

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 546.722+546.723+661.744.5

ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O

© 2023 г. Дж. А. Давлатшоева^а, Г. Б. Эшова^а, М. Рахимова^{а,*}, Ф. Мираминзода^а^аТаджикский национальный университет, Душанбе, Таджикистан

*e-mail: muboshira09@mail.ru

Поступила в редакцию 03.06.2022 г.

После доработки 13.09.2022 г.

Принята к публикации 14.09.2022 г.

Методом окислительного потенциала Кларка–Никольского изучены процессы образования координационных соединений в системе Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O при температуре 298.16 К, ионной силе раствора 1.0 моль/л на сульфатном фоне. Установлено образование комплексов следующего состава: [FeHSal(H₂O)₅]²⁺, [Fe(HSal)₂(H₂O)₄]⁺, [Fe(HSal)₂OH(H₂O)₃][–], [Fe(HSal)₂(OH)₂(H₂O)₃]^{3–}, [Fe^{III}Fe^{II}(HSal)₂(OH)₂(H₂O)₈]⁺, [FeHSal(H₂O)₅]⁺, [Fe(HSal)(OH)(H₂O)₄]⁰, [Fe^{II}Fe^{III}(HSal)₂(OH)₂(H₂O)₈]⁺. Методом итерации окислительной функции рассчитаны константы образования всех комплексов, а также определены области их доминирования и максимальные степени накопления.

Ключевые слова: окислительный потенциал, ЭДС, комплексы железа, салициловая кислота, итерация, константы образования, области существования

DOI: 10.31857/S0044453723030093, EDN: DXPXYG

Салициловая кислота входит в состав многих лекарств. Она является нестероидным лекарственным препаратом с большим спектром противовоспалительного действия. Последние годы для получения медицинских препаратов пролонгированного действия находят широкое применение координационные соединения переходных металлов, например, железа с салициловой кислотой. Это связано с биологическими функциями железа, которые заключаются в транспорте электронов, кислорода, обеспечении окислительно-восстановительных реакций и активации перекисного окисления. Железо жизненно необходимо для нормального функционирования иммунной системы (Т-лимфоциты, фагоцитоз), для формирования костей и нервной системы, для работы желудочно-кишечного тракта, эндокринных желез. Кроме того, при образовании комплексов происходит изменение растворимости, доступности и стабильности биологически активных координационных соединений и лиганда [1, 2].

Поэтому изучение процессов комплексообразования металлов с лигандами салициловой кислоты, синтез координационных соединений, определение их устойчивости, физико-химических свойств имеет большое теоретическое и практическое значение.

Анализ литературных данных показывает, что работ непосредственно по комплексам железа с

салициловой кислотой, кроме наших, нет. Есть работы по гетероядерным салицилатным комплексам Fe–Ba, Fe–Sr, кристаллическим и молекулярным структурам двуйдерных комплексов [Cu–M] (M–Cu, Sr, Ba) на основе салициловой кислоты, образованию салицилатных комплексов железа Fe(III) в водных растворах ПАВ, одно- и смешанно-лигандным комплексам Sr(III) с салициловой кислотой [3–9].

Ранее нами были опубликованы результаты исследований процессов образования салицилатных комплексов железа(II) и железа(III) в водных растворах и на фоне Na(H)ClO₄ при ионной силе раствора 0.5 моль/л, температуре 298.16 К [10–12]. Установлено образование комплексов следующего состава: [FeHL]²⁺, [FeHL(OH)]⁺, [Fe₂(HL)₂]⁴⁺, [Fe₂L₂(OH)₂]⁰, [Fe^{III}Fe^{II}L₂OH]⁰, [Fe₂L₂(OH)₄]^{2–}, [FeHL]⁺, [FeL(OH)][–], [Fe₂L₂]⁰, где HL[–] и L^{2–} – анионы салициловой кислоты.

