

ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

УДК: 546.621:622.7(575.3)

ББК: 24.5(2Т)

К-18

КАМОЛОВА ИКЛИМА УСМООНОВА
ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Fe(II) И Zn(II)
С МЕРКАЗОЛИЛОМ

Диссертация на соискание ученой степени
доктора философии (PhD) – доктор по специальности
6D060600 - «Химия» (6D060604 - Физическая химия)

Научный руководитель:
кандидат химических наук,
доцент Ёрмамадова С.Г.

Научный консультант:
доктор химических наук,
профессор Раджабов У.

Душанбе 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список использованных сокращений.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ	7
ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БИОМЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ	
1.1. Процесс комплексообразования 3d-переходных элементов с мерказолилом в водной среде.....	14
1.2. Влияние ионной силы на процесс комплексообразования биометаллов с органическими лигандами.....	17
1.3. Окислительная функция и ее использование	20
1.4. Аспекты применения комплексных соединений.....	25
1.5. Заключение по литературному обзору.....	28
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО(0)- ЖЕЛЕЗО(II) – МЕРКАЗОЛИЛ - ВОДА И ЦИНК(0) - ЦИНК(II) С МЕРКАЗОЛИЛОМ	
2.1. Приготовление растворов и стандартизация исходных веществ.....	29
2.2. Постановка эксперимента методом оксредметрии.....	30
2.3. Определение электродной функции цинковых и железных электродов.....	32
2.4. Синтез железа(II) с мерказолилом	33
2.5. Синтез цинка(II) с мерказолилом	34
2.6. Исследование процессов комплексообразования в системе железо(0)-железо(II)-мерказолил-вода.....	36
2.7. Исследование процессов комплексообразования в системе цинка(0)-цинка(II)-мерказолил-вода.....	64
2.8. Зависимость процессов комплексообразования железо(II) с мерказолилом от ионной силы водного раствора.....	73

2.9. Состав, области доминирования и устойчивость мерказолатных комплексов железа и влияние на эти показатели природы лиганда и температуры.....83

ГЛАВА III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА (II) И ЦИНКА (II) С МЕРКАЗОЛИЛОМ

3.1. Температура плавления и растворимости комплексных соединений железа(II) и цинка(II) с мерказолилом.....92

3.2. Определение молекулярной массы комплексных соединений железа(II) и цинка(II) с мерказолилом криоскопическим методом.....94

3.3. Содержание элементов C, O, H, N, S, и Zn в полученных комплексах.....96

3.4. Концентрационная зависимость молярной электропроводности координационных соединения цинка (II).....97

3.5. Исследование структуры полученных комплексов методом ИК-спектроскопии.....99

3.6. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования в системе Fe(II)-Мерк -H₂O.....105

3.7. Исследование методом деривотографии и термических характеристик синтезированного комплекса цинка с мерказолилом.....108

3.8. Структурная формула синтезированных комплексных соединений.....111

ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА (II) И ЦИНКА (II) С МЕРКАЗОЛИЛОМ

4.1. Безвредность комплексных соединений железа и цинка с мерказолилом.....112

4.2. Хроническая токсичность комплексных соединений железа и цинка с мерказолилом.....116

4.3. Острая токсичность соединения цинка с мерказолилом.....116

4.4. Изучение алергение и раздражающее действие комплексного соединения цинка с мерказолилом (Цимерк).....117

4.5. Определение антиоксидантного свойства синтезированного комплексного соединения железа(II) и цинка(II) с мерказолилом методом спиновых меток.....	118
ВЫВОДЫ.	124
ОБЗОР ЛИТЕРАТУРА	126

Список использованных сокращений

Мерк - мерказолил

L - лиганд

ИК – инфракрасный

М.в. – молекулярный вес

мМоль – миллимоль

РТ – Республика Таджикистан

РФА – рентгенофазовый анализ

УФ – ультрафиолетовый

АТФ – аденозин три фосфат

ЭПР– электронно парамагнитный резонанс

ЭДТА - этилендиаминоамин

Dien – диэтиленetriамин

DMSO - диметилсульфоксид

DMF – N,N-диметилформамид

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и необходимость проведения исследований по данной проблеме. Интерес к исследованию и синтезу координационных соединений ионов d-элементов с азотсодержащими гетероциклами в том числе с имидазолами, в последние десятилетия, как показывает приведенный литературный обзор, сильно возрос [1]. Такой интерес, прежде всего вызван тем, что координационные соединения ионов d-элементов на основе азот и серосодержащих лигандов обладают эффективными фармакологическими действиями [2]. Как показывают многочисленные исследования такие вещества широко распространены в природе и являются неотделимыми элементами живых организмов.

В результате реакции Zn(II) и Fe(II) с лигандами т.е. с гетероциклами, получается координационные вещества, которые проявляет фармакологическая свойства. Алексеевым показано активность Zn(II) которые лежат в пределах от 39 до 89%. [3]. В справочниках приведено сообщение про свойства координационных соединений с производными имидазола как в водных растворах, так и в органических веществах.

Производных имидазола занимают особое место в литературе имеется много информации об этих соединениях с участием d-элементов. Определены состав и устойчивость образующихся комплексов с имидазолом и некоторыми его производными [4]. В настоящее время в литературе отсутствуют данные о фармакологических свойствах металлов с мерказолилом. Сегодня широко используется координационное соединение (1-метил-2-меркаптоимидазолом), с металлами [5].

Поэтому исследование комплексов Zn(II) и Fe(II) с (1-метил-2-меркаптоимидазолом), актуально.

Степень изученности научной проблемы. В данной работе нами изучены процессы комплексобразования железа(II) и цинка(II) с мерказолилом (мерк), выяснены условия получения комплексов и проверены указанных веществ в практике. С учётом этого исследованы состав и

устойчивость образующихся комплексов, изучены закономерности влияния ряда факторов (природа растворителя, влияние неводного растворителя на состав и устойчивость образующихся комплексов).

При этом установлено, что на состав и устойчивость влияет как природа метал-комплексообразователя, растворителя, а также органического и ацидолиганда.

Связь исследований с программами (проектами) или научными темами. Диссертация выполнена на кафедре физколлоидной и прикладной химии Таджикского национального Университета, а биологическая активность полученных соединений проведена на базе кафедры фармацевтической химии и токсикологии Государственного образовательного учреждения «Государственный медицинский университет Таджикистана имени Абуали ибн Сино» в соответствии с заказным проектом бюджета Республики Таджикистан по теме «Синтез, физико-химические и биологические свойства комплексных соединений биометаллов с количеством азолов и аминокислот» государственный регистрационный номер 0121TJ1208, дата регистрации 20. 05. 2021 года.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью исследования: Настоящая работа выполнена с целью исследовать процесс комплексообразования в системе Fe(II) и Zn(II)–1-метил-2-меркаптоимидазол (мерказолил)-H₂O посредством метода оксредметрии, изучения термодинамических характеристик реакций комплексообразования Fe(II) и Zn(II) с мерказолилом при различных ионных силах 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 моль/л и температурах, нахождение оптимальных условий синтеза комплексов, а также аспектов их применения.

Задачи исследования:

- с использованием метода окислительного потенциала изучить механизмы комплексообразования в системах Fe(0)-Fe(II)–мерк-H₂O и Zn(0)-Zn(II)–Мерк–H₂O при различных ионных силах и температурах;

-с помощью окислительного потенциала составление химической и математической модели ионных равновесий реакций образования комплексов железа(II) и цинка(II) с мерказолилом;

-уточнить влияние ионной силы раствора металла на процессы комплексообразования в растворе, выявление термодинамических расчётов в системе Fe(II) и Zn(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом;

-нахождение оптимальных условий синтеза комплексных соединений железа(II) и цинка(II) с мерказолилом, определение их состава и предполагаемого строения с помощью физико-химических методов анализа;

-определение токсичных в том числе острых, хронических, а также аллергенных и раздражающих свойств комплексов Fe(II) и Zn(II) с мерказолилом.

Объект исследования: комплексные соединения Fe(II) и Zn(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом.

Отрасль исследования: Синтез новых комплексных соединений железа(II) и цинка(II) с мерказолилом физико-химическими методами, изучение биологических свойств комплексных соединений железа(II) и цинка(II) с мерказолилом, внедрения полученных соединений железа(II) и цинка(II) с мерказолилом в ветеринарии.

Научная новизна работы:

1. Методом окислительной функции исследованы реакции образования комплексов Fe(II) и Zn(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазол;

2. Установлены химический состав комплексов в области различных рН среды раствора, выявление максимального выхода образующихся комплексных соединений железа(II) и цинка(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом;

3. Разработаны впервые условия синтеза комплексных соединений железа(II) и цинка(II) с с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в твёрдом виде;

4. Методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, кондуктометрии, криоскопии, молярной электропроводности, дервотографии и

электропарамагнитным резонансом определены состав и строение комплексного соединения железа(II) и цинка(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом.

5. Для выявления механизмов образования комплексных соединений рассчитаны термодинамические характеристики реакций комплексообразования железа и цинка с 1-метил-2-меркаптоимидазолом;

6. Изучены впервые острая, хроническая и раздражающие свойства комплексов Fe(II) и Zn(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом.

Теоретическая ценность исследования. Результаты, полученные в процессе исследования, имеют фундаментальное значение и могут быть использованы в производное ветеринарных препаратов.

Практическая ценность исследования:

-найденные значения констант устойчивости комплексные соединения железа(II) и цинка(II) с мерказолилом могут послужит в качестве справочного материала, восполняющего существующие пробелы в литературе, и будут полезны ученым –исследователям, изучающим комплексообразование ионов d-переходных металлов с серо- и азотсодержащими лигандами, а также для синтеза новых соединений в области координационной химии;

-разработанные в работе методы синтеза координационных соединений могут быть использованы при целенаправленном синтезе новых координационных соединений других d-переходных металлов, имеющих серо- и азотсодержащие лиганды;

-полученные в диссертационные работы результаты расширяют базу данных о комплексообразованиях биометаллов и могут быть полезными аспирантам, работающим в областях физической и коллоидной химии, а также преподавателям и студентам соответствующих профилей при чтении лекции, спецкурсов и выполнении курсовых и дипломных работ.

-синтезированные вещества на основе координационных соединений железа (II) и цинка (II) с мерказолилом могут быть использованы для

профилактики и лечения многих заболеваний, связанных с щитовидной железой и иммунной системы.

Результаты, выносимые на защиту:

- в работе приведены результаты получения комплексов Fe(II) и Zn(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом (мерказолилом), выявлен состав, максимального выхода образования координационного соединения методом оксидометрии и окислительной функции;

- полученные теоретические и экспериментальные данные рассчитаны по уравнению окислительной функции, а также посредством уравнения Юсупова З.Н.;

- приведены результаты численных значений констант устойчивости комплексных частиц железа(II) и цинка(II) с мерказолилом;

- приведены оптимальные условия и разработка синтеза комплексных частиц железа(II) и цинка(II) с мерказолилом;

- полученные данные подтверждены с помощью элементного анализа, молярной электропроводности, криоскопии, а также с использованием физико - химических методов анализа, как ИК-спектроскопия, деривотография и электропарамагнитный резонанс;

- приведены результаты острой, хронической, аллергенных, раздражающих и антиоксидантных свойств синтезированных соединений.

Методы исследования. В исследовании использовались физико-химические методы, рентгенофазовый анализ (РФА), кондуктометрия, ИК-спектроскопия, криоскопия, акваметрия, элементный анализ, УФ-спектроскопия, термогравиметрия, ЭПР- спиновых меток и другие методы химического анализа для получения надежных и обоснованных результатов с высокой точностью и воспроизводимостью экспериментальных данных.

Обработка информации выполнена с помощью программного пакета Microsoft Office Excel и ANSYS CFX.

Этапы исследования.

На первом этапе (2020-2021 гг.) был проведен анализ литературы по теме работы; установлена ее актуальность, сформулированы цели и задачи исследования.

На втором этапе (2021-2022 гг.) изучены процессы комплексобразования железа(II) и цинка(II) с мерказолилом в растворе при различных ионных силах и температурах.

На третьем этапе (2022-2023 гг.) синтезировано комплексное соединение железа(II) и цинка(II) с мерказолилом. Проведены исследования физико-химических основ синтезированного комплексного соединения для изучения строения и идентификации полученных комплексных соединений железа(II) и цинка(II) с мерказолилом методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, молярной электропроводности, дериватографии и ЭПР-спиновым методом. Изучены биологические свойства комплексных соединений железа(II) и цинка(II) с мерказолилом, обобщены результаты, даны заключения по исследованиям и завершена подготовка диссертации.

Основная информационная и экспериментальная база.

Кафедры физической и коллоидной химии Таджикского национального университета, кафедра фармацевтической и токсикологической химии, ЦНИЛ ГОУ Таджикского государственного медицинского университета имени А. Сино города Душанбе.

Степень достоверности результатов: достоверность полученных данных гарантирована и обоснована с использованием современных методов физико-химических исследований и статистической обработки результатов.

Оксредметрическим методом с использованием теоретической и экспериментальной функции окисления Юсуфова установлены состав, среда образования, константа устойчивости и высокий процент образования комплексных соединений железа(II) и цинка(II) с мерказолилом. Результаты синтеза, состав и строение комплексных соединений железа(II) и цинка(II) с мерказолилом определены методами элементного анализа, ИК-

спектроскопии, молярного электропереноса, криоскопии, дервографии и ЭПР-спинового метода. Методом Першена определены биологические свойства комплексных соединений железа(II) и цинка(II) с мерказолил(1-метил-2-меркаптоимидазолом), острая и хроническая токсичность, аллергенные свойства и раздражающее действие.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности:

Содержание диссертационной работы на тему: «Процессы комплексообразования Fe(II) и Zn(II) с мерказолилом» соответствует паспорту специальности: 6D060600 - «Химия» (6D060604-Физическая химия) по следующим пунктам:

- химическая термодинамика; учение о химическом равновесии;
- механизмы сложных химических процессов, процессы растворения и кристаллизации;
- теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия;
- связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции.

Личный вклад автора: автор диссертации сформулировала цели и задачи исследования, получила все экспериментальные данные лично или при непосредственном сотрудничестве с руководителями, интерпретировала результаты, сформулировала выводы, подготовила и опубликовала статьи.

Апробация диссертации и сведения об использовании ее результатов.

Результаты диссертации обсуждались на: научно-практической конференции ТГМУ им. Абуали ибни Сино с международным участием «Роль и место инновационных технологий в современной медицине» (Душанбе 2018), республиканской научно-практической конференции (с участием зарубежных ученых) по теме «Использование новых технологий в образовании», «Естественные науки в учреждениях высшего профессионального образования», посвящённая 150-летию периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева (Душанбе, 2019), сборник

статей республиканской научно-практической конференции на тему «Развитие и перспективы химической науки в Республике Таджикистан», посвященной 60-летию химического факультета и чествованию памяти профессора, академика Академии наук Республики Таджикистан Нуъмонова Ишонкул Усмоновича (Душанбе, 2020 г.), республиканской научно-практической конференции ассоциации преподавателей и сотрудников ДМТ, посвященная 30-летию независимости Республики Таджикистан, 110-летию народного поэта Таджикистана, героя Таджикистана Мирзо Турсунзада, 110-летию со дня рождения народного писателя Таджикистана Сотима Улугзоде и «Двадцати лет обучения и развития естественных наук, точные и математические науки в сфере науки и образования 2020-2040 г.», (Душанбе, 2021), республиканской научно-практической конференции профессоров, ППС и сотрудников ДМТ, посвящённая «Годам развития промышленности (2022-2026)» и «Мавлоно Джалалиддин Руми» (Душанбе, 2022), научно-практическая конференция на тему «Современная роль и перспективы анализа физической химии», посвященная объявлению четвертой цели стратегии индустриализации страны, 2022-2026г., (Душанбе, 2023 г.), Всеславянская школьная конференция молодых ученых «Дни науки в ИГХТУ» (Иваново, 2023 г.)

Опубликование результатов диссертации. По диссертационной теме опубликовано 15 научных работ, в том числе 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ и РТ, 10 тезисов докладов в материалах международных, республиканских, региональных конференций и 1 малый патент Республики Таджикистан.

Структура и объем диссертации: Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографии из 130 названий на русском и иностранных языках. Общий объём диссертации составляет 141 страница, включает 65 рисунков и 41 таблицу.

ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БИОМЕТАЛЛОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

1.1. Процесс комплексообразования 3d-переходных элементов с мерказолилом в водной среде

Почти все наиболее распространенные биологические системы содержат железо в чистом виде или в виде соединений железа. Благодаря незаполненному электронами d-подуровню железо обладает уникальной способностью участвовать в реакциях комплексообразования [6].

Процессы комплексообразования Fe, Cu и Zn с азолом изучены в работах [4-17]. Авторами данной работы установлено энергия связи и констант устойчивости комплексных частиц в системе Fe(II)-Fe(III)-имидазол–вода. Синтезирующие комплексные соединения на основе железа, меди и цинка с имидазолом на сегодняшний день используются в ветеринарной практике для лечения и борьбы с паразитами.

М.Б. Бушуевым изучено комплексообразование тридентатных производных пиридина с железом. Автором найдены оптимальные условия для синтеза железа с производными пиридина и показано, что комплексы Fe(II) с указанным лигандом 2,6-бис(1H-пиразол-1-ил) пиридинами являются перспективными объектами для поиска соединений, проявляющих спиновые переходы [13,14].

В работах [15] они исследовали образование комплексов железа, кобальта, марганца и меди с многоосновными органическими кислотами различного состава, нейтральными полифункциональными лигандами, такими как имидазол, бензимидазол, дибазол и акриламид и применили принципы моделирования комплексообразования реакции.

Роль микроорганизмов в организме очень велика [16]. Его снижение или избыток в организме может нарушить обмен веществ и стать причиной многих заболеваний. Как известно, железо входит в состав микроэлементов и недостаток железа в организме приводит к различным заболеваниям и этот недостаток сбалансирован продуктами

питания содержащее в огромном количестве в продуктах питания. Мишустин [17] определил константы переходных металлов в растворах. При взаимодействии катиона с лигандом он учитывал его ковалентную связь и на основе практических значений, и теоретических результатов определял константы образования комплексных соединений. Он получил катион двухвалентного металла с гидроксохинолином, ацетат-анионом и молочной кислотой. Соотношение реагентов составляло 1:1 и определяло его константу устойчивости. Авторы [18] установили, что взаимодействие водной суспензии порошка железа с одним эквивалентом дифосфоновой кислоты (H_4L) и взаимодействие железа с малорастворимым раствором дифосфоната железа(II) приводят к образованию сложной частицы FeH_2LN_2O . Также с 2 эквивалентом кислоты образуется соединение $Fe(H_3L)_2$, которое растворяется в воде и при нагревании распадается на $FeH_2Lx H_2O$ и H_4L . Также мы определили его растворимость в органических аминах и образование кристаллического вещества в автоклаве. В работе [19] изучено образование координационных связей железа(II) в растворе глицина в диапазоне рН от 1,0 до 8,0 при температуре 298 К и концентрации ионов натрия.

Благодаря этого метода определены число лигандов, вступающих в комплексообразование железа с имидазолом, выявлено состав, форма образующихся комплексных частиц. Получены гидроксо- и смешаннолигандные гидроксокомплексные частицы состава: $[Fe(OH)(H_2O)_5]^+$, $[Fe(OH)(HL)(H_2O)_4]^+$, $Fe(OH)_2(H_2O)_4^0$, $Fe_2(HL)_2(OH)_2(H_2O)_8^{2+}$, а также чистые лигандные $[FeHL(H_2O)_5]^{2+}$ и $[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{2+}$ частицы.

Константу их образования также рассчитывали методом функции окисления Юсупова, т.е. приблизить теоретические значения к практическим.

Авторы [20-21] исследовали образование комплекса железа с бензимидазолом и дибазолом методами окисления и окислительной функции. Определены константа образования и термодинамическая функция комплексообразования железа с бензимидазолом и дибазолом.

В [22] изучены результаты исследований комплексов, образующихся при взаимодействии ионов цинка и железа с карбоновыми кислотами. Полученные комплексные соединения использовали при выращивании растений, в том числе пшеницы. Среди изученных соединений—0,05% раствор сложного состава $[Fe_{II}Fe_{III}Zn_{II}Ac]$. Рост пшеницы 1:1:2 было заметно уже в первый день. Данный результат показывает, что комплексы цинка и железа с карбоновыми кислотами являются мощными антиоксидантами.

Авторами [23] исследовано комплексообразование в системе Ni(II)-Fe(II)-с 1-(2,4- хлор фенил) –бензтиазолилформазан, которое имеет следующий вид: ML_2 . На основании результатов рентгеноструктурного анализа авторы пришли к выводу, что координационная точка MN6 имеет неправильную октаэдрическую форму. Природу сложного металла можно определить по геометрии координационной точки.

В работе [24] описаны результаты реакции десульфурации имидазолидин-2-тиона в имидазолидин-2, которую используют для получения природных и синтетических соединений, в том числе биологически активных веществ. Изучено описание процесса его основного нуклеофильного замещения, окисления и сложных последовательных реакций.

В работе [25] методом потенциометрическим титрованием найдена константа протонизации самого лиганда, т.е. изучена протонизация с 2-метилимидазола в разных растворителях при $T = 298$ К. Выяснилось, что лиганд находится в молекулярной форме при pH 10-10,5. При pH раствора ниже 10 начинается протонирование 2-метилимидазола. Начиная с pH 7,2-метилимидазол полностью протонируется в растворе. С увеличением концентрации спирта в растворе протоннокислотное свойство лиганда возрастает.

В работе [26] представлено исследование комплексных соединений рения(V) и кадмия(V) с меркалозилем. В кислых растворах установлены закономерности образования меркалозильных комплексов рения(V) и

кадмия(V) от концентрации HCl. Выявлено, что с повышением температуры уменьшается устойчивости комплексных частиц, что свидетельствует о протекании экзотермических процессов в ходе реакции между ионами железа и цинка с мерказолилом т.е. мерказолатных комплексов.

Исследователем работ [27] изучено комплексообразование хлорида меди с 1-метил-2-меркаптоимидазолом при температуре 298 К и среде 5 моль/л HCl по методу Беррума; $pK_1=5,52\pm 0,09$; $pK_2=4,45\pm 0,04$; $pK_3=3,43\pm 0,01$; $pK_4=2,0\pm 0,11$. При исследовании комплексов в 6 моль/л HCl было показано, что константа устойчивости комплексов снижается даже при уменьшении 1 моль HCl; $pK_1=6,21\pm 0,09$; $pK_2=4,92\pm 0,04$; $pK_3=3,61\pm 0,01$; $pK_4=2,67\pm 0,11$.

1.2. Влияние ионной силы на процесс комплексообразования биометаллов с органическими лигандами

Авторами работ [28] изучено комплексообразование в системе Fe(II)-Fe(III)-имидазол-вода при $T=298$ К и разных ионных силах. Показано, что в данной системе образуются моноядерное и гетеровалентное координационное соединение. Окислительную функцию использовали для определения состава, констант образующихся комплексов и места их доминирования. При изучении влияния ионной силы установлено, что ионная сила не влияет на состав полученных комплексов влияет только на константы устойчивости комплексов. На основе практических результатов зависимости φ от pH определены мольные доли аквагидроксикомплексов имидазола и реакции образования биядерных и гетеровалентных комплексных соединений.

Автор работы [29] исследовал термодинамику реакции комплексов молибдена и железа в растворе калориметрическими, спектроскопическими и потенциометрическими методами. Эти методы позволяют определить области образования сложных частиц, взаимодействие частиц в растворе. Такие результаты помогают изучить окислительно-восстановительный процесс с участием молибдена и железа, а также порядок каталитических

систем, особенно при переносе электрона. Изучено образование комплекса серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом в водном растворе с ионной силой 0,1 моль/л и температурой 298-318 К.

Результаты исследования показали, что при соединении серебра с 2-меркаптоимидазолом при температуре 288-318 К образует 4 комплекса в форме $[AgLn]$. Рассчитаны константы устойчивости полученных комплексов и установлено, что устойчивость количество комплексов уменьшается с повышением температуры [30]. Комплексообразование ионов кобальта (II), никеля (II) и железа (II) с хелатным полимерным сорбентом полистирол-азохромотроповой кислотой исследовано автором [31].

Спектрофотометрическим методом изучено образование комплекса ионов железа(II) и марганца(II) с галактозой и маннозой. Результат работы показал, что соотношение катиона и гексозы в комплексах составляет 1:1. При комплексообразовании ион водорода не удаляется из молекулы галактозы, так как результаты показывают, что он находится в кислороде пиранового кольца. По графику кривой определяли результат констант неустойчивости монокомплексов этих металлов с полистирол-азохромотроповой кислотой [32-33]. Комплексообразование изучали в трех системах: L-лейцин, сульфат железа $FeSO_4$ растворенный при $250^\circ C$ в воде (H_2O). В результате изучения графика растворимости системы установлено, что образуется комплексное соединение $2LC_6H_{13}NO_2 \cdot FeSO_4 \cdot 2H_2O$. Полученное соединение выделяли в виде твердого вещества и подвергали дальнейшему анализу. Изучено комплексообразование в системе Fe(II)-Fe(III)-Zn(II)- CH_3COOH при температуре 298K и $J=0,1$ мол/л в сульфатных условиях [35].

В данной системе в сульфатных условиях автораммы использовано уравнение окислительного потенциала Кларка Никольского и окислительной функции Юсупова. Установлено, что в этой системе образуются следующие комплексные соединения; $[FeL(H_2O)_5]^{2+}$, $[Fe_2L_2(H_2O)_{10}]^{4+}$, $[Fe_{III}Fe_{II}L_2(H_2O)_{10}]^{3+}$, $[Fe^{III}Zn^{II}L_2(H_2O)_8]^{3+}$, $[Fe^{II}Zn^{II}L(H_2O)_9]^{3+}$, $[Fe^{II}L(H_2O)_5]^{2+}$. Соединения цинка как

известно по физико-химическим свойствам широко применяются в медицине и в промышленности. Чтобы живые организмы нормально развивались, им необходимо нормальное количество биометаллов или так называемые «металлы жизни». Эти жизненно необходимые элементы: Na, K, Mg, Ca, Fe, Cu, Zn, Co [36]. Соединения цинка и меди широко используются в ветеринарной практике в качестве антимикробных, противопаразитных, антигельминтных и противогрибковых средств [37].

Для синтеза целого ряда лекарственных препаратов основную роль играют гетероциклическое соединение. Среди них есть соединения, содержащие разные атомы, т.е. гетероатомы, к которым в основном относятся имидазолы и их производные. Производные имидазола широко применяются в фармакохимии и фармацевтической промышленности, так как обладают высокой биоактивностью.

Комплексное соединение полученное на основе биометаллов с производными имидазола обладают противосудорожными, антимикробными, противораковыми, противовоспалительными, противоопухолевыми, противовирусными, противоязвенными и обезболивающими свойствами [38]. Особенности гетероциклов заключается в том, что в их молекулах имеются несколько донорных атомов за счет которых образуются устойчивые комплексные соединения. Синтезирующие такие соединения широко используются в медицинской практике в качестве лекарственных препаратов и в промышленности. [38-39].

Авторами работ [39] исследовано оптимальное условие синтеза производных имидазола в том числе числе 1,2,4,-триазола, 1H-бензотриазол, 2-метилимидазол в различных концентрациях и влияние этих соединений на экскрецию воды, креатинина и электролитов.

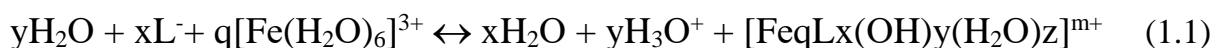
Выяснилось, что соединение 2-метилимидазол стимулирует выведение с мочой воды, электролитов, креатинина. Но действия самого имидазола противоположено. Соединение 1,2,4-триазол и 1H-бензотриазол влияют разнонаправлено.

Производные имидазола структурно аналогичны мебендазолу. Основной механизм действия производных имидазола связан с избирательным ингибированием полимеризации β -тубулина, что приводит к разрушению цитоплазматических микротрубочек клеток кишечного тракта гельминтов; ускорит расход глюкозы, и утесняет синтез аденин три фосфат, уменьшает течение секреторных гранул [40].

1.3. Окислительная функция и ее использование

В ряде работ в том числе в монографиях [41, 42], статьях [43-46] изложены основы методов оксидометрии которые проделаны на химическом факультете, кафедре физколлоидной химии, а также НИИ Таджикского национального университета [47-53].

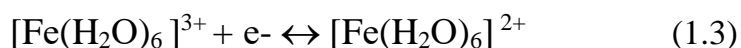
Сущность метода Кларка-Никольского заключается в определении тангенсов угла наклона путем измерения зависимости окислительного потенциала от концентрационных переменных: pH , pC_{ox} , pC_r и pC_{HL} – показателей обратного логарифма концентрации ионов водорода, окисленной и восстановительной форм железа, соответственно, при постоянстве всех остальных. Авторами работ [48] изучен процесс комплексообразования в растворах, где железа находятся в степени окисления (+2) и (+3). Им установлено, что в данной системе образуются различные по составу моно и поли гетеровалентные координационные соединения. Общая схема образования комплексных соединений с участием Fe(II) Fe(III) приведена в уравнениях (1 и 2)



где: q- число атомов Fe(III) в полученное соединение; x-число лигандов; y- показывает во внутренней координационной сфере число координированных (ОН-групп); z-число присоединенных молекул воды; m- заряд комплекса окисленной формы железа; p-количество атомов Fe(II) в комплексе; u-число присоединенных L (лигандов); v-количество OH⁻ -гидроксильных групп в

частице; w-количество молекул воды в координационном соединении Fe(II); n-заряд комплекса восстановленной формы железа(II). Оставшиеся символы относятся друг к другу и другим величинам следующими соотношениями: $z = 6q - 2x - y$; $m = 3q - x - y$; $w = 6p - u - v$; $n = 2p - u - v$.

В водном растворе баланс между ионами железа выражается следующим образом.



С помощью уравнения (2.2.4) Нернста вычисляется окислительный потенциал равновесной системы которое имеет следующий вид:

$$\varphi = \varphi^0 + 2,303 \frac{RT}{F} \cdot \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (1.4)$$

Значение активности для разбавленных растворов можно заменить равновесными концентрациями. Из реакции 1 и 2 видно, что концентрации координационных соединений $[\text{Fe}_q\text{L}_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z]^{m+}$ и $[\text{Fe}_p\text{L}_u(\text{OH})_v(\text{H}_2\text{O})_w]^{n+}$ обозначаются Q_qx_y , P_puv , а концентрации ионов через H^+ .

После нахождения константы устойчивости комплексных соединений и константы протолитического равновесия производных имидазола определено общее число координированных форм железа(II) и железа(III) в том числе аквакомплексы и гидроксокомплексы. (реак. 1.1 и 1.2). Для этого равновесные концентрации Fe(II) и Fe(III) в уравнение вводят равновесные концентрации в виде q и p соответственно.

Концентрацию железа и железа для устойчивых комплексов найдены из равенства 1 и 2, найден корень из потенциала q и p, а за тем считают суммарные концентрации окисленной и восстановленной форм металла. Для определения концентрации лиганда из уравнения 1.1 и 1.2 получено следующие выражение:

$$[\text{L}^-] = K_a[\text{HL}] / [\text{H}^+] = K_a C_a / h \quad (1.5)$$

Учитывая уравнения (1.5), находят выражение для общей концентрации Fe (II) и Fe(III), имеющий вид:

$$\begin{aligned} \varphi = \varphi^0 + \nu \lg C_0 / C_r + \nu \lg \sum_1^p \sum_0^u \sum_0^v p \beta_{puv}^{1/p} \cdot p_{puv}^{(p-1)/p} \cdot Ka^{u/p} \cdot Ca^{u/p} \cdot h^{-(u+v)/p} - \\ - \nu \lg \sum_1^q \sum_0^x \sum_0^y q \beta_{qxy}^{1/q} \cdot Q_{qxy}^{(q-1)/q} \cdot Ka^{x/q} \cdot Ca^{x/q} \cdot h^{-(x+y)/q} \end{aligned} \quad (1.6)$$

где: φ^0 и φ – соответственно, кажущийся стандартный окислительный потенциал и окислительный потенциал каждой экспериментальной точки кривой зависимости φ от рН, тангенс угла наклона экспериментальной кривой $\nu = 2,303 RT/F = 58$ мВ при стандартных условиях.

Частные производные уравнения (1.6) по сути применяют те исследователи, которые работают методом окредметрии. Эти производные уравнения используются для определения экспериментальной зависимости φ от рН, рС_{HL}, рС_{ox} и рС_r.

Уравнение окислительного потенциала от рН в виде частной производной имеет следующий вид:

$$(I/pH)_{pC_o, pC_r, pC_L} = \nu [(u+v)/p - (x+y)/q]. \quad (1.7)$$

Уравнение (1.8) информирует общее количества лигандов координированных вокруг металла в синтезирующихся комплексов. Из зависимости φ от рС_L можно находить число координированных лигандов которое имеет следующий вид:

$$(\partial I / \partial pC_L)_{pH, pC_o, pC_r} = \nu/n \cdot (x/q - u/p) \quad (1.8)$$

Для нахождения ядерности координационных соединений использовано уравнение (9) с помощью которого определяют количество атомов железа(II) и железа(III) т.е. ядерность координационных соединений в зависимости окислительного потенциала φ от рС_o, рС_r

$$(\partial I / \partial pC_o)_{pH, pCl, pC_r} = -\nu/q, \quad (1.9)$$

$$(\partial I / \partial pC_r)_{pH, pCl, pC_o} = \nu/p \quad (1.10)$$

Авторами работы [15-22,28,41,54] исследовано, что изученная система: железо(III)-железо(II)-H₂O от других систем отличается тем, что данная система определяется при взаимосвязи растворённого вещества и растворителя. Для установления равновесных расчётов и анализа полученных

данных должны создать концентрационные условия т.е. разбавление растворов, где образуются гидроксокомплексы.

Уравнение частное производное и окислительный потенциал невозможно использовать, если в растворах окислительно-восстановительных систем образуется полидентантное или поликарбоновые кислоты. Но авторы работ [55,56] вывели уравнение окислительной функции, с помощью которой можно исследовать полуфункциональность лигандов и получение гетеровалентных и гетероядерных комплексов.

Проведённые исследования [37,43-47,49,51-60] с использованием для расчета ионных равновесий процессов образования комплексов экспериментальной и теоретической кривых окислительной функции от pH в растворах достигли максимального совпадения с результатом эксперимента. Суть окислительной функции заключается в совпадение результатов теоретической окислительной функции с экспериментальной путём метода итерации. Расчет теоретической окислительной функции вычислено с помощью уравнения (1.11)

$$f_T^O = C_r / C_o \left\{ \sum_0^q \sum_1^p \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k pq \beta_{qpslk}^{1/p} G_{qpslk}^{(p-1)/p} [H_s L^{n-}]^{1/p} h^{-k/p} [Me^{z+}]^{p/q} \right\} / \left\{ \sum_1^q \sum_0^p \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k qp \beta_{qpslk}^{1/q} G_{qpslk}^{(q-1)/q} [H_s L^{n-}]^{1/q} h^{-k/q} [Me^{(z-e)+}]^{q/p} \right\} \quad (1.11)$$

где; f_T^O -теоретическая окислительная функция, $C_{r,p}$ -концентрация и число атомов восстановленной формы металла, $C_{o,q}$ -концентрация и количество атомов окисленной формы металла, s -количество ионов водорода, L -число лиганда, k -количество гидроксильных групп, β_{qpslk} -общая константа комплексообразования, G_{qpslk} -концентрация полиядерных форм, h -концентрация ионов водорода, n – уровень ионизации кислоты (лиганда), Me -металл комплексообразователя, z -заряд металла, e -число электронов, участвующих в реакции окислительно-восстановительного процесса.

Чтобы в окислительно-восстановительных системах осуществить расчет констант равновесия или других ионных состояний необходимо

сперва уточнить величины экспериментальной окислительной функции ($f_{\text{э}}^0$).
поэтому, применяют следующее уравнение:

$$f_{\text{э}}^0 = C_r/C_o 10^{(\varphi - \varphi^0) n/v} \quad (1.12)$$

где: φ -значение окислительного потенциала, φ^0 -кажущееся значение экспериментальной окислительного потенциала и $v = 2,303 RT/F$.

Полученные данные используются для построения график зависимости $f_{\text{э}}^0$ от рН. Затем, составляют общее уравнение теоретической окислительной функции от рН с учетом констант образования всех формирующихся комплексов и материального баланса. Далее можно сопоставлять значения теоретической окислительной функции с экспериментальной $f_{\text{т}}^0$ и $f_{\text{э}}^0$.

С помощью метода итерации которое проводится почти 7-10 итераций (последовательных приближений) можно достичь максимального приближения констант образования комплексов.

Данный метод используется не только для окислительно-восстановительных систем с монодентантными лигандами, но можно использовать его для полукарбоновых кислот и полидентантными лигандами. В системах, у которых ион комплексообразователь т.е. ион металл находится в разных степенях окисления или ион является гетеровалентным тоже можно использовать для данного метода. Лиганд в системе должен находится в окислительной и восстановительной формы, в системах такого типа используются электроды первого типа.

В работах [61-66] тоже применяли окислительную функцию в своих работах и с помощью данного метода установили состав, константы устойчивости и максимальные степени нахождения координационных соединений железа(III), железа(II), а также меди(II) с имидазолом, бензимидазолом и дибазолом.

Полученные результаты по комплекссообразованию переходных металлов в окислительно – восстановительной системе показывают, что окислительная функция упрощает и ускоряет расчеты, способствует более точно определить состав комплексных соединений в растворе.

Необходимо отметить особенность применения окислительной функции для расчетов. Построение зависимости логарифма теоретической и экспериментальной окислительной функции позволяет точно определить не только константы образования комплексов, но и с большой достоверностью устанавливать рН начало их формирования в рабочем растворе для любого металла окислительной и восстановительной формы.

В это время с увеличением рН раствора уменьшается окислительная функция, а численное значение f_T^0 не меняется или возрастает. [63,65-71].

1.4. Аспекты применения комплексных соединений

Ионы биометаллов постоянные участники биохимических процессов, они способствуют стабилизируют обмен веществ; Обеспечение развития организма и их связь с окружающей средой зависит от обмена веществ. [3,5,6,16,36,72]. Известны 10 так называемых «металлов жизни», которые выполняют важные биологические функции в организме человека. Эти металлы называют биогенными, из них 4 относятся к s-элементам-Na, K, Mg, Ca и шесть к d- элементом: Fe, Zn, Cu, Mn, Mo и Co [36, 73].

Анализом литературных данных установлено, что координационные соединения биогенных металлов с активными лигандами различного состава можно отнести к одному из важнейших направлений бионеорганической химии. Координационные соединения имидазолинов используют в качестве катализаторов в различных химических реакциях.

Исследованы координационные соединения в молекулах которых содержатся донорные атомы N и S. Эти комплексы обладают антимикробными и противогрибковыми действиями [72,73]. В литературе очень мало об активности биометаллов или биогенных металлов с переменной валентностью. Биогенные элементы, которые содержатся даже в очень малом количестве в почве способствуют питанию растений в норме, из-за чего улучшается не только количество, но и качество урожая. Для этого

не только потребность к биогенным металлам усиливается, но и увеличивается коэффициент использования микроудобрений в растениях.

Состав и свойства почв оказывают большое влияние на повышение подвижности микроэлементов. При недостатке в листьях растений общего азота из-за биогенных металлов в том числе Zn, Fe, Mo, Ni и Co в плодах повышается количество нитратов [74]

Лечение и профилактика инфекционных заболеваний остаются сложной и трудно решаемой проблемой в связи с распространением резистентности различных видов микроорганизмов к существующим противомикробным препаратам [75]. Из работы автора Дэвида М.Л. следует, что производные нитроимидазола представляют собой устойчивую группу антипротозойных и антибактериальных средств [76]. Автор работ [77] разработал новые комплексы соединения которые относятся к производным (1-(β гидроксипропил)-2-метил-5 нитроимидазол). Исследователями выявлено, что данные комплексные соединения обладают антибактериальным, антитрихомонадным, фунгицидным и иммуностимулирующим действием.

Авторами показано, что образующихся комплексное соединение между металлом и лигандом снижает антибактериальную активность по сравнению с лигандом т.е. с (1-(β-гидроксипропил)-2-метил-5-нитроимидазол). Синтезирующие комплексные соединения соли меди(II) и никеля(II) с 1-(β-гидроксипропил)-2-метил-5-нитроимидазолом в среде спирта имеют голубой цвет и растворяются в 30% - C₂H₅OH, не растворяются в хлороформе, ацетоне, ДМСО, ДМФА, CCl₄ и ацетонитриле. Показано, что полученные комплексные соединения с солями Cu(II) и Ni(II) по сравнению с штаммами *E. coli*, *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *C. albicans*, *B. subtilis*, *B. pasteurii*, *B. anthracis*; обладают большим антимикробным свойством. [78].

