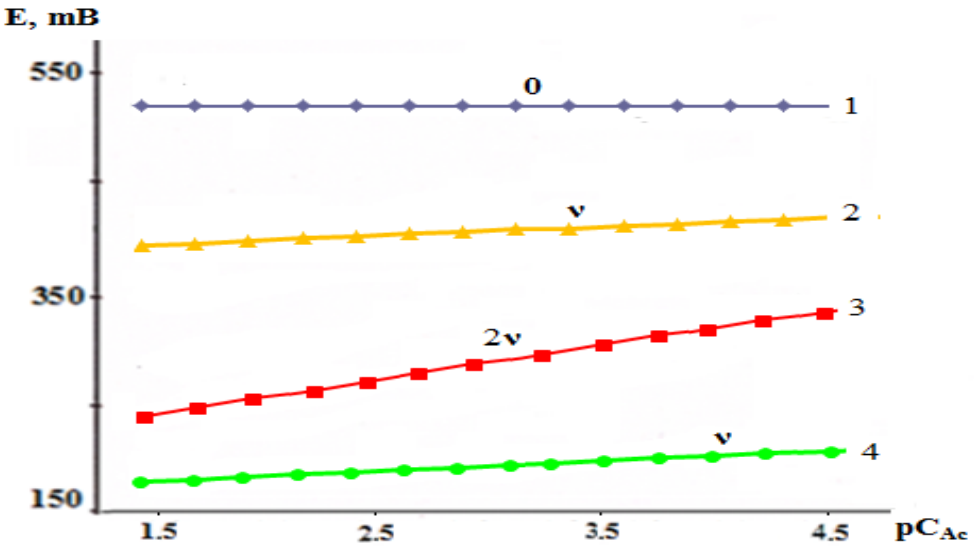


Рисунок 3.7. - Исследуемая система железо^{II}-железо^{III}-марганец^{II}-уксусная кислота-вода и графические её зависимости ЭДС от -lg концентрации Ac-ионов при T = 298,2 K; I =1,0; концентрации металлов $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; pH: 1 – 2,5; 2 – 5.0; 3 – 7.0; 4 – 9.0.

Были получены наклоны ν, 2 ν и ν. Эти величины согласно теории метода оксредметрии говорят о координации к металлу одного, двух, и снова одного ацетатного иона. При pH около 5,0 координируется одна молекула ацетат-иона, с увеличением концентрации кислоты наклон увеличивается до 2 ν, что соответствует присоединению всего двух молекул лиганда. Далее, при слабощелочном значении pH = 9,0 наклон равен ν. Во внутренней координационной сфере содержится опять один лиганд.

3.3. Химическая модель системы Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O, расчет констант образования комплексов с использованием окислительной функции (f^0)

По найденным наклонам экспериментальных зависимостей ЭДС системы от pH, pC_0, pC_r, $pC_{Mn(II)}$ и pC_{Ac} составлена стехиометрическая матрица равновесий или математическая её модель (табл. 3.5.).

Таблица 3.5. - Стехиометрическая матрица равновесных процессов в системе Fe(III)–Fe(II)–Mn(II)–CH_3COOH–H_2O при ионной силе раствора 1,0 и температуре 298,2 К.

Экспер. знач. наклонов зависимости ЭДС от показателей концентрационных переменных					Состав комплексов
pH	pC_{Fe3+}	pC_{Fe2+}	pC_{Mn2+}	pC_{Ac}	
-ν	-ν	-	-	ν	$[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$
-ν	-ν	-	-	ν	$[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$
-ν	-ν	-	ν	ν	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$
-ν	-ν	-	ν	ν	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$
-ν	-	ν	-	ν	$[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}$
-2ν	-	ν	-	2ν	$[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^{0}$
-ν	-	ν	-	ν	$[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^{-}$

На основании полученных стехиометрических параметров формируют матрицу равновесных состояний либо химическую модель исследуемой системы, отражающую основные процессы комплексообразования и распределения частиц в растворе [107–110]. Построенная модель используется для дальнейшего математического описания и расчёта параметров ионных равновесий, а также определения характеристик образующихся координационных соединений [111–114].

Изученные и проанализированные наклоны экспериментальных кривых позволили определить все базисные частицы, которые необходимы для модели, о них речь шла выше. Это g, p, b, s, l, k. По их экспериментальным численным значениям была составлена химическая модель равновесий системы (табл. 3.6.). Химическая модель ионных равновесий представлена в табличной форме, включающей столбцы и строки. Столбцы соответствуют совокупности базисных частиц, условно обозначенных символами g, p, b, s, l и k, а строки отражают число возможных численных комбинаций данных параметров (табл. 3.6.) [107–110].

Таблица 3.6. - Система Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O, её химическая модель при ионной силе раствора 1.0; $C_{Mn(II)}=C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}= 1\cdot10^{-4}$; $C_{HAc}=1\cdot10^{-3}$ моль/л и температуре 298, 2 К

Базисные частицы системы						Состав комплексов
g	p	b	s	l	k	
Fe^{3+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}	H	Ac^-	OH^-	
1	0	0	0	1	0	$[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$
1	0	0	0	1	1	$[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$
1	0	1	0	1	0	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$
1	0	1	0	1	2	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$
0	1	0	0	1	0	$[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}$
0	1	0	0	2	0	$[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^{0}$
0	1	0	0	1	2	$[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^{-}$

Моделирование позволяет нам вести дальнейшие расчеты ионных равновсесий методами математической обработки даннных [111- 115] с привлечением компьютерных программ. Все рассмотренные ионные равновесия составлены с учетом материального баланса базисных частиц системы, существующих и возможных вариантов реакций [116-119].

Численное значение наклонов экспериментальных кривых позволили составить основу матрицы, химической модели ионных равновесий исследованной системы. Например, наклон экспериментальной кривой ЭДС от pC_{Fe2+} равен 0 и 1. Поэтому, в графе p таблицы мы видим эти цифры, 0 и 1. Или, l - количество лиганда во внутренней координационной сфере имеет в таблице численные значения 1 и 2. Следовательно, в графе Ac^- мы пишем 1 (в шести клетках) и 2 - в одной. С учетом количества всех базисных частиц в последней графе расписаны формулы образующихся в системе комплексных соединений.

Общий анализ значений наклонов всех экспериментальных кривых и составленная модель (табл. 3.6.) показали образование в системе следующих комплексных соединений: $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$; $[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$; $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$; $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$; $[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}$; $[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^{0}$; $[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^{-}$. Из 7 комплексов 2 являются

гетероядерными, $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$; $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$, т.е. во внутренней координационной сфере содержатся два различных металла, это Fe^{III} и Mn^{II}. Полученные данные не показывают, что в системе может образоваться гетероядерный комплекс, содержащий Fe^{II}, видимо Mn^{II} подавляет комплексообразующую способность Fe^{II}.

Следует отметить, что три комплексных соединения содержат гидроксильные группы, причем два из них включают по две OH^--группы. На начальных стадиях процесса комплексообразования сначала формируются чисто ацетатные комплексы, а затем — гидроксоацетатные координационные соединения. Возможные механизмы образования комплексов Fe(III) и Fe(II) представлены в таблицах 3.7. и 3.8, соответственно.

Таблица 3.7. - Вероятные механизмы реакций комплексообразования железа(Ш) в системе железо(III)-железо(II)-марганец(II)-укусная кислота-вода при Т = 298,2 К, ионной силе 1.0 моль/л

Уравнения реакций образования комплексов Fe(III)
$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + Ac^- \leftrightarrow [FeAc(H_2O)_5]^{2+} + H_2O$
$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + Ac^- + H_2O \leftrightarrow [FeAcOH(H_2O)_4]^{+} + H_3O^+$ **или** $[FeAc(H_2O)_5]^{2+} + H_2O \leftrightarrow [FeAcOH(H_2O)_4]^{+} + H_3O^+$
$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + [Mn(H_2O)_4]^{2+} + Ac^- \leftrightarrow [FeMnAc(H_2O)_9]^{4+} + H_2O$ **или** $[FeAc(H_2O)_5]^{2+} + [Mn(H_2O)_4]^{2+} \leftrightarrow [FeMnAc(H_2O)_9]^{4+} +$ **или** $[FeAcOH(H_2O)_4]^{+} + [Mn(H_2O)_4]^{2+} + H_3O^+ \leftrightarrow [FeMnAc(H_2O)_9]^{4+} + H_2O$
$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + [Mn(H_2O)_4]^{2+} + Ac^- + 2\,H_2O \leftrightarrow [FeMnAc(OH)_2(H_2O)_9]^{2+} + H_3O^+$ **или** $[FeAc(H_2O)_5]^{2+} + [Mn(H_2O)_4]^{2+} + 2\,H_2O \leftrightarrow [FeMnAc(OH)_2(H_2O)_9]^{2+} + H_3O^+$ **или** $[FeAcOH(H_2O)_4]^{+} + [Mn(H_2O)_4]^{2+} + 2\,H_2O \leftrightarrow [FeMnAc(OH)_2(H_2O)_9]^{2+} + H_3O^+$ **или** $[FeMnAc(H_2O)_9]^{4+} + 2H_2O \leftrightarrow [FeMnAc(OH)_2(H_2O)_9]^{2+} + H_3O^+$

Из таблицы 3.7. ясно, что первый комплекс может образоваться только по одному механизму, присоединению к аквакомплексу $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ одного ацетат-иона. У второго комплекса уже появляются 2 варианта, из аквакомплекса присоединением ацетат-иона и гидроксильной группы, а также взаимодействием готового ацетатного комплекса с гидроксильной группой. У третьего комплекса три варианта и четвертого комплекса 4 возможных механизма (см. табл. 3.7.).

Таблица 3.8. - Вероятные механизмы реакций комплексообразования железа(II) в системе железо(III)-железо(II)-марганец(II)-укусная кислота-вода при Т = 298,2 К, ионной силе 1.0 моль/л

Уравнения реакций образования комплексов Fe(II)
$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + Ac^- \leftrightarrow [FeAc(H_2O)_5]^+ + H_2O$
$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + 2\,Ac^- \leftrightarrow [FeAc_2(H_2O)_4]^0 + 2H_2O$ **или** $[FeAc(H_2O)_5]^{2+} + Ac^- \leftrightarrow [FeL_2(H_2O)_4]^0 + H_2O$
$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + Ac^- + 2H_2O \leftrightarrow [Fe(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^- + H_3O^+$ **или** $[FeAc(H_2O)_5]^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow [Fe(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^- + H_3O^+$ **или** $[FeAcOH(H_2O)_4]^+ + H_2O \leftrightarrow [Fe(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^- + H_3O$

Анализ данных таблицы 3.8 показывает, что у первого комплекса Fe(II) только один возможный механизм формирования. Второй комплекс может образоваться на основе двух реакций, аквакомплекс взаимодействует с двумя молекулами ацетат-иона и комплекс с одним ацетат-ионом присоединяет ещё один ацетат-ион. Далее, третий комплекс имеет три варианта (см. табл. 3.8.).

Из проведенного эксперимента было отмечено, что с понижением ионной силы раствора резко уменьшается реакционная способность металлов и ацетат-иона. Согласно расписанного механизма первй комплекс состава $[FeAc(H_2O)_5]^{2+}$ может формироваться по реакции 1. Второй комплекс, который является гидроксокомплексом $[FeAcOH(H_2O)_4]^+$, образуется по второму механизму. Далее, по третьей схеме может образоваться третий комплекс, который является гетероядерным $[FeMnAc(H_2O)_9]^{4+}$. Четвертым комплексом является гетероядерный гидроксоацетатный комплекс состава $[FeMnAc(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$. По незначительному уменьшению ЭДС системы можно говорить о снижении комплексообразующей способности металлов и ацетат-иона.

Таблица 3.9. - Вероятные механизмы реакций образования комплексов Fe(II) в системе Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O при минимальной ионной силе раствора 0,1; $C_{Mn(II)}=C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}= 1\cdot10^{-4}$; $C_{HAc}=1\cdot10^{-3}$ моль/л и температуре 298, 2 К

Уравнения реакций образования комплексов Fe(II)
$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + Ac^- \leftrightarrow [FeAc(H_2O)_5]^+ + H_2O$
$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + 2\,Ac^- \leftrightarrow [FeAc_2(H_2O)_4]^0 + 2H_2O$

Продолжение таблицы 3.9.
$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + Ac^- + 2H_2O \leftrightarrow [Fe(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^- + H_3O^+$ или $[FeAc(H_2O)_5]^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow [Fe(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^- + H_3O^+$

Ценность составленной химической модели в том, что она позволяет составить копьютерную программу по равновесиям образующихся комплексов, быстро и с большой достоверностью определить константы их образования, рассчитать другие термодинамические параметры.

Далее были рассчитаны константы образования комплексов. Для этого использован математический метод расчета последовательного приближения (итерация) окислительной функции [120, 121]. Расчет равновесий процессов комплексообразования проводился с использованием уравнений экспериментальной ($f^0_Э$) и теоретической ($f_T{}^0$) окислительных функций. Методика выполнения расчётов подробно рассмотрена в разделе 2.3. На первом этапе по готовому уравнению вычисляют значения экспериментальной окислительной функции $f_Э$. Далее, с учётом установленного состава образующихся координационных соединений, определяют значения теоретической окислительной функции $f_Т$. Расчёт выполняют по следующему выражению с учетом состава образующихся комплексов:

$$f^0_T=(\text{СУММПРОИЗВ}(h^6+\beta_{01010}K_1C_{a1}h^5+\beta_{01011}K_1C_{a1}h^4 + 2\beta_{11022}K_1{}^2C_{a1}{}^2[Mn^{2+}]_p) /$$
$$(h^6+ \beta_{10010}K_1C_{a1}h^5+ \beta1_{10011}K_1C_{a1}h^4+2\beta_{11022}K_1{}^2 C_{a1}{}^2 [Mn^{2+}]_g)$$

Для определения наиболее вероятных значений констант образования комплексов проводится последовательное сближение рассчитанных параметров методом итерации. Обычно после выполнения 6–10 циклов расчёта достигается наилучшее совпадение между экспериментальной ($f_Э{}^0$) и теоретической ($f_Т{}^0$) окислительными функциями. Полученные при этом значения констант образования принимаются как наиболее достоверные, поскольку расхождение между теоретическими и экспериментальными данными не превышают величины экспериментальной ошибки.

При достижении максимального совпадения теоретической и экспериментальной зависимостей окислительной функции от pH исследуемой системы расчётный процесс считается завершённым. Это свидетельствует об адекватности выбранной химической модели и корректности определённых констант равновесия.

Изобразим зависимость экспериментальной окислительной функции от pH. По рассчитанным значениям теоретической окислительной функции строится зависимость f^0_T от pH, которая приближается последовательно с зависимостью $f_Э$ от pH. Итерацию можно осуществлять также по зависимостям $\lg f_Э$ и $\lg f^0_T$ от pH (рис. 3.8.). В этом случае получаются данные с более высокой точностью. После 8-10 итераций можно достичь максимального совпадения кривых, что говорит о достоверности и окончании расчетов.

