ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК: 546. 72
ББК: 24.72
Х-24

На правах рукописи

ХАСАНОВ ОДИНА КУРБОНАЛИЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Fe(III) С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОНОМ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

(Неорганическая химия - 02.00.01)

Диссертация

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

член - корр. АН РТ,

доктор химических наук,

профессор Аминджанов А.А.,

кандидат химических наук,

доцент Бекназарова Н.С.

Душанбе -2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ…….…..…..4

ВВЕДЕНИЕ…….....5

ГЛАВА 1.ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ……...13

1.1. Синтез, строение и свойства координационных соединений железа(III) с органическими лигандами в водных и неводных растворах……13

1.2. Разнолигандные координационные соединения железа(II)……...23

1.3. Комплексообразование ряда переходных металлов с производными пиразолов в растворах…….32

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ……..39

2.1. Характеристики используемых веществ……..39

2.2. Методика синтеза 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона (тиопирин).....40

2.3. Методика постановки эксперимента……..…..…41

2.4. Определение констант устойчивости координационных соединений потенциометрическим методом…..……....42

2.5. Используемые расчетные формулы для обработки результатов……..43

ГЛАВА III. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА(III) С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОНОМ В РАСТВОРЕ…….....…46

3.1. Создание окислительно-восстановительного электрода на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион и его окисленной формы в смешанном растворителе…….....…..……46

3.2. Изучение комплексообразования в системе Fe(III) – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – смешанный растворитель (6 моль/л HCl: ацетон =1:1)– в широком интервале температур…….....……60

3.3. Комплексообразование железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе переменного состава……..……..79
ГЛАВА IV. ИЗУЧЕНИЕ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА(III) С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОНОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ……110
4.1. Изучение острой токсичности комплекса железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом……110
4.2. Изучение антимикробной активности и эффективности комплекса железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом……113
ЗАКЛЮЧЕНИЕ……..….……..115
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ…..…….119
ПРИЛОЖЕНИЕ…….142

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ

ФДПТ – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион;
ДМСО – диметилсульфоксид;
ЯМР – ядерный магнитный резонанс;
En– этилендиамин;
Piv– пивалат;
РСА – рентгеноструктурный аналз;
РФА – рентгенофазовый анализ;
AcAc– ацетилацетонат;
ДМФА – диметилформамид;
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс;
HTrz– 1,2,4-триазолтиол;
Pz – пиразол;
3,5-Me_2Pz–3,5-диметилпиразол-1-ил;
NH_2Trz – 4-амино-1,2,4-триазол;
DfgH – моноанион α-бензилдиоксим;
Py – пиридин;
Phz – фталазин;
n-$HOC_6H_4CO_2$ – пара-оксибензоат-анион;
Thiopir – тиопирин;
2– МИ – 2-меркаптоимидазол;
1-Met-2-МИ-1-метил-2-меркаптоимидазол;
Pythiol – пиридилтиомочевина;
3-Met-1,2,4-Tthiol – 3 -метил-1,2,4-триазолтиол;
3-Эt-1,2,4-Tthiol – 3 -этил-1,2,4-триазолтиол;
1,2,4-Tthiol –1,2,4-триазолтиол;
3,4-DiMet -1,2,4-Tthiol –3,4-диметил-1,2,4-триазолтиол;
4-Met -1,2,4-Tthiol –4-метил-1,2,4-триазолтиол;
3-Met-4-PhTthiol – 3 -метил-4-фенилтриазолтиол;
1-ФДПТ – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион;
ЭДТА –этилендиаминтетрауксусная кислота.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и необходимость проведения исследований по теме диссертации. Одним из приоритетных направлений в координационной химии является поиск новых типов лигандных систем для исследования процесса комплексообразования. Особый интерес представляет изучение закономерностей комплексообразования с участием гетероциклических соединений, имеющих различное количество координационно-активных атомов азота, кислорода, серы и т.п. Широкие возможности таких полидентатных молекул лигандов можно использовать для получения координационных соединений переходных металлов в водных и неводных растворителях в широком интервале температур и ионной силе.

1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион (ФДПТ) является производным пиразолона и одним из тех органических лигандов, которые занимает особое место. Эти соединения известны как аналитические реагенты, основные области их применения: фотометрия, титрометрия, осаждение, соосождение и экстракция. Указанные соединения являются слабыми основаниями и в своем составе имеют несколько тионных групп. По сравнению с другими серосодержащими реагентами, например, дитизон, дитиокарбаминаты, дитиопирилметан, соединение такого типа при хранении в твердом виде и в кислой среде при отсутствии окислителей устойчивы. В данной среде ионы металлов образуют устойчивые комплексы, поэтому их используют в качестве органических реагентов.

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал об использовании систем на основе 1-фенил-2,3-димиетилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы, изучены процессы комплексообразования с такими металлами как Fe(II), Re(V), Cu(II), Hg(II) и Ag(I) в кислых средах. Вместе с тем, сведения об использовании данных систем для других переходных металлов, например, для железа(III)- отсутствуют. В связи с этим, в данной работе впервые изучено влияние смешанного растворителя на процесс комплексообразования Fe(III) с ФДПТ

в широком интервале температур 273 ÷ 318 К потенциометрическим методом.

На основании вышеизложенного исследования процессов комплексообразования Fe(III) с 1-фенил-2,3-димиетилпиразолин-5-тионом в смешанных растворителях в среде 6 моль/л HCl и широком диапазоне температуры являются актуальными, так как они позволят получить дополнительные сведения о составе образующихся комплексных частиц, областях их существования, устойчивости и термодинамических функциях.

Степень изученности научной проблемы, теоретическая и методологическая основы исследований.

Изучению процессов комплексообразования Fe(III) с широким рядом органических соединений посвящены работы как отечественных, так и зарубежных стран. В работах Юсупова З.Н., Рахимовой М., Сафармамадзода С.М. представлены результаты по комплексообразованию Fe(III), Fe(II) с рядом азот-, серо и кислородсодержащим органическим лигандам водных растворах неорганических кислот. Установлены состав, устойчивость и закономерности протекания комплексообразования железа в зависимости от природы органического лиганда, состава раствора и температуры в смешанном растворителе. В работах учёных зарубежных стран, в том числе Граждана К.В., Амирова Р.Р., Пыэру Д.Ф., Попова Т.И., Лядова А.С., Мирасова В.Ш., Ревенко М.Д., Вершинина М.А., Хабарова Ю.Г., Беликова В.Г., Проскурина М.А., Мамедова А.Т., Зиятдинова А.Б., Баева А.К., Пыхтева О.Ю., Гамова Г.А., Шарнина В.А. изложены результаты исследования комплексообразования как в водном, так и водно-органическом растворителях. Выявлены закономерности изменения устойчивости и термодинамики процесса образования комплексов в зависимости от природы и содержания неводного растворителя.

Вместе с тем, в литературе не найдены сведения относительно комплексообразования Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворах смешанных растворителей.

Общая характеристика работы

Цель настоящей работы состояла в исследовании процессов комплексообразования в системах железо(III) – ФДПТ – смешанный растворитель при 273 – 318 К, выявлении основных закономерностей их протекания и изучение фармакологических свойств координационного соединения железа(III).

Объекты исследования: системы железо(III)– ФДПТ– HCl:ацетон (1:1) – H_2O; железо(III) – ФДПТ – HCl:ацетон (1:3)– H_2O; железо(III) – ФДПТ –HCl : ацетон (1:4) – H_2O; железо(III) – ФДПТ – HCl : ацетон (2:1) – H_2O; железо(III) – ФДПТ – HCl : ацетон (5:1) – H_2O.

Предмет исследования: комплексообразование железа (III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом.

Задачи исследования: для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

– создание окислительно-восстановительного электрода на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион и его окисленной формы в смешанном растворителе;

– потенциометрическим методом исследовать процессы образования координационных соединений в системе Fe(III) – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – смешанный растворитель (HCl : ацетон =1:X) X=1:1; 1:3; 1:4; 2:1; 5:1 при 273÷ 318 К;

– определить константы устойчивости комплексных частиц ионов Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанных растворителях (HCl : ацетон) составов: 1:1; 1:3; 1:4; 2:1; 5:1;

–изучить влияние указанных выше составов смешанного растворителя на энтальпию реакции образования координационных соединений железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом;

– определить термодинамические параметры образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов железа(III) и установить

закономерности влияния на них природы металла и количества координированных молекул органического лиганда;

– определить состав образующихся комплексов и области их существования, доминирования, составить их диаграммы распределения по шкале –lg[L];

– провести лабораторные испытания комплекса железа(III) на подопытных животных и выявить их фармакологические свойства.

Методы исследования. В процессе исследования комплексообразования железа(III) с ФДПТ применены методы препаративной координационной химии, потенциометрия, метод Бьеррума, Кларка и Глю, Кёрбера, Миллера-Тейтнера и статистическая обработка экспериментальных данных для выявления достоверности полученных результатов с помощью компьютерных программ.

Отрасль исследования. Координационная химия: изучение процессов комплексообразования железа(III) с ФДПТ в смешанном растворителе (HCl : ацетон) при разных их соотношениях. Определение всех модельных параметров образующихся координационных соединениях в исследуемых системах.

Этапы исследования

На первом этапе (2015-2016 г.г.) проведен поиск и анализ литературы по теме диссертации, определена актуальность работы, сформулированы цель и задачи.

На втором этапе (2017-2018 г.г.) потенциометрическим методом исследованы процессы окисления ФДПТ и комплексообразования железа(III) с ФДПТ в широком интервале соотношений растворителей (HCl:ацетон) и разных температурах.

На третьем этапе (2019-2020 г.г.) проведены анализ и обобщение результатов экспериментальных работ.

Четвёртый этап (2021-2022г.г.) подведены итоги, сделаны выводы по проведенному исследованию, проведена работа по оформлению диссертации.

Основная информационно-экспериментальная база. Работа выполнена в научно-исследовательском институте Таджикского национального университета в лаборатории «Синтез и испытание координационных соединений» имени член – корреспондента АН РТ, д.х.н., профессора Аминджанова А.А. по направлению «Координационная химия»; лаборатория вирусологии, института ветеринарной медицины Таджикской академии сельскохозяйственных наук в соответствии с научной темой: «Исследование фармакологических свойств координационных соединений некоторых переходных биометаллов с биологически активными лигандами» (№ гос. регистрации 0119TJ01007).

Достоверность результатов:

– определение надежности работы аппаратуры, работоспособность которой проверялось с помощью соответствующих стандартных методик;

– проведено комплексное использование современных методов и методик исследования;

– сочетание теоретического анализа материала и анализа полученных экспериментальных результатов, а также публикациями основных результатов в научных журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий;

– использование статистической обработки полученных результатов на основе информационных технологий с применением компьютерных программ, подтверждение их достоверности.

Научная новизна исследования. Впервые экспериментально проведено комплексное изучение процессов комплексообразования железа(III) с окислительно-восстановительной системой на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы в смешанном растворителе и широком диапазоне температур. Величины ΔH и ΔG реакции образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов железа(III) были найдены с применением регрессионного метода, методом Кларка и Глю, а также выявлены соответствующие закономерности в

изменении термодинамических функций образования комплексов. Анализ диаграмм распределения даёт возможность выявить максимальный выход и области доминирования всех комплексных частиц в системе Fe(III) – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон =1:1, 1:3, 1:4, 2:1, 5:1) в интервале температур 273 ÷ 318 К. Установлено, что не зависимо от соотношения реагентов полученные константы устойчивости образующихся координационных соединений иона Fe^{3+} с изученным органическим лигандом с увеличением температуры и замещения ФДПТ ионом Fe^{3+} уменьшаются. Константы устойчивости 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных координацион-ных соединений Fe(III) и энтальпии реакции образования в широком диапазоне смешанного растворителя в указанных выше условиях получены впервые.

Впервые в лабораторных условиях выявлены острая токсичность, антимикробной активности и эффективности комплекса железа(III) с ФДПТ на подопытных животных. Установлено, что дозы 200 и 300 мг в 1 мл стерильной воды являются смертельными для белых мышей, дозы ниже 0,05 г/кг оказались совершенно безвредны. Показано, что применение испытуемого вещества к больным животным при сальмонеллёзе обеспечивает своевременное выздоровление и 100 % лечение.

Теоретическая ценность. Выявлены закономерности влияния соотношения растворителя и температуры на устойчивость, и термодинамические характеристики комплексообразования Fe(III), которые вносят определенный вклад в химию координационных соединений. Рассчитанные термодинамические показатели могут быть использованы как готовые справочные данные.

Полученные в работе результаты исследования имеют фундаментальный характер и могут быть использованы в практических целях для оценки влияния растворителя на устойчивость координационных соединений.

Практическая ценность заключается в возможности применения основных положений, содержащихся в работе и призванных способствовать совершенствованию проработанности по направлениям указанной темы.

Отдельные положения диссертации могут быть использованы в учебном процессе и научных целях при подготовке студентов и аспирантов по специальностям «неорганическая химия» и «физическая химия». Полученное координационное соединение железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом может быть использовано в качестве противомикробного препарата.

Основные положения, выносимые на защиту:

– результаты исследования процесса комплексообразования железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и его окисленной формой;

– экспериментальные данные по определению констант устойчивости, термодинамических функций процессов образования комплексов железа(III) с изученным органическим лигандом, диаграммы распределения, области существования, максимальный выход комплексов в растворе в интервале температур 273÷ 318 К в смешанном растворителе;

– влияние природы металла, органического лиганда, растворителя и концентрации HCl на устойчивость и термодинамические функции 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов железа(III).

– экспериментальные результаты по изучению антимикробной активности и эффективности комплекса железа(III) с ФДПТ на подопытных животных.

Личный вклад автора заключается в анализе научной литературы по тематике диссертационной работы, планированию и проведению экспериментальных работ по потенциометрическому титрованию. Автор принимал непосредственное участие в формулировании выводов, интерпретации полученных результатов эксперимента, совместно с научным руководителем обобщены результаты работ и подготовлены научные статьи к печати.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены к обсуждению на: Международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 2018); II Международной научно-практической конференции «Современные проблемы химии, применение и их перспективы» (Душанбе, 2021); научная конференция «Актуальные проблемы современной науки», (Душанбе, 2015); Республиканской конференции с международным участием «Комплексные соединения и аспекты их применения», посвященной 70-летию памяти член-корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Аминджанова А.А. (Душанбе, 2021); Республиканской конференции «Роль современных методов анализа в развитие науки и производства», посвященной 20-летию развитии естественнонаучных, точных и математических дисциплин в области науки и образования (2020-2040) (Душанбе, 2022); ежегодной республиканской научно - теоретической конференции преподавателей и сотрудников Таджикского национального университета (Душанбе, 2016 - 2023).

Опубликование результатов диссертационной работы. Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 5 статьях в журналах рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан, 17 тезисах докладов научных конференций различного уровня, получен 1 малый патент РТ и акт внедрения.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводы, библиографического списка (139 наименований). Работа изложена на 144 страницах и включает 29 таблиц и 25 рисунков.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Синтез, строение и свойства координационных соединений железа (III) с органическими лигандами в водных и неводных растворах

Изменение состава растворителя существенно влияет как на энергетику реакции, так и на химическое сродство реагирующих веществ и прочность связей, которые образуются. При пересольватации реагентов может происходить изменение распределения зарядов и геометрии молекулы, что, в конечном счете, приводит к изменению устойчивости образующегося комплекса. Поэтому изучение влияния растворителя на процессы комплексообразования в растворе – одна из основных задач современной химии растворов.

В обзорной статьи [1] в водно - диметилсульфоксидных растворов были определены константы устойчивости комплексов железа(III) с никотинамидом потенциометрическим методом. Полученные экспериментальные данные были обработаны с помощью программы pH – metr с учетом следующих равновесий:

$$H^+ + L \leftrightarrow H L^+,$$

$$Fe^{3+} + L \leftrightarrow FeL^{3+},$$

$$Fe^{3+} + 2L \leftrightarrow FeL_2^{3+},$$

$$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+,$$

$$Fe^{3+} + 2H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_2^+ + 2H^+,$$

$$FeOH^{2+} + L \leftrightarrow FeOHL^{2+},$$

$$Fe(OH)_2^+ + L \leftrightarrow Fe(OH)_2L^+.$$

Установлено, что выход частиц $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_3$, $FeOHL^{2+}$, $Fe(OH)_2L^+$ в данных условиях не превышали 2 %, а также при титровании соблюдали интервал pH от 1,5 до 2,5. Поскольку выходы комплексов железа(III) были низкие, не было возможность определить с точностью их константы устойчивости.

В работах [2,3] приведены данные о зависимости устойчивости никотинамидных комплексов железа(III) от состава водно - этанольного растворителя. В результате исследования установлено, что с ростом содержания диметилсульфоксида в смешанном растворителе устойчивость комплексов железа(III) с никотинамидом уменьшается, а при увеличении концентрации этанола до 0,3 м.д. прочность частицы FeL^{3+} изменяются. Установлено, что в процессе комплексообразования при переходе от воды к этанолу экзотермичность уменьшается. Авторы это связывают с десольватации ионов железа(III) при координации молекул никотинамида. В.К. Гражданом [4] исследовано процесс комплексообразования железа(III) с никотинамидом в растворах водно-диметилсульфоксидных и водно - этанольных. Проведенными исследованиями также установлено закономерность влияния сольватных реагентов на образования комплексов железа(III) с никотинамидом в смешанном растворителе.

Авторами работы [5] синтезированы и исследованы комплексные соединения железа(III) с 3,4-диоксибензойной кислотой в широком диапазоне pH среды и концентрации растворов. Установлено образование многолигандных комплексов состава: [FeL], $[FeL_2]$ и $[FeL_3]$. Для данных соединений определены спектры поглощения, константа устойчивости, а также по данным метода ЯМР - релаксации показано, что железо(III) с 3,4 - диоксибензойной кислотой не образует полиядерных комплексов в водном растворе.

Комплексообразование железа(III) с сульфасалициловой кислотой и комплексообразующим реагентом ряда полиаминополикарбоновых кислот (диэтилентриаминпентауксусной кислотой) в водном растворе исследовано спектрофотометрическим методом. Установлены, оптимальные условия формирования координационных частиц железа(III) в однородно - и смешанолигандных системах, определены состав образующихся комплексов, также рассчитаны константы устойчивости сульфасалицилатов и диэтилентриаминпентаацетатаов железа(III). Предложен вариант

оптимизации фотометрической методики количественного определения содержания железа в объектах окружающей среды [6]. Изучение комплексообразования ионов Fe(III) с 4,5-диоксибензол-1,3-дисульфокислотой (тироном) представляет значительный интерес, поскольку 1,2-дилксибензойные фрагменты входят в состав многих сидерофоров - соединений, связывающих ионы железа(III). В связи с этим, авторами работы [7] впервые методами электронной спектроскопии и ЯМР - релаксации было обнаружено диспропорционирование комплексов железа(III) 4,5-диоксибензол-1,3-дисульфокислотой (тироном) в водных растворах с разным соотношением концентраций металл : лиганд. Определены спектральные и магнитно-релаксационные характеристики комплексов. Математическое моделирование полученных зависимостей поглощения от кислотности среды позволило определить константы равновесия всех трех комплексных форм, образующихся по реакциям:

$$Fe^{3+} + H_2L^{2-} = [FeL]^{-} + 2H^{+}$$

$$Fe^{3+} + 2\ H_2L^{2-} = [FeL_2]^{5-} + 4\ H^{+}$$

$$Fe^{3+} + 3H_2L^{2-} = [FeL_3]^{9-} + 6H^{+}$$

Пырэу Д.Ф. и его коллеги [8] синтезировали и исследовали образование смешанолигандных комплексов железа(III) с этилендиамином (En) и ионом иминодиацетатом в водном растворе при 298,15 К и ионной силе I = 0,5 (нитрата калия), также были рассмотрены способы координации лигандов в синтезированных комплексов. Для исследования использовались следующие методы: спектрофотометрия, pH – потенциометрия и термогравиметрия, а также проведен несколько pH – потенциометрических титрований растворов.

Кривые титрования, построенные по данным эксперимента, хорошо согласуются с модельной кривой. Стереохимии комплексонатов металлов посвящена обзорная статья [9]. В статье рассматривались структуры семивершинных комплексов этилендиаминтетраацетата с катионом Fe^{3+}, а

также установлено, что координационное число центрального иона равно семи. Фактором, способствующим, переходу к координационному числу семь является увеличение размера катиона.

Путем термолиза коричневого вещества состава $[Fe_2Mn(O)(Piv)_{10}(HPiv)_3]$ при 90°С были получены новые гексаядерные пивалаты, соответственно, составов $[Fe_2^{III}Mn_4^{II}(O)_2(Piv)_{10}(HPiv)_4]$ (красно-коричневый) $[Fe_4^{III}Mn_2^{III}(O)_2(Piv)_{12}(CH_2O_2)(HPiv)_2]\cdot Et_2O$ (коричневый) [10]. Все полученные гексаядерные комплексы были исследованы элементным анализом, ИК-спектроскопией, спектроскопией Мессбауэра, рентгеноструктурным анализом (РСА). По данным РСА установлено строение комплексов. Согласно данным мессбауэровского спектра в комплексе состава $[Fe_2^{III}Mn_4^{II}(O)_2(Piv)_{10}(HPiv)_4]$ ионы Fe^{3+} находятся в высокоспиновом состоянии. Установлено, что после прекристаллизации из ацетона и эфира были полученны кристаллы комплексов с различным ссотношением железа и марганца.

Сообщение о получении наноразмерногооксида железа(III) приведены в работе [11]. Для синтеза наноразмерных частиц использовали $Fe(AcAc)_3$, где AcAc -ацетилацетонат, который хорошо растворяется в органических растворителях и в своем составе не содержит молекул воды. Синтез был проведен термолизом в дифениловом эфире и был проанализирован методами рентгенофазового анализа (РФА) и УФ – спектроскопии. Данные дифрактограммы характеризуют наличие четких пиков и это свидетельствует о том, что синтезированный комплекс $Fe(AcAc)_3$ имеет однофазную кристаллическую структуру. Установлено, что по данным термического анализа разложение ацетилацетоната железа начинается при температуре 169 ^{0}С. Резкое потеря массы начинается в диапазоне температур 169 - 295 ^{0}С, при этом соединение теряет около 60 % массы. С использованием этого соединения был синтезирован наноразмерный оксид железа(III). Установлен фазовый состав

синтезированного нано- Fe_2O_3. Методом температурно-программированного восстановления показана возможность восстановления нано – Fe_2O_3 до металлического железа.

Использование высокодисперсных оксидов железа разнообразно. Они широко применяются в областях науки и техники, а для получения изображений методом магнитного резонанса в медицине используются в качестве контрастного агента [12], для тяжелых металлов как сорбенты [13], как компоненты магнитных жидкостей [14], в производстве аммиака как катализатор [15], для дегидрировании углеводородов [16], как компоненты антипиренов, керамики, неорганических пигментов [17]. Авторами работы [18] приведены сообщения о превращении оксогидроксидов железа(III) в суспензиях $Fe(OH)_2$ при гидротермальной обработке в воде и водных растворах KOH концентрации 1-5 моль. По данным РСА, все синтезированные образцы состоят в основном из железаи кислорода, но в меньших количествах включают и атомы калия ≤ 0,05 ат. и серы (≤ ат. %). Данные о химическом составе образцов FeOOH подтверждаются термогравиметрическим и масс-спектроскопическим исследованиями. При сравнении термограмм образцов α-FeOOH и α - + γ- FeOOH показано, что они во многом схожи между собой. В интервале 20 - 900 ^{o}C на термограмме образца FeOH потеря массы составило 16,49 % масс. При 75, 280 и 750 % на кривой дифференциального термического анализа наблюдается и уменьшение массы, и появление три эндоэффекта. Исследованиями масс-спектроскопи установлено, что первые две эндоэффекты обусловлены дегидратации, а третий показывает разложение ионов сульфата. Образцов α-FeOOH по данным РФА превращается в α-Fe_2O_3.

В зависимости от pH растворов исследованы гидроксокомплексы железа(III) [19]. Работа [20] посвящена процессу гидролиза железа(III). Установлено, что в интервале pH 0.2 – 2.0 в равновесии находятся катионные формы $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $[FeOH(H_2O)_5]^{2+}$ и $[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^{+}$. Количественное соотношение между ними изменяется по мере увеличения

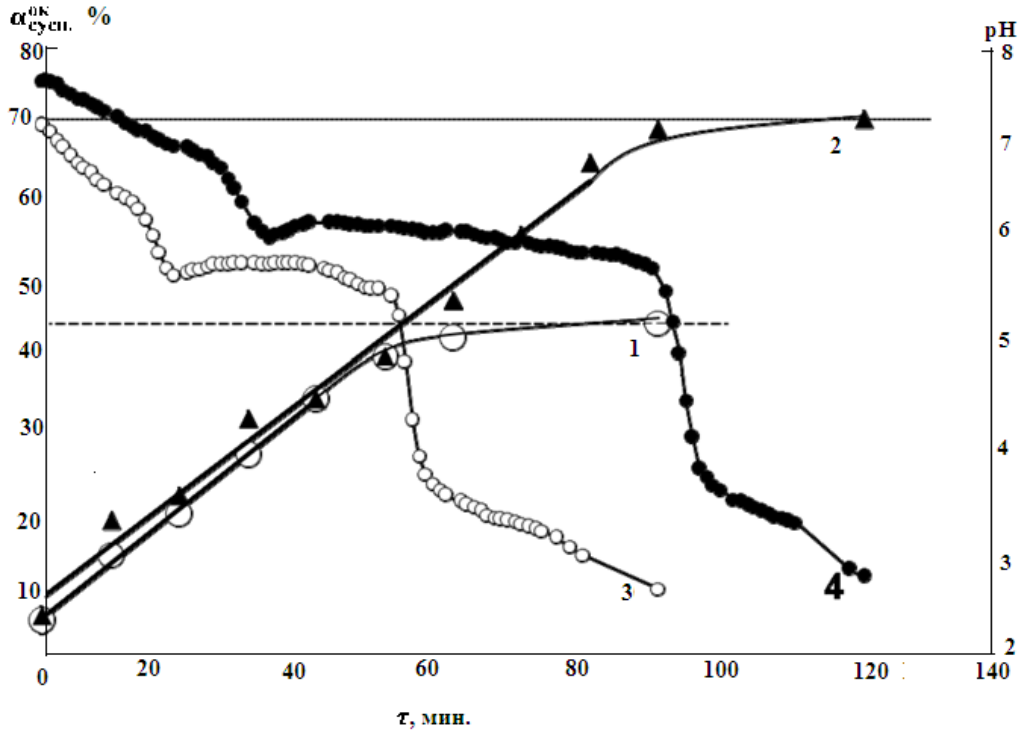
pH. В растворе дигидроксоформы существуют при pH 0.80-3.10, а в интервале pH 2.1-3.1 интенсивно происходит рост полиядерных гидроксокомплексов. Авторы данной работы с помощью программы ЭВМ в зависимости от равновесного значения pH рассчитывали процентное содержание аква-, моногидроксо- и полиядерных форм Fe^{3+}. Пыхтев О.Ю. с сотрудниками [21] доказали о существовании в растворе при pH = 2.3 полиядерных гидроксокомплексов железа(III) с атомами железа от 3 до 13.

Чехлов А.Н. в работе [22] получил комплексный аддукт диакватринитратожелеза(III)18-краун-6, $Fe(NO_3)_3(H_2O)_2 \cdot$18-кураун-6 в 75 % водном этаноле. Методом РСА определена его кристаллическая структура. Установлено, что структура комплекса состава $[Fe(NO_3)_3(H_2O)_2] \cdot$18-краун-6 - искаженная пентагональная бипирамида. Она состоит из пяти атомов кислорода, трёх лигандовNO_3^- и двух молекул воды, а также имеются межмолекулярные водородные связи, которые образовались всеми атомами водорода двух молекул воды. Две разупорядоченные молекулы 18-краун-6 в данном комплексе имеют разные конформации, характеризующиеся торсионными углами.

Одним из основных способов получения оксидов и гидроксидов железа(III) является окисление соединений железа(II) с образованием частиц, которые имеют различную морфологию и кристаллическое строение [23].

Работа [24] посвящена образованию нанокристаллических частиц кислородсодержащих соединений железа(III) при окислении суспензии железа(II) в области pH близко к нейтральной. В данном случае pH процесса окисления соединений железа(II) уменьшается. Данный процесс протекает в две стадии. На рисунке в качестве примера представлен процесс окисления при котором изменяется свойств суспензии $FeO(OH)_2$ + $FeCl_2$. Экспериментальным путем установлено, что скорость окисления суспензии

остается постоянным, и оно практически не зависит от концентрации железа(II) и pH.



Исследованию изучения закономерности окисления суспензий $Fe(OH)_2$ в щелочной среде при pH≥12 посвящена работа [25]. В результате образуются кислородсодержащие соединения железа (III). Установлено, что в щелочной среде при pH≥12 сначала образуется светло-голубая суспензия $Fe(OH)_2$ и при дальнейшем окислении происходит образование реакционной массы либо черного, либо желтого цвета. В щелочной среде скорость окисления $Fe(OH)_2$ независимо от концентрации железа(II) в широком диапазоне процентов окисления суспензии практически остается постоянным. Методом рентгеноструктурного анализа показано, что основной компонент, который, получается в твердой фазе, является магнетит. Сравнивая размеров частиц, которые получены методом просвечивающей электронной микроскопии и рентгенографии можно сделать вывод о том, что частицы магнетита, образованные 30 ^{0}C являются поликристаллическими, а те которые получены при 70 ^{0}C были близки к монокристаллическим они хорошо были закристаллизованы.

Авторами работы [26] в среде 2 моль/л HCl из растворов тетрахлороаурата при хемасорбционном связывании золота(III) из свежеосажденного дипропил и ди-изо-пропил дитиокарбаматами железа(III) синтезированы дитиокарбаматно-хлоридные комплексы золота(III) и железа(III). Хемасорбционное связывание золота(III) дитиокарбаматами железа(III) из растворов хлорида золота(III) в 2 М HCl приводит к переформированию осадков и изменению цвета на желто-коричневый. Методом РСА определена структура всех соединений, а термогравиметрическим методом определены конечные продукты термолиза. Установлено, что конечными продуктами термогравиметрического анализа является элементное золото и Fe_2O_3.

При помощи метода инфракрасной спектроскопии в работе [27] исследованы растворы перхлората железа(III) и $HClO_4$ в таких растворителях как вода, водно-этанольном и диметилсульфоксида. Содержание органического реагента в данных растворителях составило 0,3 и 0,75 мольной доли, а ионная сила растворителя соответственно были равны: I = 0,10; 0,25 и 0,50. Используя данных величин, были получены константы устойчивости и изменения энтальпии образования комплексов железа(III). Анализируя полос поглощения перхлорат – иона можно сделать вывод об отсутствии ассоциативных процессов с его участием. Ионная сила в интервале от 0,10 до 0,5 ($NaClO_4$), как показано выше не влияет как на результаты потенциометрического титрования по определению констант устойчивости комплекса железа(III) с никотинамидом, так и на тепловые эффекты комплексообразования, определенные прямым калориметрическим методом в бинарном растворителе, содержащем 0,3 мольной доли неводного компонента.

Для оценки правильности и прогнозирования значений констант устойчивости используются корреляционные зависимости [28-32]. В работе [33] приведены корреляции констант устойчивости моно – и биядерных комплексных соединений хрома(III) и железа(III) с однотипными лигандами,

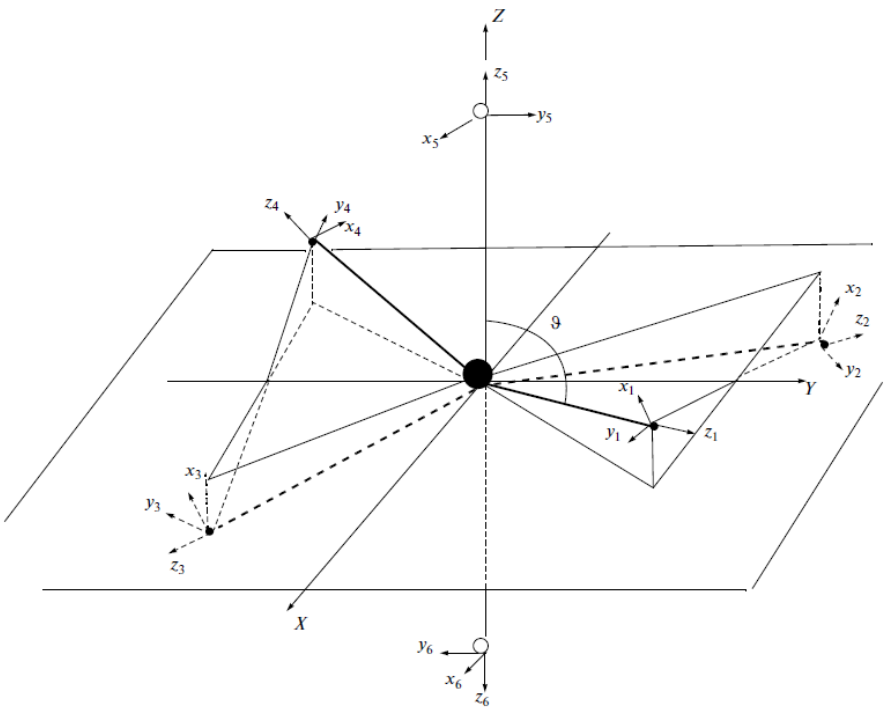
полученные при одинаковой ионной силе и температуре. Для оценки констант устойчивости моно- и биядерных комплексов хрома(III) получено уравнение $\lg\beta[Cr_p^{3+}(L_i)_{qi}]=0.84\ \lg\beta[Fe_p^{3+}(L_i)_{qi}]$. Коэффициент корреляционной зависимости, который составил r = 0.986 достаточно высок, поэтому позволяет по корреляционным зависимостям для моноядерных комплексов проводить оценку устойчивости гетероядерных комплексов. Строение комплексов хрома(III) на - подобие структуры комплексов железа(III) [34] показывает близость их констант устойчивости.