В настоящей работе процессы комплексообразования в системе Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O изучены методом окислительного потенциала Кларка–Никольского при температуре 298.16 К на сульфатном фоне при ионной силе раствора 1.0 моль/л. В этаноле хорошо растворяется салициловая кислота, образуются комплексы и быстро устанавливается в системе равновесие, поэтому выбран смешанный растворитель. Методика проведения оксидометриче-

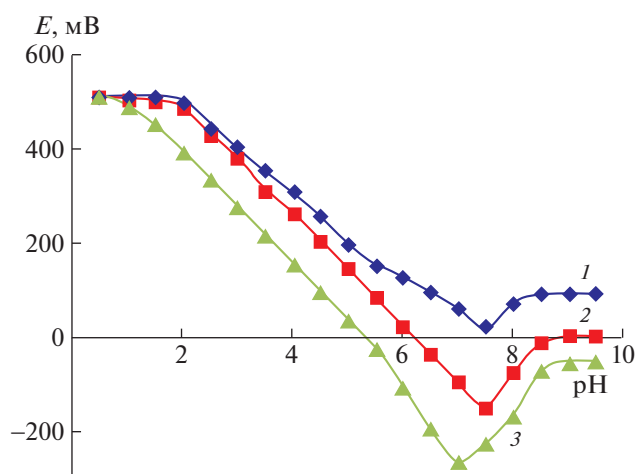


Рис. 1. Зависимости ЭДС (E , мВ) от рН для системы Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O при температуре 298.16 К, ионной силе раствора 1.0 моль/л и различных концентрациях (моль/л): $C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$ (1), 1×10^{-3} (2, 3); $C_{\text{Fe(II)}} = 1 \times 10^{-4}$ (1), 1×10^{-3} (2, 3); $C_L = 1 \times 10^{-3}$ (1), 1×10^{-2} (2), 5×10^{-2} (3).

ских экспериментов, составление гальванических элементов для определения ЭДС, синтез необходимых химических соединений, приготовление рабочих растворов и принцип титрования подробно описаны в работах [13–17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В соответствии с теорией метода оксредметрии, ЭДС системы является функцией следующих параметров: рН, рC₀, рC_r и рC_L, где C₀ и C_r – общие концентрации окисленной и восстанов-

ленной форм железа, C_L – общая концентрация салициловой кислоты.

Ядерность комплексов окисленной (g) и восстановленной (p) форм железа установлена по кривым зависимостям ЭДС системы от рC₀ и рC_r. Число координированных ацидолигандов (l) можно определить по угловому коэффициенту прямолинейных участков зависимости ЭДС–рC_L. Совместный анализ экспериментальных зависимостей ЭДС системы от каждой из концентрационных переменных при постоянстве остальных позволяет определить составы комплексов и количество гидроксильных групп (k) (из зависимости ЭДС–рН) во внутренней координационной сфере смешанно-лигандных гидроксокомплексов (если они образуются).

Количество протонов в координированном лиганде (s) определяется из диаграммы распределения диссоциированных и недиссоциированных форм салициловой кислоты. Указанные количества окисленной, восстановленной форм железа, протонов, лигандов и гидроксильных групп g , p , s , l и k , соответственно, являются основными базисными частицами и приводятся в индексе обозначения констант образования комплексов β_{gplsk} . В качестве примера на рис. 1 представлена зависимость ЭДС системы от рН. Видно, что процесс комплексообразования идет в очень широком интервале рН от 0.5 до 9.5 (область ступенчатого комплексообразования 9.0 единиц рН).

По результатам анализа наклонов экспериментальных кривых составлена табл. 1 стехиометрических коэффициентов.

Общее уравнение окислительного потенциала системы с лигандами многоосновных кислот раз-

Таблица 1. Стехиометрические коэффициенты наклонов экспериментальных кривых ЭДС для системы Fe(II) – Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O при температуре 298.16 К, ионной силе раствора 1.0; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$ и $C_L = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

№ п/п	рН	Зависимости ЭДС от				Состав комплексов
		рН	рC ₀	рC _r	рC _L	
1	0.5–6.0	– v	– v	–	+ v	[FeHSal(H ₂ O) ₅] ²⁺
2	1.5–7.5	–2 v	– v	–	+2 v	[Fe(HSal) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺
3	2.0–8.0	–3 v	– v	–	+2 v	[Fe(HSal) ₂ OH(H ₂ O) ₃] [–]
5	3.5–9.5	–3 v	– v	–	+2 v	[Fe(HSal) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₃] ^{3–}
4	6.0–9.5	–2 v	– v	+ v	+2 v	[Fe ^{III} Fe ^{II} (HSal) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺
6	1.5–7.5	– v	–	+ v	+ v	[FeHSal(H ₂ O) ₅] ⁺
7	4.0–8.0	–2 v	–	+ v	+ v	[Fe(HSal)(OH)(H ₂ O) ₄] ⁰
8	6.0–9.5	–2 v	– v	+ v	+2 v	[Fe ^{II} Fe ^{III} (HSal) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺