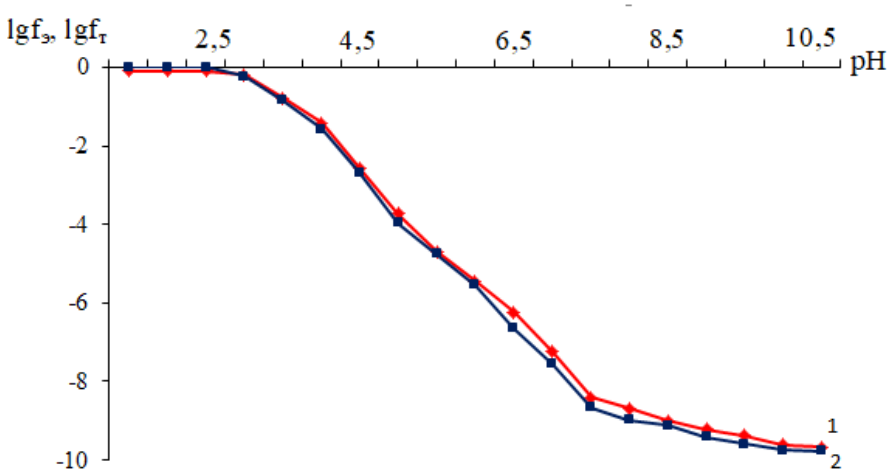


Рисунок 3.8. - Система железо^{III}-железо^{II}-марганец^{II}-укусная кислота-вода, T = 298,2 K. Зависимости величин логарифмов экспериментальной - $f_э$ (1) и теоретической - $f_т$ (2) окислительной функций от pH.

3.4. Влияние ионной силы рабочего раствора на константы устойчивости ацетатных комплексов Fe(III); Fe(II) и Mn(II)

С использованием метода итерации окислительных функций были рассчитаны константы образования всех выявленных координационных соединений, включая ацетатные, гидроксоацетатные и гетероядерные комплексы, в широком интервале ионной силы рабочего раствора.

Рассчитанные значения констант образования комплексных соединений указанным выше методом представлены в таблицах 3.10. – 3.12.

Таблица 3.10. - Численные значения констант устойчивости ацетатных и гидроксоацетатных косплексов Fe(III) от ионной силы раствора и значения β^0_{qpslk} для системы Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O при $C_{Mn(IV)}=C_{Mn(II)}= 1\cdot10^{-4}$ и $C_{HAc}=1\cdot10^{-3}$ моль/л, температуре 298,2 К

I, моль/л	Константа устойчивости комплексов	
	$[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$	$[Fe^{III}Ac(OH)(H_2O)_4]^{+}$
0,10	3,38±0,08	7,54±0,06
0,25	3,31±0,06	7,46±0,04
0,50	3,22±0,07	7,43±0,08
0,75	3,16±0,03	7,39±0,06
1,00	3,12±0,05	7,32±0,07
β^0_{qpbslk}	3,41	7,57

Таблица 3.11. - Система железо(III)-железо(II)-марганец(II)-укусная кислота-вода, I (моль/л) =1.0. Величины констант устойчивости гетероядерных косплексов от ионной силы. Величины β^0_{qpslk} при Т = 298,2 К

I, моль/л	Константа устойчивости комплексов	
	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$
0,10	13,77±0,07	18,93±0,05
0,25	13,71±0,06	18,86±0,03
0,50	13,63±0,04	18,73±0,05
0,75	13,59±0,08	18,69±0,07
1,00	13,52±0,04	18,60±0,06
β^0_{qpbslk}	13,80	18,96

Таблица 3.12. - Система железо(III)-железо(II)-марганец(II)-укусная кислота-вода, Т = 298,2 К, I (моль/л) =1,0. Величины констант устойчивости косплексов Fe(II) от ионной силы. Величины β^0_{qpslk} при Т = 298,2 К

I, моль/л	Константа устойчивости комплексов		
	$[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}$	$[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^{0}$	$[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^{-}$
0,10	1,95±0,06	2,75±0,03	5,97±0,07
0,25	1,92±0,08	2,72±0,05	5,93±0,03
0,50	1,89±0,04	2,69±0,07	5,92±0,06
0,75	1,83±0,03	2,64±0,04	5,86±0,04
1,00	1,77±0,05	2,60±0,08	5,82±0,05
β^0_{qpbslk}	1,97	2,78	6,00

Полученные данные свидетельствуют о том, что повышение ионной силы среды сопровождается уменьшением устойчивости образующихся комплексов. Независимо от состава комплексной частицы значения их

констант образования уменьшаются. Это связано с сольватными процессами и увеличеием влияния базисных частиц между собой и возрастанием электростатических сил взаимодействия.

В результате обработки экспериментальных данных установлены количественные зависимости констант образования координационных соединений от ионной силы раствора. Для каждой выявленной закономерности получены математические уравнения, позволяющие описывать изменение устойчивости комплексов в исследуемом интервале условий. Ниже приведены зависимости констант образования комплексов Fe(III): $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$; $[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$; $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$; $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$ в интервале ионной силы (0,10; 0,25; 0,50; 0,75 и 1,00 моль/л) (рис. 3.9.):

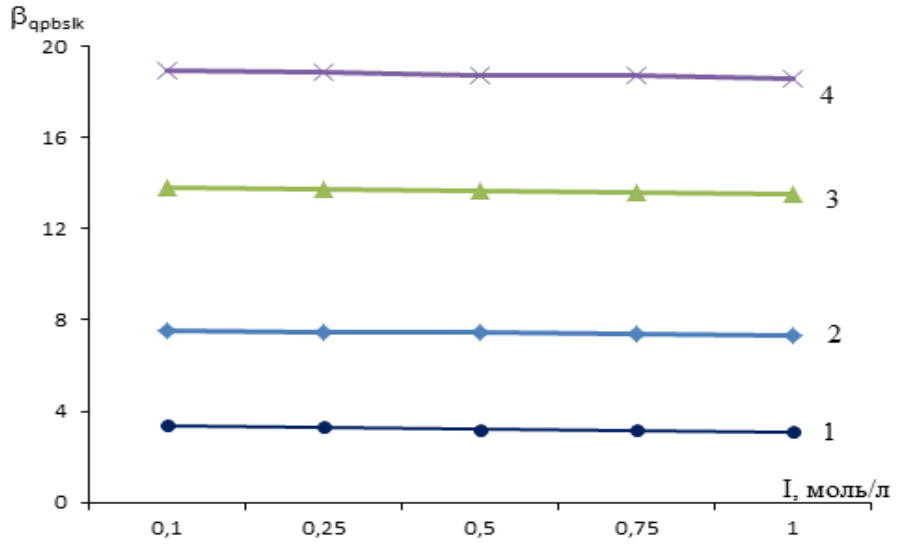


Рисунок 3.9. - Графическая зависимость констант устойчивости комплексов Fe(III): $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$; $[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$; $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$; $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$ системы железо-марганец-укусная кислота-вода от I (моль/л), T = 298,2 К.

Как видно из рисунка, получены прямолинейные зависимости. Экстраполируя их на нулевую ионную силу раствора, получены численные значения термодинамической константы образования комплексов (β^0_{qpbslk}) (табл. 3.13. и 3.14.). Эти готовые значения могут быть использованы всеми химиками для термодинамических расчетов с высокой достоверностью.

На основе результатов эксперимента были получены математические уравнения, характеризующие влияние ионной силы раствора на устойчивость комплексов Fe(III). Для каждого уравнения выполнена статистическая оценка достоверности, результаты которой представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13. - Уравнения зависимостей констант устойчивости комплексов Fe(III): $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$; $[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$; $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$; $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$ от ионной силы раствора и их достоверность при $C_{Fe(III)}=C_{Fe(II)}=1\cdot10^{-4}$ и $C_{HAc}=1\cdot10^{-3}$ моль/л, Т = 298,2 К

Уравнения зависимостей	Достоверность Расчетов, %
y = -0,2876x + 3,3876	R^2 = 0,9652 или 96,52 %
y = -0,2182x + 7,5415	R^2 = 0,9511 или 95,11 %
y = -0,2672x + 13,783	R^2 = 0,9826 или 98,26 %
y = -0,2672x + 13,783	R^2 = 0,9708 или 97,08 %

Как видно из табличных данных, достоверность результатов составляет 96,52; 95,11 (min); 98,26 (max) и 97,08 %, соответственно варианту эксперимента. Далее исследовано влияние ионной силы рабочих растворов на устойчивость комплексов Fe(II) следующего состава: $[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}$; $[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^{0}$ и $[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^{-}$. Для всех трех координационных соединений выявле-на прямолинейная зависимость значений их констант устойчивости от ионной силы раствора (рис. 3.10.)

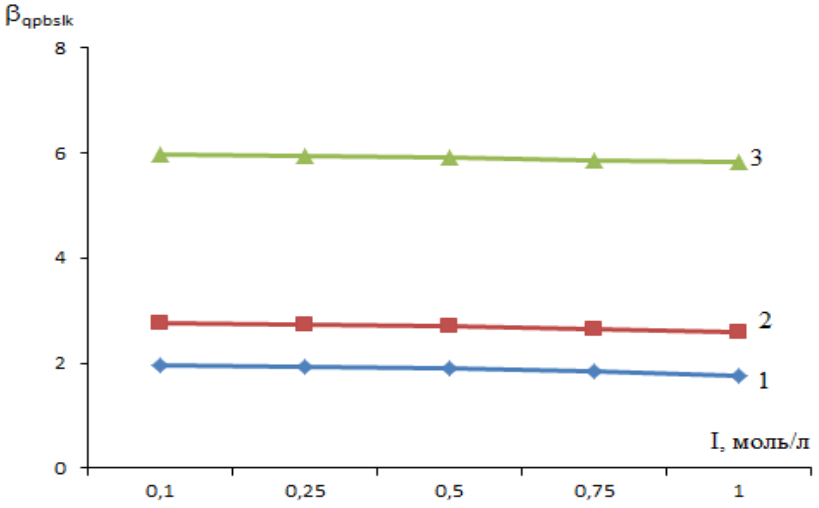


Рисунок 3.10. - Графическая зависимость констант устойчивости комплексов Fe(II): 1- $[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}$; 2- $[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^{0}$; 3-$[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^{-}$ системы железо-марганец-укусная кислота-вода от I (моль/л), Т = 298,2 К.

Выведены математические уравнения зависимости констант устойчивости комплексов двухвалентного железа указанных составов от ионной силы раствора (табл. 3.14.).

Таблица 3.14. - Уравнения зависимостей констант устойчивости комплексов Fe(II): $[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^+$; $[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^0$; $[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^-$ от ионной силы раствора и их достоверность при $C_{Fe(III)}=C_{Fe(II)}=1\cdot10^{-4}$ и $C_{HAc}=1\cdot10^{-3}$ моль/л, Т = 298,2 К

Уравнения зависимостей	Достоверность расчетов, %
y = -0,037x + 6,011	R^2 = 0,9641 или 96,41 %
y = -0,038x + 2,794	R^2 = 0,9890 или 98,90 %
y = -0,045x + 2,000	R^2 = 0,9698 или 96,98 %

В случае с комплексами Fe(II) достоверность результатов высокая и составляет 96,41; 98,90; 96,98 %, соответственно, варианту эсперимента.

Диаграммы распределения комплексов системы Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O по шкале pH.

На основании рассчитанных констант образования комплексов (табл. 3.10 – 3.12), а также равновесных концентраций свободных и координированных форм железа и марганца были определены степени накопления отдельных комплексных частиц. Полученные значения отражают молярные доли соответствующих соединений в растворе и позволяют оценить распределение компонентов между различными формами существования в исследуемой системе.

Для этого было использовано общее уравнение $N_i=n_i/\Sigma n_{ij}$, исходя из которого степени накопления координационных соединений можно выразить следующими равенствами:

$$\alpha_{комп.} = C_{комп.}/C_{\boldsymbol{Fe(III)}}; \quad \alpha_{\boldsymbol{Fe(III)}} = C_{\boldsymbol{Fe(III)}}/C_o \qquad (45)$$

$$\alpha_{комп.} = C_{комп.}/C_{\mathbf{Fe(II)}}; \quad \alpha_{\mathbf{Fe(II)}} = C_{\mathbf{Fe(II)}}/C_r \qquad (46)$$

В уравнениях (45) и (46) величина $C_{комп.}$ соответствует равновесной концентрации комплексного соединения, $C_{Fe(III)}$ и $C_{Fe(II)}$ характеризуют суммарные концентрации окисленной и восстановленной форм железа соответственно, а $\alpha_{Fe(III)}$ и $\alpha_{Fe(II)}$ отражают их молярные доли в растворе.

На основании выполненных расчётов были построены диаграммы распределения, показывающие изменение молярных долей отдельных комплексных форм в зависимости от значения pH среды. Эти диаграммы позволяют оценить области существования и преобладания различных координационных соединений в исследуемой системе.

Общий состав формирующихся координационных соединений можно записать в виде:

$$M_{oxg}M_{rp}Mn_{г.и.d}H_sL_l(OH)_k \qquad (47)$$

Для исследуемой системы данное выражение принимает следующий вид:

$$\Sigma[Fe^{III}{}_g\,Fe^{II}{}_pMn^{II}{}_dH_s\,Ac_l(OH)_k] + [Ac] = 1 \qquad (48)$$

где:

g – число атомов металла в окисленной форме, входящих во внутреннюю координационную сферу комплекса;

p – количество атомов металла в восстановленной форме;

d – число атомов гетерометалла в составе комплексного соединения;

s – количество протонов координированного лиганда;

l – число лигандов, связанных с центральным атомом;

k – количество гидроксильных групп, входящих во внутреннюю сферу комплекса.

С учётом приведённых выше выражений степень накопления каждой комплексной формы рассчитывается по следующим уравнениям:

$$\alpha_{[FeIIIAc(H2O)5]2+},\ \% = [Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}/\ \Sigma[Fe^{III}{}_gFe^{II}{}_pMn^{II}{}_dH_sAc_l(OH)_k]+[Ac] \quad (49);$$

$$\alpha_{[FeIIIAcOH(H2O)4]+},\ \% = [Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}/\Sigma[Fe^{III}{}_gFe^{II}{}_pMn^{II}{}_dH_sAc_l(OH)_k]+[Ac] \quad (50)$$

$$\alpha_{[FeIIIMnIIAc(H2O)11]4+},\% = [Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}/\Sigma[Fe^{III}{}_gFe^{II}{}_pMn^{II}{}_dH_sAc_l(OH)_k]+[Ac] \quad (51);$$

$$\alpha_{[FeIIIMnIIAc(OH)2(H2O)9]2+},\ \% = [Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}\ /\ \Sigma\ [Fe^{III}{}_gFe^{II}{}_pMn^{II}{}_dH_sAc_l(OH)_k]\ +\ [Ac] \quad (52)$$

$\alpha_{[FeIIAc(H2O)5]^+}$, % = $[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^+ / \Sigma [Fe^{III}_gFe^{II}_pMn^{II}_dH_sAc_l(OH)_k] + [Ac]$ (53);

$\alpha_{[FeII(Ac)2(H2O)4]0,}$ % = $[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^0 / \Sigma [Fe^{III}_gFe^{II}_pMn^{II}_dH_sAc_l(OH)_k] + [Ac]$ (54);

$\alpha_{[FeII(Ac)(OH)2(H2O)3]-}$, % = $[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^- / \Sigma$ (55)

$[Fe^{III}_gFe^{II}_pMn^{II}_dH_sAc_l(OH)_k] + [Ac]$ (51); $[Ac^-] = \frac{K_l C_L}{h}$ (56)

Концентрация каждой из комплексных форм и свободных лигандов с учетом количества базисных частиц (gpdslk) комплексов $M_gM_pMn_dH_sL_l(OH)_k$ определены по соответствующим уравнениям. Построенные диаграммы распределения координационных соединений Fe(III) представлены на рисунке 3.11.