Координационные соединения меди(II), железа(III) и хрома(III) с такими производными как 5.10 - диоксо - 4.5.9.10 - тетрагидро - 4.9 - диазапирена были синтезированы в кристаллическом состоянии в водно - диметилформамдных (ДМФА) растворов с выходом 35 - 60 % [35]. Состав и строение координационных соединений были изучены физико-химическими методами: ИК - и электронной спектроскопией, квантово химическими расчетами. Были получены мелкокристаллические координационные соединения с темно-бордовым оттенком. Для данных синтезированных соединений в водно - диметилформамдных растворов были рассчитаны константы устойчивости. Изученное органическое соединение с катионами меди, железа и хрома образуют комплексы средней устойчивости. Если ввести в диазопирены аминогрупп в качестве заместителей R_2, то устойчивость комплексов изменяется незначительно, поэтому основной вклад в комплексообразование вносят хелатирующие фрагменты молекул.

В работе [36] на основе реактива Жирара приведены синтез и строение новых комплексов железа(III). В результате получено новое соединение состава (5-BrH_2SalGT)Cl, которое хорошо растворяется в воде. В дальнейшем при взаимодействии $FeCl_3$ с данным веществом образуется комплексное соединение: [Fe(5-BrSalGT)Cl_2]. Полученное соединение обработано тиоционатом калия и выделено соединение состава [Fe(5-BrSalGT)$(NCS)_2(H_2O)$]. Сравнение структуры всех трёх полученных соединений показало, что в процессе комплексообразования лиганд (5-

$BrH_2SalGT)Cl$ депротонируется и координируется в анионной форме. В комплексных соединениях составов: $[Fe(5\text{-}BrSalGT)Cl_2]$ и $[Fe(5\text{-}BrSalGT)(NCS)_2(H_2O)]$ лиганд координируется к атому металла посредством донорных атомов ONO. По специфике ацидолигандов их структура существенно различается. Атом железа в обоих комплексах находится в высокоспиновом состоянии, значения $\mu_{эфф.}$ при комнатной температуре, соответственно, составляет 5,86 и 5,81 М.Б. Железные комплексы являются парамагнетиками. Автором работы [37] рассмотрено свойство координационных соединений железа(III) и железа(II) по спиновому переходу. В данной работе, также, приведены типы спинового перехода и те факторы, которые вызывают переход этих соединений.

Муравьевым В.И. [38] по данным ЭПР было изучено строение высокоспинового комплекса трехвалентного железа с поли(пропиленимин) дендримерами. В качестве примера приводится геометрическое строение комплекса:



Проведенный анализ строения и спектров ЭПР этого соединения показали, что комплекс железа(III) с изученным органическим лигандом обладает высокосимметричным и низкосимметричным координационным узлом. В

работе [39] было исследовано взаимодействие диалкилдитиокарбаматных комплексов железа(III) с золотом(III) в среде 2 моль/л HCl по схеме:

$$[Fe(S_2CNR_2)_3] + H[AuCl_4] = [Au(S_2CNR_2)_2]\,[FeCl_4] + CS_2 + HNR_2$$

Термолиз комплексов изучен методом синхронного термического анализа. По данным термического анализа установлено, что конечными продуктами термолиза являются металлическое золото и трехвалентный оксид железа.

1.2. Разнолигандные координационные соединения железа(II)

Актуальным направлением координационной химии является синтез и исследование координационных соединений железа(II), которые при воздействии внешних факторов обладают спиновым переходом и способны переходить обратимо из низкоспинового (S=O) в высокоспиновое (S = 2) [40-44]. С этой точки зрения, одним из перспективных классов соединений являются комплексы железа(II) и железа(III) с 1,2,4-триазолтиолами (HTrz) и его 4-замещенными производными (RTrz). Новосибирской группой исследователей синтезирован представительный ряд трех- и полиядерных соединений железа(II), в которых наблюдается спин-кроссовер $^1A_1 \rightleftharpoons {}^5T_2$ [42, 45 - 47]. Состав полиядерных комплексов можно представить общей формулой $Fe_3(RTrz)_3A_n \cdot mH_2O$, где: внешнесферный анион n = 1,2; m = 0-2. Трехъядерные комплексы Fe(II) имеют состав $[Fe_3(RTrz)_n(H_2O)_m]A_6$, где: n = 6-8; m = 6-4. Одним из классов лиганда, перспективных для синтеза комплексов, обладающих спиновым-кроссовером, является трис(пиразол-1-ил)метан и его производные. Работа [48] посвящена синтезу и исследованию моноядерных координационных соединений железа(II) с трис (пиразол-1-ил) метаном состава $[Fe\{HC(Pz)_3\}_2]A_2 \cdot nH_2O$, A = Cl^-, Br^-, I^-, $½SO_4^{2-}$, n = 0 - 7. Комплексы железа(II) с $HC(Pz)_3$ были выделены из водно - этанольных и водно-ацетонных растворов по реакции:

$$FeA_2 + 2HC(Pz)_3 + nH_2O \rightarrow [Fe\{HC(Pz)_3\}_2]A_2 \cdot nH_2O$$

Для того чтобы предотвратить процесс окисления, растворы солей были подкислены аскорбиновой кислотой. Соединения исследованы методами статической магнитной восприимчивости, ИК- и электронной спектроскопии, рентгенофазового анализа. Методом РСА определена кристаллическая и молекулярная структура всех соединений.

Другие работы [49-55] посвящены синтезу и исследованию координационных соединений железа(II) с 1,2,4-триазолтиолами и 2,6-бис(4,5-диметил-1h-имидазол-2-ил)пиридином и клозо-боратными анионами, а также получены новые соединения типа $[Fe(HC(pz)_3[Ag(CN)_2]_2]\cdot 2H_2O$, $[Fe(HC(pz)_3[Au(CN)_2]_2]\cdot 2H_2O$. Показано, что большинство полученных соединений обладают спин-кроссовер переходом $^1A_1 \rightleftharpoons {}^5T_2$, который сопровождается термохромизмом (изменением цвета розовый $\rightleftharpoons$ белый). Трис (пиразол-1-ил) метаны являются перспективным классом лигандов для синтеза новых комплексов железа(II), обладающих спиновым переходом. В работе [56] впервые установлено, что лиганд трис(пиразол-1-ил)метанкоординируются к металлу преимущественно по тридентатноциклическому типу тремя атомами азота. Были синтезированы координационные соединения железа(II) с трис (3,5-диметилпиразол-1-ил) метаном $\{HC(3,5\text{-}Me_2Pz)_3\}$ состава $[Fe\{HC(3,5\text{-}Me_2Pz)_3\}_2]A_m\cdot n(H_2O)$ (A= Cl^-, ClO_4^-, SO_4^{2-}, CF_3, SO_3^{2-}, m = 1,2, n = 0,1). Для изучения состава и структуры синтезированных соединений были использованы разные методы. Например, ИК - и электронной спектроскопии, рентгеноструктурный анализ. Для двух полиморфных модификаций соединений состава $[Fe\{HC(3,5\text{-}Me_2Pz)_3\}_2](ClO_4)_2$ и $[Fe\{HC(3,5\text{-}Me_2Pz)_3\}_2](CF_3SO_3)_2$ были определены их кристаллическая структура [57]. Шакирова О.Г. с коллегами в работе [58] при взаимодействии $Fe(NO_3)_2$ с trz и atrz, где (trz = 1,2,4-triazole, atrz = 4-amino-1,2,4-triazole) в среде этанол - вода синтезировали новые координационные соединения в твёрдом виде. Синтезированные вещества исследованы методами магнитной химии, рентгеновской дифракции, ИК- и

мессбауэровской спектроскопии. Эти соединения тоже имеют спиновый переход.

Авторами работ [59 - 61] идентифицированы комплексные соединения железа(II) с 4-пропил- 1,2,4-триазолом, которые в своем составе имеют разные анионы. Эти комплексы, в которых наблюдаются термоиндуцированный СП $^1A_{14} \rightleftarrows {}^5T_2$ переход, с изменением цвета координационных соединений розовый (низкоспиновая форма) – белый (высокоспиновая форма). Они принадлежат к одному из наиболее интересных классов таких соединений. Известно несколько типов таких классов. Например, координационное соединение – $[Fe(HTrz)_2(Trz)BF_4]$ в своем составе имеет и молекулы, и анионы 1,2,4-триазола [62] .

Синтезу и исследованию комплексов перрената Fe(II) с 4-пропил-1,2,4-триазолом посвящена работа [63]. В данной работе Fe(II) с 4-пропил-1,2,4-триазолом получены координационные соединения состава: $[Fe_3L_6(ReO_4)_4(H_2O)_2](ReO_4)_2$, $[Fe_3L_6(H_2O)_6](ReO_4)_6 \cdot H_2O$, $FeL_3(ReO_4)_2$. Синтезированные соединения $[Fe_3L_6(ReO_4)_4(H_2O)_2](ReO_4)_2$ и $[FeL_3(ReO_4)_2]$ были изучены следующими методами: ИК - и электронной спектроскопии и статической магнитной восприимчивости. Указанные соединения обладают спиновым переходом и термохромизмом $^1A_1 \rightleftarrows {}^5T_2$. Комплекс $[Fe_3L_6(H_2O)_6](ReO_4)_6 \cdot H_2O$ выделен при кристаллизации из подкисленного водного раствора $[Fe_3L_6(ReO_4)_4(H_2O)_2](ReO_4)_2$, строение выделенного соединения по данным рентгеноструктурного анализа имеет линейно трехъядерную структуру.

Спин-кроссовер при переходе из одного состояния в другое осуществляется под действием таких факторов как температура, давление или облучение светом определенной длины волны. Спин-кроссовер обладающий термоиндуцированием при поиске и изучении соединений вызывает неизменный интерес исследователей [64-66], в том числе с точки зрения практического использования [67].

Осуществлены методики синтеза координационных соединений железа(II) с 1,2,4-триазолтиолом (HTrz) и 4-амино-1,24-триазолом (NH_2Trz) состава $[Fe_3(Htrz)_3]\cdot B_{10}Cl_{10}$, $[Fe(NH_2Trz)_3]\cdot B_{10}Cl_{10}$. С трис (пиразол-1-ил) метаном $HC(pz)_3$ синтезированы соединения составов: $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]\cdot B_{10}Cl_{10}$, $[Fe\{HC_2(pz)_3\}_2]\cdot B_{10}H_{10}$, $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]\cdot B_{12}Cl_{12}\cdot H_2O$. Эти соединения содержат в составе кластеры клазо - борат - анионы [68]. Методами статической магнитной восприимчивости, электронной и ИК - спектроскопии исследованы строение координационных соединений. В диапазоне температур 78 – 500 К комплексы состава: $[Fe_3(Htrz)_3]\cdot B_{10}Cl_{10}\cdot H_2O$, $[Fe(NH_2Trz)_3]\cdot B_{10}Cl_{10}\cdot H_2O$ остаются в высокоспиновом состоянии, а координационное соединение состава $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]\cdot B_{10}H_{10}$ находящего в низкоспиновое состояние и которое обладает высокотемпературным спин-кроссовером, то разлагается при нагревании выше 440 К. Температура перехода для комплексов состава $[Fe\{HC(pz)_3\}_2]\cdot B_{10}H_{10}$ и $[Fe_3\{HC(pz)_3\}_2]\cdot B_{12}Cl_{12}\cdot H_2O$ соответственно равны 375 и 405 К, далее наблюдается обратимый спин-кроссовер, которое сопровождается термохромизмом (изменение цвета розовый белый).

Исследование процесса комплексообразования α - диоксимов с переходными металлами, включая железо, представлено в работе Л.Г.Чугаева [69]. В комплексах α- диоксиматов координация центрального атома определяется главным образом природой металла-комплексообразователя, октаэдрическая для железа(II) [70 - 72] и железа(III) [73]. В работах [74 - 75] описан новый метод синтеза диоксиматов железа(II) с биологически активными лигандами, в том числе потенциально полидентатными производными пиридина. Синтезированные соединения являются диамагнитными. Результаты исследования синтезированных координационных соединений $[Fe(DfgH)_2Py_2]$ и $[Fe(DfgH)_2Py_2]\cdot A$, где: DfgH- моноанион α-бензилдиоксима, A = Py, ДМФА, метилэтилкетон приведены в работе [76]. Методом РСА определена кристаллическая структура выше указанных

соединений. В низкоспиновом состоянии параметры ГР – спектров и диамагнетизм подтверждают нахождение степени окисления железо в +2. Во всех комплексах атомы железа имеют транс - октаэдрическую координацию. Этот координационный полиэдр (ион железа(II)) в данных соединениях образован шестью атомами азота, четыре из атомов принадлежат двум бидентатным монодепротонированным лигандам $DfgH^-$, а два других молекулами Py. Показано, что, несмотря на отсутствие в комплексах и сольватных молекулах соединений пиридина и метилэтилкетона классических донорных групп, все изменения проходят на фоне образования слабых взаимодействий C–H···O и C – H...π.

О.Г.Шакировой с сотрудниками [77] синтезировано три новых координационных соединения железа(II) с трис (пиразол-1-ил) метаном, содержащие в качестве противоионов трифторметилсульфонат, перренат и тетрафенилборат. Современными физико-химическими методами: ИК- и электронной спектроскопий, статической магнитной восприимчивости определен состав и строение координационных соединений железа(II), а методом РСА определена кристаллическая и молекулярная структура данных синтезированных соединений. Магнетохимическими исследованиями установлено, что в интервале 275 - 500 К они обладают высокотемпературными спиновыми переходами $^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$, которые сопровождаются термохромизмом.

Особый интерес имеет поиск и исследование комплексов, где больше всего наблюдается спин-кроссовер, потому что на изменение внешних условий, такие соединения обладают повышенным откликом. На определенной длины волны под влиянием давления, температуры или облучения светом происходит изменения основного состояния спиновой мультиплетности [78-79].

Перспективные классы соединений для получения новых магнитоактивных координационных соединений железа(II) азотсодержащими лигандами (трис (пиразол-1-ил)) метаны и их

производными наблюдается обменные взаимодействия между парамагнитными ионами железа(II) и спин - кроссовером $^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$ [80-85]. Авторами работы [86] выделены координационные соединения тиоционата железа(II) составов $[Fe(HC(3,5\text{-}Me_2Pz)_3)_2]$ и $[Fe(HC(3,5\text{-}Me_2Pz)_3)_2(Phz)(NCS)_2]\cdot(H_2O)$ с трис (3,5- диметилпиразол-1-ил) метаном, где: Phz – фталазин. Комплексы исследованы методами РФА, электронной (спектры диффузного отражения) и ИК - спектроскопии, статической магнитной восприимчивости. Получены монокристаллы и были определены молекулярная и кристаллическая структура комплекса $[Fe(HC(3,5\text{-}Me_2Pz)_3)_2(Phz)(NCS)_2]\cdot(H_2O)$, и другое соединение составов $[FeHC(3,5\text{-}Me_2Pz)_3(3,5\text{-}Me_2Pz)(NCS)_2]\cdot C_2H_5OH$, где 3,5 - Me_2Pz -3,5-диметилпиразол и $Fe(HC(3,5\text{-}Me_2Pz)_3)_2$ $[FeHC(3,5\text{-}Me_2Pz)_3(NCS)]_2$. Для синтезированных соединений в диапазоне 2 - 300 К изучена температурная зависимость $\mu_{эфф.}$(T). Показано, что для комплексов $[Fe(HC(3,5\text{-}Me_2Pz)_3)_2](NCS)_2$, $[FeHC(3,5\text{-}Me_2Pz)_3(Phz)(NCS)_2]\cdot(H_2O)$ наблюдаются обменные взаимодействия антиферромагнитного характера. Синтезированы и исследованы два новых координационных соединения железа(II) с трис (3,5- диметилпиразол-1-ил) метаном [87], которые во внешней сфере имеют кластерные клозо-борат(-2)- ионы следующих составов $[Fe\{HC(3,5\text{-}dmpz)_3\}_2]B_{10}H_{10}\cdot(H_2O)$и$[Fe\{HC(3,5\text{-}dmpz)_3\}_2]B_{12}H_{12}\cdot(H_2O)$. Методами ИК - спектроскопии, статической магнитной восприимчивости и электронной (спектры диффузного отражения) изучены свойства данных комплексов. Синтезированные соединения имеют искаженно- октаэдрическое строение координационного полиэдра. По данным зависимости $\mu_{эфф.}$ показано, что в комплексе состава $[Fe\{HC(3,5\text{-}dmpz)_3\}_2]B_{10}H_{10}\cdot H_2O$ обнаруживается неполный низкотемпературный спин-кроссовер, а в $[Fe\{HC(3,5\text{-}dmpz)_3\}_2]B_{12}H_{12}\cdot H_2O$ при температуре меньше 90 К между неспаренными

электронами железа(II) проявляются обменные взаимодействия антиферромагнитного характера.

Экспериментальному получению корреляционных зависимостей констант устойчивости комплексов железа(II) и меди(II) с 1,10-фенантролином, меди(II) с 2,9-диметил-1,10- фенантролином и висмута(III) с йодидом на уровне концентраций $n\cdot 10^{-8}$ - 10^{-8} М между собой при помощи термолинзовой спектрометрии посвящена работа [88]. Установлено, что в системе железо(II) – 1, 10 – фенантролин, ион железа(II) представляет себя во внутренней координационной сфере как октаэдр. Координация в первой молекуле 1,10 – фенантролина (бидентатный лиганд) может идти по любому из 12 рёбер октаэдра. Вторая - вдоль пяти рёбер, и при этом, диссоциация протекает тремя путями, в таком случае лиганды находятся в одной плоскости и не способны к приему третьего лиганда из-за стерических затруднений.

Авторами работы [89] проведены синтез и рентгеноструктурный анализ нового комплекса $[(n\text{-}HOC_6H_4CO_2)_2Fe(H_2O)_4]\cdot 4H_2O$. Установлено, что катион Fe(II) координируется двумя пара-оксибензоат-анионами по монодентатному типу, а четыре атома кислорода молекул воды дополняют координационный полиэдр центрального атома до октаэдра. Четыре кристаллизационные молекулы воды с помощью водородных связей «сшивают» мономеры, образуя полимерную структуру.

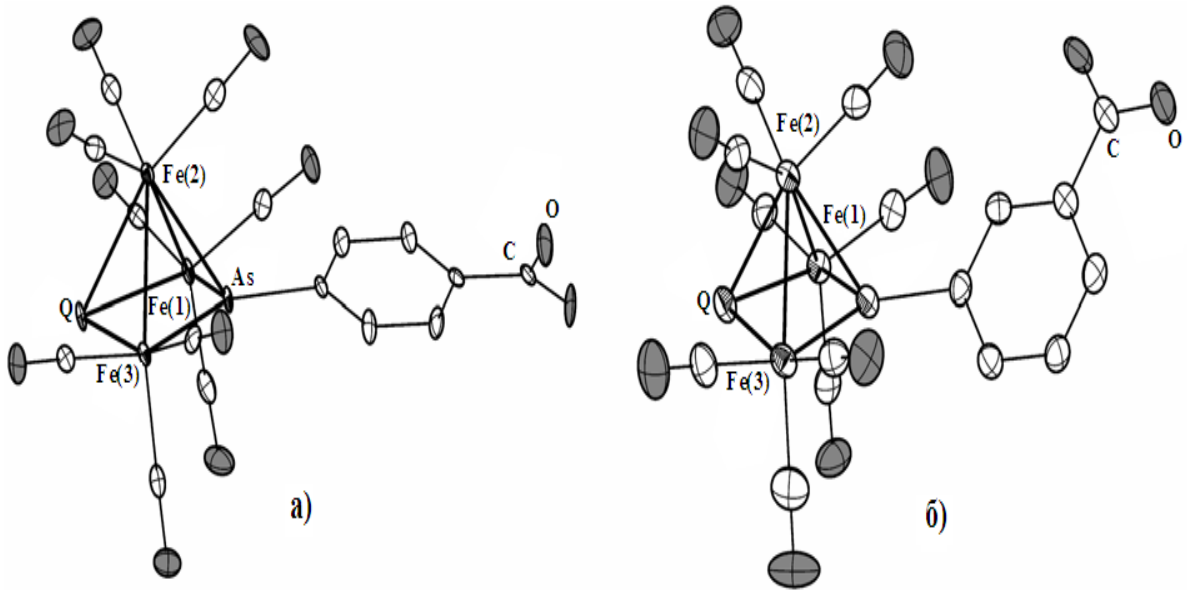
Осуществлен синтез и изучен строение комплексов составов железа(II), меди (II) и цинка с гидразином пиридинкарбальдегида и 3-амино-1,2,4-триазолил-5-карбоновой кислоты (L) следующего состава: $[FeL_2]SO_4$, $[Cu_2L_2\cdot 2EtOH](SO_4)_2$ и $[Zn_2L_2\cdot 2EtOH](SO_4)_2\cdot 4H_2O$ в [90]. Состав и строение соединений установлено по данным элементного и термогравиметрического анализа, а также ИК - спектроскопии. Строение комплекса железа изучено методом рентгеноструктурного анализа.

Магнитноактивные соединения магнетитного типа получают в основном путем конденсации из отдельных молекул и ионов. Авторами

работы [91] получены магнитноактивные соединения из растворов солей железа(II). Сначала был осажден карбонат железа(II), в течение 1 ч. при температуре 55-60 ^{0}C он превращался в магнетит и при декантации отделялся от жидкости. Хабаровым Ю.Г. и его коллегами [92] путем конденсации сульфата железа(II) в присутствии нитрата натрия получены магнитоактивные соединения. Изучено влияние условий синтеза на их свойства. Показано, что при формировании магнитоактивного соединения анионы нитрита почти полностью соосаждаются с твердой фазой, а потом принимают участие в окислительно-восстановительных превращениях с образованием магнетита. Для получения таких соединений с высокой относительной магнитной восприимчивостью нужно проводить конденсацию из исходного раствора не менее чем через 15 мин. после его приготовления при расходе $NaNO_2$ не менее 0,12 моль $FeSO_4$.

Синтезу и исследованию клатрохелата железа(II) с аннелированным фрагментом 4,5 - димеркапто[1,3]дитиол-2- тиона посвящена работа ученых [93]. Нуклеофильное замещение атомов хлора в дихлороклатрохелате железа(II) под действием дианиона 4,5-димеркапто-[1,3]дитиол-2-тиона привело к образованию клеточному комплексу с серосодержащим аннелированным гетероциклом. Состав и строение молекул комплекса железа(II) в растворе было подтверждено данными мультиядерной ЯМР-спектроскопии. Состав этой молекулы был независимо подтвержден данными масс-спектрометрии высокого разрешения.

Работа [94] посвящена образованию карбонильных кластеров. Приведена общая формула соединений [Fe_3($\mu_3 - Q$)(μ_3- ER)$(CO)_9$], где: Q – Se, Ne; E – P, As, Sb, Bi). По данным рентгеноструктурного анализа установлено строение синтезированных кластеров. В качестве примера приводятся молекулярные строения кластеров состава: $C_{16}H_5AsFe_3O_{11}Te$ (а) $C_{16}H_5AsFe_3O_{11}Se$ (б).



Другие работы [95 -98] были посвящены образованию полиядерных карбоксилатов на основе цимантренкарбоновой кислоты, а также показано, что кластеры с различными d - металлами способны образовывать карбоксилатные комплексы.

Мамедова А.Т. с сотрудниками в работе [99] синтезировали и изучали кристаллическую и молекулярную структуру нового соединения [n-$HOC_6H_4(CO_2)_2Fe(H_2O)_4]\cdot 4H_2O$. Для данного соединения монокристаллы были получены взаимодействием раствора двухвалентного сульфата железа и n – оксибензоата натрия при соотношении 1:2. Комплекс синтезирован при нагревании и через несколько суток в осадок выпадали кристаллы коричневого цвета. К центральному атому (железа(II)), органический лиганд координируется монодентатно двумя пара- оксибензоат- анионами. Ион железа(II) в центросимметричной комплексной молекуле координирован посредством четыре атома кислорода молекул воды [100].

До октаэдра координационный полиэдр атома железа дополняется двумя атомами кислорода карбокислатных групп двух монодентатных пара- оксибензоатных анионов.

Разработан низкотемпературный метод синтеза железо-иттриевого граната из геля на основе поливинилового спирта, позволяющий получать

целевой продукт при температуре ~ 700 ^{0}C с частицами, средний размер которых составляет ~ 60 нм [101]. Введение нитрат аммония в качестве окислителя органических компонентов геля способствует усложнению механизма протекания реакции через этап образования промежуточной фазы $YFeO_3$, что в конечном итоге приводит к повышению температуры синтеза $Y_3FeГ_5O_{12}$ на ~ 200 ^{0}C. Авторами работ [102, 103] установлено образование гидроксокомплексов Fe(II) и Fe(III) в растворе следующих составов:

$[FeOH(H_2O)_5]^{2+}$, $[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^{+}$, $[FeHL(H_2O)_5]^{3+}$, $[Fe(HL)_2(H_2O)_4]^{3+}$, $[Fe(HL)_2OH(H_2O)_3]^{2+}$, $[Fe_3L_6(OH)_2(H_2O)_4]^{+}$, $[Fe_2L_4(OH)_2(H_2O)_2]^{0}$ и для Fe(II) - $[FeHL(H_2O)_5]^{2+}$, $[FeL(H_2O)_4]^{+}$, $[Fe_2L_4(OH)_2(H_2O)_2]^{2-}$ и $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{+}$ (L^{2-} анион глицина).

1.3. Комплексообразование ряда переходных металлов с производными пиразолов в растворах

Анализ научной литературы показывает, что сведения о процессах комплексообразования ряда переходных металлов с производными пиразола в растворах немногочисленны. Пиразолы и его производные в основном проявляют восстановительные свойства и поэтому они участвуют в окислительно-восстановительных реакциях с ионами металлов. Эти ионы металлов, которые вступают в окислительно-восстановительные реакции с серосодержащими лигандами производных пиразолов расходуется не только на образование комплекса, но и на восстановление элементов [104]. Поскольку тиопирин, ди-, метил-, пропилдитиопирилметан имеют восстановительные свойства, они свободно участвуют в окислительно-восстановительных реакциях с ионами металлов. При взаимодействии ионов металлов с данными органическими лигандами протекают окислительно-восстановительные реакции с восстановлением металлов. Проведенными экспериментальными

работами установлено, что благородные металлы с указанными лигандами образуют окрашенные комплексные соединения [105].

В работе [106] в основном для исследования процессов комплексообразования ряда переходных металлов методом потенциометрии широко использованы окислительно-восстановительные системы, которые состоят из различных гетероциклических органических лигандов и их окисленных форм. Аминджановым А.А. [107] разработаны новые лигандные электроды для изучения процессов комплексообразования в растворах. Установлена обратимость более десяти новых окислительно-восстановительных систем с тиоамидными соединениями, которые в дальнейшем были использованы при исследовании процессов комплексообразования в растворах. Для данных систем определены значения реального потенциала в средах галогеноводородных кислот в широком интервале температур. Установлено, что зависимости от природы тиоамидного соединения величина E^0 в среде 6 моль/л HCl при 298 К изменяется в следующем ряду:

2-ThioPir < 2-МИ < I-Met-2МИ < Pythiol < 3-Met-1,2,4-Tthiol <
129,9 mB 165,3 mB 179,0 mB 184,8 mB 209,5 mB
< 3-Эт-1,2,4- Tthiol < 1,2,4- Tthiol < 3,4-DiMet-1,2,4-Tthiol <
211,5 mB 266,0 mB 290,3 mB
< 4- Met-1,2,4-Tthiol < 3- Met-4PhTthiol
320,5 mB 322,0 mB

В работе [108] методом потенциометрии получены данные об окислительно-восстановительной системе, которая состоит из тиопирина и его окисленной формы. Для изучения процесса окисления тиопирина различные навески органического лиганда растворялись в 6 моль/л HCl, затем, титровались соответствующими окислителями. По экспериментальным данным установлено обратимость системы [RSS-R]/ [R-S], где [R-S] – тиопирин в среде 6 моль/л HCl при температурах

273…338 К. Равновесие в данной системе в зависимости от температуры эксперимента устанавливалось более одного часа, затем, когда потенциал системы достигал постоянного значения она была оттитрована раствором 0,02 моль/л тиопирином. Для нахождения реального потенциала системы, который состоит из тиопирина и его окисленной формы, данные были обработаны регрессионным методом. Все экспериментальные данные подтверждают обратимость процессов окисления тиопирина. Созданный окислительно-восстановительный электрод широко используется для исследования процессов комплексообразования различных переходных металлов в водном растворе в широком интервале температур и ионной силы.

Авторы работы [109] при температурах 0 - 65 ^{0}C в среде 6 моль/л HCl методом потенциометрии исследовали процессы комплексообразования рения(V) с тиопирином. Установлено, что в растворе образуются следующие составы комплексных форм: $[ReOLCl_4]^-$, $[ReOL_2Cl_3]$, $[ReOL_3Cl_2]^+$,
$[ReOL_4Cl]^{2+}$и $[ReOL_5]^{3+}$. Для всех комплексных форм определены величины ступенчатых констант устойчивости. Экспериментальные данные показали, что температура по – разному влияет на значения ступенчатых констант образования и устойчивость данных комплексных форм уменьшается с повышением температуры.

В работе [110] авторами изучена термодинамика процессов комплексообразования рения(V) в среде 7 моль/л HCl с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. В данной работе на основании найденных значений константы устойчивости оценены величины термодинамических функций процессов комплексообразования. Анализ данных показывает, что ΔH образования комплексов рения(V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом протекает с поглощением тепла.

Процессы комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л HCl при 288 К изучены, в

работе [111]. Для меди характерно образование комплексных соединений с координационным числом 4. По методу Бьеррума были оценены ступенчатые константы устойчивости комплексов меди (II) с 1-ФДПТ в среде 6 моль/л HCl, которые равны: pK_1= 6,22; pK_2 = 3,03; pK_3 = 2,33 и pK_4 = 2,18. Установлено, что значения ступенчатых констант устойчивости комплексных частиц, которые образовались в растворе в зависимости от возрастания числа молекул органического лиганда координирующегося к центральному атому, закономерно уменьшается.

Исследования, которые были проведены, показали, что если к раствору железа(III), который содержит 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион(1-ФДПТ) и его окисленную форму, постепенно увеличивается потенциал индикаторного электрода [112]. Экспериментальные данные по образованию 1-фенил-2,3-димиетилпиразолин-5-тионных комплексов железа(III) в среде 6 моль/л HCl при температуре 298 К показывают, что при избытке 1-ФДПТ в растворе величина $\bar{n}$имеет максимальное значение, равное пяти. С уменьшением концентрации изученного лиганда значение $\bar{n}$ уменьшается до 0,27, что свидетельствует об образовании в растворе комплексных соединений железа (III) с меньшим числом координированных молекул 1-ФДПТ.

При титровании окислительно-восстановительный системы, которая состоит из 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы, раствором $[Hg(NO_3)_2]\cdot 2H_2O$ потенциал системы возрастает. Равновесие в каждой точке титрования устанавливается в течение 1,0 - 1,5 мин., после чего определялись значения ΔE. Методом Бьеррума [113] для каждой комплексной частицы определены функции образования. Показано, что в растворе идет ступенчатое комплексообразование. Установлено, что все величины ступенчатых констант устойчивости нитратных комплексов ртути с возрастанием молекул 1-ФДПТ уменьшаются. При повышении температуры также наблюдается

уменьшение устойчивости комплексов. Следовательно, в системе идет экзотермическая реакция.