Таблица 2. Химическая модель ионных равновесий системы Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O для Fe(III) при температуре 298.16 К, ионной силе раствора 1.0; C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 × 10⁻⁴ и C_L = 1 × 10⁻³ моль/л

№ п/п	<i>q</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>l</i>	<i>k</i>	Уравнения реакций образования комплексов
	Fe ³⁺	Fe ²⁺	H ⁺	L ⁻	OH ⁻	
1	1	0	1	1	0	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + HSal ⁻ ↔ [FeHSal(H ₂ O) ₅] ²⁺ + H ₂ O
2	1	0	2	2	0	[FeHSal(H ₂ O) ₅] ²⁺ + HSal ⁻ ↔ [Fe(HSal) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ + H ₂ O
3	1	0	2	2	1	[Fe(HSal) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺ + H ₂ O ↔ [Fe(HSal) ₂ (OH)(H ₂ O) ₃] ⁰ + H ₃ O ⁺
4	1	0	2	2	2	[Fe(HSal) ₂ (OH)(H ₂ O) ₃] ⁰ + H ₂ O ↔ [Fe(HSal) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁻ + H ₃ O ⁺
5	1	1	2	2	2	[Fe(HSal) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁻ + [Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ ↔ [Fe ^{III} Fe ^{II} (HSal) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺

Таблица 3. Химическая модель ионных равновесий системы Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O для Fe(II) при температуре 298 К, I = 1.0; C_{Fe(II)} = C_{Fe(III)} = 1 × 10⁻⁴ и C_L = 1 × 10⁻³ моль/л

№ п/п	<i>q</i>	<i>p</i>	<i>s</i>	<i>l</i>	<i>k</i>	Уравнения реакций образования комплексов
	Fe ³⁺	Fe ²⁺	H ⁺	L ⁻	OH ⁻	
1	0	1	1	1	0	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ + HSal ⁻ ↔ [FeHSal(H ₂ O) ₅] ⁺ + H ₂ O
2	0	1	1	1	1	[FeHSal(H ₂ O) ₅] ⁺ + H ₂ O ↔ [Fe(HSal)(OH)(H ₂ O) ₄] ⁰ + H ₃ O ⁺
3	1	1	2	2	2	[Fe(HSal)(OH)(H ₂ O) ₄] ⁰ + [Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ + HSal ⁻ ↔ ↔ [Fe ^{II} Fe ^{III} (HSal) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺ + H ₃ O ⁺

Таблица 4. Фрагменты уравнений окислительного потенциала областей pH формирования комплексов Fe(III), β_{gpslk} – константа образования

№ п/п	Состав комплекса	β _{gpslk}	Фрагмент уравнений
1	[FeHSal(H ₂ O) ₅] ⁺	β ₁₀₁₁₀	vlg(h ⁶ + β ₁₀₁₁₀ K _{a1} C _a h ⁵)
2	[Fe(HSal) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	β ₁₀₂₂₀	vlg(h ⁶ + β ₁₀₂₂₀ K _{a1} ² C _a ² h ⁴)
3	[Fe(HSal) ₂ (OH)(H ₂ O) ₃] ⁰	β ₁₀₂₂₁	vlg(h ⁶ + β ₁₀₂₂₁ K _{a1} ² K _{a2} ² C _a ² h ³)
4	[Fe(HSal) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂] ⁻	β ₁₀₂₂₂	vlg(h ⁶ + β ₁₀₂₂₂ K _{a1} ² K _{a2} ² C _a ² h ²)
5	[Fe ^{III} Fe ^{II} (HSal) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺	β ₁₁₂₂₂	vlg(h ⁶ + 2β ₁₁₂₂₂ K _{a1} ² C _a ² h ² [Fe ²⁺])

личной степени протонизации имеет следующий вид [16, 17, 19, 20]:

$$\begin{aligned}
 \varphi = & \varphi^0 + (v/e) \lg C_0/C_r + \\
 & + (v/e) \lg \sum_1^q \sum_0^p \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k q p \beta_{gpslk}^{1/q} \times \\
 & \times G_{gpslk}^{(q-1)/q} [H_{b-n} L^{n-1/q} h^{-k/q} [M^{(z-e)+}]^{q/p} - \\
 & - (v/e) \lg \sum_0^q \sum_1^p \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k p q \beta_{gpslk}^{1/p} \times \\
 & \times G_{gpslk}^{(p-1)/p} [H_{b-n} L^{n-1/p} h^{-k/p} [M^{z+}]^{p/q},
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