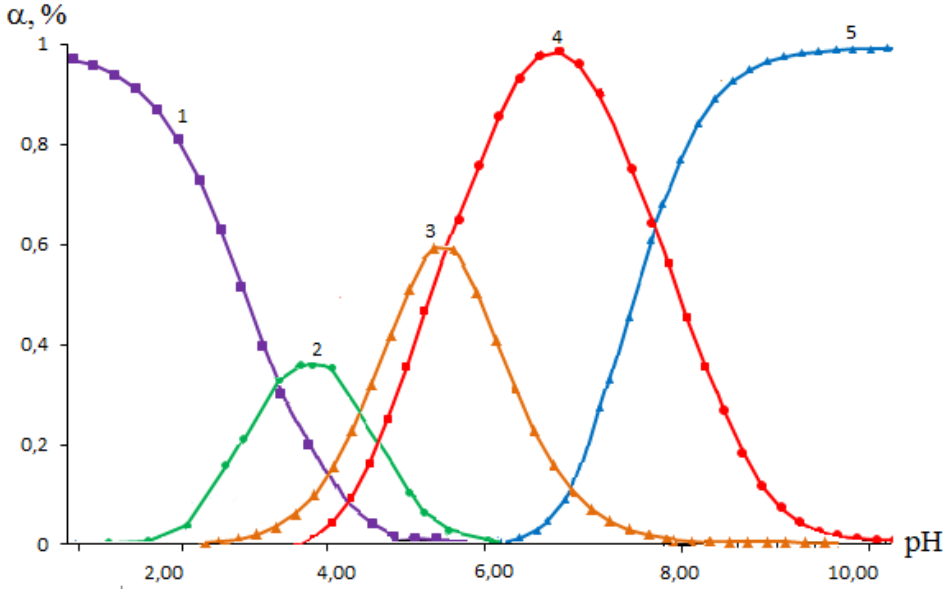


Рисунок 3.11. Диаграмма распределения комплексных соединений Fe(III) в системе Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O при ионной силе 1.0; $C_{Mn(II)}=C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}= 1\cdot10^{-4}$; $C_{HAc}=1\cdot10^{-3}$ моль/л и температуре 298, 15 К. Кривые относятся: 1 – $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$; 2-$[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^2$; 3 -$[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^+$; 4 -$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_9]^{4+}$.

Кривая 1 на рисунке 3.11. соответствует гексааквакомплексу $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$. В области pH 0,5–5,0 наблюдается постепенное уменьшение его содержания от 100 % до минимального значения. В исследуемой системе

Fe(III) образует четыре комплекса различного состава. Наиболее простым из них является ацетатный комплекс $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$.

Комплекс $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$ имеет наименьшее значение константы образования, составляющее 3,12. Его преобладание наблюдается в диапазоне pH 1,7–6,0, при этом максимальная степень накопления достигает примерно 38 % при pH =3,8.

Доказано, что при возрастании ионной силы раствора от 0,10 до 1,00 величина константы устойчивости уменьшается с 3,38 до 3,12. Это связано с ростом числа базисных частиц в растворе, что приводит к увеличению частоты их столкновений и ослаблению межионного взаимодействия.

Второй комплекс состава $[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$, характеризуется более сложным строением. Помимо ацетат-иона, во внутреннюю координационную сферу данного соединения входит гидроксильная группа, что свидетельствует о формировании гидроксоацетатного комплекса.

Максимальная степень накопления этой формы наблюдается при pH 5,0 и достигает примерно 60 % Его устойчивость по сравнению с первым комплексом повышается (константа образования 7.54), её численное значение в изученном интервале ионных сил уменьшается в ряду 7,54 > 7,46 > 7,43 > 7,39 > 7,32.

При дальнейшем изменении условий среды формируется первый гетероядерный комплекс состава $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$. Значение его константы образования составляет 13,77, что свидетельствует о существенно более высокой устойчивости по сравнению с ранее рассмотренными комплексами. Наибольшая степень накопления данной формы наблюдается при pH 6,8, где её содержание достигает 100 %. Полученные результаты согласуются с данными научной литературы. Повышенная устойчивость гетероядерных комплексов обусловлена присутствием в их структуре различных металлоцентров, что способствует формированию более прочных координационных связей и стабилизации комплексной частицы. В исследованном диапазоне ионной силы раствора значения констант

устойчивости рассматриваемого комплекса составили 13,77; 13,71; 13,63; 13,59 и 13,52 соответственно. Наблюдаемое снижение констант устойчивости с увеличением ионной силы раствора связано с усилением межионных взаимодействий и уменьшением эффективного электростатического притяжения между компонентами комплексообразования.

Четвертый комплекс состава $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$, характеризуется наиболее сложным строением среди исследованных координационных соединений. Во внутренней координационной сфере данного комплекса, помимо гетероиона Mn(II), присутствуют также две гидроксильные группы, что свидетельствует о более высокой степени гидролиза и усложнении структуры комплекса.

Наличие нескольких координированных функциональных групп способствует повышению устойчивости образующегося соединения и формированию прочной гетероядерной системы. Константа устойчивости самая высокая (18,60), соединение доминирует в большом интервале pH 6,0÷10,0. Этот комплекс существует в большой протяженности (4 единицы pH), а максимальная степень накопления равна 100 % при pH=9,0. Его устойчивости с повышением ионной силы раствора уменьшается: 18,93 > 18,86 > 18,73 > 18,69 > 18,60.

Таблица 3.15. - Термодинамические константы устойчивости комплексов Fe^{III}, образующихся в системеFe(III)-Fe(II)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O, $C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}= C_{Mn(II)} = 1\cdot10^{-4}$; $C_{HAc}=1\cdot10^{-3}$ моль/л и температуре 298,15 К, а также базисные параметры частиц

Состав комплексов	β^0_{qpbslk}	β^0 конст. образов.	Область доминир. компл. по шкале pH	Макс. степ. накоп., α, %	pH_{max}
$[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$	β_{100010}	3,12	1,7÷6,0	38	3,8
$[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$	β_{100011}	7,32	2,0÷8,0	60	5,0
$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$	β_{101010}	13,52	3,8÷4,0	100	6,8
$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$	β_{101012}	18,60	6,0÷10,0	100	9,0

Приведенная ниже таблица включает значения термодинамических констант устойчивости комплексов Fe^{III}, найденные экстраполяцией кривых зависимости констант от ионной силы раствора на ноль (рис. 3.11). Кроме того, таблица содержит базисные параметры частиц (область доминирования комплексов по шкале pH, максимальная степень накопления при численных значениях pH.

Их приведенных выше координационных соединений (см. табл. 3.15.) наиболее устойчивыми являются два последних, гетероядерных комплекса $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$ и $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$ (β_{101012} = 18,60) и (β_{101010}=13,52), так как они имеют хелатное строение.

Первый из них обладает ещё большей устойчивостью, чем второй, потому что во внутренней координационной сфере содержит две гидроксильные группы, что соответствует литературным данным.

Особенность этого комплекса в том, что он не только имеет максимальную степень накопления 100 %, но и область его доминирования по шкале pH очень протяженная и составляет 4 единицы pH.

Такие базисные параметры делают получение указанных комплексов легко осуществимым. Причем выход конечного продукта получается достаточно высоким и обычно составляет выше 80 %.

Чистоацетатный комплекс состава $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$ (β_{100010}=3,12) характеризуется сравнительно невысокой степенью накопления, максимальное значение которой не превышает 38 %. В связи с этим получение данного соединения с высоким выходом затруднено, несмотря на то, что область его существования охватывает достаточно широкий интервал значений pH.

Гидроксоацетатный комплекс $[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$ обладает чуть большей устойчивостью, чем предыдущий. Кроме того, эта частица обладает максимальной степенью накопления 60 %. Гидроксильная группа во

внутренней координационной сфере делает комплекс устойчивее, чем первый $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$.

Далее, составлена и проанализирована диаграмма распределения комплексных соединений Fe(II): $[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}$; $[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^{0}$; $[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^{-}$ (рис. 3.12.) и (табл. 3.16). К гексааквакомплексу $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ относится кривая 1 (рис. 3.12).

Содержание данного комплекса снижается от максимального значения до минимального в диапазоне pH 3,0–6,0, то есть в пределах трёх единиц pH.

Первый комплекс железа(II) состава $[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}$ относится к ацетатным координационным соединениям. Его образование и преобладание наблюдаются в области pH 7,0–9,0.

Наибольшая степень накопления комплекса достигается при pH 7,5 и составляет около 52 %, что указывает на его существенную роль в распределении форм железа(II) в данном интервале кислотности среды.

Второй комплекс имеет состав $[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^{0}$, он также является чисто ацетатным, только в комплексе две молекулы уксусной кислоты во внутренней координационной сфере. Область доминирования этого комплекса от pH 8,0 до 10,0 и составляет 2 единицы pH. Максимальная его степень накопления 65 % приходится на pH_{max} = 9,0. Третий комплекс $[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^{-}$ является смешаннолигандным. 2 гидроксильные группы конкурирует с лигандом уксусной кислоты, замещают 2 молекулы воды аквакомплекса. Гидроксоацетатный комплекс доминирует в области pH от 9,0 и 10,5. Его максимальная степень накопления равна 100 % при pH =10,2 (табл. 3.15.).

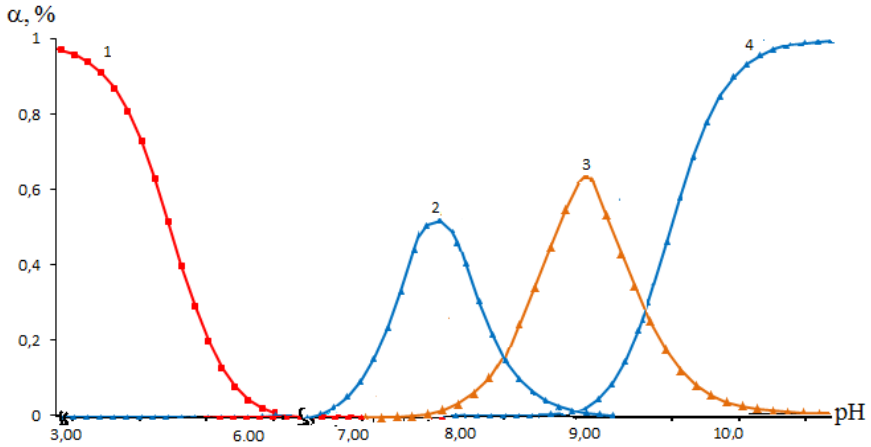


Рисунок 3.12. - Диаграмма распределения комплексных соединений Fe(II) в системе Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O при ионной силе 1.0; $C_{Mn(II)}=C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}= 1\cdot10^{-4}$; $C_{HAc}=1\cdot10^{-3}$ моль/л и температуре 298, 15 К. Кривые относятся: 1 – $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$; 2- $[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}$; 3-$[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^{0}$; 4 -$[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^{-}$.

Таблица 3.16. - Термодинамические константы устойчивости комплексов Fe^{II} бразующихся в системе Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O $C_{Fe(II)}=C_{Fe(III)}= C_{Mn(II)} = 1\cdot10^{-4}$; $C_{HAc}=1\cdot10^{-3}$ моль/л и температуре 298,2 К, а также базисные параметры частиц

Состав комплексов	β^0_{qpbslk}	β^0 конст. образов.	Область доминир. компл. по шкале pH	Макс. степ. накоп., α, %	pH_{max}
$[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}$	β_{010010}	1,77	7,0÷9,0	52	7,5
$[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^{0}$	β_{010020}	2,60	8,0÷10,0	65	9,0
$[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^{-}$	β_{010012}	5,82	9,0÷10,5	100	10,2

Приведенные диаграммы распределения комплексов (рис. 3.11 и 3.12.) наглядно показывают, что в изученной системе формируются последовательно 7 комплексных соединений. Они отличаются составом, областями доминирования по шкале pH и устойчивостью.

Эта таблица включает значения термодинамических констант устойчивости комплексов Fe^{II}, найденные экстраполяцией кривых зависимости констант от ионной силы раствора на ноль (рис. 3.10). Кроме того, таблица содержит базисные параметры частиц (область доминирования комплексов по шкале pH, максимальная степень накопления при численных значениях pH).

Расчётные модельные параметры координационных соединений Fe^{II} свидетельствуют о сравнительно невысокой устойчивости исследуемых комплексов. Значения термодинамических констант образования (β^0) находятся в диапазоне от 1,77 до 5,82.

При этом максимальная степень накопления комплексных форм возрастает от первого соединения к третьему и изменяется в пределах 52–100 %. Для второго комплекса данный показатель составляет около 65 %, что указывает на его промежуточное положение по устойчивости и распространённости среди комплексов железа(II).

С целью определения наиболее благоприятных условий выделения комплексных соединений из раствора в твёрдой фазе с максимальным практическим выходом была изучена зависимость значений pH, соответствующих началу комплексообразования от ионной силы среды (рис. 3.13.).

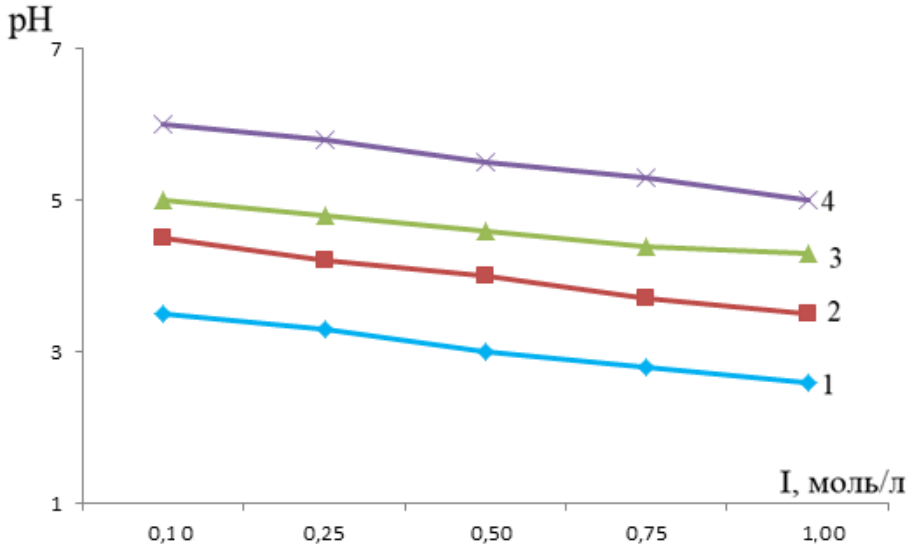


Рисунок 3.13. - Графическая зависимость pH начала образования комплексов Fe(III) 1 - $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$; 2 - $[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$; 3 - $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_9]^{4+}$; 4 - $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_7]^{2+}$ системы железо-марганец-укусная кислота-вода от I (моль/л), T = 298,2 К

Из представленного рисунка видно, что установленные зависимости являются прямолинейными, они располагаются с усложнением состава комплексов выше по возрастанию pH. Например, комплекс состава $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_7]^{2+}$ расположен в интервале pH около 6 и чуть выше,

а $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$ - между pH 3 и 4. Для рассмотренных зависимостей выведены математические уравнения (табл. 3.17.).

Таблица 3.17. - Уравнения зависимостей pH начала образования координационных соединений Fe(III): $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$; 2 - $[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$; 3 - $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_9]^{4+}$; 4 - $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_7]^{2+}$ от ионной силы раствора и их достоверность для системы Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O при $C_{Fe(III)}=C_{Fe(II)}= 1\cdot10^{-4}$ и $C_{HAc}=1\cdot10^{-3}$ моль/л, температуре 298,2 К

№, п/п	Уравнения зависимостей	Достоверность расчетов, %
1	y = -0,23x + 3,73	R^2 = 0,9944 или 99,44 %
2	y = -0,25x + 4,73	R^2 = 0,9952 или 99,52 %
3	y = -0,25x + 6,27	R^2 = 0,9952 или 99,52 %
4	y = -0,18x + 5,16	R^2 = 0,9878 или 98,78 %

В данном случае получена очень высокая (около 98 % и выше) достоверность результатов. Таким образом, с использованием компьютерных программ и полного анализа экспериментальных кривых зависимости ЭДС систмемы от концентрационных параметров, а также численных значений констант образования комплексов и pH начала формирования комплексов, в том числе двух гетероядерных, найдены термодинамические параметры. Они могут быть использованы при разработке оптимальных условий выделения комплексов из раствора в твердом состоянии.