В работе [114] сообщается об устойчивости комплексов ртути(II) и рения(V) с 1-ФДПТ в кислых средах при 298 К. В данной работе были сравнены значения констант устойчивости нитратных комплексов ртути(II) и оксобромидных комплексов рения(V) с изученными лигандами в кислых средах при 298 К. При заданной температуре величина lgK для $[HgL(H_2O)_3]^{2+}$ равно 7,18. Для $[ReOLCl_4]^-$ это значение равно 3,95 а для $[HgL_2(H_2O)_2]^{2+}$, $[HgL_3(H_2O)]^{2+}$ и $[HgL_4]^{2+}$ они равны, соответственно: 4,38; 3,26 и 2,17. Для оксохлоридных рениевых комплексных соединений составов $[ReOL_2Cl_3]$, $[ReOL_3Cl_2]^+$, $[ReOL_4Cl]^{2+}$ lgK составляют 3,59; 2,46; 1,82. Авторы делают вывод о том, что ртутные комплексы более устойчивы, чем оксохлоридные комплексы рения(V).

В другой работе посвященной исследованию влияния природы металла комплексообразователя на процессы комплексообразования [115], были проведены исследования в системе рения(V) – тиопирин в растворах HCl разных концентраций при температурах 273 - 338 К. Экспериментальные опыты проводились в средах 1 моль/л ÷5 моль/л HCl. Авторы делают вывод, что обнаружены соответствующие закономерности в изменении величин ступенчатых констант комплексообразовании в зависимости от концентрации HCl и температуры. Величины изменения термодинамических функций процесса комплексообразования рения(V) с тиопирином в средах HCl разной концентрации были оценены методом температурного коэффициента.

Работа авторов [116] посвящена комплексообразования Cu(II) в растворе. В среде 3 моль/л HCl при 298-338 К исследованы процессы комплексообразования ионов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Установлено образование комплексных частиц в растворе и определены общие и ступенчатые константы. Кроме того, авторами рассчитаны термодинамические функции образования данных частиц в

растворе. Образованию пяти комплексных форм, численным значениям ступенчатых констант их образования, нахождении максимального выхода комплексных форм хлоридных комплексов железа(III) с тиопирином в растворе 6 моль/л HCl при температуре 298 К посвящена обзорная статья [117]. В ней показано, что с увеличением количества молекул тиопирина присоединенных к центральному атому, закономерно уменьшается возрастание величин pK_i, что можно связать со стерическими препятствиями при вхождении последующих молекул изученного органического лиганда.

В работе [118] методом потенциометрии получены результаты образования нитратных комплексов ртути (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Образование комплексных частиц соответствующих составов $[HgL(H_2O)_3]^{2+}$, $[HgL_2(H_2O)_2]^{2+}$, $[HgL_3(H_2O)]^{2+}$ и $[HgL_4]^{2+}$ установлено различными методами исследования, а расчеты выполнены с использованием компьютерных программ Microsoft Excel, Borland Delphi. Результаты по значениям максимумов степеней накопления комплексных форм показывает, что в зависимости от концентрации изученного органического лиганда максимальной степенью накопления обладает комплекс состава $[HgL(H_2O)_3]^{2+}$ и оно составляет 85 %.

Анализируя данные литературы можно прийти к выводу, что большинство из авторов отдают предпочтение изучению химических и физико-химических свойств производным пиразолов, в том числе тиопирина в растворах галогеноводородных кислот. Направление большинство работ это комплексообразования различных переходных металлов в растворе в широком интервале температур и ионной силе.

Обзор литературы показывает, что на сегодняшний день известно большое количество органических соединений, на основе которых синтезированы координационные соединения железа(II) и железа(III). Имеются сведения о комплексообразовании переходных металлов в растворе. Анализ литературных данных позволяет сделать заключение о

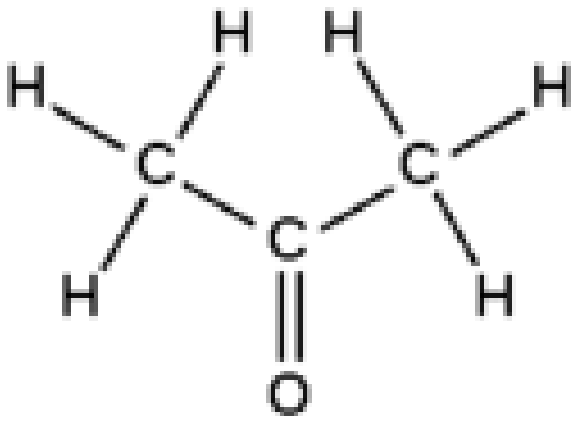
том, что об устойчивости координационных соединений, способах координации, лиганда с центральным атомом комплексообразователя об использовании синтезированных соединений с разнолигандными органическими соединениями сведений не достаточно.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Характеристики используемых веществ

В работе исходным соединением служил хлорид железа(III) ($FeCl_3 \cdot 6 \cdot H_2O$) марки «х.ч.». Он использовался без предварительной очистки. Для приготовления растворов использовали HCl, который имел марки «х.ч.», ацетон «х.ч.», и бидистиллированную воду. Остальные растворители использовались квалификации «ч.» или выше без дополнительной очистки.

Растворы кислоты HCl готовили из реактивов марки «х.ч.» более концентрированных разбавлением дистиллированной водой или по навеске в мерных колбах. В качестве органического лиганда был использован 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион (ФДПТ), а в качестве растворителя ацетон. По физическим свойствам ацетон представляет собой летучую бесцветную жидкость с характерным резким запахом. Ацетон во всех соотношениях смешивается с водой, диэтиловом эфиром, бензолом, метанолом, этанолом, многими сложными эфирами и др., а также является одним из наиболее реакционноспособных кетонов. Температура, ^oC: плавления -95, кипения 56,1. Молярная масса 59,08 г/моль, плотность 0,7899 г/см^3. Брутто формула: C_3H_6O. Структурная формула:

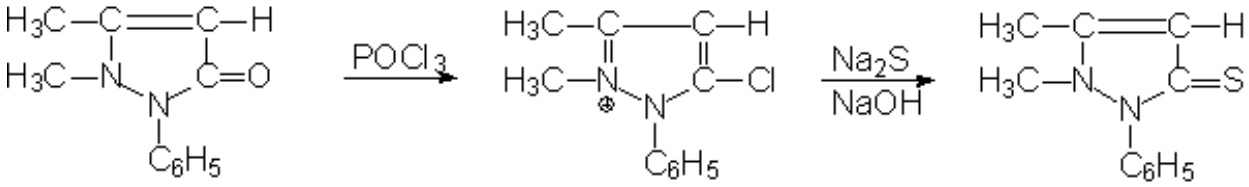


В ИК - спектр ацетона функциональные группы проявляются в следующих областях: деформационное колебание: C-CO-C в интервале частот 1213 -1715 см$^{-1}$; $CH_3\delta_{as}$ (1360 см$^{-1}$), валентные колебания C = O при 1715 см$^{-1}$, метильная группа ν_{as}(2995, 2918 см$^{-1}$).

2.2. Методика синтеза 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона (тиопирин)

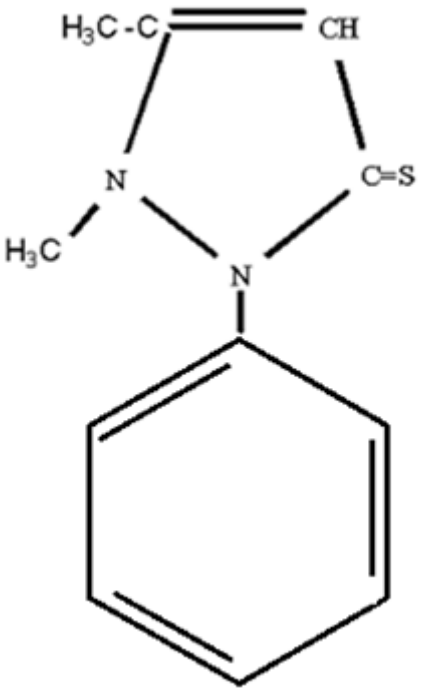
Для научного исследования в качестве органического лиганда был выбран 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион.

Более совершенная методика синтеза тиопирина (Thiopir) предложена А.В. Долгоревым [119] и позднее А.Т. Биккуловой [120]. Реакция получения тиопирина из антипирина при действии хлорокиси фосфора, сульфида натрия и гидроксида натрия протекает по следующей схеме:



Выход продукта составляет 78,5 % от теоретически возможного. $T_{пл.}$ = 166,0 - 166,5 ºС. Брутто формула $C_{11}H_{12}N_2S$. Молярная масса 204,296. Тиопирин порошок белого цвета, при нагревании хорошо растворяется в воде, минеральных и органических кислотах, диметилформамиде, спиртах, малорастворим в бензоле, хлороформе, дихлорэтане.

Структура 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион имеет вид:



Данное вещество в течение последних тридцать лет широко используется в химии координационных соединений. Многие работы учеников школы профессора Аминджанова А.А. именно посвящены синтезу и исследованию процесса комплексообразования d - переходных металлов с данным органическим лигандом.

Поскольку 1-фенил-2,3-димиетилпиразолин-5-тион в своем составе имеет несколько донорных атомов, поэтому легко вступает в процессе комплексообразования с различными d - переходными металлами. По данным ИК - спектроскопии установлено, что для него характерна функциональная группа N – C = S, который проявляется при 1300 $см^{-1}$, а интенсивная полоса, проявляемая, при 1187 $см^{-1}$ относится к C = S группе. Полосы при 1244, 1320, 1368 и 1525 $см^{-1}$ относятся к C = S и C –N. На основании этих фактов можно предположить, что 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в твердом состоянии находится только в тионной форме. Данная форма сохраняется и в нейтральных и в кислых средах, протонизация органического лиганда происходит по атому серы.

2.3. Методика постановки эксперимента

Для исследования процессов комплексообразования ионов железа(III) с ФДПТ в растворе был применен потенциометрический метод. Потенциометрический метод анализа основан на зависимости равновесного электродного потенциала (E) от активности (a) или концентрации (C) вещества в растворе. Для того чтобы проводить измерение нужно составить гальванический элемент из подходящего индикаторного электрода и электрода сравнения. Кроме того, нужно иметь прибор для измерения потенциала индикаторного электрода.

Аппаратура при титровании состояла из сосуда для титрования, помещенного в термостат. Температуру в ячейке (15; 25; 35; 45 ^{0}C с точностью ± 0,1 ^{0}C) поддерживали с помощью водяного термостата. Потенциометрическое титрование проводили с использованием компаратора напряжения Р-3000М1. В крышке сосуда имелись отверстия

для микробюретки с исходным раствором, трубка для азота и электроды для определения потенциала системы. В работе были использованы платиновый (индикаторный) и хлорсеребряные (сравнений) электроды. Перемешивание осуществляли азотом, очищенным от кислорода.

При проведении опытов окислительно-восстановительную систему на основе ФДПТ и его окисленной формы с помощью микробюретки титровали исходным раствором $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в смешанном растворителе в среде 6 моль/л HCl и широком диапазоне температуры.

Измерения осуществляли в гальванической цепи вида:

(-)Pt, /R-S-S-R/ [RSH], 6 моль/л HCl + ацетон/ AgCl/Ag (+)

2.4. Определение констант устойчивости координационных соединений потенциометрическим методом

Одной из важнейших характеристик процессов комплексообразования в растворах является константа устойчивости. Зная их величины, можно подтвердить правильность предполагаемого механизма протекающих реакций, создать оптимальные условия для их осуществления.

Для определения констант устойчивости существует достаточное количество физико-химических методов анализа. Самые распространенные методы определения это спектрофотометрический, полярографический и потенциометрический.

Благодаря высокой воспроизводимости результатов наиболее популярным методом определения констант устойчивости является потенциометрический метод. Существует два метода в определении констант устойчивости потенциометрическим методом. В первом случае для получения каждой экспериментальной точки готовят отдельно растворы с известными общими концентрациями металла и лиганда. Второй метод заключается в титровании одного раствора другим и измерение потенциала системы после каждого добавления титранта [121]. В связи с этим, для определения констант устойчивости образующихся координационных

соединений в растворе был выбран потенциометрический метод, основанный на измерении разности потенциалов неполяризуемых электродов в отсутствии тока и отличается высокой точностью. В растворе при использовании неводных и смешанных растворителей область практического применения потенциометрического метода расширяется [122]. Этот метод основан на измерении цепи электродвижущей силы, образованной индикаторным электродом и электродом сравнения в отсутствии тока внешней цепи.

2.5. Используемые расчетные формулы для обработки результатов

Поскольку в растворе протекает ступенчатое комплексообразование в этой связи в основном в исследованиях нами был использован метод Бьеррума. Для расчета равновесной концентрации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в растворе в смешанном растворителе было использовано уравнение (1):

$$\lg[\text{ФДПТ}] = \frac{E_{исх} - E_i}{1.983 \cdot 10^{-4}\ T} + \lg C_L^{исх} + \frac{1}{2}\lg\frac{V_{исх}}{V_{общ}} \quad (1),$$

где: $E_{исх.}$ – исходный равновесный потенциал системы в отсутствии железа (III); E_i – равновесный потенциал системы в каждой точке титрования; C_L-исходная аналитическая концентрация ФДПТ; $V_{исх.}|V_{общ.}$ – отношение исходного объема системы к общему; Т-температура проведения опыта в К;

Функцию или кривую образования процесса комплексообразования можно рассчитать везде, когда экспериментально найдена концентрация несвязанных (свободных) лигандов в комплексе. При этом концентрация лиганда, функция образования комплекса будут рассчитаны по следующей формуле:

$$\bar{n} = \frac{c_A - [A]}{c} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} n\,[MA_n]}{[M] + \sum_{n=1}^{n=N} [MA_n]} \quad (2)$$

Когда имеется концентрации комплексообразователя и органического лиганда значение [L] определяется для каждого эксперимента в каждой точке титрования. Другими словами можно определить функцию образования комплекса $\bar{n}$. По экспериментальным данным титрования строится график зависимости функции образовании ($\bar{n}$) от равновесной концентрации используемого лиганда (lg[ФДПТ]), которая называется кривой функции образования комплекса. Полученная зависимость дает информацию о характере комплексообразования и возможности определить количество комплексных форм образующихся в растворе, а также значения их константы устойчивости, которые являются приближенными. Для того чтобы получить более точные константы устойчивости комплексов существуют разные методы. Один из таких методов представлен в работе [123]:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + 3\beta_3[L]^3 + 4\beta_4[L]^4}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4} \quad (3)$$

в уравнении 3 [L]–равновесная концентрация органического лиганда, β – общая константа устойчивости, $\bar{n}$– функции образования комплексов.

С применением представленного уравнения разработана специальная компьютерная программа, которая дает возможность уточнить равновесную концентрацию органического лиганда в каждой точке титрования.

Термодинамические функции образования комплексов определены с использованием уравнений:

$$L_g K = -\frac{\Delta rG^0}{R298{,}15 \cdot 2{,}3} + \frac{\Delta H}{R2{,}3}\left[\frac{1}{298{,}15} - \frac{1}{T}\right] (4);$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (5).$$

Экспериментальные данные обработаны с использованием программ «Excel», «BorlandDelphi», «Windowsseven», предназначенных для определения функции образования, равновесной концентрации исследуемого органического лиганда, термодинамических параметров процессов комплексообразования, максимального выхода комплексов в растворе.

ГЛАВА III. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА(III) С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОННОМ В РАСТВОРЕ

3.1. Создание окислительно-восстановительного электрода на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион и его окисленной формы в смешанном растворителе

Для определения устойчивости координационных соединений в водных и неводных средах широко используются окислительно-восстановительные системы. Среди этих систем особое место занимают серосодержащие органические соединения и их окисленные формы. Эти системы обратимые и под действием различных окислителей окисляются до соответствующих дисульфидов [124]. Данные системы уже широко применяются для исследования процессов комплексообразования междуd-переходными металлами в растворе.

Для изучения процесса окисления ФДПТ, подробная методика, которой приведена в работе [125], различные навески органического лиганда растворялись в среде 7 моль/л HCl, затем, потенциометрическим методом титровались соответствующими окислителями. В качестве окислителей были использованы растворы 0,05 N I_2, 0,1 N $K_2Cr_2O_7$ и 0,1 N $KMnO_4$. Показано, что в интервале температур 273 ÷ 318 К рассчитанные значения величины E^0, mB и $tg\alpha$ в среде 7 моль/л HCl соответственно равны. E^0 , mB: 94,2 ± 2,57; 96,14 ± 2,11; 102 ± 1,95; 108 ± 1,92; 118,66 ± 1,85; 130,77 ± 2,42; 138,52 ± 0,78. $tg\alpha$: 27,46 ± 1,29; 28,4 ± 1,11; 29,82 ± 1,03; 30,34 ± 1,08; 31,36 ± 0.91; 32,71 ± 1,33; 33,26 ± 0,41. Эти данные показывают обратимость окислительно-восстановительного электрода, а также рассчитаны термодинамические функции.

Рахматуллоевым Б.К. [123] изучена обратимость окислительно-восстановительной системы на основе ФДПТ и его окисленной формы в среде 6 моль/л H_2SO_4. Проведенными исследованиями установлено, что процесс окисления каждой молекулы в растворе 6 моль/л H_2SO_4

сопровождается потерей одного электрона. При сравнении окислительно-восстановительного потенциала проведенных экспериментов показано, что в растворах как HCl (6 моль/л) так и H_2SO_4 (6 моль/л) с повышением температуры увеличивается потенциал системы. Начальные потенциалы системы при 298 К в среде 6 моль/л HCl и 6 моль/л H_2SO_4, соответственно, равны, mB: 205,62; 238,90.

Для того чтобы, получить надежных результатов, то нужно будет строго соблюдать следующие условия:

- соединение содержащие сера и его окисленной формы должны обладать определенной растворимостью в том или ином подходящем растворителе;

- количество электронов, отдаваемых в процессе окисления серосодержащим соединением должно быть близким к теоретическому в соответствии с уравнением, описывающим этот процесс;

- зависимость $E_i = f(\lg[R\text{-}S\text{-}S\text{-}R]/ [RS]^2)$ должна иметь наклон, близкий к теоретической, то есть нернстовскую величину.

В связи с вышеизложенным, используемый нами органический лиганд хорошо растворяется в соляной кислоте, поэтому мы изучали процесс окисления ФДПТ в кислой среде, а точнее в среде 6 моль/л HCl.

Поскольку наши исследования были посвящены комплексообразованию в смешанном растворителе, то нужно было изучить процесс обратимости органического лиганда ФДПТ в той среде, в которой протекает процесс комплексообразования железа(III). В связи с этим мы изучали процесс окисления ФДПТ в системе [RS-S-R]/ [R-S], –ФДПТ – 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон =1:3) – 273 ÷ 318 К, где [R-S] - ФДПТ. Для достижение этой цели нами растворены различные навески ФДПТ в среде 6 моль/л HCl в смешанном растворителе при соотношении 6 моль/л HCl : ацетон =1:3 в интервале температур 273 ÷ 318 К потенциометрическим методом. В качестве окислителя был использован раствор 0,05 N и 0,1 N I_2. Для определения количества электронов, которые участвовали в процессе

окисления, построен график зависимость ΔE/ΔV = f(V), а затем, был определен объем израсходованного окислителя в точке эквивалентности (табл.1). На рисунке 1, в качестве примера, представлена данная зависимость.

Таблица 1. Результаты изучения процессов окисления ФДПТ потенциометрическим методом в смешанном растворителе в среде 6 моль/л HCl

№, п/п	Окислитель (I_2) и его нормальная концентрация	Навеска ФДПТ, г.	Объём окислителя в точке эквивалентности, мл	Количество электронов
1	0,1	0,118 0,128	6,40 7,08	1,1 1,1
2	0,05	0,028 0,0306	2,6 3,3	1,0 1,1

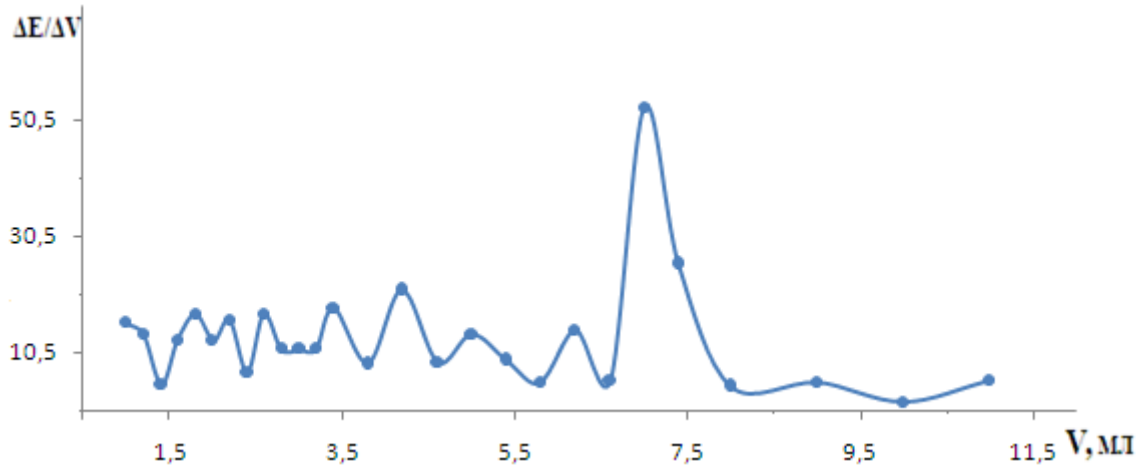
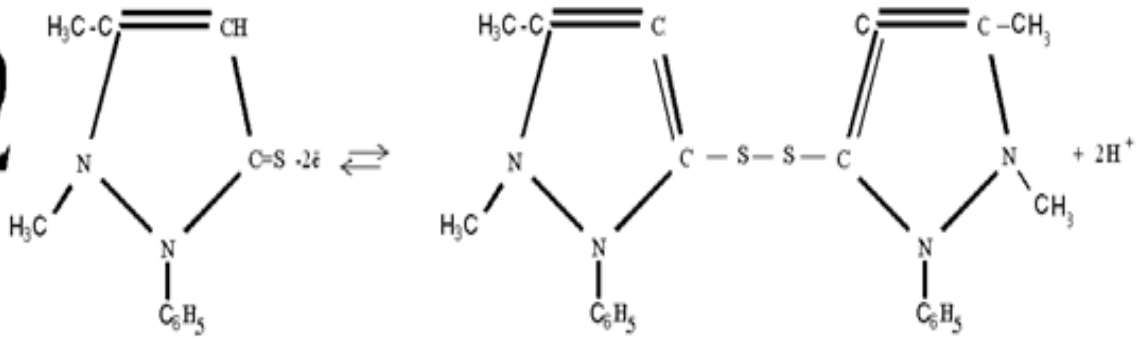


Рисунок 1. Графическая зависимость отношения ΔE/ΔV от прилитого объёма титранта

Данные эксперимента показывают, что молекула ФДПТ независимо от концентрации окислителя и его навески окисляется с отдачей одного электрона по следующей схеме:

2



Данное соединение в этой общей схеме представлено в тионной форме. Эта форма по данным ИК - спектров [115] в твердом состоянии находятся в тионной форме, и оно сохраняется в кислых и нейтральных растворах.

Для того чтобы подтвердить обратимость процесса окисления молекулы ФДПТ до соответствующего дисульфида в изученной среде при определенных температурах путем окисления экспериментально было создано различная концентрация окисленной и восстановленной форм. При этом части исходного ФДПТ подкисляли 0,1N раствором йода. Первоначальное постоянное значение потенциал устанавливалось в зависимости от температуры опыта через 1,0 - 1,5 часа. После достижения постоянства значений потенциал систему титровали раствором 0,02 моль/л HCl ФДПТ. В качестве примера в таблицах 2 - 6 приведены результаты потенциометрического определения равновесного потенциала системы [RS-S-R]/ $[R\text{-}S]^2$, где [R-S] – ФДПТ в среде 6 моль/л HCl при температурах 273 ÷ 318 К.

Таблица 2. Результаты потенциометрического определения титрования системы [RS-S-R]/ $[R\text{-}S]^2$, где [R-S] - ФДПТ в смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон = 1:3) при 273 К

$C_L^{исх.}$ = 0,02 моль/л. $V_{общ.}$ = 26,00 мл

№, n/n	$E_{изм.}$, mB	$V_L^{доб.}$, мл	[R-S]	[R-S-S-R]	$\lg \frac{[R-S-S-R]}{[RS]2}$

1	253,70	0,0	$9,90\cdot10^{-4}$	$9,80\cdot10^{-7}$	2,70
2	251,40	0,1	$1,03\cdot10^{-3}$	$1,05\cdot10^{-6}$	2,67
3	249,70	0,2	$1,06\cdot10^{-3}$	$1,13\cdot10^{-6}$	2,64
4	247,30	0,4	$1,13\cdot10^{-3}$	$1,28\cdot10^{-6}$	2,58
5	245,30	0,6	$1,20\cdot10^{-3}$	$1,44\cdot10^{-6}$	2,53
6	243,40	0,8	$1,26\cdot10^{-3}$	$1,60\cdot10^{-6}$	2,46
7	241,60	1,0	$1,33\cdot10^{-3}$	$1,78\cdot10^{-6}$	2,43
8	240,30	1,5	$1,50\cdot10^{-3}$	$2,24\cdot10^{-6}$	2,32
9	237,30	2,0	$1,65\cdot10^{-3}$	$2,73\cdot10^{-6}$	2,23
10	234,20	2,5	$1,80\cdot10^{-3}$	$3,25\cdot10^{-6}$	2,14
11	233,00	3,0	$1,95\cdot10^{-3}$	$3,79\cdot10^{-6}$	2,07
12	231,20	3,8	$2,17\cdot10^{-3}$	$4,70\cdot10^{-6}$	1,96
13	229,10	4,6	$2,38\cdot10^{-3}$	$5,66\cdot10^{-6}$	1,87
14	226,70	5,2	$2,53\cdot10^{-3}$	$6,39\cdot10^{-6}$	1,81
15	224,60	5,8	$2,67\cdot10^{-3}$	$7,15\cdot10^{-6}$	1,75
16	223,10	6,0	$2,72\cdot10^{-3}$	$7,40\cdot10^{-6}$	1,73
17	221,50	6,4	$2,81\cdot10^{-3}$	$7,91\cdot10^{-6}$	1,70
18	221,00	7,0	$2,95\cdot10^{-3}$	$8,68\cdot10^{-6}$	1,65
19	219,60	7,2	$2,99\cdot10^{-3}$	$8,94\cdot10^{-6}$	1,63
20	218,60	7,8	$3,12\cdot10^{-3}$	$9,71\cdot10^{-6}$	1,59
21	217,00	8,2	$3,20\cdot10^{-3}$	$1,02\cdot10^{-5}$	1,56
22	215,40	9,0	$3,36\cdot10^{-3}$	$1,13\cdot10^{-5}$	1,51
23	213,50	9,8	$3,51\cdot10^{-3}$	$1,23\cdot10^{-5}$	1,46
24	212,30	10,0	$3,55\cdot10^{-3}$	$1,26\cdot10^{-5}$	1,45
25	211,00	11,0	$3,72\cdot10^{-3}$	$1,39\cdot10^{-5}$	1,40
26	210,00	12,0	$3,89\cdot10^{-3}$	$1,52\cdot10^{-5}$	1,35
27	208,50	13,0	$4,05\cdot10^{-3}$	$1,64\cdot10^{-5}$	1,30

Таблица 3. Результаты потенциометрического определения потенциала системы [R-S-S-R]/ [R-S], где: [R-S]- ФДПТ в смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон = 1:3) при 288 К

$C_L^{исх.}$ = 0,02 моль/л. $V_{общ.}$ = 26,00 мл

№, n/n	$E_{изм.}$, mB	$V_L^{доб.}$, мл	[R-S]	[R-S-S-R]	$\lg\frac{[R-S-S-R]}{[RS]2}$
1	264,80	0,0	$990\cdot10^{-4}$	$9,80\cdot10^{-7}$	2,70
2	261,70	0,1	$1026\cdot10^{-3}$	$1,05\cdot10^{-6}$	2,67
3	260,20	0,2	$1,06\cdot10^{-3}$	$1,13\cdot10^{-6}$	2,64
4	259,30	0,3	$1,11\cdot10^{-3}$	$1,20\cdot10^{-6}$	2,61
5	258,60	0,4	$1,13\cdot10^{-3}$	$1,28\cdot10^{-6}$	2,58
6	257,40	0,5	$1,17\cdot10^{-3}$	$1,36\cdot10^{-6}$	2,55
7	256,30	0,6	$1,20\cdot10^{-3}$	$1,44\cdot10^{-6}$	2,53
8	255,10	0,8	$1,27\cdot10^{-3}$	$1,61\cdot10^{-6}$	2,48
9	254,60	1,0	$1,33\cdot10^{-3}$	$1,78\cdot10^{-6}$	2,43
10	253,00	1,2	$1,40\cdot10^{-3}$	$1,96\cdot10^{-6}$	2,38
11	251,70	1,4	$1,46\cdot10^{-3}$	$2,14\cdot10^{-6}$	2,34
12	250,20	1,6	$1,53\cdot10^{-3}$	$2,33\cdot10^{-6}$	2,30
13	249,00	2,0	$1,65\cdot10^{-3}$	$2,73\cdot10^{-6}$	2,23
14	248,60	2,4	$1,77\cdot10^{-3}$	$3,14\cdot10^{-6}$	2,16
15	246,80	2,8	$1,89\cdot10^{-3}$	$3,57\cdot10^{-6}$	2, 10
16	244,70	3,2	$2,00\cdot10^{-3}$	$4,01\cdot10^{-6}$	2,04
17	243,10	3,6	$2,11\cdot10^{-3}$	$4,47\cdot10^{-6}$	1,99
18	242,00	4,0	$2,22\cdot10^{-3}$	$4,94\cdot10^{-6}$	1,94
19	240,30	4,6	$2,38\cdot10^{-3}$	$5,66\cdot10^{-6}$	1,87
20	239,70	5,2	$2,53\cdot10^{-3}$	$6,40\cdot10^{-6}$	1,81
21	237,20	6,0	$2,72\cdot10^{-3}$	$7,40\cdot10^{-6}$	1,73
22	234,10	7,0	$2,95\cdot10^{-3}$	$8,68\cdot10^{-6}$	1,65

23	230,60	8,0	$3,16 \cdot 10^{-3}$	$9,97 \cdot 10^{-6}$	1,58
24	228,70	10,0	$3,55 \cdot 10^{-3}$	$1,26 \cdot 10^{-5}$	1,458
25	226,50	12,0	$3,90 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-5}$	1,35
26	223,70	14,0	$4,20 \cdot 10^{-3}$	$1,77 \cdot 10^{-5}$	1,26
27	220,80	16,0	$4,48 \cdot 10^{-3}$	$2,01 \cdot 10^{-5}$	1,18

Таблица 4. Результаты потенциометрического определения потенциала системы [R-S-S-R]/ [R-S], где: [R-S] - ФДПТ в смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон =1:3) при 298 К

$C_L^{исх.}$ = 0,02 моль/л. $V_{общ.}$ = 26,00 мл

№, n/n	$E_{изм.}$, mB	$V_L^{доб.}$, мл	[R-S]	[R-S-S-R]	$\lg\frac{[R-S-S-R]}{[RS]2}$
1	271,30	0,0	$9,90 \cdot 10^{-3}$	$9,80 \cdot 10^{-7}$	2,7
2	271,00	0,1	$1,03 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	2,67
3	270,30	0,2	$1,06 \cdot 10^{-3}$	$1,13 \cdot 10^{-6}$	2,64
4	268,50	0,4	$1,13 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \cdot 10^{-6}$	2,58
5	267,10	0,6	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-6}$	2,53
6	266,60	0,8	$1,27 \cdot 10^{-3}$	$1,61 \cdot 10^{-6}$	2,48
7	265,70	0,9	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,69 \cdot 10^{-6}$	2,45
8	263,80	1,0	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$	2,43
9	262,70	1,2	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$1,96 \cdot 10^{-6}$	2,38
10	260,80	1,4	$1,46 \cdot 10^{-3}$	$2,14 \cdot 10^{-6}$	2,34
11	259,30	1,8	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \cdot 10^{-6}$	2,26
12	258,50	2,0	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$2,73 \cdot 10^{-6}$	2,23
13	257,70	2,4	$1,78 \cdot 10^{-3}$	$3,14 \cdot 10^{-6}$	2,16
14	256,30	2,8	$1,89 \cdot 10^{-3}$	$3,57 \cdot 10^{-6}$	2,10
15	255,20	3,0	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$3,79 \cdot 10^{-6}$	2,07
16	253,80	3,4	$2,06 \cdot 10^{-3}$	$4,24 \cdot 10^{-6}$	2,01