Большинство аналитических методов основаны на реакциях комплексообразования. В этом случае либо сами аналитические реагенты, которые представляют собой комплексы (реагент Несслера,

гексацианоферраты и гексацианоферриты калия и др.), либо анализируемый объект сначала преобразуют в комплекс, а затем определяют его количественное определение с помощью различных химических и физических методов [79]. Применение комплексов на практике важно и разнообразно, но жизнь без координационных соединений практически невозможна.

Человек умирает от недостатка кислорода. Кровь человека содержит гемоглобин, который переносит кислород. В состав гемоглобина входит хелатный комплекс железа со сложным органическим соединением производным порфина [80].

Металлоорганические комплексные соединения относятся к самым перспективным отраслям, на основе которых могут быть созданы молекулярные материалы [81]. В составе ферментов, гормонов, белков-пигментов и витаминов находятся комплексные соединения, и они обеспечивают и регулируют жизненно важные биохимические процессы. [82].

Работа авторов [83] показывает, что основным источником энергии для многих биологических процессов является АТФ, которая находится в организме в виде сложных солей кальция и магния. Некоторые комплексы платины замедляют рост злокачественных заболеваний, а комплексы золота с α -тиоспиртами оказывают терапевтическое действие при туберкулезе и проказе [84].

Роль сложных соединений в жизни живых организмов огромна. Организм представляет собой систему, состоящую из множества комплексообразующих и связующих веществ, между которыми существует определенная взаимосвязь [85-86]. Из работы [87-88] следует, что изучение биоорганических комплексов дает важную информацию об особенностях их метаболизма и позволяет разработать эффективные методы устранения заболеваний, связанных с недостатком (или, наоборот, избытком) определенных элементов в организме человека. Сегодня разработка химиотерапевтических препаратов, являющихся

альтернативой антибиотикам, является актуальной проблемой, поскольку в мире резко возрастает число резистентных штампов [89-91].

В литературе очень мало сведений о комплексообразовании железа(II) с мерказолилом. Для эффективного практического использования комплексов железа(II) необходимо знание основных физико-химических констант и факторов, влияющих на процессы комплексообразования.

1.5 Заключение по литературному обзору

На основании вышеизложенного установлено, что в литературе практически отсутствует информация о комплексообразовании железа(II) и цинка(II) с мерказолилом. Исходя из этого, на основании вышеприведённого можно заключить следующее:

1. О комплексах Fe(II) и Zn(II) с изученным лигандом (мерказолилом) в водной среде сведений в литературных источниках не найдено.

2. Анализируя литературные данные нами установлено, что координационные соединения на основе биогенных металлов с имидазолом и его производными играют особую роль в биохимических процессах живых систем.

3. Каждый год синтезируются тысячи химических веществ с новыми, уникальными свойствами. Детальное изучение литературных источников о биологических, а также физико-химических свойствах комплексов, может ознакомить нас практически со всеми областями применения координационных соединений.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ЖЕЛЕЗО(0)-ЖЕЛЕЗО(II)-МЕРКАЗОЛИЛ-ВОДА И ЦИНК(0)-ЦИНК(II) С МЕРКАЗОЛИЛОМ

2.1. Приготовление растворов и стандартизация исходных веществ.

Исходными соединениями служили кристаллогидраты сульфата железа ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), сульфат цинка ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и мерказолил (1-метил 2 – меркапта имидазол) «х.ч.». Методом оксидометрии Кларка-Никольского [49-53, 67-93] изучено образование комплексов в окислительно-восстановительной системе Fe(II) –мерказолил– H_2O .

Экспериментальные зависимости ЭДС или окислительного потенциала от концентрационных переменных (pH , $\text{pC}_{\text{Fe(II)}}$, pC_L) при постоянстве двух других были получены методом оксидометрии [41,94-98] использованием pH -метр-иономера МИ-150 с погрешностью $\pm 0,1\text{мВ}$. Для измерения окислительного потенциала гальванических элементов цепи переноса использовали железные, хлорсеребряные и стеклянные электроды. Для определения окислительного потенциала цепи использовали железный и хлоридные электроды, а для определения pH раствора - стеклянный электрод. Второй гальванический элемент был необходим для определения pH раствора в электрохимической ячейке во время титрования.

Готовили два рабочих раствора: к первому рабочему раствору добавляли определенное количество мерказолила и сульфата железа, а для поддержания ионной силы добавляли $0,9\text{M}$ раствора Na_2SO_4 . Для создания кислой среды добавляли $0,1\text{M}$ серную кислоту. Ко второму рабочему раствору добавляли такое же количество мерказолила и сульфата железа, но для создания щелочной среды добавляли $0,1\text{n}$ NaOH и для поддержания ионной силы использовали $0,9\text{M}$ Na_2SO_4 . При этом равновесным значением окислительного потенциала была величина, не менявшаяся в течение 2-3 минут. Если железный электрод рабочий, то он должен подчиняться уравнению Нернста. Было установлено, что при $\text{pH} \geq 6,0$

ионы Fe(II) подвержены гидролизу. Поэтому, при этих значениях pH измерение ЭДС системы проводилось строгой фиксацией их значений и ионной силы раствора. С целью определения области образования и предварительного состава сложных частиц проводились измерения окислительной функции гальванического элемента по следующему уравнению:

$$\varphi_{Fe(II)Fe(0)} = E - \varphi_{Ag/AgClCl^-} \quad (2.1)$$

где: E – ЭДС электрохимической цепи; $\varphi_{Fe(II)Fe(0)}$ – окислительно-восстановительный потенциал железного электрода, $\varphi_{Ag/AgClCl^-}$ – сравнительный потенциал хлорсеребряного электрода.

С помощью метода комплексонометрии определяли концентрации Zn(II) в растворе. Поэтому в 50 мл воды прибавлено 0,5 г ZnSO₄·7H₂O и тщательно перемешано к полученному раствору добавлено 10 мл NH₃. В качестве титранта использован 0,1 моль/л раствор этилендиаминтрифосфат, индикатор-эриохромат чёрный. Бихромотическим методом определена концентрация Fe(II). Использован химически чистый лиганд – мерказолил который очищали многократно. [79,99,100]. Для определения галогенов навеску комплексов разработали с раствором HNO₃. Содержание углерода и водорода уточнили путем сжигания навески комплекса в токе очищенного кислорода. Гравиметрическим методом определяли содержание серы в составе комплекса.

2.2. Постановка эксперимента методом оксидометрии

Электродвижущую силу гальванического элемента связи с переносом электронов измеряли методом оксидометрии при различных значениях переменных: концентрации ионов водорода, лиганда и центрального металла-комплексобразователя (pH, pC_L, pC_{Zn(II)}). ЭДС системы измерялась с помощью цинкового электрода, а в качестве электрода сравнения применен хлорсеребряный. Определив активность ионов водорода уточнялось

значение pH-раствора. Иономером МИ-150 с точностью $\pm 1-2$ мВ измерялась электродвижущая сила гальванического элемента. Постоянные значения u уравнения Нернста и потенциала электрода сравнения при различных температурах были взяты из справочника [101].

Кроме того, измеряли температуру плавления, чтобы определить чистоту лиганда. Показатели степени чистоты исследуемого вещества является измерение температура плавления. С этой целью в двухз разных порциях смешивают исследуемые вещества. Если в обоях случаях температура плавления остаётся неизменной и будет равна температуре плавления исходного вещества, то это свидетельствует о чистоте лиганда. Но иногда если в составе смеси присутствуют примеси тогда температура плавления может быт выше температуры плавления компонентов смеси. Температура плавления мерказолила (х.ч) равна $143-144^{\circ}\text{C}$, что соответствовало литературным данным.

Второй метод для определения чистоты лиганда. Хроматография.

Для этого мерказолил растворяют в определённом количестве воды и через капилляр наносят точку на дно хроматографической бумаги. В камеру, переполненную до высоты 5мл разделительной смесью вертикально помещали пластинку. Разделительная смесь состоит из бутанола, уксусной кислоты и воды. Пока высота подъема, восходящего фронта растворителя не доходит до отмеченного пути разделения, пластинка сдерживается в камере. Вслед по окончание хроматографическое разделение пластинку вытаскивают из камеры и сушили при комнатной температуре. После исследования выяснилось, что на фильтрованной бумаге появляется только одно пятно что свидетельствует о чистоте лиганда.

Сначала растворяли комплекс в количестве 0,01 мг в пробирке и смачивали его 3-4 раза в средней точке через капилляр из нижней части, нарисованной хроматографической бумаги. (после высыхания смачиваем точку до 4 раз) После высыхания вставляем в систему. Работа состояла из 2-х систем.

Система1: буфер (C₂H₅)₃N:NH₄OH: CH₃OH: H₂O (10:10:200:400).

Триэтиламин: аммиак: метанол: вода

Система 2: Б:У: В.Бутанол: уксусная кислота: вода

Наблюденеи продолжается до того, пока бумага намокнет доверху. После того как бумага полностью намокла, сушили ее в духовке до появления пятна. После появления белого пятна в качестве детектора помещали бумагу в йодный эксикатор на 10 минут, а чтобы полностью увидеть пятно, сжигали ее в спиртовой горелке, и появлялось черное пятно. Бумага, которая была помещена во 2-ю систему, в этой системе в качестве детектора мы использовали нингидрин. Замачивали его в нингидрине и сушили в духовке. После того как розовое пятно высохло, подержали его некоторое время в парафине, чтобы оно не исчезло.

Выявлено, что результаты работы в двух полученных системах оказались одинаковыми. Это показывает, что синтезирующие комплексные соединения железа(II) и цинка(II) с мерказолилом были чистыми.

2.3. Определение электродной функции цинковых и железных электродов

Приготовление стального электрода. Нами использован устойчивый стальной электрод с маркой 10, который относится к низкоуглеродистому классу. С помощью микроструктурного анализа на металлографическом микроскопе МИМ-7 определена структура стального электрода. Установили, что изготовленный стальной электрод содержит перлит–механическую смесь мягких пластинок и зерен цементита и феррита. Эта смесь содержит 0,8 % С и называется эвтектоидной сталью. Феррит - твердый раствор интеркалированного углерода в железе. В стальном электроде соотношение компонентов составляет 1:9. Иначе это 10 % перлита и 90 % феррита.

$$C = (F_{\phi} \cdot 0.02 + F_{\pi} \cdot 0.08) / 100 = (90 \cdot 0.02 + 10 \cdot 0.8) / 100 = 0.098 \%, \quad (2.2)$$

где поверхности: F_π - перлита на шлифе; F_φ - феррита. Содержание в электроде углерода подтверждает его марку.

Предварительно проверялись и готовились серебряно-хлоридные и цинковые электроды. Чтобы определить электродную функцию электрода цинка, сначала его амальгамируют, а затем приготавливают в разных концентрациях соли цинка и измеряют равновесной окислительный потенциал системы в зависимости от различных концентраций цинка. Для исследования использовано химически чистая соль сульфата цинка(II), которую очищали перекристаллизацией из насыщенного водного раствора.

Перед тем как амалгаммировать электрода сначала очищали мелкой наждакой поверхность электрода цинка. Потом несколько раз промывали его дистиллированной водой. С помощью магниевой пастой был обезжирован цинковый электрод и повторно промыли дистиллированной водой. Чтобы амалгаммировать электрода цинка ластиком, пластину на некоторое время погружали в емкость, которая содержала чистую ртуть. Тщательно стряхнув капли ртути с поверхности электрода промыли ртуть и вычистили электрод с помощью фильтровальной бумаги.

Перед амалгаммированием каждый раз очищали ртуть. Для очистки пользовались фильтрацией 0,25 % раствором HNO_3 и воды. В конце каждого эксперимента амальгаммированный электрод замачивали в растворе 0,1 М азотной кислоты.

2.4. Синтез железа(II) с мерказолилом

Методика получения $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 2,78г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворили до полного растворения в течение 10 минут в 40 мл ДМСО. По отдельности в другой емкости растворили 1,14г лиганда (мерказолила) нагревали при 50°C в течение 30 минут. Смешали оба раствора, мольное соотношение которых составило 1:1. Для осаждения полученного комплекса добавлено 40 мл ацетона, в результате чего образовался осадок бурового красного цвета. Полученную смесь отделяли от раствора и помещали в эксикатор для сушки. Полученно комплексное соединение состава $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и установлен следующий элементный состав:

Вычислено, (%): Fe– 14,83; S – 16,91; N – 7,79; H₂O–27,21;

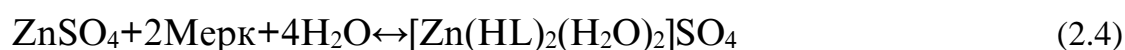
Найдено, (%): Fe– 14,96; S – 17,00; N-7,47; H₂O – 28,80.

2.5. Синтез цинка(II) с мерказолилом

Методика получения [ZnHL(H₂O)₄]SO₄. 1,14 г мерказолила (0,005 моль) растворяли в 5 мл воды и при интенсивном перемешивании добавляли раствор 1,44 г (0,005 моль) ZnSO₄·7H₂O в 5 мл воды. Мольное соотношение реагирующих компонентов системы составлено 1:1. В течение 30 минут на водяной бане нагревали реакцию смесь, пока цвет раствор не изменялся до получения осадка. Получен осадок с белым цветом. Полученный осадок промывали дистиллированной водой отфильтровали и сушили в вакуум эксикаторе над твердым КОН до постоянной массы. Полученные комплексные соединения в воде растворяются, но плохо растворимы в этаноле а в ДМФ и ацетоне нерастворимы. Выигрыш 90%. Найдено., %: Zn- 17,5; С-12,98; N- 15,09; H₂O- 24,64; Для [ZnHL(H₂O)₄]SO₄ рассчитано, %: Zn- 17,75; С-13,11; N - 15,3; H₂O–24,50; Образование координационного соединения цинка в водно-этаноловой среде описывается следующей реакцией



Методика получения [Zn(HL)₂(H₂O)₄]SO₄. 1,14 г мерказолила растворяли в 5 мл воды и при интенсивном перемешивании добавляли раствор 2,88 г ZnSO₄·7H₂O в 5 мл воды. Мольное соотношение реагирующих компонентов системы составляло 1:2. Для получения осадка, т.е комплексное соединение нам пришлось в течение часа на водяной бане нагревать реакцию смесь. Полученный белый осадок отфильтровали, промывали с дистиллированной водой и сушили в вакуум эксикаторе над твердым КОН до постоянной массы. Образовавшиеся комплексное соединение хорошо растворимо в воде описывается следующей реакцией



По результатам химического анализа продукт синтеза $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеет следующий элементный состав: вычислено, % : масс. Выигрыш 90%. Найдено%: Zn-13,95; C-10,29; N-6,11; H_2O –15,63; для $[\text{Zn}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ рассчитано, %: Zn-14,03; C-10,36; N - 6,04; H_2O –15,55;

Определение железа (II). Дихроматическим методом определили содержание железа (II) в составе полученного комплексного соединения, следующим образом: взвешивали 0,2 г полученного комплексного соединения на основе железа(II) с мерказолилом и тщательно измельчали. Синтезированное вещество мелко измельчают и растворяют в 5 мл воды. Затем раствор переливают в колбу емкостью 50 мл. К раствору добавляют 5-10 мл фосфорной кислоты и в качестве индикатора добавляют 2-3 капли дифениламина.

Полученную смесь до появления сине-фиолетового цвета титровали с помощью дихромата калия.

Определение содержания катиона цинка(II). С помощью комплексонометрическим методом определяли содержание цинка(II) в составе полученного комплексного соединения. Для этого 0,2 г тонкоизмельченного синтезированного вещества растворили в 5 мл этилового спирта.

Полученное комплексное соединение помещали в коническую колбу емкостью 100 мл и к этому раствору добавляли по каплям 5-7 мл 10%-ного раствора аммиака и 15 мл воды. По порциям к данному раствору добавлен 0,05г -0,10 г мурексида. Титровали индикатором 0,02 М раствором трилон Б до появления зеленовато-желтой окраски.

Методика определения содержания сульфат иона. Для определения иона сульфат ионов применялся гравиметрический метод. Готовили 10 мл водного раствора с 0,5 г синтезированного тонкоизмельченного комплекса. Готовый раствор перенесли в колбу объемом 50 мл, добавили 10 мл 10 % хлорида бария. Сульфат- ионы образуют нерастворимый осадок сульфата

бария. Полученный осадок снимали с фильтровальной бумаги, помещали в коническую колбу и несколько раз промывали дистиллированной водой. Полученный осадок сушили при температуре 110-115°C. Определено, что количество сульфат-иона в сульфате бария соответствует точному количеству сульфат-иона в комплексе. Кроме того, найдены температура плавления и молекулярная масса комплексов.

2.6. Исследование процессов комплексообразования в системе железо(0)-железо(II)-мерказолил-вода

Для нахождения области доминирования комплексных частиц по шкале рН используется метод оксредметрии [104-105], который основан на анализе зависимостей окислительного потенциала (φ) от рН.

Чтобы уточнить общее количество лигандов в составе полученных комплексных соединений найдено число угловых коэффициентов. С помощью данной зависимости могут дать качественную характеристику о влиянии температуры и ионной силы на реакции комплексообразования в растворах окислительно-восстановительных систем.

В результате анализа зависимости окислительно-восстановительного потенциала от активности ионов водорода установлены интервалы протекания процессов комплексообразования по шкале рН и существования комплексных соединений Fe(II) с мерказолилом по шкале рН. (рисунок 2.1).

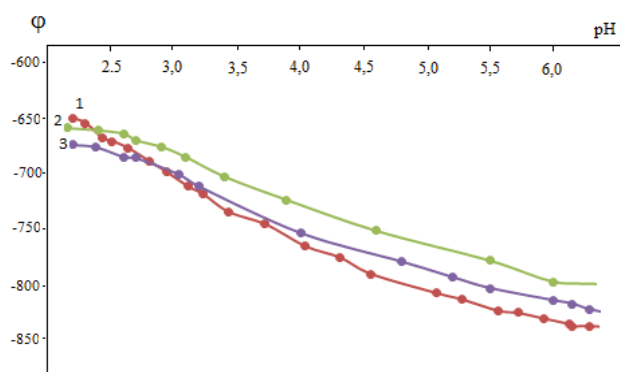


Рисунок 2. 1. - Доминирование комплексов в системе железа (II) - мерк – вода по зависимости φ от рН: 298 К и ионной силе 0,1 моль/л; $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$,

$$C_{Fe(II)} = 1 - 1 \cdot 10^{-4} ; 2 - 2 \cdot 10^{-4} ; 3 - 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Из полученных экспериментальных зависимостей установлено, что процесс комплексообразования имеет место в диапазоне рН от 2,0 до 6,4. При этом потенциал системы уменьшается от 620 до 780 мВ, что говорит об образовании комплексов и формирования каждой частицы в отдельности.

Как видно из рисунка 1, по возрастанию концентрации металла комплексообразователя и рН рабочего раствора окислительный потенциал системы снижается.

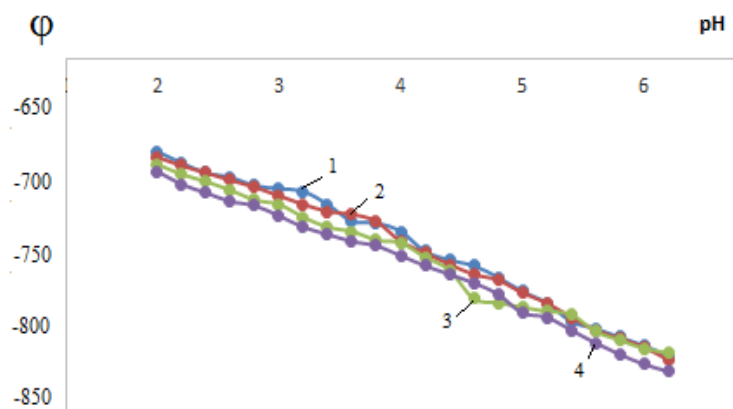


Рисунок 2. 2. - Доминирование комплексов в системе железа (II) – мерк – вода по зависимости φ от рН: $C_{Fe(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$, $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$; $T = 288,15$ К и ионной силе 1-0,1; 2-0,25; 3-0,5; 4-1,0 моль/л.

Последовательное образование линейных участков с углами наклона 0, $-v/2$, $-v$ согласно теории метода усреднения, свидетельствует о ступенчатом комплексообразовании металла с органическим лигандом. Горизонтальный участок зависимости φ от рН раствора системы Fe(II)–мерк–H₂O (рис. 2. до рН 2,0) показывает отсутствие комплексообразования в кислой среде. При рН > 2,2 наблюдается монотонное снижение окислительного потенциала системы, что указывает на образование комплексов железа(II) с мерказолилом. Зависимость φ от рН позволяет уточнить общее количество координированных лигандов с металлокомплексообразователем. На рисунке 3. приведена экспериментальная зависимость потенциала окисления φ от $pC_{Fe(II)}$, имеющая угловой коэффициент, равный $-v/2$, где $v = 2,3RT / zF$

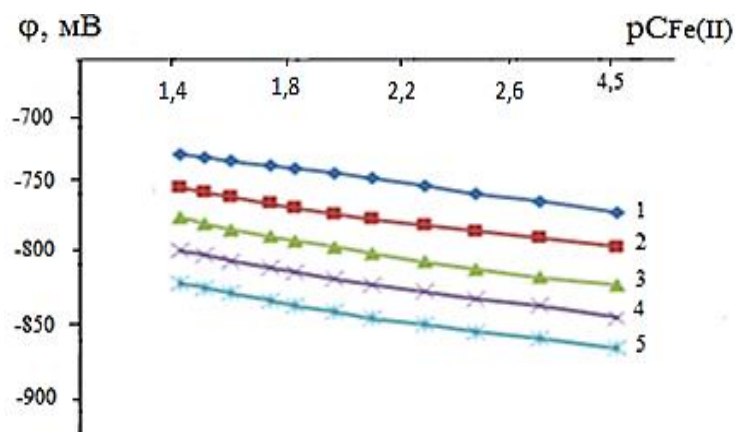


Рисунок 2. 3. - Доминирование комплексов в системе железо(II) – мерк – вода по зависимости ϕ от $C_{Fe(II)}$: при $T = 288,15$ К и ионной силе 1-0,1 моль/л; Кривие относятся к рН: 1 - 2,5; 2 - 3,0; 3 - 3,5; 4 - 4,0; 5 - 4,5.

При всех значениях рН, как видно из представленного рисунка, экспериментальные кривые имеют танген угла наклона $-v/$. В соответствии с теорией метода, это говорит об образовании в изученном интервале рН моноядерных комплексов железа(II). При постоянных значениях двух других переменных рН, а также $pC_{Fe(II)}$ выражение для частной производной окислительного потенциала ϕ от pC_L имеет следующий вид:

$$[\partial\phi/\partial pC_L]_{pH, pC_{Fe(II)}} = v/2n(x/q - u/p) \quad (2.5)$$

где $[\partial\phi/\partial pC_L]$ – частный дифференциал окислительного потенциала и концентрации мерказолила, рН – показатель ионов водорода, $pC_{Fe(II)}$ – показатель концентрации железа (II), $v/2$ это угловой коэффициент, $x/q - u/p$ – ядерность комплексов.

Для определения количества координированных лигандов сняты зависимости окислительный потенциал от коцентрация лиганда, которые также имеют наклон тета, что говорит о присоединении одного лиганда.

Первая производная общего равенства ϕ (окислительного потенциала) учитывая одновременно экспериментальные зависимости ϕ - pC_L (рис. 4., где: L-НМерк) позволяет определить количество молекул мерказолила, которые входят во внутреннюю сферу.

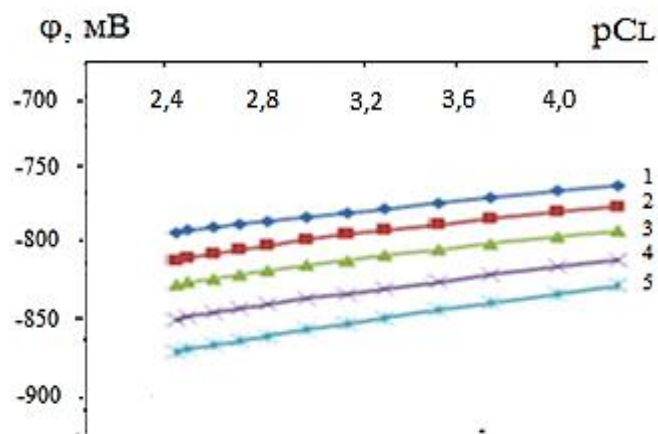


Рисунок 2. 4. - Графическая зависимость комплексообразования в системе железо(II) – мерк – вода по зависимости φ от активности лиганда при $T = 288,15 \text{ K}$, $I = 1,0 \text{ мол/л}$. Кривые относятся к pH: 1 - 2,5; 2 – 3,0; 3 – 3,5; 4 – 4,0; 5 - 4,5.

Выделив на графике прямолинейные участки зависимости φ от показателя концентрации лиганда (pC_L) найдены тангенсы углов коэффициентами равными $-v/2$ и $-v$. Сопоставив эти наклоны с уравнением (1) легко можно определить, что в изучаемой системе образовались частицы моноядерного комплекса. Затем приведён общий анализ наклонов всех экспериментальных кривых, составлена стехиометрическая матрица т.е. математическая модель образующихся комплексов. Как видно из таблицы 1 в данной системе образуются 4 комплексных частиц.

Таблица 2. 1. - Стехиометрическая (математическая) модель системы железо(II) – мерказолил – вода.

№, п/п	pH	Тангенсы углов наклона зависимостей			Состав комплексов
		φ -pH	φ - $pC_{Fe(II)}$	φ - pC_L	
1	2,0 - 2,6	0	0	0	$[Fe(H_2O)_4]^{2+}$
3	2,0 - 5,4	$-v$	$-v/2$	$v/2$,	$[FeHL(H_2O)_4]^{2+}$
5	3,4 - 6,0	$-2v$	$-v/2$	$v/2$	$[FeHL(OH)(H_2O)_4]^+$
6	3,6 - 6,0	$-v$	$-v/2$	$v/2$	$[FeL(H_2O)_4]^+$
7	3,8 - 6,0	$-2v$	$-v/2$	v	$[FeL_2(H_2O)_2]^0$

Модель реакций комплексообразования, представленная в таблице 1 построена с учетом угловых коэффициентов всех зависимостей системы железо(0) - железо(II) – мерказолил – вода.

С учетом всех базисных частиц, которые находятся под взаимным влиянием, в системе составлена химическая модель равновесий (табл. 2). Модель помогает осуществить расчёты равновесий на компьютере по программам, быстро и высокой достоверностью.

Таблица 2. 2. - Стехиометрическая (математическая) модель системы железо(II) – мерказолил – вода и констант образования комплексных соединений при температуре 288,15 К и ионной силе раствора 0,1 моль/л

№ , n/n	Fe (II)	H	L	ОН	Состав комплекса	lg $\beta_{q,s,l,k}$
	q	S	l	k		
Константы протонизации лиганд					$HL \leftrightarrow H^+ + L^-$	lgK_a
Гидролизная форма					$FeOH^+$	K_{1001}
1	1	1	1	1	$[FeHLOH]^+$	β_{1111}
2	1	1	1	0	$[FeHL]^{2+}$	β_{1110}
3	1	0	2	0	$[FeL_2]^0$	β_{1020}
4	1	0	1	0	$[FeL]^+$	β_{1010}

где: q-Fe(II), s-H, l-лиганд, стехиометрические коэффициенты k-ОН.

$\beta_{q,s,l,k}$ – обозначение общей константы формирования, индекс qslk соответствует базисным частицам системы, входящим в состав комплекса. Как видно из модели химической реакции, железо образует 4 моноядерных комплекса различного состава.

На основе оксредметрических измерений по предполагаемому составу комплексов исследуемой системы была построена стехиометрическая матрица. В таблице 2 приводится химическая модель изучаемой системы, состав всех формирующихся комплексов, а также их константы образования при 288,15 К и ионной силе 1,0 моль/л Na_2SO_4 . Как видно из таблицы, в системе Fe(0)–Fe(II)–мерк–H₂O вместе с комплексными частицами

образуется гидроксоформа двухвалентного железа. Кроме того, в таблице указано значение константы протонирования лиганда (табл. 2).

В таблице 3 приведены результаты экспериментального и теоретического анализа комплексного соединения железа с мерказолилом, обработанные в программе Excel. Здесь мы представили результаты только при температуре 288 К и ионной силе 0,1 моль/л. Как видно из таблицы, результаты экспериментальной функции окисления практически аналогичны теоретической функции окисления, которая показывает достоверность исследования.

Таблица 2. 3.- Величины φ (окислительного потенциала), экспериментальной ($f_{\text{эксп}}^0$), теоретической ($f_{\text{т}}^0$) окислительных функций, их логарифмов в зависимости от pH для исследуемой системы железо(II)-мерказолил–вода при $C_{\text{Fe(II)}}=1 \cdot 10^{-4}$, $C_{\text{L}}=1 \cdot 10^{-2}$, $I=0,1$ моль/л и 288,15 К. Величина $\varphi^0 = 780$ мВ (кажущийся стандартный окислительный потенциал)

pH	φ , мВ	$f_{\text{эксп}}^0$	$f_{\text{теор}}^0$	$\lg f_{\text{э}}^0$	$\lg f_{\text{т}}^0$
2.0	-687	10000	6450	4	3,8
2.2	-692	2868,31	4190	3,5	3,6
2.4	-702	961,72	2220	3,0	3,3
2.6	-705	602,08	1010	2,8	3,0
2.8	-711	235,98	419	2,4	2,6
3.0	-713	172,69	166	2,2	2,2
3.2	-715	126,38	64	2,1	1,8
3.4	-724	31,09	23,9	1,5	1,4
3.6	-736	4,76	8,66	0,7	0,9
3.8	-737	4,07	3,01	0,6	0,5
4.0	-743	1,59	9,94	0,2	0
4.2	-535	0,17	0,31	-0,7	-0,5
4.4	-763	0,07	0,092	-1,2	-1
4.6	-767	0,037	0,0259	-1,4	-1,6
4.8	-775	0,013	0,0069	-2	-2,2

5.0	-785	0,0022	0,0017	-2,6	-2,7
5.2	-793	0,00065	0,00044	-3,2	-3,4
5.4	-806	0,000085	0,0001	-4,1	-4
5.6	-811	0,000039	0,000024	-4,4	-4,6
5.8	-817	0,000015	0,0000052	-4,8	-5,3
6.0	-823	0,000006	0,000001	-5,2	-6
6.2	-830	0,000002	0,0000002	-5,7	-6,7

Теоретическая функция окисления была использована для расчета равновесия в системе и расчета постоянной устойчивости комплексов:

$$f_T^0 = h^5 / (h^5 + \beta_{1010}K_a C_a h^4 + \beta_{1020}K_a^2 C_a^2 h^3 + \beta_{1220}K_a C_a h + \beta_{1011}h^3 + \beta_{1110}K_a C_a h^3 + \beta_{1111}K_a C_a + \beta_{1001}h^2) \quad (18) \quad (2.6)$$

В тождестве (18) приняты обозначения: окислительная функция - f_T^0 -теоретическая; h - концентрация водородных ионов, L -мерказолил, β -общая константа; $K_a C_a$ -концентрация лиганда; $\beta_{1010}K_a C_a h^4$ - $[FeL(H_2O)_4]^+$; $\beta_{1020}K_a^2 C_a^2 h^3$ - $[FeL_2(H_2O)_2]^0$; $\beta_{1011}K_a C_a h^3$ - $[FeLOH(H_2O)_2]^0$; $\beta_{1110}K_a C_a h^3$ - $[FeHL(H_2O)_4]^{2+}$; $\beta_{1111}K_a C_a h^2$ - $FeHLOH(H_2O)_2]^+$.

Экспериментальная окислительная функция f_3^0 была рассчитана с использованием уравнения:

$$f_3^0 = C_T / C_0 \exp(\varphi - \varphi^0)n/v \quad (2.7)$$

где: окислительная функция f_3^0 -экспериментальная; C_T / C_0 -восстановленная и окисленная формы металла-комплексообразователя; Остальные обозначения приводились ранее.

Численные значения экспериментальных и теоретических значений окислительной функций найдены по равенствам (2.7) и (2.8) и позволяют графически представить зависимость окислительной функции $\lg f_{3,T}^0$ от pH раствора и показано на рисунке 5.

Констант образования комплексов определены методом итерации, последовательного приближения окислительной функции Юсупова. По

численным величинам потенциала (окислительного) φ от рН по уравнению (17) определены величины экспериментальной окислительной функций при отдельных значениях рН.

После 8-9 итерации экспериментальной и теоретической окислительной функций максимального приближения кривых найдены истинные величины констант формирования координационных соединений.

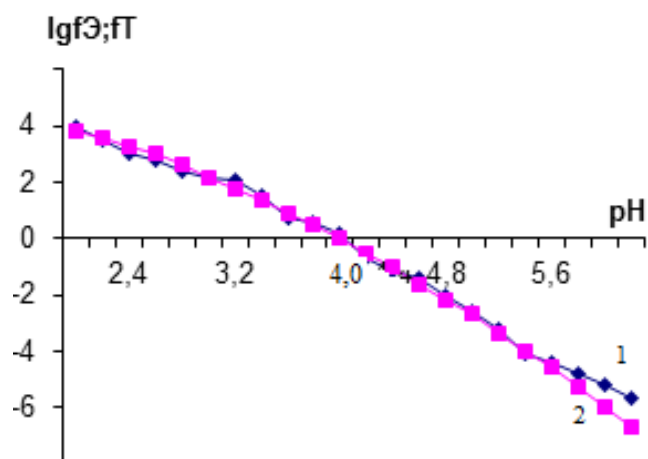


Рисунок 2. 5. - Значения экспериментальной функции – f_e (1) и теоретической - f_t (2) от рН для системы Fe(II)–мерк–вода при температуре 288,15 К; $I = 0,1$; $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ и $C_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль.

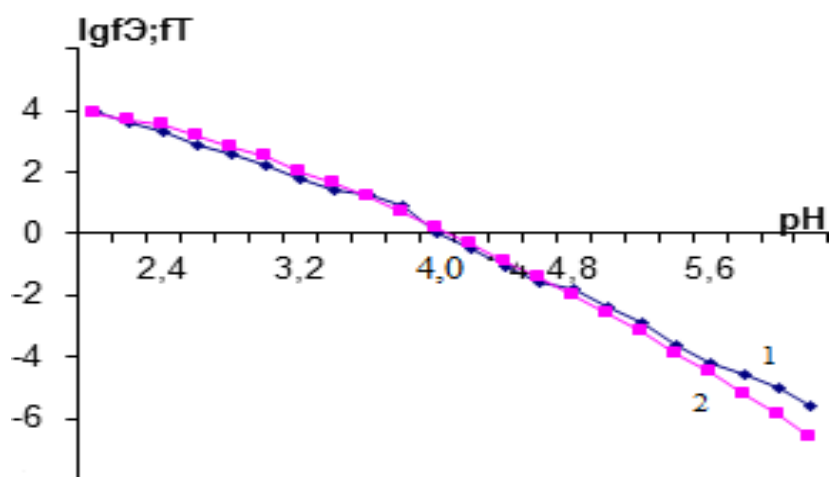


Рисунок 2. 6. - Значения экспериментальной функции – f_e (1) и теоретической - f_t (2) от рН для системы Fe(II)–мерк–вода при температуре 288,15 К; $I = 0,25$; $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ и $C_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л

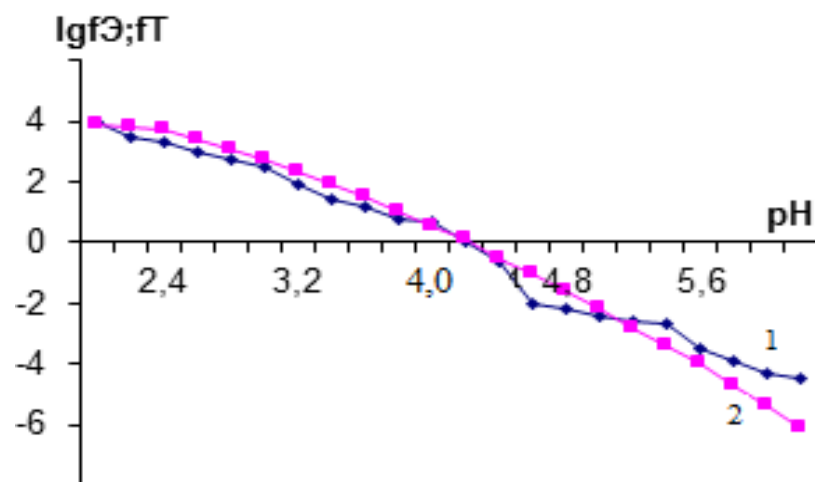


Рисунок 2. 7. - Значения экспериментальной функции – f_e (1) и теоретической - f_t (2) от pH для системы Fe(II) –мерк –вода при температуре 288,15 К; $I = 0,5$; $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ и $C_{Fe(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л

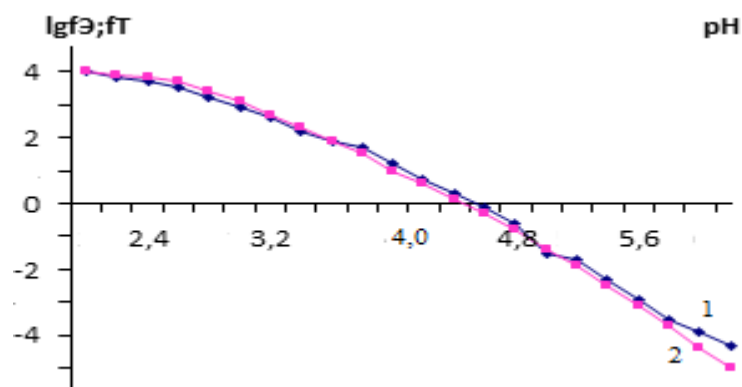


Рисунок 2. 8. - Значения экспериментальной функции – f_e (1) и теоретической - f_t (2) от pH для системы Fe(II)– Мерк–вода при температуре 288,15 К; $I = 1,0$; $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ и $C_{Fe(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Совпадение кривых, приведенных выше (рис. 2.5-2.8), указывает на достоверность установленных составов комплексов в изученной системе.

Степень накопления, состав и константы образующихся комплексных частиц железа (II) и мерказолила уточнены с использованием окислительной функции Юсуфова З.Н. и итерационный метод [106]. Констант устойчивости комплексов определены при 4-х ионных силах раствора. С увеличением ионной силы значения констант образования комплексов уменьшается, что

связано увеличением сил взаимодействия возрастающего количества ионов раствора и сольватации.

В таблице 2. 4 приведены значения констант устойчивости полученных комплексов Fe(II), рассчитанные по методу, предложенному в [107].

Таблица 2. 4. - Численные значения констант устойчивости мерказолилата железа(II) при температуре 288.15 К

I (моль/л)	Констант устойчивости $\beta_{q.p.s.k}$			
	FeL	FeHL	FeL ₂	FeHLOH
0.10	1.52±0.12	5.84±0.17	7.3±0.18	-1.3± 0.07
0.25	1.25±0.12	5.61±0.17	7.0±0.18	-1.5± 0.07
0.50	0.86±0.12	5.32±0.17	6.48±0.18	-1.7± 0.07
1.00	0.55±0.12	4.95±0.17	6.17±0.18	-2.0± 0.07

Из приведенной таблицы видно, что с возрастанием числа лигандов в комплексных соединениях константы устойчивости увеличиваются от 1,52 до 7,3 для анионной формы лиганда мерказолил-бидентанта. При переходе комплексных соединений $[\text{FeHMerк}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и $[\text{FeHMerк}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^+$, в новый состав $[\text{FeMerк}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$, $[\text{Fe}(\text{Merк})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ отмечается возрастанием устойчивости последних. Этот экспериментальный факт объясняется тем, что S в координационных соединениях находится в тионной форме, железо с мерказолилом образует монодентатное комплексное соединение. В комплексных соединениях состава: $[\text{FeMerк}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ и $[\text{Fe}(\text{Merк})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ атомы серы переходят из тионной формы в тиолную форму и протон пиридинового атома азота при pH-5,0 протонируется, а пиридиновый азот высвобождается и мерказолил при этом ведет себя как бидентатный лиганд, что в конечном итоге приводит к образованию хелатных комплексных соединений, устойчивость которых выше, чем у монодентатных.

Концентрации имеющихся в аквакомплексе свободных ионов железа и связанных в мономерный комплекс найдены методом итерации (последовательного приближения). Это дало возможность определить степени накопления (мольные доли) свободных и связанных в комплекс

ионов Fe(II). Зависимости скорости накопления (мольных долей) α_{qslk} от pH представлены на рисунке 2.9. Это есть диаграмма распределения комплексных форм, образующихся в изученной системе, в зависимости от pH среды.