где φ – окислительный потенциал системы; φ⁰ – стандартный окислительный потенциал; C_r – концентрация восстановленной формы металла; C₀ – концентрация окисленной формы металла; G_{gpslk} – концентрация полиядерных форм, Н – водород, L – лиганд, n – ступени ионизации поли-

карбоновой кислоты, М – металл комплексообразователь, z – заряд металла, e – число электронов, участвующих в реакции, а v = 2.303 RT/F, обозначения g, p, s, l, k и β_{gpslk} приведены выше. Это уравнение выведено с учетом возможности образования гетероядерных координационных соединений и координации лигандов различной степени протонизации, но оно успешно может быть применено и для изучения процессов образования моноядерных (МЯКС), полиядерных (ПЯКС), гетероядерных координационных соединений (ГЯКС).

Сопоставление первой производной уравнения (1) от указанных переменных с наклонами экспериментальных кривых позволяет определить количество всех базисных частиц и составить химическую модель ионных равновесий изученной системы (табл. 2 и 3).

В табл. 4 и 5 приведены фрагменты уравнений окислительного потенциала областей pH, соот-

Таблица 5. Фрагменты уравнений окислительного потенциала областей рН формирования комплексов Fe(II)

№ п/п	Состав комплекса	β_{qpslk}	Фрагмент уравнений
1	$[\text{FeHSal}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$	β_{01110}	$v \lg(h^6 + \beta_{01110} K_{a1} C_a h^5)$
2	$[\text{Fe}(\text{HSal})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$	β_{01111}	$v \lg(h^6 + \beta_{01111} K_{a1} C_a h^4)$
3	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HSal})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^+$	β_{11222}	$v \lg(h^6 + 2\beta_{11222} K_{a1}^2 C_a^2 h^2 [\text{Fe}^{3+}])$

ветствующих образованию каждого координационного соединения, суммирование которых дает его общее выражение.

В приведенных таблицах K_{a1} и K_{a2} – первая и вторая константы диссоциации салициловой кислоты, а C_a – ее общая концентрация.

Далее, необходимо было определить константы образования формирующихся координационных соединений. Для этого использована окислительная функция Юсупова [18, 19], теоретические и экспериментальные значения которой при последовательном приближении (итерации) позволяют определить истинные значения констант образования комплексов. Экспериментальная

окислительная функция (f_3) вычисляется по экспериментально измеренным значениям ЭДС (E , мВ) от рН (рис. 1) при условии: $C_0 < C_r$ или $C_0 > C_r$ (их неравенстве), согласно выражению:

$$f_3^0 = C_r / C_0 \exp(E - E^0)n/v. \quad (2)$$

В приведенном уравнении приняты следующие обозначения: E – экспериментально измеренное значение ЭДС, E^0 – значение стандартного ЭДС, n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции, $v = 2.303 RT/F$.

Общее выражение для теоретической окислительной функции (f_T^0) с учетом всех составов образующихся комплексов имеет следующий вид:

$$f_T^0 = \frac{C_r}{C_0} \frac{\left\{ \sum_0^q \sum_1^p \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k pq \beta_{qpslk}^{1/p} G_{qpslk}^{(p-1)/p} [\text{H}_s \text{L}^{n-}]^{1/p} h^{-k/p} [\text{M}^{Z+}]^{q/p} \right\}}{\left\{ \sum_1^q \sum_0^p \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k qp \beta_{qpslk}^{1/q} G_{qpslk}^{(q-1)/q} [\text{H}_s \text{L}^{n-}]^{1/q} h^{-k/q} [\text{M}^{(Z-e)+}]^{p/q} \right\}}, \quad (3)$$

где обозначения те же, что и в приведенных выше уравнениях. С учетом констант диссоциации салициловой кислоты и констант образования координационных соединений для изученной системы теоретическая окислительная функция будет иметь следующий вид:

$$f_T = (h^6 + \beta_{01110} K_{a1} C_a h^5 + \beta_{01111} K_{a1} C_a h^4 + 2\beta_{11222} K_{a1}^2 C_a^2 h^2 [\text{Fe}^{3+}]) / (h^6 + \beta_{01110} K_{a1} C_a h^5 + \beta_{01111} K_{a1} C_a h^4 + \beta_{10220} K_{a1}^2 C_a^2 h^4 + \beta_{10221} K_{a1} K_{a2}^2 C_a^2 h^3 + \beta_{10222} K_{a1}^2 K_{a2}^2 C_a^2 h^2 + \beta_{11222} K_{a1}^2 C_a^2 h^2 [\text{Fe}^{2+}]). \quad (4)$$

Численные значения окислительных функций представлены в табл. 6.