17	252,10	3,8	$2,17\cdot10^{-3}$	$7,03\cdot10^{-6}$	1,96
18	251,90	4,6	$2,38\cdot10^{-3}$	$5,66\cdot10^{-6}$	1,87
19	250,30	5,7	$2,65\cdot10^{-3}$	$7,02\cdot10^{-6}$	1,76
20	249,80	6,8	$2,90\cdot10^{-3}$	$8,42\cdot10^{-6}$	1,67
21	248,50	7,2	$2,99\cdot10^{-3}$	$8,94\cdot10^{-6}$	1,63
22	247,80	8,0	$3,16\cdot10^{-3}$	$9,97\cdot10^{-6}$	1,57
23	246,30	10,0	$3,55\cdot10^{-3}$	$1,26\cdot10^{-5}$	1,45
24	244,20	11,0	$3,72\cdot10^{-3}$	$1,39\cdot10^{-5}$	1,40
25	242,80	12,0	$3,89\cdot10^{-3}$	$1,52\cdot10^{-5}$	1,35
26	240,90	13,0	$4,05\cdot10^{-3}$	$1,64\cdot10^{-5}$	1,30
27	238,40	14,0	$4,20\cdot10^{-3}$	$1,77\cdot10^{-5}$	1,26

Таблица 5. Результаты потенциометрического определения титрования системы[RS-S-R]/ [R-S], где [R-S] - ФДПТ в смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон =1:3) при 308 К

$C_L^{исх.}$ = 0,02 моль/л. $V_{общ.}$ = 26,00 мл

№, n/n	$E_{изм.}$, mB	$V_L^{доб.}$, мл	[RS]	[R-S-S-R]	$\lg\frac{[R-S-S-R]}{[RS]2}$
1	278,30	0,0	$9,90\cdot10^{-4}$	$9,80\cdot10^{-7}$	2,70
2	278,00	0,1	$1,03\cdot10^{-3}$	$1,05\cdot10^{-6}$	2,67
3	277,80	0,2	$1,06\cdot10^{-3}$	$1,13\cdot10^{-6}$	2,64
4	277,30	0,4	$1,13\cdot10^{-3}$	$1,28\cdot10^{-6}$	2,58
5	276,10	0,6	$1,19\cdot10^{-3}$	$1,44\cdot10^{-6}$	2,53
6	275,60	0,8	$1,27\cdot10^{-3}$	$1,61\cdot10^{-6}$	2,48
7	275,00	1,0	$1,33\cdot10^{-3}$	$1,78\cdot10^{-6}$	2,43
8	274,60	1,2	$1,39\cdot10^{-3}$	$1,96\cdot10^{-6}$	2,38

9	274,00	1,4	$1,46\cdot10^{-3}$	$2,14\cdot10^{-6}$	2,34
10	273,10	1,6	$1,53\cdot10^{-3}$	$2,33\cdot10^{-6}$	2,30
11	272,60	1,8	$1,59\cdot10^{-3}$	$2,53\cdot10^{-6}$	2,26
12	272,00	2,0	$1,65\cdot10^{-3}$	$2,73\cdot10^{-6}$	2,23
13	271,40	2,3	$1,74\cdot10^{-3}$	$3,04\cdot10^{-6}$	2,18
14	270,60	2,6	$1,83\cdot10^{-3}$	$3,35\cdot10^{-6}$	2,13
15	270,00	3,0	$1,95\cdot10^{-3}$	$3,79\cdot10^{-6}$	2,07
16	269,40	3,4	$2,06\cdot10^{-3}$	$4,24\cdot10^{-6}$	2,01
17	268,70	4,0	$2,22\cdot10^{-3}$	$4,94\cdot10^{-6}$	1,94
18	268,00	4,6	$2,38\cdot10^{-3}$	$5,66\cdot10^{-6}$	1,87
19	267,10	5,2	$2,53\cdot10^{-3}$	$6,39\cdot10^{-6}$	1,81
20	266,10	6,0	$2,72\cdot10^{-3}$	$7,40\cdot10^{-6}$	1,73
21	265,30	7,0	$2,95\cdot10^{-3}$	$8,68\cdot10^{-6}$	1,65
22	264,10	8,0	$3,16\cdot10^{-3}$	$9,97\cdot10^{-6}$	1,58
23	263,20	9,0	$3,36\cdot10^{-3}$	$1,13\cdot10^{-5}$	1,51
24	262,10	10,0	$3,55\cdot10^{-3}$	$1,26\cdot10^{-5}$	1,45
25	261,30	12,0	$3,89\cdot10^{-3}$	$1,52\cdot10^{-5}$	1,35
26	260,40	15,0	$4,35\cdot10^{-3}$	$1,89\cdot10^{-5}$	1,22
27	259,60	18,0	$4,74\cdot10^{-3}$	$2,25\cdot10^{-5}$	1,11

Таблица 6. Результаты потенциометрического определения титрования системы[RS-S-R]/ [R-S], где [R-S] - ФДПТ в смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон =1:3) при 318 К

$C_L^{исх.}$ = 0,02 моль/л. $V_{общ.}$ = 26,00 мл

№, n/n	$E_{изм.}$, mB	$V_L^{доб.}$, мл	[RS]	[R-S-S-R]	$\lg\frac{[R-S-S-R]}{[RS]2}$
1	281,70	0,0	$9,90\cdot10^{-4}$	$9,80\cdot10^{-7}$	2,70
2	281,00	0,1	$1,03\cdot10^{-3}$	$1,05\cdot10^{-6}$	2,67

3	280,70	0,2	$1,06\cdot10^{-3}$	$1,13\cdot10^{-6}$	2,64
4	280,00	0,4	$1,13\cdot10^{-3}$	$1,28\cdot10^{-6}$	2,58
5	279,20	0,6	$1,19\cdot10^{-3}$	$1,44\cdot10^{-6}$	2,53
6	278,60	0,8	$1,27\cdot10^{-3}$	$1,61\cdot10^{-6}$	2,46
7	278,00	1,0	$1,33\cdot10^{-3}$	$1,78\cdot10^{-6}$	2,43
8	277,40	1,4	$1,46\cdot10^{-3}$	$2,14\cdot10^{-6}$	2,34
9	276,50	1,8	$1,59\cdot10^{-3}$	$2,53\cdot10^{-6}$	2,26
10	276,00	2,2	$1,71\cdot10^{-3}$	$2,93\cdot10^{-6}$	2,19
11	275,00	2,8	$1,89\cdot10^{-3}$	$3,57\cdot10^{-6}$	2,10
12	274,30	3,4	$2,06\cdot10^{-3}$	$4,24\cdot10^{-6}$	2,01
13	273,40	3,8	$2,17\cdot10^{-3}$	$4,703\cdot10^{-6}$	1,96
14	272,60	4,4	$2,33\cdot10^{-3}$	$5,42\cdot10^{-6}$	1,89
15	271,30	5,0	$2,48\cdot10^{-3}$	$6,15\cdot10^{-6}$	1,83
16	270,50	5,8	$2,67\cdot10^{-3}$	$7,15\cdot10^{-6}$	1,75
17	269,40	6,4	$2,81\cdot10^{-3}$	$7,91\cdot10^{-6}$	1,70
18	268,40	7,0	$2,95\cdot10^{-3}$	$8,68\cdot10^{-6}$	1,65
19	267,30	8,0	$3,16\cdot10^{-3}$	$9,97\cdot10^{-6}$	1,58
20	266,70	9,0	$3,36\cdot10^{-3}$	$1,13\cdot10^{-5}$	1,51
21	265,40	10,0	$3,55\cdot10^{-3}$	$1,26\cdot10^{-5}$	1,45
22	264,30	11,0	$3,72\cdot10^{-3}$	$1,39\cdot10^{-5}$	1,40
23	263,50	12,0	$3,89\cdot10^{-3}$	$1,52\cdot10^{-5}$	1,35
24	262,10	13,0	$4,05\cdot10^{-3}$	$1,64\cdot10^{-5}$	1,30
25	261,30	14,0	$4,20\cdot10^{-3}$	$1,77\cdot10^{-5}$	1,26
26	260,10	15,0	$4,35\cdot10^{-3}$	$1,89\cdot10^{-5}$	1,22
27	259,60	16,0	$4,45\cdot10^{-3}$	$2,01\cdot10^{-5}$	1,18

С использованием данных таблиц построен график зависимости равновесного потенциала системы, состоящей из 1-фенил-2,3-

диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы от lg[R-S-S-R]/ $[RS]^2$ в смешанном растворителе в широком интервале температур 273 ÷ 318 К (рис. 2).

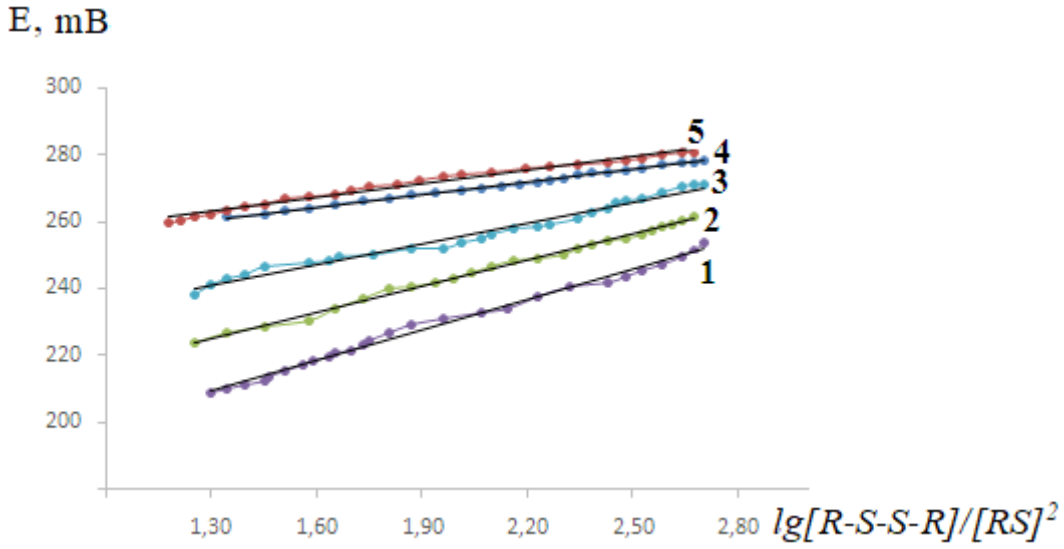


Рисунок 2. Зависимость равновесного потенциала системы [RS-S-R]/ $[R-S]^2$, где [RS] - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в смешанном растворителе при температурах, К: 1-273;2-288; 3-298; 4-308; 5-318.

Из представленного рисунка видно, что для разработанной нами окислительно-восстановительной системы, зависимость E = f(lg[R-S-S-R]/$[RS]^2$) имеет прямолинейный характер. С целью нахождения точных значений реального потенциала E^0 и коэффициента в уравнении Нернста, а также величины их доверительных интервалов полученные экспериментальные данные были обработаны регрессионным методом с использованием коэффициента Стьюдента $\alpha = 0{,}95$ [126]. Результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7. Значение E^0 и tgα для системы [R-S-S-R]/ [R-S], где [R-S] - ФДПТ в смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон = 1:3) в интервале температур, К: 273 ÷ 318

№, п/п	T, K	E^0, mB	tgα
1	273	180,05±0,91	26,73±0,56
2	288	178,56±0,93	28,08±0,58

3	298	194,62±0,85	29,07±0,46
4	308	195,70±0,80	30,86±0,41
5	318	196,42±0,73	31,75±0,32

Сравнение величины нормального потенциала системы [RS-S-R]/ [R-S], где [RS] - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в смешанном растворителе при температурах, К: 273; 288; 298; 308; 318 с аналогичными данными [108] для системы [R-S-S-R]/ [R-S], где [R-S] -тиопирин в среде 6 моль/л HCl в интервале температур 273 ÷ 318 К показывает, что при увеличение температуры величины реального потенциала окислительно-восстановительной системы снижаются (табл. 8).

Таблица 8. Значение E^0 и tgα для системы [R-S-S-R]/ [R-S], где [R-S] - ФДПТ в среде 6 моль/л HCl в интервале температур, К: 273 ÷ 388

№, п/п	T, K	E^0, mB	tgα
1	273	101,62 ± 0,90	26,84 ± 0,69
2	288	115,82 ± 0,90	27,55 ± 0,69
3	298	129,96 ± 0,80	29,10 ± 0,61
4	308	137,71 ± 0,43	29,57 ± 0,33
5	318	150,87 ± 0,28	31,11 ± 0,22
6	328	160,86 ± 1,16	31,95 ± 0,89
7	338	170,90 ± 0,62	33,64 ± 0,48

Данные зависимость $E_1=f\left(Lg\frac{[R-S-S-R]}{[RS]^2}\right)$ при всех температурах и в смешанном растворителе и без органического растворителя приведенное в работе [108] имеет линейный характер с тангенсом угла наклона от 26,73 ± 0,56 до 31,75 ± 0,32 mB (смешанный растворитель) и 26,84 ± 0,69 до 31,11 ±

0,22 mB (без органического растворителя), что свидетельствуют об обратимости процесса окисления используемого органического лиганда.

Если сопоставит литературные данные [116] (табл. 9) об измерение потенциала системы [RSS-R] / [R-S], где [R-S] – ФДПТ в среде 7 моль/л HCl с данными полученными в смешанном растворителе по таблице 7

Таблица 9. Значение E^0 и tgα для системы [R-S-S-R]/ [R-S], где [R-S] -1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в среде 7 моль/л HCl в интервале температур, К: 273÷338

№, п/п	T, K	E^0, mB	tgα
1	273	94,2±2,57	27,46±1,29
2	288	96,14±2,11	28.4±1,11
3	298	102±1,95	29.82±1,03
4	308	108±1,92	30.34±1,08
5	318	118,66±1,85	31.36±0,91
6	328	130,77±2,42	32.71±1,33
7	338	138,52±0,78	33.26±0,41

показывают, что при переходе от смешанного растворителя к 7 моль/л HCl с повышением температуры от 273 до 338 К потенциал системы [RSS-R]/ [R-S], где [R-S] – ФДПТ уменьшается от 180,05 ± 0,91 до 94,2 ± 2,57. Сравнение данных таблиц 7 и 10 [123] показывают, переход от солянокислого к сернокислому раствору. Это указывает на то, что при переходе потенциал системы смешанного растворителя от 6 моль/л HCl к 6 моль/л H_2SO_4 при возрастание температуры от 273 до 308 К наблюдается уменьшение, затем увеличивается потенциал изученной системы (Таблица 10).

Таблица 10. Значение E^0 и tgα для системы [R-S-S-R]/ [R-S], где [R-S] -1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в среде 6 моль/л H_2SO_4 в интервале температур, К: 273 ÷ 328

№, п/п	T, K	E^0, mB	tgα
1	273	126, 0	26,2
2	288	154,6	28,1
3	298	159,8	28,9
4	308	190,7	31,3
5	318	212,0	31,9
6	328	237,7	33,3

Экспериментальные данные показали, что температура по-разному влияет на потенциал системы, значит независимо от температуры опытов, концентрация и среды растворов процесс окисления 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона является обратимым и описывается уравнением Нернста.

Термодинамические функции процесса окисления ФДПТ в смешанном растворителе приведены в таблице 11.

Таблица 11. Значения термодинамических функции окисления ФДПТ в смешанном растворителе в интервале температур, К: 273 ÷ 318

T, K	273	288	298	308	318
lgk	6,49	6,51	6,85	6,87	6,95
ΔS, Дж/(моль·К)	132,21	183,80	276,00	178,93	133,04
-ΔG, кДж/моль	33,94	35,92	39,07	40,52	41,27
ΔH,	20,45	54,78	41,32	14,59	41,27

кДж/моль					

Рассчитанные значения величины E^0 и tgα свидетельствуют об обратимости процесса окисления ФДПТ и однозначного описания его уравнением Нернста.

Разработанную окислительно-восстановительную систему на основе ФДПТ и его окисленной формы можно использовать при комплексообразовании в широком интервале температур и состава растворителя. После установления обратимости окислительно-восстановительных электродов, без особых сложностей можно осуществить изучение процессов комплексообразования различных металлов с серосодержащими соединениями.

Проведенные исследования по изучению обратимости органического лиганда показывают, что созданный окислительно-восстановительный электрод в системе [RS-S-R]/ $[R\text{-}S]^2$, где [RS] - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в смешанном растворителе обратима и может быть широко, использоваться для исследования процессов комплексообразования различных переходных металлов в водных и неводных растворителях в широком интервале температур при различных соотношениях и концентрациях компонентов системы.

3.2. Изучение комплексообразования в системе Fe(III) – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – смешанный растворитель (6 моль/л HCl : ацетон =1:1) – в широком интервале температур

Органические реагенты, среди которых следует отметить азот - и серосодержащие соединения, применяются в различных областях науки: химии, биологии, медицине [127]. Являясь производными пиразолона, 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион один из тех органических лигандов, который занимает особое место среди этих соединений, представляя собой

аналитический реагент [128]. Основные области применения ФДПТ: фото - и титрометрия, осаждение, соосаждение и экстракция. Соединения этого класса являются слабыми основаниями, содержат в составе одну или две тионные группы, обладающие некоторыми преимуществами по сравнению с серосодержащими реагентами, например дитиокарбаминатами и дитизоном. Они устойчивы при хранении в твердом виде и растворах кислот при отсутствии окислителей, образуют устойчивые комплексы с ионами d- металлов в кислых средах.

Процесс комплексообразования Fe(III) с ФДПТ исследован нами в работах [1-А, 2-А, 3-А, 4-А] в зависимости от температуры и состава смешанного растворителя. В связи с тем, что железо(III) имеет склонность к гидролизу, по этой причине комплексообразование этого металла в основном рекомендуется исследовать в кислых растворах.

В литературе имеются отдельные работы, которые посвящены комплексообразованию железа(III) в смешанном растворителе с производными пиразола в растворе. В работе [123] представлены данные о комплексообразовании железа(III) с ФДПТ в растворах HCl и H_2SO_4 в широком интервале концентрации неорганических кислот.

Курановой Н.Н. [129] в растворителях вода-этанол и вода-диметилсульфоксид методами потенциометрии, калориметрии, УФ - спектроскопии были определены константы устойчивости комплексных соединений меди(II) и железа(III) с никотиновой кислотой. Установлено, что при переходе от одного растворителя к другому наблюдается ослабление сольватации никотинат - иона и никотиновой кислоты, а также при замещение молекул растворителя во внутренней координационной сфере ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} никотинат - иона в энергетике сольватации данного комплексного иона происходит существенные изменения.

Из литературы известно, что растворитель не следует рассматривать как инертную среду, и он оказывает чрезвычайно сильное влияние (в зависимости от её природы) на процесс комплексообразования, так же как

и на состав, структуру и устойчивость комплексов, образующихся в растворах. Применение неводного растворителя в ряде случаев позволяет существенно повысит выход продукта реакции и изменить скорость процесса комплексообразования. Изучение реакции, которые протекают в неводных средах, важно не только для теоретического значения и дает более глубокое знание теории растворов, но и за практической применимости неводных растворов в промышленном масштабе.

В этой связи, в работе поставлена цель выявить закономерности влияния различных свойств растворителей (HCl, ацетон) на процессы комплексообразования системы Fe(III) – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – смешанный растворитель (HCl : ацетон).

Исследования, проведенные по изучению процесса окисления ФДПТ до соответствующего дисульфида, позволило исследовать процессы комплексообразования железа(III) с этим органическим лигандом при различных значениях температуры в смешанном растворителе. Исследования проводились в среде 6 моль/л HClв широком интервале температур при соотношении 1:1.

При титровании системы Fe(III) – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон =1:1) – 273 ÷ 318 К потенциал данной системы возрастает, а также происходит изменение цвета раствора. Это является доказательством того, что в указанной системе происходит закономерное увеличение потенциала индикаторного электрода и идет процесс комплексообразования между ионом железа(III) и восстановленной формой ФДПТ. Исходные концентрации железа(III) и ФДПТ равны 0,10 и 0,01 моль/л, соответственно. Полученные экспериментальные данные потенциометрического титрования системы в широком интервале температур представлены в таблицах 12 - 16.

Таблица 12. Результаты потенциометрического титрования системы Fe(III) – ФДПТ в смешанном растворителе (6 моль/л HCl : ацетон = 1:1) при температуре 273 К

№, п/п	ΔE, mB	$C_{ФДПТ} \cdot 10^{-3}$, моль/л	C_{Fe}^{3+}, моль/л	$\bar{n}$	-lg[ФДПТ]
1	136,20	8,72	$2{,}02 \cdot 10^{-3}$	4,31	4,57
2	145,20	8,63	$3{,}07 \cdot 10^{-3}$	2,80	4,74
3	149,20	8,56	$3{,}81 \cdot 10^{-3}$	2,24	4,81
4	152,20	8,50	$4{,}54 \cdot 10^{-3}$	1,87	4,87
5	153,50	8,43	$5{,}25 \cdot 10^{-3}$	1,60	4,89
6	189,60	7,96	$1{,}06 \cdot 10^{-2}$	0,75	5,57
7	201,80	7,74	$1{,}31 \cdot 10^{-2}$	0,59	5,80
8	209,80	7,58	$1{,}48 \cdot 10^{-2}$	0,51	5,50
9	216,80	7,43	$1{,}65 \cdot 10^{-2}$	0,45	6,09
10	229,80	7,19	$1{,}92 \cdot 10^{-2}$	0,37	6,34
11	244,80	6,97	$2{,}17 \cdot 10^{-2}$	0,32	6,62
12	248,30	6,84	$2{,}31 \cdot 10^{-2}$	0,30	6,69
13	251,60	6,76	$2{,}41 \cdot 10^{-2}$	0,28	6,75

Таблица 13. Результаты потенциометрического титрования системы Fe(III) – ФДПТ в смешанном растворителе (6 моль/л HCl : ацетон = 1:1) при температуре 288 К

№, п/п	ΔE , мВ	$C_{ФДПТ} \cdot 10^{-3}$, моль/л	C_{Fe}^{3+}, моль/л	$\bar{n}$	-lg[ФДПТ]
1	117,10	8,69	$2{,}32 \cdot 10^{-3}$	3,71	4,11
2	117,40	8,63	$3{,}07 \cdot 10^{-3}$	2,78	4,11
3	134,50	8,50	$4{,}54 \cdot 10^{-3}$	1,86	4,41
4	137,10	8,37	$5{,}96 \cdot 10^{-3}$	1,40	4,46
5	140,30	8,22	$7{,}68 \cdot 10^{-3}$	1,07	4,52
6	153,00	7,96	$1{,}06 \cdot 10^{-2}$	0,75	4,75
7	172,20	7,79	$1{,}25 \cdot 10^{-2}$	0,62	5,09
8	179,80	7,66	$1{,}40 \cdot 10^{-2}$	0,55	5,23

9	184,90	7,53	$1,54 \cdot 10^{-2}$	0,49	5,32
10	188,30	7,43	$1,65 \cdot 10^{-2}$	0,45	5,39
11	193,90	7,19	$1,92 \cdot 10^{-2}$	0,37	5,49
12	207,90	7,08	$2,05 \cdot 10^{-2}$	0,35	5,74
13	215,00	6,95	$2,19 \cdot 10^{-2}$	0,32	5,87
14	219,30	6,84	$2,31 \cdot 10^{-2}$	0,30	5,95
15	224,10	6,74	$2,43 \cdot 10^{-2}$	0,28	6,03

Таблица 14. Результаты потенциометрического титрования системы Fe(III) – ФДПТ в смешанном растворителе (6 моль/л HCl : ацетон = 1:1) при температуре 298 К

№, п/п	ΔE, mB	$C_{ФДПТ} \cdot 10^{-3}$, моль/л	$C_{Fe^{3+}}$, моль/л	$\bar{n}$	-lg[ФДПТ]
1	98,20	8,73	$1,94 \cdot 10^{-3}$	4,38	3,67
2	107,30	8,66	$2,70 \cdot 10^{-3}$	3,16	3,82
3	110,80	8,56	$3,81 \cdot 10^{-3}$	2,21	3,87
4	117,80	8,50	$4,54 \cdot 10^{-3}$	1,85	4,01
5	121,00	8,40	$5,61 \cdot 10^{-3}$	1,48	4,06
6	131,60	8,19	$8,01 \cdot 10^{-3}$	1,01	4,23
7	139,50	7,95	$1,06 \cdot 10^{-2}$	0,75	4,39
8	140,90	7,82	$1,22 \cdot 10^{-2}$	0,64	4,42
9	152,60	7,58	$1,48 \cdot 10^{-2}$	0,51	4,62
10	157,70	7,43	$1,65 \cdot 10^{-2}$	0,45	4,71
11	166,60	7,19	$1,92 \cdot 10^{-2}$	0,37	4,88
12	173,80	6,97	$2,17 \cdot 10^{-2}$	0,32	5,00

Таблица 15. Результаты потенциометрического титрования системы Fe(III) – ФДПТ в смешанном растворителе (6 моль/л HCl : ацетон = 1:1) при температуре 308 К

№, n/n	ΔE , мВ	$C_{ФДПТ} \cdot 10^{-3}$, моль/л	$C_{Fe^{3+}}$, моль/л	$\bar{n}$	-lg[ФДПТ]
1	99,80	8,69	$2,32 \cdot 10^{-3}$	3,65	3,63
2	106,10	8,63	$3,07 \cdot 10^{-3}$	2,75	3,74
3	112,10	8,50	$4,54 \cdot 10^{-3}$	1,84	3,84
4	116,60	8,37	$5,96 \cdot 10^{-3}$	1,38	3,91
5	122,60	8,25	$7,34 \cdot 10^{-3}$	1,11	4,01
6	127,20	8,16	$8,35 \cdot 10^{-3}$	0,97	4,09
7	132,50	7,96	$1,06 \cdot 10^{-2}$	0,74	4,18
8	138,30	7,82	$1,23 \cdot 10^{-2}$	0,64	4,28
9	143,60	7,66	$1,40 \cdot 10^{-2}$	0,55	4,37
10	148,60	7,55	$1,51 \cdot 10^{-2}$	0,50	4,46
11	153,40	7,43	$1,65 \cdot 10^{-2}$	0,45	4,54
12	158,80	7,19	$1,92 \cdot 10^{-2}$	0,37	4,63
13	162,50	7,08	$2,05 \cdot 10^{-2}$	0,35	4,70
14	164,40	6,99	$2,15 \cdot 10^{-2}$	0,33	4,73
15	168,30	6,93	$2,22 \cdot 10^{-2}$	0,31	4,79
16	171,20	6,84	$2,31 \cdot 10^{-2}$	0,30	4,84

Таблица 16. Результаты потенциометрического титрования системы Fe(III) –ФДПТ в смешанном растворителе (6 моль/л HCl : ацетон =1:1) при температуре 318 К

№, п/п	ΔE , mB	$C_{ФДПТ} \cdot 10^{-3}$, моль/л	$C_{Fe^{3+}}$, моль/л	$\bar{n}$	-lg[ФДПТ]
1	83,60	8,60	$2,32 \cdot 10^{-3}$	3,50	3,33
2	91,10	8,50	$3,44 \cdot 10^{-3}$	2,37	3,46
3	102,80	8,34	$5,25 \cdot 10^{-3}$	1,54	3,65
4	106,20	8,21	$6,65 \cdot 10^{-3}$	1,21	3,70
5	121,80	8,07	$8,35 \cdot 10^{-3}$	0,95	3,95

6	134,10	7,81	$1,13\cdot10^{-2}$	0,69	4,16
7	141,00	7,65	$1,31\cdot10^{-2}$	0,58	4,27
8	142,90	7,50	$1,48\cdot10^{-2}$	0,50	4,30
9	153,60	7,35	$1,65\cdot10^{-2}$	0,44	4,48
10	158,10	7,11	$1,92\cdot10^{-2}$	0,37	4,56
11	166,10	7,00	$2,05\cdot10^{-2}$	0,34	4,69
12	174,00	6,89	$2,17\cdot10^{-2}$	0,32	4,82
13	178,30	6,79	$2,29\cdot10^{-2}$	0,30	4,89

Основываясь на том, что в процессе потенциометрического титрования происходит изменение цвета раствора можно предполагать, что в системе Fe(III) – ФДПТ – 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон =1 : 1) – 273 ÷ 318 К идёт ступенчатое комплексообразование. В этой системе процесс комплексообразования в общем виде можно представить следующей схемой:

$$FeCl_3\cdot 6H_2O + nФДПТ = [Fe(ФДПТ)_n(H_2O)_{5-n}]Cl_3 + nH_2O,$$

где: n =1- 4.

Экспериментальные данные указанных таблиц показывают, что в интервале температур 273 ÷ 318 К величина функции образования ($\bar{n}$) в данном случае при повышении температуры изменяется в следующем порядке: 0,28 - 4,31 (273 К); 0,28 - 3,71 (288 К); 0,32 - 4,38 (298 К); 0,30 - 3,65 (308 К); 0,30 - 3,50 (318 К). Сравнение данных таблиц 12-16 с экспериментальными данными, приведенными в работе [123] показывают, что происходит увеличение величины функции образовании $\bar{n}$ от 0,25 - 5,02 (273 К); 0,42 - 4,89 (288 К); 0,46 - 4,65 (298 К); 0,31 - 5,01(308 К) до 0,31 - 4,68 (318 К). Эти изменения свидетельствуют о том, что во время проведения эксперимента в растворе происходит образование комплексных частиц ступенчато между ионом железа(III) и ФДПТ. В изученной системе образуются четыре формы комплексов с различным числом координированных молекул органического лиганда следующих составов: 1) $[FeL(H_2O)_5]^{3+}$, 2) $[FeL_2(H_2O)_4]^{3+}$, 3)

$[FeL_3(H_2O)_3]^{3+}$, 4) $[FeL_4(H_2O)_2]^{3+}$, а в работе [123] показано образование пяти комплексных форм.

После проведения потенциометрического титрования в широком интервале температур, нами определены равновесные концентрации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в каждой точке титрования по уравнению (1). Вычислена величина функции образования по уравнению (2), построена зависимость $\bar{n}$ = f(-lg[L]). По данным таблиц 9 -13 и произведена предварительная оценка констант образования комплексов Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом (рис. 3). При этом комплексообразование протекает ступенчато:

$$FeCl_3 \cdot 6H_2O + ФДПТ = [Fe(ФДПТ)(H_2O)_5]^{3+} + 2H_2O$$

$$[Fe(ФДПТ)(H_2O)_5]^{3+} + ФДПТ = [Fe(ФДПТ)_2(H_2O)_4]^{3+} + H_2O$$

$$[Fe(ФДПТ)_2(H_2O)_4]^{3+} + ФДПТ = [Fe(ФДПТ)_3(H_2O)_3]^{3+} + H_2O$$

$$[Fe(ФДПТ)_3(H_2O)_3]^{3+} + ФДПТ = [Fe(ФДПТ)_4(H_2O)_2]^{3+} + H_2O$$

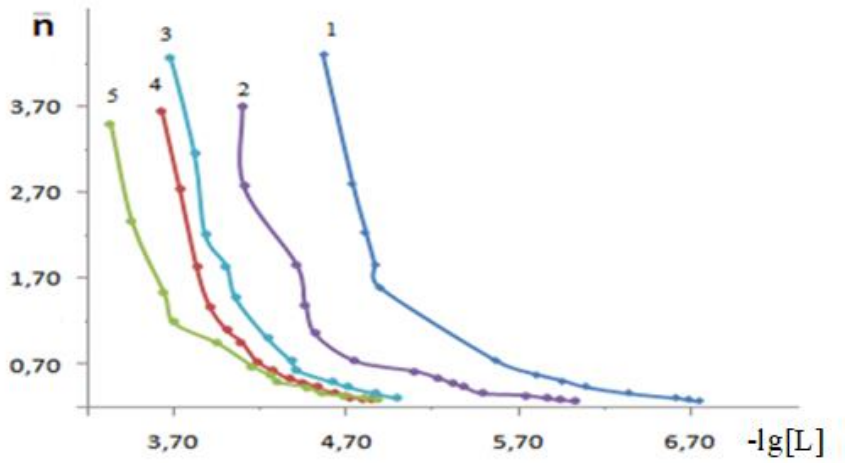


Рисунок 3. Кривые зависимости функции образования ($\bar{n}$) от равновесной концентрации органического лиганда для системы: Fe(III) – ФДПТ в смешанном растворителе при Т, К: 273 (1), 288 (2), 298 (3), 308 (4), 318 (5)

В данном случае нужно отметить, что кривые образования, при повышении температуры почти не изменяются. Отмечается смещение кривых в сторону меньших значений равновесной концентрации ФДПТ.

Оцененные кривыми зависимости функции образовании $\bar{n}$ от равновесной концентрации органического лиганда в системе Fe(III) – ФДПТ – 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон =1:1) – 273 ÷ 318 К имели относительно близкие значения (табл. 17). Константы устойчивости комплексов уточнялись следующим образом. Среди рекомендуемых в литературе методов уточнения констант устойчивости нами выбран метод, в котором предлагается уточнение концентрации лиганда по известным величинам $\bar{n}$ и β с использованием уравнения (3). Решение данного уравнения $P_{4y} = 0$ было осуществлено по методу половинного деления. Равновесные концентрации лиганда найдены для всех значений $\bar{n}$ 0,5 до 4,5 с шагом 0,1.