Как видно из таблицы 3.17. достоверность выведенных математических выражений высокая и составляет около 98 % и выше. Далее исследованы зависимости pH начала образования ацетатных комплексов Fe(II) от ионной силы раствора (рис. 3.14.).

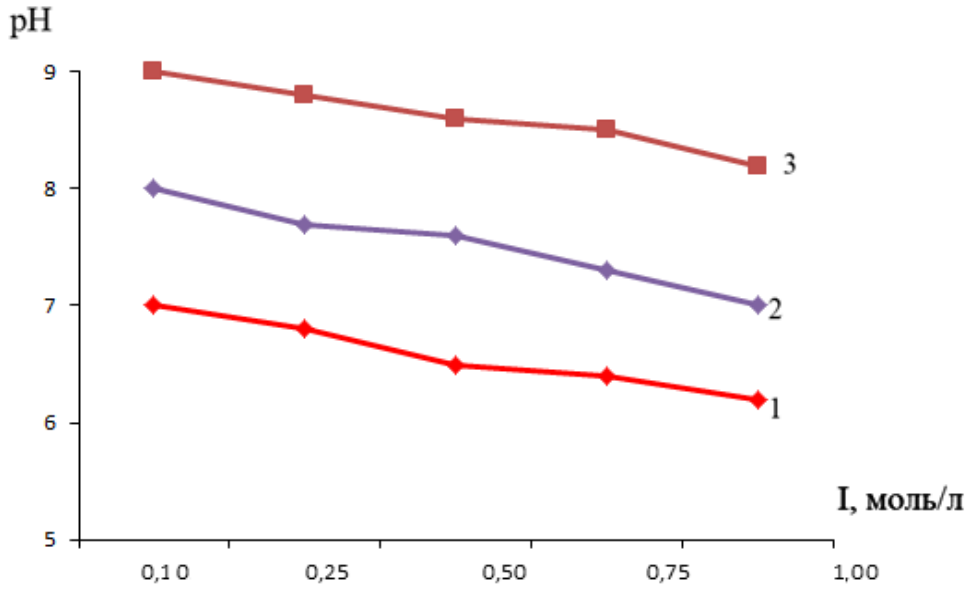


Рисунок 3.14. - Влияние ионной силы раствора на значение pH, соответствующее началу образования ацетатных комплексов Fe(II) от ионной силы раствора для системы Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O при $C_{Fe(III)}=C_{Fe(II)}= C_{Mn(II)} = 1\cdot10^{-4}$ и $C_{HAc}=1\cdot10^{-3}$ моль/л, температуре 298,15 К. Кривые относятся к комплексам: 1 - $[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^+$; 2 - $[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^0$; 3 - $[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^-$.

Влияние ионной силы раствора на значение pH (рис. 3.14.) представлена тремя линейными зависимостями, соответствующими трем комплексным соединениям двухвалентного железа.

Первый комплекс состава $[Fe^{II}Ac(H_2O)_5$ описывается уравнением:

$y = –0,19x + 9,19$.

Достоверность полученных результатов составляет 98,10 %.

Для второго комплекса состава $[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^0$ получено уравнение: $y = –0,24x + 8,24$, при этом степень достоверности экспериментальных данных достигает 97,96 %.

Третий комплекс Fe(II) состава $[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^-$ содержит во внутренней координационной сфере две гидроксильные группы. Его зависимость описывается уравнением: $y = –0,20x + 7,18$.

Достоверность результатов в данном случае составляет 98,04 %, что свидетельствует о высокой надежности полученных данных.

Для рассмотренных зависмостей выведены их математические выражения (табл. 3.18.).

Таблица 3.18. - Уравнения зависимостей pH начала образования координационных соединений Fe(II): $[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^+$;$[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^0$ и $[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^-$ от ионной силы раствора и их достоверность для системы Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O при $C_{Fe(III)}=C_{Fe(II)}= 1\cdot10^{-4}$ и $C_{HAc}=1\cdot10^{-3}$ моль/л, температуре 298,15 К

Уравнения	Достоверность
y = -0,19 x + 9,19	R^2 = 0,9810
y = -0,24 x + 8,24	R^2 = 0,9796
y = -0,2 x + 7,18	R^2 = 0,9804

Полученные математические зависимости характеризуются высокой степенью достоверности, превышающей 98 %, что свидетельствует о надежности выполненных расчетов. Комплексный анализ экспериментальных зависимостей ЭДС от концентрационных параметров системы, значений констант образования, а также pH начала комплексообразования позволил определить основные термодинамические характеристики исследуемой системы, включая параметры формирования двух гетероядерных комплексов. Полученные данные могут служить научной основой для выбора и оптимизации условий выделения координационных соединений из растворов в твёрдую фазу.

З А К Л Ю Ч Е Н И Е

Процессы образования гетероядерных координационных соединений в системе Fe(II)–Fe(III)–Mn(II)–CH_3COOH–H_2O были исследованы методом окислительного потенциала Кларка–Никольского. Эксперименты проводили при температуре 298,16 К в растворах с ионной силой 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 и 1,00 моль/л, а также при различных значениях концентрационных параметров системы. Такой подход позволил установить закономерности комплексообразования и оценить влияние состава раствора на устойчивость формирующихся гетероядерных комплексов. Экспериментальные кривые зависимости ЭДС от pH показали, что процесс формирования комплексов в исследованной системе происходит последовательно в широком интервале

при значениях pH выше 2 до 10. Численные значения наклонов полученных кривых показали образование в системе 7 комплексов состава: $[Fe^{III}Ac(H_2O)_5]^{2+}$; $[Fe^{III}AcOH(H_2O)_4]^{+}$; $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_{11}]^{4+}$; $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$; $[Fe^{II}Ac(H_2O)_5]^{+}$; $[Fe^{II}(Ac)_2(H_2O)_4]^{0}$ и $[Fe^{II}(Ac)(OH)_2(H_2O)_3]^{-}$. Установлено, что Fe(III) с Mn(II) образует два гетероядерных комплекса $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(H_2O)_3]^{4+}$ и $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2(H_2O)_9]^{2+}$, которые обладают высокой устойчивостью, особенно последнее (гетероядерное гидроксоацетатное соединение).

ГЛАВА 4. СИНТЕЗ ГЕТЕРОЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА И ВОЗМОЖНОСТЬ ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЗЕРНОВОДСТВЕ

4.1. Синтез и исследование гетероядерного ацетатного комплекса Fe(III); Fe(II) и Mn(II).

Для синтеза гетерометаллического ацетатного комплекса, содержащего ионы Fe(II), Fe(III) и Mn(II), в качестве исходных реагентов использовали сульфатные соли железа и марганца ($MnSO_4$, $FeSO_4$ и $Fe_2(SO_4)_3$), а также уксусную кислоту. Методика получения координационного соединения была разработана с учётом результатов ранее опубликованных исследований и литературных сведений, посвящённых синтезу аналогичных комплексных систем [122, 123]. Разбавленные растворы готовим в бидисцилляте, многократно фильтруем. Соль трехвалентного железа берем немного больше, чем двухвалетного. Вода и уксусная кислота должны быть в следущих соотношениях 3:1; 4:1 и 5:1.

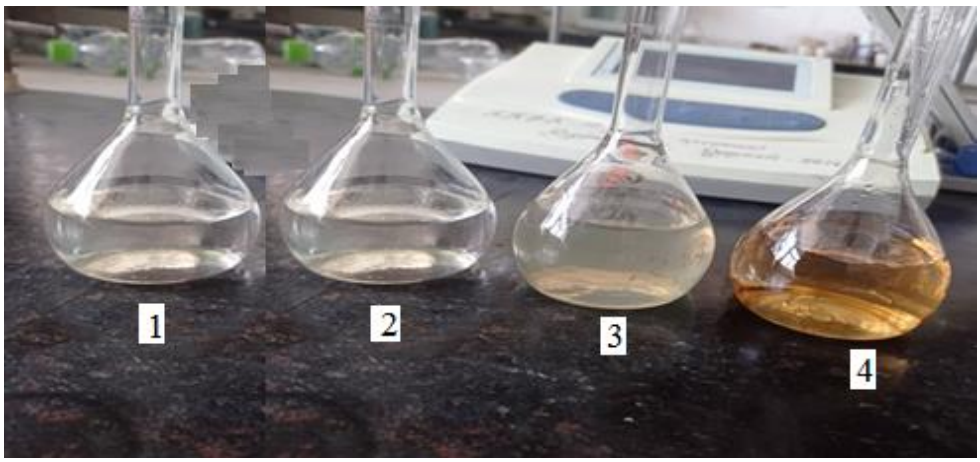


Рисунок 4.1. Рабочие растворы для получения гетероядерного комплекса Fe(II), Fe(III) и Mn(II) с ацетат-ионами. Колбы с растворами: 1-соль $MnSO_4$; 2 – уксусная кислота; 3 – соль $FeSO_4$; 4- соль $Fe_2(SO_4)_3$.

Растворы солей основных компонентов реакционной смеси размещают в колбах в следующем порядке: 1 – раствор сульфата марганца(II); 2 – раствор сульфата железа(II); 3 – раствор сульфата железа(III); 4 – раствор уксусной кислоты.

При непрерывном перемешивании постепенно смешивают растворы всех трёх солей металлов, после чего перемешивание продолжают в течение 15–20 минут. Затем при медленном перемешивании к раствору уксусной кислоты добавляют полученную смесь солей.

Все стадии синтеза проводят в атмосфере инертного газа (аргона или азота), что необходимо для предотвращения окисления ионов Fe(II) и обеспечения стабильности реакционной среды.

После завершения процесса смешивания реакционную смесь многократно фильтруют, затем переносят в фарфоровую чашку и выпаривают при температуре 28–30 °C до получения конечного продукта.



Рисунок 4.2. - Раствор гетероядерного комплекса Fe(II)-Fe(III) и Mn(II) с ацетат-ионами перед выпариванием.

Перед выпариванием необходимо 3-4 раза измерить pH раствора. Когда объем рабочего раствора уменьшается и на поверхности раствора появляется пленка, переносим чашку в прохладное место, до появления первых кристаллов. Иногда приходится ждать 4-5 недели (рис. 4.3.).



Рисунок 4.3. - Кристаллы гетероядерного комплекса Fe(III) и Mn(II) с ацетат-ионами

Выделенные из реакционной среды кристаллы координационного соединения были использованы для проведения химического анализа. Наличие ионов железа(III) в составе полученного комплекса определяли методом качественного анализа с использованием гексацианоферрата калия по известной методике, описанной в литературе [87–94]. Результаты исследования подтвердили присутствие Fe(III) в растворе исследуемого соединения.

С целью определения количественного содержания железа(III) был применён гравиметрический метод анализа. При проведении эксперимента катионы Fe^{3+} осаждали в форме гидроксида железа(III) $Fe(OH)_3$, после чего рассчитывали их содержание по массе образовавшегося осадка [90–94].

Проведены качественный и каличесвенный анализы [88, 89, 92, 93]. Присутсвие марганца доказано применение 10 % раствора нитрата серебра, 0,5 г персульфата аммония (появления розового или красно-фиолетовое окрашивания). Количественное содержание ионов марганца (II) проведено его окислением до перманганат- ионов под действием персульфата аммония.

Синтезированный комплекс $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$ по теоретическим расчетам содержит 18,66 % Fe(III), практический выход оказался равным 16,82 %, а также 18,33 % Mn(II).

Таблица 4.1. - Определение элементного состава синтезированного координационного соединения

Вид анализов	Состав комплекса					
	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$					
	Содержание элементов, %					
	Fe(III)	Mn(II)	O	C	S	H
Теоретическое	18,66	18,33	42,67	8,00	10,67	1,67
Экспериментальное	18,42	18,04	42,32	7,78	10,42	1,46
% отклонение	0,24	0,29	0,35	0,22	0,25	0,21

Кислород, углерод, водород и сера являются важнейшими химическими элементами, широко распространёнными в природных системах и входящими в состав синтезированных координационных соединений.

Для установления элементного состава исследуемого комплекса был проведён элементный анализ. Метод основан на термическом разложении образца при повышенных температурах, в результате которого образуются газообразные продукты. Полученная смесь газов проходит стадии очистки и разделения на индивидуальные компоненты, после чего их количественное содержание определяется с использованием высокочувствительной аналитической аппаратуры, обеспечивающей точность измерений до 0,01 %.

Определение массовых долей кислорода, углерода, серы и водорода осуществляли методом ИК-Фурье-спектроскопии на спектрометре IRAffinity-1 производства компании Shimadzu Corporation (Япония) (табл. 4.1.). Результаты анализа показали, что содержание O, C, S и H в исследуемом соединении составляет 39,65; 18,56; 5,63 и 0,80 % соответственно. Сопоставление экспериментальных данных с расчётными значениями свидетельствует об их хорошем соответствии, что подтверждает предполагаемый состав синтезированного комплекса.

Комплексное использование результатов количественного определения Fe(III) и Fe(II) в сочетании с данными элементного анализа по O, C, S и H

позволило установить химический состав выделенного соединения. Проведённые исследования показали, что образующийся продукт соответствует формуле $[Fe^{III}Fe^{II}Ac(OH)_2]\cdot SO_4$. Наличие в структуре комплекса ионов железа в различных степенях окисления свидетельствует о его принадлежности к гетеровалентным координационным соединениям.

4.2. Экспериментальная оценка свойств ацетатного комплекса железа Fe(III); Fe(II) и марганца Mn(II) как средство для предпосевного замачивания семян пшеницы сорта «ПОЛЕТ»

В настоящее время во многих странах мира широко применяются современные биотехнологические методы возделывания основных сельскохозяйственных культур, в особенности пшеницы. В нашей стране также достигнут определённый уровень в технологии выращивания различных сортов пшеницы, включая мягкозернистые и твердозернистые разновидности.

Однако одной из наиболее актуальных проблем, препятствующих повышению урожайности и улучшению качества зерна, остаётся изреженность всходов. Недостаточная густота посевов существенно снижает продуктивность растений и является серьёзным фактором, ограничивающим эффективность производства зерновых культур.

В связи с этим разработка способов повышения всхожести семян и стимулирования начального роста растений представляет большой практический интерес для аграрного сектора.

С каждый годом совершенствовываются новые, более эффективные и дешевые технологии. Наиболее перспективными являются корневая и внекорневая обработка семян пшеницы микроэлемент содержащими комплексными соединениями.

Среди многочисленных методов предпосевной обработки семян [126] наиболее перспективным считается их замачивание в растворах биологически активных стимуляторов, а также координационных соединений переходных металлов, содержащих микроэлементы.

Использование таких растворов перед посевом способствует улучшению водного, воздушного и теплового режимов прорастания семян пшеницы. Обработка семенного материала биостимуляторами и микроэлемент содержащими комплексными соединениями положительно влияет на рост и развитие растений, способствует повышению урожайности и улучшению качества зерна. На первоначальной стадии развития растений действие исследуемых соединений проявляется в повышении энергии прорастания и увеличении процента всхожести семян. В дальнейшем их влияние способствует более интенсивному росту и развитию растений, что положительно отражается на общей продуктивности сельскохозяйственных культур.

Цель данного исследования заключается в изучении биологической активности и физиологического воздействия синтезированного гетеровалентного координационного соединения на основе ионов Fe(III), Mn(II) и ацетат-лигандов. Особое внимание уделено оценке его влияния на процессы прорастания, роста и развития растений.

Этот комплекс получен нами в растворе и выделен в твердом состоянии. Из комплекса предварительно были получены три раствора различной концентрации (0,1; 0,05; 0,005 %), в которых семена были перед севом замочены. Применялся сорт «ПОЛЕТ».

Исследования проводились в контролируемых лабораторных условиях с соблюдением требований нормативных документов ГОСТ 12038–84 и ГОСТ 12044–93, а также с использованием методических подходов, описанных в литературных источниках [126–128].