Затем, строится зависимость логарифма f_3 от рН (рис. 2). Зависимости логарифма теоретической и экспериментальной окислительной функции от рН после 7–8 приближений кривых 1 и 2, максимальное совпадение которых свидетельствует о достоверности результатов, дают числен-

ные значения констант образования комплексов (табл. 7).

Полученные результаты использованы для расчета мольных долей (степеней накопления) комплексов с участием ионов окисленной (a_{qpslk}^0)

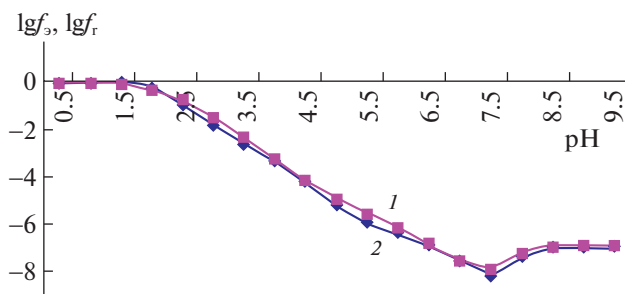


Рис. 2. Зависимости логарифмических значений экспериментальной (1) и теоретической (2) окислительной функции от рН для системы Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O при $I = 1.0$; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$ и $C_L = 1 \times 10^{-3}$ моль/л.

Таблица 6. Значения ЭДС, экспериментальной (f_3^0), теоретической (f_T^0) окислительных функций, их логарифмов в зависимости от pH для системы Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O при температуре 298.16 К, $I = 1.0$; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$ и $C_L = 1 \times 10^{-3}$ моль/л. Значение кажущейся стандартной ЭДС $E^0 = 510$ мВ

№	pH	E , мВ	f_3^0	f_T^0	$\lg \lg f_3^0$	$\lg f_T^0$
1	0.5	510	1.00E–00	9.71E–01	0.00000	–0.01296
2	1.0	510	1.00E–00	9.12E–01	0.00000	–0.04016
3	1.5	512	1.08E–00	7.59E–01	0.03389	–0.11973
4	2.0	502	7.32E–01	4.73E–01	–0.13559	–0.32525
5	2.5	452	1.04E–01	1.78E–01	–0.98305	–0.75051
6	3.0	404	1.60E–02	3.56E–02	–1.79661	–1.44863
7	3.5	354	2.27E–03	4.93E–03	–2.64407	–2.30687
8	4.0	310	4.07E–04	5.91E–04	–3.38983	–3.22865
9	4.5	260	5.79E–05	7.50E–05	–4.23729	–4.12493
10	5.0	200	5.57E–06	1.23E–05	–5.25424	–4.90844
11	5.5	156	1.00E–06	3.07E–06	–6.00000	–5.51272
12	6.0	130	3.63E–07	1.08E–06	–6.44068	–5.96658
13	6.5	100	1.12E–07	2.83E–07	–6.94915	–6.54821
14	7.0	64	2.76E–08	4.60E–08	–7.55932	–7.33724
15	7.5	26	6.26E–09	1.40E–08	–8.20339	–7.85387
16	8.0	74	4.08E–08	6.40E–08	–7.38983	–7.19382
17	8.5	95	9.25E–08	1.18E–07	–7.03390	–6.92812
18	9.0	95	9.25E–08	1.28E–07	–7.03390	–6.89279

Таблица 7. Численные значения констант образования (β_{gpslk}) салицилатных комплексов железа, формирующихся в системе Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O при температуре 298.16 К, ионной силе раствора 1.0; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$ и $C_L = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

№ п/п	Состав комплекса	β_{gpslk}	$\lg \beta_{\text{gpslk}}$
1	[FeHSal(H ₂ O) ₅] ²⁺	β_{10110}	2.95 ± 0.03
2	[Fe(HSal) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	β_{10220}	5.15 ± 0.03
3	[Fe(HSal) ₂ OH(H ₂ O) ₃] [–]	β_{10221}	6.08 ± 0.04
4	[Fe(HSal) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₃] ^{3–}	β_{10222}	22.47 ± 0.05
5	[Fe ^{III} Fe ^{II} (HSal) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺	β_{11222}	13.89 ± 0.03
6	[FeHSal(H ₂ O) ₅] ⁺	β_{01110}	0.018 ± 0.01
7	[Fe(HSal)(OH)(H ₂ O) ₄] ⁰	β_{01111}	6.28 ± 0.03
8	[Fe ^{II} Fe ^{III} (HSal) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺	β_{11222}	13.89 ± 0.03