Таблица 17. Константы устойчивости системы Fe(III) – ФДПТ в смешанном растворителе (6 моль/л HCl : ацетон =1:1) – 273 ÷ 318 К

Ступенчатая константа устойчивости	Температура, Т, К				
	273	288	298	308	318
lg K_1	5,98	5,30	4,63	4,45	4,31
lg K_2	4,98	4,45	4,06	3,89	3,65
lg K_3	4,78	4,21	3,87	3,76	3,44
lg K_4	4,66	4,11	3,78	3,65	3,34

На рисунке 4 для образующихся комплексов железа(III) приведены кривые образования, которые были построены после многократного уточнений равновесной концентрации1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в каждой точке титрования.

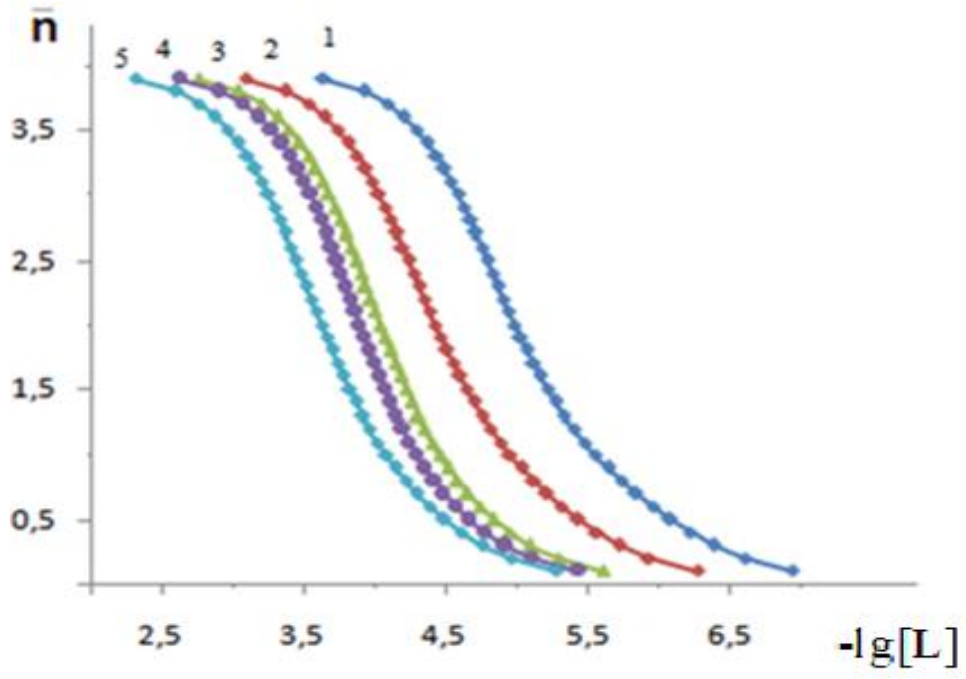


Рисунок 4. Кривые образования ФДПТ комплексов железа(III) в смешанном растворителе при Т, К: 273 (1), 288 (2), 298 (3), 308 (4), 318 К (5) построенные после уточнения по уравнению 3

Из рисунка 4, после уточнения равновесной концентрации ФДПТ определены ступенчатые константы устойчивости. В качестве примера в таблице 18 приведены константы устойчивости комплексов железа(III) после уточнения концентрации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона.

Таблица 18. Значения ступенчатых констант устойчивости системы Fe(III) – ФДПТ– (6 моль/л HCl : ацетон =1:1) при 273 ÷ 318 К после уточнения равновесной концентрации ФДПТ

Ступенчатая константа устойчивости	Температура Т, К				
	273	288	298	308	318
lg K_1	6,03±0,02	5,57±0,14	4,98±0,14	4,84±0,16	4,55±0,06
lg K_2	5,27±0,08	4,74±0,09	4,30±0,08	4,15±0,08	3,90±0,08
lg K_3	4,74±0,06	4,20±0,04	3,82±0,05	3,68±0,05	3,41±0,05
lg K_4	4,05±0,12	3,54±0,19	3,36±0,05	3,10±0,15	2,91±0,06

Из указанной таблицы видно, что при увеличении температуры величины lgK_i уменьшаются, что указывает на отрицательное влияние температуры, на равновесие процессов комплексообразования между Fe(III) и ФДПТ в смешанном растворе. При повышении температуры от 273 до 318 К устойчивость монозамещенного комплекса уменьшается в 1,33 раза, а устойчивость четырехзамещенных комплексов – 1,39 раза. Устойчивость образующихся в растворе последовательных констант также изменяется в сторону снижения, что соответствует теории ступенчатого комплексообразования в растворах.

Сопоставление полученных данных по константам устойчивости комплексов железа(III) с ФДПТ в смешанном растворителе (6 моль/л HCl :ацетон =1:1) с данными, полученными в работе [112], показывает, что в диапазоне значений температуры 273 ÷ 318 К устойчивость комплексов железа(III) в среде 6 моль/л HCl больше, чем у комплексов железа(III), полученных в смешанном растворителе с одним и тем же изученным органическим лигандом.

По экспериментальным и уточненным данными при 298 К (рис 5.) нами были построены кривые зависимости lgK от f(i), где i - количество присоединенных молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона.

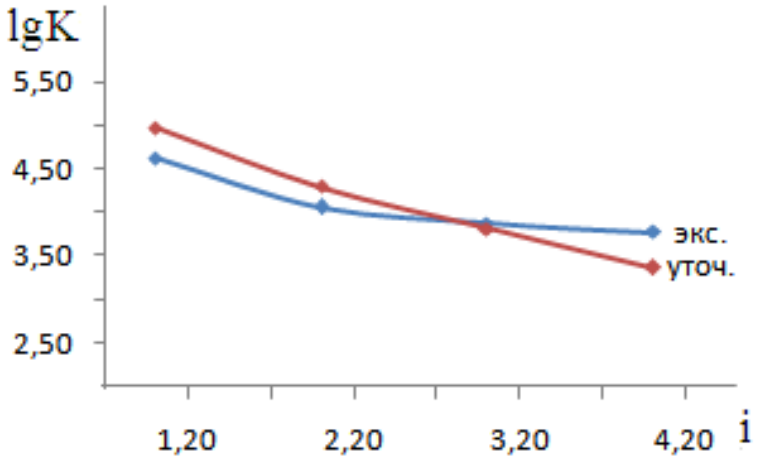


Рисунок 5. Зависимость lgK_i= f(i) для комплексов Fe(III) в смешанном растворителе с ФДПТ при 298 К

Данные рисунка показывают, что константы устойчивости, полученные экспериментально совпадают с константами устойчивости, которые были рассчитаны в соответствии уравнения 1. Это доказывает достоверность полученных результатов. Кроме того, показано, что чем больше количества изученного органического лиганда (i), тем меньше данные lgK. Это связанно с последующим вхождением молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона во внутреннюю координационную сферу комплекса.

Наравне с изменением температуры, давления, а также воздействие электрического и магнитного поля на ход химической реакции оказывает большое воздействие растворитель. Это даёт возможность проводить реакции, которые не протекают или имеют малую скорость в водных растворах, управлять химическим процессом.

Как известно, термодинамической характеристикой процессов комплексообразования служат константы устойчивости комплексов. Так как, самостоятельно величина константы устойчивости комплексных соединений не представляет собой энергетические характеристики реакций комплексообразования, изменение энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса являются основными показателями стабильности комплексных соединений. Известно, что изменение ΔG в процессе образования комплексов может быть рассчитано из данных по константам устойчивости по известному уравнению:

$$\Delta G = - RT\ln K \quad (6).$$

При этом, изменение ΔH можно получить как с помощью калориметрических измерений, так и из температурной зависимости константы устойчивости комплексов. С использованием как оцененных, так и уточненных величин констант устойчивости определены значения термодинамических функций процессов образования комплексов железа(III) в среде 6 моль/л HCl с ФДПТ (табл. 16.).

В литературе имеются разные методы определения термодинамических характеристик, которые не слишком удобны для расчетов и не позволяет

оценить его погрешность. В работе использован уравнение Кларка и Глью [130] который имеет значительные преимущества:

$$L_g K = -\frac{\Delta rG^0}{R298{,}15 \cdot 2{,}3} + \frac{\Delta \mathrm{H}}{R2{,}3}\left[\frac{1}{298{,}15} - \frac{1}{\mathrm{T}}\right] \quad (7)$$

Как следует из уравнения оба коэффициент имеют ясный физический смысл, и их погрешность легко определяется.

Также с применением метода регрессии были найдены величины ΔH и ΔG реакций образования ФДПТ - ных комплексов железа(III) по уравнению 4. Величина ΔH была определена по тангенсу угла наклона зависимости $L_g K_i$ от $\left[\frac{1}{298{,}15} - \frac{1}{\mathrm{T}}\right]$ (рис. 6.), а величина ΔG – по отрезку, отсекаемому этой прямой на оси ординат. Значение ΔS рассчитано нами по уравнению 5.

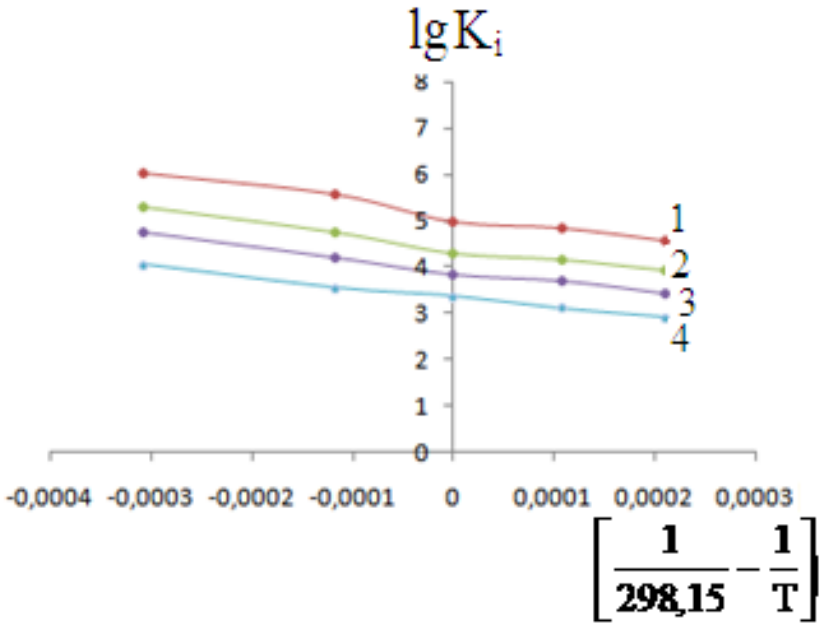


Рисунок 6. Зависимость $\lg K_i$ от $\left[\frac{1}{298{,}15} - \frac{1}{\mathrm{T}}\right]$ для комплексов железа(III) с ФДПТ в смешанном растворителе. Кривые относятся:

1- $\lg K_1$; 2 - $\lg K_2$; 3- $\lg K_3$; и 4- $\lg K_4$

Зависимость lgK_i от $\left[\frac{1}{298,15}-\frac{1}{T}\right]$ при образование всех комплексных частиц в целом имеет линейный характер. Термодинамические функции образования комплексов железа(III) в смешанном растворителе приведены в таблице 19.

Таблица 19. Термодинамические функции образования комплексов железа(III) с ФДПТ в смешанном растворителе при соотношении 1:1

№, n/n	Уравнения реакций	-ΔH, кДж/моль	-ΔG, кДж/моль	-ΔS, Дж/(К·моль)
1	$Fe^{3+} + L = FeL^{3+}$	56,07±5,25	29,28±11,53	89,92±1,02
2	$FeL^{3+} + L = FeL_2^{3+}$	51,01±3,34	25,19±10,83	86,64±2,13
3	$FeL_2^{3+} + L = FeL_3^{3+}$	48,76±2,93	22,34±9,41	88,66±5,21
4	$FeL_3^{3+} + L = FeL_4^{3+}$	41,65±1,97	19,09±8,09	75,63±3,83

Данные, представленные, в таблице 19 показывают, что величины ΔH, ΔG и ΔS на всех стадиях комплексообразования имеют отрицательные значения. В экзотермической реакции, которые протекают с выделением теплоты, исходные вещества обладают большей энтальпией, чем продукты реакции. Самопроизвольное протекание реакции комплексообразования вносит положительный вклад на отрицательное значение ΔH. Для комплекса состава $[FeL(H_2O)_5]^{3+}$ по сравнению с другими комплексами наблюдается максимальное тепловыделение. С возрастанием количества координируемых молекул ФДПТ во внутренней координационной сфере энтальпия и свободная энергия Гиббса становятся более положительными. Величина ΔS тоже имеет отрицательное значение для всех комплексных форм. В большинстве случаев образование комплексных частиц, по литературным данным, при образовании комплексных частиц в растворе, сопровождается отрицательной величиной ΔS. Это, скорее всего, связано с уменьшением числа продуктов, то есть с уменьшением степени свободы каждой стадии

комплексообразования. Анализ рассчитанных термодинамических функций также показывает, что величина изобарно-изотермического потенциала (ΔG) независимо от того, каким методом она рассчитана, наблюдается определенная закономерность ее изменения в зависимости от числа присоединенных молекул ФДПТ во внутренней сфере комплекса. Следует также отметить, что наибольшее отрицательное значение ΔG на других стадиях комплексообразования, свидетельствует о влиянии стерических факторов на образование комплексов.

По системам комплексообразования обычно строятся диаграммы распределения образующихся комплексных форм MLn, с учётом констант равновесия. Так как одна из основных задач изучения равновесий является расчёт концентрации каждого компонента сложной системы.

Для того чтобы установить область доминирования комплексных форм с использованием уточненных значений ступенчатых констант устойчивости была построена диаграмма распределения образующихся в системе Fe(III) – ФДПТ – 6 моль/л HCl (HCl : ацетон =1:1) – 273 ÷ 318 К комплексов.

Ход образования комплексов, которые содержат в своем составе более одного лиганда, протекает ступенчато, в этой связи в растворе наряду со свободными ионами металла и лигандами будут присутствовать несколько видов комплексов образующихся при взаимодействии Fe(III) с ФДПТ, которые образуются в результате взаимодействия ионов металла и лиганда. Мольные доли образующихся комплексов, а также мольную долю свободных ионов металла-комплексообразователя рассчитывается следующим образом. Пусть при взаимодействии иона металла M и лиганда L образуются комплексы составов ML, ML_2 , ML_3 , ML_n.

Уравнение материального баланса иона металла - комплексообразователя имеет вид:

$$C_M = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3]\ldots[ML_n] \quad (8)$$

Из выражений для соответствующих констант образования:

$$[ML] = \beta_1[M][L] \quad (9)$$

$$[ML_2] = \beta_2[M][L]^3 \quad (10)$$

$$[ML_3] = \beta_3[M][L]^3 \quad (11)$$

Подставляя (8-11):

$$C_M = [M] + \beta_1[M][L] + \beta_2[M][L]^2 + \beta_3[M][L]^3 + \beta_n[L]^n =$$

$$= [M]\,(1+ \beta_1[L]+ \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 +\ldots..= \beta_n[L]^n (12)$$

При этом молярную долю ионов металла - комплексообразователя, не связанных в комплексных соединениях определяется следующим образом:

$$C_M = [M] / C_M=1/1+ \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3+ \beta_n[L]^n \ (13)$$

Для расчета молярной доли комплекса отличается от уравнения (13) только числителем:

$$\alpha(ML_n)=[ML_n]/C_M=\beta_n[M][L]^n=\beta_n[L]^n/1+\beta_1[L]+\beta_2[L]2+ \beta_3[L]^3+\beta_n[L]^n \ (14)$$

Нужно отметить, что если в растворе органический лиганд находится в большом избытке по отношению к иону металл - комплексообразователю, то вместо равновесной концентрации можно применять общую концентрацию данного лиганда.

На основании, таким образом, полученных данных строятся кривые распределения образующихся комплексных соединений. Распределительные диаграммы при реакциях комплексообразования представляют собой зависимость мольных долей компонентов исследуемой системы.

На рисунках 7-11 в качестве примера приведены распределительные диаграммы комплексов железа(III) в смешанном растворителе в интервале температур 273 … 318 К.

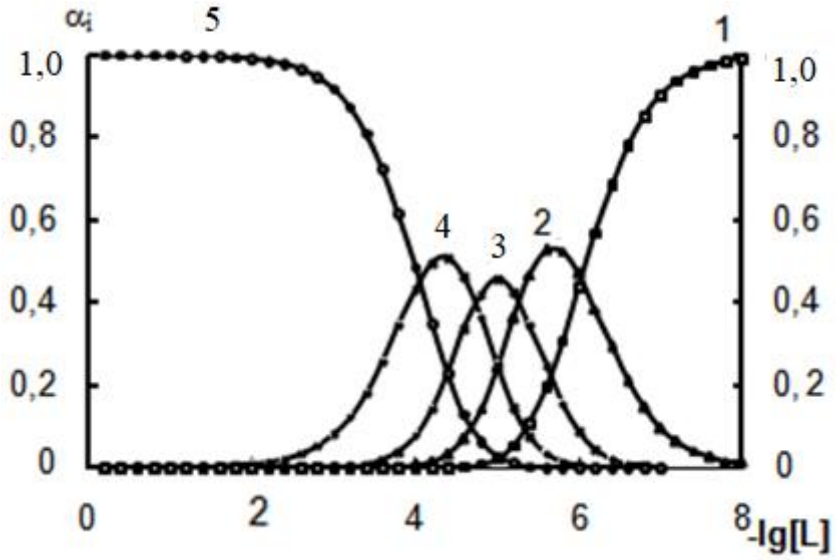


Рисунок 7. Распределение хлоридных комплексов железа(III) в зависимости от равновесной концентрации ФДПТ при 273 К:

1– $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 2 – $[FeL(H_2O)_5]^{3+}$, 3 – $[FeL_2(H_2O)_4]^{3+}$, 4 – $[FeL_3(H_2O)_3]^{3+}$ и 5– $[FeL_4(H_2O)_2]^{3+}$

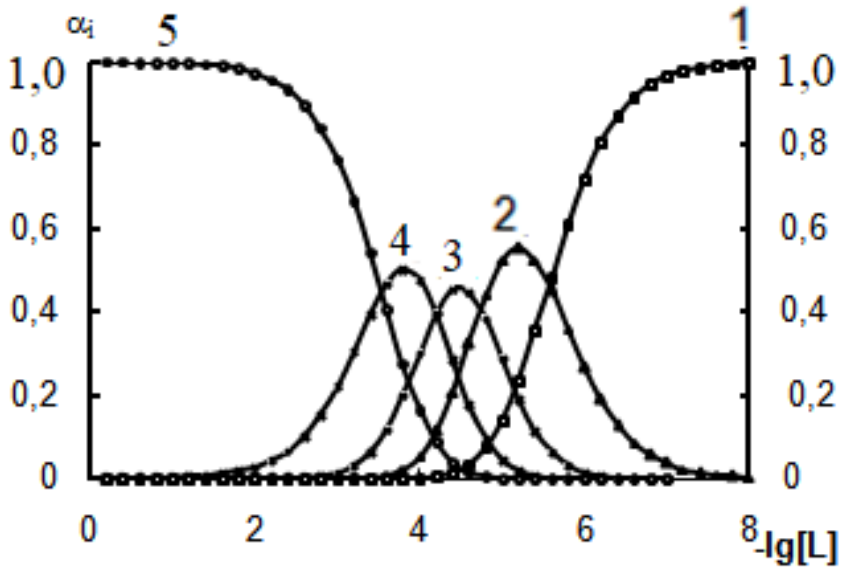


Рисунок 8. Распределение хлоридных комплексов железа(III) в зависимости от равновесной концентрации ФДПТ при 288 К:

1– $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 2 – $[FeL(H_2O)_5]^{3+}$, 3 – $[FeL_2(H_2O)_4]^{3+}$, 4 – $[FeL_3(H_2O)_3]^{3+}$ и 5– $[FeL_4(H_2O)_2]^{3+}$

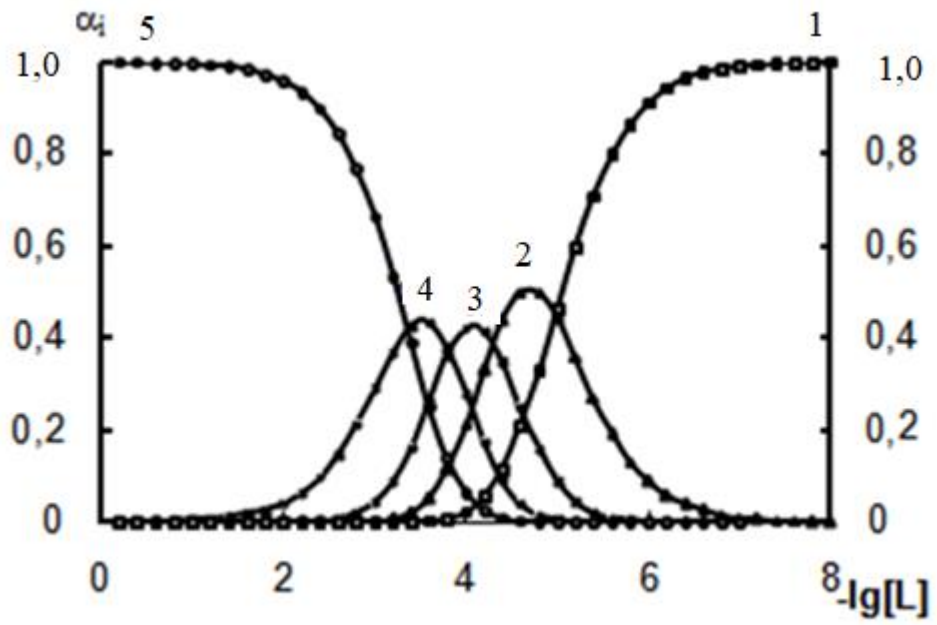


Рисунок 9. Распределение хлоридных комплексов железа(III) в зависимости от равновесной концентрации ФДПТ при 298 К:

1–$FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 2– $[FeL(H_2O)_5]^{3+}$, 3– $[FeL_2(H_2O)_4]^{3+}$, 4– $[FeL_3(H_2O)_3]^{3+}$ и 5– $[FeL_4(H_2O)_2]^{3+}$

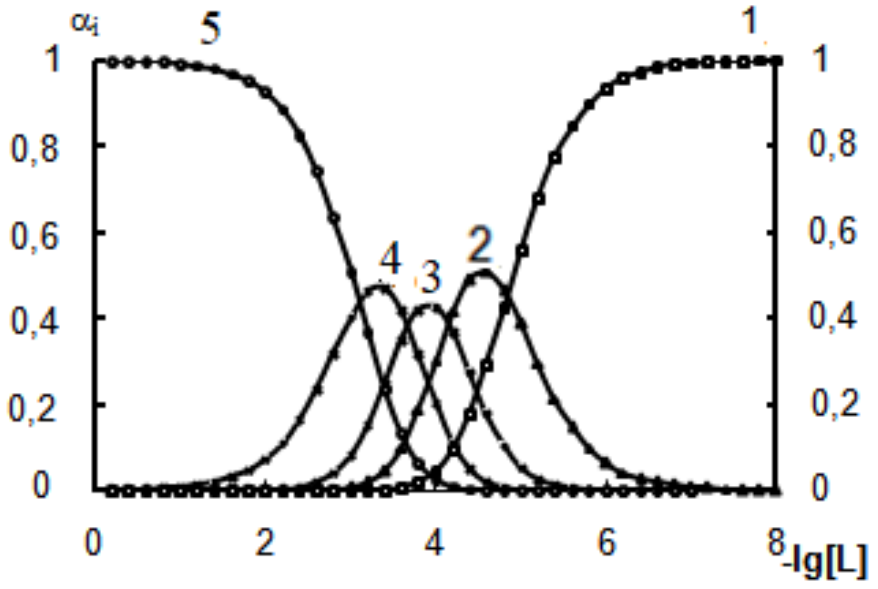


Рисунок 10. Распределение хлоридных комплексов железа(III) в зависимости от равновесной концентрации ФДПТ при 308 К:

1– $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 2– $[FeL(H_2O)_5]^{3+}$, 3– $[FeL_2(H_2O)_4]^{3+}$, 4– $[FeL_3(H_2O)_3]^{3+}$ и 5– $[FeL_4(H_2O)_2]^{3+}$

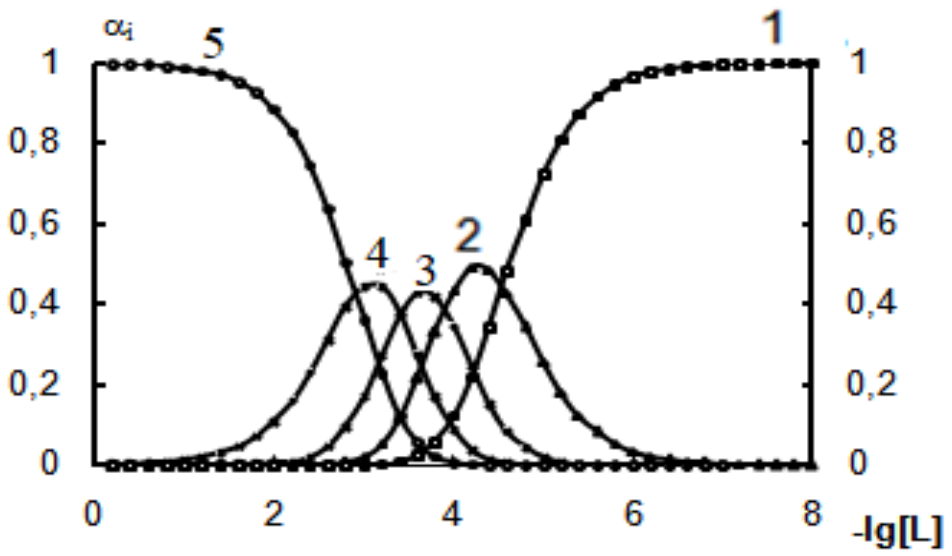


Рисунок 11. Распределение хлоридных комплексов железа(III) в зависимости от равновесной концентрации ФДПТ при 318 К:
1–$FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 2– $[FeL(H_2O)_5]^{3+}$, 3– $[FeL_2(H_2O)_4]^{3+}$,
4– $[FeL_3(H_2O)_3]^{3+}$ и 5– $[FeL_4(H_2O)_2]^{3+}$

Проведенный анализ диаграммы распределения комплексов железа(III) в смешанном растворителе в интервале температур 273 ÷ 318 К показывают, что максимальный выход комплексов в растворе при данных температурах в основном наблюдается для комплекса состава $[FeL(H_2O)_5]^{3+}$ и $[FeL_3(H_2O)_3]^{3+}$. Накопление и выход для моно - и трехзамещенных комплексных частиц составов $[FeL_2(H_2O)_4]^{3+}$ и $[FeL_3(H_2O)_3]^{3+}$ соответственно, равны 53 и 52 % (273 К), 55-50 % (288 К), 50-43 % (298), 51-47 % (308 К), 49-44 % (318 К). Значения α_i^{max}, при этом, смещаются в область равновесных концентраций ФДПТ, а в целом выход комплексных форм уменьшается (табл.20).

Таблица 20. Зависимость положения максимума выхода равновесных комплексных форм в смешанном растворителе

Состав Соединения	Значение –lg[ФДПТ] при α_i^{max} и температуре, К

	273	288	298	308	318
$[FeL(H_2O)_5]^{3+}$	5,6	5,2	4,6	4,6	4,2
$[FeL_2(H_2O)_4]^{3+}$	5,0	4,4	4,0	4,0	3,6
$[FeL_3(H_2O)_3]^{3+}$	4,4	3,8	3,6	3,4	3,2

Анализ данной таблицы показывает, что повышение температуры влияет одновременно и на область их существования и выход всех комплексных частиц. При этом установлено, что выход комплексных частиц, с возрастанием температуры уменьшается.

3.3. Комплексообразование железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе переменного состава

На процессы образования координационных соединений металлов может оказывать существенное влияние соотношение между реагирующими веществами. Большинство химических реакций протекают в растворе, в этой связи исследование влияния растворителя на химическое равновесие имеет особый интерес.

Нами проведены исследования процессов комплексообразования железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и его окисленной формы в смешанном растворителе в среде 6 моль/л HCl при соотношении HCl : ацетон = 1:3, 1:4, 2:1, 5:1 и широком диапазоне значений температуры. Это позволило получить дополнительные сведения о составе образующихся комплексных частиц, их устойчивости, области их существования и значениях термодинамических функций.

Условия проведения экспериментов и расчетные формулы одинаковые, отличие лишь в изменении соотношения реагирующих реагентов. В таблицах 21 - 24 (а, б) в качестве примера, приведены результаты экспериментов в смешанном растворителе при соотношении 6 моль/л HCl : ацетон = 1: 3, 1: 4, 2 :1, 5 : 1 при температуре 298 К и 318 К.