В исследуемой окислительно-восстановительной системе мольные доли равновесных частиц определяли по общей формуле $N_i = n_i / \sum n_{ij}$

В этом уравнении мольные доли комплексов представлены следующими равенствами:

$$\alpha_{\text{ком}} = C_{\text{ком}} / C^0 \quad (2.9)$$

$$\alpha_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(II)}} / C^0 \quad (2.10)$$

В тождествах (2.9) и (2.10) $C_{\text{ком}}$ – равновесная концентрация комплекса, C^0 и $a_{\text{Fe(II)}}$ – общая концентрация и мольные доли ионов железа [94-98,103,106].

Найденные по уравнениям (2.9) и (2.10) мольные доли (степени накопления) и количества ионов железа свободных и связанных в комплексе при температуре 288,15 К и ионной силе 1,0 моль/л представлены в виде диаграмма распределения (рис 2.9).

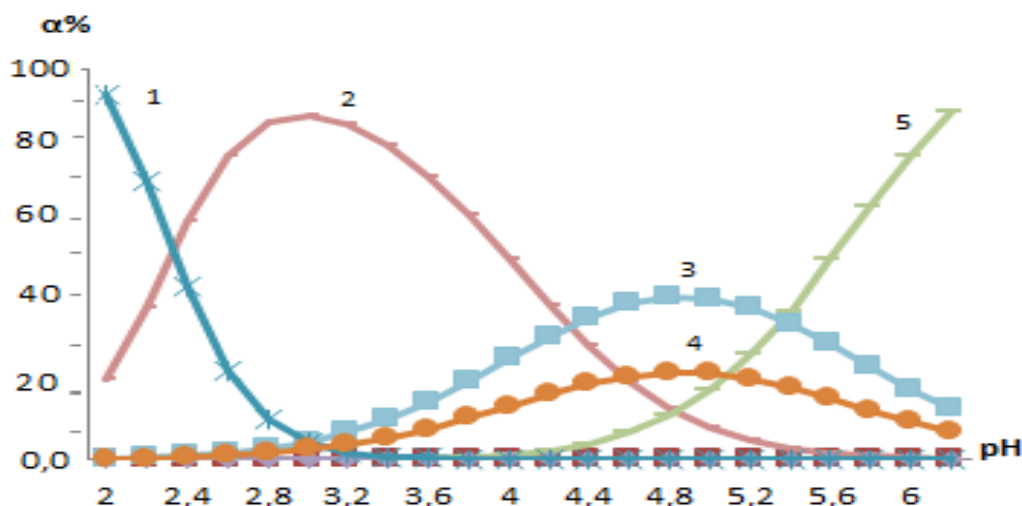


Рисунок 2. 9. - Диаграммы распределения ионов и комплексных частиц железа с мерказолилом: 1-[Fe(H₂O)₆]²⁺; 2-[FeHМерк(H₂O)₄]²⁺; 3-[FeМерк(H₂O)₄]⁺; 4-[FeHМерк(H₂O)₄ОН]⁺; 5-[Fe(Мерк)₂(H₂O)₂]⁰. T=288 К, I=0.1моль/л.

Построены диаграммы распределения координационных соединений железа(II) по которым установлено, что моноядерные координационные соединения доминирует в очень большом интервале рН и обладает наибольшей степенью накопления 100 %, что позволяет без трудности синтезировать их. Как видно из диграммы распределения, максимальная доля частиц $FeHL$ и FeL_2 составляет от 80 до 90 %.

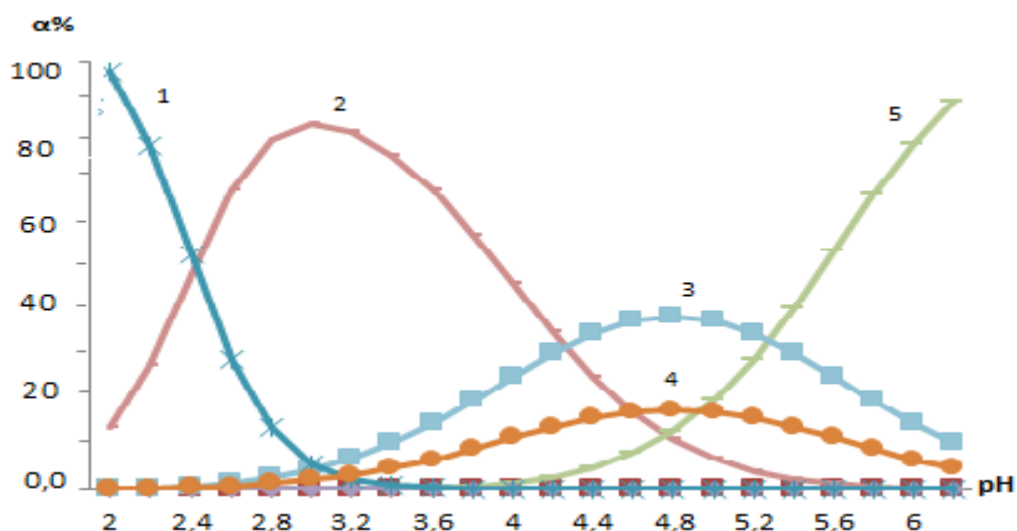


Рисунок 2. 10. - Диаграммы распределения ионов и комплексных частиц железа с мерказолилом: 1- $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$; 2- $[FeHMerк(H_2O)_4]^{2+}$; 3- $[FeMerк(H_2O)_4]^+$; 4- $[FeHMerк(H_2O)_4OH]^+$; 5- $[Fe(Merк)_2(H_2O)_2]^0$. $T=288$ К, $I=0,25$ моль/л.

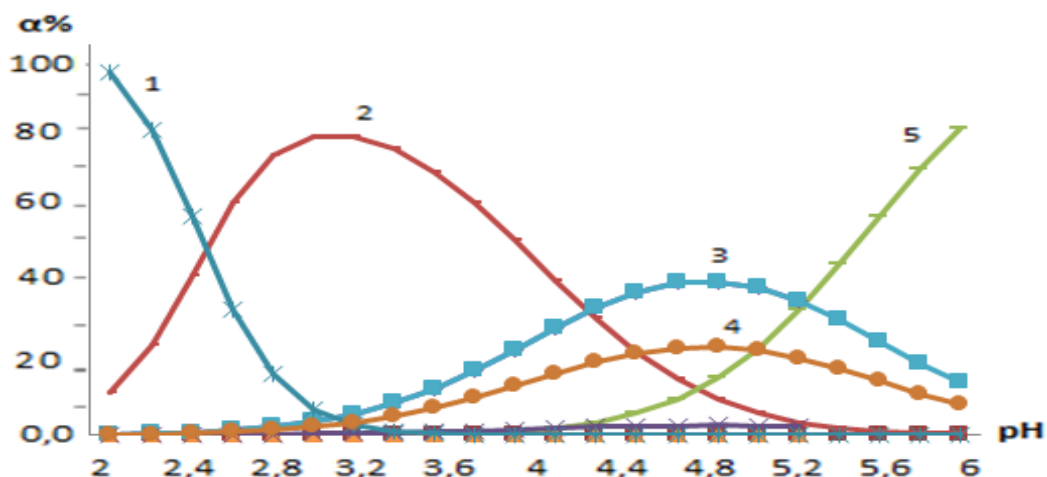


Рисунок 2. 11. - Диаграммы распределения ионов и комплексных частиц железа с мерказолилом: 1- $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$; 2- $[FeHMerк(H_2O)_4]^{2+}$; 3- $[FeMerк(H_2O)_4]^+$; 4- $[FeHMerк(H_2O)_4OH]^+$; 5- $[Fe(Merк)_2(H_2O)_2]^0$. $T=288$ К, $I=0,5$ моль/л.

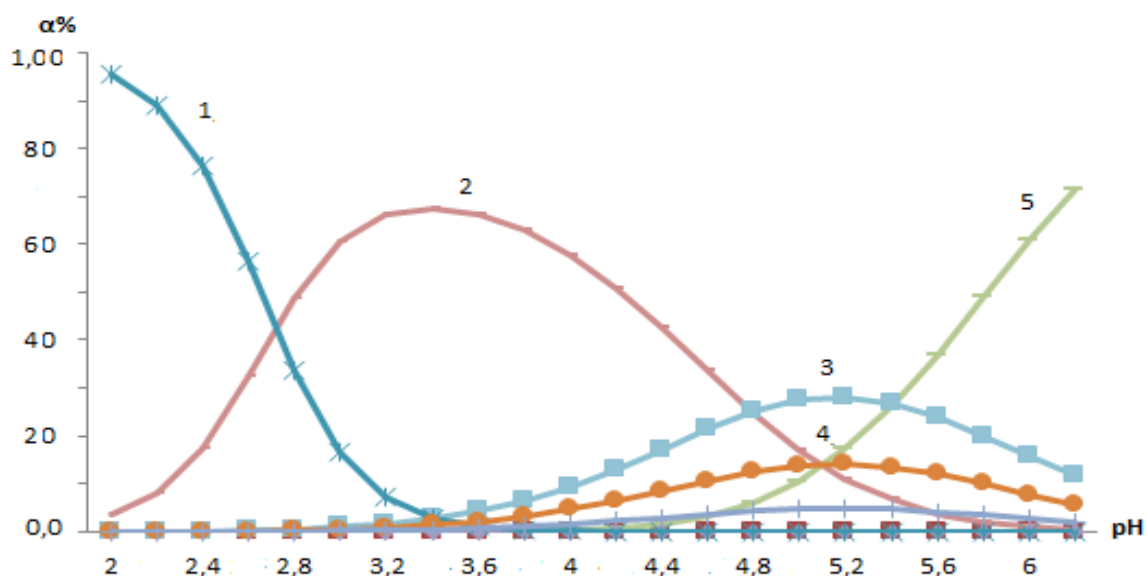


Рисунок 2. 12. - Диаграммы распределения ионов и комплексных частиц железа с мерказолилом: 1-[Fe(H₂O)₆]²⁺; 2-[FeHМерк(H₂O)₄]²⁺; 3-[FeМерк(H₂O)₄]⁺; 4-[FeHМерк(H₂O)₄ОН]⁺; 5-[Fe(Мерк)₂(H₂O)₂]⁰. Т=288 К, I= 1,0 моль/л.

Как видно из диаграммы, устойчивость хелатных комплексных соединений - [FeМерк(H₂O)₄]⁺ (кривая 2), в которых присутствует бидентатный лиганд, ниже, чем у других комплексных соединений, в которых имеется монодентатный лиганд. (см. таблицы 2.4). Это показывает, что с увеличением устойчивости комплексных соединений увеличивается их процентное содержание в растворе. Анализируя диаграммы распределения (рис. 2.9. – 2.12.) и результаты окредметрии можно сделать вывод. По мере повышения pH рабочего раствора в изученной системе ступенчато и последовательно образуются комплексные частицы различного состава и сложности, областей существования и доминирования, а также устойчивости. Комплексная частица [Fe(Мерк)₂(H₂O)₂], например, существует и доминирует в интервале pH от 4,40-6,53. Максимальная её степень накопления (мольная доля) приходится на pH=6.06. Максимальная степень накопления комплексов определена из диаграмм их распределения, которые построены по рассчитанным мольным долям.

Также нами были изучены процессы комплексообразования железа с мерказолилом при различных температурах, т.е. в 298,15; 308,15; 318,15 К.

Таблица 2. 5. - Модельные параметры мерказолильных комплексов железа(II) при температуре 288 К и ионной силе раствора $I= 1,0$ моль/л.

№, п/п	Интер. сущес. частиц по шкале рН	Комплексы	Макс.мол. доля, α_{\max} , %	рН	$\lg \beta_{\text{gpslk}}$
1	2,2 - 5,7	$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{HL}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	76,59	3.40	$5,84 \pm 0,03$
2	3,4 - 6,0	$[\text{FeHL}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	31,40	4.80	$-1,29 \pm 0,02$
3	3,6 - 6,0	$[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	20,80	4.80	$1,52 \pm 0,02$
4	4,2 - 6,0	$[\text{FeL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$	84,50	6,06	$7,3 \pm 0,05$

Методом оксидометрии можно определить состав новых комплексных соединений, а константы устойчивости и области существования комплексов Fe(II) с мерказолилом определены с помощью окислительной функции.

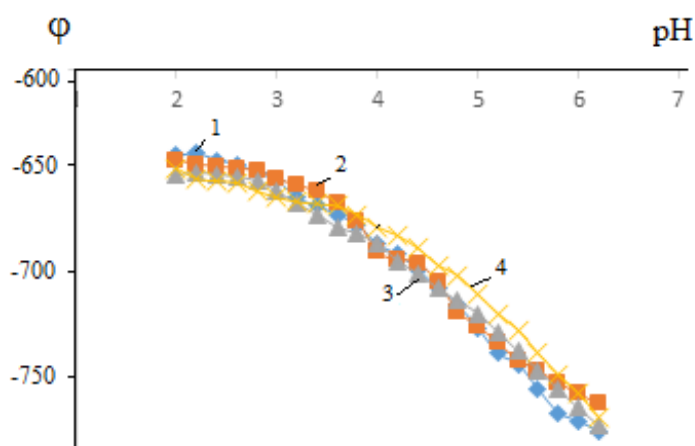


Рисунок 2. 13. - Доминирование комплексов в системе железа (II) – мерк – вода по зависимости φ от рН: $C_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-4}$ и $C_{\text{L}} = 1 \cdot 10^{-2}$; $T = 298,15$ К и ионной силе 1-0,1; 2-0,25; 3-0,5; 4-1,0 моль/л.

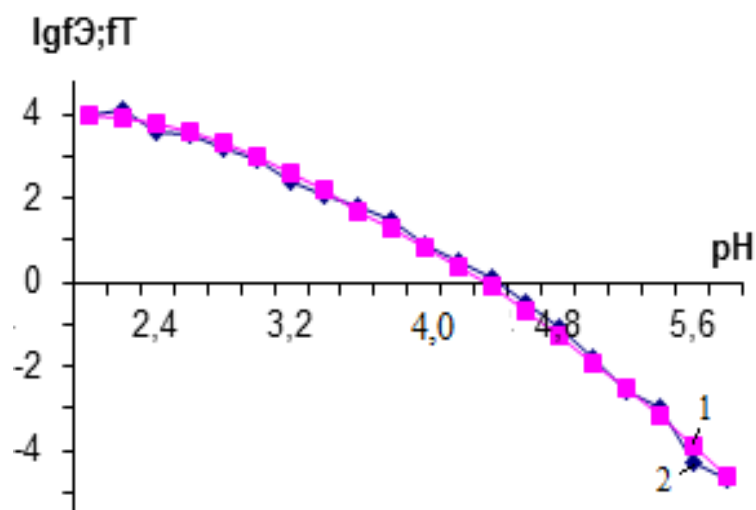


Рисунок 2. 14. - Значения экспериментальной функции – f_e (1) и теоретической - f_t (2) от pH для системы железо(II) – мерказолил–вода при температуре 298,15 К; $I = 0,1$; $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ и $C_{Fe(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

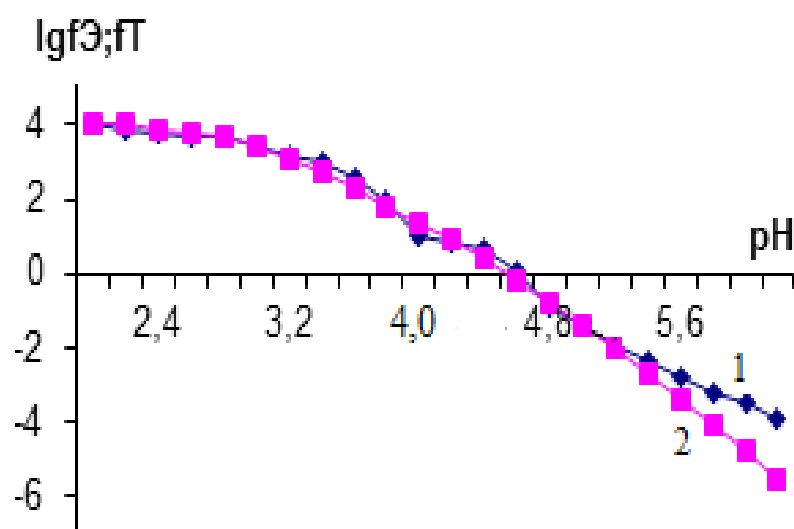


Рисунок 2. 15. - Значения экспериментальной функции – f_e (1) и теоретической - f_t (2) от pH для системы железо(II)–мерказолил–вода при температуре 298,15 К; $I = 0,1$; $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ и $C_{Fe(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

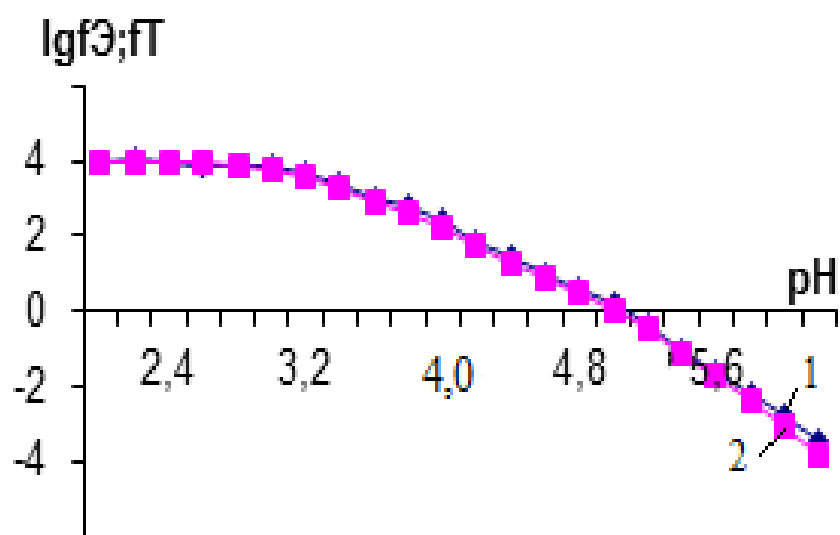


Рисунок 2. 16. - Значения экспериментальной функции – f_e (1) и теоретической - f_t (2) от pH для системы железо(II)–мерказолил–вода при температуре 298,15 К;
 $I = 0,1$; $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ и $C_{Fe(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

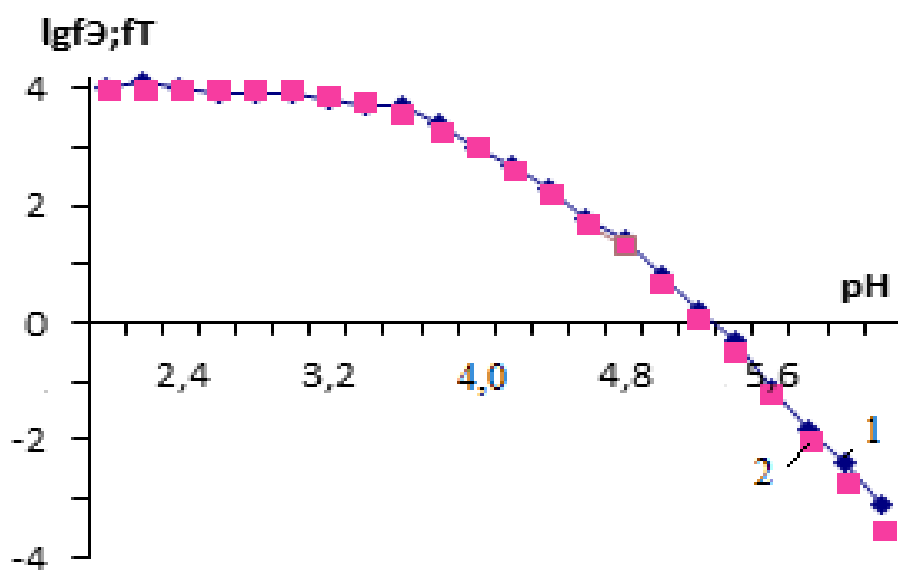


Рисунок 2. 17. - Значения экспериментальной функции – f_e (1) и теоретической - f_t (2) от pH для системы железо(II)–мерказолил–вода при температуре 298,15 К;
 $I = 0,1$; $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ и $C_{Fe(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

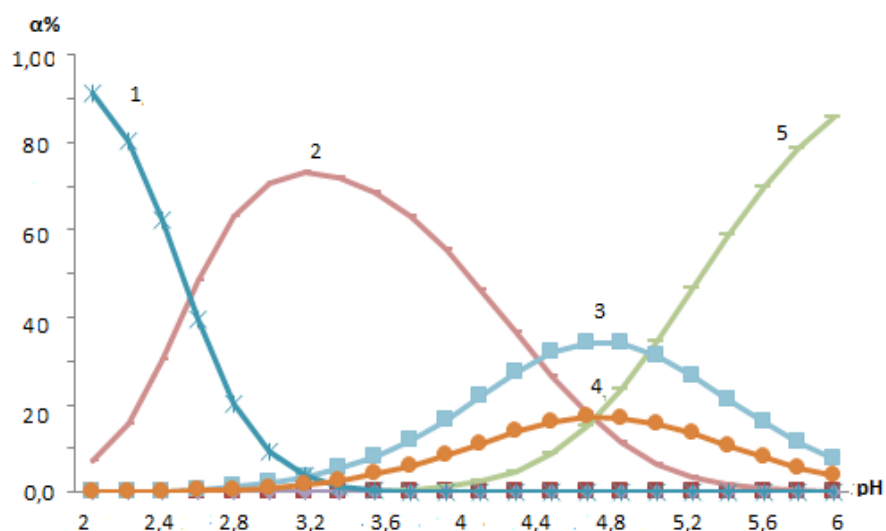


Рисунок 2. 18. - Диаграммы распределения ионов и комплексных частиц железа с мерказолилом: 1- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; 2- $[\text{FeHMerк}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; 3- $[\text{FeMerк}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; 4- $[\text{FeHMerк}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^+$; 5- $[\text{Fe}(\text{Merк})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$; $I = 0.1$ моль/л, $T = 298,15$ К.

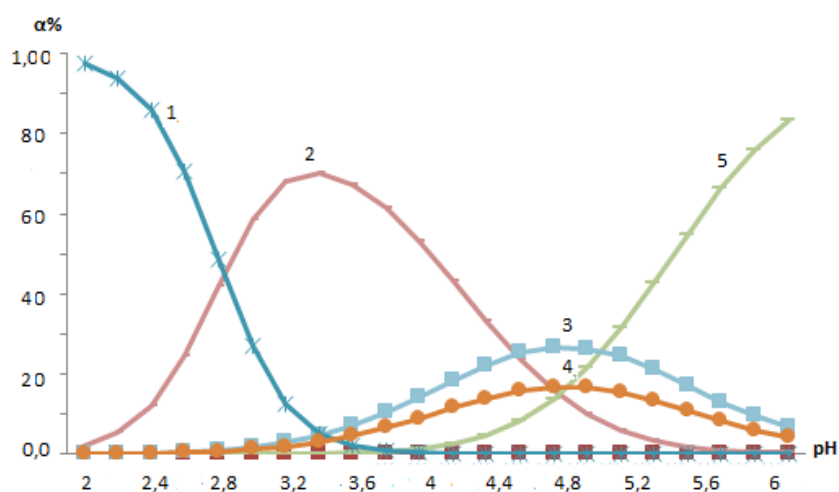


Рисунок 2. 19. - Диаграммы распределения ионов и комплексных частиц железа с мерказолилом: 1- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; 2- $[\text{FeHMerк}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; 3- $[\text{FeMerк}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; 4- $[\text{FeHMerк}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^+$; 5- $[\text{Fe}(\text{Merк})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$; $I = 0,25$ моль/л, $T = 298,15$ К.

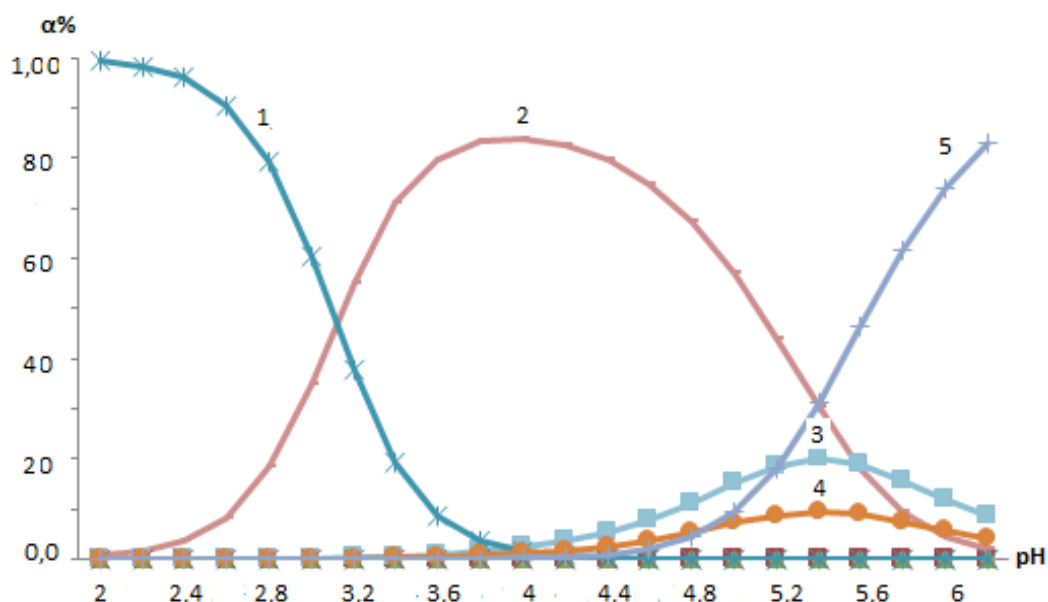


Рисунок 2. 20. - Диаграммы распределения ионов и комплексных частиц железа с мерказолилом: 1- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; 2- $[\text{FeHМерк}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; 3- $[\text{FeМерк}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; 4- $[\text{FeHМерк}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^+$; 5- $[\text{Fe}(\text{Мерк})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$; $I = 0,5$ моль/л, $T = 298,15$ К.

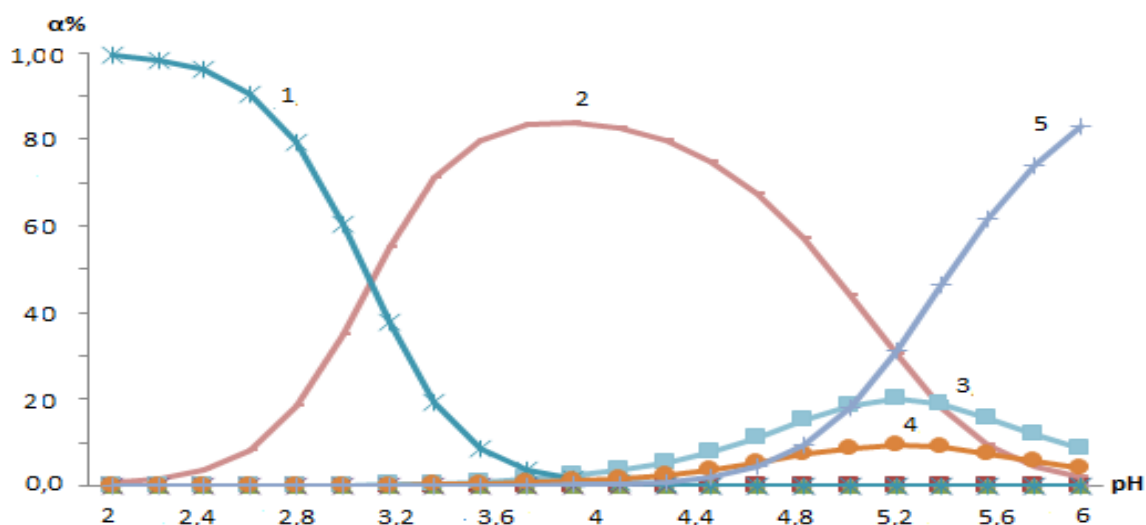


Рисунок 2. 21. - Диаграммы распределения ионов и комплексных частиц железа с мерказолилом: 1- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; 2- $[\text{FeHМерк}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; 3- $[\text{FeМерк}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; 4- $[\text{FeHМерк}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^+$; 5- $[\text{Fe}(\text{Мерк})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$; $I = 1,0$ моль/л, $T = 298,15$ К.

По окислительной функции определена константа образования моноядерного мерказолинатного комплекса Fe(II). Он имеет наиболее высокое значение константы формирования.

При ионной силе рабочего раствора 1,0 моль/л (Na_2SO_4), $C_{\text{Fe(II)}}=1 \cdot 10^{-4}$; $C_{\text{Мерк}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л и температуре 298,15 К ступенчато и последовательно формируются сложные комплексные частицы состава: $[\text{FeHМерк}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; $[\text{FeHМерк}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^+$; $[\text{FeМерк}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; и $[\text{Fe}(\text{Мерк})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$.

Таблица 2.6. - Значения констант образования мерказолинатных комплексов железа(II) при температуре 298,15 К в водном растворе

I, мол/л	Констант устойчивости, $\beta_{q,p,s,l,k}$			
	FeL	FeHL	FeL ₂	FeHLOH
0,1	0,97±0,12	5,03±0,17	6,62±0,18	-1,78± 0,07
0,25	0,61±0,12	4,86±0,17	6,31±0,18	-2,07± 0,07
0,5	0,22±0,12	4,53±0,17	5,63±0,18	-2,41± 0,07
1,0	-0,02±0,12	4,08±0,17	5,41±0,18	-2,66± 0,07

При различных ионных силах (0,1÷1,0 моль/л) нами получена зависимость φ (окислительного потенциала) от pH раствора при температурах 308 и 318 К (рис.2. 22). Анализ полученных данных φ от pH рабочего раствора при указанной выше температуре показал, что уменьшение потенциала систем начинается при pH = 2,0.

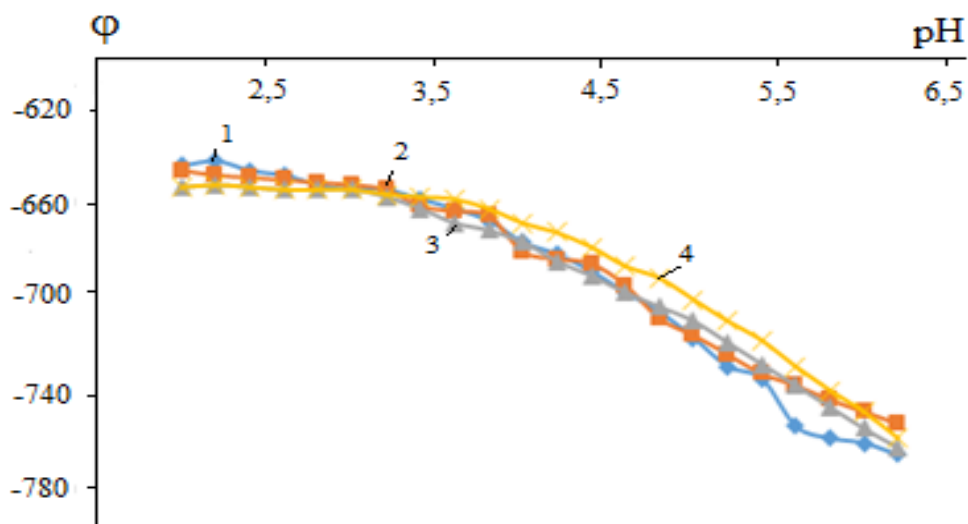


Рисунок 2. 22. - Доминирование комплексов в системе железа (II) – мерк – вода по зависимости φ от pH: $C_{\text{Fe(II)}} = 1 - 1 \cdot 10^{-4}$ и $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$; $T = 308,15$ К и ионной силе 1-0,1; 2-0,25; 3-0,5; 4-1,0 моль/л.

При температуре 288–298 К комплексообразование начинается при рН 2,0, аналогично тому, как с повышением температуры комплексообразования железа с мерказолилом переходит из кислой среды в слабокислую среду. Расхождение линии между разностями потенциала в графике φ от рН заключается в том, что указанная зависимость снята при различных ионных силах. Установлено, что ионная сила тоже влияет на области существования комплексов.

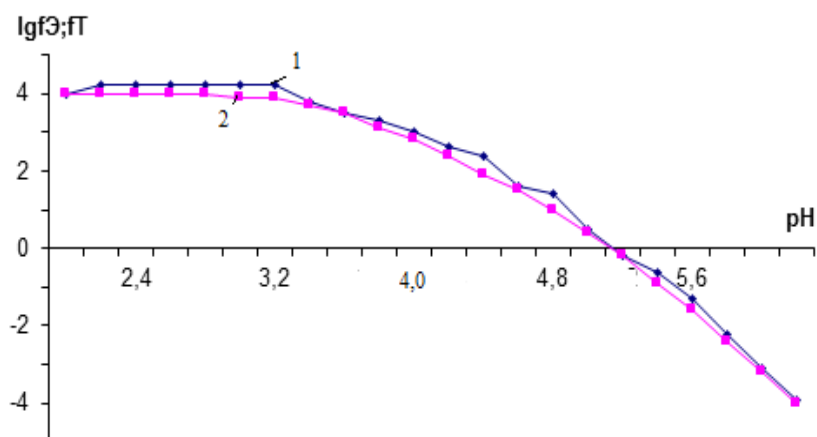


Рисунок 2. 23. - Значения экспериментальной функции – f_e (1) и теоретической - f_t (2) от рН для системы Fe(II)–мерк-вода при температуре 308,15 К; $I = 0,25$; $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ и $C_{Fe(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

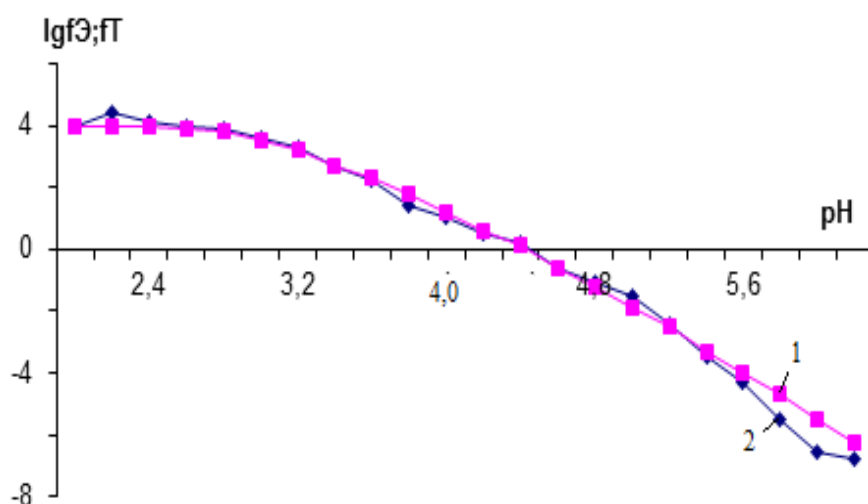


Рисунок 2. 24. - Значения экспериментальной функции – f_e (1) и теоретической - f_t (2) от рН для системы Fe(II) –мерк –вода при температуре 308,15 К; $I = 0,25$; $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ и $C_{Fe(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

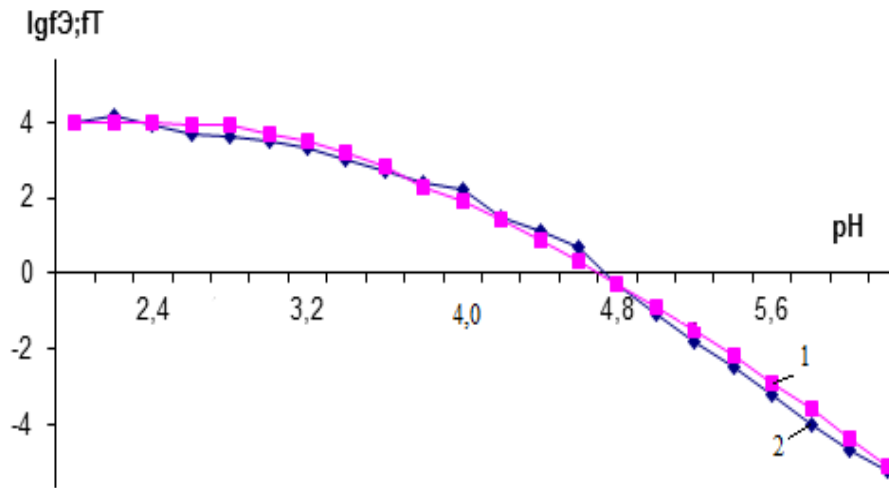


Рисунок 2. 25. - Значения экспериментальной функции – f_e (1) и теоретической - f_t (2) от pH для системы Fe(II)–мерк–вода при температуре 308,15 К; $I = 0,5$; $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ и $C_{Fe(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

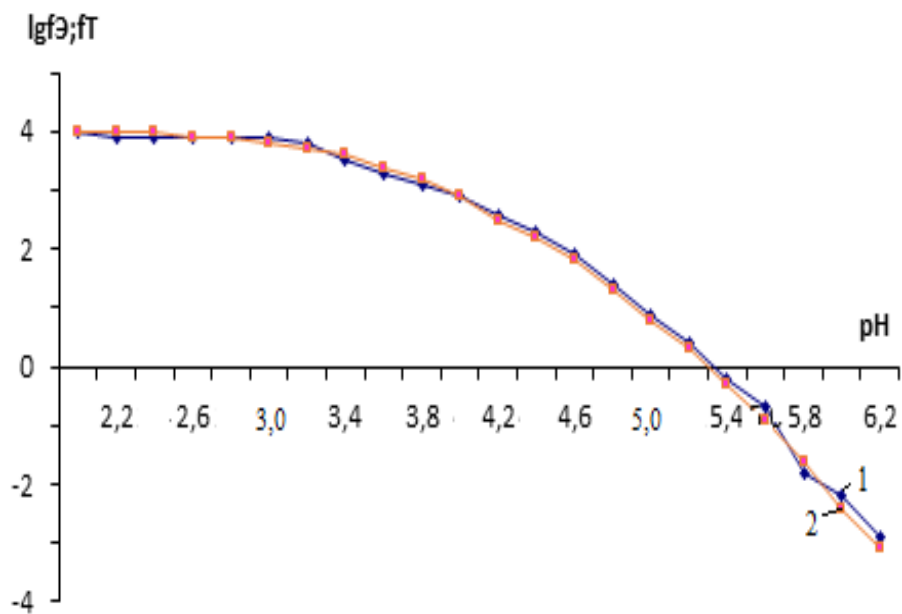


Рисунок 2. 26. - Значения экспериментальной функции – f_e (1) и теоретической - f_t (2) от pH для системы Fe(II)–мерк –вода при температуре 308,15 К; $I = 1,00$; $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ и $C_{Fe(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

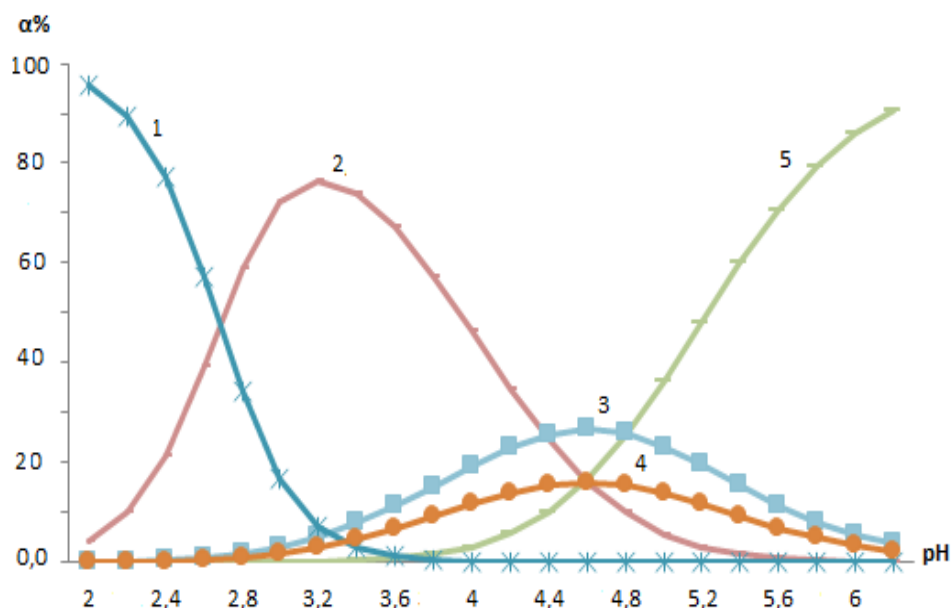


Рисунок 2. 27. - Диаграммы распределения ионов и комплексных частиц железа с мерказолилом: 1- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; 2- $[\text{FeHМерк}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; 3- $[\text{FeМерк}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; 4- $[\text{FeHМерк}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^+$; 5- $[\text{Fe}(\text{Мерк})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$; $I = 0.1$ моль/л, $T = 308,15$ К.