На начальной стадии эксперимента осуществлялся подбор наиболее эффективной концентрации синтезированного координационного соединения для предпосевной обработки семенного материала пшеницы. Обработку семян выполняли методом выдерживания в растворах комплекса различной концентрации с последующей оценкой их посевных качеств и физиологических показателей.

Одна повторность опыта включала 100 семян, при этом каждый вариант выполнялся в четырёхкратной повторности. Таким образом, общее количество семян в опытных вариантах составляло 1200 штук.

Перед проведением эксперимента семена предварительно очищали, распределяли по повторностям и замачивали в течение 3,0–3,5 часов. Обработка проводилась водными растворами исследуемого комплексного соединения следующих концентраций: 0,10; 0,05 и 0,005 %. Объём раствора подбирали таким образом, чтобы семена были полностью покрыты жидкостью.

Контрольный вариант также включал четыре повторности по 100 семян в каждой. В данном случае увлажнение семян осуществляли дистиллированной водой. В качестве прототипа (вариант 2) использовали 0,004 %-ный раствор хлорида железа(III). Оптимальная концентрация раствора $FeCl_3$ была определена предварительными экспериментами.

В соответствии с принятой методикой эксперименты проводили при постоянной температуре 25 °С в четырёхкратной повторности [129-131].

Процесс проращивания семян проводили в чашках Петри при постоянном температурном режиме, поддерживаемом в термостате. Оценку посевных качеств выполняли на третьи сутки после закладки опыта. В указанный срок определяли процент проросших семян и анализировали влияние исследуемого координационного соединения на их всхожесть. Полученные результаты представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2. - Зависимость всхожести семян пшеницы от концентрации гетеровалентного комплекса $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$. сорта «ПОЛЕТ»

Варианты, % конц. комплекса	Всхожесть, %					
	Повторности					
	1	2	3	4	Сред. значен.	Откл. от контр.
Контрольный вариант (H_2O)	66,0	64,0	65,0	67,0	65,31	-
$FeCl_3$ 0,04 (прототип)	69,0	71,0	67,0	65,0	68,00	2,69

					Продолжение таблицы 4.2.1.	
$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$ 0,10	81,0	83,0	83,0	82,0	82,25	16,94
$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$ 0,05	89,0	87,0	88,0	87,0	87,75	22,44
$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$ 0,005	81,0	82,0	80,0	83,0	81,50	16,19

Всхожесть характеризует способность семян в течение установленного периода времени формировать нормально развитые проростки. В настоящем исследовании данный показатель оценивали через трое суток после начала проращивания.

Анализ семян пшеницы сорта «Полет» на третьи сутки эксперимента позволил получить результаты, представленные в таблице 4.2.

Из приведенных данных видно, что отклонение от контрольного варианта отмечено во всех оставшихся вариантах. Даже в варианте с протопипом $FeCl_3$ (0,04 %) отмечена небольшая, в пределах ошибки опыта надбавка всхожести 2,69 %. В трех вариантах с различными концентрациями гетероядерного комплекса $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$

отклонение от контроля составляет максимум 22,44 % при замочке семян в растворе 0,05 % координационного соединения. При концентрации 0,005 % отклонение меньше, оно составляет 16,19 %. В третьем варианте (концентрация комплекса 0,10) отклонение от контроля составляет 16,94 %.

И так, наиболее эффективным для предпосевной замочки семян пшеницы оказался комплекс $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$ концентрации 0,05 %. В этом случае отклонение от контрольного варианта максимально. Оно составляет 22,44 %.

Полученные результаты позволяют предположить, что наблюдаемый стимулирующий эффект обусловлен совместным действием ионов железа и марганца, являющихся важными биогенными элементами, а также ацетат-лиганда, который участвует в метаболических процессах растений. Вероятно, синергетическое влияние указанных компонентов способствует активизации физиолого-биохимических процессов на ранних стадиях развития растений.

Установлено, что гетероядерный ацетатный комплекс $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ оказывает положительное воздействие не только на всхожесть семян, но и на морфометрические показатели проростков. Под действием исследуемого соединения изменяются длина проростков, развитие корневой системы и накопление биомассы у растений пшеницы изучаемого сорта. Соответствующие экспериментальные данные приведены в таблицах 4.3. и 4.4.

Таблица 4.3. - Влияние гетеровалентного ацетатного комплекса железа и марганца $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ на развитие корневой системы пшеницы исследуемого сорта

Варианты, % концен. соединения	Длина корней (мм) по повторностям					Откл. от контр. %
	1	2	3	4	Сред.	
Контрольный вариант (H_2O)	10,5	10,2	10,4	10,4	10,38	100,00
$FeCl_3$ 0,04	11,3	11,0	11,2	11,2	11,18	111,18
$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ 0,05	14,5	14,7	14,8	14,8	14,7	114,70

Таблица 4.4. - Влияние гетеровалентного ацетатного комплекса железа и марганца $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ на массу корневой системы проростков пшеницы сорта «ПОЛЕТ»

Варианты, % концен. препар.	Вес корней, (мг) по повторностям					Откл. от контр. %
	1	2	3	4	Сред.	
Контрольный вариант (H_2O)	1,02	1,22	1,04	1,32	1,15	100,00
$FeCl_3$ 0,04	1,32	1,35	1,28	1,30	1,31	101,31
$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ 0,05	1,56	1,53	1,54	1,55	1,55	101.55

Таблица 4.5. - Влияние координационного соединения$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ на показатели роста проростков пшеницы сорта «ПОЛЕТ»

Варианты, % концен. препар.	Длина проростков , (мм) по повторностям					Откл. от контр. %
	1	2	3	4	Сред.	
Контрольный вариант (H_2O)	10,3	10, 8	10,5	10,4	10,50	100,00
$FeCl_3$ 0,04	12,4	12,6	11,8	12,48	12,32	112,32
$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ 0,05	18,6	18,8	18,9	18,4	18,67	118,67

Таблица 4.6. - Влияние ацетатного гетероядерного комплекса железа и марганца $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$ на массу проростков пшеницы сорта «ПОЛЕТ»

Варианты, % концен. препар.	Вес проростков, (мг) по повторностям					Откл. от контр. %
	1	2	3	4	Сред.	
Контрольный вариант (H_2O)	0,92	0,95	0,96	0,93	0,94	100,00
$FeCl_3$ 0,04	1,00	1,12	1,15	1,35	1,15	101,15
$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$0,05	1,42	1,38	1,45	1,50	1,44	101,44

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей диссертационной работе проведено комплексное исследование процессов комплексообразования, устойчивости и физико-химических свойств гетероядерных координационных соединений в системе Fe(III)–Fe(II)–Mn(II)–HAc–H_2O.

Полученные результаты позволили расширить существующие представления о механизмах формирования гетеровалентных и гетероядерных комплексов переходных металлов в водно-ацетатных средах.

В ходе исследований установлены закономерности образования координационных соединений, определены их составы, области существования и устойчивость в зависимости от кислотности и ионной силы раствора.

Выполненная работа имеет как теоретическое, так и практическое значение для развития координационной химии, физической химии растворов и прикладных направлений, связанных с созданием биологически активных комплексных соединений, перспективных для применения в сельском хозяйстве, биотехнологии и смежных областях.

Несмотря на значительное количество работ, посвящённых комплексообразованию переходных металлов, закономерности формирования гетероядерных ацетатных комплексов железа и марганца в водных растворах при различных значениях ионной силы и кислотности среды изучены недостаточно полно.

В настоящем исследовании впервые методом окислительного потенциала Кларка–Никольского проведено систематическое изучение процессов образования, доминирования и существования координационных соединений в системе Fe(III)–Fe(II)–Mn(II)–HAc–H_2O в широком диапазоне ионной силы растворов.

Полученные результаты позволили установить основные закономерности комплексообразования, определить составы формирующихся соединений, их области устойчивости и влияние условий среды на процессы координации.

Проведённые исследования позволили установить закономерности комплексообразования, определить области устойчивости соединений и выявить влияние кислотности среды, концентрации компонентов и ионной силы раствора на характер протекания реакций.

Полученные экспериментальные данные показали, что в исследуемой системе происходят сложные процессы последовательного и конкурентного комплексообразования, сопровождающиеся образованием как монометаллических, так и гетероядерных координационных соединений.

Установлено, что ацетат-ион в данных условиях проявляет свойства мостикового лиганда, способного одновременно координироваться к нескольким центральным атомам металлов, обеспечивая формирование устойчивых гетероядерных структур.

Результаты потенциометрических измерений послужили основой для построения математических моделей и установления химических механизмов образования координационных соединений железа(III), железа(II) и марганца(II). Путём итерационного согласования экспериментально полученных данных с теоретическими окислительными функциями рассчитаны константы образования комплексов, а также изучено влияние ионной силы среды на устойчивость формирующихся координационных частиц.

Для описания процессов комплексообразования выведены математические зависимости, отражающие влияние ионной силы раствора на величины констант устойчивости.

Проведённая статистическая обработка результатов подтвердила достоверность выполненных расчётов и высокую степень согласованности экспериментальных и теоретических данных.

Коэффициенты корреляции и показатели воспроизводимости результатов свидетельствуют о корректности выбранной методики исследования и высокой точности полученных экспериментальных данных.

Особое значение имеют результаты, связанные с установлением возможных механизмов образования гетероядерных, гидроксоацетатных и ацетатных комплексов. На основании анализа экспериментальных данных предложены вероятные схемы протекания реакций комплексообразования и определены промежуточные стадии формирования координационных структур.

Установлено, что процесс образования комплексов протекает ступенчато и сопровождается конкуренцией реакций гидролиза и комплексообразования.

Составленные материальные балансы исследуемых систем позволили количественно оценить распределение различных форм металлов в растворе и определить степени накопления отдельных координационных соединений.

Построенные диаграммы распределения по шкале pH дали возможность установить области максимальной устойчивости различных комплексных форм и определить оптимальные условия их синтеза.

Полученные результаты показали, что образование гетероядерных комплексов наиболее эффективно протекает в слабокислой и близкой к нейтральной области среды, где достигается максимальная степень связывания ионов железа и марганца в координационные структуры. При сильнокислых значениях pH преобладают аквакомплексы металлов, тогда как в щелочной области усиливаются процессы гидролиза и выпадения малорастворимых гидроксидов.

Впервые определены оптимальные условия направленного синтеза гетероядерного комплекса состава $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$. Комплекс выделен из раствора в твёрдом виде, установлен его химический состав и определено процентное содержание элементов. Результаты химического анализа подтвердили предложенную структуру соединения и показали соответствие экспериментальных данных расчётным значениям.

Одним из значимых научных результатов диссертационной работы является расчёт термодинамических характеристик изученных процессов комплексообразования. Были определены термодинамические константы образования комплексных соединений, а также рассчитаны изменения энергии Гиббса, энтальпии и энтропии соответствующих реакций.

Проведённая полная статистическая обработка результатов эксперимента методом оксредметрии позволила повысить достоверность полученных данных и определить пределы возможных отклонений измеряемых величин.

Это обеспечивает возможность практического использования полученных результатов при проведении дальнейших исследований и разработке методов синтеза аналогичных координационных соединений.

Практическая значимость выполненной работы подтверждается результатами лабораторных испытаний синтезированного гетероядерного комплекса на семенах пшеницы сорта «ПОЛЕТ».

Установлено, что применение комплекса $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ в качестве стимулятора прорастания оказывает положительное влияние на биометрические показатели растений.

Экспериментально установлено увеличение длины проростков на 77,8 %, а их массы — на 52,3 % по сравнению с контрольными образцами. Полученные результаты свидетельствуют о высокой биологической активности синтезированного соединения и перспективности его применения в качестве стимулятора роста сельскохозяйственных культур.

Предполагается, что положительное действие комплекса связано с физиологической ролью железа и марганца в процессах клеточного дыхания, фотосинтеза и ферментативного обмена веществ растений.

Координационная форма нахождения металлов, вероятно, способствует их более эффективному усвоению семенами и повышению интенсивности биохимических процессов на ранних стадиях прорастания.

Полученные результаты открывают перспективы дальнейших исследований в области синтеза и практического применения гетероядерных координационных соединений переходных металлов.

Представляет интерес изучение биологической активности аналогичных комплексов с различными лигандами, исследование их каталитических свойств и возможностей использования в сельском хозяйстве, медицине и экологических технологиях.

Таким образом, поставленные в диссертационной работе цели и задачи полностью выполнены. В результате проведённых исследований получены новые научно обоснованные данные о закономерностях образования, устойчивости и свойствах гетероядерных ацетатных комплексов железа и марганца в водных растворах. Установлены механизмы их формирования, рассчитаны термодинамические параметры и определены условия направленного синтеза.

Результаты работы вносят определённый вклад в развитие координационной химии переходных металлов и могут служить научной основой для дальнейших исследований в области оксредметрии, комплексообразования и прикладного использования гетероядерных координационных соединений.

О Б Щ И Е В Ы В О Д Ы

1. Впервые исследованы области образования, доминирования и существования координационных соединений в системе Fe(III)-Fe(II)-Mn(II)-HAc-H_2O методом окислительного потенциала Кларка-Никольского при пяти ионных силах рабочих растворов в интервале 0,1÷1,0 моль/л ($Na(H)ClO_4$), температуре 298,2 К. Установлены закономерности процессов образования гетероядерных комплексов, найдены составы, базисные и модельные их параметры [1-А; 2-А; 4-А; 5-А; 6-А; 8-А; 9-А].

2. Составлены математические и химические модели реакций образования комплексов Fe(III), Fe(II) и Mn(II), методом итерации экспериментальной и теоретической окислительной функций рассчитаны их константы образования при пяти ионных силах рабочих растворов, выведены математические уравнения этих зависимостей и определена достоверность проведенных расчетов [2-А; 3-А; 5-А; 6-А; 8-А; 9-А].

3. Впервые выявлены возможные механизмы реакций образования гетероядерных, гидроксоацетатных и чисто ацетатных комплексных соединений, составлены их материальные балансы. Определены степени накопления, построены диаграммы их распределения по шкале pH, установлены условия их направленного синтеза с максимальным выходом конечного продукта [4-А; 5-А; 6-А; 8-А; 9-А; 11-А].

4. Выявлены оптимальные условия формирования гетероядерных комплексов, они выделены из раствора в твердом виде, установлен их химический состав и процентное содержание элементов. Впервые осуществлены расчеты 135 термодинамических констант устойчивости (β^0_{qpbslk}) и полной статистической обработки результатов эксперимента методом оксредметрии [1-А; 4-А; 5-А; 6-А].

5. Впервые проведены лабораторные испытания гетероядерного комплекса состава $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ на семенах пшеницы сорта «ПОЛЕТ», выявлено положительное их влияние при применении в качестве стимулятора прорастания семян при их увлажнении перед севом, в результате которого длина проростков увеличивается свыше 75 %, а их вес более, чем на 50 % [7-А].

На основе экспериментальных данных, теоретических расчётов термодинамических и базисных параметров, а также результатов биологических испытаний гетероядерного координационного соединения **$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$**, полученных в диссертационной работе, выявлены следующие ключевые направления практического использования комплекса.

Рекомендации по практическому применению результатов исследований

1. Применение в качестве стимуляторов роста и микроудобрений в аграрной промышленности и растениеводстве. Результаты лабораторных испытаний на семенах пшеницы сорта «Полёт» доказали высокую росторегулирующую активность синтезированного гетероядерного комплекса. Предпосевное увлажнение семян гетероядерным координационным соединением $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+}\cdot SO_4$ приводит к значительному улучшению посевных качеств и развитию растений. Отмечено по сравнению с контролем увеличение длины проростков на 77,8 %; повышение зелёной массы проростков на 52,3 %.

2. Разработка комплексных полимикроудобрений. Внедрение гетероядерного соединения во все области сельского хозяйства позволит восполнить дефицит эссенциальных биометаллов (железа и марганца) в почве, активизировать ферментативные системы растений, усилить процессы фотосинтеза и повысить устойчивость культур к неблагоприятным факторам внешней среды.