Таблица 21. Результаты потенциометрического титрования системы Fe(III) – ФДПТ в смешанном растворителе (6 моль/л HCl : ацетон =1:3): а) 273 К, б) 298 К, в) 318 К

а)

№, п/п	ΔE, мВ	$C_{ФДПТ} \cdot 10^{-3}$, моль/л	$C_{Fe^{3+}}$, моль/л	$\bar{n}$	-Lg [ФДПТ]
1	81,9	8,69	$2,32 \cdot 10^{-3}$	3,63	3,57
2	85,7	8,63	$3,07 \cdot 10^{-3}$	2,73	3,64
3	92,0	8,50	$4,54 \cdot 10^{-3}$	1,83	3,76
4	97,8	8,34	$6,31 \cdot 10^{-3}$	1,30	3,87
5	103,4	8,16	$8,35 \cdot 10^{-3}$	0,96	3,98
6	109,3	7,98	$1,03 \cdot 10^{-2}$	0,77	4,09
7	113,1	7,79	$1,25 \cdot 10^{-2}$	0,62	4,17
8	115,1	7,63	$1,43 \cdot 10^{-2}$	0,53	4,21
9	117,9	7,59	$1,47 \cdot 10^{-2}$	0,51	4,26
10	122,3	7,43	$1,65 \cdot 10^{-2}$	0,45	4,35

б)

№, п/п	ΔE, mB	$C_{ФДПТ} \cdot 10^{-3}$, моль/л	$C_{Fe^{3+}}$, моль/л	$\bar{n}$	–lg[ФДПТ]
1	71,4	8,69	$2,32 \cdot 10^{-3}$	3,51	3,26
2	74,4	8,56	$3,81 \cdot 10^{-3}$	2,12	3,32
3	77,0	8,43	$5,25 \cdot 10^{-3}$	1,52	3,36
4	86,4	8,31	$6,65 \cdot 10^{-3}$	1,20	3,53
5	88,4	8,10	$9,01 \cdot 10^{-3}$	0,87	3,57
6	90,4	7,84	$1,19 \cdot 10^{-2}$	0,64	3,61
7	106,6	7,58	$1,48 \cdot 10^{-2}$	0,50	3,89
8	110,4	7,33	$1,76 \cdot 10^{-2}$	0,41	3,96
9	116,6	7,17	$1,95 \cdot 10^{-2}$	0,36	4,07
10	124,2	6,97	$2,17 \cdot 10^{-2}$	0,32	4,20

11	136,0	6,80	$2,36 \cdot 10^{-2}$	0,29	4,41

в)

№, п/п	ΔE, mB	$C_{ФДПТ} \cdot 10^{-3}$, моль/л	$C_{Fe^{3+}}$, моль/л	$\bar{n}$	–lg[ФДПТ]
1	31,0	8,76	$1,56 \cdot 10^{-3}$	3,79	2,55
2	40,0	8,63	$3,07 \cdot 10^{-3}$	2,15	2,69
3	44,1	8,46	$4,90 \cdot 10^{-3}$	1,37	2,76
4	48,4	8,23	$6,99 \cdot 10^{-3}$	0,97	2,83
5	50,1	8,07	$9,34 \cdot 10^{-3}$	0,72	2,87
6	52,1	7,84	$1,19 \cdot 10^{-2}$	0,56	2,90
7	62,6	7,58	$1,48 \cdot 10^{-2}$	0,45	3,08
8	69,7	7,33	$1,76 \cdot 10^{-2}$	0,38	3,20
9	79,6	7,10	$2,02 \cdot 10^{-2}$	0,33	3,36
10	88,1	6,88	$2,27 \cdot 10^{-2}$	0,29	3,50

Таблица 22. Результаты потенциометрического титрования системы Fe(III) – ФДПТ в смешанном растворителе (6 моль/л HCl : ацетон =1:4): а) 273К, б) 298 К, в) 318 К

а)

№, п/п	ΔE, mB	$C_{ФДПТ} \cdot 10^{-3}$, моль/л	Fe^{3+}, моль/л	$\bar{n}$	–lg[ФДПТ]
1	72,1	8,69	$2,32 \cdot 10^{-3}$	3,57	3,39
2	92,3	8,53	$4,18 \cdot 10^{-3}$	2,00	3,769
3	100,6	8,37	$5,96 \cdot 10^{-3}$	1,38	3,929
4	107,0	8,19	$8,02 \cdot 10^{-3}$	1,01	4,04
5	112,4	8,01	$9,98 \cdot 10^{-3}$	0,80	4,15
6	118,1	7,66	$1,40 \cdot 10^{-2}$	0,54	4,26
7	121,3	7,43	$1,65 \cdot 10^{-2}$	0,45	4,33
8	127,6	7,19	$1,92 \cdot 10^{-2}$	0,37	4,45

9	129,7	6,90	$2,24 \cdot 10^{-2}$	0,31	4,50
10	136,3	6,74	$2,43 \cdot 10^{-2}$	0,28	4,63
11	143,7	6,58	$2,61 \cdot 10^{-2}$	0,25	4,77

б)

№, п/п	ΔE, mB	$C_{ФДПТ} \cdot 10^{-3}$, моль/л	$C_{Fe^{3+}}$, моль/л	$\bar{n}$	–lg[ФДПТ]
1	33,7	8,76	$1,56 \cdot 10^{-3}$	4,09	2,62
2	37,6	8,63	$3,07 \cdot 10^{-3}$	2,15	2,69
3	46,0	8,46	$4,90 \cdot 10^{-3}$	1,43	2,84
4	50,1	8,34	$6,31 \cdot 10^{-3}$	1,13	2,91
5	60,3	8,22	$7,68 \cdot 10^{-3}$	0,96	3,09
6	85,5	8,04	$9,66 \cdot 10^{-3}$	0,80	3,52
7	90,8	7,90	$1,12 \cdot 10^{-2}$	0,68	3,61
8	94,8	7,71	$1,34 \cdot 10^{-2}$	0,56	3,68
9	99,8	7,48	$1,59 \cdot 10^{-2}$	0,46	3,78
10	107,1	7,24	$1,87 \cdot 10^{-2}$	0,38	3,91
11	111,0	7,19	$1,92 \cdot 10^{-2}$	0,37	3,97

в)

№, п/п	ΔE, mB	$C_{ФДПТ} \cdot 10^{-3}$, моль/л	$C_{Fe^{3+}}$, моль/л	$\bar{n}$	–lg[ФДПТ]
1	12,7	8,83	$7,86 \cdot 10^{-4}$	4,14	2,25
2	15,0	8,76	$1,56 \cdot 10^{-3}$	2,34	2,29
3	20,0	8,66	$2,70 \cdot 10^{-3}$	1,64	2,37
4	25,4	8,50	$4,54 \cdot 10^{-3}$	1,11	2,46
5	37,4	8,34	$6,31 \cdot 10^{-3}$	0,97	2,66
6	40,0	8,16	$8,35 \cdot 10^{-3}$	0,74	2,70
7	50,4	7,76	$1,28 \cdot 10^{-2}$	0,50	2,88

8	59,1	7,53	$1,54 \cdot 10^{-2}$	0,43	3,02
9	65,7	7,28	$1,82 \cdot 10^{-2}$	0,36	3,14
10	73,6	7,06	$2,07 \cdot 10^{-2}$	0,31	3,27
11	75,8	7,01	$2,12 \cdot 10^{-2}$	0,31	3,30
12	80,8	6,88	$2,27 \cdot 10^{-2}$	0,29	3,39
13	88,2	6,74	$2,43 \cdot 10^{-2}$	0,27	3,51

Таблица 23. Результаты потенциометрического титрования системы Fe(III) – ФДПТ в смешанном растворителе (6 моль/л HCl : ацетон = 2:1): а) 273К, б) 298 К, в) 318 К

а)

№, п/п	ΔE, mB	$C_{ФДПТ} \cdot 10^{-3}$, моль/л	Fe^{3+}, моль/л	$\bar{n}$	- lg [ФДПТ]
1	81,3	8,69	$2,32 \cdot 10^{-3}$	3,61	3,51
2	96,3	8,56	$3,81 \cdot 10^{-3}$	2,20	3,79
3	117,4	8,40	$5,61 \cdot 10^{-3}$	1,49	4,18
4	135,6	8,25	$7,34 \cdot 10^{-3}$	1,12	4,52
5	202,2	7,80	$1,12 \cdot 10^{-2}$	0,70	5,76
6	218,7	7,68	$1,37 \cdot 10^{-2}$	0,56	6,07
7	226,7	7,58	$1,48 \cdot 10^{-2}$	0,51	6,22
8	232,0	7,43	$1,65 \cdot 10^{-2}$	0,45	6,33
9	238,3	7,08	$2,05 \cdot 10^{-2}$	0,35	6,45
10	246,8	6,70	$2,36 \cdot 10^{-2}$	0,29	6,62
11	251,3	6,72	$2,45 \cdot 10^{-2}$	0,27	6,70

б)

№, п/п	ΔE, mB	$C_{ФДПТ} \cdot 10^{-3}$, моль/л	$C_{Fe^{3+}}$, моль/л	$\bar{n}$	- lg [ФДПТ]
1	75,2	8,73	$1,94 \cdot 10^{-3}$	4,22	3,28

2	81,2	866	$2,70 \cdot 10^{-3}$	3,06	3,38
3	90,1	8,59	$3,44 \cdot 10^{-3}$	2,41	3,54
4	99,7	8,50	$4,54 \cdot 10^{-3}$	1,83	3,70
5	115,0	8,34	$6,31 \cdot 10^{-3}$	1,30	3,96
6	125,6	8,13	$8,68 \cdot 10^{-3}$	0,93	4,15
7	142,7	7,87	$1,16 \cdot 10^{-2}$	0,68	4,44
8	164,9	7,60	$1,46 \cdot 10^{-2}$	0,52	4,83
9	175,7	7,43	$1,65 \cdot 10^{-2}$	0,45	5,01
10	193,2	7,19	$1,92 \cdot 10^{-2}$	0,37	5,32
11	205,2	6,93	$2,22 \cdot 10^{-2}$	0,31	5,53
12	223,7	6,72	$2,45 \cdot 10^{-2}$	0,27	5,85
13	233,7	6,52	$2,67 \cdot 10^{-2}$	0,24	6,02

в)

№, п/п	ΔE, mB	$C_{ФДПТ} \cdot 10^{-3}$, моль/л	$C_{Fe^{3+}}$, моль/л	$\bar{n}$	- lg [ФДПТ]
1	79,8	8,60	$2,32 \cdot 10^{-3}$	3,47	3,27
2	84,7	8,50	$3,44 \cdot 10^{-3}$	2,34	3,35
3	88,6	8,40	$4,54 \cdot 10^{-3}$	1,77	3,42
4	94,7	8,24	$6,31 \cdot 10^{-3}$	1,26	3,52
5	100,1	8,04	$8,68 \cdot 10^{-3}$	0,90	3,61
6	108,3	7,87	$1,06 \cdot 10^{-2}$	0,72	3,74
7	115,2	7,73	$1,22 \cdot 10^{-2}$	0,62	3,86
8	118,2	7,55	$1,43 \cdot 10^{-2}$	0,52	3,91
9	124,1	7,35	$1,65 \cdot 10^{-2}$	0,44	4,01
10	129,7	7,20	$1,82 \cdot 10^{-2}$	0,39	4,10

611	136,1	7,09	$1,95 \cdot 10^{-2}$	0,36	4,21
712	142,4	6,89	$2,17 \cdot 10^{-2}$	0,32	4,31
13	146,3	6,76	$2,31 \cdot 10^{-2}$	0,29	4,38

Таблица 24. Результаты потенциометрического титрования системы Fe(III) – ФДПТ в смешанном растворителе (6 моль/л HCl : ацетон = 5:1): а) 273 К, б) 298 К, в) 318 К

а)

№, п/п	ΔE, mB	$C_{ФДПТ} \cdot 10^{-3}$, моль/л	Fe^{3+}, моль/л	$\bar{n}$	- lg [ФДПТ]
1	136,2	8,72	$2,02 \cdot 10^{-3}$	4,31	4,52
2	145,2	8,62	$3,07 \cdot 10^{-3}$	2,80	4,69
3	149,2	8,56	$3,81 \cdot 10^{-3}$	2,24	4,77
4	152,2	8,49	$4,54 \cdot 10^{-3}$	1,87	4,82
5	153,5	8,43	$5,25 \cdot 10^{-3}$	1,60	4,85
6	189,6	7,95	$1,06 \cdot 10^{-2}$	0,75	5,53
7	201,8	7,74	$1,31 \cdot 10^{-2}$	0,59	5,76
8	209,8	7,58	$1,48 \cdot 10^{-2}$	0,51	5,91
9	216,8	7,43	$1,65 \cdot 10^{-2}$	0,45	6,04
10	229,8	7,19	$1,92 \cdot 10^{-2}$	0,37	6,29
11	244,8	6,97	$2,17 \cdot 10^{-2}$	0,32	6,58
12	264,4	6,66	$2,52 \cdot 10^{-2}$	0,26	6,95
13	279,4	6,38	$2,84 \cdot 10^{-2}$	0,22	7,23
14	284,7	6,11	$3,13 \cdot 10^{-2}$	0,20	7,34
15	289,6	5,95	$3,31 \cdot 10^{-2}$	0,18	7,44

б)

№, п/п	ΔE, mB	$C_{ФДПТ} \cdot 10^{-3}$, моль/л	$C_{Fe^{3+}}$, моль/л	$\bar{n}$	- lg [ФДПТ]

1	95,8	8,69	$2,32 \cdot 10^{-3}$	3,65	3,68
2	97,5	8,59	$3,44 \cdot 10^{-3}$	2,44	3,71
3	112,6	8,50	$4,54 \cdot 10^{-3}$	1,85	3,96
4	123,5	8,37	$5,96 \cdot 10^{-3}$	1,39	4,15
5	130,2	8,25	$7,34 \cdot 10^{-3}$	1,12	4,27
6	149,2	8,13	$8,68 \cdot 10^{-3}$	0,93	4,59
7	163,1	8,01	$9,98 \cdot 10^{-3}$	0,80	4,83
8	168,5	7,90	$1,12 \cdot 10^{-2}$	0,70	4,92
9	194,3	7,68	$1,37 \cdot 10^{-2}$	0,56	5,37
10	202,0	7,58	$1,48 \cdot 10^{-2}$	0,51	5,50
11	210,3	7,43	$1,65 \cdot 10^{-2}$	0,45	5,64
12	215,6	7,19	$1,92 \cdot 10^{-2}$	0,37	5,74
13	217,3	6,97	$2,17 \cdot 10^{-2}$	0,32	5,78
14	229,9	6,72	$2,45 \cdot 10^{-2}$	0,27	6,00
15	249,0	6,43	$2,78 \cdot 10^{-2}$	0,23	6,33
16	254,9	6,17	$3,07 \cdot 10^{-2}$	0,20	6,44

в)

№, п/п	ΔE, mB	$C_{ФДПТ} \cdot 10^{-3}$, моль/л	$C_{Fe^{3+}}$, моль/л	$\bar{n}$	- lg [ФДПТ]
1	32,8	8,76	$1,56 \cdot 10^{-3}$	3,91	2,57
2	61,3	8,69	$2,32 \cdot 10^{-3}$	3,34	3,03
3	80,2	8,59	$3,44 \cdot 10^{-3}$	2,36	3,33
4	86,1	8,50	$4,54 \cdot 10^{-3}$	1,79	3,42
5	110,3	8,25	$7,34 \cdot 10^{-3}$	1,10	3,81
6	120,1	8,10	$9,01 \cdot 10^{-3}$	0,89	3,97
7	131,4	7,95	$1,06 \cdot 10^{-2}$	0,74	4,16
8	142,0	7,79	$1,25 \cdot 10^{-2}$	0,62	4,33
9	156,8	7,60	$1,46 \cdot 10^{-2}$	0,52	4,57

10	188,3	7,19	$1,92 \cdot 10^{-2}$	0,37	5,08
11	201,7	6,97	$2,17 \cdot 10^{-2}$	0,32	5,30
12	215,1	6,74	$2,43 \cdot 10^{-2}$	0,28	5,52
13	221,2	6,47	$2,73 \cdot 10^{-2}$	0,24	5,62

Данные вышеуказанных таблиц показывают, что связывание металлов в комплексы, как правило, приводит к изменению электродных потенциалов. В данном случае между ионом железа и ФДПТ образуются комплексы. Исследования, которые проводились, потенциометрическим методом в среде 6 моль/л HCl в смешанном растворителе при различных соотношениях показали, что потенциал окислительно-восстановительной системы увеличивается, что указывает на участие 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, а не его окисленной формы в процессе комплексообразования. Экспериментальные данные также показывают изменение функции Бьеррума и равновесной концентрации изученного органического лиганда. По результатам потенциометрического титрования в зависимости от температуры и соотношения реагирующих веществ рассчитанная величина $\bar{n}$ при 298 К изменяется от 0,20 до 4,22 а при 318 К от 0,24 до 4,14. Этот экспериментальный факт еще раз свидетельствует в пользу ступенчатого комплексообразования в растворе. Необходимо отметить, что добавление ацетона в раствор влияет на количество комплексных форм. Если провести анализ литературных данных [123] по образованию комплексных частиц в растворе то в смешанном растворителе независимо от соотношения HCl : ацетон в системе Fe(III) – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон =1:1; 1:3; 1:4; 2:1; 5:1) – 273 ÷ 318 К образование четырёх координационных соединений, а железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворе 6 моль/л HCl последовательно образуются пять координационных соединений.

Ступенчатые константы устойчивости отдельных комплексных частиц оценивались графическим методом Бьеррума (табл. 25) из зависимости $\bar{n}$ от –

lg[ФДПТ], затем эти величины уточнялись по методике, описанной в разделе 3.2. (табл. 26). На рисунках 12 и 13 приведены кривые потенциометрического титрования при соотношении реагирующих веществ 1:3; 1:4; 2:1; 5:1 в среде 6 моль/л HCl при 298 К и 318 К, после уточнения равновесной концентрации ФДПТ.

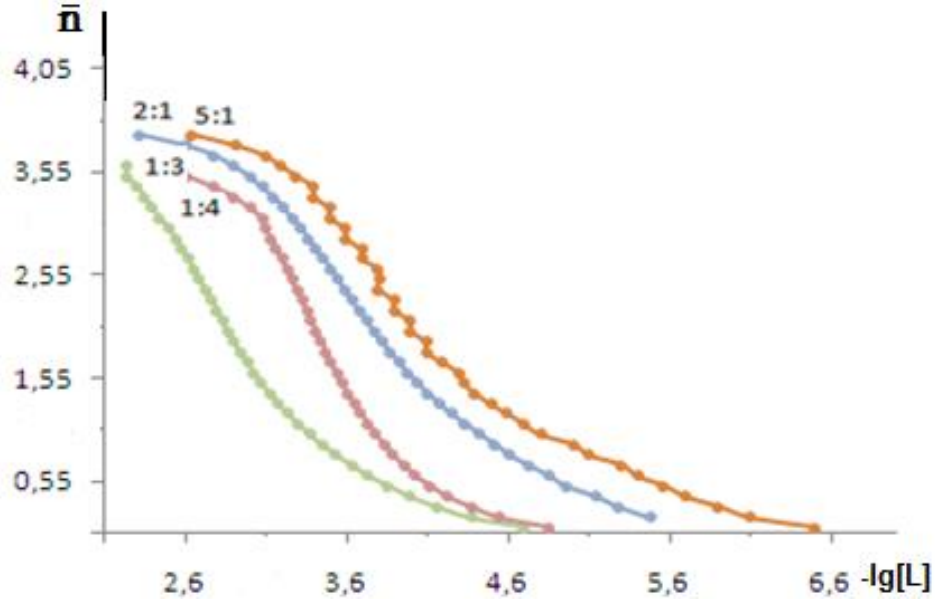


Рисунок 12. Кривые образования ФДПТ комплексов железа(III) в смешанном растворителе построенные после уточнения равновесной концентрации ФДПТ при 298 К

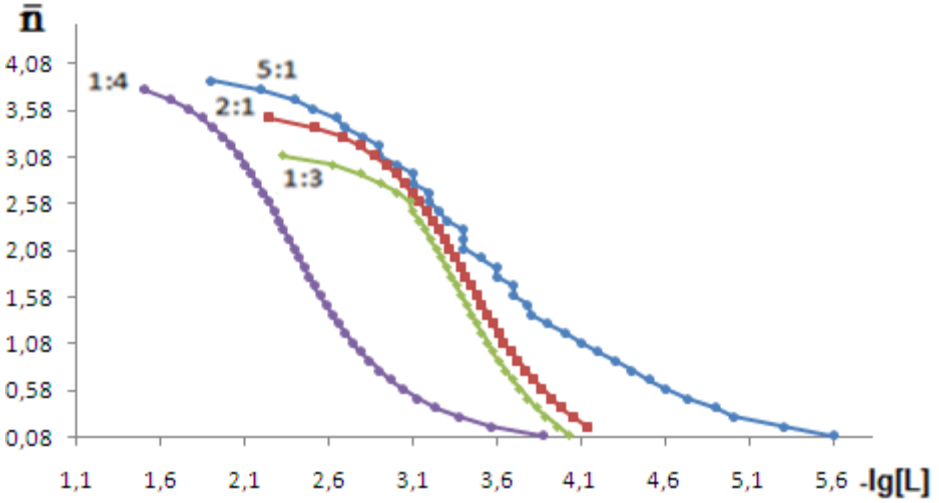


Рисунок 13. Кривые образования ФДПТ комплексов железа(III) в смешанном растворителе построенные после уточнения равновесной концентрации ФДПТ при 318 К

Анализ рисунков кривых образования показывает, что при изменении соотношение реагирующих веществ их форма в целом не меняется. Это свидетельствует о протекании реакции комплексообразования в системе Fe(III) – ФДПТ– 6 моль/л HCl (HCl = ацетон =1:3; 1:4; 2:1; 5:1) – 298 ÷ 318 К.

В таблицах 25 (а - г) приведены оцененные и уточнения значения констант устойчивости для 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов железа(III) в смешанном растворителе в среде 6 моль/л HCl разных соотношений.

Таблица 25. Оцененные методом Бьеррума значения ступенчатых констант образования комплексов железа(III) с ФДПТ в смешанном растворителе в среде 6 моль/л HCl в интервале температур 273 ÷ 318 К при разных соотношениях растворителей

а) HCl : ацетон = 1:3

Ступенчатая константа устойчивости	Температура Т, К				
	273	288	298	308	318
lg K_1	4,28	4,01	3,89	3,55	2,99
lg K_2	3,83	3,62	3,38	3,00	2,75
lg K_3	3,67	3,49	3,30	2,90	2,66
lg K_4	3,58	3,36	3,26	2,80	2,57

б) HCl : ацетон = 1:4

Ступенчатая константа устойчивости	Температура Т, К				
	273	288	298	308	318
lg K_1	4,29	3,83	3,74	3,01	2,89
lg K_2	3,89	3,11	2,83	2,65	2,40
lg K_3	3,64	2,87	2,68	2,54	2,29

lg K_4	3,40	2,83	2,65	2,47	2,27

в) HCl : ацетон = 2:1

Ступенчатая константа устойчивости	Температура Т, К				
	273	288	298	308	318
lg K_1	6,24	5,69	4,88	4,41	3,94
lg K_2	4,18	3,98	3,86	3,67	3,47
lg K_3	3,73	3,58	3,51	3,40	3,34
lg K_4	3,53	3,47	3,34	3,29	3,27

г) HCl : ацетон = 5:1

Ступенчатая константа устойчивости	Температура Т, К				
	273	288	298	308	318
lg K_1	5,93	5,66	5,52	5,13	4,64
lg K_2	4,93	4,21	4,11	3,90	3,59
lg K_3	4,73	3,97	3,70	3,64	3,29
lg K_4	4,61	3,90	3,68	3,45	2,90

Таблица 26. Ступенчатые константы устойчивости комплексов железа(III) с ФДПТ после уточнения равновесной концентрации ФДПТ в смешанном растворителе в широком интервале температур 273 ÷ 318 К в среде 6 моль/л HCl при различных соотношениях растворителей

а) HCl : ацетон = 1 : 3

Ступенчатая константа устойчивости	Температура Т, К				
	273	288	298	308	318
lg K_1	4,53±0,33	4,14±0,17	3,91±0,37	3,77±0,18	3,32±0,19
lg K_2	3,98±0,04	3,47±0,39	3,44±0,25	3,19±0,12	2,88±0,03
lg K_3	3,65±0,07	3,04±0,49	3,01±0,41	2,86±0,08	2,59±0,08
lg K_4	3,19±0,02	2,47±0,67	2,41±0,66	2,41±0,12	2,17±0,11

б) HCl : ацетон = 1:4

Ступенчатая константа устойчивости	Температура Т, К				
	273	288	298	308	318
lg K_1	4,55±0,46	3,99±0,13	3,86±0,15	3,29±0,13	3,13±0,13
lg K_2	3,98±0,06	3,29±0,08	3,08±0,10	2,80±0,12	2,58±0,12
lg K_3	3,61±0,05	2,91±0,09	2,69±0,07	2,50±0,10	2,27±0,09
lg K_4	3,08±0,19	2,43±0,18	2,24±0,11	2,07±0,11	1,85±0,10

в) HCl : ацетон = 2:1

Ступенчатая константа устойчивости	Температура Т, К				
	273	288	298	308	318
lg K_1	6,32±0,03	5,62±0,01	5,09±0,13	4,72±0,15	4,37±0,19
lg K_2	4,56±0,14	4,35±0,13	4,13±0,09	3,92±0,09	3,71±0,08
lg K_3	3,78±0,02	3,66±0,01	3,53±0,03	3,39±0,04	3,26±0,06
lg K_4	3,04±0,17	2,94±0,18	2,83±0,18	2,73±0,19	2,65±0,21

г) HCl : ацетон = 5 : 1

Ступенчатая константа устойчивости	Температура Т, К				
	273	288	298	308	318

lg K_1	5,87±0,39	5,77±0,08	5,63±0,07	5,28±0,09	4,84±0,11
lg K_2	5,25±0,08	4,62±0,13	4,45±0,12	4,25±0,11	3,87±0,09
lg K_3	4,72±0,02	4,00±0,01	3,80±0,01	3,63±0,02	3,23±0,03
lg K_4	4,05±0,20	3,33±0,19	3,10±0,18	2,93±0,18	2,47±0,16

Увеличение содержания ацетона (табл. 26 (а) и (б)) приводит к небольшому изменению устойчивости комплексов. Так, если устойчивость монозамещенного комплекса Fe(III) при 298 К и соотношение растворителя HCl : ацетон = 1:3 составляет 3,91 лог.ед., то при соотношении HCl : ацетон =1:4 при этой же температуре данная величина уменьшается до 3,86 лог.ед. В ацетоновых растворах устойчивость комплексов при увеличении содержания ацетона независимо от температуры во всех комплексных форм уменьшается. Аналогичное изменение и устойчивость комплексов наблюдается в работе [3-А] при увеличении содержания органического растворителя в растворе. Этот факт, вероятно, связан с усилением сольватации комплексообразователя.

Увеличение содержание соляной кислоты в системе Fe(III) – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон =1:1, 1:3, 1:4, 2:1, 5:1) – 273 ÷ 318 К в целом увеличивается, а при переходе от монозамещенного к двух-, трёх- и четырёхзамещенным комплексам и при увеличение температуры идёт уменьшение ступенчатых констант устойчивости. Например, сравнение табл. 26 (в) и (г) при 298 К наблюдается следующие изменения. Для первой комплексной формы при соотношении HCl : ацетон = 2:1 соответственно равно 5,09 лог.ед., а при соотношении HCl : ацетон =5:1 она составляет 5,63 лог.ед. и дальше для других комплексных форм постепенно идёт к уменьшению.

Проведенные исследования показали, что независимо от содержания ацетона и HCl в растворе комплексообразование Fe(III) с ФДПТ имеет ступенчатый характер. Считается, что растворитель не следует рассматривать как инертную среду, так как он оказывает сильное влияние на

процесс комплексообразования в растворах, также и на состав и устойчивость образующихся комплексов. Наряду с этим, использование неводного растворителя позволяет существенно повысить выход продукта реакции, а также изменить скорость процессов. Наши исследования также, показали, что природа растворителя оказывает влияние на состав комплексных форм в растворе. Сильное влияние на устойчивость комплексов оказывает содержание растворителя, когда во внутреннюю сферу входит более двух и трех органических лигандов при высоких температурах. Другими словами дестабилизация комплексов Fe(III) с ФДПТ наблюдается при увеличении содержания органического растворителя. Выявлено, что в смешанных растворителях образуется четыре комплексные формы.

Состав растворителя по-разному влияет на устойчивость комплексов в зависимости от природы комплексообразователя - металла и органического лиганда. Согласно работам [131] стабильность комплексов Ni(II) с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) при увеличении содержания ацетона повышается. Влияние растворителя на процесс комплексообразования рассмотрено также в работах [132, 133], которые подчеркивают несколько факторов, определяющих изменение констант равновесий реакции комплексообразования в зависимости от состава растворителя. Этот фактор разбавления изменяет сольватационные составляющие и вхождение молекул органического компонента во внутреннюю координационную сферу, а также изучены влияние водно-органических растворителей на изменении сольватного состояния глицилглицинат-иона и тепловые эффекты реакции комплексообразования.

Как показывают наши исследования, увеличение соотношения ацетона к HCl в целом способствует уменьшению устойчивости комплексов (рис.14.). При обратном изменении соотношения ацетона и HCl наблюдается стабилизация комплексов в растворе, за исключением монозамещенного комплекса (273 К табл. 25 (в) и (г)).

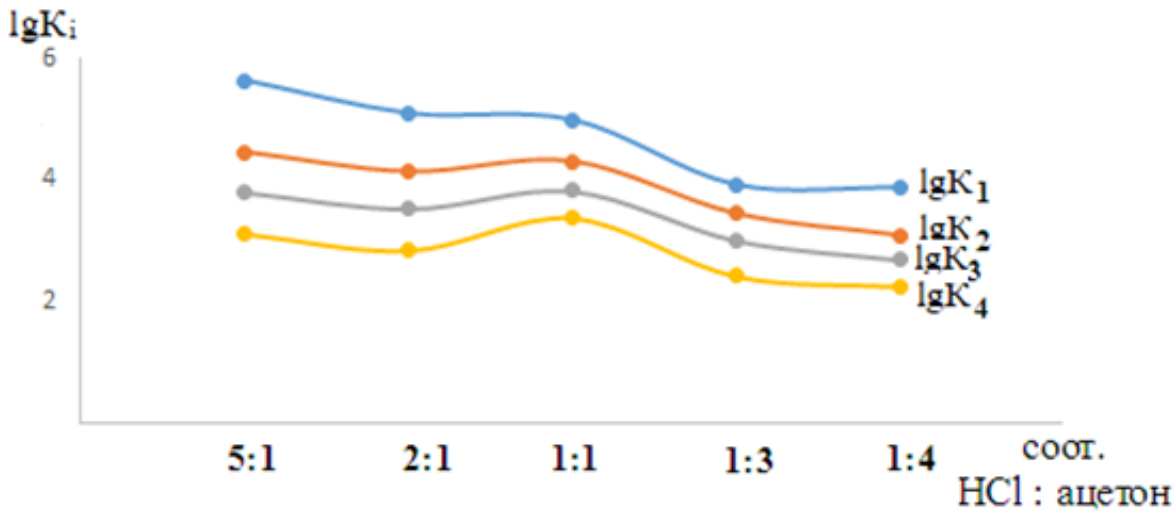


Рисунок 14. Зависимости lgK_i от соотношения HCl : ацетон для ФДПТ комплексов железа(III) в смешанном растворителе при 298 К

При повышении содержания HCl в растворе по сравнению с ацетоном наблюдается увеличение величин ступенчатых констант устойчивости. Автор работы [134] наблюдали аналогичную закономерность изменения. Этот экспериментальный факт, скорее всего, связан с пересольватацией комплексообразователя, т.е. при возрастании HCl в смешанном растворе окружающий ион железа(III) молекулы ацетона и воды замещаются на хлорид ион, который легче замещается молекулами ФДПТ.

Сравнение таблиц 26 (а), (б) и (в), (г) показало, что после уточнения значения констант устойчивости изменяются несущественно. Температура тоже по - разному влияет на величины ступенчатых констант устойчивости комплексов. При повышении температуры и замещении 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона ионом Fe^{3+} значения констант устойчивости всех комплексных частиц уменьшаются. Так, величина lgK_1 таблицы (а) после уточнения при повышении температуры от 273 до 318 К уменьшается в 1,36 раз а величины lgK_2 , lgK_3, lgK_4 соответственно 1,38; 1,41 и 1,47 раза. Эти данные свидетельствует о том, что температурный фактор в меньшей степени влияет на первую константу образования хлоридно-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов железа (III) в смешанном растворителе. Как видно из данных таблиц (в) и (г), увеличение содержания

HCl по сравнению с ацетоном в основном способствует повышению ступенчатых констант устойчивости 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов железа(III).

Сопоставление полученных данных по константам устойчивости комплексов железа(III) в смешанном растворителе 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон =1:3) с данными, полученными в работе [123], показывает, что в диапазоне 273 ÷ 318 К устойчивость комплексов железа(II) в среде 6 моль/л HCl больше, чем для комплексов железа(III) в смешанном растворителе с ФДПТ.

При других соотношениях между HCl и ацетоном в целом тоже наблюдается уменьшение величин lgK_i. Этот факт можно объяснить не только изменением соотношения между регентами. В растворе происходит усиление конкуренции между хлоридными ионами и ФДПТ за место в координационной сфере комплексных частиц. Кроме того, следует отметить, что в широком интервале температур 273 ÷ 318 К и всех соотношениях между реагентами наблюдается образование четырех комплексных форм.

В дальнейшем с использованием констант устойчивости по методике, приведенной в разделе 3.2. были определены термодинамические параметры в системе Fe(III) – ФДПТ – 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон = 1:3; 1:4, 2:1, 5:1) – 273 ÷ 318 К, данные которые представлены в таблице 27.

Таблица 27. Термодинамические функции образования комплексов железа(III) в смешанном растворителе при соотношениях:

а) 6 моль/л HCl : ацетон =1:3

Уравнение реакции	-ΔH, кДж/моль	-ΔG, кДж/моль	-ΔS, Дж/(моль·К)
$Fe^{3+} + L = FeL^{3+}$	41,84±3,75	22,19±9,35	65,96±7,15
$FeL^{3+} + L = FeL_2^{3+}$	37,74±3,92	19,12±7,18	62,46±6,13

FeL_2^{3+} + L = FeL_3^{3+}	35,76±5,08	17,06±6,14	62,73±9,03
FeL_3^{3+} + L = FeL_4^{3+}	33,62±7,73	14,23±5,28	65,06±5,49

б) HCl : ацетон = 1:4

Уравнение реакции	-ΔH, кДж/моль	-ΔG, кДж/моль	-ΔS, Дж/(моль·К)
Fe^{3+} + L = FeL^{3+}	53,49±4,89	21,13±13,66	108,60±3,09
FeL^{3+} + L = FeL_2^{3+}	50,76±3,50	17,62±8,22	111,23±6,07
FeL_2^{3+} + L = FeL_3^{3+}	47,99±4,07	15,64±7,78	108,55±7,01
FeL_3^{3+} + L = FeL_4^{3+}	43,82±4,50	13,03±6,53	103,31±8,03

в) HCl : ацетон = 2:1

Уравнение реакции	-ΔH, кДж/моль	-ΔG, кДж/моль	-ΔS, Дж/(моль·К)
Fe^{3+} + L = FeL^{3+}	72,93±2,10	29,33±13,04	146,3±1,41
FeL^{3+} + L = FeL_2^{3+}	31,73±2,31	23,39±5,40	27,99±2,45
FeL_2^{3+} + L = FeL_3^{3+}	19,45±1,66	19,99±7,29	1,80±2,32
FeL_3^{3+} + L = FeL_4^{3+}	14,80±1,04	16,10±7,02	4,38±4,20

г) HCl : ацетон = 5:1

Уравнение реакции	-ΔH, кДж/моль	-ΔG, кДж/моль	-ΔS, Дж/(моль·К)
Fe^{3+} + L = FeL^{3+}	36,66±7,61	31,03±6,52	18,91±1,52
FeL^{3+} + L = FeL_2^{3+}	47,90±4,11	25,30±10,08	75,82±1,88
FeL_2^{3+} + L = FeL_3^{3+}	51,56±4,92	21,78±9,69	99,92±2,51
FeL_3^{3+} + L = FeL_4^{3+}	54,55±4,53	17,77±6,16	123,45±2,96

Проведенные исследования показали, что рассчитанные двумя методами термодинамические характеристики дают удовлетворительное совпадение. Данные представленные в таблице 27 (а), (б), (в) и (г) показывают, что энтропия независимо от соотношения растворителей имеет отрицательное значение. Вместе с тем, нужно отметить, что энтальпия и энтропия имеют разный характер изменения. Из литературы известно, что комплексообразование в большинстве случаев сопровождается отрицательной величиной энтропии. Проведенные исследования показали, что основной вклад в самопроизвольное протекание комплексообразования оказывает энтальпийный фактор, так как величина ΔH на всех стадиях имеет отрицательное значение. Установлено, что процесс комплексообразования Fe(III) с ФДПТ независимо от соотношения растворителя является экзотермическим. При этом, отрицательное значение ΔH на всех стадиях реакции показывает, что связь Fe – L является более устойчивой по сравнению с Fe – Cl.