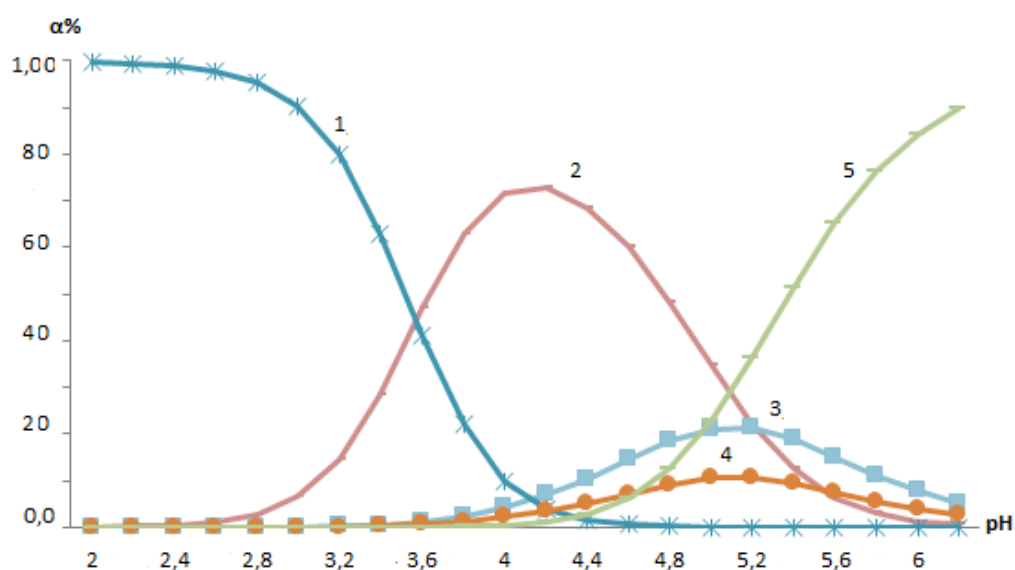


Рисунок 2. 28. - Диаграммы распределения ионов и комплексных частиц железа с мерказолилом: 1- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; 2- $[\text{FeHМерк}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; 3- $[\text{FeМерк}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; 4- $[\text{FeHМерк}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^+$; 5- $[\text{Fe}(\text{Мерк})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$; $I = 0.25$ моль/л, $T = 308,15$ К.

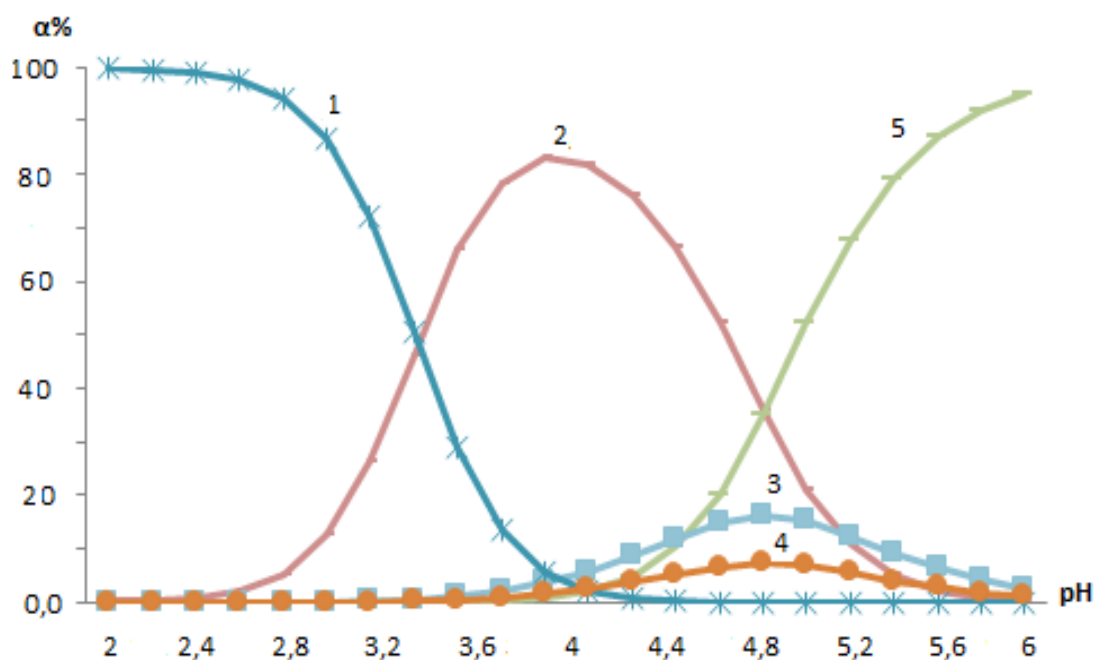


Рисунок 2. 29. - Диаграммы распределения ионов и комплексных частиц железа с мерказолилом: 1- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; 2- $[\text{FeHМерк}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; 3- $[\text{FeМерк}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; 4- $[\text{FeHМерк}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^+$; 5- $[\text{Fe}(\text{Мерк})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$, $I = 0.5$ моль/л, $T = 308,15$ К.

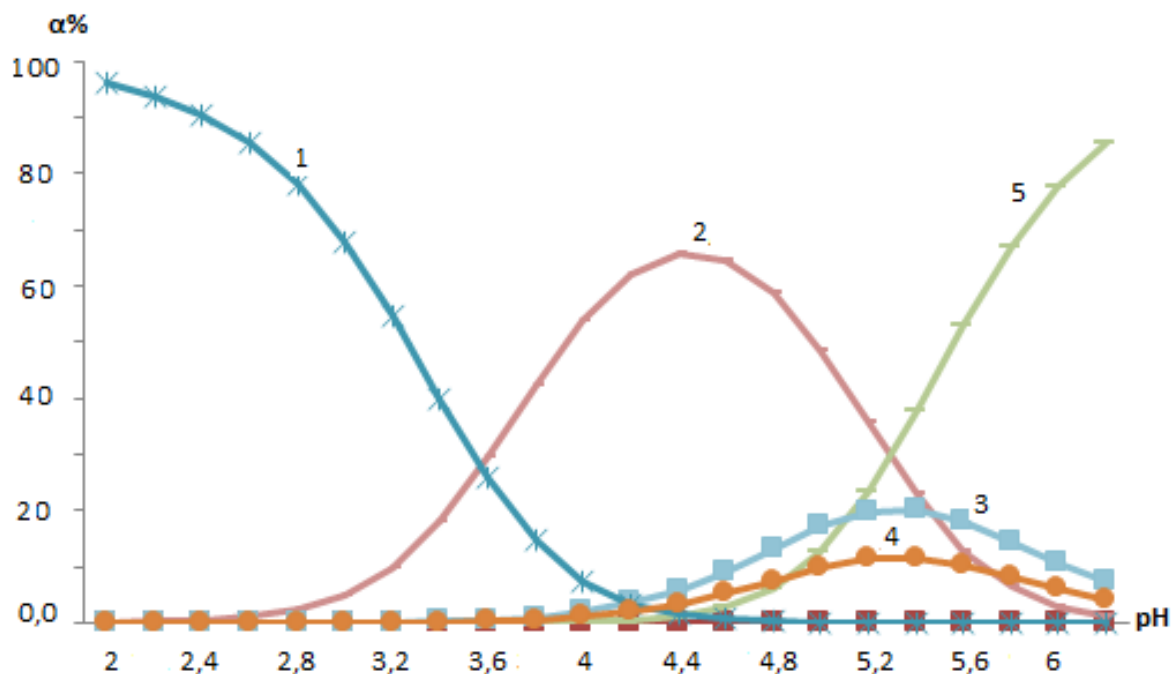


Рисунок 2. 30. - Диаграммы распределения ионов и комплексных частиц железа с мерказолилом: 1- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; 2- $[\text{FeHМерк}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; 3- $[\text{FeМерк}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; 4- $[\text{FeHМерк}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^+$; 5- $[\text{Fe}(\text{Мерк})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$, $I=1,0$ моль/л, $T=308,15$ К.

Таблица 2.7. - Значения констант устойчивости мерказолинатных координационных соединений Fe(II) при температуре 308,15 К.

I, моль/л	Константы устойчивости комплексов, $\beta_{q.s.l.k}$			
	FeL	FeHL	FeL ₂	FeHLOH
0,10	0,47±0,12	4,33±0,17	6,0±0,18	-2,21± 0,07
0,25	0,08±0,12	4,17±0,17	5,71±0,18	-2,52± 0,07
0,50	-0,27 ± 0,12	3,85 ±0,17	5,08±0,18	-2,94± 0,07
1,00	-0,48±0,12	3,43±0,17	4,84±0,18	-3,15± 0,07

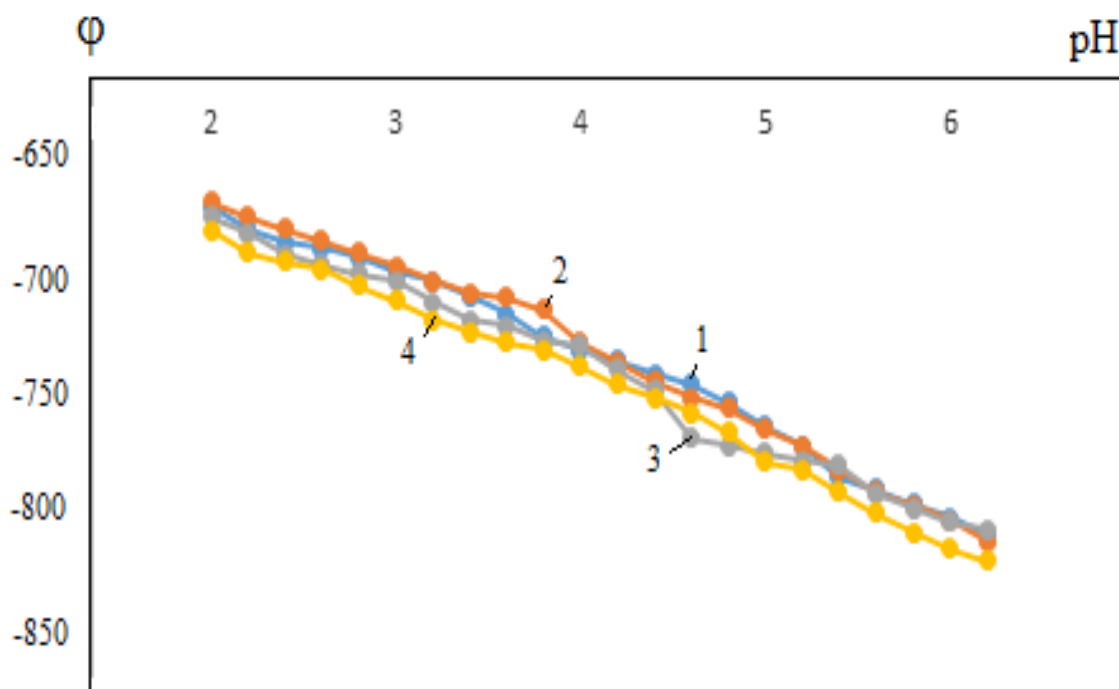


Рисунок 2. 31. - Доминирование комплексов в системе железа (II) – мерк – вода по зависимости ϕ от pH: $C_{Fe(II)} = 1 - 1 \cdot 10^{-4}$ и $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$; $T = 318,15$ К и ионной силе 1-0,1; 2-0,25; 3-0,5; 4-1,0 моль/л.

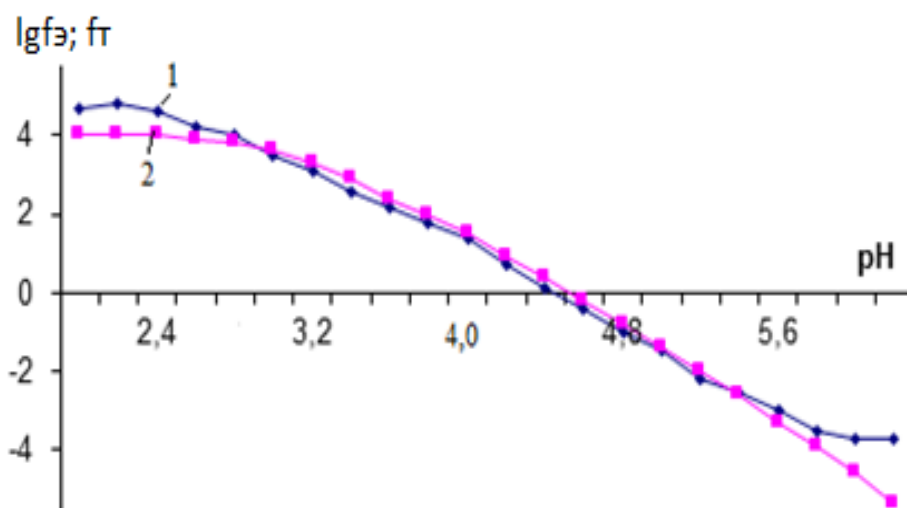


Рисунок 2. 32. - Значения экспериментальной функции – f_e (1) и теоретической - f_t (2) от pH для системы Fe(II)–Мерк –вода при температуре 318,15 К; $I = 0,1$; $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ и $C_{Fe(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

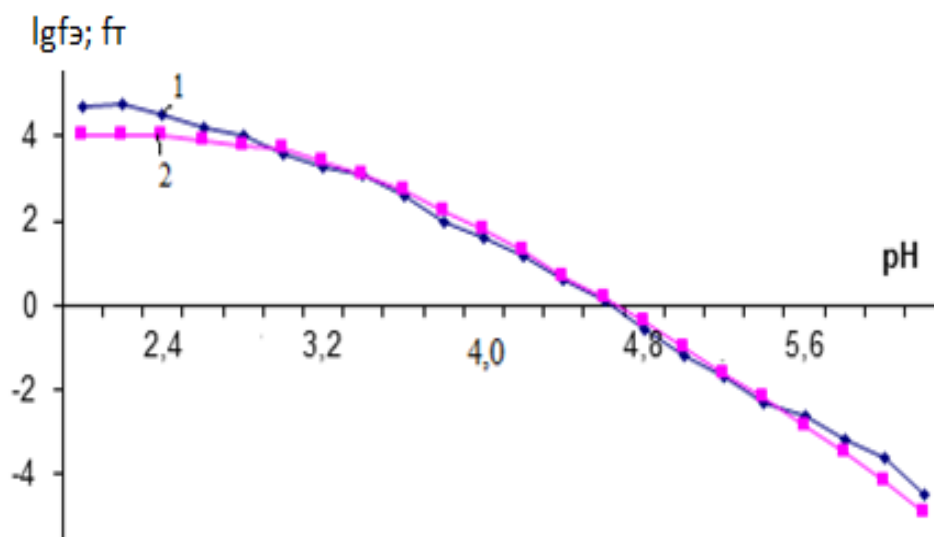


Рисунок 2. 33. - Значения экспериментальной функции – f_e (1) и теоретической - f_t (2) от pH для системы Fe(II)–Мерк–вода при температуре 318,15 К; $I = 0,25$; $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ и $C_{Fe(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

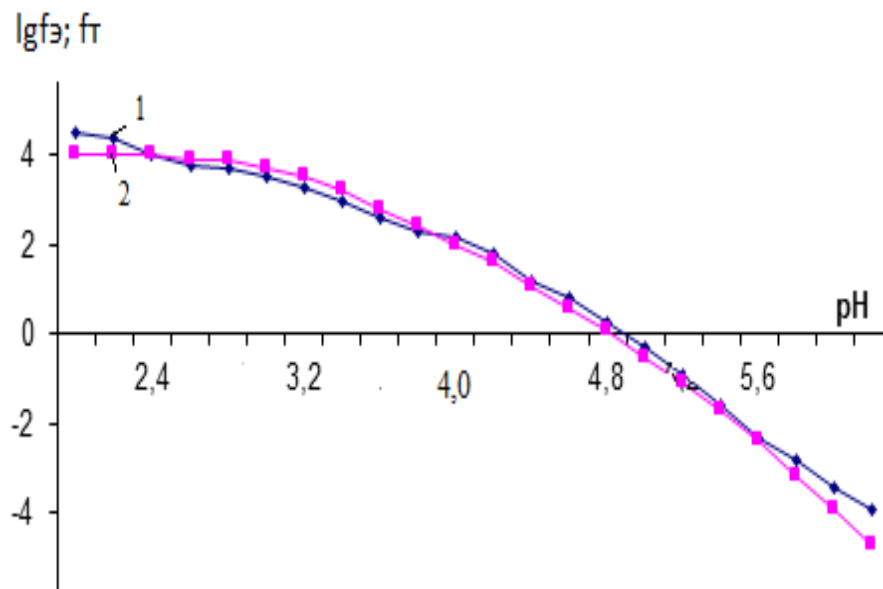


Рисунок 2. 34. - Значения экспериментальной функции – f_e (1) и теоретической - f_t (2) от pH для системы Fe(II)–Мерк–вода при температуре 318,15 К; $I = 0,5$; $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ и $C_{Fe(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

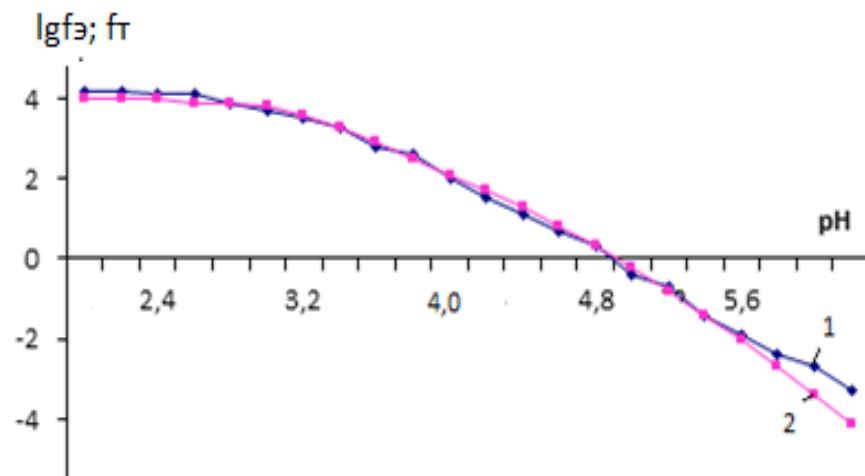


Рисунок 2. 35. - Значения экспериментальной функции – f_e (1) и теоретической - f_t (2) от pH для системы Fe(II)–Мерк–вода при температуре 318,15 К; $I = 1,0$; $C_L = 1 \cdot 10^{-2}$ и $C_{Fe(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

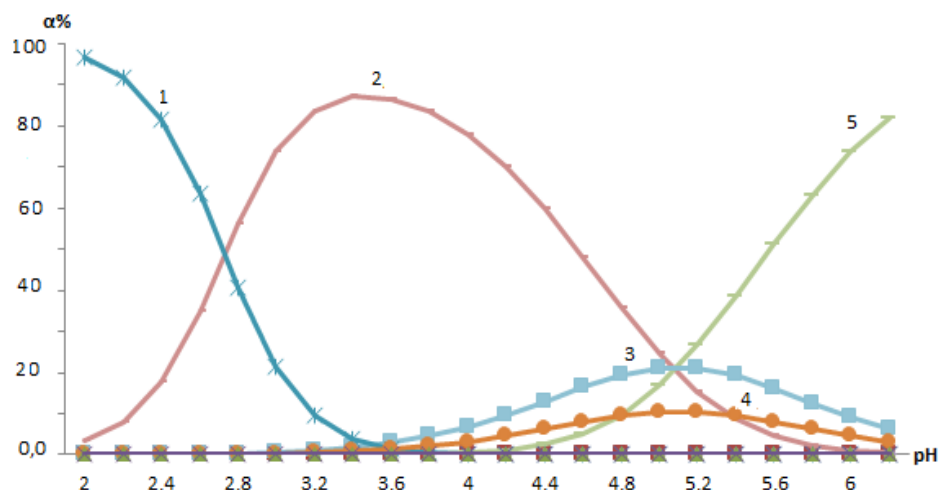


Рисунок 2. 36.- Диаграммы распределения ионов железа и комплексных частиц железа с мерказолилом: 1– $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; 2– $[\text{FeHМерк}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; 3– $[\text{FeМерк}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; 4– $[\text{FeHМерк}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^+$; 5– $[\text{Fe}(\text{Мерк})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$, $I=0,1$ моль/л, $T=318,15$ К.

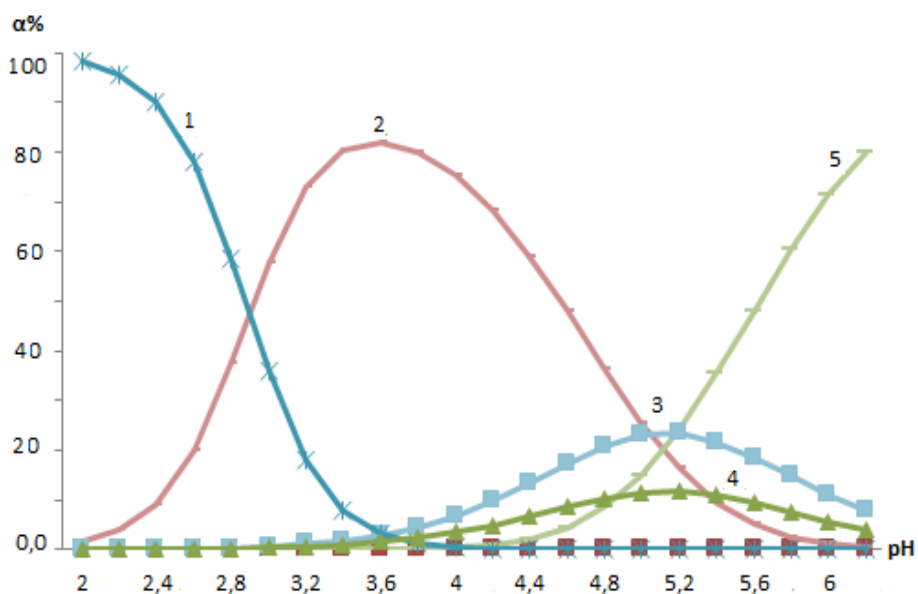


Рисунок 2. 37. - Диаграммы распределения ионов железа и комплексных частиц железа с мерказолилом: 1– $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; 2– $[\text{FeHМерк}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; 3– $[\text{FeМерк}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; 4– $[\text{FeHМерк}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^+$; 5– $[\text{Fe}(\text{Мерк})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$, $I = 0,25$ моль/л, $T = 318,15$ К.

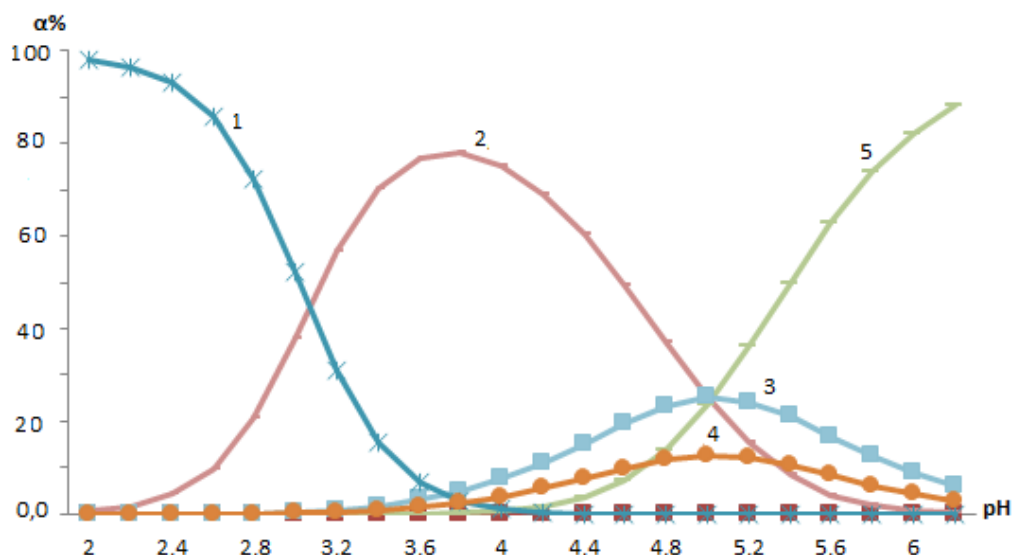


Рисунок 2. 38. - Диаграммы распределения ионов железа и комплексных частиц железа с мерказолилом: 1- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; 2- $[\text{FeHMerк}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; 3- $[\text{FeMerк}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; 4- $[\text{FeHMerк}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^+$; 5- $[\text{Fe}(\text{Merк})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$, $I = 0,5$ моль/л, $T = 318,15$ К.

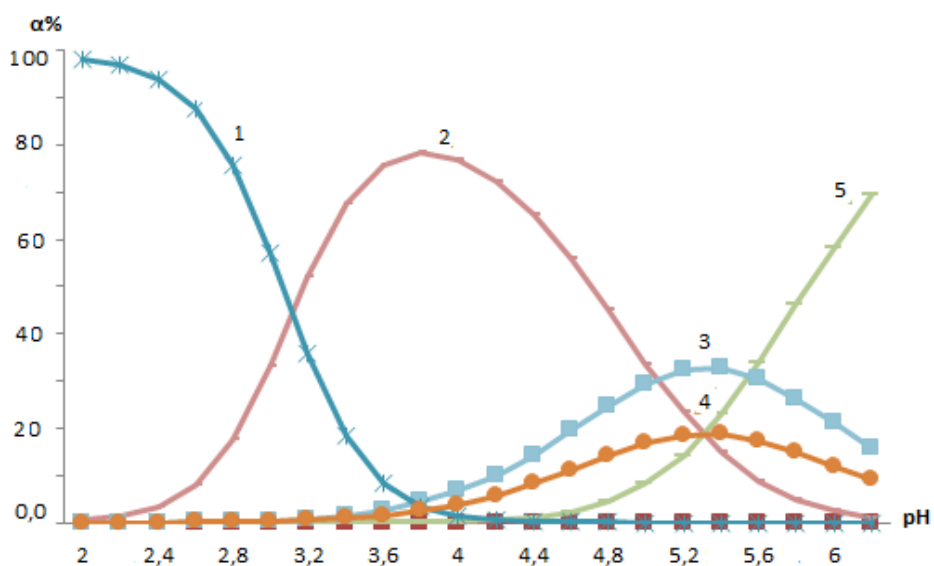


Рисунок 2. 39. - Диаграммы распределения ионов железа и комплексных частиц железа с мерказолилом: 1- $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; 2- $[\text{FeHMerк}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; 3- $[\text{FeMerк}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; 4- $[\text{FeHMerк}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^+$; 5- $[\text{Fe}(\text{Merк})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$, $I = 1,0$ моль/л, $T = 318,15$ К.

Таблица 2.8. - Значения констант устойчивости мерказолинатных координационных соединений Fe(II) при температуре 318,15 К.

I, моль/л	Константы устойчивости комплексов, $\beta_{q,s,l,k}$			
	FeL	FeHL	FeL ₂	FeHLOH
0,10	0,03±0,12	3,76±0,17	5,59±0,18	-2,59±0,07
0,25	-0,29±0,12	3,61±0,17	5,20±0,18	-2,89±0,07
0,50	-0,63±0,12	3,31±0,17	4,77±0,18	-3,3±0,07
1,00	-0,91±0,12	2,82±0,17	4,39±0,18	-3,58±0,07

Таким образом, установлено максимальное количество комплексных форм, образующихся взаимодействием Fe(II) с мерказолилом.

Установлены области доминирования комплексных форм в широком интервале pH раствора. Определены составы образующихся комплексов.

Выявлено, что изменение температуры влияет на численное значение констант устойчивости комплексов железа(II) с мерказолилом.

2.7. Исследование процессов комплексообразования в системе цинк(0)-цинк(II)-мерказолил-вода.

В работе представлены результаты исследования процесса комплексообразования цинка(II) с мерказолилом в водном растворе при 308 К. Максимальное количество молекул мерказолила участвующих в комплексообразовании кривая наклона зависимости φ от pH указывает на постепенный характер образования комплексных частиц цинка(II) с мерказолилом. Для определения точного состава этих комплексов нами было проанализированна диаграмма состояния протолитических форм мерказолила в зависимости от pH (рис. 2. 40), согласно которой лиганд существует в нейтральной форме.

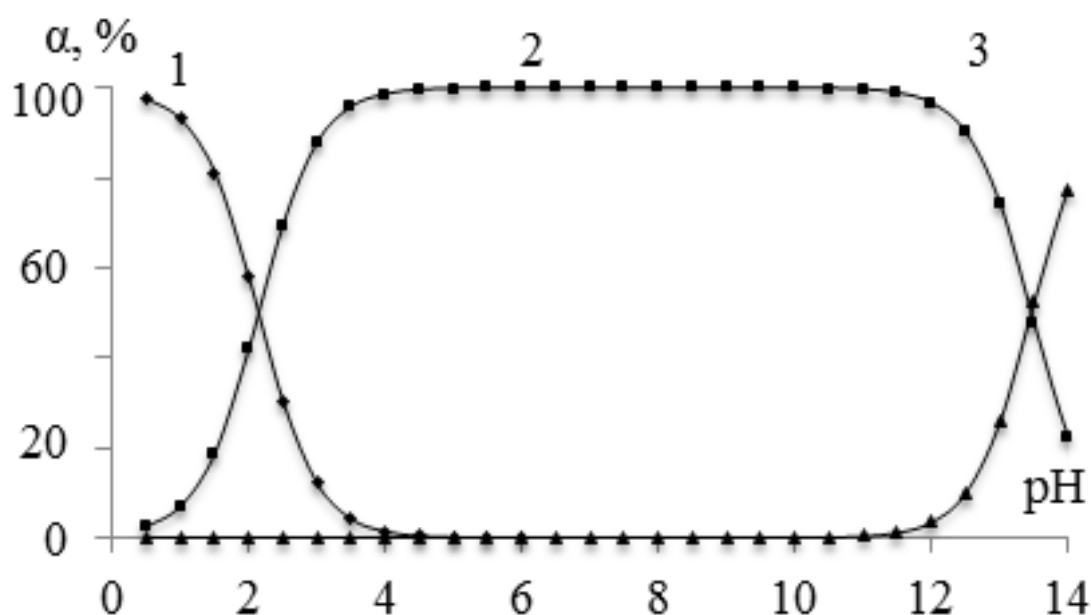


Рисунок 2. 40. - Диаграмма распределения мерказолила и продуктов его ионизации в водных растворах.

Кривые относятся к формам: 1- HL^+ , 2- HL и 3- L^- .

В данном разделе представлены результаты оксидометрических исследований процессов комплексообразования цинка(II) с мерказолилом в водной среде при температуре 308,15 К и ионной силе раствора 0,1 моль/л (Na_2SO_4). По наклону зависимости φ от $-\lg C_L$ (pC_L) определили максимальное количество связанных с ионом цинка молекул мерказолила.

Целенаправленно нами были изучены процесс комплексообразования в системе цинк(II) с мерказолилом. Для этого были сняты зависимости φ (окислительного потенциала) от pH-раствора, концентрации окисленной форм цинка и лиганда-мерказолила. Далее составлена стехиометрическая матрица (математическая модель) ионных равновесий исследуемой системы. Аналогично с помощью окислительной функции Юсупова и метода оксидометрии уточнены константы образования комплексов, а также степени их накопления уточнены с использованием итерационным методом [106, 110]. Сходства результатов экспериментальных и теоретических окислительных функций подтвердило правильность определения состава комплексов, а также достоверность значений констант их образования.

Как видно на рис 41, на кривых φ -рН наблюдается образование нескольких плоских участков с угловыми коэффициентами, равными 0, $-v/2$, $-v$, что свидетельствует о ступенчатом присоединении одного или двух лигандов к центральному сложному иону. Кроме того, численные значения угловых коэффициентов определяют количество присоединенных лигандов. Следует учитывать, что значение $v=2,303RT/nF \cdot = 60$ мВ [111, 112].

В исследуемой нами системе в реакции переноса участвуют два электрона потому, что цинк отдаёт два электрона, поэтому вклад в снижение окислительного потенциала одного лиганда составит 29,0 мВ. При рН выше 6,0 дальнейшее уменьшение окислительного потенциала связано с формированием малорастворимых гидролизных форм цинка(II).

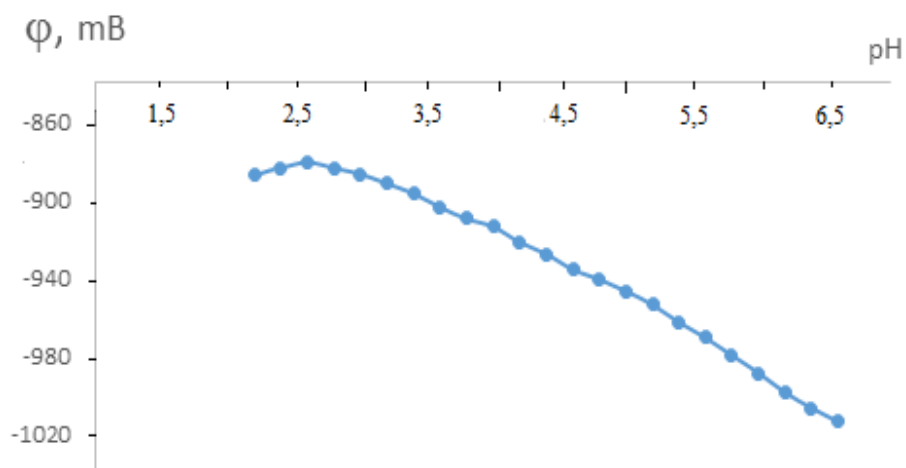


Рисунок 2. 41. - График зависимости φ (окислительного потенциала) от рН, для системы цинк(II)-мерказолил-Н₂О при температуре 308,15 К; $C_{Zn(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$, $C_{Zn(II)} = 1 \cdot 10^{-2}$, $I = 0,1$ моль/л.

Как видно из рисунка комплексообразования цинка с мерказолилом в рН от нуля до 2,5 (рис.2.40) т.е в кислой области не происходит, что и подтверждается литературным данным. Это свидетельствует о том что ионы цинка до рН<2,5 находятся в форме аквакомплексов. Начиная с рН>3,0 наблюдается уменьшение потенциал системы и это говорит о процессе комплексообразования цинка с мерказолилом. Изученно что в данной системе в основном большая доля

образование комплексных частиц лежит в диапазоне рН от 4,5 до 6,0 где образуются мооядерные координационные соединения с одним или двумя лигандами состава: $[ZnHMerк]^{2+}$, $[Zn(HMerк)_2]^{2+}$, а также гидроксокомплекс $[ZnHMerк(OH)(H_2O)_4]^+$.

Для определения числа ядер координационных соединений были взяты экспериментальные зависимости φ от $pC_{Zn^{2+}}$, которые представлены на рисунке 2. 42. Для определения числа координированных мерказолильных групп в сложных частицах были получены зависимости φ (окислительного потенциала) от pC_L . Определены значения угловых коэффициентов и состав установленных комплексов (табл.2. 8).

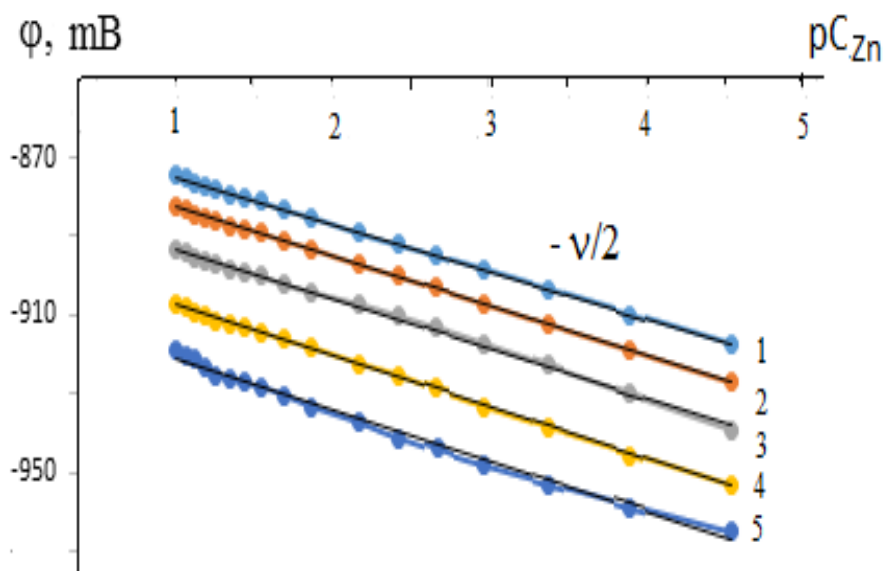


Рисунок 2. 42. - Графическая зависимость φ (окислительного потенциала) от показателя концентрации цинка(II) для система Zn(II)–мерк–H₂O при температуре 308,16 К; I=0,1 моль/л. Кривые относятся к рН: 1-2,5; 2-3,0; 3-3,5; 4-4,0 и 5-4,5.

Как видно из приведенного выше рисунка 2.42, с увеличением концентрации комплексообразующего металла потенциал системы снижается, что указывает на участие комплексообразователя цинка в образовании комплекса.

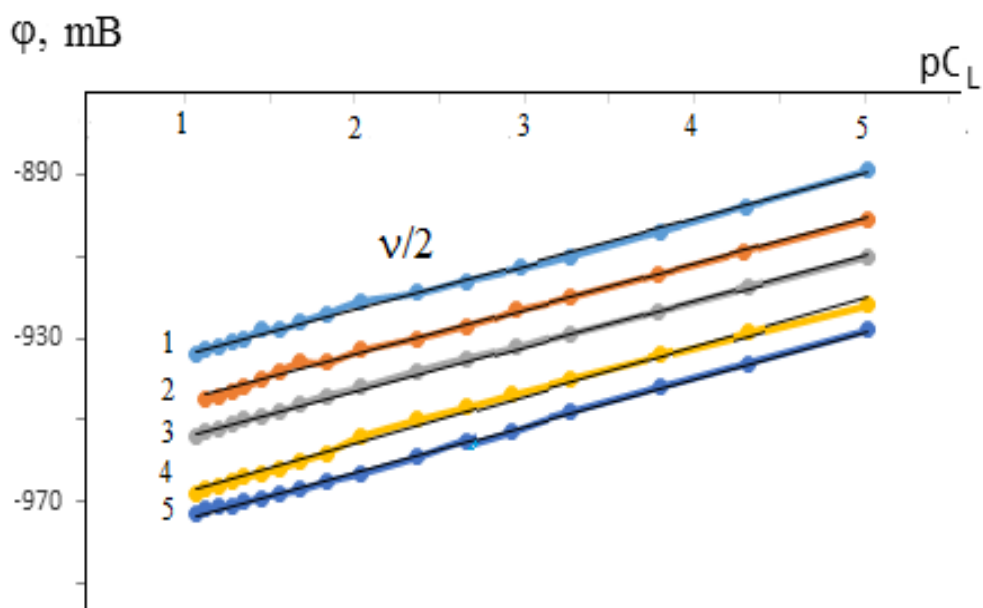


Рисунок 2. 43. - Графическая зависимость φ (окислительного потенциала) от pC_L для системы цинк(II)–мерказолил–вода при температуре 308,16 К $I=0,1$ моль/л. Кривые относятся к pH: 1-2,5; 2-3,5; 3-3,5; 4-4,4 и 5-4,5.

Из зависимости φ от pC_L (рис. 2. 43) видно, что с увеличением концентрации лиганда потенциал системы снижается, что указывает на участие лиганда в процессе комплексообразования.

Таким образом частные производные уравнения: $\frac{\partial \varphi}{\partial pC_{Mer}} \left[\frac{\partial \varphi}{\partial pC_{Zn^{2+}}} \right]_{pC_L, pH}$,

$\left[\frac{\partial \varphi}{\partial pH} \right]_{pC_{ox}, pC_L}$ и результаты эксперимента показали, что в области pH от 2,0 до 6,0 в исследуемой системе образуются комплексные частицы цинка с мерказолилом. Для точного определения состава этих комплексов проанализирована диаграмма состояния протолитических форм мерказолила в зависимости от pH (рис. 2.43), согласно которой, лиганд существует в нейтральной форме.

Результаты оксидометрических измерений показали, что в изученной системе образуются четыре комплексных частиц.

Составы комплексов образующихся в системе Zn(Hg)-Zn(II)-мерк-Н₂O приведены в таблице 2. 9.

Таблица 2.9. - Состав комплексных соединений цинка с мерказолилом, образующихся в системе Zn(Hg)-Zn(II)-мерк-Н₂O при температуре 308.16 К; C_L=1·10⁻²; C_{Zn(II)}=1·10⁻⁴ и I=0.1 моль/л

Интервал рН	Наклоны кривых зависимостей			Комплексы
	φ – рН	φ - pC _{Zn(II)}	φ - pC _L	
2,0 – 5,2	0; -ν	ν/2	ν/2,	ZnHL
2,0 – 6,0	-ν	ν/2	ν/2,	ZnL
4,4 – 6,4	-ν	ν/2	ν	ZnL ₂

С учетом материального баланса и условий равновесий составлена химическая модель изученной системы (табл. 2. 10).