Таблица 8. Модельные параметры координационных соединений Fe(II) системы Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O при температуре 298.16 К, $I = 1.0$ моль/л; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$ и $C_L = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

№ п/п	pH*	Состав комплексов	α , %	pH
1	1.5–7.5	[FeHSal(H ₂ O) ₅] ⁺	62.97	5.5
2	3.5–8.0	[Fe(HSal)(OH)(H ₂ O) ₄] ⁰	74.34	6.5
3	6.5–9.5	[Fe ^{II} Fe ^{III} (HSal) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺	99.83	9.0

* Область существования комплексов по pH, α – максимальная степень накопления.

Таблица 9. Модельные параметры координационных соединений Fe(III) системы Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O при температуре 298.16 К, $I = 1.0$; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$ и $C_L = 1 \times 10^{-3}$ моль/л

№ п/п	pH*	Состав комплексов	α , %	pH
1	0.5–6.0	[FeHSal(H ₂ O) ₅] ⁺	40.38	2.0
2	1.0–8.0	[Fe(HSal) ₂ (H ₂ O) ₄] ⁺	38.45	5.0
3	2.0–8.0	[Fe(HSal) ₂ OH(H ₂ O) ₃] [–]	61.18	5.0
4	4.0–9.5	[Fe(HSal) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₃] ^{3–}	93.14	7.5
5	6.5–9.5	[Fe ^{III} Fe ^{II} (HSal) ₂ (OH) ₂ (H ₂ O) ₈] ⁺	99.83	9.5

и восстановленной (α_{qpslk}^r) форм металла согласно общим уравнениям:

$$\alpha_{\text{qpslk}}^0 = [M_q M_p H_s L(OH)_k]^{q+} / \sum_1^q \sum_0^p \sum_0^s \sum_0^l \times \\ \times \sum_0^k q p \beta_{\text{qpslk}}^{1/q} G_{\text{qpslk}}^{(q-1)/q} [H_{b-n} L^{n-}]^{1/q} \times \\ \times h^{-k/q} [M^{(z-e)+}]^{q/p} / [M^{z+}]^{p/q},$$

$$\alpha_{\text{qpslk}}^r = [M_q M_p H_s L(OH)_k]^{(q-1)+} / \sum_0^q \sum_1^p \sum_0^s \sum_0^l \times \\ \times \sum_0^k p q \beta_{\text{qpslk}}^{1/p} G_{\text{qpslk}}^{(p-1)/p} [H_{b-n} L^{n-}]^{1/p} \times \\ \times h^{-k/p} [M^{z+}]^{p/q} / [M^{(z-e)+}]^{q/p}.$$

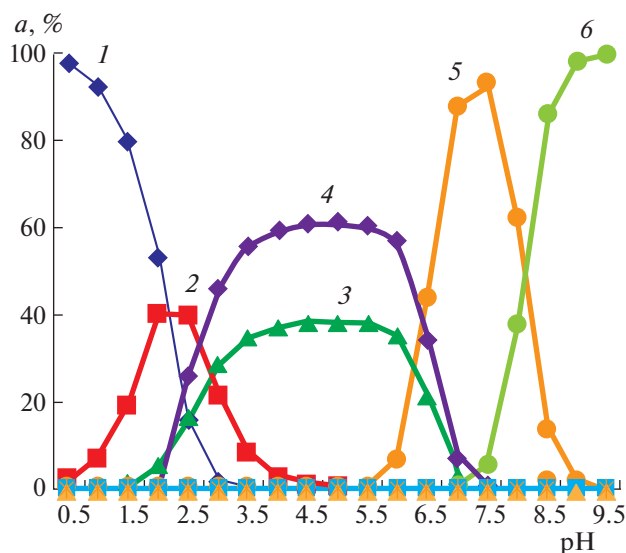


Рис. 3. Зависимости степени накопления комплексов Fe(III) от pH для системы Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O при температуре 298.16 К, $I = 1.0$; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$, $C_L = 1 \times 10^{-3}$ моль/л; 1 – [Fe(H₂O)₆]³⁺, 2 – [FeHSal(H₂O)₅]²⁺, 3 – [Fe(HSal)₂(H₂O)₄]⁺, 4 – [Fe(HSal)₂OH(H₂O)₃][–], 5 – [Fe(HSal)₂(OH)₂(H₂O)₃]^{3–}, 6 – [Fe^{III}Fe^{II}(HSal)₂(OH)₂(H₂O)₈]⁺.