3. Создание биологически активных микрокормовых добавок для животноводства и птицеводства. Поскольку железо и марганец являются важнейшими микроэлементами («металлами жизни»), участвующими в кроветворении, тканевом дыхании и обменных процессах, разработанные гетероядерные ацетатные комплексы могут использоваться в качестве безопасных и легкоусвояемых добавок продуктов питания птиц, скота, молодняка для лучшего их развития, а также роста их иммунитета.

4. Высокоэффективная, без побочного действия комплексная основа лечебных средств. Установленные в работе константы устойчивости, области

доминирования комплексов по шкале pH и механизмы комплексообразования в многокомпонентных биологически релевантных системах служат базой для создания новых фармакологических средств направленного действия.

5. Биомиметические модели и средства адресной доставки. Гетероядерные гетеровалентные комплексы железа и марганца могут применяться в качестве синтетических моделей активных центров металлоферментов, в качестве компонентов для систем целевой доставки лекарственных веществ и диагностических контрастирующих агентов.

6. Методология компьютерного и физико-химического моделирования. Разработанные автором алгоритмы расчётов с использованием метода окислительного потенциала Кларка–Никольского, математические и химические модели материального баланса систем и диаграмм распределения комплексных форм могут непосредственно применяться научно-исследовательскими институтами для изучения других сложных окислительно-восстановительных и координационных систем.

7. Учебный процесс. Материалы диссертации, включая полученные константы устойчивости, базисные и термодинамические параметры, внедрены и успешно используются в учебном процессе при чтении лекций и специальных курсов по неорганической, физической, координационной и бионеорганической химий в высших учебных заведениях, в том числе Таджикском национальном университете и Ошском государственном университете при выполнении выпускных, дипломных и кандидатских, докторских работ.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Третьяков, Ю.Д. Неорганическая химия. Химия элементов: учебник для вузов: в 2 кн. Кн. 1 / Ю. Д. Третьяков, Л. И. Мартыненко, А. Н. Григорьев [и др.]. – Москва: Химия, 2001. – 472 с.
2. Станцо, В.В. Марганец / В. В. Станцо, М. Б. Черненко // Популярная библиотека химических элементов. – Москва: Наука, 1983. – 575 с.
3. Зимина, Г.В. Марганец / Г. В. Зимина // Большая российская энциклопедия: электронный ресурс. – 2017. – 723 с.
4. Петров, А. А. Органическая химия: учебник для вузов / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко; под ред. М. Д. Стадничука. – Москва: Альянс, 2012. – 624 с.
5. Боярко, Г.Ю. Критические товарные потоки марганцевого сырья в России / Г. Ю. Боярко, В. Ю. Хатьков // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. – Т. 331, № 4. – С. 38–53.
6. Хайкина, Е.Г. Нахождение в природе, получение и применение простых веществ / Е.Г. Хайкина // Неорганическая химия. Химия марганца, технеция, рения: учебное пособие. – Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2020. – С. 11–78. – ISBN 978-5-7925-0596-4.
7. Николашкина, А. А. Секреты уксусной кислоты / А. А. Николашкина // БМИК. – 2014. – № 5. – С. 868-869.
8. Володарский М.В. Взаимодействие уксусной кислоты с неорганическими пероксидами / М. В. Володарский, С. В. Макаров, А. С. Макарова // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2013. – № 10. – С. 53-56.
9. Константинова, Д. А. Морфологические изменения в различных тканях человека при отравлении уксусной кислотой / Д. А. Константинова, Т. И. Субботина // Вестник новых медицинских технологий. Электронное издание. – 2012. – № 1. – С.1–4.

10. Панасюк, А. Л. Новое направление в производстве пищевого уксуса / А. Л. Панасюк, Е. И. Кузьмина, А. Л. Борисова // Пищевая промышленность. – 2017. – № 7. – С. 58-60.
11. Zhorobekova, M. Study of heteronuclear complexation in Fe(II)–Fe(III)–Mn(II)–CH_3COOH–H_2O system / M. Zhorobekova, A. Mametova, F. Miraminzoda // E3S Web of Conferences. – 2023. – Vol. 401. – Art. 04064. — CONMECHYDRO 2023.
12. Rakhimova, M. Oxidimetric study of complex formation in the Fe(II)–Fe(III)–CH_3COOH–H_2O system / M. Rakhimova, J. A. Davlatshoeva, Sh. S. Emomadova [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2022. – Vol. 96, No. 12. – P. 2621–2626.
13. Жоробекова, М. Б. Химическая модель комплексообразования в системе Fe(II)–Fe(III)–Mn(II)–CH_3COOH–H_2O / М. Б. Жоробекова, Г. Б. Эшова, Ф. Мираминзода, А. С. Маметова // Вопросы физической и координационной химии: сборник статей V Международной научной конференции. – Душанбе, 2021. – С. 209–215.
14. Davlatshoeva, J. A. Processes of formation of glycinate complexes of iron(II) and iron(III) under various ionic strengths of solution / J. A. Davlatshoeva, G. B. Eshova, M. M. Rakhimova [et al.] // American Journal of Chemistry. –2017. – Vol. 7, No. 2. – P. 58–65.
15. Юсупов, З.Н. Применение оксредметрии к изучению гетеровалентного и гетероядерного комплексообразования / З. Н. Юсупов // Координационные соединения и аспекты их применения: сборник научных трудов. – Душанбе: Сино, 1996. – С. 5–14.
16. Бурилова, Е. А. Особенности взаимодействия марганца(II) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой и аминированным каликс[4]резорцином в организованных средах / Е. А. Бурилова, Л. И. Вагапова, З. А. Насирова [и др.] // Ученые записки Казанского университета. Серия: Естественные науки. – 2019. – Т. 161, кн. 2. – С. 199–210. — ISSN 2542-064X.

17. Девятов, Ф.В. Гетероядерное комплексообразование в системе 1-гидроксиэтилидендифосфоновая кислота–марганец(II)–гадолиний(III) в водном растворе / Ф. В. Девятов, О. В. Богатырев, Г. И. Зарипова // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2017. – № 11. – С. 2090–2094.
18. Алиев, Т.Б. Получение и исследование гетероядерных комплексных соединений аспарагиновой кислоты / Т. Б. Алиев [и др.] // Universum: химия и биология: электронный научный журнал. – 2022. – № 10 (100). – С. 34–40
19. Алиев, Т.Б. Образованные с ионом железа(III) аспарагинатные комплексы, возникающие термические изменения и исследование кинетических параметров / Т. Б. Алиев [и др.] // Развитие предметов и технологий. – Бухара: БМТИ, 2021. – № 1. – С. 101–110.
20. Березин, Д.Б. Кинетическая устойчивость комплексов корролов с марганцем, медью и цинком в средах на основе уксусной и серной кислот / Д. Б. Березин, О. В. Шухто, Ву Тхи Тхао, Д. Р. Каримов // Журнал неорганической химии. – 2014. – Т. 59, № 12. – С. 1769–1776.
21. Березин, М.Б. Комплексообразование тетра(3,5-ди-трет-бутилфенил)порфина с ацетатами / М. Б. Березин, С. А. Сырбу // Координационная химия. – 2009. – Т. 35, № 5. – С. 341–346.
22. Березин, Д.Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов / Д. Б. Березин. – Краснодар, 2010. – 424 с.
23. Березин, Д.Б. Структура Н-ассоциатов порфиринов, инвертированных порфириноидов и корролов / Д. Б. Березин, М. А. Крестьянинов // Журнал структурной химии. – 2014. – Т. 55, № 5. – С. 868–876.
24. Гусева, Г.Б. Процессы координации ацетатов меди(II), никеля(II), цинка(II), кобальта(II) и кадмия(II) с 3,3,4,4,5,5-гексаметилдипирролилметоном / Г. Б. Гусева [и др.] // Координационная химия. – 2008. – Т. 34, № 8. – С. 606–612.

25. Шыйтыева, К.С. Синтез и кристаллическая структура координационного соединения пиридоксина с сульфатом марганца / К. С. Шыйтыева, Н.Г. Фурманова, И.А. Верин [и др.] // Кристаллография. – 2011. – Т. 56, № 6. – С. 1102–1106.
26. Кочнев, С.В. Термический анализ комплексов изотиоцианатов марганца(II), кобальта(II), никеля(II) с ε-капролактамом / С. В. Кочнев, Т. Г. Черкасова // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2012. – № 8. – С. 34–37.
27. Бурилова, Е.А. Влияние водорастворимых полимеров на образование комплексонатов марганца(II) в растворах. I. Комплексы с ЭДТА / Е. А. Бурилова, А. Б. Зиятдинова, Ю. И. Зявкина, Р. Р. Амиров // Ученые записки Казанского университета. Серия: Естественные науки. – 2013. – Т. 155, кн. 2. – С. 10–25.
28. Бурилова, Е.А. Влияние водорастворимых полимеров на образование комплексонатов марганца(II) в растворах. II. Комплексы с ДТПА / Е. А. Бурилова [и др.] // Ученые записки Казанского университета. Серия: Естественные науки. – 2013. – Т. 155, кн. 2. – С. 26–38.
29. Бурилова, Е.А. Реакции ассоциации и комплексообразования ионов Gd(III), Mn(II), Fe(III) в водных растворах полимеров: автореферат диссертации кандидата химических наук / Е.А. Бурилова. – Казань, 2014. – 21 с.
30. Шаповалов, С.С. Станниленовые комплексы марганца, железа и платины / С. С. Шаповалов [и др.] // Координационная химия. – 2014. – Т. 40, № 3. – С. 131–137.
31. Иванов, А.В. Полимерные комплексы состава ([Au{$S_2CN(CH_2)4O}_2]_2[MnCl_4] \cdot 2H_2O$)n / А. В. Иванов, Т. А. Родина, О. В. Лосева // Координационная химия. – 2014. – Т. 40, № 12. - С. 707–712.
32. Лосева, О.В. Взаимодействие биядерного диэтилдитиокарбамата марганца с $H[AuCl_4]$ в 2 М HCl: получение, супрамолекулярная

самоорганизация / О. В. Лосева, А. В. Иванов // Журнал неорганической химии. - 2014. - Т. 59, № 12. - С. 1737–1740.

33. Лосева, О.В. Форма связывания золота(III) в хемосорбционной системе $[Mn_2\{S_2CN(изо\text{-}C_3H_7)_2\}_4]$–$[AuCl_4]$– / 2 М HCl: супрамолекулярная структура и термическое поведение гетерополиядерного комплекса состава $([H_3O][Au_3\{S_2CN(изо\text{-}C_3H_7)_2\}_6][ZnCl_4]_2 \cdot H_2O)n$ / О. В. Лосева, Т. А. Родина, А. В. Иванов // Координационная химия. - 2013. - Т. 39, № 6. - С. 361–365.
34. Лосева, О.В. Получение, супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение гетерополиядерного комплекса / О. В. Лосева, Т. А. Родина, А. И. Смоленцев, А. В. Иванов // Журнал структурной химии. – 2014. –Т. 55, № 5. – С. 947–951.
35. Заева, А.С. Получение, супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение полимерного комплекса $([Au\{S_2CN(C_3H_7)2\}_2]_3[Mn_3Cl_{12}])n$ / А. В. Иванов, А. В. Герасименко, В. И. Сергиенко // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60, № 2. – С. 243–247.
36. Авдеева, А.В. Кластерные анионы бора $[B10X10]2^-$ (X = H, Cl) в реакциях комплексообразования марганца(II) с 2,2′-бипиридилом / А. В. Авдеева, А. В. Воложанин, Е. А. Малинина [и др.] // Координационная химия. – 2019. –Т. 45, № 4. – С. 242–248.
37. Панюшкин, В.Т. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура комплекса ацетата меди(II) с 2-(2-гидроксифенил)-4,4-дифенил-1,2-дигидро-4Н-3,1-бензоксазином / В. Т. Панюшкин [и др.] // Координационная химия. – 2007. – Т. 33, № 9. – С. 686–691.
38. Фишер, А.И. Синтез, кристаллическая и молекулярная структура октаядерного смешанновалентного ацетатного комплекса кобальта катионного типа / А. И. Фишер [и др.] // Координационная химия. – 2007. – Т. 33, № 11. – С. 803–808.

39. Костров, С.В. Изучение биологической активности комплексных соединений металлов с некоторыми антимикробными средствами / С. В. Костров [и др.] // Курский научно-практический вестник «Человек и его здоровье». – 2007. – № 4. –С. 5–11.
40. Алиев, Т.Б. Получение и исследование комплексов железа(III) с L-глютамином / Т. Б. Алиев, К. Ш. Хусенов, Б. Ф. Мухиддинов, С. Н. Бегманов // Universum: химия и биология. – 2021. – № 4 (82). – С. 57–63.
41. Алиев, Т.Б. Темир(II) ва Темир(III) ионларининг аралаш лигандли комплекслари тузилишини ядро гамма-резонанс спектроскопик усулида урганиш / Т. Б. Алиев, К. Ш. Хусенов, Б. Ф. Мухиддинов, С. Н. Бегманов // НамДУ илмий ахборотномаси. – 2021. – № 4. – Б. 33–38.
42. Лавренова, Л.Г. Моно- и разнолигандные комплексы железа(II) с трис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном / Л. Г. Лавренова [и др.] // Координационная химия. –2016. – Т. 42, № 11. – С. 675–682.
43. Горинчой, В.В. Гомо- и гетероядерные комплексы железа {Fe_2MO} с салициловой кислотой: синтез, строение и физико-химические свойства / В. В. Горинчой [и др.] // Координационная химия. – 2009. – Т. 35, № 10. – С. 743–751.
44. Алексеев, В.Г. Комплексообразование амоксициллина с катионами марганца(II), кобальта(II), никеля(II), цинка(II) и кадмия(II) / В. Г. Алексеев, О. И. Лямцева, И. С. Самуйлова // Координационная химия. – 2007. – Т. 52, № 3. – С. 433–435.
45. Биохимия: учебник / под редакцией Е. С. Северина. – 5-е изд., испр. и доп. — Москва: ГЭОТАР-Медиа, 2015. — 768 с.
46. Костров, С.В. Изучение биологической активности некоторых комплексных соединений металлов / С. В. Костров [и др.] // Врач-аспирант. _ 2010. _ № 3.1 (40). _ С. 129–137.

47. Неёлова, О. В. Комплексные соединения и их роль в медицине / О. В. Неёлова, Д. Т. Бокиева // Международный студенческий научный вестник. – 2016. – № 3. – С. 3–5.
48. Буков, Н.Н. Координационная химия d- и f-элементов с полидентатными лигандами. Синтез, строение и свойства: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.01 / Н. Н. Буков. - Краснодар, 2007. - 31 с.
49. Сальников, Ю.И. Полиядерные комплексы в растворах / Ю. И. Сальников, А. Н. Глебов, Ф. В. Девятов. – Казань: Издательство Казанского университета, 1989. – 288 с.
50. Рахимова, М.М. Роль комплексных соединений в протекании биохимических процессов в растениях / М. М. Рахимова, Т. Ф. Кандрашина, З. Н. Юсупов // Состояние и перспективы развития биохимии в Таджикистане: материалы международной конференции, посвященной 35-летию кафедры биохимии ТНУ / под редакцией М. М. Якубовой. – Душанбе: ТНУ, 2009. – С. 139–144.
51. Davlatshoeva, J.A. Processes of complex formation in an Fe(II)–Fe(III)–H_2Sal–C_2H_5OH–H_2O system / J. A. Davlatshoeva, M. Rakhimova, G. B. Eshova, F. Miraminzoda // Russian Journal of Physical Chemistry. – 2023. – Vol. 97, No. 3. – P. 48–54.
52. Санина, Н.А. Синтез, строение и NO-донорная активность парамагнитного комплекса $[Fe_2(SC_3H_5N_2)_2(NO)_4]$ как модели нитрозильных [2Fe–2S]-белков / Н. А. Санина, Т. Н. Руднева, С. М. Алдошин [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2007. – № 1. –С. 28–34.
53. Гаджиева, С. Р. Биологическое значение железа / С. Р. Гаджиева, Т. И. Алиева, Р. А. Абдуллаев [и др.] // Молодой ученый. – 2015. – № 4 (84). – С. 34–36.
54. Перова, Е.В. Окисление комплекса хлорида железа(II) с 3,5-диметилпиразолом кислородом воздуха в ацетонитриле и дибензиловом эфире / Е. В. Перова, С. Е. Нефедов, Д. Г. Чихичин, Г. Л.