Таблица 2. 10. - Химическая модель системы Zn(Hg)-Zn(II)-мерк-Н₂O при температуре 308,16 К; C_L = 1·10⁻²; C_{Zn(II)}=1·10⁻⁴ и I = 0.1 моль/л

№, п/п	Zn ²⁺	H ⁺	L ⁻	OH ⁻	Состав комплексов
	q	S	l	K	
1	1	0	0	1	Zn (H ₂ O) ₆] ²⁺
2	1	1	1	0	[ZnHL(H ₂ O) ₄] ²⁺
3	1	0	1	0	[ZnL(H ₂ O) ₄] ⁺
4	1	0	2	0	[ZnL ₂ (H ₂ O) ₂] ⁰

Таблица 2. 11. - Уравнения окислительного потенциала прямолинейных участков кривых зависимости φ от рН системы Zn(Hg) - Zn(II) - мерк - Н₂O при температуре 308,16 К; C_{Zn(II)} = 1·10⁻⁴; C_L = 1·10⁻², I = 0.1 моль/л

№, п/п	Состав комплекса	β _{qslk}	Фрагменты уравнений линейных участков
1	Zn (H ₂ O) ₄] ²⁺	β ₁₀₀₀	νlg(h ³ +β ₁₀₀₁ h ²)
2	[ZnHL(H ₂ O) ₃] ²⁺	β ₁₁₁₀	νlg(h ³ +β ₁₁₁₀ K ₁ C _{a1} h ²)
3	[ZnL(H ₂ O) ₃] ⁺	β ₁₀₁₀	νlg(h ³ +β ₁₀₁₀ K ₂ C _{a1} h)
4	[ZnL ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	β ₁₀₂₀	νlg(h ³ +β ₁₀₂₀ K ₄ C _{a1} h)

Таблица 2. 12. - Возможные реакции образования комплексных соединений в системе Zn(Hg)-Zn(II)-Мерк-Н₂O при C_{Zn(II)}=1·10⁻⁴, C_L = 1·10⁻², I=0,1 моль/л, T = 308,16 К

№, п/п	Уравнения реакций образования комплексов цинка(II)
1	$[Zn(H_2O)_6]^{2+} + \text{НМерк} \leftrightarrow [Zn\text{НМерк}(H_2O)_4]^{2+} + 2H_2O$
2	$[Zn(H_2O)_6]^{2+} + \text{Мерк} \leftrightarrow [Zn\text{Мерк}(H_2O)_4]^+ + 2H_2O$
3	$[Zn(H_2O)_6]^{2+} + 2\text{Мерк} \leftrightarrow [Zn\text{Мерк}_2(H_2O)_2]^0 + 4H_2O$ или $[Zn\text{Мерк}(H_2O)_4]^+ + \text{Мерк} \leftrightarrow [Zn\text{Мерк}_2(H_2O)_2]^0 + 2H_2O$

Теоретическая и экспериментальная окислительные функции (f_T) и (f_Э) использовались для расчета констант устойчивости комплексов методом итерации. Первая функции рассчитывалась с помощью следующего уравнения:

$$f_T^0 = \frac{C_r}{C_0} \cdot \frac{\left\{ \sum_0^q \sum_1^p \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k pq \beta_{qpslk}^{1/p} G_{qpslk}^{(p-1)/p} [H_s L^{n-}]^{1/p} h^{-k/p} [Me^{Z+}]^{q/p} \right\}}{\left\{ \sum_1^q \sum_0^p \sum_0^s \sum_0^l \sum_0^k qp \beta_{qpslk}^{1/q} G_{qpslk}^{(q-1)/q} [H_s L^{n-}]^{1/q} h^{-k/q} [Me^{(Z-e)+}]^{p/q} \right\}} \quad (2.11)$$

Экспериментальная окислительная функция f_Э была рассчитана с использованием равенства:

$$f_{\text{Э}}^0 = \frac{C_r}{C_0} \exp^{(\varphi - \varphi^0) n / 2.3} \quad (2.12)$$

Значения экспериментальной (f_Э⁰) и теоретической (f_T⁰) окислительной функций найдены с помощью уравнений (2.11) и (2.12). По этим данным, затем, выявлены графики зависимости lgf_Э⁰, f_T⁰ от pH. Зависимости lgf_Э и lgf_T от pH при температуре 308,16 К и I = 0,1 моль/л представлены на рисунке 2.44.

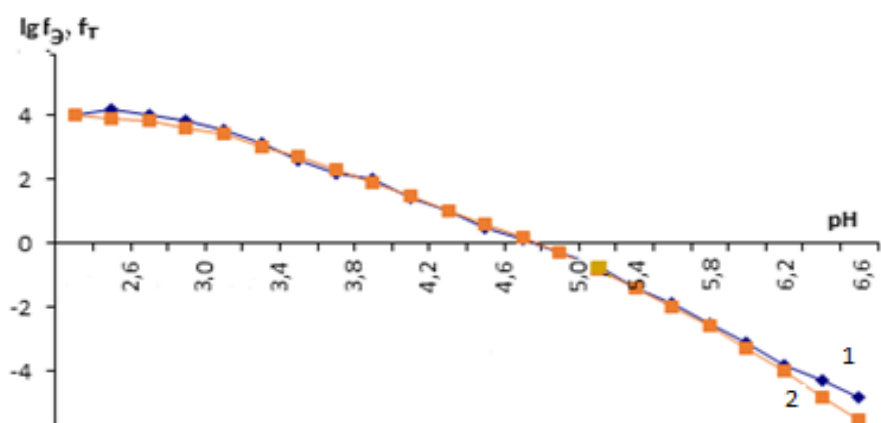


Рисунок 2. 44. - Графическая зависимость логарифмов $f_{\text{Э}}$ (экспериментальной) (1) и f_{T} (теоретической) (2) окислительной функций от pH для системы Zn(II)–мерк–вода при температуре 308,15 К; $I = 0,1$; $C_{\text{L}} = 1 \cdot 10^{-2}$ и $C_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Методом последовательного приближения (итерации) в поле 8-10 приближений определяли значения констант возникающих комплексов. Совпадение кривых зависимости экспериментальной окислительной функции ($f_{\text{Э}}^0$) с теоретической (f_{T}^0) доказывает о правильности поставленного эксперимента и определяется, в пределах погрешности эксперимента. Затем с доверительной вероятностью (P), равной 0,85, рассчитывали константы комплексообразования (табл. 2. 13)

Таблица 2. 13. - Значения констант устойчивости комплексов в системе Zn(Hg)-Zn(II)-мерк- H_2O при $C_{\text{Zn(II)}} = 1 \cdot 10^{-4}$; $C_{\text{L}} = 1 \cdot 10^{-2}$, $I = 0,1$ моль/л, $T = 308,15$ К

Константы образования комплексных частиц		
β_{qslk}		
ZnHL	ZnL	ZnL ₂
5,04±0,12	0,72±0,12	6,03±0,12

По уравнения (2.11 и 2.12) найдены величины констант образования синтезированных координационных соединений цинка(II) с мерказолилом. Кроме того, рассчитаны равновесные количества свободных и связанных катионов цинка в моноядерной комплексной частице. Мольные доли

(степени накопления) связанных и свободных катионов цинка(II) были определены методом последовательного приближения.

На рисунке 2.45 представлена диаграмма распределения и степеней накопления α , % комплексных частиц от рН рабочего раствора.

С использованием общей формулы $N_i = n_i / \sum n_{ij}$ вычислены степени накопления и молярных долей равновесных частиц. С учетом вышеприведенного уравнения, молярные доли комплексных частиц можно представить в виде равенств:

$$\alpha_{\text{комплекс}} = C_{\text{комплекс}} / C^0; \quad \alpha_{\text{Zn(II)}} = C_{\text{Zn(O)}} / C^0, \quad (2.13)$$

$$\alpha_{\text{комплекс}} = C_{\text{комплекс}} / C^r; \quad \alpha_{\text{Zn(II)}} = C_{\text{Zn(II)}} / C^r. \quad (2.14)$$

где: C_r и C_0 - общие концентрации восстановленной и окисленной форм цинка(II); $C_{\text{комп}}$ - равновесное количество комплексов цинка(II). При определении степеней окисления (молярных долей) комплексных соединений аналогичным образом можно составить следующие выражения:

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}} = h^6 / C^r \quad (2.15)$$

$$\alpha_{\text{Zn}} = h^6 / C^0 \quad (2.16)$$

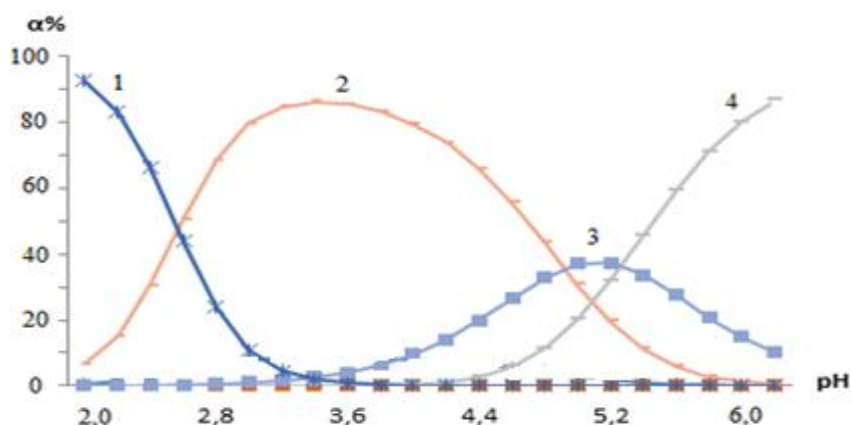


Рисунок 2. 45. - Графическая зависимость степеней накопления аква - и других комплексов Zn(II). Кривые относятся к составу комплексов: 1- $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; 2- $[\text{ZnHL}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; 3- $[\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; 4- $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$.

Результаты исследования системы показали, что с увеличением величины pH рабочих растворов в ней ступенчато формируются 4

комплексных соединения с различным составом, областями доминирования и устойчивости.

Влияния природы металла на процесс комплексообразования были приведены целенаправленно для изучения комплексообразования цинка с мерказолилом в тех же условиях, как и железо.

Установлены три комплексные частицы состава: $[\text{ZnHL}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; $[\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$. Рассчитаны модельные параметры комплексов (устойчивость, максимальная степень накопления, область доминирования) комплексов цинка. Из которого видно что максимальной степенью накопления обладает $[\text{ZnHL}]^{2+}$ и $[\text{ZnL}_2]^0$. Это связано с особенностями комплексообразующих свойств металла и его электронного строения.

Метод оксидметрии позволяет определить состав новых комплексных соединений цинка(II) с мерказолилом, а использование окислительной функции Юсупова – найти величины их констант образования.

Исходя из полученных результатов выявлено, что по наклонам экспериментальных кривых зависимостей при температуре 308,15 К, $C_{\text{мерк}}=1 \cdot 10^{-2}$ и $C_{\text{Zn(II)}}=1 \cdot 10^{-4}$, ионной силе 0,1 моль/л формируются сложные частицы: $[\text{ZnHL}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; $[\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$; $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$.

2.8. Зависимость процессов комплексообразования железа(II) с мерказолилом от ионной силы водного раствора

В системе Fe(II)-мерк-Н₂О после получения результатов при исследовании процессов комплексообразования выяснилось, что в области от рН 2,2 до 6,2 доминируют комплексы, содержащие непротонированную форму мерказолила. Далее, за рН 6,2 отмечается неустойчивость потенциала. Это свидетельствует о гидролизных процессах, т.е. образовании гидроксидов железа(II). При различных ионных силах раствора от 0,1 до 1,0 моль/л в системе железа (II) с мерказолилом найдены составы образующихся комплексных частиц с помощью зависимости экспериментально

окислительный потенциал от концентрационных переменных. Выявлено что, что ионная сила оказывает влияние на константы образования и области доминирования образующихся комплексных частиц [70,92,113-114]. За счет сольватных процессов и сил электростатического влияния базисных частиц логарифмы констант некоторых комплексов, например, [FeHLOH] принимают отрицательные значения.

Установлена ещё одна зависимость, если в составе комплексной частицы возрастает число атомов мерказолила, то величины констант их образования принимают положительные значения. К таковым относится соединение FeL. Константы устойчивости комплексных частиц железа с мерказолилом определены методом итерации экспериментальной и теоретической окислительной функции с использованием соответствующих уравнений.

Если проанализировать полученные данные константы образования т.е. величины β_{qslk} комплексных соединений, можно отметить, что с изменением ионной силы и фонового электролита, который поддерживает её значение постоянной, их значения сильно изменяются. Именно комплексная частица состава $[FeL]^+$ в системе Fe(0)–Fe(II)-мерк-Н₂O в растворе при 4 ионных силах образуется в максимальном количестве. Комплексная частица состава [FeHLOH] принимает отрицательное значение. Это связано с тем, что комплексная частица Fe(HL)₂ образуется в очень малом количестве в щелочной среде (табл. 2.14–2.16).

Для описания моноядерных комплексных соединений в основном используется уравнение (2.17). С помощью уравнения (2.18) вычислены зависимость констант образования полученных комплексов [116-117].

$$\lg\beta_c = \lg\beta_0 + \Delta z^2 \cdot A_\gamma \cdot [(I^{1/2}/1 + I^{1/2}) - I], \quad (2.17)$$

$$\lg\beta_c = \lg\beta_0 + \Delta z^2 \cdot A_\gamma \cdot I^{1/2}/(1 + 1,64^{1/2}) + B \cdot I; \quad (2.18)$$

где A_γ – постоянная уравнения Дебая Хьюкелля которая равна - 0,508; Δz^2 – алгебраическая сумма квадратов заряд всех ионов, существующих в системе;

I -ионная сила раствора; $\lg\beta_0$ и $\lg\beta_c$ -термодинамическая, концентрационная, соответственно, константы формирования координационных соединений.

Для определения постоянных коэффициентов уравнения Васильева (2.14) следует изучить графическую зависимость $\lg\beta_c - \lg\beta_0 + \Delta z^2 \cdot A_\gamma \cdot I^{1/2} / (1 + 1,64 \cdot I^{1/2})$ от ионной силы рабочего раствора.

Для этого нами построен график зависимости логарифм $\lg\beta_c - \lg\beta_0 + \Delta z^2 \cdot A_\gamma \cdot I^{1/2} / (1 + 1,64 \cdot I^{1/2})$ от различных ионных сил, которые приведены на рисунке 2. 46.

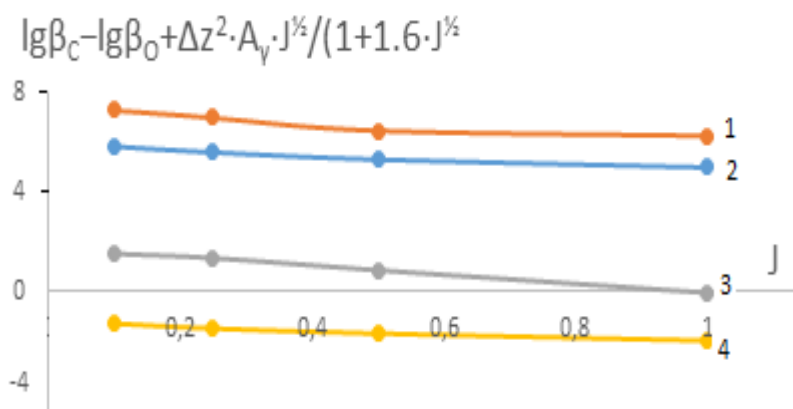


Рисунок 2. 46. - Зависимость $(\lg\beta_c - \lg\beta_0 + \Delta z^2 \cdot A_\gamma \cdot I^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot I^{1/2}))$ от ионной силы раствора при 288 К в системе Fe(II)–мерк–H₂O, $C_{Fe(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; Кривые относятся: 1-[FeHLOH]⁺; 2-[FeL]⁺; 3-[FeHL]²⁺; 4-[FeL₂]⁰.

Как видно из графической зависимости $\lg\beta_{\text{гпслк}}$ состав координационных соединений зависит от ионной силы и природы лиганда. С увеличением ионной силы раствора, как видно из рисунка 2.46, константы устойчивости всех комплексных частиц, образующихся в системе Fe(0)–Fe(II)–мерк–H₂O уменьшаются, а после принимают постоянные значения. Причина в том, что с повышением ионной силы молекулы воды из внутренней сферы комплекса вытесняются, поэтому константы устойчивости комплексов уменьшаются.

Это свидетельствует о том, что с увеличением ионной силы молекулы воды из внутренней сферы комплекса вытесняются что, приводит к незначительному уменьшению констант устойчивости. При дальнейшем

увеличении ионной силы раствора сульфат ионы входят во внутреннюю сферу комплекса и константы устойчивости принимают постоянное значение. В исследованной нами системе образуются только моноядерные координационные частицы. (табл.2. 14)

Таблица 2. 14. -Мерказолинатные комплексы железа(II) и их уравнения зависимостей $\lg\beta_C$ от I моль/л при 298,15 К

Состав комплекса	Выражение зависимость $\lg K_{\text{обр.}}$ или $\lg\beta_{\text{gpslk}}$ от ионной силы раствора 0.1моль/л
$[\text{FeL}_2]^0$	$\lg \beta_C = 7,3 + 0.508 I^{1/2} / (1 + 1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.027 \cdot I$
$[\text{FeHL}]^+$	$\lg \beta_C = 5,84 + 0.508 I^{1/2} / (1 + 1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.05 \cdot I$
$[\text{FeL}]^{2+}$	$\lg \beta_C = 1.52 + 0,508 I^{1/2} / (1 + 1.6 I^{1/2}) - 0.016 \cdot I$
$[\text{FeHLOH}]^+$	$\lg \beta_C = -1.3 + 0.508 I^{1/2} / (1 + 1.6 I^{1/2}) + 0.049 \cdot I$
Состав комплекса	Выражение зависимость $\lg K_{\text{обр.}}$ или $\lg\beta_{\text{gpslk}}$ от ионной силы раствора 0.25моль/л
$[\text{FeL}_2]^0$	$\lg \beta_C = 7,0 + 0.508 I^{1/2} / (1 + 1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.027 \cdot I$
$[\text{FeHL}]^{2+}$	$\lg \beta_C = 5,61 + 0.508 I^{1/2} / (1 + 1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.05 \cdot I$
$[\text{FeL}]^+$	$\lg \beta_C = 1.25 + 0,508 I^{1/2} / (1 + 1.6 \cdot I^{1/2}) - 0.016 \cdot I$
$[\text{FeHLOH}]^+$	$\lg \beta_C = -1.5 + 0.508 I^{1/2} / (1 + 1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.049 \cdot I$
Состав комплекса	Выражение зависимость $\lg K_{\text{обр.}}$ или $\lg\beta_{\text{gpslk}}$ от ионной силы раствора 0.5моль/л
$[\text{FeL}_2]^0$	$\lg \beta_C = 6,48 + 0.508 I^{1/2} / (1 + 1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.027 \cdot I$
$[\text{FeHL}]^{2+}$	$\lg \beta_C = 5,32 + 0.508 \cdot I^{1/2} / (1 + 1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.05 \cdot I$
$[\text{FeL}]^+$	$\lg \beta_C = 0.86 + 0,508 I^{1/2} / (1 + 1.6 \cdot I^{1/2}) - 0.016 \cdot I$
$[\text{FeHLOH}]^+$	$\lg \beta_C = -1.7 + 0.508 I^{1/2} / (1 + 1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.049 \cdot I$
Состав комплекса	Выражение зависимость $\lg K_{\text{обр.}}$ или $\lg\beta_{\text{gpslk}}$ от ионной силы раствора 1.0моль/л
$[\text{FeL}_2]^0$	$\lg \beta_C = 6,17 + 0.508 I^{1/2} / (1 + 1.6 I^{1/2}) + 0.027 \cdot I$
$[\text{FeHL}]^{2+}$	$\lg \beta_C = 4,95 + 0.508 \cdot I^{1/2} / (1 + 1.6 I^{1/2}) + 0.05 \cdot I$
$[\text{FeL}]^+$	$\lg \beta_C = 0.55 + 0,508 I^{1/2} / (1 + 1.6 \cdot I^{1/2}) - 0.016 \cdot I$
$[\text{FeHLOH}]^+$	$\lg \beta_C = -2.0 + 0.508 I^{1/2} / (1 + 1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.049 \cdot I$

Таблица 2. 15. - Величины термодинамических и концентрационных констант- $\lg\beta$ формирования комплексов (моноядерных) железа(II) с мерказолилом при температуре 298, 16 К

Сост ав	FeHL		FeL ₂		FeL		FeHLOH	
	теор	экс	теор	экс	теор	экс	теор	экс
$\lg\beta$								
J								
0.00	5,41	5,43	6,87	6,88	1,09	1,08	-1,72	-1,71
0.10	5,84	5,84	7,3	7,3	1,52	1,52	-1,3	-1,29
0.25	5,61	5,62	7,0	7,0	1,25	1,26	-1,5	-1,49
0.50	5,32	5,34	6,48	6,49	0,86	0,88	-1,7	-1,69
1.00	4,95	5,0	6,17	6,19	0,55	0,59	-2	-1,98
B	0.05		0.027		0.016		0.049	

Значения коэффициентов уравнения Васильева (2.14), найденные графическим способом, выражаются эмпирическими уравнениями (см. табл. 2. 14). Экспериментальные и теоретически вычисленные значения $\lg\beta$ находятся в хорошем согласии. Необходимо отметить, что термодинамические константы получаются экстраполяцией точек кривой на нулевую ионную силу рабочего раствора.

После получения результата экспериментов выяснилось, что ионная сила раствора не влияет на состав комплексных частиц. Показано существенное изменение численных значений констант, а также области доминирования комплексов по шкале рН.

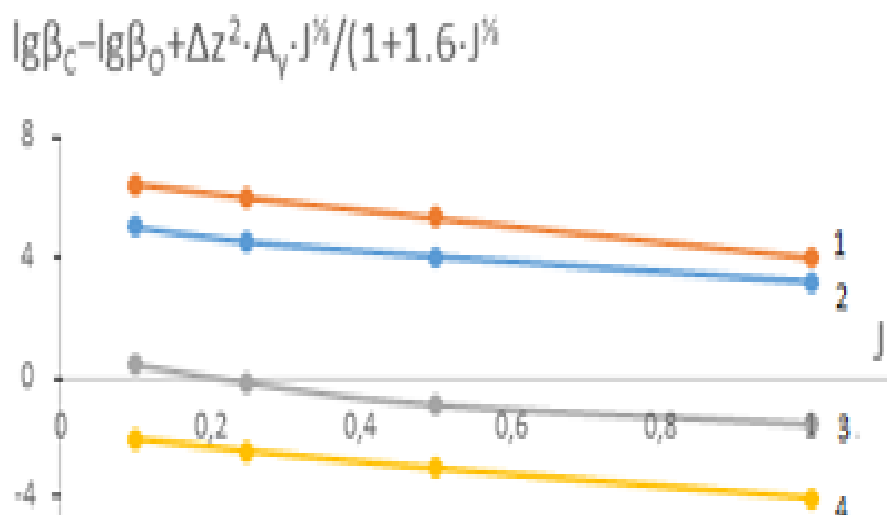


Рисунок 2. 47. - Графическая зависимость $\lg\beta_c - \lg\beta_o + \Delta z^2 \cdot A_\gamma \cdot I^{1/2} / (1 + 1.6 \cdot I^{1/2})$ от I моль/л, при температуре 298,15 К для системы железо(II)–мерк–H₂O. С Fe(II)= 1·10⁻⁴. Обозначения следующие: 1-[FeHLOH]⁺; 2-[FeL]⁺; 3-[FeHL]²⁺; 4-[FeL₂]⁰.

Таблица 2. 16. - Мерказолинатные комплексы железа(II) и их уравнения зависимостей $\lg\beta_c$ от I моль/л при 298,15 К

Комплексы	Уравнения зависимостей $\lg\beta_c$ от I моль/л
[FeL ₂] ⁰	$\lg \beta_c = 6,62 + 0,508 \cdot I^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot I^{1/2}) + 0,06 \cdot I$
[FeHL] ²⁺	$\lg \beta_c = 5,03 + 0,508 \cdot I^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot I^{1/2}) + 0,33 \cdot I$
[FeL] ⁺	$\lg \beta_c = 0,97 + 0,508 \cdot I^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot I^{1/2}) + 0,031 \cdot I$
[FeHLOH] ⁺	$\lg \beta_c = -1,78 + 0,508 \cdot I^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot I^{1/2}) + 0,063 \cdot I$
Состав комплекса	Выражение зависимости $\lg K_{обр.}$ от ионной силы раствора 0,25 моль/л
[FeL ₂] ⁰	$\lg \beta_c = 6,31 + 0,508 \cdot I^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot I^{1/2}) + 0,06 \cdot I$
[FeHL] ²⁺	$\lg \beta_c = 4,86 + 0,508 \cdot I^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot I^{1/2}) + 0,33 \cdot I$
[FeL] ⁺	$\lg \beta_c = 0,61 + 0,508 \cdot I^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot I^{1/2}) + 0,031 \cdot I$
[FeHLOH] ⁺	$\lg \beta_c = -2,07 + 0,508 \cdot I^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot I^{1/2}) + 0,063 \cdot I$
Состав комплекса	Выражение зависимости $\lg K_{обр.}$ от ионной силы раствора 0,5 моль/л
[FeL ₂] ⁰	$\lg \beta_c = 5,63 + 0,508 \cdot I^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot I^{1/2}) + 0,06 \cdot I$

Продолжение таблица 2.16.	
[FeHL] ²⁺	$\lg \beta_C = 4,53 + 0,508 I^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot I^{1/2}) + 0,33 \cdot I$
[FeL] ⁺	$\lg \beta_C = 0,22 + 0,508 I^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot I^{1/2}) + 0,031 \cdot I$
[FeHLOH] ⁺	$\lg \beta_C = -2,41 + 0,508 I^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot I^{1/2}) + 0,063 \cdot I$
Состав комплекса	Выражение зависимости $\lg K_{\text{обр.}}$ от ионной силы раствора 1.0 моль/л
[FeL ₂] ⁰	$\lg \beta_C = 5,41 + 0,508 \cdot I^{1/2} / (1 + 1,6 I^{1/2}) + 0,06 \cdot I$
[FeHL] ²⁺	$\lg \beta_C = 4,08 + 0,508 \cdot I^{1/2} / (1 + 1,6 I^{1/2}) + 0,33 \cdot I$
[FeL] ⁺	$\lg \beta_C = -0,02 + 0,508 I^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot I^{1/2}) + 0,031 \cdot I$
[FeHLOH] ⁺	$\lg \beta_C = -2,66 + 0,508 I^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot I^{1/2}) + 0,063 \cdot I$

Таблица 2. 17. - Величины $\lg \beta_0$ и $\lg \beta_C$ моноядерных мерказолинатных комплексов Fe(II) при температуре 298,15 К

Состав	FeHL		FeL ₂		FeL		FeHLOH	
	теор	экс	теор	экс	теор	экс	теор	экс
$\lg \beta$ J, моль/л								
0.00	4,6	4,61	6,19	6,21	0,54	0,55	-2,2	-2,18
0.10	5,03	5,03	6,62	6,62	0,97	0,78	-1,78	-1,77
0.25	4,86	4,86	6,31	6,32	0,61	0,62	-2,07	-2,06
0.50	4,53	4,54	5,63	5,66	0,22	0,25	-2,41	-2,39
1.00	4,08	2,11	5,41	5,47	-0,02	0,043	-2,66	-2,62
B	0,33		0,06		0,031		0,063	

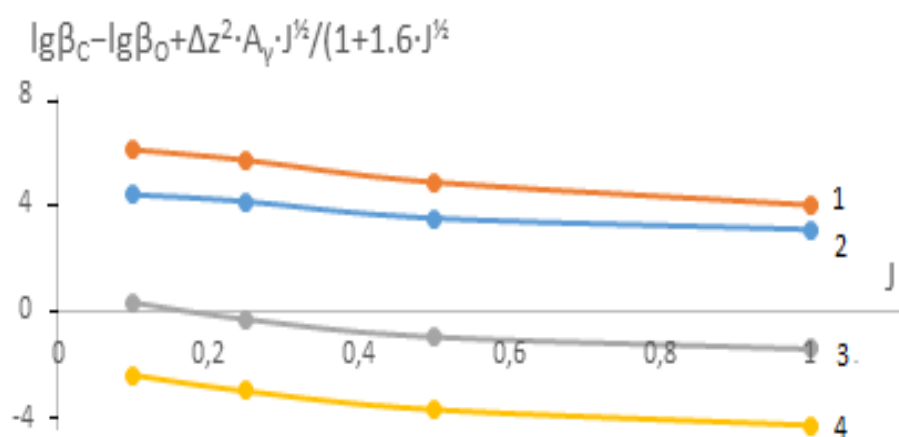


Рисунок 2. 48. - Зависимость $(\lg\beta_c - \lg\beta_o + \Delta z^2 \cdot A_\gamma \cdot I^{1/2} / (1 + 1.6 \cdot I^{1/2}))$ от ионной силы раствора при 308 К в системе Fe(II)–мерк–H₂O. $C_{Fe(II)} = 1 \cdot 10^{-4}$. Кривые относятся к: 1-[FeHLOH]⁺; 2-[FeL]⁺; 3-[FeHL]²⁺; 4-[FeL₂]⁰.

Таблица 2. 18. - Мерказолинатные комплексы железо(II) и их уравнения зависимостей $\lg\beta_c$ от I моль/л при 308,15 К

Состав комплекса	Выражение зависимости $\lg K_{обр.}$ от ионной силы раствора 0.1 моль/л
[FeL ₂] ⁰	$\lg \beta_c = 6,0 + 0,508 I^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot I^{1/2}) + 0,044 \cdot I$
[FeHL] ²⁺	$\lg \beta_c = 4,33 + 0,508 I^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot I^{1/2}) + 0,31 \cdot I$
[FeL] ⁺	$\lg \beta_c = 0,47 + 0,508 I^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot I^{1/2}) + 0,046 \cdot I$
[FeHLOH] ⁺	$\lg \beta_c = -2,21 + 0,508 I^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot I^{1/2}) + 0,1 \cdot I$
Состав комплекса	Выражение зависимости $\lg K_{обр.}$ от ионной силы раствора 0.25 моль/л
[FeL ₂] ⁰	$\lg \beta_c = 5,71 + 0,508 \cdot I^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot I^{1/2}) + 0,044 \cdot I$
[FeHL] ²⁺	$\lg \beta_c = 4,17 + 0,508 \cdot I^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot I^{1/2}) + 0,31 \cdot I$
[FeL] ⁺	$\lg \beta_c = 0,08 + 0,508 I^{1/2} / (1 + 1,6 I^{1/2}) + 0,046 \cdot I$
[FeHLOH] ⁺	$\lg \beta_c = -2,52 + 0,508 I^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot I^{1/2}) + 0,1 \cdot I$
Состав комплекса	Выражение зависимости $\lg K_{обр.}$ от ионной силы раствора 0.5 моль/л
[FeL ₂] ⁰	$\lg \beta_c = 5,08 + 0,508 I^{1/2} / (1 + 1,6 I^{1/2}) + 0,044 \cdot I$
[FeHL] ²⁺	$\lg \beta_c = 3,85 + 0,508 I^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot I^{1/2}) + 0,31 \cdot I$

Продолжение таблицы 2.18.	
[FeL] ⁺	$\lg \beta_C = -0.27 + 0.508 I^{1/2} / (1+1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.046 \cdot I$
[FeHLOH] ⁺	$\lg \beta_C = -2.94 + 0,508 I^{1/2} / (1+1.6 I^{1/2}) + 0.1 \cdot I$
Состав комплекса	Выражение зависимости $\lg K_{обр.}$ от ионной силы раствора 1.0моль/л
[FeL ₂] ⁰	$\lg \beta_C = 4,84 + 0.508 \cdot I^{1/2} / (1+1.6 I^{1/2}) + 0.044 \cdot I$
[FeHL] ²⁺	$\lg \beta_C = 3,43 + 0.508 \cdot I^{1/2} / (1+1.6 I^{1/2}) + 0.31 \cdot I$
[FeL] ⁺	$\lg \beta_C = -0.48 + 0.508 I^{1/2} / (1+1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.046 \cdot I$
[FeHLOH] ⁺	$\lg \beta_C = -3.15 + 0,508 I^{1/2} / (1+1.6 I^{1/2}) + 0.1 \cdot I$

Таблица 2. 19.- Величины $\lg \beta_0$ и $\lg \beta_C$ моноядерных мерказолинатных комплексов Fe(II) при температуре 308,15 К

Сост ав	[FeHL] ⁺		[FeL ₂]		[FeL] ²⁺		[FeHLOH]	
J, мол ь/л	Lgβ _C		Lgβ _C		Lgβ _C		lgβ _C	
	теор	экс	теор	Экс	Теор	экс	теор	экс
0.00	3.9	3,91	5.57	5,58	0.43	0,44	-2.63	-2.61
0.10	4,33	4,36	6,0	6,0	0,47	0,47	-2,21	-2,20
0.25	4,17	4,24	5,71	5,72	0,08	0,09	-2,52	-2,50
0.50	3,85	4,0	5,08	5,1	-0,27	-0,23	-2,94	-2,90
1.00	3,43	3,74	4,84	4,88	-0,48	-0,4	-3,15	-3,10
B	0.31		0.044		0.046		0.1	

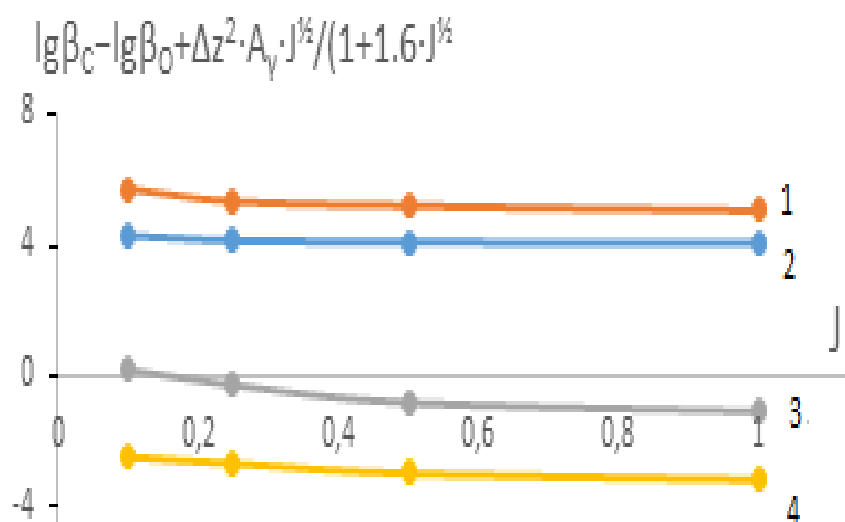


Рисунок 2. 49. - Зависимость $(\lg\beta_c - \lg\beta_0 + \Delta z^2 \cdot A_\gamma \cdot I^{1/2} / (1 + 1.6 \cdot I^{1/2}))$ от ионной силы раствора при 318 К в системе Fe(II)–мерк–вода. $C_{\text{Fe(II)}} = 1 \cdot 10^{-4}$. Кривые относятся к: 1-[FeHLOH]⁺; 2-[FeL]⁺; 3-[FeHL]²⁺; 4-[FeL₂]⁰.

Таблица 2. 20. - Состав координационных соединений и соответствующие им уравнения при температуре 318 К

Состав комплекса	Выражение зависимости $\lg K_{\text{обр.}}$ от ионной силы раствора 0.1 моль/л
[FeL ₂] ⁰	$\lg \beta_c = 5,59 + 0.508 I^{1/2} / (1 + 1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.02 \cdot I$
[FeHL] ²⁺	$\lg \beta_c = 3,76 + 0.508 I^{1/2} / (1 + 1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.125 \cdot I$
[FeL] ⁺	$\lg \beta_c = 0.03 + 0.508 I^{1/2} / (1 + 1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.018 \cdot I$
[FeHLOH] ⁺	$\lg \beta_c = -2.59 + 0,508 I^{1/2} / (1 + 1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.037 \cdot I$
Состав комплекса	Выражение зависимости $\lg K_{\text{обр.}}$ от ионной силы раствора 0.25 моль/л
[FeL ₂] ⁰	$\lg \beta_c = 5,20 + 0.508 \cdot I^{1/2} / (1 + 1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.02 \cdot I$
[FeHL] ²⁺	$\lg \beta_c = 3,61 + 0.508 I^{1/2} / (1 + 1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.125 \cdot I$
[FeL] ⁺	$\lg \beta_c = -0.29 + 0.508 I^{1/2} / (1 + 1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.018 \cdot I$
[FeHLOH] ⁺	$\lg \beta_c = -2.89 + 0,508 I^{1/2} / (1 + 1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.037 \cdot I$
Состав комплекса	Выражение зависимости $\lg K_{\text{обр.}}$ от ионной силы раствора 0.5 моль/л
[FeL ₂] ⁰	$\lg \beta_c = 4,77 + 0.508 I^{1/2} / (1 + 1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.02 \cdot I$
[FeHL] ²⁺	$\lg \beta_c = 3,31 + 0.508 I^{1/2} / (1 + 1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.125 \cdot I$

Продолжение таблицы 2.20.	
[FeL] ⁺	$\lg \beta_C = -0.63 + 0.508 I^{1/2} / (1+1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.018 \cdot I$
[FeHLOH] ⁺	$\lg \beta_C = -3.31 + 0,508 I^{1/2} / (1+1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.037 \cdot I$
Состав комплекса	Выражение зависимости $\lg K_{\text{обр.}}$ от ионной силы раствора 1.0 моль/л
[FeL ₂] ⁰	$\lg \beta_C = 4,39 + 0.508 I^{1/2} / (1+1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.02 \cdot I$
[FeHL] ²⁺	$\lg \beta_C = 2,82 + 0.508 \cdot I^{1/2} / (1+1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.125 \cdot I$
[FeL] ⁺	$\lg \beta_C = -0.91 + 0.508 I^{1/2} / (1+1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.018 \cdot I$
[FeHLOH] ⁺	$\lg \beta_C = -3.58 + 0,508 I^{1/2} / (1+1.6 \cdot I^{1/2}) + 0.037 \cdot I$

Таблица 2. 21. - Величины $\lg \beta_0$ и $\lg \beta_C$ моноядерных мерказолинатных комплексов Fe(II) при температуре 318,15 К

Состав	[FeHL] ⁺		[FeL ₂]		[FeL] ²⁺		[FeHLOH]	
J	Lgβ _C		lgβ _C		Lgβ _C		lgβ _C	
	теор	экс	теор	экс	теор	экс	теор	экс
0.00	3.33	3,34	5.16	5,18	-0.39	-0,35	-3.01	-0,29
0.10	3,76	3,77	5,59	5,59	0,03	0,03	-2,59	-2,58
0.25	3,61	3,64	5,20	5,21	-0,29	-0,28	-2,89	-2,88
0.50	3,31	3,37	4,77	4,78	-0,63	-0,61	-3,30	-3,29
1.00	2,82	2,84	4,39	4,41	-0,91	-0,87	-3,58	-3,56
В	0.125		0.02		0.018		0.037	

2.9. Состав, области доминирования и устойчивость мерказолатных комплексов железа и влияние на эти показатели природы лиганда и температуры

Изучение процессов образования комплексов катионов Fe(II) и Fe(III) в водной среде мерказолила при температурах от 288,15 до 318,15 К дало возможность получить данные о составе комплексных частиц и их устойчивости.

Изменения величин энтальпии (ΔH^0) для процессов формирования комплексных частиц: FeHL²⁺; FeHLOH⁺; FeL⁺; FeL₂⁰; [65,70,113] получены с

помощью, зависимостей $\lg\beta_{\text{qpsik}} - 1/T \cdot 10^3$ при различных постоянных значениях ионной силы методом температурного коэффициента.

Значения изменений свободной энергии Гиббса, обычно, вычисляют из величин констант протонизации по тождеству:

$$\Delta G^0 = -2,300 RT \lg K_a, \quad (2.19)$$

Величины ΔH^0 можно найти и вторым методом (графическим) с использованием зависимости $\lg K_a$ от $1/T$ по равенству:

$$\Delta H^0 = -4,577 \, d \lg K_a / d(1/T) \quad (2.20)$$

Когда известны значения ΔG^0 и ΔH^0 , то изменение ΔS^0 определяется по выражению:

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (2.21)$$

Найдены также изменения изобарного потенциала, а по выражению 16 определены ΔH^0 .

По данным свободной энергии и энтальпии по уравнению (2.21) можно найти изменения энтропии [117]. Экзотермический эффект реакций формирования комплексов железа(II) говорит о том, что для разрыва старых химических связей расходуется меньше энергии, чем необходимо для образования новых. Отмечается уменьшение величин β_0 и β_c . Следует при этом отметить, что в данном случае уменьшается и энергия Гиббса. Мерказолил является монодентантным лигандом, но его молекула на много больше, чем молекула воды. При образовании комплексов в гидратных оболочках раствора может перемещаться больше, чем одна молекула воды. Такие данные могут быть при формировании комплексов и отрицательного значения изменения энтропии, что бывает в случае смещения молекул воды из внутренней сферы. Кроме того, перечисленное может происходить при выделении молекул H_2O (одной и более) внешних гидратных оболочек комплексообразователя и лиганда [49,117-119]. В таблицах (2.22–2.23) приведены значения констант устойчивости всех комплексных соединений, образующихся в растворах при различных температурах.