По степеням накопления комплексов построены диаграммы их распределения по шкале pH (рис. 3 и 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные результаты показывают, что в изученной системе при указанных температуре, ионной силе раствора и концентрационных параметрах на сульфатном фоне образуются координационные соединения следующего состава:

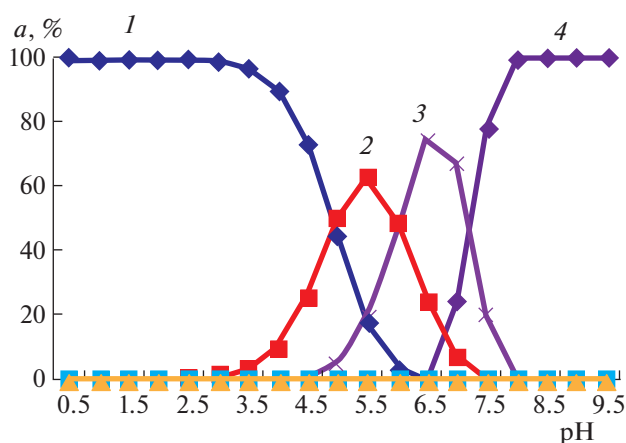
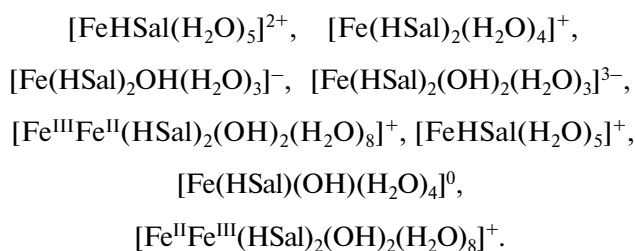


Рис. 4. Зависимости степени накопления комплексов Fe(II) от pH для системы Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O при температуре 298.16 К, $I = 1.0$; $C_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(III)}} = 1 \times 10^{-4}$, $C_{\text{Sal}} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л; 1 – [Fe(H₂O)₆]²⁺, 2 – [FeHSal(H₂O)₅]⁺, 3 – [Fe(HSal)(OH)(H₂O)₄]⁰, 4 – [Fe^{II}Fe^{III}(HSal)₂(OH)₂(H₂O)₈]⁺.

Первый комплекс трехвалентного железа $[\text{FeHSal}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ начинает формироваться в кислой области и существует в интервале рН от 0.5 до 6.0, где салициловая кислота в растворе доминирует в форме HSal^- . Из всех образующихся координационных соединений ее константа образования минимальная ($\lg \beta_{10110} = 2.95$), а максимальная степень накопления составляет всего 40.38%, поэтому при выделении этого комплекса из раствора в твердом виде выход продукта будет незначительным.

Второй комплекс образуется ступенчато вслед за первым и имеет состав $[\text{Fe}(\text{HSal})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, к центральному иону комплексообразователю присоединяются два лиганда. Он также имеет очень продолжительную область существования от рН 1.0 до 8.0 (7 единиц рН), константа его образования $\lg \beta_{10110} = 5.15$, он относительно первого комплекса прочнее, так как при присоединении двух лигандов вероятность образования прочных координационных соединений хелатного типа возрастает. Максимальная степень его накопления незначительная и составляет 38.45% при рН 5.0. При таких параметрах вести направленный синтез такого комплекса неэффективно, так как практический выход будет также незначительным.

Следующий комплекс $[\text{Fe}(\text{HSal})_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$ формируется при рН от 2.0 до 6.0 и существует в области 4.0 единицы рН. Смешанно-лигандные гидроксокомплексы железа с анионами других органических кислот обычно прочнее, чем гомолигандные. Указанное соединение также более устойчивое, чем два предыдущих комплекса, а $\lg \beta_{10221} = 6.08$. Такие комплексы имеют хелатное строение. Максимальная его степень накопления при рН 5.0 равна 61.16%. Это соединение удастся выделить в твердом состоянии, причем выход конечного продукта составляет чуть выше 54.0%.

Четвертое координационное соединение имеет состав $[\text{Fe}(\text{HSal})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{3-}$, оно начинает формироваться при рН 4.0 и существует до рН 9.5 (область доминирования 5.5 единицы рН), самый устойчивый салицилатный комплекс трехвалентного железа, $\lg \beta_{10222} = 22.47$. Максимальная степень его накопления также высока и составляет 93.14% в нейтральной среде при рН 7.5. Практика показывает, что направленный синтез комплекса с такими базисными показателями осуществим, при этом выход конечного продукта составляет выше 85%.