Камалов // Журнал неорганической химии. – 2009. – Т. 54, № 12. – С. 2018–2028.

55. Чайковская, О.Н. Исследование биологических материалов методом ИК-спектроскопии / О. Н. Чайковская, Д. О. Зятьков. – Томск: Томский государственный университет, 2014. – 240 с.
56. Иванов, А.В. Синтез и структура новых дитиокарбаматно-хлоридных комплексов / А. В. Иванов, О. В. Лосева, Т. А. Родина [и др.] // Координационная химия. – 2016. – Т. 42, № 2. – С. 91–96.
57. Иванов, А.В. Гетерополиядерные комплексы золота(III)–железа(III) состава ($[Au\{S_2CNR_2\}_2][FeCl_4]$)n (R = C_4H_9, изо-C_4H_9): хемосорбционный синтез, супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение / А. В. Иванов, О. В. Лосева, Т. А. Родина, А. В. Герасименко, Е. В. Новикова // Журнал неорганической химии. – 2016. – Т. 42, № 2. – С. 91–102.
58. Априенко, Е.Н. Взаимодействие железа(III) с лигандами пиразолонового ряда: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Е. Н. Априенко. – Томск, 2001. – 18 с.
59.59. Луценко, И.А. Новый подход к синтезу полиядерных гетерометаллических пивалатов с атомами железа и марганца / И. А. Луценко, М. А. Кискин, В. К. Имшенник [и др.] // Координационная химия. – 2017. – Т. 43, № 6. – С. 323–329.
60. Шакирова, О.Г. Синтез и магнитные свойства комплексов клозоборатов железа(II) с трис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном / О. Г. Шакирова, Л.Г. Лавренова, А. С. Богомяков [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60, № 7. – С. 869–872.
61. Граждан, К.В. Комплексообразование железа(III) с никотинамидом в водных растворах диметилсульфоксида / К.В. Граждан, Г.А. Гамов, С.В. Душина, В.А. Шарнин // Координационная химия. – 2009. – Т. 35, № 12. – С. 925–928.

62. Соколовский, А.Е. Гидроксокомплексообразование в системе Fe^{3+}–Co^{2+}–NO_3^-–H_2O / А.Е. Соколовский // Труды БГТУ. Серия 2. Химия и технология неорганических веществ. – 2021. – № 1 (241). – С. 35–39.
63. Богатырев О.В. Комплексообразование 1-гидрокси-1,1-бисфосфоновой кислоты (HEDP) с марганцем(II) в водном растворе / О.В. Богатырев, А.Ф. Ямалтдинова, Ф.В. Девятов // Ученые записки Казанского университета. Серия: Естественные науки. – 2016. – Т. 158, № 1. – С. 44–54.
64. Марцинко, Е.Э. Бис(цитрато)германаты двухвалентных 3d-металлов (Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Кристаллическая и молекулярная структура $[Fe(H_2O)_6][Ge(HCit)_2]\cdot 4H_2O$ / Е.Э. Марцинко, Л.Х. Миначева, А.Г. Песарогло [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56, № 8. – С. 1313–1319.
65. Антина, Е.В. Термодинамика реакций комплексообразования d-металлов с линейными олигопирролами / Е.В. Антина, Г.Б. Гусева, М.Б. Березин, А.И. Вьюгин // Координационная химия. – 2006. – Т. 32, № 11. – С. 862–868.
66. Березин, Б.Д. Реакции диссоциации комплексных соединений / Б.Д. Березин, Т.Н. Ломова. – Москва : Наука, 2007. – 276 с.
67. Вершинин, М.А. Синтез, строение и окислительно-восстановительные реакции клатрохелата Fe(II) с аннелированным фрагментом 4,5-димеркаптано[1,3]дитиол-2-тиона / М.А. Вершинин, А.Б. Бурдуков, Н.В. Первухина [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2015. – Т. 60, № 7. – С. 949–953.
68. Лавренова, Л.Г. Спин-кроссовер в координационных соединениях железа(II) с 3,5-диметилпиразол-1-илметаном / Л.Г. Лавренова, А.Д. Стрекалова, А.В. Вировец [и др.] // Координационная химия. – 2012. – Т. 38, № 8. – С. 539–546.
69. Никольский, Б.П. Оксредметрия / Б.П. Никольский, В.В. Пальчевский, А.А. Пендин, Х.М. Якубов. – Ленинград : Химия, 1975. – 304 с.

70. Якубов Х.М. Применение оксредметрии в комплексообразовании / Х.М. Якубов. – Душанбе : Дониш, 1966. – 119 с.
71. Захарьевский, М.С. Оксредметрия / М.С. Захарьевский. – Ленинград : Химия, 1968. – 327 с.
72. Рахимова, М. Теоретические основы метода окислительного потенциала Кларка–Никольского: учебник по физической химии / М. Рахимова, Э.Ф. Файзуллоев, Дж.А. Давлатшоева, А.С. Маметова. – Душанбе, 2020. – 312 с.
73. Рахимова, М. Аспарагинатные координационные соединения железа, модели процессов их образования / М. Рахимова, Т.М. Нурматов, Н.З. Юсупов [и др.] // Координационная химия. – 2013. – Т. 39, № 10. – С. 636–640.
74. Schwoebel, S.D. Stabilization of the computation of stability constants and species distributions from titration curves / S.D. Schwoebel, D. Höhlich, T. Mehner, T. Lampke // Computation. – 2021. – Vol. 9. – P. 55.
75. Марьянов, Б.М. Расчеты ионных равновесий: пособие по аналитической химии / Б.М. Марьянов. – Томск: Томский государственный университет, 2006. – 152 с.
76. Бугаевский, А.А. Методы расчета равновесного состава в системах с произвольным количеством реакций: математика в химической термодинамике / А.А. Бугаевский, Г.П. Мухина. – Новосибирск: Новосибирский государственный университет, 1980. – 20 с.
77. Добрынина, Н.А. Биокоординационная химия. Метод pH-метрического титрования в изучении комплексообразования биометаллов с биолигандами / Н.А. Добрынина // Координационная химия. – 1992. – Т. 18, № 7. – С. 760–767.
78. Заворотный, В.Л. Методическое руководство к лабораторным работам по аналитической химии. Титриметрический анализ / В.Л. Заворотный, Н.А. Калачева. – Москва: Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, 2007. – 44 с.

79. Алакаева, Л.А. Потенциометрические методы исследования комплексных соединений / Л.А. Алакаева. – Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет, 2003. – 39 с.
80. Булатов, А.В. Методические указания к практикуму «Химические методы анализа»: учебное пособие / А.В. Булатов, А.Е. Зеймаль, Д.Н. Николаева [и др.]. – Санкт-Петербург: ВВМ, 2010. – 54 с.
81. Измайлов, Н. А. Электрохимия растворов / Н. А. Измайлов – Москва: Химия, 1966. – С. 93-165.
82. Сусленникова, В.М. Руководство к приготовлению титрованных растворов / В.М. Сусленникова, Е.К. Киселева. – Ленинград: Химия, 1968. –144 с.
83. Коростелев, П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П. П. Коростелев. – Москва: АН СССР, 1962. – 311с.
84. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика): В 2книгах: учебник для вузов: рекомендован Министерством образования Российской Федерации. Книга 1: Общие теоретические основы. Качественный анализ, 2003. – 616 с
85. Жебентяев, А.И. Аналитическая химия. Химические методы анализа / А.И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть. – Минск: Новое знание; Москва: ИНФРА-М, 2011. – 542 с.
86. Клячко, Ю.А. Курс химического качественного анализа / Ю.А. Клячко, С.А. Шапиро. – Москва: Госхимиздат. 1960. – С. 347–353.
87. Сизова, Л.С. Аналитическая химия. Титриметрический и гравиметрический методы анализа: учебное пособие / Л.С. Сизова, В.П. Гуськова – Кемерово: Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2006. – 132 с.
88. Комова, В.И. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Количественный анализ: учебно-методическое пособие для

высшего профессионального образования / В.И. Комова. – Орел: Госуниверситет - УНПК, 2014. – 78 с.

89. Бабко, А.К. Количественный анализ / А.К. Бабко, И.В. Пятницкий. – М.: Высшая школа, 1962. – 508 с.
90. Кольтгоф, И.М. Объемный анализ / И.М. Кольтгоф, Р. Бельгер, В.А. Стенгер, Дж. Матсуяма. – Москва: Госхимиздат, 1961. – Т. 3. – 840 с.
91. Волков, А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. – Минск: Белорусский дом печати, 2003. – 380 с.
92. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г. Шарло перевод с французского Ю.Ю. Лурье. – Москва : Химия, 1965. – 930 с.
93. Эшова, Г.Б. Оксредметрическое определение состава и устойчивости координационных соединений в гомогенных системах / Г.Б. Эшова, М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева, М.Б. Жоробекова. - Методическое пособие - 67 с.
94. Эшова, Г.Б. Образование гидроксильных комплексов Fe(II) в водных растворах / Г.Б. Эшова, М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева, Ф. Мираминзода // Вестник Таджикского Национального Университета. Серия естественных наук. 2024. № 2. С. 144-152.
95. Уокенбах, Д. Формулы в Excel 2013. / Д.М. Уокенбах. – Диалектика, 2019. – 720 с.
96. Мак, Ф.П. Формулы и функции в Microsoft Office Excel 2007 / Мак Федрис Пол. – Вильямс, 2008. – 640 с.
97. Долтенков, В.А. Excel 2002 / В.А. Долтенков, Ю. В. Колесников. – Дюссельдорф, Киев, Москва, Санкт-Петербург. СПб: БХВ. - Петербург. – 2002. – 1072 с.
98. Радио, Е.В. Компьютерный расчет кривых кислотно-основного титрования: метод. пособие / Е.В. Радион, А. К. Болвако. – Минск: 2012. – 40 с.

99. Ефимова, А.И. Общий физический практикум физического факультета МГУ. Погрешности эксперимента: / А.И. Ефимова, А.В. Зотеев, А.А. Склянкин. Учебно-методическое пособие. – Москва : МГУ, Физический факультет, 2012. – 39 с.
100. Зайдель, А.Н. Ошибки измерений физических величин / А.Н. Зайдель. – Ленинград: Наука, 1974. – 106 с.
101. Эшова, Г.Б. Компьютерное моделирование процессов комплексообразования в окислительно-восстановительных системах / Г.Б. Эшова, М.Б. Жоробекова, Ф. Мираминзода, Ш.С. Эмомадова // Сборник статей II Международной научно-практической конференции «О применении дифференциальных уравнений при решении прикладных задач». – Душанбе, 2021. – С. 234–238.
102. Эшова, Г.Б. Химическая модель комплексообразования в системе Fe(II)–Fe(III)–глицин–вода / Г.Б. Эшова, Дж.А. Давлатшоева, Ф. Мираминзода, Т.Б. Николаева // Сборник статей V Международной научной конференции «Вопросы физической и координационной химии». – Душанбе, 2021. – С. 201–206.
103. Рахимова, М.М. Моделирование реакций образования координационных соединений, расчет их констант устойчивости с помощью компьютерных программ / М.М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева, Г.Б. Эшова [и др.] // X Международная конференция по компьютерному анализу проблем науки и технологии. – 2015. – С. 102–105.
104. Аристов, И.В. Математическая обработка физико-химического эксперимента: практикум / И.В. Аристов, О.В. Бобрешова. – Воронеж: ВГУ, 2004. – 15 с.
105. Вершинин, В.И. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента / В.И. Вершинин, Н.В. Перцев. – Омск: ОмГУ, 2005. – 216 с.

106. Роганов, В.Р. Обработка экспериментальных данных / В.Р. Роганов, С.М. Роганова, М.Е. Новосельцева. – Пенза: Пензенский государственный университет, 2007. – 171 с.
107. Спиридонов, В.П. Математическая обработка физико-химических данных / В.П. Спиридонов, А.А. Лопаткин. – Москва: МГУ, 1970. – С. 204–212.
108. Добош, Д. Электрохимические константы / Д. Добош; пер. с англ. и венг. В.А. Сафонова; под ред. Я.М. Копотыркина. – Москва: Мир, 1980. – 365 с.
109. Россоти, Ф. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах / Ф. Россоти, Х. Россоти. – Москва: Мир, 1965. – 264 с.
110. Патент Республики Таджикистан № TJ 295, МПК G01N 27/26, C25B 3/12. Способ определения состава и констант образования координационных соединений / З.Н. Юсупов; заявитель и патентообладатель Таджикский государственный национальный университет. – № 97000501; заявка от 16.12.1997; зарегистрировано в Бюллетене № 21 от 21.12.2000. – 8 с.
111. Юсупов, З.Н. Влияние ионной силы на значения константы ионизации аминоэтановой кислоты / З.Н. Юсупов, Г.Б. Эшова, С.С. Саидов // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. – 2008. – Т. 51, № 8. – С. 620–625.
112. Фадеева, В.П. Элементный анализ соединений с использованием автоматических CHNSO-анализаторов / В.П. Фадеева, В.Д. Тихова, О.Н. Никуличева // Журнал аналитической химии. – 2008. – Т. 63, № 11. – С. 1197–1210.
113. Баженова, Л.Н. Количественный элементный анализ органических соединений: методические указания / Л.Н. Баженова. – Екатеринбург: Уральский государственный университет, 2008.

114. Белозеров, В.П. Влияние удобрений, сроков посева и норм высева на урожайность яровой пшеницы и ее структуру / В.П. Белозеров // Зерновые, зернобобовые и крупяные культуры: РЖ ВНИИТЭИ «Агропром». – 1985. – № 4. – 17 с.
115. Доспехов, Б.А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований) / Б.А. Доспехов. – Москва: Агропромиздат, 1985. – 351 с.
116. Патент Российской Федерации № 2551083. Стимулятор для предпосевной обработки семян зерновых культур / В.Г. Скворцов, О.В. Кольцова, М.А. Ершов, А.Ю. Цыпленкова. – № 2011136789/13.
117. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 1197, МПК A01C 1/00, A01N 55/02, A01P 21/00. Способ предпосевной обработки семян пшеницы / М. Рахимова, М.С. Содикзода, З.М. Хамрабаева, М.М. Якубова, Ф. Мираминзода; заявитель и патентообладатель Таджикский национальный университет. – № 2001481; заявка от 17.11.2020; опубл. 19.10.2021, Бюл. № 177. – 7 с.
118. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 1465, МПК A01C 1/00. Способ повышения посевных качеств семян пшеницы / Г.Б. Эшова, Э.Ф. Файзуллозода, М.Б. Жоробекова, Дж.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Ф. Мираминзода; заявители и патентообладатели: Г.Б. Эшова, Э.Ф. Файзуллозода, М.Б. Жоробекова, Дж.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Ф. Мираминзода. – № 2301855; заявка от 05.07.2023; опубл. 19.02.2024.–7 с.
119. Бугаевский, А.А. Методы расчета равновесного состава в системах с произвольным количеством реакций: Математика в химической термодинамике / А.А. Бугаевский, Г.П. Мухина // - Новосибирск: НГУ. -1980. - 20 с.
120. Пат. РТ №TJ 295 Республика Таджикистан, (51) 7 G 01 N 27/26, C 25 B 3/12. Способ определения состава и констант образования координационных соединений / З. Н. Юсупов; заявитель и

патентообладатель Таджикский государственный национальный Университет. - № 97000501; заявка от 16.12.1997) . Зарегистирировано в Бюлл. № 21. 21.12.2000. - 8 с.