Таблица 2. 22. - Значения $\beta_{q.p.s.k}$ (констант устойчивости) комплексов железа (II) с мерказолилом в водном растворе при 0,1 моль/л

Комп Т, К	Константа устойчивости $\beta_{q.p.s.k}$			
	FeL	FeHL	FeL ₂	FeHLOH
288	1,52±0,12	5,84±0,17	7,30±0,18	-1,30± 0,07
298	0,97±0,12	5,03±0,17	6,62±0,18	-1,78±0,07
308	0,47±0,12	4,33±0,17	6,0±0,18	-2,21±0,07
318	0,03±0,12	3,76±0,17	5,59±0,18	-2,59±0,07

Таблица 2. 23. - Величины констант устойчивости комплексов железа (II) с мерказолилом в водном растворе при 0,25 моль/л

Комп Т,К	Константа устойчивости $\beta_{q.p.s.k}$			
	FeL	FeHL	FeL ₂	FeHLOH
288	1,25±0,12	5,61±0,17	7,0±0,18	-1,5± 0,07
298	0,61±0,12	4,86±0,17	6,31±0,18	-2,07± 0,07
308	0,08±0,12	4,17±0,17	5,71±0,18	-2,52±0,07
318	-0,29±0,12	3,61±0,17	5,2±0,18	-2,89±0,07

Таблица 2. 24. - Величины констант устойчивости комплексов железа (II) с мерказолилом в водном растворе при 0,5 моль/л

Комп Т	Константа устойчивости $\beta_{q.p.s.k}$			
	FeL	FeHL	FeL ₂	FeHLOH
288	0,86±0,12	5,32±0,17	6,48±0,18	-1,7± 0,07
298	0,22±0,12	4,53±0,17	5,63±0,18	-2,41± 0,07
308	0,27±0,12	3,85±0,17	5,08±0,18	-2,94±0,07
318	0,63±0,12	3,31±0,17	4,77±0,18	-3,30±0,07

Таблица 2. 25. - Величины констант устойчивости комплексов железа (II) с мерказолилом в водном растворе при 1,0 моль/л

Комп Т, К	Константа устойчивости $\beta_{q,p,s,k}$			
	FeL	FeHL	FeL ₂	FeHLOH
288	0,55±0,12	4,95±0,17	6,17±0,18	-2,0± 0,07
298	-0,02±0,12	4,08±0,17	5,41±0,18	-2,66± 0,07
308	-0,48±0,12	3,43±0,17	4,84±0,18	-3,15±0,07
318	-0,91±0,12	2,82±0,17	4,39±0,18	-3,58±0,07

Как видно из таблицы, константа устойчивости всех комплексов: FeHL, FeL, FeL₂, FeHLOH, уменьшается с повышением температуры.

Судя по изобарному уравнению химической реакции экзотермических реакций, повышение температуры приводит к снижению устойчивости комплекса. Исследовано формирование комплексов катиона Fe(II) в системе Fe(0)–Fe(II)–мерказолил-вода в диапазоне 288,16÷318,16 К, получены достоверные данные об их составе и устойчивости. С использованием метода температурного коэффициента, по экспериментальным зависимостям, которые приведены на рисунках 2.50–2.53 найдены константы образования формирующихся частиц.

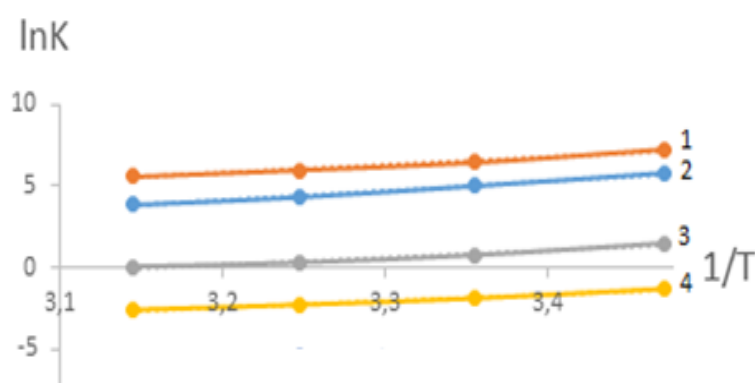


Рисунок 2. 50. - Зависимость логарифма $\beta_{q,p,s,k}$ (констант образования) комплексных частиц от обратной температуры для системы: железо(II) – мерказолил – вода при $J = 0,1$ моль/л. Кривые относятся к: 1-[FeHLOH]⁺; 2-[FeL]⁺; 3-[FeHL]²⁺; 4-[FeL₂]⁰

С применением последних при нескольких ионных силах рабочих растворов от 0,1-1,0 моль/л найдены величины изменения энтальпии (ΔH^0) реакций образования комплексных частиц: $[\text{FeHL}]^{2+}$; $[\text{FeL}]^+$; $[\text{FeL}_2]^0$.

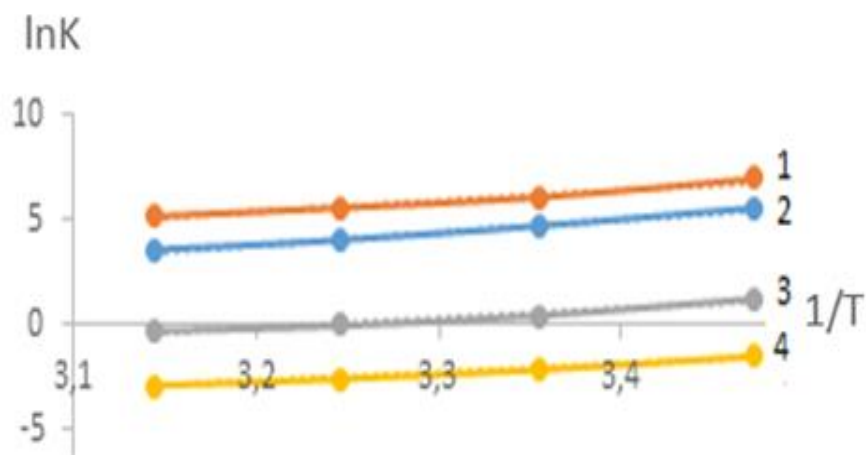


Рисунок 2. 51. - Зависимость логарифма $\beta_{q.p.s.k}$ (констант образования) комплексных частиц от обратной температуры для системы: железо(II)– мерказолил–вода при $J = 0,25$ моль/л. Кривые относятся к: 1- $[\text{FeHLOH}]^+$; 2- $[\text{FeL}]^+$; 3- $[\text{FeHL}]^{2+}$; 4- $[\text{FeL}_2]^0$

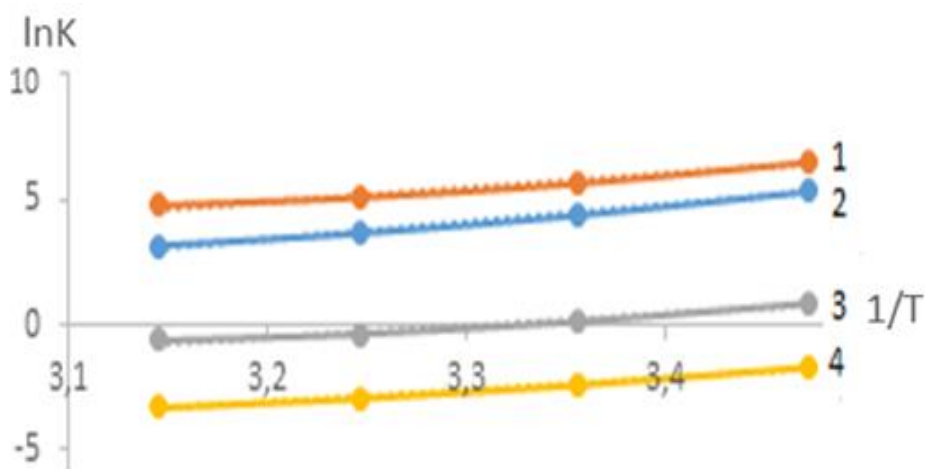


Рисунок 2. 52. - Зависимость логарифма $\beta_{q.p.s.k}$ (констант образования) комплексных частиц от обратной температуры для системы: железо(II) ерказолил вода при $J = 0,5$ моль/л. Кривые относятся к: 1- $[\text{FeHLOH}]^+$; 2- $[\text{FeL}]^+$; 3- $[\text{FeHL}]^{2+}$; 4- $[\text{FeL}_2]^0$

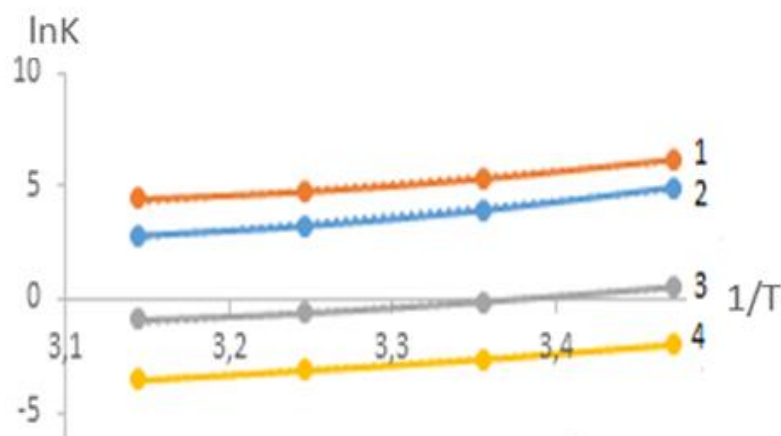


Рисунок 2. 53. - Зависимость логарифма $\beta_{q.p.s.k}$ (констант образования) комплексных частиц от обратной температуры для системы: железо(II)–мерказолил–вода при $J = 1,0$ моль/л. Кривые относятся к: 1- $[\text{FeL}_2]^0$, 2- $[\text{FeHL}]^+$, 3- $[\text{FeL}]^{2+}$, 4- $[\text{FeHLOH}]$.

На основании зависимости констант устойчивости комплексных соединений и их зависимости от температуры (графическая зависимость $\lg k$ от $1/T$) рассчитаны значения термодинамических величин (табл. 2. 26 – 2. 29.)

Таблица 2. 26. - Зависимость термодинамических характеристик процессов формирования комплексов в системе: железо(II)–мерказолил–вода от ионной силы раствора при 288,15 К.

Комплексы	Термодинамические Функции	Ионная сила, моль/л			
		0,1	0,25	0,5	1,0
FeHL	ΔH (КДж/мол)	-115,1	-117,2	-118,6	-123,3
	ΔG (КДж/мол)	-32,1	-30,8	-29,2	-27,2
	ΔS (Дж/мол·К)	-288,3	-300,0	-310,2	-334,1
FeL ₂	ΔH (КДж/мол)	-100,9	-105,3	-117,7	-103,7
	ΔG (КДж/мол)	-40,1	-38,5	-35,6	-34,1
	ΔS (Дж/мол·К)	-210,5	-231,5	-284,6	-242,2
FeL	ΔH (КДж/мол)	-88,2	-90,4	-87,2	-84,7
	ΔG (КДж/мол)	-8,37	-6,88	-4,73	-3,02

Продолжение таблица 2.26.					
	ΔS (Дж/мол·К)	-276,6	-290,4	-286,1	-283,4
FeHLOH	ΔH (КДж/мол)	-74,3	-81,3	-90,4	-91,8
	ΔG (КДж/мол)	7,15	8,26	9,36	11,1
	ΔS (Дж/мол·К)	-284,1	-310,5	-346,0	-357,3

Таблица 2. 27. - Зависимость термодинамических характеристик процессов формирования комплексов в системе: железо(II)–мерказолил–вода от ионной силы раствора при 298,15 К

Комплексы	Термодинамические Функции	Ионная сила, моль/л			
		0,1	0,25	0,5	1,0
FeHL	ΔH (КДж/мол)	-115,1	-117,2	-118,6	-123,3
	ΔG (КДж/мол)	-28,7	-27,1	-24,8	-22,3
	ΔS (Дж/мол·К)	-290,4	-300,8	-311,6	-336,3
FeL ₂	ΔH (КДж/мол)	-100,9	-105,3	-117,7	-103,8
	ΔG (КДж/мол)	-36,9	-34,8	-32,1	-30,3
	ΔS (Дж/мол·К)	-211,8	-232,0	-287,0	-244,0
FeL	ΔH (КДж/мол)	-88,1	-90,5	-87,1	-84,8
	ΔG (КДж/мол)	-4,39	-2,69	-0,68	0,68
	ΔS (Дж/мол·К)	-276,7	-292,2	-288,1	-285,0
FeHLOH	ΔH (КДж/мол)	-74,6	-81,2	-90,5	-91,9
	ΔG (КДж/мол)	10,78	12,2	13,7	15,1
	ΔS (Дж/мол·К)	-284,6	-312,0	-350,0	-359,3

Таблица 2. 28. - Зависимость термодинамических характеристик процессов формирования комплексов в системе: железо(II)–мерказолил–вода от ионной силы раствора при температуре 308,15 К

Комплексы	Термодинамические Функции	Ионная сила, моль/л			
		0,1	0,25	0,5	1,0
FeHL	ΔH (КДж/мол)	-115,1	-117,2	-118,6	-123,3

Продолжение таблица 2.26.

	ΔG (КДж/мол)	-25,5	-24,5	-22,7	-20,2
	ΔS (Дж/мол·К)	-291,3	-301,2	-311,7	-335,2
FeL ₂	ΔH (КДж/мол)	-100,9	-105,3	-117,7	-103,7
	ΔG (КДж/мол)	-35,3	-33,6	-29,9	-28,5
	ΔS (Дж/мол·К)	-212,7	-232,5	-285,0	-244,2
FeL	ΔH (КДж/мол)	-88,2	-90,4	-87,2	-84,7
	ΔG (КДж/мол)	-2,77	-0,47	1,59	2,83
	ΔS (Дж/мол·К)	-276,7	-292,2	-288,1	-285,0
FeHLOH	ΔH (КДж/мол)	-74,3	-81,3	-90,4	-91,8
	ΔG (КДж/мол)	13,0	14,8	17,3	18,5
	ΔS (Дж/мол·К)	-284,7	-311,8	-350,3	-358,7

Таблица 2. 29. - Зависимость термодинамических характеристик процессов формирования комплексов в системе: железо(II)–мерказолил–вода от ионной силы раствора при температуре 318,15 К

Комплексы	Термодинамические Функции	Ионная сила, моль/л			
		0,1	0,25	0,5	1,0
FeHL	ΔH (КДж/мол)	-115,1	-117,2	-118,6	-123,3
	ΔG (КДж/мол)	-22,8	-21,9	-20,1	-17,1
	ΔS (Дж/мол·К)	-290,4	-299,9	-309,9	-334,3
FeL ₂	ΔH (КДж/мол)	-100,9	-105,3	-117,7	-103,7
	ΔG (КДж/мол)	-34,0	-31,6	-29,0	-26,7
	ΔS (Дж/мол·К)	-210,2	-231,5	-278,9	-242,2
FeL	ΔH (КДж/мол)	-88,2	-90,4	-87,2	-84,7
	ΔG (КДж/мол)	-0,06	1,76	3,83	5,54
	ΔS (Дж/мол·К)	-276,7	-290,3	-286,0	-284,1
FeHLOH	ΔH (КДж/мол)	-74,3	-81,3	-90,4	-91,8
	ΔG (КДж/мол)	15,7	17,5	20,1	21,7
	ΔS (Дж/мол·К)	-284,4	-310,6	-348,1	-357,5

Температура не оказывает влияние на значения энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) во всех комплексных соединениях (табл. 2.27 – 2.30). То есть с увеличением температуры и постоянной ионной силы энтальпия (ΔH) и энтропия (ΔS) постоянно, а энергия Гиббса увеличивается. Постоянное значение энтальпии согласно уравнения Кирхгоффа и энтропии с повышением температуры свидетельствует о изозарядности координационных соединений, т.е. заряд и число частицы не меняется. Большое отрицательное значение энтальпии для комплексов $FeHL$ и FeL_2 по отношению с другими комплексами связано с образованием хелатов и высокой устойчивости. Увеличение энергии Гиббса (ΔG) с ростом ионной силы и температуры на основании уравнения изобары химической реакции говорит об уменьшении устойчивости и самопроизвольности процесса образования комплексов. Это ещё раз подтверждает точности проведения эксперимента и факт протекания экзотермических реакций образования комплексов в данной системе.

Найденное значение энергии Гиббса и энтропии подтверждает вышеизложенное утверждение, то есть при повышении температуры вызывает направление равновесия в сторону образования комплексных соединений. Уменьшение значения энтропии с повышением температуры является признаком уменьшения количества свободных частиц в системе.

ГЛАВА III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА (II) И ЦИНКА (II) С МЕРКАЗОЛИЛОМ

3.1. Температура плавления и растворимости комплексных соединений железа(II) и цинка(II) с мерказолилом

Синтезированное химическое соединение сульфата железа(II) с мерказолилом представляет собой кристаллическую смесь красно-бордового яркого цвета, ни имеет запаха но имеет металлический блеск. Комплексное соединение сульфата цинка с мерказолилом представляет собой белый кристаллический порошок без запаха с металлическим блеском.

Температура плавления комплекса была найдена на приборе (ПТП-М), которым обычно пользуются в таких случаях. С электронагревом температура поддерживалась в интервале от 20 до 360 °С. Исследуемые комплексы Fe(II) и Zn(II) с мерказолилом подвергались мелкому измельчению. Затем, порошок высушивался и выдерживался сутки в эксикаторе с H₂SO₄. Сухой стеклянный капилляр заполняли синтезированными комплексами. Порошок комплексов прессовали до состояния плотного столбика высотой почти 3 мм. В устройство вставляли капилляр и сжимали до образования плотного столбика вещества высотой около 3 мм. В прибор вставляют капилляр так, чтобы его заполненный конец находился внизу, на середине уровня ртути термометра. Через специальную лупу, которая прикреплена к прибору, наблюдали весь процесс.

По существующим правилам вначале находят приблизительную температуру плавления синтезированных комплексов. Далее, температуру медленно повышают от 30 °С выше со скоростью 2 °С в минуту. Измерения, проведенные в такой последовательности, повторяют 10 раз. В конце находят среднюю температуру плавления синтезированных веществ (табл. 3. 1.).

Таблица 3. 1. - Температура плавления мерказолила, сульфата цинка, сернокислого железа и комплексных соединений железа(II) и цинка(II) с мерказолилом

№	Вещество	Температура плавления, °С
1	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	56-64
2	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	95-100
3	Мерказолил	142-144
4	$[\text{FeHL}]\text{SO}_4$	41-46
5	$[\text{ZnHL}]\text{SO}_4$	66-72
6	$[\text{Zn}(\text{HL})_2]\text{SO}_4$	74-82

Температура плавления считается одним из важных физическим свойством веществ. Для этого нами был использован ряд органических и неорганических растворителей, чтобы определить растворимости синтезирующего комплексного соединения железа и цинка с мерказолилом. В ниже приведенной таблице приведены результаты растворимости полученных комплексных соединений.

Таблица 3. 2. - Растворимость координационного соединения железа(II) с мерказолилом: $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Растворитель	Растворимость	Цвет раствора
Вода	растворимый	красно-бардовый
Спирт	растворимый	красно-бардовый
Ацетон	нерастворимый	белый, мутный
Хлороформ	нерастворимый	белый, мутный
Диметилсульфоксид	растворимый	красно, яркий
Диметилформамид	нерастворимый	белый, мутный

Таблица 3.3. - Растворимость координационного соединения цинка с мерказолилом состава $[ZnL_2(H_2O)_2]SO_4 \cdot 3H_2O$

Растворитель	Растворимость	Цвет раствора
Вода	Хорошо растворимый	красно-бардовый
Спирт (96%)	Мало растворимый	красно-бардовый
Ацетон	нерастворимый	белый, мутный
Хлороформ	растворимый	белый, мутный
Диметилсульфоксид	растворимый	красно, яркий
Диметилформамид	нерастворимый	белый, мутный

3.2. Определение молекулярной массы комплексных соединений железа(II) и цинка(II) с мерказолилом криоскопическим методом

Чтобы найти количественную характеристику исследуемого соединения, необходимо экспериментально определить молекулярную массу этого вещества. Для определения молекулярных масс веществ часто используют доступный нам метод-криоскопию, где в качестве растворителей использовали воду. Один из известных и самый распространённый метод для определения молекулярной массы новых полученных соединений - это метод криоскопии. Молекулярную массу вновь синтезированных веществ рассчитывали методом криоскопии. Полученные экспериментальные данные поставлены в формуле (3.1), где найдена температура замерзания растворов по сравнению с чистым растворителем.

$$T = K w_2 1000 / w_1 M_r \quad (3.1)$$

где K -молярная криоскопии, w_1 - объем исходного растворителя, w_2 - количество растворенного вещества, M_r -молярная масса исследуемого соединения. Уравнение для расчетов примет вид:

$$M_r = K \cdot w_2 1000 / w_1 \cdot T \quad (3.2)$$

Полученные данные вычисленные по уравнению 3.2 молярных масс синтезированных комплексных соединений приведены в таблице 3.4.

Метод Карла Фишера, называемый акваметрией, применяется для определения количества воды в молекулах новых полученных соединений. С помощью метода акваметрии нами выявлено число молей воды, входящих в состав синтезированного нами комплексного соединения железа и цинка с мерказолилом.

Таблица 3. 4. - Результаты определения молекулярной массы комплексного соединения $[Zn(HL)_2(H_2O)_2]SO_4 \times 2H_2O$ и $[FeHL(H_2O)_4]SO_4 \times 2H_2O$

Варианты	Масса, г.			Изменение температуры (ΔT)			Молекулярная масса				
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	Ср.	Теор.
Zn:Мерк 1:2	0,05	0,1	0,2	0,02	0,05	0,08	465	372	465	434	427
Fe:Мерк 1:1	0,05	0,1	0,15	0,03	0,06	0,08	310	310	348	323	321

По истечению времени меняется концентрация раствора Фишера, для этого было определено заранее титр стандартного раствора Фишера с участием воды. Содержание воды в составе полученного комплексного соединения цинка (II) и железа(II) с мерказолилом было уточнено с помощью метода Карла Фишера и результаты которого приведены в таблице 3.5.

Таблица 3. 5. - Содержание воды в синтезируемом соединении железа и цинка с мерказолилом

№, п/п	Количество воды в компл., %		Количество молекул воды в компл.	
	Fe : Мерк (1:1)	Zn : Мерк (1:1)	Fe : Мерк (1:2)	Zn : Мерк (1:2)
1	4,03	3,33	4,97	4,97
2	4,33	3,33	4,05	5,05
3	9,3	13,3	4,5	5,95
4	7,67	6,67	5,05	5,05
5	14,66	16,67	4,1	5,10
RSD,%	0,13957	0,14637	0,123586 (5,3)	0,146397 (4,33)

Средние процентные значения содержания воды в соответствии со стандартными отклонениями (RSD, %) представлены в приведенной выше таблице, в двух последних строках. Сравнение данных показывает, что величины достоверны. Кроме того, данные таблиц 3.5 и 3.6 говорят о том, что комплексные соединения цинка и железа с мерказолилом содержат 5 молекул воды.

3.3. Содержание элементов: С, О, Н, N, S и Zn в полученных комплексах

Проведен количественный анализ по содержащим элементам в комплексах (табл. 3. 6).

Таблица 3. 6. - Содержание элементов С, О, Н, N, S и Zn в комплексе $[Zn(HL)_2(H_2O)_4]SO_4$

Элементы	практический (%)	теоретический(%)
С	21,00	20,74
N	11,92	12,08
Zn	14,16	14,0
S	20,64	20,74
Н	4,42	4,75
О	27,79	27,64
Сумма	99,93	99,95

Таблица 3.7. - Содержание элементов С, О, Н, N, S и Fe в комплексе $[FeHL(H_2O)_4]SO_4 \times 2H_2O$

Элементы	практический(%)	теоретический(%)
С	18,00	18,74

Продолжение таблица 3.7.		
N	10,92	11,08
Fe	11,16	11,0
S	18,64	18,34
H	3,82	3,75
O	24,79	24,64
Сумма	99,94	99,95

Экспериментально полученные данные элементного анализа содержания указанных элементов в комплексах и рассчитанные теоретически результаты (табл. 3.6 и 3.7), почти совпадают. Это доказательство того, что изученный нами состав синтезированных координационных соединений, точен и позволит предложить их строение.

3.4. Концентрационная зависимость молярной электропроводности координационных соединений цинка(II)

С помощью метода кондуктометрии измеряли молярную электропроводность (мк) моноядерных координационных соединений цинка(II) и железа(II) с мерказолилом, где использовался мост переменного тока Р - 5021 в термостатируемой ячейке с платиновыми электродами. Как нам известно комплексное соединение, которое образовано различными металлами – комплексообразователями значительно отличаются по своей устойчивости к растворителям. На электропроводности влияют разные факторы, в том числе молекулярная электропроводность зависит от состава внешней сферы и размера ионов, образующих комплексные соединения. Поэтому нами изучена концентрационная зависимость молярной электропроводности водных растворов монокоординационных соединений цинка(II), синтезированных в нейтральной среде. В таблице 3.7–3.8 показаны

результаты исследований электропроводности водных растворов координационных соединений цинка(II) с мерказолилом.

Значения молярной электропроводности (μ) для полученных комплексов со временем повышаются. Это можно объяснить тем, что соединения с истечением времени частично диссоциируют. Следовательно, внутрисферные ионы заменяются молекулами растворителя. Полученные данные говорят о том, что по значениям молярной электропроводности комплексы $[\text{Zn}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ и $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$, где: L-мерказолил, соответствует электролитам типа 1:1. Через определенное время μ для мооядерных комплексов незначительно возрастают, а при разбавлении растворов мооядерных комплексов также увеличиваются и приближаются к значениям μ электролитов 1:1. Но полученным данным выяснилось, что синтезированные мооядерные соединения цинка с мерказолилом относятся к неэлектролитам.

Таблица 3. 8. - Концентрационная зависимость молярной электропроводности концентрационных соединений цинка(II) с мерказолилом ($\mu\text{к}, \text{Ом}^{-1} \text{см}^2\text{моль}^{-1}$) состав комплекса $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$

R, мк, Ом ⁻¹	μ , см ² моль ⁻¹	C, моль/л	A, нм
166,5	166,5	1·10 ⁻³	9,51
39,6	198,0	2·10 ⁻⁴	11,3
10,5	262,5	4·10 ⁻⁵	15,0
5,90	737,5	8·10 ⁻⁶	42,1
2,80	1750	1,6·10 ⁻⁶	100

Изучена зависимость молярной электропроводности синтезированного комплекса Zn(II) с мерказолилом от концентрации его водных растворов. Установлено, что электропроводность растворов комплексов обратно пропорциональна концентрации. Экспериментальные данные свидетельствуют, что в разбавленных растворах комплексных соединений

молекулы воды входят во внутреннюю сферу комплексов, вытесняя мерказолят, в результате чего значение молярной электропроводности соответствующих комплексов увеличивается.

Данные потенциметрического исследования по определению зависимости молярной электропроводности мерказолатных комплексов цинка(II) от разбавления представлены в таблице 3.8.

В зависимости от разбавления величина синтезирующих комплексов незначительно увеличивается. Такой результат эксперимента следует пояснить тем, что при разбавлении растворов комплексов скорость их диссоциации (α) увеличивается за счет ослабления межмолекулярных взаимодействий.

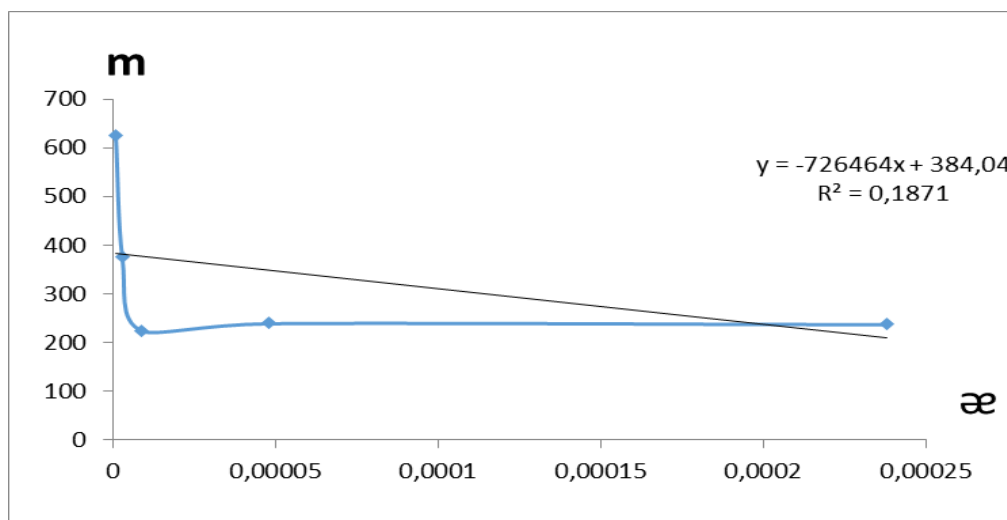


Рисунок 3.1.- Зависимость $\mu=f(C)$ комплекса $[Zn(Mk)_2(H_2O)_2]SO_4$ от концентрации при $25^{\circ}C$, L-мерказолил.

3.5. Исследование структуры полученных комплексов методом ИК- спектроскопии

Для выяснения механизма реакции металлов с органическими веществами, т.е. железом и цинком, мы использовали метод ИК-спектроскопии. При обработке результатов обращаем внимание на изменения спектра мерказолила с новым синтезированным веществом [122-123]. Кроме того, были использованы данные по ИК-спектру производных мерказолила и соли железа и цинка [124]. Полученные экспериментальные

данные элементного анализа, рентгенодифрактографии, УФ- и ИК - спектроскопии использованы для качественного и количественного определения синтезированных комплексов.

Полученные результаты всех исследований говорят о том, что синтезированные комплексы действительно имеют указанный выше состав. В случае поглощения комплексами электромагнитных волн с длиной волны соответствующей ближнему УФ-диапазону, это показывает электронный переход с основного состояния на более высокие уровни по энергии. Молекулы могут находиться на разных молекулярных орбиталях и этого подтверждают данные спектры.

Изучение центров координации синтезирующих комплексных соединений сульфата цинк и сульфата железа с мерказолилом методом ИК-спектроскопии. В ИК спектре мерказолила обнаружены характерные полосы поглощения частотной области, в области частот от 1574 см^{-1} происходит валентное колебание функциональных групп C=N и валентное колебание при 1249 см^{-1} , а при интервале частот 675 см^{-1} обнаружено деформационное колебание C-S. Пики в спектрах свидетельствуют о том, что от 1619 см^{-1} (C=N), 1574 см^{-1} (среднечастотные области) проявляются полосы поглощения симметричных и ассиметричных колебаний. Они принадлежат функциональным группам комплекса.

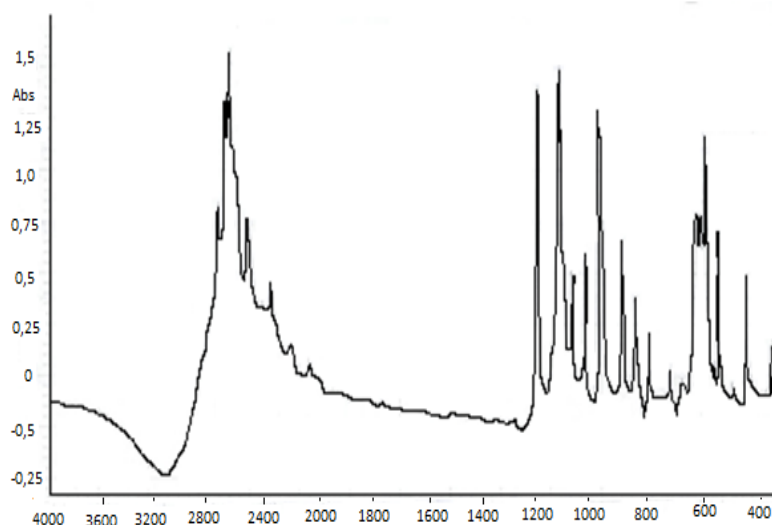


Рисунок 3.2. - ИК- спектр мерказолила при 4000 см^{-1} - 400 см^{-1} .

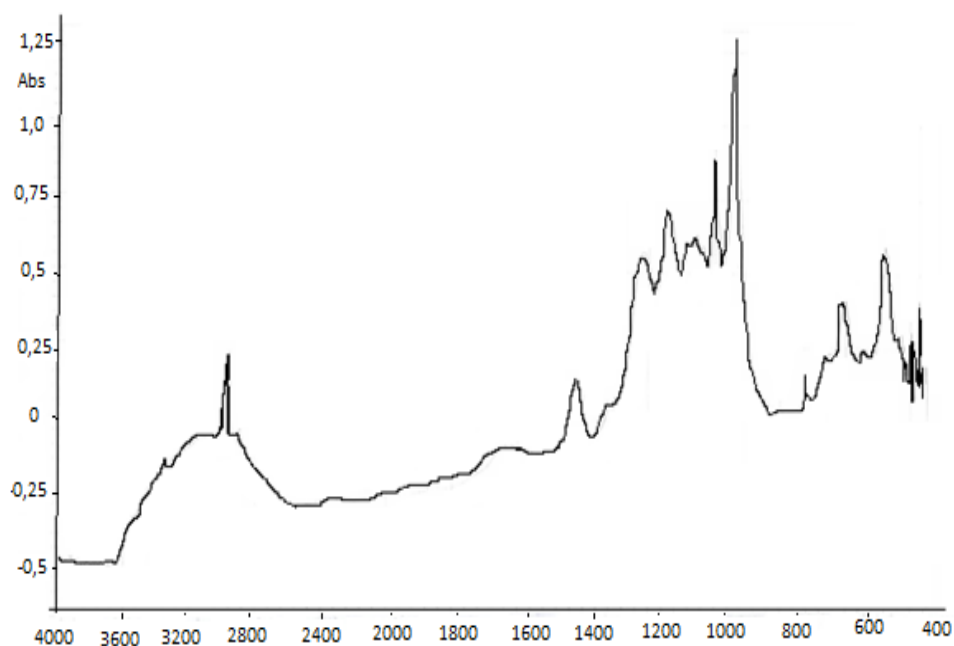


Рисунок 3. 3. - ИК- спектр комплекса железа(II) 1:1 при 4000 см⁻¹ - 400 см⁻¹.

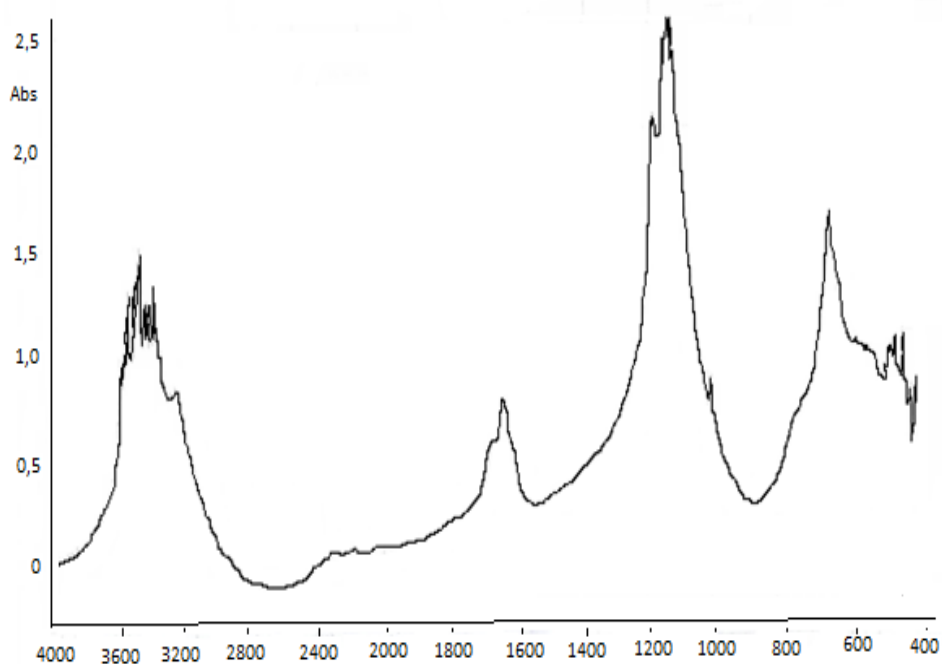


Рисунок 3. 4. - ИК- спектр сульфата железа(II) при 4000 см⁻¹- 400 см.

По данным ИК–спектроскопии нами были найдены функциональные группы, которые участвовали в координации мерказолила с ионом комплексообразователя, т.е. с ионом цинка(II). ИК-спектры получены в интервале от 4000 до 400 см⁻¹ и сравнены все характеристические частоты.

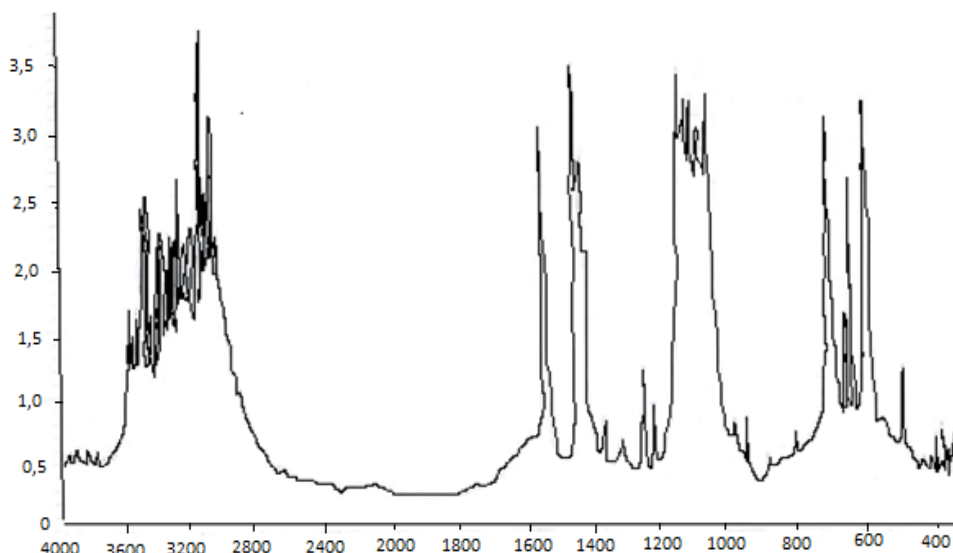


Рисунок 3. 5. - ИК-спектр комплекса цинка с мерказолилом при 4000 см⁻¹-650 см⁻¹.

ИК-спектр синтеза цинка с мерказолилом при 4000 см⁻¹- 400 см⁻¹ в диапазоне от 3159,4 до 300,24 имеется пик лиганда, но в этой области этот пик в комплексе не видно, и только в диапазоне 3000 видно, что это подобие скольжения валентности группы СН₂ имеет двойное значение. полоса и снова является признаком перехода νСН бензольного кольца. В диапазоне от 3000 до 2500 пики лиганда находятся в диапазоне 2976,16; 2937,59; 2875,86; 2860,43; 2704,20; Видны от 2659,4 до 2420,66, но все эти пики в комплексе не видно, только около 1750 в комплексе появился пик, но этот ν потерян в лиганде. В комплексных соединениях [Zn(HL)₂(H₂O)₂]₂SO₄·2H₂O он появляется в районе 1419,61 пика, что указывает на участие бензольного кольца -δ-СН₂ в ароматической системе. На рисунках 3.2. – 3.5. приведены ИК-спектр лиганда т.е. мерказолила, ИК-спектр сульфата цинка, сульфата железа (II), комплексов железа и цинка с мерказолилом.

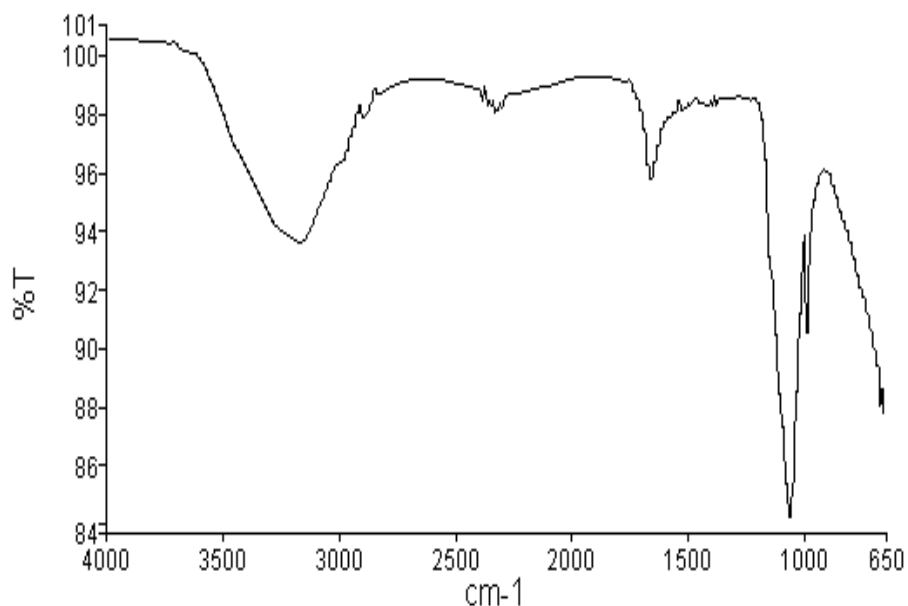


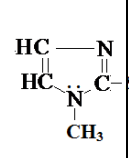
Рисунок 3. 6. - Характеристические частоты в ИК- спектре сульфата цинка.