Сравнение наших данных с результатами работы [135] показало, что изменение состава среды не изменяет характер комплексообразования железа(III) с ФДПТ. Вместе с тем, в смешанном растворителе величина ΔS в зависимости от соотношения HCl: ацетон резко изменяется. Если для моно, ди-, три- и четырёхзамещенных комплексов ΔS имеет значение -108,60; - 111,23; - 108,55 и - 103,31 то в индивидуальном шести молярном растворе HCl эти величины имеют более положительное значение -14,36; - 59,72; - 80,00; и - 203,00 соответственно.

Показано, что увеличение ацетона в растворе способствует резкому изменению ΔS. При возрастании содержании ацетона в растворе значения ΔS становятся более отрицательными. Вместе с тем, на величины ΔH и ΔG соотношение HCl : ацетон сильного влияния не оказывает. Если величина изобарно-изотермического потенциала для монозамещенного комплекса при соотношении HCl : ацетон =1: 3 имеет значение 22,19, то при возрастании соотношения растворителя HCl : ацетон =1: 4 это значение изменяется до

21,13. Такое же изменение наблюдается для образующихся двух -, трёх - и четырёхзамещенных комплексов.

Изменение термодинамических величин при разных соотношениях растворителей можно связывать с сольватацией, как центрального иона-комплексообразователя так и органического лиганда, поскольку вероятно при этом изменяется распределение электронной плотности в молекуле солватируемого соединения. Увеличение содержания ацетона в целом приводит к увеличению экзотермичности реакции комплексообразования. При увеличение содержания ацетона (от соотношения растворителей HCl : ацетон = 1:3 до HCl : ацетон = 1:4) экзотермичность комплексообразования изменяется от 41,84 до 53,49 кДж/моль для монозамешенного комплекса. В смешанных растворах ацетона (HCl, ацетон) рост экзотермичности реакции образования комплексов способствует увеличению устойчивости комплексов (табл. 25: а, б). При этом для других комплексных форм данная закономерность увеличения устойчивости комплексов с возрастанием содержания ацетона в растворах сохраняется. Согласно представлениям, изложенным в работе [136] влияние растворителя на термодинамику реакции комплексообразования определяется в значительной мере характером пересольватации донорных групп органического лиганда в растворителях. При этом в процессах координации ионом металла различных по строению лигандов, содержащих одни и те же донорные группы, термодинамические функции процесса комплексообразования изменяются под действием растворителя одинаково. Как показывали, проведенные исследования изменение состава смешанного растворителя оказывает влияние на всех термодинамических функции образования комплексов. Этот экспериментальный факт можно связывать с сольватационными эффектами. При этом нужно отметить, что используемый органический лиганд является довольно объемный, который содержит несколько донорных атомов. В литературе имеются данные, которые показывают, что в составе гетероциклических органических лигандов как донорные атомы, так и СН

группы сольватируются. Так, согласно литературным данным [137] в сольватацию пиридина выделены два вклада: сольватация атома азота аминогруппы и сольватация СН -групп ароматического кольца. При этом указывается, что сольватация реакционного центра молекулами смешанного растворителя должна осуществляется, преимущественно по донорно-акцепторному механизму, а сольватация углеводородного радикала за счет сил Ван-дер-Ваалса.

Сопоставление экспериментальных данных (табл. 27 а, б и в, г) в смешанных растворителях показало, что увеличение содержания HCl относительно ацетона приводить к незначительному изменению энтальпию и энтропию процесса комплексообразования.

Влияние растворителя на термодинамические функции процессов образования 1-фенил-2,3-димиетилпиразолин-5-тионных комплексов зависит от состава комплексной формы. Так, при переходе от соотношения 1: 3 до 2 : 1 величина ΔH_1 уменьшается, то есть становится более отрицательной, а затем, при переходе к 5 : 1 вновь возрастает. Эту изменению можно увидеть из зависимости изменения энтальпии от соотношения смешанного растворителя (рис. 15).

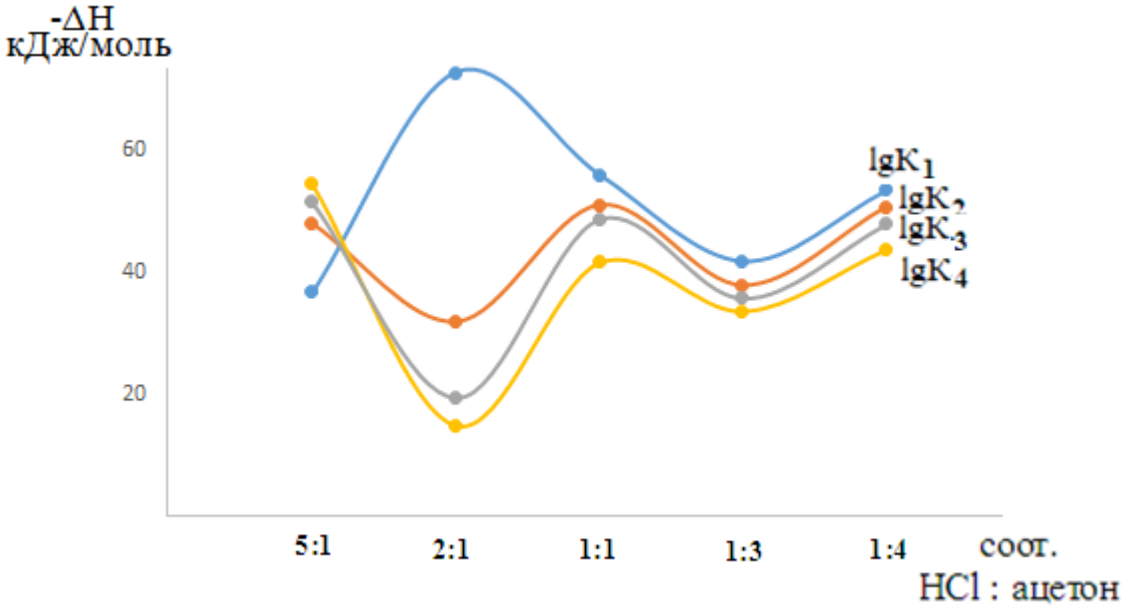


Рисунок 15. Зависимость ΔH от соотношения HCl : ацетон для образующихся комплексов железа(III) в смешанном растворителе

Данные, представленные в таблицах 24 (а), (б), (в) и (г) показывают, что величина ΔG для всех соотношений с возрастанием молекул ФДПТ во внутренней координационной сфере комплексов закономерно возрастает, что связано с уменьшением вхождения последующих молекул изученного органического лиганда во внутреннюю сферу. На рисунке 16 приведен зависимость ΔG от соотношение HCl : ацетон в смешанном растворителе в среде 6 моль/л HCl.

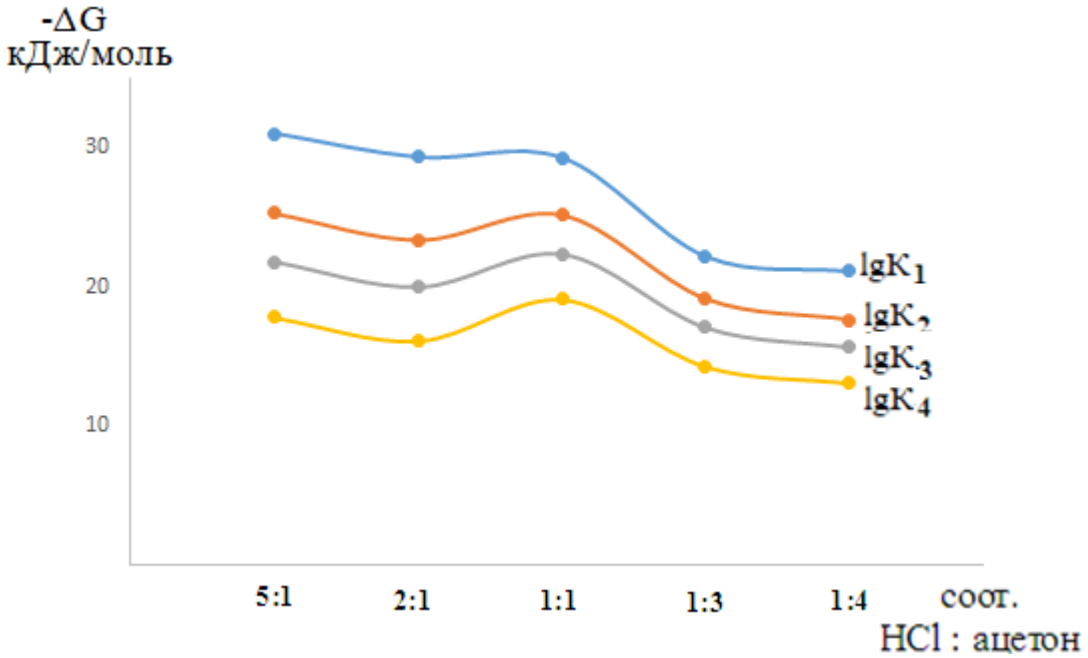


Рисунок 16. Зависимость ΔG от соотношение HCl : ацетон для комплексов железа(III) в смешанном растворителе

Рассматривая термодинамику образования комплексов железа(III) с ФДПТ в смешанных растворителях (рис. 15 и 17) зависимости ΔH и ΔS от соотношении HCl : ацетон похожи. Так как на зависимостях наблюдается один скачок при соотношениях HCl : ацетон = 2:1. Вместе с тем, нужно отметить, что изменение состава раствора оказывает одинаковое влияние на энтальпии комплексообразования железа(III) с ФДПТ, что можно объяснит образованием одной и то же координационной связи комплексообразователя и органического связи не зависимо от изменения соотношения растворителей: через атом серы.

Величина ΔS в процессе комплексообразования в системе Fe(III) – ФДПТ – 6 моль/л HCl –(HCl : ацетон = 1:3; 1:4; 2:1; 5:1) также имеет отрицательное значение и поэтому вносит отрицательный вклад в самопроизвольное протекание реакции комплексообразования, что свидетельствует о том, что в растворе число комплексных частиц уменьшается (рис. 17).

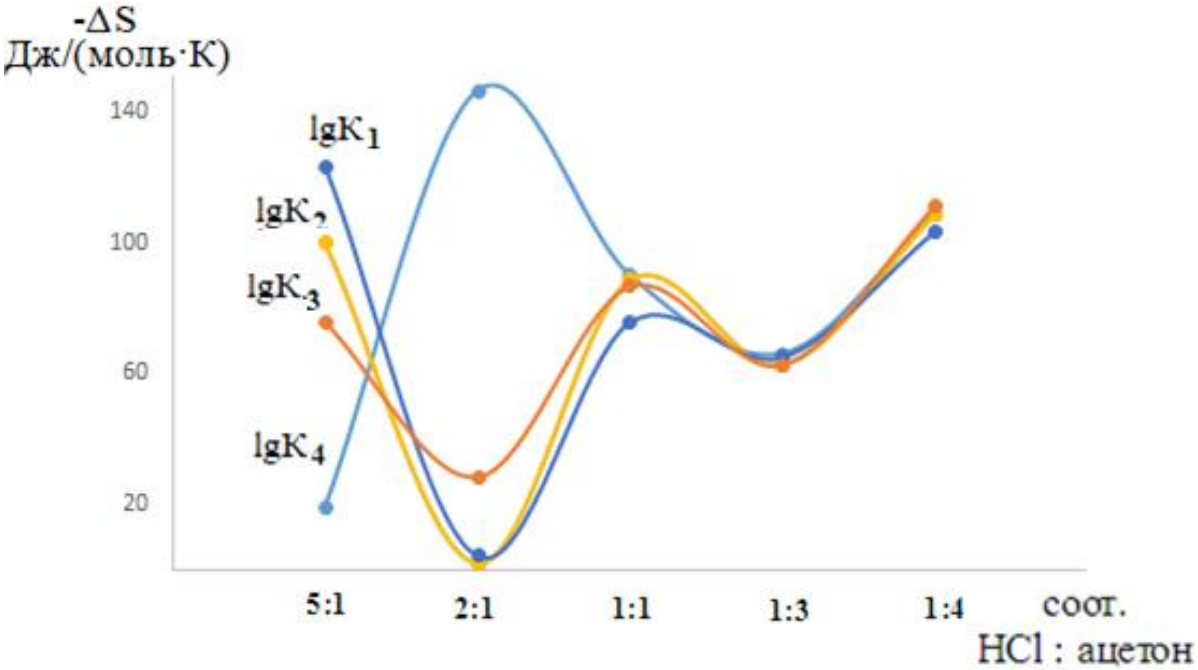


Рисунок 17. Зависимость ΔS от соотношения HCl : ацетон для комплексов железа(III) в смешанном растворителе

Проведенные исследования показали, что изменение состава смешанного растворителя не оказывает сильное влияние на изменение энтропии реакции комплексообразования железа(III) с изученным органическим лигандом. Другими словами для всех образующихся комплексных форм в растворе ΔS имеет отрицательное значение. Из литературных источников известно, что изменения энтропии в реакции комплексообразования могут быть рассмотрены с двух позиции: изменения отрицательные ($\Delta S^0 < 0$) связанные с уменьшением числа частиц при комплексообразовании; изменения положительные ($\Delta S^0 > 0$) связанные с разупорядочением системы. Другими словами с увеличением числа частиц в

результате высвобождаются молекулы растворителя из сольватных оболочек центральных ионов и лигандов при их координации.

Проведенные исследования показали, что во всех случаях энтропия комплексообразования Fe(III) с ФДПТ имеет отрицательное значение, не зависимо от изменения состава смешанного растворителя.

Используя величины ступенчатых констант устойчивости комплексов, которые образовались в растворе системы Fe(III) – ФДПТ – 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон =1:3; 1:4; 2:1; 5:1) – 273 ÷ 318 К после уточнения, были рассчитаны диаграммы распределения всех комплексных частиц. На рисунках 18 - 25 в качестве примера приведены выходы комплексов в зависимости от равновесной концентрации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона при соотношениях 1:3; 1:4; 2:1; 5:1 при 298 К и 318 К.

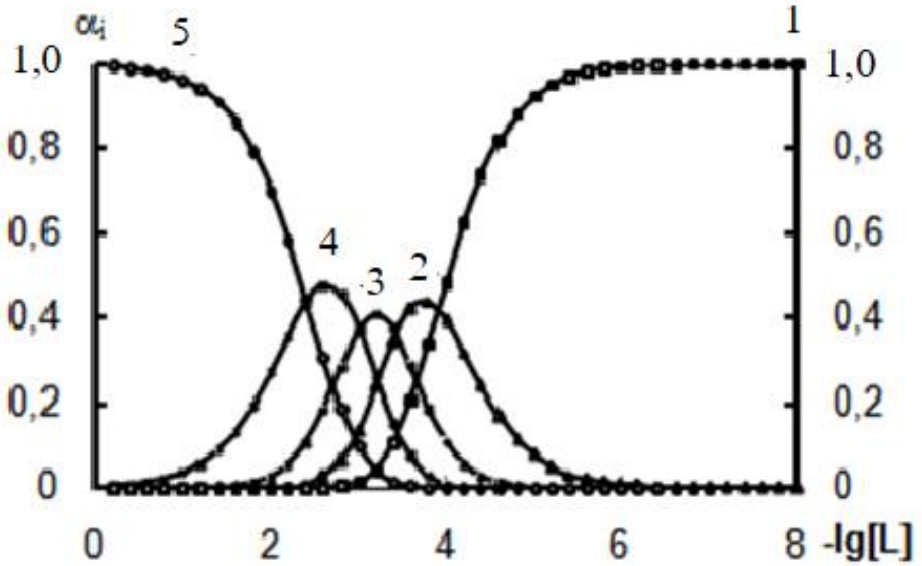


Рисунок 18. Распределение хлоридных комплексов железа(III) в зависимости от равновесной концентрации ФДПТ при соотношении 1:3 и 298 К: 1 –$FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 2 –$[FeL(H_2O)_5]^{3+}$, 3 –$[FeL_2(H_2O)_4]^{3+}$, 4 –$[FeL_3(H_2O)_3]^{3+}$ и 5 –$[FeL_4(H_2O)_2]^{3+}$

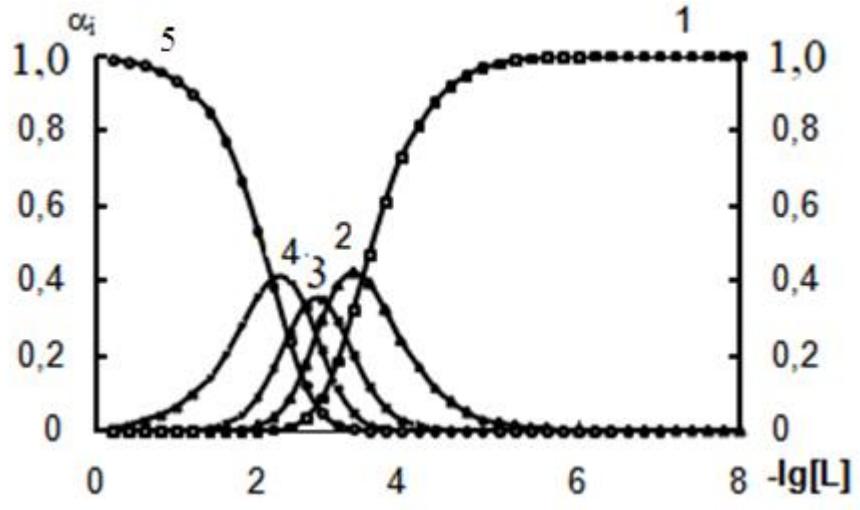


Рисунок 19. Распределение хлоридных комплексов железа(III) в зависимости от равновесной концентрации ФДПТ при соотношения1:3 и 318 К: 1–$FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 2–$[FeL(H_2O)_5]^{3+}$, 3–$[FeL_2(H_2O)_4]^{3+}$, 4–$[FeL_3(H_2O)_3]^{3+}$и 5–$[FeL_4(H_2O)_2]^{3+}$

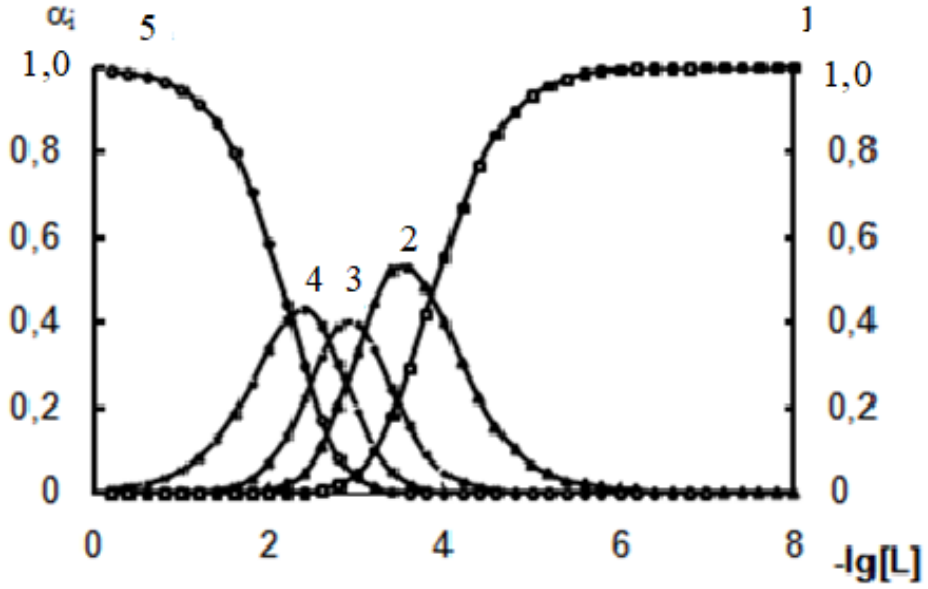


Рисунок 20. Распределение хлоридных комплексов железа(III) в зависимости от равновесной концентрации ФДПТ при соотношении 1:4 и 298 К:

1 –$FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 2 –$[FeL(H_2O)_5]^{3+}$, 3–$[FeL_2(H_2O)_4]^{3+}$, 4–$[FeL_3(H_2O)_3]^{3+}$ и 5 –$[FeL_4(H_2O)_2]^{3+}$

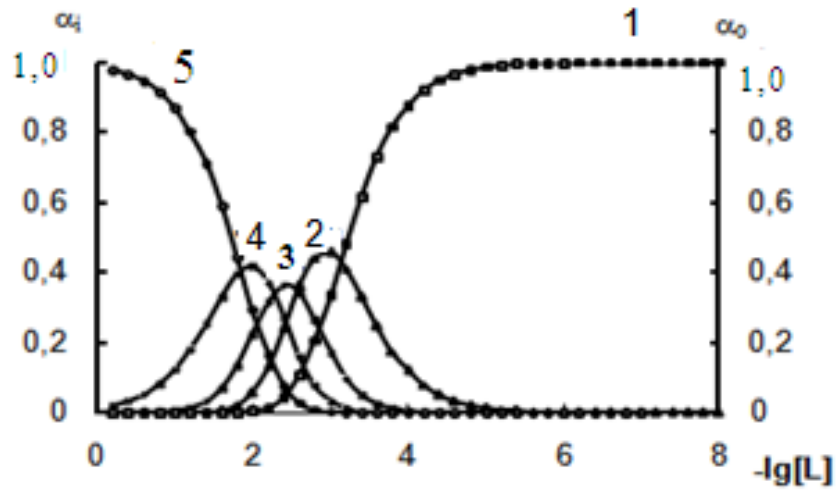


Рисунок 21. Распределение хлоридных комплексов железа(III) в зависимости от равновесной концентрации ФДПТ при соотношении 1:4 и 318 К: 1–$FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 2–$[FeL(H_2O)_5]^{3+}$, 3–$[FeL_2(H_2O)_4]^{3+}$, 4–$[FeL_3(H_2O)_3]^{3+}$ и 5–$[FeL_4(H_2O)_2]^{3+}$

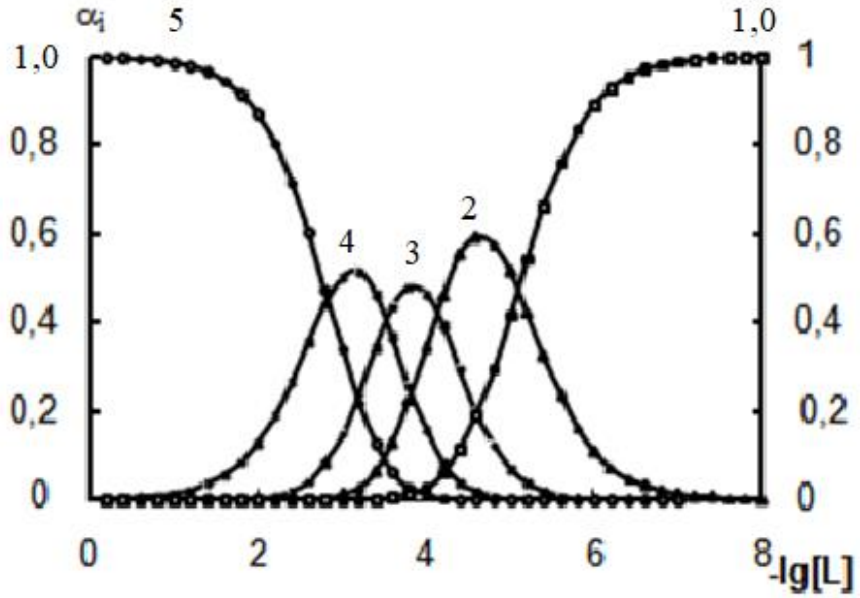


Рисунок 22. Распределение хлоридных комплексов железа(III) в зависимости от равновесной концентрации ФДПТ при соотношении 2:1 и 298 К:

1 –$FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 2 –$[FeL(H_2O)_5]^{3+}$, 3 –$[FeL_2(H_2O)_4]^{3+}$, 4 –$[FeL_3(H_2O)_3]^{3+}$ и 5 –$[FeL_4(H_2O)_2]^{3+}$

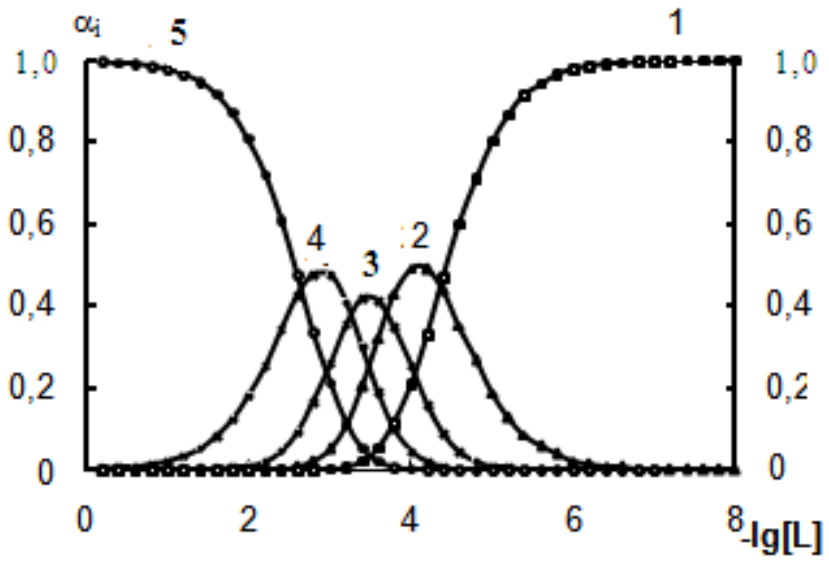


Рисунок 23. Распределение хлоридных комплексов железа(III) в зависимости от равновесной концентрации ФДПТ при соотношении 2:1 и 318 К: 1– $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 2–$[FeL(H_2O)_5]^{3+}$, 3–$[FeL_2(H_2O)_4]^{3+}$, 4–$[FeL_3(H_2O)_3]^{3+}$ и 5–$[FeL_4(H_2O)_2]^{3+}$

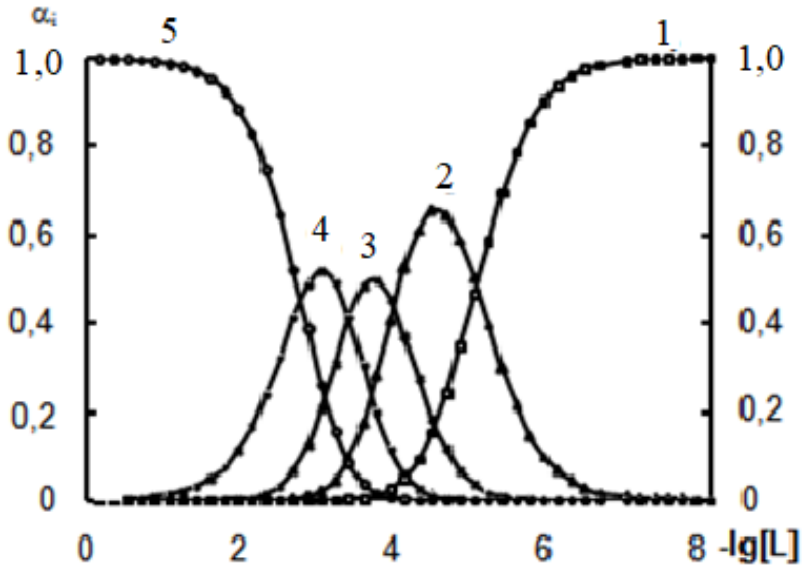


Рисунок 24. Распределение хлоридных комплексов железа(III) в зависимости от равновесной концентрации ФДПТ при соотношении 5:1 и 298 К:

1 –$FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 2 –$[FeL(H_2O)_5]^{3+}$, 3–$[FeL_2(H_2O)_4]^{3+}$, 4–$[FeL_3(H_2O)_3]^{3+}$ и 5 –$[FeL_4(H_2O)_2]^{3+}$

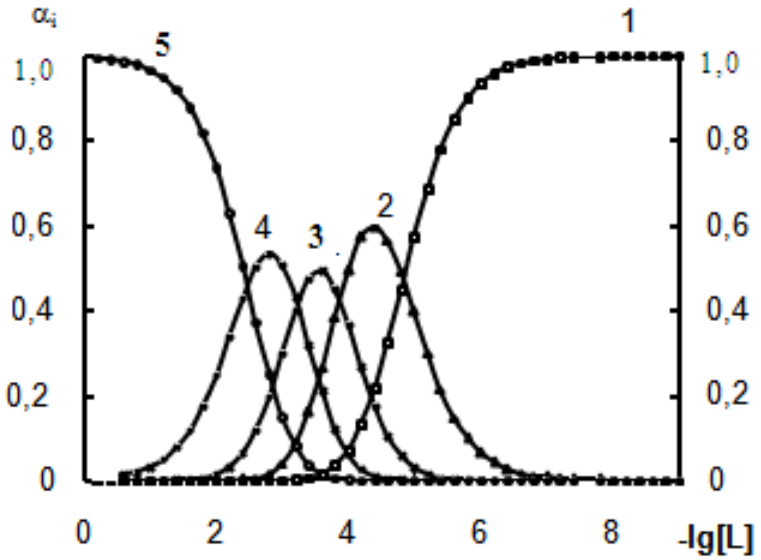


Рисунок 25. Распределение хлоридных комплексов железа(III) в зависимости от равновесной концентрации ФДПТ при соотношении 5:1 и 318 К: 1–$FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 2– $[FeL(H_2O)_5]^{3+}$, 3– $[FeL_2(H_2O)_4]^{3+}$, 4– $[FeL_3(H_2O)_3]^{3+}$ и 5– $[FeL_4(H_2O)_2]^{3+}$

Анализ графиков зависимостей мольной доли комплексов железа(III) с ФДПТ в смешанном растворителе показывает, что все четыре комплексные частицы распределены по шкале –lg[L] по-разному. Максимальное накопление при всех соотношениях и температурах наблюдается для комплексных частиц составов $[FeL]^{3+}$ и $[FeL_3]^{3+}$. Для данных координационных соединений железа(III) с изученным органическим лигандом максимальная его степень накопления при 298 К составляет соответственно: 1:3 – 49 - 48 %;1:4 – 53 и 43%; 2:1 – 59 и 51%; и 5:1 для моно- и трёхзамещенных 65 и 52 %, а при температуре 318 К для вышеуказанных замещение составляют: 1:3 – 47 и 40 %; 1:4 – 48 и 45 %; 2:1 – 49 и 48 %; 5:1 – 60 и 53 %. Остальные комплексные частицы накапливаются в растворе в меньшей степени.

Этот экспериментальный факт показывает, что изменение температуры и соотношение реагирующих веществ влияет как на области их существования, так и на максимальный выхода комплексов. Выход комплексов с увеличением температуры в целом уменьшается (табл.28 (а-в)).

Таблица 28. Значения –lg[ФДПТ] при α_i^{max} и соотношении реагирующих веществ при температурах, К:

а) 273, б) 298, в) 318

а)

Состав соединения	Значение –lg[ФДПТ] при α_i^{max} и соотношении реагирующих веществ			
	1:3	1:4	2:1	5:1
$[FeL(H_2O)_5]^{3+}$	4,4	4,4	5,4	5,6
$[FeL_2(H_2O)_4]^{3+}$	3,8	3,6	4,2	5,0
$[FeL_3(H_2O)_3]^{3+}$	3,4	3,2	3,4	4,4
$[FeL_4(H_2O)_2]^{3+}$	0,2	0,2	0,2	0,2

б)

Состав соединения	Значение –lg[ФДПТ] при α_i^{max} и соотношении реагирующих веществ			
	1:3	1:4	2:1	5:1
$[FeL(H_2O)_5]^{3+}$	4,0	3,6	4,6	5,0
$[FeL_2(H_2O)_4]^{3+}$	3,2	3,0	3,8	4,2
$[FeL_3(H_2O)_3]^{3+}$	2,6	2,4	3,2	3,4
$[FeL_4(H_2O)_2]^{3+}$	0,2	0,2	0,2	0,2

в)

Состав соединения	Значение –lg[ФДПТ] при α_i^{max} и соотношение реагирующих веществ			
	1:3	1:4	2:1	5:1
$[FeL(H_2O)_5]^{3+}$	3,4	3,2	4,0	4,4
$[FeL_2(H_2O)_4]^{3+}$	2,6	2,4	3,4	3,6
$[FeL_3(H_2O)_3]^{3+}$	2,4	1,8	2,8	2,8
$[FeL_4(H_2O)_2]^{3+}$	0,2	0,2	0,2	0,2

Сопоставление полученных данных таблиц 28 (а - в) показывает, что одновременное повышение температуры влияет и на область существования и на выход всех комплексных форм. При этом значение α_i^{max} смещаются в области равновесных концентраций 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, а в целом выход существуюшихся комплексных форм уменьшается.