121. Юсупов, З. Н. Влияние ионной силы на значения константы ионизации аминоэтановой кислоты / З. Н. Юсупов, Г. Б. Эшова, С. С. Саидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2008. - Т.51, №8. - С. 620-625.
122. Луценко, И.А. Новый подход к синтезу полиядерных гетерометаллических пивалатов с атомами железа и марганца / И. А. Луценко, М.А. Кискин, В. К. Имшенник [и др.] // Журн. коор. химии. - 2017, Т. 43, № 6, С. 323–329.
123. Шакирова, О.Г. Синтез и магнитные свойства комплексов клозоборатов железа(II) с трис(3,5диметилпиразол1ил) метаном / О.Г. Шакирова, Л. Г. Лавренова, А. С. Богомяков [и др.] // Журн. неорг. химии. – 2015. – Т. 60. – № 7. – С. 869–872.
124. Фадеева, В.П. Элементный анализ соединений с использованием автоматических CHNSO – анализаторов. / В.П. Фадеева, В.Д. Тихова, О.Н. Никуличева // Журн. аналит. хим. -2008. –Т.63. № 11. -С. 1197-1210.
125. Баженова, Л.Н. Количественный элементный анализ органических соединений, методические указания, Уральский гос. университет, Екатиренбург, 2008.
126. Белозеров, В.П. Влияние удобрений, сроков посева и норм высева на урожайность яровой пшеницы и ее структуру / В.П. Белозеров // Зерновые, зернобобовые и крупяные культуры РЖ ВНИИТЭИ. Агропром, 1985. – № 4. – 17 с.
127. Доспехов, Б.А. Методика полевого опыта (с основами статической обработки различных исследований). М.: Агропромиздат, 1985. – 351 с.

128. Патент (RU) № 2551083, Стимулятор для предпосевной обработки семян зерновых культур / В.Г. Скворцов, О.В. Кольцова, М.А. Ершов, А.Ю. Цыпленкова; Номер заявки: 2011136789/13.
129. Малый патент TJ № 1197, Республика Таджикистан. (51) МПК A 01 C 1/00, A 01 N 55/02; A 01 P 21/00 Способ предпосевной обработки семян пшеницы / М. Рахимова, М.С. Содикзода, З.М. Хамрабаева, М.М. Якубова, Ф. Мираминзода; заявитель и патентообладатель - Таджикский национальный университет. - № 2001481 заявл. 17.11.2020. опубл. 19.10.2021, Бюл. – № 177. – 2021. – 7 с.
130. Малый патент TJ № 1465, Республика Таджикистан. (51) МПК A 01 C 1/00; Способ повышения посевных качеств семян пшеницы / Г.Б. Эшова, Э.Ф. Файзуллозода, М.Б. Жоробекова, Дж.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Ф. Мираминзода; заявитель и патентообладатель Г.Б. Эшова, Э.Ф. Файзуллозода, М.Б. Жоробекова, Дж.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Ф. Мираминзода. – № 2301855 заявл. 05.07.2023. опубл. 19.02.2024. – 7 с.

Список опубликованных работ автора по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах

[1-А]. Рахимова, М. Экстракты лечебных трав, координационные соединения железа и их рекреационные свойства / М. Рахимова, **М.Б. Жоробекова**, Н.Я. Шукурова // Журнал «Наука и инновации». - Душанбе, - 2019. № 2. -С. 342-347

[2-А]. Жоробекова, М.Б. Гетеровалентные и гетероядерные ацетатные комплексы переходных металлов, модели их образования / М.Б. Жоробекова, М. Рахимова // Журнал «Наука и инновации», № 3. – Душанбе, -2019. – С. 166-175.

[3-А]. Жоробекова, М.Б. Химические модели реакций образования комплексов Fe(II), Fe(III), Co(II) и Mn(II) с ацетат-ионами / М.Б. Жоробекова, Ш.С. Эмомадова [и др.] // Известия ОшТУ, -2020. – С. 116-123.

[4-А]. Rakhimova, M. Oxidimetric Study of Complex Formation in the Fe(II)–Fe(III)–CH_3OOH–H_2O System / M. Rakhimova, **M.B. Zhorobekova** [et al.] // Russian Journal of Physical Chemistry, 2022, 96(12), -PP. 2621–2626. (**Scopus**).

[5-А]. Zhorobekova, M.B. Study of Heteronuclear Complexation in Fe(II)-Fe(III)-Mn(II)- CH_3OOH–H_2O System / M.B. Zhorobekova, A. Mametova, F. Miraminzoda // E3S Web of Conferences, -2023, PP. 401-408. (**Scopus**).

[6-А]. Zhorobekova, M.B. Heteronuclear Complexes Fe^{II}, Fe^{III}, and Mn^{II} with Acetate Ions / M.B. Zhorobekova, E. F. Faizullozoda, M. Rakhimova [at al.] // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2025, Vol. 99, No. 9, -PP. 2074–2080. – 2025 (**Scopus**).

Патент:

[7-А]. Малый патент TJ № 1465, Республика Таджикистан. (51) МПК A 01 C 1/00; Способ повышения посевных качеств семян пшеницы / Г.Б. Эшова, Э.Ф. Файзуллозода, **М.Б. Жоробекова,** Дж.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Ф. Мираминзода; заявитель и патентообладатель Г.Б. Эшова, Э.Ф.

Файзуллозода, М.Б. Жоробекова, Дж.А. Давлатшоева, М. Рахимова, Ф. Мираминзода. - № 2301855 заявл. 05.07.2023. опубл. 19.02.2024. - 7 с.

Методическое пособие:

[8-А]. Эшова, Г.Б. Оксредметрическое определение состава и устойчивости координационных соединений в гомогенных системах / Г.Б. Эшова, М. Рахимова, Дж.А. Давлатшоева, **М.Б. Жоробекова.** Методическое пособие. Душанбе: Сино, - 2021 - 67 с.

Публикации в других изданиях:

[9-А]. Жоробекова М.Б. Гетеровалентные и гетероядерные ацетатные комплексы переходных металлов, модели их образования конференции / М.Б. Жоробекова, М. Рахимова // «Фармация-неотъемлемая часть социальной политики государства», посвященной 10-летию фармацевтического факультета Таджикского национального университета. –Душанбе: Сино, - 2019. - С. -175.

[10-А]. Жоробекова, М.Б. Процессы комплексообразования железа(II), железа(III), кобальта(II) в водно-ацетатной среде / М.Б. Жоробекова [и др.] // Респ.научно-практическая конференция «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан», -Душанбе: Сино, - 2020. –С. 24.

[11-А]. Жоробекова, М.Б. Химическая модель комплексообразования в системе Fe(II)-Fe(III)-Mn(II)-CH_3COOH-H_2O / М.Б. Жоробекова, Г.Б. Эшова, Ф. Мираминзода, А.С. Маметова // Сборник статей V международной научной конференции на тему: «Вопросы физической и координационной химий». – Душанбе: Сино, - 2021. -С. 209-215.

[12-А]. Эшова, Г.Б. Процессы образования комплексов в гомогенной окислительно-восстановительной системе Fe(II)-Fe(III)-аминоуксусная кислота-вода / Г.Б. Эшова, **М.Б. Жоробекова,** Ф. Мираминзода, М. Рахимова // Международная научно-практическая конференция на тему «Интеграция

теории, образования и науки с прикладной медицины», Сборник научных трудов. - ОшГУ, Ч. 2. -2023. -С. 287-290.

[13-А]. Жоробекова, М.Б. Ионные равновесия формирования ацетатных комплексов марганца при 298,16 К / М.Б. Жоробекова // Сборник статей VI международной научной конференции: «Вопросы физической и координационной химии». –Душанбе: Сино, - 2024. – С. 311-315.

[14-А]. Жоробекова, М.Б. Влияние ионной силы рабочего раствора на константы устойчивости ацетатных комплексов Fe(III) и Mn(II) / М.Б. Жоробекова, М. Рахимова, А.С. Маметова // Материалы VII Международный научно-практический конференция на тему: «Вопросы физической и координационной химий», посвященной «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования. -Душанбе: Сино, - 2026. -С. 162-168.

Приложение

«У Т В Е Р Ж Д А Ю»
Директор научно-исследовательского
института ТНУ, д.ф.-м.н, профессор
_____ Одинаев Р.Н.
«02» _____04_____ 2026

А К Т
испытания гетероядерного комплексного соединения Fe^{III}, Mn^{II} с ацетат-ионом на семенах пшеницы сорта «ПОЛЕТ» при предпосевном замачивании

Мы, нижеподписавшиеся: к.х.н., заведующая лабораторией «Химии глицерина» Тагозода С.Э. НИИ ТНУ, к.х.н., ведущий научный сотрудник НИИ ТНУ Бобоназарзода Г.Б., к.физ.-мат.н., ведущий научный сотрудник Акназарова Ш.Й., составили настоящий акт об испытаниях гетероядерного комплекса $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$ на пшенице сорта «ПОЛЕТ» при их предпосевной обработке. Лабораторные испытания проведены в НИИ ТНУ.

Исследовано влияние гетероядерного комплексного соединения Fe(III) и Mn^{II} с ацетат-ионом на энергию прорастания семян, общую их всхожесть, развитие проростков и корешков. Опыты проведены в четырехкратной повторности при постоянной температуре 25 ^{0}С в соответствии с ГОСТами: 21820.42-76 21820.2-77, а также методик, описанных в книге Б.А. Доспехова, где даны методики полевых опытов, а также основы статистической обработки опытных данных.

Опыты начинали с определения оптимальной концентрации комплексного соединения для предпосевной замочки семян пшеницы. Одна повторность опыта включала 100 штук семян, а один вариант состоял из 4 повторностей. Семена опытных вариантов (3 варианта по 4 повторности составляют всего 1200 семян). Семена предварительно очищались, по повторностям увлажнялись 3,0-3,5 часа. Увлажнение проводилось в водных растворах исследуемого комплексного соединения в опытных концентрациях: 0,100; 0,050; 0,005 %. Раствор комплекса должен был покрывать семена полностью. Контрольный вариант также составлял 4 повторности, в каждой по 100 штук семян. Семена контрольного варианта увлажнялись чистой дистиллированной водой. Как прототип (вариант 2) применялся 0,004 % раствор хлорида железа(III). Оптимальная концентрация $FeCl_3$ была определена предварительно. Семена проращивались в термостате в чашках Петри. Их всхожесть вычислялась через трое суток от начала опыта (табл. 1).

Таблица 1. Влияние концентрации гетероядерного комплекса $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$ на всхожесть семян пшеницы сорта «ПОЛЕТ»

№, п/п	Варианты, % конц. комплекса	Всхожесть, %					
		Повторности					
		1	2	3	4	Сред.	Откл. от контр.
1	Контрольный вариант (H_2O)	66,0	64,0	65,0	67,0	65,31	-
2	$FeCl_3$ 0,040 (прототип)	69,0	71,0	67,0	65,0	68,00	2,69
3	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$ 0,100	81,0	83,0	83,0	82,0	82,250	16,94
4	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$ 0,050	89,0	87,0	88,0	87,0	87,75	22,44
5	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$ 0,005	81,0	82,0	80,0	83,0	81,50	16,19

Через трое суток после начала опытов на всех вариантах определена всхожесть семян (%). Способность за определенный срок (трое суток) давать нормальные проростки называется всхожестью семян. Семена сорта «Полет» на третьи сутки показали следующие данные (табл. 1).

Из приведенных данных видно, что отклонение от контрольного варианта отмечено во всех оставшихся вариантах. Даже в варианте с прототипом $FeCl_3$ (0,040 %) отмечена небольшая, в пределах ошибки опыта надбавка всхожести 2,69 %. В трех вариантах с различными концентрациями гетероядерного комплекса $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$ отклонение от контроля составляет максимум 22,44 % при замочке семян в растворе 0,050 % координационного соединения. При концентрации 0,005 % отклонение меньше, оно составляет 16,19 %. В третьем варианте (концентрация комплекса 0,100) отклонение от контроля составляет 16,94 %.

И так, наиболее эффективным для предпосевной замочки семян пшеницы оказался комплекс $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$ концентрации 0,050 %. В этом случае отклонение от контрольного варианта максимально. Оно составляет 22,44 %. На наш взгляд, общий эффект складывается от влияния двух сильных «металлов жизни» и биологически активной уксусной кислоты. Гетероядерный ацетатный комплекс $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$ влияет ещё на длину и вес проростков, корней пшеницы изученного сорта пшеницы (табл. 2, 3).

Таблица 2. Влияние ацетатного гетероядерного комплекса железа и марганца $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$ на длину корней пшеницы сорта «ПОЛЕТ»

№, п/п	Варианты, % концен. соединения	Длина корней (мм) по повторностям					Откл. от контр.%
		1	2	3	4	Сред.	
1	Контрольный вариант (H_2O)	10,5	10,2	10,4	10,4	10,38	100,00
2	$FeCl_3$ 0,040	11,3	11,0	11,2	11,2	11,18	107,71
3	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$ 0,050	14,5	14,7	14,8	14,8	14,7	141,62

Таблица 3. Влияние ацетатного гетероядерного комплекса железа и марганца $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$ на массу корней пшеницы сорта «ПОЛЕТ»

№, п/п	Варианты, % концен. препар.	Длина проростков, (мм) по повторностям					Откл. от контр. %
		1	2	3	4	Сред.	
1	Контрольный вариант (H_2O)	10,3	10, 8	10,5	10,4	10,50	100,00
2	$FeCl_3$ 0,040	12,4	12,6	11,8	12,48	12,32	117,33
3	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$ 0,050	18,6	18,8	18,9	18,4	18,67	177,85

Таблица 4. Влияние ацетатного гетероядерного комплекса железа и марганца $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$ на длину проростков пшеницы сорта «ПОЛЕТ».

№, п/п	Варианты, % концен. препар.	Вес корней, (мг) по повторностям					Откл. от контр. %
		1	2	3	4	Сред.	
1	Контрольный вариант (H_2O)	1,02	1,22	1,04	1,32	1,15	100,00
2	$FeCl_3$ 0,040	1,32	1,35	1,28	1,30	1,31	113,91
3	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$ 0,050	1,56	1,53	1,54	1,55	1,55	134,78

Таблица 5. Влияние ацетатного гетероядерного комплекса железа и марганца $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$ на массу проростков пшеницы сорта «ПОЛЕТ»

№, п/п	Варианты, % концен. препар.	Вес проростков, (мг) по повторностям					Откл. от контр. %
		1	2	3	4	Сред.	
1	Контрольный вариант (H_2O)	0,92	0,95	0,96	0,93	0,94	100,00
2	$FeCl_3$ 0,040	1,00	1,12	1,15	1,35	1,15	122,87
3	$[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$ 0,050	1,42	1,38	1,45	1,50	1,44	152,93

По результатам проведенных опытов и полученных результатов гетероядерный ацетатный комплекс $[Fe^{III}Mn^{II}Ac(OH)_2]^{2+} \cdot SO_4$ можно рекомендовать как один из новых, эффективных агротехнических приемов для повышения посевных качеств семян пшеницы, стимулятора длины проростков и корней, а также их массы до 52,93 % при использовании для предпосевной замочки семян.

Заведующая лабораторией «Химии глицерина», к.х.н. Тагозода С.Э.

К.х.н., ведущий научный сотрудник Бобоназарзода Г.Б.

К.физ.-мат.н., ведущий научный сотрудник НИИ ТНУ Акназарова Ш.И.