Если сравнить характеристические частоты ИК-спектров мерказолила и $ZnSO_4$, а также полученного комплекса они говорят о формировании нового соединения, в котором с некоторыми изменениями появляются характеристические полосы, связанные с валентными и деформационными колебаниями исходных веществ.

Полосы поглощения наблюдаются на ИК-спектрах комплексных соединений цинка и мерказолила, которые характерны для гетероциклической системы, метиленовой группы и монозамещенного бензольного кольца. Сравнение и анализ ИК-спектров меркацинката, мерказолила и сульфата цинка свидетельствуют о смещении, исчезновении характеристических полос поглощения и участии функциональных групп лиганда в формировании комплексных частиц. Например, валентным колебаниям связи $C=N$ сопряженной ароматической системы свойственна полоса поглощения в области $1621-1626\text{ см}^{-1}$. При формировании комплексных частиц она смещается от 1626 см^{-1} в спектре мерказолила до 1521 см^{-1} в спектре меркоцинката. О признаках координации мерказолила с цинком через атом серы свидетельствует тот факт, что в ИК-спектрах $[ZnL_2(H_2O)_2]SO_4 \cdot 2H_2O$ наблюдается высокочастотный сдвиг полосы,

ответственной за C=S колебания на 12-15см⁻¹. Полосы также притерпевают изменения, связанное с $\nu(-N(H)-C=S)$ в спектрах комплекса. Полоса мерказолила при 1246 см⁻¹ полностью исчезает в спектрах комплексов, а полоса 1276 см⁻¹ притерпевает небольшой высокочастотный сдвиг. На таблице 3. 9. приведены частоты колебаний в ИК-спектрах синтезирующих комплексов железа и цинка с мерказолилом.

Таблица 3. 9. - Характеристические частоты ИК-спектров лиганда мерказолила и его комплекса с цинком $[Zn(HL)_2(H_2O)_2]SO_4$

Соединение	$\nu(H_2O)$	$\nu(CH_3)$	$\nu(C-H)$	$\nu(C=N)$	$\nu(C-N)$	$\delta(C-H)$	$\nu(C-S)$	$\delta_{op}(C-H)$	$\nu(S-H)$...H-(азолов)
	-	2899(ср)	3018 (сл)	1574 (с)	1336 (ср)	1246	675(ср)	742	2700 (сл)	2941(сл)
$[Zn(HL)_2(H_2O)_2] \cdot SO_4$	356 0(с)	2902(сл)	3018 (сл)	1572 (с)	1350 (сл)	1249	682(сл)	733	2600 (о.сл)	2945(сл)

Таким образом, по результату ИК-спектроскопии установлено, что в сильно кислой области т.е. при рН от 2,0 до 4,5 координация в молекулах комплексного соединения железа и цинка с мерказолилом происходит через тионную группу, но при слабо кислой среде (рН=6,0) металл координируется и через атом азот пиридиновой группы и с помощью тионной группы т.е. образуются хелатные комплексы.

Исследование ИК-спектров продуктов термического превращения исследуемого координационного соединения показало, что они содержат полосы поглощения, соответствующие (S-H) в диапазоне 2700-2600 см⁻¹, что подтверждает данные химико-элементного анализа и образования моноядерного комплекса.

3.6. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования в системе Fe(II)-мерк -H₂O

В качестве дополнительного метода для изучения комплексообразования железа(II) с мерказолилом нами использован спектрофотометрический метод. С помощью этого метода определяются качественные характеристики исследуемых растворов. Исследования проводились в диапазоне рН от 2,0 до 6,0. В связи с тем, что двухвалентное железо быстро окисляется, нами был использован газ азот.

Спектр поглощения лиганда исследован сравнительно с имидазолом. Как видно из рисунка при различных значениях рН раствора наблюдаются определённые изменения (рис.60.).

Смещение β -полосы бензола наблюдались при 262нм. Коротковолновую полосу поглощения (рис.58.) мерказолила в диапазоне 220–242 нм можно отнести к электронным переходам, локализованным в мерказолильном кольце.

Как известно из литературных данных [125] в области 238–390 нм лежат полосы поглощения раствора двухвалентного железа. На нашем рисунке показано качественное изменение спектров поглощения растворов железа (II) с мерказолилом при концентрации металла комплексообразователя $1 \cdot 10^{-4}$ и концентрация лиганда $1 \cdot 10^{-2}$.

В качестве дополнительного метода для подтверждения образования комплексных частиц в системе железа(II)–мерк–вода и цинк(II)–мерк–вода в сильно и слабо кислой среде, т.е. в интервале рН от 2,0 до 6,0 был использован метод УФ- спектрофотометрии.

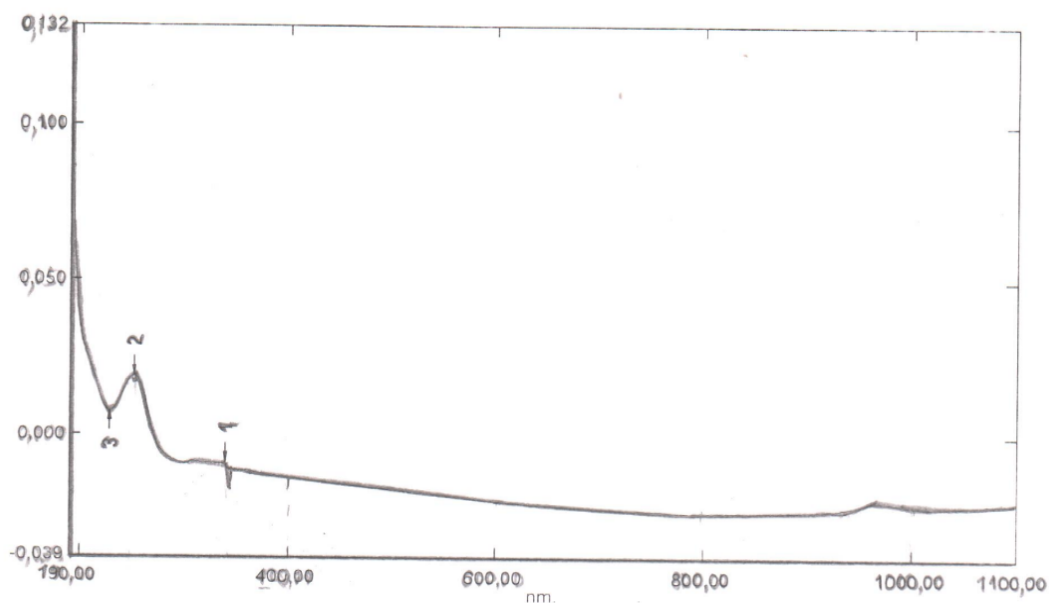


Рисунок 3. 7. - Спектры поглощения раствора железа (II) с концентрации $1 \cdot 10^{-4}$ и концентраций лиганда $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

На рис. 3.7. приведены спектры поглощения раствора железа(II) $1 \cdot 10^{-4}$ с концентрацией лиганда $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Изменение спектров доказывают, что состав раствора меняется, т.е. свидетельствует об образовании новых свет поглощающие частиц при 340 нм.

Образованию моноядерного комплекса Fe(II) можно отнести спектром поглощения, у которых наличие максимума наблюдается при 252 – 340 нм. Наличие максимумов в области длин волн от 229 до 340 нм, т.е. оно указывает на последовательное присоединение лиганда к центральному атому, что указывает на ступенчатый характер комплексообразования [125].

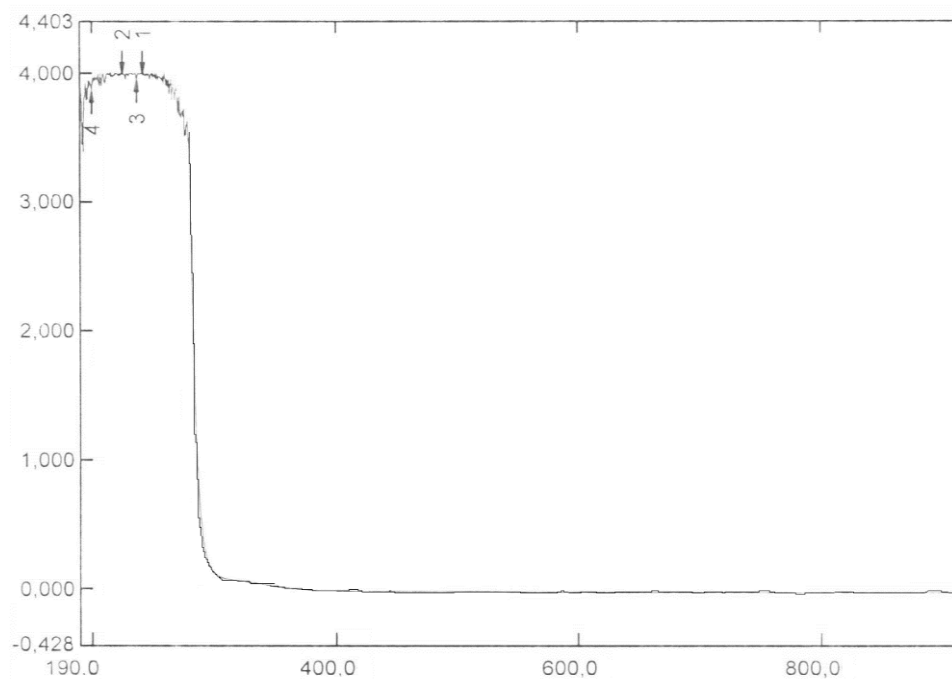


Рисунок 3. 8. - Зависимость поглощения растворов А от длины волны λ мерказолил–вода при $\text{pH} = 3,5$; концентрация лиганда $[\text{Мерк}] = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

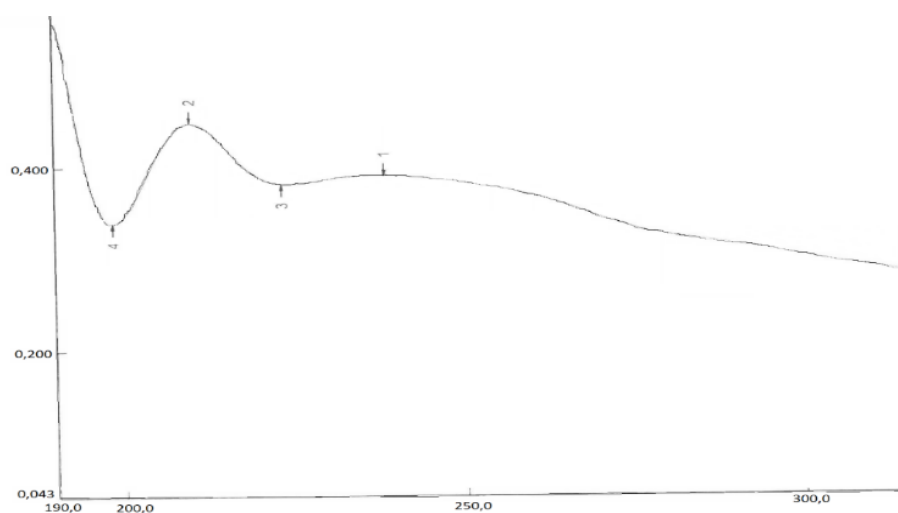


Рисунок 3. 9. - Зависимость поглощения растворов А от длины волны λ системы Fe(II)-мерк–H₂O при $\text{pH} = 3,5$; концентрации $\text{FeSO}_4 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л и концентрациях мерказолил $1 \cdot 10^{-4}$.

Соотношение металл–комплексобразователь и лиганд уточнено с помощью точки эквивалентности и равно 1:1. Следовательно предположить, что в растворе образуется комплексное соединение состава FeL^{2+} .

На основании вышеизложенного методом электронной спектроскопии показано, что в кислой области раствора образуется комплексная частица двухвалентного железа.

3.7. Исследование методом дериватографии и термических характеристик синтезированного комплекса цинка с мерказолилом

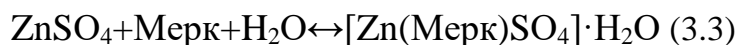
Создались благоприятные условия для синтеза комплексных соединений железа и цинка, которые преимущественно осуществлялся в водном растворе с рН от 6,5 до 7,0.

Как видно из вышеуказанного рисунок 40 в широком диапазоне рН от 4,5 до 8,0 исследуемый нами лиганд находится в нейтральной форме и $pK = 2.11$.

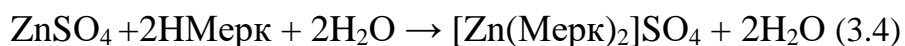
В данном диапазоне цинк может соединиться с мерказолилом .

При синтезе соединений комплекса цинка с мерказолилом учитывают соотношение компонентов.

При синтезе соединений комплекса цинка с мерказолилом учитывают соотношение компонентов 1:1, получен порошок беловато-желтого цвета. На основе элементного и физико-химического анализа реакцию образования данного соединения можно представить уравнением:

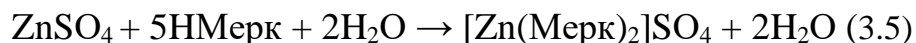


Если увеличить концентрацию мерказолила в растворе, т.е. соотношение компонентов 1:2, тогда образуется белый осадок, где на один моль цинка приходится два моля мерказолила. Полученный осадок в виде погашенного известняка. Механизм образования данного комплекса имеет следующий вид:



Для уточнения полного растворения комплексного соединения нами было взято соотношение цинка к лиганду 1:5, сначала образуется белый осадок, который затем полностью растворяется.

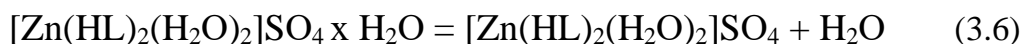
Реакцию комплексообразования можно представить уравнением:



Изучена зависимости молярной электропроводности комплексного частица $[\text{Zn(HL)}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ и выявлено в широком интервале температур от 20-50⁰С наблюдается изменение в пределах 126,6-188,6 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹, и это показывает, что данная комплексная частица относится к 1:1.

После изучения термического разложения стало ясно, что в вновь синтезированных соединениях цинка и мерказолила происходит очень сложный процесс термического разложения, отличающийся от процесса термического разложения чистого мерказолила. Термическое разложение протекает в различных фазах и уменьшение массы указывает на то, что процессы являются эндотермическими или экзотермическими.

Изучено, что в интервале 1000⁰ С при термической дегидратации комплекса $[\text{Zn(HL)}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в воздушной атмосфере происходит 10% потери масс. Где видно из рисунка 63 на кривой ДТА наблюдается эндоэффект. Если потери масс составляет 4,5%, то это доказывает испарение одного моля воды из комплекса. Механизм реакции протекает следующим образом:



При температуре 180⁰С -340⁰С протекает вторая стадия разложения комплекса. В этом диапазоне температур, как видно из кривой ТГ, масса комплекса уменьшается на 63%. Наблюдается изменение цвета, где из белого порошка превращается в коричневый при температуре 340⁰С в изотермических условиях.

Выше температуры 340⁰С комплексное соединение чернеет и теряет 63% массы. Учитывая потерю массы комплекса, данные элементного анализа и ИК-спектроскопии (отсутствие полос, характерных для мерказолила), можно предположить, что в интервале температур 180-350⁰С происходит

полное сгорание молекул мерзозолила. При разложении на последней стадии образуется сульфат цинка по следующей схеме:



В данном интервале температур на кривой ДТА наблюдаются два экзоэффекта. В интервале температур 500⁰С изучено точное определение процессов. В термошкафе в течение 2-3 часов до постоянного веса 0,5 г комплекса выдерживали в экзотермических условиях. В данной температуре на кривой ДТА наблюдается экзотермический эффект. В последней стадии в составе продукт реакции наблюдается металлический цинк. Схема разложения соли сульфата цинка протекает по следующим уравнениям:



На кривой ТГ (рис.63) найденно термограмма комплекса $[\text{Zn}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 100-110⁰С характеризуется эндоэффектом, соответствующим потере массы 4,5% на кривой ТГ.,

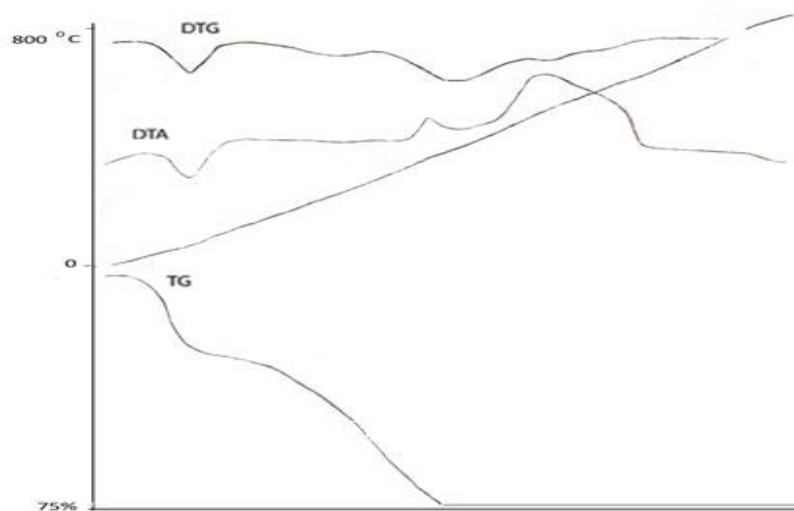


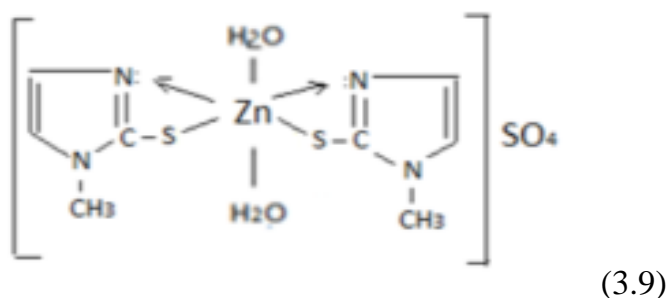
Рисунок 3.10. - Термогравиграмма сложного состава $[\text{Zn}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Исследования показали, что термическое разложение мерказолатных комплексов цинка на воздухе происходит в три стадии и включает процесс дегидратации, термическое разложение молекул мерказолила в комплексах, сульфатное разложение и образование металлического цинка [126].

3.8. Структурная формула синтезированных комплексных соединений

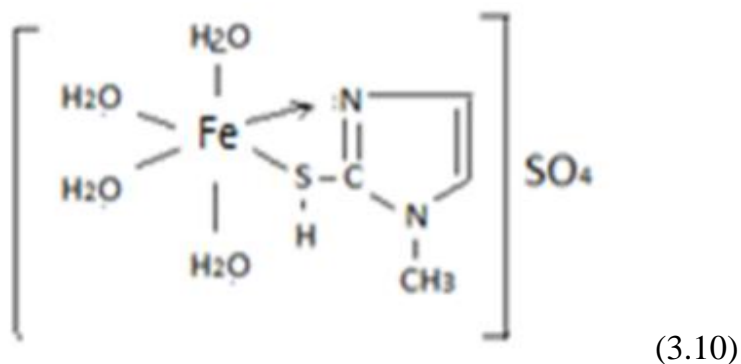
Состав синтезированного соединения в общем виде установлен методами оксидметрии, элементного анализа УФ и ИК – спектроскопией позволили предложить структуру полученных координационных соединений.

Образование координационного соединения цинка с мерказолилом происходит согласно следующего уравнения:



Новое координационное соединение, химическое название Цимерк согласно номенклатуре координационных соединений ЮПАК – диаквади (1-метил-2-меркаптоимидазол) цинк(II) сульфат $[ZnL_2(H_2O)_2]SO_4$, где, L - обозначение 1-метил-2-меркаптоимидазол, графическая формула, которого представлена формулой 3: синтезируется взаимодействием сульфата цинка с 1-метил-2-меркаптоимидазолом.

Графическая формула железа с мерказолилом. Химическое название согласно номенклатуры координационных соединений – диаквади (1-метил-2-меркаптоимидазол)железа(II)сульфат; $[FeL_2(H_2O)_2]SO_4$.



ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА (II) И ЦИНКА (II) С МЕРКАЗОЛИЛОМ

4.1. Безвредность комплексных соединений железа и цинка с мерказолилом

Фармакохимия сыграла огромную роль в создании многих лекарственных средств, к числу которых прежде всего относится средство для лечения заболеваний бактериальной этиологии. Эффективность и безопасность этих лекарственных средств устанавливается на основании результатов целого ряда научных исследований, в соответствие с международными стандартами.

Взаимствованные из опыта.

В данной таблице приведены результаты токсических координационных соединений железа(II) и цинка(II) с мерказолилом.

Таблица 4.1. - Токсичность комплексов железа(II) и цинка(II) с мерказолилом

Летальная доза	Железа с мерказолилом	Цинк с мерказолилом
ЛД ₀₀	800мг/кг	1000мг/кг
ЛД ₅₀	1000мг/кг	1200мг/кг
ЛД ₁₀₀	1320мг/кг	1600мг/кг

Изучение неинвазивности при исследовании проведенные на белых мышах и кроликах (по 15 голов в каждой группе животных) показали, что синтезированные соединения соответствует литературным данным по указаниям по определению токсических свойств препаратов, приведенные в [127].

Для исследования использованы белые мыши с массовым весом от восемнадцати до двадцати граммов и кроликом породы шиншилла с весовой массой от 2,5 – 2,7кг. Приготовлено суспензия в виде 10% раствора о 0,9% раствором хлорида натрия. Суспензию в визуально -терапевтической дозе 0,5г/кг массы тела с водой вводили белым мышам количество (n=5) и

кроликом в течение семи дней по два раза в сутки и в течении четырнадцати дней за ними велось наблюдение. Во время эксперимента особое внимание было уделено внешнему виду, общему состоянию рефлекторной деятельности, времени кормления, а также ритму и частоте сердцебиения и количеству дыхательных движений данных животных.

До начала исследований сперва, наблюдая за животными, содержали их в обычных условиях на протяжении 14 дней. Последний раз корм давали им вечером накануне опыта, прием воды не ограничивали.

Определение раздражающего свойства комплексного соединения цинка (II) с мерказолилом

Полученное комплексное соединение на основе цинка и мерказолила за 1 - 2 дня до эксперимента тщательно и осторожно выстригают ножницами или электромашинкой шерсть на спине кроликов и крыс. Кожа животных не должна содержать каких-то механических повреждений, поэтому нельзя для чистки кожи пользоваться депилятором. Шерсть выстригают на симметричных участках спины кроликов по обе стороны от позвоночника. Для опыта используют две группы животных; первая группа служит для аппликации изучаемого вещества, а вторая - для контроля. Время экспозиции для кроликов составило 4 часа, а для крыс продолжалось два часа. Наблюдения после однократной и повторной аппликации делилось две недели. Полученное комплексное соединение цинка наносили на 5 % участок кожи животного в строго дозированных количествах из расчета на 1 кг массы тела и на 1 см² поверхности кожного покрова, равномерно распределяя его на всей поверхности. В качестве растворителя использован вазелин и подсолнечное масло. Открытым способом было нанесено исследуемое вещество при температуре окружающей среды 18-24°C. Все шесть контрольных животных находятся в одинаковых условиях. После окончания экспозиции необходимо остатки вещества удалить теплой водой с мылом, избегая грубых приемов и манипуляций, способных вызывать повреждение кожи. Для установления количественных параметров токсичности при

резорбции вещества через кожу необходимы сведения о количестве вещества, проникшего в организм. С этой целью следует определить остаточные количества вещества на коже. Определение вещества в смывах проводится сразу после экспозиции при установлении DL_{50} , Lim_{ac}^{cut} и Lim_{ch}^{cut} . Функциональные нарушения кожи характеризуются появлением различной степени выраженности эритемы, отека, трещин, изъязвлений, изменением температуры и скорости проницаемости эпидермиса, снижением сопротивления кожи постоянному электрическому току, уменьшением ее нейтрализующей способности. Способность оценки функционального состояния кожи по выраженности эритемы и величине отека изложены в справочниках. Степень нарушения кожного покрова зависит от выраженности раздражающих свойств химического вещества, его концентрации и длительности воздействия. Оценка выраженности раздражающих свойств при однократной аппликации проводится по следующей классификации:

Классы	Средний суммарный балл выраженности эритемы и величины отека	Выраженность раздражающего действия
1	2	3
0	0	Отсутствие раздражающего действия.
1	0,1 - 2,0	Слабораздражающее действие.
2	2,1 - 4,0	Умеренное раздражающее действие.
3	4,1 - 6,0	Выраженное раздражающее действие.
4	6,1 - 8,0	Резко выраженное раздражающее действие.
5		Чрезвычайно сильное раздражающее действие.
6		Неразбавленное вещество вызывает некроз
7		50 % раствор вызывает некроз.
8		25 % раствор вызывает некроз.
9		10 % раствор вызывает некроз.
10		5 % раствор вызывает некроз.
		Растворы менее 5 % вызывают некроз.

К классам от 1- 4 относятся вещества, у которых степени выраженности раздражающего действия на кожу вызывающего раздражающий эффект у 50% животных (порог однократного действия вещества), и минимального разбавления, не вызывающего раздражения кожи.

Вещества, относящиеся к 5-10 классам, изучению кожно-резорбтивного действия не подлежат.

Для веществ, относящихся к 4-10 классам по раздражающему действию на кожу, ставится пометка "местное действие" (м.д.), т.е. опасны при попадании на кожу и слизистые оболочки глаз.

Нами приготовлена суспензия в виде 10%-ый раствор из исследуемого соединения и вводили в кожу мышей (массой 18–22 г). Приведенно повторное местное раздражающие действие на мышах с массовым весом от 18-22 кг. Приготовленную суспензию ежедневно наносили на выстриженный участок кожи в межлопаточной области по 1 капли 10% суспензии в течение 14 дней, а животным контрольной группы по одной капли подсолнечного масла. Наблюдение за животными обеих групп вели в течение 30 дней.

Кроликам породы шиншилла цимерк (комплекс цинк с мерказолилом) в виде 10% суспензии на 0,9% NaCl вводили однократно в объеме 0,5 мл в дозах 0,05 г/кг массы тела. Контрольным животным в соответствующих объемах вводили физиологический раствор. По ходу проведения перечисленных процедур наблюдали за общим состоянием, рефлекторной деятельностью, ритмом кормления, водного режима и ритмичностью сердца. Результаты этих испытаний приведенны в таблице 4. 2.

Таблица 4. 2. - Результаты испытаний острой токсичности комплексного соединения состава $Zn(HL)_2(H_2O)_2]SO_4 \cdot 2H_2O$

№	Ср.масса	Vмл	m г/кг	n _n /n _ж	LD %	C%
1	18	0,4	0,05	0/6	0	10
2	19	0,6	0,1	0/6	0	10
3	20	0,8	0,5	1/6	16,6	10
4	20	1,0	1,0	2/6	33,3	10
5	21	1,2	1,2	3/6	50	10
6	22	1,4	1,6	6/6	100	10

Примечание: число в счетчике - это количество убитых животных; число в знаменателе - количество животных в группе;

4.2. Хроническая токсичность комплексных соединений железа и цинка с мерказолилом

Для уточнения хронической токсичности синтезирующего соединения цинка с мерказолилом были проведены опыты по скармливанию соединениями белых мышей и кроликов породы шиншилла в течение 21 суток. Названные подопытные животные были при этом сгруппированы следующим образом: три группы по пяти белых мышей (массой 18-19г) и три группы по пяти кроликов породы шиншилла (массой 2,7–3,0кг). Доза вскармливания цимерка составляла примерно в 2, 5 и 10-кратной ориентировочно-терапевтической дозе (0,5г/кг массы тела). Но контрольным группам животным испытуемого соединения не давали. В течение 30 дней наблюдали за лабораторными животными. В зависимости от динамики массы и температуры тела использована различная доза исследуемого соединения (1,0; 2,5; 5,0г/кг массы тела). Наблюдали характер локомоторной активности, стереотипное поведение и оценивали выносливость животных.

4.3. Острая токсичность соединения цинка с мерказолилом

Для изучения острой токсичности цимерка использовано семь групп кроликов по принципу парных аналогов с массовым телом от 1,5 - 2,0 кг, которые содержались при обычных условиях. Животным корм давали вечером без ограничения воды. Нами была приготовлена суспензия в виде 10% физиологического раствора и скармливали им кроликов. Шесть группам каждый день однократно перорально в объеме 0,4 мл в дозах 0,05 г/кг массы тела выводили по разному; 1-я группа- 0,1;2-0,5;3-1,2;4-2,5;5-3,5;6-4,0г/кг массы тела кормили животного. Кроме того животным в соответствующих объемах вводили физиологический раствор. Через шесть часов после кормления суспензии производили очередную дачу корма кроликам, которых в дальнейшем переводили на обычный режим.

При контроле над животными в течение 14 дней особенно учитывалось общее состояние, внешний вид, поведенческие реакции, прием пищи и воды, ритм и частоту сердцебиения, количество дыхательных движений.

4.4. Изучение аллергенных и раздражающих действий комплексного соединения цинка с мерказолилом (Цимерк)

Исследования аллергенных и раздражающих действий цимерка проводились в течение 21 дня. За это время представителям разных групп мышей и кроликах породы шиншилла выводили однократную аппликацию 10% суспензии цимерка на кожу. Для определения раздражающего свойства синтезированных соединений цинка с мерказолилом использовано восемь лабораторных мышей с массой от массы 18 - 22 г. На межлапаточной области кожи мышей каждый день на выстриженную участку наносили по 1 капле 10% суспензии синтезированного комплекса цинка с мерказолилом, которое продлилось 14 дней, а животным контрольной группы (n=8) наносили каждый день по одной капле подсолнечного масла.

Все перечисленные опыты и наблюдения за животными показали, что цимерк не вызывает кожно-раздражающего действия.

Подобные исследования также были проведены с целью обнаружения действие цимерка на слизистую оболочку глаза. Опыт проводился на кроликах-самки пародой шиншилла с массой от 2,8 - 3,0 кг, которых разделяли на две группы, в каждой группе находились по восемь лабораторных животных.

Исследуемим животным первой группы часто выводили 10% суспензию цимерка в количестве одной капли в конъюнктивальный мешок, а второй группе (контрольной) в том же количестве давали – дистиллированную воду. После тщательного наблюдения данных опытов установлено, что местное раздражающее действие цимерка на слизистые глаз при однократном введении выражено очень слабо.

Таким образом выявлено, что у синтезированного соединения на основе цинка с мерказолилом не обнаружено кожно-раздражающего и кожно-резорбтивного действия.

Комплекс цинка с мерказолилом, который несколько раз капали его для определения раздражающего свойства на слизистую глаза лабораторным животным, показал, что данное соединение безвредно.

4.5. Определение антиоксидантного свойства синтезированного комплексного соединения железа(II) и цинка(II) с мерказолилом свойства методом спиновых меток

После получения комплексного соединения цинка и мерказолила были изучены его биологические свойства, одним из которых является антиоксидантное свойство. Для этого нами был использован метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

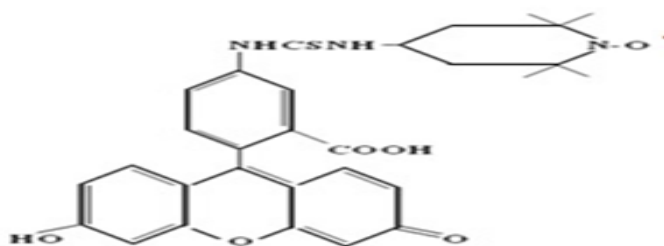
С помощью данного метода наблюдались парамагнитные молекулы, находящиеся внутри непарамагнитной матрицы любой морфологии. Исследовано, что комплекс был ковалентно соединён со спин-меткой (стабильным нитроксильным радикалом) в положении his-15.

Причина возникновения многих заболеваний и даже старения организма зависит от свободных радикалов и реакции с их участием. Для регуляции протекания свободно-радикальных превращений в организме основную роль играют антиоксиданты. Особенности метода спиновых меток заключаются в том, стабильного нитроксильного радикала вводят в матрицу исследуемого образца, ЭПР-спектр которого чувствителен к конформационных степеней свободы белковой макромолекулы, которое ядрами атома азота связан с анизотропией g-фактора и сверхтонкого взаимодействия электронного спина. ЭПР-Спектры сильно взаимосвязаны от направления радикала во внешнем магнитном поле. Изучая научные

статьи можно сказать, что в научной литературе спиновыми метками называют нитроксильный радикал, который химически присоединяется к молекулам исследуемого объекта.

Исследованы подвижности спиновых меток, т.е.в молекуле полученного синтезированного комплексного соединения железа(II) и цинка(II) с мерказолилом выведено различное концентрации данной вещество.

Гидроксильный радикал, который использован в качестве спиновых меток имеет следующую структурную форму и приведено формулой 4.1.



(4.1)

Для проведения эксперимента сначала 0,2 г синтезированного соединения растворяли в этиловом спирте концентрации, которая равна $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Работа проводилась в радиометре РЭ-1306 с внутренним диаметром 1,5 мм. В спин-меченном образце помещали меченные образцы объёмом 0,3 мл. [128]. Чтобы снять образцы ЭПР-спектора должны найти оптимальные условия (рис.19-20) как релакция СВЧ мощности 4 дБ; ширина выпрямлении магнитного поля 300 Э; скорость выпрямлении магнитного поля 50 Э/мин; ширина ВЧ модуляции 0,3 Э; постоянная времени 0,3 с и частота модуляции 100 кГц.

По формуле 4.2 вычислено время корреляции вращения спиновых меток в исследуемых веществах:

$$\tau_c = \frac{\left(\sqrt{\frac{I_0}{I_{-1}}} - 1\right) \Delta H_0}{3.6 \times 10^{-1}} \text{ с}, \quad (4.2)$$

где - ΔH_0 диаметр внутреннего компонента и J_0/J_{-1} - относительные параметры центральной компонент ЭПР-спектра.

Данное исследование приведено при температуре от 27-28⁰С и раствора комплекса с концентрации 0,004 моль/л. В ЭПР-спектрах фиксируется торможение спектрального параметра вращательной диффузии подвижности спиновых меток понижается, т.е подвижности нитроксильного радикала усиливаются и сужается сигнал.

Выявлено, что в ЭПР-спектрах которые приведены на рисунках 67-68 при комнатной температуре с снижением концентрации комплекса наблюдается затухание и сужение. При исследовании выявлено что некоторые спектральные параметры уменьшаются как ΔH_0 , ΔH_{+1} , ΔH_{-1} - это соответственно центральный, низкопольный и высокопольный компонент спектра; J_0 , J_{+1} , J_{-1} – показывает интенсивность компонентов спектра с $M=0$, $+1$ и -1 , $\nu = 1/\tau$ - величина, условно называемая частотой вращения радикала.

Таблица 4. 3.- Концентрационная зависимости среды от параметров ЭПР -спин метки синтезированного комплексного соединения сульфата железа с мерказолилом.

Наименование комплекса:	Спектральные параметры								
	I_{+1} , мм	I_{-1} , мм	I_0/L_1	I_0 , мм	I_0/I_1	ΔH_{+1} , Гс	ΔH_{-1} , Гс	ΔH_0 , Гс	τ_c сек
Нитроксильный радикал	185	113	1,5	17,5	0,8	0,8	0,9	0,9	$0,1 \cdot 10^{-8}$
Mer+HP+0,1 моль/л	104	55	1,6	96	0,8	8,5	10,7	8,3	$0,85 \cdot 10^{-9}$
Mer+HP+0,01 моль/л	103	51	1,4	94	0,7	8,4	10,7	7,8	$0,89 \cdot 10^{-9}$
Mer+HP+0,001 моль/л	69	35	1,5	68	0,9	8,4	7,8	9,8	$0,96 \cdot 10^{-9}$
Fe+Mer+HP+0,1 моль/л	15	7	1,7	17	1,05	6	5	5	$0,34 \cdot 10^{-9}$
Fe+Mer+HP+0,01 моль/л	16	8	1,5	15	0,69	6	3	4	$0,31 \cdot 10^{-9}$

Образцы параметров ЭПР спектра спин меченых сульфата цинка, сульфата железа и мерказолила при различных концентрациях.

Пояснение: Прямая линия ЭПР-спектр характерна синтезированных комплексом

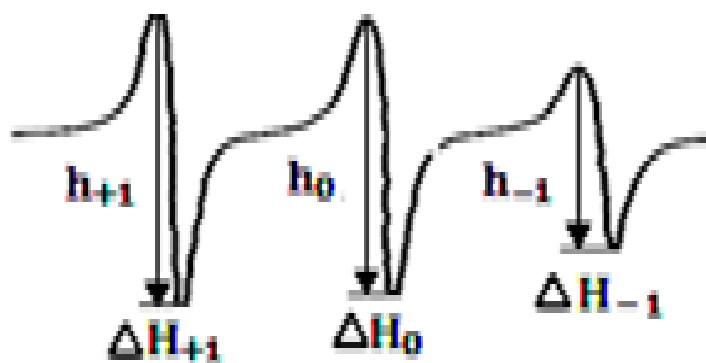


Рисунок 4. 1. – ЭПР спектры нитроксильного радикала (I) в спиртовом растворе с концентрацией $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

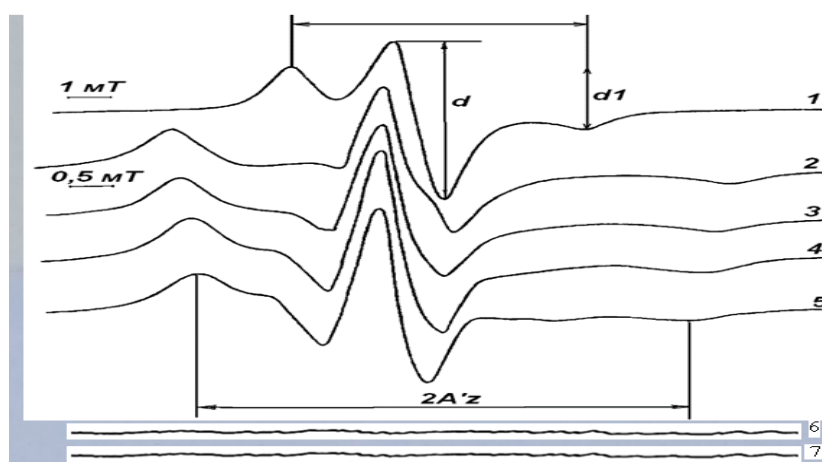


Рисунок 4. 2. - ЭПР спектры нитроксильного радикала (I) в этаноловом растворе при различных концентрациях комплекса Fe(II) и Zn(II) с мерказолилом а) 0,1 М/л; и б) 0,01 М/л; в) 0,001 М/л; 2- Комплекс Мерк + (FeSO₄·7H₂O) а) 0,1 М/л; б) 0,01 М/л; в) 0,001 М/л; 3- Комплекс Мерк + (ZnSO₄·7H₂O) а) 0,1 М/л; б) 0,01 М/л; в) 0,001 М/л; 4) - спин меченого среди сульфата железа: (FeSO₄ · 7H₂O) а) 0,1 М/л; б) 0,01 М/л; в) 0,001 М/л; 5- спин меченого среди сульфата цинка: (ZnSO₄·7H₂O) а) 0,1 М/л; б) 0,01 М/л; в) 0,001 М/л.

Для исследования и определения модификации молекулярной динамики бифизических, химических, медицинских и биологических соединений самый эффективный метод спиновых меток. Этот метод основан на прикреплении и чувствительности макромолекулы как они двигаются. ЭПР-Спектр очень чувствителен к конформации подвижности макромолекулы, которые связаны с анизотропной факторами и тонким взаимодействием спина электрона. В этом и заключаются особенности метода ЭПР. С помощью метода спиновой метки определяют количество

центров в изученных объектах, которые подвержены атаке нуклеации в результате реакции со спиновой меткой цианохлорида (I).

Для определения модификации стабильных радикалов используют анализ ЭПР-спектров спиновой метки [129]. Во время изготовления лекарств на основе растений надо учитывать месторождения растения. Для этого в фармацевтической и медицинской промышленности очень важное значение имеет место сбора растений потому, что месторождения влияет на лечебные свойства растения. Данная работа посвящена изучению ЭПР-спектра спин меченых образцов в разных концентрациях сульфата цинка и мерказолила.