Гетеровалентное координационное соединение состава $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HSal})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^+$ образуется с возрастанием рН, в интервале 6.5–9.5. Этот комплекс наиболее устойчивый среди образующихся соединений в изученной системе,

$\lg \beta_{11222} = 13.89$, имеет самую высокую максимальную степень накопления 99.83% при рН 9.5. Выделение этого соединения в твердом виде не представляет трудностей, так как высокие устойчивость и степень накопления позволяют без трудностей осуществить синтез.

Координационные соединения двухвалентного железа, кроме гетеровалентного, о котором шла речь выше, формируются после рН 2.0. Они имеют состав $[\text{FeHSal}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ и $[\text{Fe}(\text{HSal})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^0$, второе из них более прочное $\lg \beta_{01111} = 6.28$ (для первого $\lg \beta_{01110} = 0.018$). Эти комплексы имеют достаточно высокие значения максимальных степеней накопления (62.97 и 74.34%) почти в нейтральной среде, но выделение их из раствора затруднительно, вследствие процесса окисления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Крисс Е.Е.* Координационные соединения металлов в медицине / Под ред. Е.Е. Крисс. Киев: Наукова думка, 1986. 215 с.
2. *Ребров В.Г., Громова О.А.* Витамины, макро- и микроэлементы. М.: Гэотар Мед, 2008. 957 с.
3. *Горинчой В.В., Туртэ К.И., Симонов Ю.А. и др.* // Коорд. химия. 2009. Т. 35. № 4. С. 283.
4. *Горинчой В.В., Симонов Ю.А., Шова С.Г. и др.* // Журн. структурн. химии. 2009. Т. 50. № 6. С. 1196.
5. *Мирсайязнова С.А., Амиров Р.Р., Ибрагимова З.З. и др.* // Ученые записки Казанск. гос. ун-та. Естественные науки. 2007. Т. 149. № 4. С. 55.
6. *Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А., Ибрагимова З.З.* // Коллоидн. журн. 1998. Т. 60. № 4. С. 437.
7. *Амиров Р.Р., Сапрыкова З.А., Ибрагимова З.З.* // Там же. 1998. Т. 60. № 3. С. 293.
8. *Корнев В.И., Микрюкова М.А.* // Вестн. Удмуртск. ун-та. 2006. № 8. С. 163.
9. *Белякова Л.А., Варварин А.М., Ляшенко Д.Ю. и др.* // Коллоидн. журн. 2007. Т. 69. № 5. С. 586.
10. *Rahimova M.M., Yusufov N.S., Nurmatov T.M. et al.* // Amer. J. Chem. 2013. V. 3. № 2. March. P. 23.
11. *Рахимова М.М.* Комплексообразование ионов Fe, Co, Mn и Cu с одно- и многоосновными органическими кислотами, нейтральными лигандами в водных растворах: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Душанбе: Эр-граф, 2013. 32 с.
12. *Рахимова М.М., Нурматов Т.М., Юсупов З.Н.* // Вестн. ТГУ. Душанбе. 1991. № 4. С. 17.
13. *Никольский Б.П., Пальчевский В.В., Пендин А.А., Якубов Х.М.* Оксредметрия. Л.: Химия, 1975. 303 с.
14. *Захарьевский М.С.* Оксредметрия. Л.: Химия, 1967. 118 с.

15. *Якубов Х.М.* Применение оксредметрии к изучению комплексообразования. Душанбе: Дониш, 1966. 121 с.
16. *Никольский Б.П., Пальчевский В.В., Якубов Х.М.* Краткие сообщения о применении метода окислительного потенциала к изучению комплексообразования в водных растворах. Л.: ЛГУ, 1964. С. 203–243.
17. *Никольский Б.П., Пальчевский В.В.* Протолитические процессы в обратимых окислительно-восстановительных системах: Сб. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах. Душанбе: ТГУ. Вып. II. С. 89–107.
18. Патент РТ № ТЈ 295. Способ определения состава и констант образования координационных соединений / З.Н. Юсупов // Заявка № 97000501. Оpub. в бюлл. № 21. 2001 г.
19. *Юсупов З.Н.* Координационные соединения некоторых 3d-переходных элементов с биоактивными лигандами: дис. ...докт. хим. наук. Душанбе, 1998. 330 с.