На ЭПР-9 спектрометре регистрировались спектры ЭПР образцов в тонкостенных кварцевых ампулах диаметром 3-4 мм. Масса образца составляла 30 мг. Основную роль молекулярных сенсоров играют спиновые метки и предоставляют уникальную информацию о различных динамических изменениях в изучаемой системе.

Спектры подходят сильно придержанному вращению радикала с частотной корреляцией $s-1$, что показывает высокую жесткость их неупорядоченных участков в работе присоединения метки. Уровень влажности создавали следующим образом: 25 мг исследуемого средства маркировали и поместили в стандартные молибденовые ампулах с внутренним диаметром 3,0 мм в дистиллированную воду по объему исследуемой пробы. Регистрация спектров ЭПР проводилась при следующих условиях; интенсивность СВЧ-заторможение 6 дБ; диапазон сдвига магнитного поля 200Э; скорость сдвига магнитного поля 40 Э/мин; амплитуда ВЧ модуляции 100 кГц. Измерения проводились при 25⁰С и 77 К. Спектри ЭПР сульфата цинка и сульфата железа с мерказолилом приведены на рисунке 4.65. По формуле (4.3) вычисленно время корреляционного анализа спин-меток

$$\tau_c = 8 \cdot 10^{-10} \left(1 - \frac{2A_{zz}}{2A_{zz}^{\infty}} \right)^{-1,6} \text{ с}, \quad (4.3)$$

где τ_c - интервал между внешними экстремумами спектра ЭПР образца при температуре 298 К; A_{zz} - промежутки, который между внешними крайностями спектра ЭПР образца при температуре 77К. Процесс изотропного вращения нитроксильного фрагмента спиновой метки по броуновскому механизму диффузии вычисляют по формуле (4.3). В матрице ведённые формулы фактически вращение спин – меченого фрагмента может быть анизотропным.

Параметры спектров ЭПР приведённые на рисунках 4.64–4.65 показывают следующие параметры исследованных спин, меченных образцов при комнатной температуре:

- интервал между скоростями внешними радикалами которое составляет половину ширины линии в нижнем и верхнем полях соответственно;

- взаимодействие интервал слабых высвобождающихся маркеров и слабо полевых линий,

- интервал линии компонентов центрального ЭПР-спектра.

Перед началом исследуемого вещества несколько раз промывали дистиллированной водой, с помощью эфира и этилового спирта экстрагировали и сушили при комнатной температуре.

Таким образом после проведённого нами биологического анализа выяснилось, что синтезированное комплексное соединение цинка с мерказолилом при дозах до 1 г/мл не представляет вреда живым организмам, для которых летальная доза (LD_{50}) составляет 1,2 г/мл. Критическая доза при которой происходит вымерание подопытных животных составляет 1,6 г/мл (LD_{100}).

Данные результаты запатентованы Патентным центром Республики Таджикистан.

ВЫВОДЫ

1. Методом окислительного потенциала изучены процессы комплексообразования в системах Fe(0)-Fe(II)-мерказолил-вода и Zn(0)-Zn(II)-мерказолил-вода с применением стального и амальгамированного электрода цинка. Выявлено образование четырёх координационных соединений двухвалентного железа: FeHL, FeHLOH, FeL, FeL₂ и трёх координационных соединений цинка с мерказолилом: ZnHL, ZnL ZnL₂.

2. С помощью метода окислительного функции Юсуфова впервые определены равновесные модели комплексов железа(II) и цинк(II) с мерказолилом.

3. Для систем Fe(0)-Fe(II)-мерк-вода и Zn(0)-Zn(II)-мерк-вода впервые составлены химические равновесия комплексообразования, выведены эмпирические уравнения зависимостей логарифмов констант образования комплексов от ионной силы раствора. Рассчитаны стабильности моноядерных комплексов при различных ионных силах и температурах по сравнению с уравнением Васильева.

4. Анализированы и усовершенствованы методы синтеза комплексов железа(II) и цинка(II) с мерказолилом. Оказалось, координирование атомов цинка(II) и железа(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом происходит через атом серы, азота пиридина имидазольного цикла.

5. Изучены хронические, острые, токсические, аллергенные, раздражающие и антиоксидантных свойств комплексов цинка(II) и железа(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазола. Установлено, что синтезированные комплексы цинка(II) и железа(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазола является малотоксичным, не вызывают раздражения и аллергии.

Рекомендации по практическому использованию результатов

-Полученные научные результаты по комплексообразованию цинка (II) и железа (II) с мерказолилом могут быть использованны для объяснения и прогнозирования процессов комплексообразования биометаллов с биолигандами.

-Результаты полученные экспериментальными данными и расчёты констант устойчивости цинка(II) и железа(II) с мерказолилом могут использоваться как справочный материал, для научных сотрудников в сфере синтеза, а также может быть использован для студентов кафедры физической и коллоидной химии Таджикского национального университета, возможное применение при выполнении научных, исследовательских работ аспирантами и соискателями, студентами вузов химического и медицинского профиля.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Юсупов, З.Н. Координационные соединения некоторых 3d–переходных элементов с биоактивными лигандами./ дис. докт. хим. наук./ З.Н.Юсупов.// –Душанбе. -1998. -330с.
- [2]. Бобиев, Г.М. Синтез и биологические свойства низкомолекулярных тимусных пептидов и их биokoординационных соединений./ дисс. докт. биол. наук: 03.00.04 - биохимия, 14.00.25 – фармакология/ Г.М. Бобиев.// – Душанбе. -2000. -233с.
- [3]. Алексеенко, В.А. Цинк и кадмий в окружающей среде./ В.А. Алексеенко, А.В. Алещук, Л.Е. Безпалько.// - М.: Наука. -1992. - 200 с.
- [4]. Раджабов, У.Р. Приближенные термодинамические константы образования координационных соединений, образующиеся в системе Fe (III) - Fe (II) - имидазол – вода. / И.Х. Шарипов, З.Н Юсупов, У.Р. Раджабов. //Мат. науч. - практ.конф. «Достижения химической науки и проблемы ее преподавания», ТГНУ. –Душанбе. -2007. -С.177-181.
- [5]. Шиппер Э., Дэй А. Имидазолы и конденсированные имидазолы // Гетероциклические соединения / Под ред. Р. Эльдерфильда- М.: ИЛ.- 1961— Т.5.-С. 161-241.
- [6]. Ковалева, А.С. Биологическая роль железа и его соединений. /А.С. Ковалева, Л.М. Кубалова. // Современные наукоемкие технологии. – 2014. –№7-2. –С.89-89;
- [7]. Раджабов, У.Р. Биологические свойства азольных координационных соединений Fe, Cu и Zn. / У.Р. Раджабов, С.Г. Ёрмамадова, Р.Н. Рахимова, И.Х. Шарипов. // Вестник ТНУ. -2013. -№1/1(102). -С.135 -139.
- [8]. Кропачева, Т.Н., Комплексообразование железа (III) протопорфирина IXс имидазолом в модельных системах. / Т.Н. Кропачева, В.И. Корнев, А.Б. Килин, А.В. Тимофеев.// Вестник Удмуртского университета. -2003. - №S1. -С. 95-106.

- [9]. Раджабов, У.Р. Синтез и безвредность дибацинката. / У.Р. Раджабов, Р.Н. Рахимова, Н.Р. Сатторов, С.Г. Ёрмамадова, А.У. Козихонов.// Известия академии наук Республики Таджикистан. -2015. -№2(190). -С.48-53.
- [10]. Файзуллоев, Э.Ф. Новые аспекты изучения гидролиза железа (III)./ З.Н. Юсуфов, Э.Ф. Файзуллоев, М.А. Исмаилова. // –Изв. АН РТ, Отд. физ.-мат., хим., геол, и техн. н., -2010. -№4(141). -С. 51 – 58.
- [11]. Имомов, Р.Б. Новые биологически активные координационные соединения Fe(II) и Cu(II) с дибазолом. / З.Н. Юсупов, Р.Б. Имомов, У.Р. Раджабов. Доклады академии наук Республики Таджикистан. -2008. - Т.51. -№5. -С.362-366.
- [12]. Раджабов, У.Р. Координационные соединения цинка (II) с дибазолом. / Р.Н. Рахимова, У.Р. Раджабов. // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. -2016. -Т.59. -№9-10. -С.402-408.
- [13]. Бушуев, М.Б. Высокоспиновый комплекс $[FeL_2(NCS)_2] \cdot H_2O$ (L = 3,5-ди(пиримидин-2-ил)-4Н-1,2,4-триазол-4-амин. / М.Б. Бушуев, В.П. Кривопапов, В.А. Далецкий, В.А. Варнек, Л.А. Шелудякова, И.В. Юшина, О.П. Шкурко. // -Новосибирск.
- [14]. Бушуев, М.Б. Комплексы железа, меди, цинка и кадмия с полидентатными лигандами – производными азинов и азолов: синтез, свойства, полиморфизм, термический фотоиндуцированные переходы. /М.Б. Бушуев. // Автореф. канд. дис. -Новосибирск. -2019. -40 с.
- [15]. Рахимова, М.М. Комплексообразование ионов Co, Fe, Cu и Mn с одно-и многоосновными органическими кислотами, нейтральными лигандами в водных растворах. / М.М. Рахимова. // Автореф. докт. дис. -Душанбе. - 2013. -35 с.
- [16] Ершов Ю.А. Механизмы токсического действия неорганических соединений / Т.В. Плетенева, Ю.А. Ершов. - М.: Медицина. -1989. -267 с.
- [17]. Мишустин, А.И. Расчет констант комплексообразования катионов переходных металлов с n- и o-донорными лигандами в водных растворах.

- / А.И. Мишустин. //Московский государственный университет. -2007. - Т.52. -№2. -С. 326-331.
- [18]. Семенов, В.В. Получение водорастворимых соединений железа(II) на основе железа(0), (1-гидроксиэтилидещдифосфоновой кислоты и органических аминов/ В.В. Семенов, Н.В. Золотарева, Б.И. Петров, О.В. Новикова, Е.Н. Разо, А.В. Круглов. //Журнал общей химии. - Н Новгород. -2018. -Том.88. -№3. -С. 482-486.
- [19]. Эшова, Г.Б. Влияние концентрационных параметров на комплексообразование в системе железо(0)-железо(II)-глицин-вода. / ДЖ. А. Давлатшоева, Г.Б. Эшова, М.М. Рахимова, М.О. Гуриев, Квятковская Л.В. // Журнал неорганической химии ТНУ. - 2018. - Том 63. -№4. -С. 525-530.
- [20]. Юсупов, З.Н. Значения констант образования координационных соединений Fe(III) и Fe(II) в водных растворах бензимидазола при различных ионных силах/ З.Н. Юсупов, Х.Д. Назарова, У.Р. Раджабов // Доклады АН РТ.- 2005, -Т.XLVIII, -№ 2. -С.75-80.
- [21]. Ёрмамадова С.Г. Термодинамическая характеристика реакций комплексообразования в системе железо (III)-железо(II)-дибазол-вода/ С.Г. Ёрмамадова.// Автореф. дисс...канд.хим.наук. -Душанбе, -2006, -23с.
- [22]. Якубова, М.М. Влияние координационных соединений железа и цинка на ростовые особенности проростков пшеницы / М.М. Якубова, З.М. Хамрабаева, М.С. Содикзода. // - Душанбе. -2020. -№4(89). -С. 8-11.
- [23]. Первова, И.Г. Координационные соединения никеля(II) и железа(II) с 1-(2(4)-хлорфенил) бензтиазолилформазаминами. / И.Г. Первова, П.А. Слепухин, А.В. Зайдман, Г.Н. Липунова, И.Н. Липунов. //Координационная химия. -2010. -Том. 36 -№3. -С. 214-220.
- [24]. Купцова А.О. /Методы замещения тиоксогруппы на оксогруппу в производных имидазолидин-2-тиона/ А.О. Купцова, Е.Е. Виноградова, А.Н. Кравченко, Г.А. Газиева. // Обзорная статья. -№5. -2022. -С 885-904.

- [25]. Сафармамадов, С.М. Комплексообразование кадмия(II) с 2 - метилимидазолом в водных и водно - спиртовых растворах/ С. М. Сафармамадов, К.С. Мабаткадамзода, Д.Ч. Мирзохонов. // Химия и химическая технология. -2020. – Том. 63. -№10. –С. 36-45.
- [26]. Мабаткадамова К.С. Комплексные соединения рения(V) и кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5. / К.С. Мабаткадамова //Автореф. дисс...канд.хим.наук. -Душанбе, -2011. -25с.
- [27]. Манонов, К.А. Комплексообразования меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в среде 5 моль/л HCl при 298 К / К.А. Манонов, Э. Д. Гозиев. // ТНУ. -2021. -№4. -С. 264-274.
- [28]. Шарипов, И.Х. Равновесия образования координационных соединений железа с гетероциклическими лигандами. /И.Х. Шарипов. дисс. Физическая химия// -Душанбе -2004. -98 с.
- [29].Проявкин, А.А. Термодинамика окислительно-восстановительных реакций с участием аква-оксокомплексов молибдена и железа в кислых водных растворах. / А.А. Проявкин. дисс.// -Санкт-Петербург. -2004. - 113 с.
- [30]. Содатдинова, А.С. Потенциометрический метод исследования комплексообразования серебра (I) с 2-метилимидазолом при 288-318К./ А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадов, А. Бахридин.// ТНУ. -2019. -№2. -С. 210-218.
- [31]. Бабуев, М.А. Исследование комплексообразования ионов кобальта, никеля и железа с полистирол-азо-хромотроповой кислотой/ М.А Бабуев, А.М. Амиров. // -вестник Догистанского государственного университета. -2016. -№6. -С.101-106.
- [32]. Крупенский, В.И. Комплексообразование железа (II) и марганца (II) с галактозой/ В.И. Крупенский, М.А. Нор. // -ВИНИТИ РАН, -2011. - №:221. -4 с.
- [33]. Крупенский, В.И. Комплексообразование железа (II) и марганца (II) с маннозой/ В.И. Крупенский, Л.А. Никифорова. // -2013. -№: 60. -4 с.

- [34]. Омурзакова, Г.Г. Исследование комплексообразования в системе 1-лейцин - сульфат железа (II) - вода при 25⁰C/ Г.Г. Омурзакова, Б.М. Мурзубраимов. // Успехи современной науки и образования. -2016. –Т.3. - №:5. -С.140-142.
- [35]. Давлатшоева, ДЖ.А. Комплексообразование железа(II, III) и цинка(II) в водно-ацетатных растворах. / ДЖ.А. Давлатшоева, И.Р. Рахмонов, К.ДЖ. Суяров, М.М. Рахимова, М.У. Бобоев.// -Вестник ТНУ. -2016. -№: 1-4 (216). -С. 148-153.
- [36]. Ледовская Е.М. «Металлы в организме человека». / Е.М. Ледовская.// Химия в школе, -2005, -№3. -80 с.
- [37]. Султонов, Р.А. Синтез и биологические свойства координационных соединений цинк и железа с ацетилцистеином. / Р.А. Султонов, У.Р. Раджабов, Дж.Р. Рузиев, С.Г. Ёрмамадова.// Наука и инновация. ТНУ - 2018. -№2. - С.222-225.
- [38]. Хабриева Р.У. Руководство по экспериментальному (доклиническому) изучению новых фармакологических веществ /Р.У. Хабриева -2 изд., перераб. И доп.-М.: ОАО «Издательство «Медицина», 2005. -832 с.
- [39]. Минушкина, Л.О. Агонисты имидазолиновых рецепторов: применение в клинической практике / Л.О. Минушкина, Д.А. Затейщиков, Б.А. Сидоренко // Фарматека. 2002. № 7/8. С. 42-48.
- [40]. Кудрин, А.В. Иммунофармакология микроэлементов. / А.В. Кудрин, А.А. Жаворонков, А.В. Скальный, О.А. Громова, М.Г. Скальная. // - Москва: издательство КМК. -2000. -537 с.
- [41]. Якубов, Х.М. Применение оксредметрии к изучению комплексообразования. / Х.М. Якубов.// -Душанбе: -Дониш. -1966. -119с.
- [42]. Россоти, Ф. Определение константы устойчивости и других констант равновесия / Х. Россоти, Ф. Россоти. // :пер. с англ.; под. ред. Д.И. Рябчикова. –М.: Мир. -1965. -564с.
- [43]. Самадов, А. С. Исследование комплексообразования железа(II) с п-ацетилтиомочевинной в кислой среде. / А.С. Самадов, И. Г. Горичев, А.В.

- Кузин, С. М. Сафармамадов, К. ДЖ. Суяров.// –Душанбе. -2019. -С. 251-255.
- [44]. Шоедарова, З.А. Комплексообразование железа(II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 5 моль/л HCl./ А.А. Аминджанов, З.А. Шоедарова, К.С. Мабаткадамова, С.М. Сафармамадов. // -Вестник Пермского университета. -2016. -№ 1 (21). -С. 51-59.
- [45]. Удоева, Л.Ю. Комплексообразование марганца (II) и железа (II) с многоатомными спиртами/ Л.Ю. Удоева, А.В. Баталов, Н.В. Печищева, А.С. Ивашев. // - 2015. -С. 39-43.
- [46]. Бекназарова, Н.С. Комплексообразование железа (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 4 моль/л H₂SO₄ при 273 К / А.А. Аминджанов, Н.С. Бекназарова, З.А. Шоедарова. //-Вестник ТНУ. – 2014. -№ 1-3 (134). -С. 123-127.
- [47]. Раджабов, У.Р. Синтез и применение металлосодержащих биоактивных координационных соединений. / С.Г. Ёрмамадова, У.Р. Раджабов, Ш. Мижгон, Р.Н. Рахимова. // -Душанбе: “Ирфон”. -2017с. -152с.
- [48]. Раджабов, У. Комплексообразование Fe(II) и Cu(II) с некоторыми азолами и аминокислотами. / У. Раджабов, С.Г. Ёрмамадова.// - Душанбе: “Ирфон”. -2017. -234с.
- [49]. Ёрмамадова, С.Г. Исследование процессов комплексообразования в системе Fe(II)–мерказолил–H₂O–методом оксредметрии. / С.Г. Ёрмамадова, У. Раджабов, И.У. Камолова. // ISSN.1812-3368. -Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. серии Естественные науки. DOI:10.18698/18123368. -2023. -№6. -С.70-82.
- [50]. Давлатшоева, ДЖ. А. Процессы комплексообразования в системе Fe(II)–Fe(III)–H₂Sal–C₂H₅OH–H₂O./ ДЖ. А. Давлатшоева, Г.Б. Эшова, М. Рахимова, Ф. Мираминзода.// Журнал физической химии. Российская академия наук. -2023. -Т.97. -№ 3. -С. 355-362.
- [51]. Рахимова, М.М. Координационные соединения железа с анионами одноосновных органических кислот. Модели процессов их образования./

- М.М. Рахимова, Н.З. Юсупов, Т.М. Нурматов, М.А. Исмаилова, Э. Файзуллаев. // Журнал неорганической химии. Российская академия наук -2013. -Т.58. -№6. -813 с.
- [52]. Камолова И.У. Зависимость процессов комплексообразования железа(II) с мерказолилом от ионной силы раствора. / И.У. Камолова. // Изв. АН РТ -2023. -№1(190). - С.72-78.
- [53]. Ёрмамадова С.Г. Процессы образования мерказолатных комплексов железа(II) с в водной среде / С.Г. Ёрмамадова. // Известия Национальной академии наук Таджикистана. -№1(190). -2023. -С. 64-71.
- [54]. Саватеев, К. В. Синтез, строение, свойства и биологическая активность нитроазолопиримидинов. / К.В. Саватеев. // автореф. дисс. - Екатеринбург, -2017. -24 с.
- [55]. Юсупов, З.Н. Способ определения состава и констант образования координационных соединений/ З.Н. Юсупов //Патент РТ № ТЈ 295. Заявка № 37000501. Оpub.в бюлл. -№ 21. - 2001г.
- [56]. Раджабов У.Р. Гомо- и гетеровалентные координационные соединения Fe(III)-Fe(II) с дибазолом. / Р.Б. Имомов, У.Р. Раджабов, З.Н. Юсупов, С.Г. Ёрмамадова. // Координационные соединения и аспекты их применения: Сб. науч. тр. –Душанбе: Эр-Граф. -2002. - Вып. 4. -С.99-102.
- [57]. Мадиномов, А.М., Соединения железа(II,III) с метионином./ У.Р. Раджабов С.Г. Ёрмамадова, И.У. Камолова. //Доклады национальной академии наук Таджикистана. – Душанбе. -Том 65, -№11-12. -2022, С.761-767.
- [58]. Раджабов, У.Р. Координационные соединения серебра(I) с метронидазолом./ У.Р. Раджабов, М. Шухратзода, С.Г. Ёрмамадова, А.У. Козихонов. // Докл АН РТ. -Душанбе. -2018. - Т.61. -№2. –С. 176 – 182.
- [59]. Раджабов У.Р. Координационные соединения цинка (II) с дибазолом. / У.Р. Раджабов, Ахмедов, Н.Р, С.Г. Ёрмамадова, Х.Дж. Саидова, А.У. Козихонов. // Докл АН РТ. -Душанбе. - Т.59. №9 - 10. -2016, С. 402-408.

- [60]. Хасанов Н.Р. Координационное соединение меди (II) с дибазолом, проявляющее противомикробную активность./ И. Саттори, Н.Р. Сатторов, Н.Р. Хасанов, Н.Ф. Шеров, У. Раджабов, З.Н. Юсупов, Р.Б. Имомов. // Вестник Таджикского национального университета. - Душанбе, «Сино». 2010. №-3(59). -С. 200 - 205.
- [61]. Якубов Х.М. Термодинамические характеристики реакции образования координационных соединений ионов железа с имидазолом./ Х.М. Якубов, У. Раджабов, Е.Я. Оффенгенден. // Журн. неорг. Химия. вып.2. - Т.31. -1986. - С.422-427.
- [62]. Назарова Х.Д. Комплексы железа с бензимидазолом / У.Р. Раджабов, Х.Д. Назарова, З.Н. Юсупов. //Мат. науч.-прак. конф. посвящ. 70-летию агрономического факультета Тадж. аграр. уни-та и 80-летие города Душанбе. ТАУ. -2004. -С.145-148.
- [63]. Назарова Х.Д. Влияние ионной силы на образования координационных соединений в системе Fe(III)–Fe(II)–бензимидазол-вода при 288 К. / У.Р. Раджабов, Х.Д. Назарова, З.Н. Юсупов // Докл. АН РТ. -2005. - Т. XLVIII, -№ 1. -С.53-58.
- [64]. Назарова Х.Д. Зависимость константы образования координационных соединений Fe(III) и Fe(II) в водных растворах бензимидазола от температуры при ионной силе 0,1 моль/л / З.Н. Юсупов, Х.Д. Назарова , У.Р. Раджабов // Вест. Авиценны, -2006. -№ 1-2. -С.355-358.
- [65]. Ёрмамадова С.Г. Влияние температуры на образования координационных соединений при ионной силе 0,1 моль/л. / У.Р. Раджабов, С.Г. Ёрмамадова, З.Н. Юсупов // Вест. Авиценны. -2006. - № 1-2. -С.348-350.
- [66]. Раджабов, У.Р. Влияние ионной силы на процесс комплексообразования в системе Fe(III) -Fe(II)-дибазол- сложный растворитель при 298 К. / У.Р. Раджабов, З.Н. Юсупов, С.Г. Ёрмамадова. // Докл. АН РТ.- 2005. -Т. XLVIII, -№ 8, -С.96-101.

- [67]. Ёрмамадова, С.Г. Комплексное соединение железа(II) с мерказолилом при 298 К и ионной силе 0,1 моль/л. / С.Г. Ёрмамадова, И.У. Камолова, У. Раджабов. // “Современная медицина: Традиции и инновации”. Юбилейная (70-я) научно-практическая конференция ГОУ ТГМУ им. Абуали ибни Сино с международным участием. -Душанбе -2022. -С.133.
- [68]. Ёрмамадова, С.Г. Комплексообразования Fe(II) – мерказолил – H₂O методом оксредметрии. / С.Г. Ёрмамадова, И.У. Камолова, У. Раджабов. // Всероссийская школа – конференция молодых ученых «ДНИ НАУКИ В ИГХТУ» (24-28 апреля 2023 года). -Иваново. -2023. -С.124-126.
- [69]. Ёрмамадова, С.Г. Комплексообразование железа(II) с мерказолилом при температуре 298 К и ионной силе 1.0 моль/л. / С.Г. Ёрмамадова, У.Р. Раджабов, И.У. Камолова. // Докл АН РТ. -Том 64. -№11-12. -2021. - С.694-700.
- [70]. Камолова, И.У. Комплексное соединение железа(II) с мерказолилом при 298К и ионной силе 0,1 моль/л. /И.У. Камолова, С.Г. Ёрмамадова, У. Раджабов.// “Современная медицина: Традиции и инновации”. Юбилейная (70-я) научно-практическая конференция ГОУ ТГМУ им. Абуали ибни Сино с международным участием. -Душанбе -2022. -С.133-136.
- [71]. Камалова И.У. Исследование процессов комплексообразования Zn(II) и Fe(II) с ацетилцистеином / У.Р. Раджабов, Р.А. Султонов, С.Г. Ёрмамадова, Г. Наврузова, И.У. Камолова. // Сборник статей Республиканской научно-практической конференции «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Татарстан»,. - Душанбе - 2020. -С. 67-71.
- [72]. Вайдуллоева, М.Ш. Противомикробные свойства комплексных соединений Ag (I) с метронидазолом / М.Ш. Вайдуллоева, У.Р. Раджабов // Достижения современной биохимии в Таджикистане: тез. докл. Республиканской конф. - Душанбе, -2020. - С. 31-32.

- [73]. Kumor K, Nukesh, Upaduoalo S. Gatolytie Conversion of Glucose into Levulinie Acid Using-2-Phenil-2-Imidazoline Bosed Ion,s Liquid Cotalys// Molekuls. 2021.Vol.26. №2. p-p. 348-351.
- [74]. Шухратзода, М. Синтез и биологичекие свойства метрарга / М. Шухратзода [и др.] // Доклады Академии наук РТ. – 2017. - Т.60, -№11-12. - С.599-604.
- [75]. Шухратзода, М. Изучение безвредности «Метрарг»-а / М. Шухратзода // Фундаментальные и прикладные исследования в современном мире : сб. ст. / ТГМУ им. Абуали ибни Сино. -Д. -2017. -Т.2. -С.526-528.
- [76]. Падейская, Е.Н. 5-нитроимидазолы – антимикробные препараты для лечения бактериальных и протозойных инфекций. ООО «Консилиум медикум». -Том 6. -№ 1 (2004). –С.32-40.
- [77].Патент RU № **2 713 111 С1**. Сульфат тетра-[1- β -оксиэтил)-2-метил-5-нитроимидазол] цинка (II) гидрат, проявляющий бактериостатическую активность// Калетина Н.И., Якушева Н.Ю., Захарова В.Ф., Козлова Н.В., Лазурина Л.П., Пашков Е.П., Арзамасцев Е.В., Афанасьев Ю.И., Харитонов Ю.Я., Калуцкий П.В. Заявка:4918648/04, 1991.02.14
- [78]. Калетина, Н. И. N-Гликозиламины и микроэлементы. / Н. И. Калетина. // - Ереван.: АН АрмССР. -1988. -160 с.
- [79]. Виноградов, А.П. Аналитическая химия элементов / А.П. Виноградов– М.: Наука. -1975. -С. 29.
- [80]. Машковский, М. Д. Лекарственные средства / М.Д. Машковский. – М.: Издательство новая вольна. -2004. -С. 540 и 608.
- [81]. Модина, Л.И. Синтез металлоорганических и металлсодержащих соединений прямым окислением переходных металлов в полярных растворителях //Автореф. Дис. канд. хим. наук. -Н.Новгород.-1990. -112 с.
- [82].Мигуренко,Р.А. Научно-исследовательская работа. Учебно-методическое пособие./ Р.А. Мигуренко // -Томск: Изд-во ТПУ, -2006. - 184 с.
- [83]._Громова, О.А. Молекулярно-биологические основы нейропротекторных эффектов магния. / О.А. Громова, И.Ю. Торшин, А.Г. Калачева, Д.Б.

- Курамшина. // ЖУРНАЛ Неврологии и психиатрии. -Москва. -2011. - С.90-99.
- [84]. Яценко, Л. Д. Роль препаратов платины в лечении злокачественных опухолей / Л. Д. Яценко // Весник проблем биологии и медицины. – 2014. – № 1. – С. 36-40.
- [85]. Логинова, Н.В. «Химия лекарственных соединений», утвержденного и введенного в действие постановлением Министерства образования Республики Беларусь от 30.08.2013 г. №87.
- [86]. Кыдырмаева, Н.Ш. Комплексные соединения хлоридов магния и кальция с имидазолом: Синтез и физико-химические свойства./ Н.Ш. Кыдырмаева, Э.А. Аламанова, Ж.И. Бердалиева, А.Т. Дуйшонбаева, К.С. Исакова.// Кыргызская Республика: -Бишкек, -№1 -2023 -С. 24-30.
- [87]. Тхакушинова, А. Т. Биогенная роль комплексных соединений и применение в медицине / А. Т. Тхакушинова, Ю. А. Мамонова // Международный студенческий научный вестник.
- [88]. Неёлова, О. В. Комплексные соединения и их роль в медицине / О. В. Неёлова, Д. Т. Бокиева // Международный студенческий научный вестник. – 2016. – № 3. – С. -463с.
- [89]. Азизов, М.А. О комплексных соединениях некоторых микроэлементов с биоактивными веществами. / М.А. Азизов.// Медицина: -Ташкент. -1969. -97 С.
- [90]. Алексеев, В. Г. Комплексообразование ампициллина с катионами цинка и кадмия в растворах нитрата калия. / В. Г. Алексеев, Е. А. Милашс, С. В. Ларин, О. Ю. Шигина. // Коорд.химия. –2006. –Т.3, вып.32. –С.492-496.
- [91]. 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, О. Ю. Шигина. //Коорд.химия. –2006. –Т.52, вып.3. –С.433-445.
- [92]. Ёрмамадова, С.Г. Зависимость процессов комплексообразования железа(II) с мерказолилом от ионной силы раствора /С.Г.Ёрмамадова,

- Камолова И.У, У.Раджабов //Республиканская научно-практическая конференция преподавателей и сотрудников ДМТ, посвященная «Годам индустриального развития (2022-2026)» и «Мавлоно Джалалиддин Балхи»-Душанбе, 2022. С. 291-293.
- [93]. Ёрмамадова, С.Г. Комплексообразование железа (II) с мерказолилом при 298 К и ионной силе 1,0 моль/л/ С.Г. Ёрмамадова, У.Р. Раджабов, И.У Камолова. //Материалы международной научно-практической конференции на тему «Развитие химической науки и областей ее применения», посвященной 80-летию чествования памяти Д.И.Х., члена-корреспондента АМИТ, профессора Кимсанова Бури Хакимовича (10 ноября 2021 г.). –Душанбе. -С.197-199.
- [94]. Захарьевский, М.С. Оксредметрия / М.С. Захарьевский. //– Л.: Химия, -1967. -118с.
- [95]. Раджабов, У.Р. Оксредметрический метод установления состава гетеровалентных комплексов железа (II, III) в водных растворах имидазола и бензимидазола / У.Р. Раджабов, З.Н. Юсупов, Х.М. Якубов. // Докл. АН Тадж. ССР. – 1988. – Т. 31, -№11. – С. 730-734.
- [96]. Раджабов, У.Р. Оксредметрическое исследование системы Fe (III)-Fe (II)- бензимидазол-вода/ У.Р. Раджабов, З.Н. Юсупов, Х.Д. Назарова.// Мат. науч.-теор.конф.профес. – препод. состава и студентов «День науки».- Душанбе, -2001. -С.56.
- [97]. Юсупов, З.Н. Окислительная функция для расчета равновесий образования координационных соединений в окислительно-восстановительных системах. / З.Н. Юсупов. // тез. докл. всерос. симп. «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах». – Красноярск. -Сиб.ГУ. -2006, -С.151-152.
- [98]. Рахимова, М.М. Теоретические основы метода окислительного потенциала Кларка- Никольского. / М.М. Рахимова, Э.Ф. Файзуллозода, Дж.А. Давлатшоева, А.С. Маметова. // -Душанбе. -ЭР-граф. -2020. -312с.

- [99]. Корякин, Ю.В. Чистые химические реактивы/ Ю.В. Корякин, И.И. Ангелов. –М.: Химия. -1974. – С.406.
- [100]. Кельнера, Р. Аналитическая химия: Проблемы и подходы: В 2 т./ пер. с англ.:под ред. /Р. Кельнера, М. Отто, М. Мерме, М. Видмера. –М.: Мир:ООО «Издательство АСТ», -2004. –Т.2. -758с.
- [101]. Снигирева, Е. Справочник физико-химических величин. Издательство: Азбука-2000. ISBN: 978-5-4439-0041. -2019г. -28с.
- [103]. Пугачевич, П.П. Работа ртутью в лабораторных и производственных условиях. /П.П. Пугачевич// Большая химическая энциклопедия «Химия нефти и газа». –Москва. -1972г. -179с.
- [103]. Rajabov Umarali. Study of Physical and Chemical Properties of Zincas and Feras and Its Influence on the Processes of Rat’s Fetus Development. /U. Rajabov, R. Sultonov, A. Sanginov, S. Yormamadova, G. Navruzova. International Journal of Pharmacy and Chemistry. Special Issue: Drug Research: Current Insights for Search, Development and Analysis.Vol. ISSN: 2575-5730 (Print); ISSN: 2575-5749.6, -№3, -2020, pp. 31-36.
- [104]. Ёрмамадова, С.Г. Исследование процессов образования координационных соединений цинка(II) с мерказолилом./ С.Г. Ёрмамадова, У.Р. Раджабов, И.У. Камолова// 66–ая годовичная научно практическая конференция ТГМУ им. Абуали ибни Сино с международным участием «Роль и место инновационных технологий в современной медицине». –Душанбе. -2018. -27с.
- [105]. Ёрмамадова, С.Г. Координационные соединения цинка (II) с мерказолилом. / С.Г. Ёрмамадова, У.Р. Раджабов, И.У. Камолова.// IV международная научная конференция по вопросам физической и координационной химии, посвященная памяти докторов химических наук, профессоров Хамида Мухсиновича Якубова и Зухуриддина Нуриддиновича Юсупова (ТНУ). –Душанбе. -2019. -100с.
- [106]. Юсупов З.Н. Новый способ определения состава и констант образования комплексов в окислительно-восстановительных системах

- З.Н. Юсупов // тез. докл. науч.-теор.конф. «Современные проблемы физики конденсированных сред», посвящ. памяти заслуженного деятеля науки Таджикистана, профессора Нарзуллоева Б.Н., 45 мая 2007г. – Душанбе: 000 «ЭР-граф», 2007. - С. 91-97.
- [107]. Добош, Д. Электрохимические константы/ Д. Добош: пер. с англ. и венг. В.А. Сафонова; под. ред. Я.М. Колотыркина// М.: Мир. -1980. - С.88, 202, 240.
- [108]. Лайтинен, Г.А. Химический анализ/ Г.А. Лайтинен:пер.с англ. Л.З. Закаренко// – М.: Химия. -2003. -134с.
- [109]. Отто, М. Современные методы аналитической химии / М. Отто; пер. с нем. под ред. А. В. Гармаша. 2-е изд.испр// – М.: Мир химии. Техносфера. -2006. -416с.
- [110]. Юсуфов, З. Н. Практические работы по физической химии. Ч. 1. / З. Н. Юсуфов, Л. Х. Кудратова, К. Д. Суяров // – Душанбе: ТГНУ. -1993. – 83с.
- [111]. Ёрмамадова, С.Г. Комплексообразование цинка с мерказолилом при 308К./ С.Г. Ёрмамадова, У.Р. Раджабов, И.У. Камолова // Республиканская научно-теоретическая конференция. ДМТ. –Душанбе. - 2019. –ТШ. -26с.
- [112]. Ёрмамадова, С.Г. Комплексообразование железа (II) с мерказолилом при 298 К и ионной силе 1,0 моль/л. /С.Г. Ёрмамадова, У.Р. Раджабов, И.У. Камолова// Материалы международной научно-практической конференции. ДМТ. -Душанбе. -2021. С.197-199.
- [113]. Ёрмамадова, С.Г. Влияние ионной силы на процесс комплексообразования в системе Fe(II)-Мерк-Н₂O при температуре 308К./ С.Г. Ёрмамадова, У.Р. Раджабов, И.У. Камолова // Международная научно-практическая конференция. ДМТ. –Душанбе. -2023. -27 с.
- [114]. Оффенгенден , Е.Я. Влияние температуры и ионной силы на состав и области существования гидроксокомплексов / О.К. Ибрагимов, Е.Я.Оффенгенден. // Комплексообразование в окислительно –

- восстановительных системах: Сб. научн. тр. ТГУ. вып. III. –Душанбе. - 1976. –С.5-13.
- [115]. Никольский, Б.Н. Влияние температуры и ионной силы на термодинамические характеристики реакций образования комплексных соединений / В.В.Пальчевский, Б.Н.Никольский. // Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах. – Душанбе. -1973. -Вып.2. –С.5-25.
- [116]. Васильев, В.П. Термодинамика реакций комплексообразования в водном растворе /В.П. Васильев // Тез. докл. XVI Всесоюз. Чугаевского совещ.по химии комплексных соединений. Ч. 1. - Красноярск. -1987. –С. 5-8.
- [117]. Амерханова, Ш. К. Оценка термодинамических параметров процессов комплексообразования дибутилдитиофосфата и диизопропилдитиофосфата натрия с ионами железа (II)/ Ш. К. Амерханова, Р. М. Шляпов, У. А. Сайлаубеккызы, Ф. Ж. Беккулина. //Карагандинский государственный университет. -2012. –Т.12. -№:2. - С. 304-310.
- [118]. Ahrland S. The Relative Affinities of Ligand atoms for acceptor molecules and ions / S. Ahrland, J. Chatt , N.R. Davies // Quart Rev. – 1958. -V.12, N3. –P.265-269.
- [119]. Ёрмамадова, С.Г. Изучение комплексообразования железа(II) с мерказолилом при 298 К и ионной силе 0,1 моль/л. / С.Г. Ёрмамадова, У.Р. Раджабов, И.У. Камолова. // Сборник статей международной конференции по «Вопросам физической и координационной химии». – Душанбе. -2021. 87с.
- [120]. AD7714 3V/5V, CMOS, 500 mA Signal Conditioning ADC [Текст]. – Analog Devices. -1998. – 40 p.
- [121]. ГОСТ 30562–97 (ИСО 5764–87). Молоко. Определение точки замерзания. Термисторный криоскопический метод [Текст]. – Введ.

- 1999.01.07. – Минск.: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии, сертификации. -1999. 8 с.
- [122]. Tanabe Y. On the absorption spectra of complex ions I / Y. Tanabe , S. Sugano // Journal of the Physical Society of Japan. -1954.-№9(5). -P.753–766.
- [123]. Tanabe Y. On the absorption spectra of complex ions. II. / Y. Tanabe, S. Sugano // Journal of the Physical Society of Japan. -1954.-№9(5).-P.766–779.
- [124]. Ёрмамадова, С.Г. Спектроскопическое исследование сульфатного координационного соединения цинка с меркозолилом. /С.Г. Ёрмамадова, У.Р. Раджабов, И.У. Камолова. // Республиканская научно-теоретическая конференция. ДМТ. –Душанбе. -2019 с.
- [125]. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. / Тарасевич, Б.Н.// Москва. -2012. -52с.
- [126]. Ёрмамадова, С.Г. Физико – химические свойства и термическая устойчивость гидрогенхлорида бензилбензимидазола / С.Г. Ёрмамадова, И.У. Камолова, У. Раджабов, Х.А. Зоиров, А. Бадалов. // Вест ТНУ серии естественных наук. -2019. -№2. - С.218-223.
- [127]. Usov K.I. Yushkov G.G., Mashanov A.V. Acute toxicity of pyridoxine hydrochloride-containing and noncontaining antituberculosis drugs (an experimental study). Tuberculosis and Lung Diseases. -2014;(12): -p.76-82.
- [128]. Лихтенштейн, Г.И. Метод спиновых меток в молекулярной биологии / Г.И. Лихтенштейн. // М.: Наука. -1974. -256с.
- [129]. Раджабов, У.Р. Исследование метрарга методом спиновых меток / У.Р. Раджабов, М. Шухратзода, И.Х. Юсупов // Современные проблемы физики: сб.мат. / АНРТ Физико-технический инст. им. С.У. Умарова.- Д., -2018. - С. 153-155.
- [130]. Юсупов Х. Исследование конформационной подвижности в структуре лекарственного растения репейника (*arctium tomentosum* mill.) методом спиновых меток. /Х. Юсупов, Н.Н. Умаров// Доклады АН РТ. -2016, -Т-59, -№9-10.