По диаграммам распределения в любой точке можно найти максимальный выход комплексов в растворе и область их доминирования, следовательно, определить оптимальные условия формирования и выделения комплексов из раствора.

Таким образом, показано, что не зависимо от соотношения смешанного растворителя и температуры опыта процесс комплексообразования Fe(III) с ФДПТ имеет ступенчатый характер. При этом, во всех соотношениях растворители (HCl : ацетон) реакция комплексообразования протекает с выделением теплоты. Изменение температуры не влияет на количество комплексных форм, которое образуется между Fe(III) и ФДПТ. Вместе с тем, увеличение температуры не зависимо от состава раствора, оказывает влияние на стабильность комплексов. С возрастанием температуры наблюдается уменьшение величин ступенчатых констант устойчивости. Выявлено, что возрастание количества координируемых ФДПТ во внутренней координационной сфере приводит к дестабилизации в изученной системе.

Установлено, что окислительно-восстановительный электрод на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы можно с успехом применить для исследования комплексообразования железа(III) с изученным органическим лигандом в широком интервале соотношении (HCl : ацетон) растворителей. Выявлено, что при повышении содержания ацетона в целом наблюдается уменьшение значений констант устойчивости. Этот экспериментальный факт, связан с тем, что при увеличении доли ацетона в растворе органический лиганд более слабо сольватируется, чем в избытке

солянокислого раствора. Из полученных данных можно заключить, что связь Fe – Cl по сравнению с растворителем менее устойчива.

ГЛАВА IV. ИЗУЧЕНИЕ ФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА(III) С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОНОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

4.1. Изучение острой токсичности комплекса железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом

Для всех организмов, как микроэлемент железа является неизменным и необходимо. Её значение для организма человека, как и в целом для живой природы, трудно переоценить. Это можно подтверждать не только большой распространенности его в природе, но и играет важную роль в сложных метаболических процессах, которые происходят в живом организме. В организме человека оно играет большую роль в переносе кислорода, усвоении кислорода, осуществлении функций клеток, таких как перенос электронов в митохондриях, и в энергообмене в целом. Железо жизненно необходимо для нормального функционирования иммунной системы, для формирования костей и нервной системы, для работы желудочно-кишечного тракта и эндокринных желез.

Авторами изобретения [138] разработаны новые терапевтически эффективные соединения на основе железа(III) с $\beta -$ кетоамидом, которые в дальнейшем могут применяться для применения в качестве лекарственных средств. Данные соединения обеспечивают высокую всасываемость железа и это позволяет, им достичь быстрого терапевтического успеха в лечение железодефицитной анемии.

Определение острой токсичности координационного соединения железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом проводили на белых лабораторных мышах весом 18 - 22 г и морских свинках 300 - 400 г по методам Кёрбера и Миллера-Тейтнера [138, 139] при внутрибрюшинном введении препарата. Лабораторные животные были отобраны из виварии Института ветеринарной медицины ТАСХН. Исследование проводили в два этапа. На первом этапе проводили предварительный поиск дозы, вызывающий эффект у 50 % животных (гибель 50 %). На втором этапе

приступили к основному эксперименту. Животные содержали в условиях свободного доступа к воде и пище, при 12 - часовом световом режиме. Подопытные животные были разделены на две группы: экспериментальные и контрольные. Содержали их в определенных условиях окружающей среды (25-30 ^{0}С и 35-37 % - ная относительная влажность воздуха) в клетке по 4 голов. Исследуемое соединение вводили животным внутрибрюшинно в дозах 250, 500, 1000, 1500 мг/кг и наблюдали в течение 14 - дней.

Общее состояние белых мышей оценивали по показателям- изменение реакции на движение, прием пищи и воды, особенности выделения каловых масс, изменения шерсти и кожа, положение хвоста, цвет слизистых оболочек, частоту и глубины дыхательных движений, мочеиспускание, цвет мочи и др. По истечении 14 дней после введения препарата с последующим наблюдением за выжившими животными проведен подсчет результатов. При внутрибрюшинном введении препарата белым мышам, на основании проведенных экспериментальных данных по вышеуказанными методами рассчитаны LD_{100}, LD_{50} и LD_0

Проведенные исследования показали, что после однократного введения исследуемого препарата в дозах 500, 1000, 1500 мг/кг в группах экспериментальных лабораторных животных зарегистрирована гибель животных. Смертность отмечена через 2-10 часов после внутрибрюшинного введения препарата, а затем гибель животных не отмечалось ни в одной из экспериментальных групп. После введения препарата, через 10-15 минут животные стали вялыми, малоподвижными, отказывались от пищи и воды, учащалось дыхание. По истечении времени подопытные животные впадали в состояние ступора со снижением частоты дыхания, полным отсутствием движений, в последующем животные или погибли, или возвращались к активной жизнедеятельности. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 29.

Таблица 29. Результаты изучения острой токсичности координационного соединения $[FeLCl_3(H_2O)_2]\cdot 2H_2O$ с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом на белых мышах

Применяемая доза на 1 голову лаб. животного (г)	Доза препарата мг/кг массы животного	Количество мышей в группе	Результаты исследований на животных		LD_0	LD_{50}	LD_{100}
			выжило	пало			
0,3	1500	4	0	4	-	-	LD_{100}
0,2	1000	4	0	4	-	-	LD_{100}
0,1	500	4	2	2	-	LD_{50}	-
0,05	2,5	4	4	0	LD_0	-	-
0,025	1,25	4	4	0	LD_0	-	-
0,0125	0,625	4	4	0	LD_0	-	-
0,00625	0,3125	4	4	0	LD_0	-	-
0,003125	0, 15625	4	4	0	LD_0	-	-
0,0015625	0,78125	4	4	0	LD_0	-	-
0,00078125	0,390625	4	4	0	LD_0	-	-
0,000390625	0,01953125	4	4	0	LD_0	-	-
0,0001953125	0,009765625	4	4	0	LD_0	-	-

Данные таблицы показывают, что после смешивания координационного соединения состава $[FeLCl_3(H_2O)_2]\cdot 4H_2O$, где L – 1-фенил-2,3-диметил-пиразолин-5-тион в дозах 200 и 300 мг в 1 мл стерильной воды, вводили белым мышам внутрибрюшино. В результате было установлено, что эти дозы являются смертельными для белых мышей. При этом для определения безвредной дозы препарата для белых мышей 100 г исследуемого препарата в 1 мл стерильной воды методом серийного разведения разводили в 10 раз (0,1; 0,05; 0,025 до 0,0001953125 г/кг) и испытывали при внутрибрюшинном введении на отдельных группах мышей. Дозы ниже 0,05 г/кг оказались совершено, безвредны для подопытных животных. Из каждой группы белых мышей, погибших в ходе эксперимента, были вскрыты и проведено патологоанатомическое исследование.

При применении токсичных доз на вскрытии тела экспериментальных животных были выявлены следующие изменения:

- увеличение сердца и кровотечение (кровотечение чаще встречается в правом предсердии);
- увеличение печени, анемия, гепатозы;
- в легких изменение не отмечено;
- почки немного увеличены, нефрозонитриты;
- края селезенки слегка почерневшие, соскоб сухой;
- желудок вздут, наполнен воздухом (образуется газ), слизистая гиперемированая, набухшая.

Согласно паталогоанатомическому диагнозу, экспериментальные мыши погибли из-за тромбоза коронарных артерий.

Данный препарат также испытан на морских свинках. При этом дозу 100 мг препарата смешивали с 1 мл стерильной воды, из которых 0,4 мл вводили морским свинкам массой 450 г (88,8 мг/кг) и контролировали в течение 14 дней. В результате было установлено, что данное вещество в дозе 0,4 мл безвреден для морских свинок.

Для определения аллергических свойств испытуемого препарата, были взяты 2 белые мыши, их шерсть с верхней части кожи была разрезана. Первой втирали испытуемый препарат, а второй растительное масло (контрольная мышь). Наблюдение за реакцией кожи проводилось в течение трех дней. За этот период патологических изменений не отмечено.

4.2. Изучение антимикробной активности и эффективности комплекса железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом

Для изучение антимикробной активности использовали эпизоотических изолятов Salmonella Dublin, S. enteritidis и E. coli.

Активности препарата определяли с использованием требований ОФС 1.2.4.0010.15 «Определение антимикробной активности антибиотиков методом диффузии в агар». Исследования проводились методом

последовательного приготовления раствора в мясопептонном бульоне. К ним добавили суспензия изолятов тест - микроорганизмов (Salmonella Dublin, S. enteritidis и E. coli) в изотоническом растворе хлорида натрия в количестве $2 \cdot 10^2$ микроорганизма (мк) на 1 мл материала. Затем помещали их в термостат и через 24-48 часов определяли чувствительность микроорганизмов к испытуемому препарату. В результате исследований установлено, что исследуемое вещество размером более 18 - 20 мм угнетает рост изолятов микроорганизмов (Salmonella Dublin, S. enteritidis и E. coli).

Для определения эффективности испытуемого вещества у животных было отобрано 8 ягнят в возрасте 4 месяцев, инфицированных Salmonella spp, которым вводили исследуемый препарат в необходимых дозах один раз в день. Больным животным с учетом общего состояния, тяжести заболеваний обеспечено одинаковые условия содержания и кормления. Диагноз на сальмонеллёз устанавливали комплексно на основании клинических, патологических и бактериологических исследований.

Результаты исследования показали, что применение данного испытуемого вещества устраняет симптомы заражения ягнят Salmonella spp на третий и четвертые сутки. Исследования, которые проводились, показывают, что применение вещества к больным ягнятам при сальмонеллёзе обеспечивает своевременное выздоровление и 100 % лечение.

Таким образом, проведенные исследования показали, что применение координационного соединения железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом к больным ягнятам при сальмонеллёзе обеспечивает своевременное выздоровление и 100 % лечение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые создан обратимый лигандный электрод [RS-S-R]/ $[R\text{-}S]^2$, где [RS]–1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в смешанном растворителе и широком интервале температур 273 ÷ 318 К. Определены значения реального потенциала разработанной окислительно-восстановительной системы в смешанном растворе при различных температурах. Величина реального потенциала в системе [R-S-S-R]/ [R-S] , где [R-S] - ФДПТ – (6 моль/л HCl: ацетон =1:3) – 298 К равна 194,62 mB. Рассчитанные значения величины E0 и tgα свидетельствуют об обратимости процесса окисления ФДПТ и однозначного описания его уравнением Нернста [3-А], [23-А].
2. Методом потенциометрического титрования, с использованием созданного окислительно-восстановительного электрода впервые изучены реакции комплексообразования в системе Fe(III) – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон = 1:1; 1:3; 1:4; 2:1; 5:1) – 273 ÷ 318 К. Показано, что в указанной системе происходит закономерное увеличение потенциала индикаторного электрода и протекает процесс комплексообразования между ионом Fe^{3+}и изученного органического лиганда. Установлено, что в процессе комплексообразования участвует восстановленная форма 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, а не его окисленная форма [1-А], [2-А], [3-А], [8-А].
3. Впервые потенциометрически установлено, что железо(III) с изученным органическим лигандом в смешанном растворителе реагирует ступенчато, образует четыре формы комплексов с различным числом координированных молекул органического лиганда. Показано, что с возрастанием температуры и числа координированных молекул органического лиганда во внутренней координационной сфере комплекса, величины ступенчатых констант устойчивости

образующихся комплексов уменьшаются. Обнаружены соответствующие закономерности в изменении величин ступенчатых константкомплексообразований в зависимости от концентрации HCl, соотношение ацетона и от температуры [4-А], [7-А], [13-А], [15-А].

4. Показано, что с повышением содержания растворителя при соотношениях 1:1; 1:2 и 1:3 устойчивость 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов железа(III) уменьшается. При повышении содержания HCl в растворе по сравнению с ацетоном наблюдается увеличение величин ступенчатых констант устойчивости. Основной вклад в устойчивость изученных кислых-ацетоновых растворов комплексов вносит изменение сольватного состояния лиганда [1-А], [2-А], [3-А], [4-А], [13-А].
5. Впервые с использованием термодинамических констант устойчивости согласно соответствующими уравнениям определены термодинамические функции процессов образования комплексов в системе Fe(III) – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – 6 моль/л HCl – (HCl : ацетон =1:1, 1:3, 1:4, 2:1, 5:1) – 273 ÷ 318 К. Установлено, что процесс комплексообразования Fe(III) с ФДПТ независимо от соотношения растворителя является экзотермическим. При этом отрицательное значение ΔH на всех стадиях реакции показывает, что связь Fe – L является более устойчивым по сравнению Fe – Cl. Показано, что увеличение ацетона в растворе способствует резкому изменению ΔS. Установлено, что на величин ΔH и ΔG изменение соотношения HCl : ацетон не оказывает сильного влияния [11-А], [16-А] [17-А], [18-А].
6. Анализ диаграммы распределения комплексов железа(III) в смешанном растворителе показывает, что максимальный выход комплексов в растворе наблюдается для комплекса состава $[FeL(H_2O)_5]^{3+}$ с выходом 50 %. Накопление и выход комплексных частиц составов $[FeL_2(H_2O)_4]^{3+}$ и $[FeL_3(H_2O)_3]^{3+}$ соответственно равны

42 и 43 %. Значения α_i^{max} при этом, смещаются в область равновесных концентраций ФДПТ, а в целом - выход комплексных форм уменьшается [1-А], [21-А], [22-А].

7. Впервые в лабораторных условиях выявлены острая токсичность, антимикробной активности и эффективности комплекса железа(III) с ФДПТ на подопытных животных. Установлено, что дозы 200 и 300 мг в 1 мл стерильной воды являются смертельными для белых мышей, дозы ниже 0,05 г/кг оказались совершенно безвредны. Показано, что применение испытуемого вещества к больным животным при сальмонеллёзе обеспечивает своевременное выздоровление и 100 % лечение [5-А], [20-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов:

1. Разработанный электрод [RS-S-R]/[R-S], где [RS] - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в смешанном растворителе будет широко использоваться для изучения процессов комплексообразования ряда металлов железа(III), железа(II), рения(V), золота(III), ртути(II), меди(II),серебра(I), молибдена(V) и др. в водных и неводных растворителях в широком интервале температур при различных соотношениях и концентрациях компонентов системы.

2. Полученные результаты имеют фундаментальный характер и могут быть рекомендованы в практических целях для оценки влияния растворителя на устойчивость координационных соединений, а также для расчёта и прогнозирования термодинамических характеристик реакций комплексообразования при замене одного растворителя на другой. Выявление закономерности влияния соотношения растворителя и температуры на устойчивость, итермодинамические характеристики комплексообразования Fe(III) вносятопределенный вклад в химии координационных соединений.

3. Новые экспериментальные данные могут использоваться в учебных и научных целях при подготовке студентов и докторантов по специальностям «неорганическая химия» и «физическая химия».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Граждан, К.В. Комплексообразования железа (III) с никотинамидом в водных растворах диметильсулфоксида/ К.В. Граждан, Г.А. Гамов, С.В. Душина, В.А. Шарнин//Коорд. химия. -2009. - Т. 35.- №12. - С. 925-928.
2. Граждан, К.В. Изменение устойчивости никотинамидных комплексов железа(III) в водно-этанольном растворителе/ К.В. Граждан, Н.Н. Куранова, С.В. Душина, В.А. Шарнин// Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2008. –Т. 51. –№ 6. – С 30-32.
3. Граждан, К.В. Термохимия координации никотинамида железа(III) и протонирования лиганда в водно-этанольных смесях. / К.В. Граждан, Г.А. Гамов, С.В. Душина, В.А. Шарнин// Коорд. химия. – 2009. –Т.35. – №12. – С. 925-928.
4. Граждан, К.В. Комплексообразование железа(III) с никотинамидом в водных растворах этанола и диметилсульфоксида: Автореф. дисс. …канд. хим. наук: - Иваново, 2009. -16 с.
5. Амиров, Р.Р. Комплексообразование железа(III) с 3,4-диоксибензойной кислотой в водных растворах/ Р.Р. Амиров, А.Б. Зиятдинова, А.Н. Солодов, А.В. Ванюкова, Ю.И. Зявкина // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки.-2010.- Т. 152. - С. 238-248.
6. Попова, Т.И. Катионы железа(III) в реакциях конкурирующего разнолигандного комплексообразования/ Т.И. Попова, Н.В. Щеглова, С.Ю. Софьина // Вестник техн. ун-та. 2016.-Т.19.- №15.- С. 54-57.
7. Зиятдинова, А.Б. Особенности комплексообразования ионов железа(III) с тироном в водных растворах/ А.Б. Зиятдинова, Ф.В. Кононова, С.А. Мирсайзянова, Р.Р. Амиров // Электрон. журн. «Структура и динамика молекулярных систем». Казань, 2009, № 6. - С.37-44.

8. Пырэу, Д.Ф. Смешанолигандное комплексообразование этилендиаминтетраацетата железа(III) с иминодиацетатом и этилендиамином в водном растворе/ Д.Ф. Пырэу, Е.В. Козловский, М.С. Груздев// Коорд. химия. – 2010. - Т. 36, № 4. -С. 293-297.
9. Порай-Кошиц, М.А. Стереохимия комплексонатов металлов на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты и её диаминных аналогов/ М.А.Порай-Кошиц, Т.Н. Полынова // Коорд. химия–. 1984. –Т.10. –№ 6. –С.725-772.
10. Луценко, И.А. Новый подход к синтезу полиядерных гетерометаллических пивалатов с атомами железа и марганца// И.А. Луценко, М.А. Кискин, В.К. Имшенник, Ю.В. Максимов, А.А. Сидоро, И.Л. Еременко// Коорд. химия. 2017. Т. 43, №6, с. 323-329.
11. Лядов, А.С. Синтез наноразмерного оксида железа (III) и изучение особенностей его формирования/ А.С. Лядов, А.А. Кочубеев, Л.Д. Колева, О.П. Паренаго, С.Н. Хаджиев// Журн. неорган. химии.– 2016 – Т. 61. – №11. – С. 1440-1444.
12. Babes L., Denizot B., Tanguy C. etal. Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles Used as MRI Contrast Agents: A Parametric Study // J. ColloidInt. Sci., 1999. V. 212. №2. P. 474-482.
13. Kekalo K., Agabekov V., Zhavnerko G. et al. // Magnetic Nanocomposites for Sorbents and Glue Layers /J. Magn. Magn. Mat. – 2007. –Т. 311. – № 1. –С. 63-67.
14. Raj K., Moskowitz R. // Commercial applications of ferrofluids./ J. Magn. Magn. Mat. –1990. –№ 85. – P. 233-245.
15. Cornell R. M., Shwertmann U. The iron oxides. Structure, properties, reactions, occureences and uses. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, –2003. –694 p.
16. Емекеев, А.А. Некоторые аспекты выбора состава железооксидных каталитических систем для дегидрирования углеводородов/ О.И.

Ахмеров, Г.И. Федоров, Х.Э. Харлампиди // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2008. –№ 2. –С. 61-63.

17. Carty P., White S. / Polymer Degradation and Stability //–1999. –№ 63. –P. 455.
18. Мирасов, В.Ш. Гидротермальный синтез нанодиссперсного α-Fe_2O_3 с пластинчатой формой кристаллов// В.Ш. Мирасов, Д.А. Жеребцов, Д. Г. Клещев, Ю.И. Рябков, В.А. Герман, И.В. Кривцов// Журн. неорган. химии. –2014. – Т. 59. – №6. – С. 703-710.
19. Кириллов А.М., Окисление циклогексана в присутствии гидроксокомплексов железа(III) - хрома(III)/ А.М.Кириллов, М.Н.Копылович, А.К.Баев // Вестник АН Беларуси. Сер.хим.наук. – 2002. –№ 2. –С.33-38.
20. Баев, А.К., Евсей Е.А. Распределение и реакционная динамика гидролитических катионных форм железа(III) / А.К. Баев, Е.А. Евсей // Журн. неорган. химии. – 2010 . – Т. 55. – №4. – С.561-575.
21. Пыхтеев, О.Ю. Химическое превращение полиядерных продуктов гидролиза железа (III) в частично нейтрализованных растворах/ О.Ю. Пыхтеев, А.А.Ефимов, Л.Н. Москвин// Журн. общ. химии. – 1998. – Т. 68. –№ 6. –С. 905.
22. Чехлов, А.Н. Получение и кристаллическая структура диаква (тринитрато) железа(III) 18-краун-6/ А.Н. Чехлов // Коорд. химия. 2008. –Т. 34. – № 3. – С. 209-214.
23. Cornell R.M., Schwertmann U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses. Weinheim: Wiley-VCH, 1996. 604p.
24. Попов В.В. Закономерности образования нанокристаллических частиц оксигидроксидов железа (III) при окислении соединений железа (II) в нейтральной среде / В.В. Попов, А.И. Горбунов, Е.Ф. Левина // Журн. неорган. химии. – 2010. – Т. 55 – №7. – С. 1063-1069.

25. Попов, В.В. Закономерности образования нанокристаллических оксидов и оксигидроксидов железа(III) при окислении соединений железа(II) в щелочной среде/ В.В. Попов, А.И. Горбунов // Журн. неорган. химии. – 2010 . – Т. 55. – № 10. – С. 1597-1603.
26. Лосева, О.В. Принципы формирования супрамолекулярных полимерных цепочек в гетероядерных комплексах золота(III) - железа(III) состава ($[Au(S_2CNR_2)_2][FeCl_4])_n$(R=$C_3H_7$, изо-$C_3H_7$): хемосорбционный синтез, структурная организация, термическое поведение/ О.В. Лосева, Т.А. Родина, А.В. Герасиминко, А.В. Иванов// Коорд. химия. 2017. – Т. 43. – №5.С. 290-300.
27. Гамов, Г.А. Влияние ионной силы на термодинамические характеристики комплексообразования иона Fe(III) с никотинамидом в смесях вода-этанол и вода-диметилсульфоксид. / Г.А. Гамов, К.В. Граждан, М.А.Гаврилова, С.В. Душина, В.А. Шарнин, А. Бараньски // Журн.физ.химии. – 2013. – Т.87. – №6, – С.988-993.
28. Sillen, L.G. Stability constants of metalsion complexes/ L.G.Sillen, A.E. Martel, London: //Chem. Soc. Spec. Publ. – 1964. – №17. – 754 p.
29. Perrin D.D. Stability constants of metal-ion complexes, Pt. B. Oxford: Pergamon Press. – 1983. – 1263 p.
30. Mc Bryde W.A.E. A Critical review of Eguilibrium Data for Proton and Metal Complexes of 1,10-Phenantroline, 2,2'-Bipyridyl and Related Compounds. IUPAC. Chem. Data Ser. – № 17. N.Y. –, 1978. – 888p.
31. Проскурнин, М.А. Корреляции констант устойчивости комплексных соединений, найденные при помощи термолинзовой спектрометрии / М.А. Проскурнин, М.Ю. Коновец, В.В Черныш // Вестн. моск. ун-та. сер. 2. Химия. – 2004. – т. 45. – №1. – С.51
32. N. Kireeva, G. Marcou, V.P. Solov'ev, D. Fourches, O. Klimchuk and A. Varnek. COMET - chemoinformatics tools for predicting stability of metal complexes in solution. XVIII Mendeleev's Congress on General

and Applied Chemistry. – 23 - 28 September 2007. – Moscow. – Russia.

33. Винокуров, Е.Г. Прогнозирование и корреляции констант устойчивости моно- и полиядерных комплексов Cr(III) и Fe (III) / Е.Г. Винокуров, А.А. Фирер // Журн. неорган. химии. – 2014 . – Т. 59. – № 6,.С. 746-748.
34. Бек, М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами: М.: Мир, 1989. 413с.
35. Ковальчукова, О.В. Комплексные соединения меди(II), железа(III) и хрома(III) с производными 5,10-диоксо-4,5,9,10-тетрагидро-4,9-диазапирена/ О.В. Ковальчукова, О.А. Цегельник, П.В. Страшнов, Б.Е. Зайцев, С.Б. Страшнова, О.В. Волянский, Кобраков К.Е.// Журн. неорган. химии. 2010 – Т.55. – № 5 – С.763-767.
36. Ревенко, М.Д. Синтез и строение комплексов железа(III) с новым лигандом на основе реактива Жирара/ М.Д. Ревенко, П.Н. Боурош, О.В. Паламаручк, Я. Липковский, М. Гаданец, Ю.А. Симонов // Журн. неорган. химии – 2009. – Т. 54. – №10 – С. 1656-1664.
37. Ларинов, С.В. Спиновый переход в координационных соединениях железа(III) и железа(II)/ С.В. Ларинов// Коорд. химии. – 2008. – Т. 34. – №4. – С. 243-257.
38. Муравьев, В.И. Строение и параметры спектров ЭПР дендримерных комплексов железа(III). / В.И. Муравьев //Коорд. химия.-2010.- Т.36.- № 11.- С. 839-845.
39. Иванов, А.В. Гетерополиядерные комплексы золото(III) – железа (III) состава ($[Au\{S_2CNR_2\}_2]$ $[FeCl_4]_n$ (R = C_4H_9, изо – C_4H_9): хемосорбционный синтез, супрамолекулярная самоорганизация и термическое поведение./ А.В. Иванов, О.В. Лосева, Т.Ф. Родина, А.В. Герасименко, Е.В. Новикова.// Коорд. химия.–2016 .–Т.42 .– №2.– С.91-102.

40. Gutlich P., Hauser A., Spieling H.// Thermal and Optical Switching of Iron(II) Complexes/ Angew. Chem. Int. Ed. – 1994. – V.33. – P. 2024.
41. Kahn O., Codjovi E. // Phil. Trans. R. Soc. London. A. 1996. V. 354. P. 359.
42. Лавренова Л. Г., Ларионов С. В. Спиновой переход в комплексных соединениях железа (II) с 1,2,4-триазолами и тетразолами // Коорд. химия. – 1998. – Т. 24. – № 6. – С. 403
43. Kahn O., O.; Krober, J.; Jay C. Spin transition molecular materials for displays and data recording. *Adv. Mater.* 1992, v.4, P.718–728
44. Gutlich P., P., Goodwin H. Spin crossover - an overall perspective// Top Curr . Chem. – 2004. – Vol. 233. – pp. 1-47.
45. Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Варнек В.А. идр. Спиновый переход в координационных соединениях железа(II) с 1,2,4-триазолами/ Л.Г. Лавренова, В.Н. Икорский, В.А. Варнек и др.// Коорд. химия 1990 – Т.16. – № 2. – Вып.5. – С. 654-601.
46. Лавренова, Л.Г. Исследование спинового перехода $^1A_x \rightleftarrows {}^5T_2$ в новых термохромных комплексах железа(II) с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом / Л.Г. Лавренова, О.Г. Шакирова, В.Н Икорский., В.А. Варнек, Л.А.Шелудякова, С.В. Ларионов // Коорд. химия. – 2003. – Т. 29. – №1. – С. 24-30.
47. Бушуев, М.Б. Комплексы $Fe(HTRZ)_3B_{10}H_{10}\cdot H_2O$ и $Fe(NH_2TRZ)_3B_{10}H_{10}\cdot H_2O$(HTRZ=1,2,4- триазол, NH_2TRZ = 4-амино-1,2,4-триазол). Спиновый переход $^1A_1 \rightleftarrows {}^5T_2$ в комплексе $Fe(HTRZ)_3B_{10}H_{10}\cdot H_2O$./ М.Б. Бушуев, Л.Г. Лавренова, Ю.Г. Шведенков и др. // Коорд. химия. – 2008. – Т. 34. – № 3. – С. 195-199.
48. Шакирова, О.Г. Спин - кроссовер в комплексных соединениях железа(II) с трис(пиразол-1-ил) метаном// О.Г. Шакирова, Л.Г. Лавренова, Н.В. Куратьева, Д.Ю. Наумов, В.А. Далецкий, Л.А.

Шелудякова, В.А. Логвиненко, С.Ф. Василевский// Коорд. химии, 2010.– Т. –36, №4. – С. 275-283.

49. Koningsbruggen P.J. Special Classes of Iron(II) Azole Spin Crossover Compound/Top. Curr. Chem. –2004. –V. 233. –P. – 123-149.

50. Ivanova, A.D. Study of Spin-Crossover in Iron(II) Complexes with 2,6-Bis(4,5-Dimethyl-1H-Imidazol-2-yl)Pyridine and closo-Borate Anions/ / A.D.Ivanova, L.G.Lavrenova, E.V.Korotaev, S.V Trubina,., A.Y.Tikhonov, V.V.Kriventsov, S.A.Petrov, K.Y.Zhizhin, Kuznetsov, N.T.// Russian Journal of Inorganic Chemistry. –2022. –Volume 67. – Issue 8. – August 2022–P.1158-1168.

51. Gamez, P. Iron Spin-Crossover compounds: from fundamental studies to practical applications// P.Gamez, J.S.Costa, M.Quesada, G Aromi / Dalton Trans. –2009. –№38. – P. 7845.

52. Иванова, А.Д. Исследование спин-кроссовер в комплексах железа(II) с 2,6-бис(4,5-диметил-1h-имидазол-2-ил)пиридином и клозо-боратными анионами // А.Д. Иванова, Л.Г. Лавренова, Е.В. Коротаев и др. /Журн. неорган. химии. –2022. –Т. 67 . –№ 8. – С. 1058-1069.

53. Лавренова, Л.Г. Комплексы железа(П) с 4-R-1,2,4-триазолами (R=3twi, пропил), обладающие спиновым переходом 'А^Тз // Л.Г. Лавренова, Е.В. Кириллова, В.Н. Икорский и др. /Коорд. химия.-2001.-Т.27.-№ 1.- С. 51-56.

54. Шакирова, О.Г. Исследование спин-кроссовер в комплексах железа(II) с 2,6-бис(4,5-диметил-1h-имидазол-2-ил)пиридином и клозо-боратными анионами $[Ag(CN)_2]$ - $[Au(CN)_2]$ // О.Г. Шакирова, Е.В. Коротаев, С.А. Петров, Л.Г. Лавренова и др. /Журн. струк. химии. –2003. – Т. 29. –№1. – С. 63-69.

55. Бушуев, М.Б. Синтез и исследование координационных соединений железа(II) 4-R-1,2,4-триазолами (R = этил, пропил, изопропил) //

М.Б.Бушуев, Л.Г. Лавренова, В.Н. Икорский и др. / Коорд. химия. 2004. –Т. 30. –№ 4. –С. 305-311.

56. Trofimenko S. //Geminal poly(1-pyrazolyl)alkanes and their coordination chemistry // J. Am. Chem. Soc. - 1970. - Vol. 92, № 17. - P. 5118-5126.

57. Лавренова, Л.Г. Спин- кроссовер в координационных соединениях железа(II) с трис (3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном/ Л.Г. Лавренова, А.Д. Стрекалова, А.В. Вировец, Д.А. Пирязев, В.А. Далецкий, Л.А. Шелудякова, Т.Ф. Михайловская, С.Ф. Василевский // Коорд. химии. – 2012. –Т. 38. – №8. – С. 539-546.

58. Shakirova, O.G., Lavrenova L.G., Shvedenkov Y.G., Ikorskii V.N., Varnek V.A. , Sheludyakova L.A., Varand V.L., Krieger T.A., Larionov S.V. Spin Crossover $^1A_1 \Leftrightarrow {}^5T_2$ in Solid Fe(trz)3x (atrz)3-3x$(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (trz = 1,2,4-triazole, atrz =4-amino-1,2,4-triazole) //Journal of Structural Chemistry. –2000. –V.41. –N. 5. – P.790-797.

59. Konig, E. The nature of spin-state transitions in solid complexes of iron(II) and the interpretation of some associated phenomena// E.Konig, S.K. Kulshreshtha /Chem. Rev. Konig E., Ritter G. – 1985. V. 85. – № 3. –P. 219-234.

60. Van Koningsbruggen, P. Iron(III) Spin Crossover Compounds / P. van Koningsbruggen, Y. Maeda, H. Oshio/ ред. P. Gütlich, H. A. Goodwin. // Spin Crossover in Transition Metal Compounds I / P. Gütlich, H. A. Goodwin. - Springer Berlin Heidelberg, –2004. - P. 259-324.

61. Gutlich, P., van Koningsbruggen, PJ., & Renz, F. (2004). Recent advances of spin crossover research. In T. Schonherr (Ed.), Optical Spectra and Chemical Bonding in Transition Metal Complexes: Special Volume II, dedicated to Professor Jørgensen *(pp. 27-75).* (Structure and Bonding; Vol. 107). Springer. https://doi.org/10.1007/b96897. V. 107. P. 27-75.

62. Kahn O. Molecular Magnetism. N.Y.: VCH, ISBN 3527895663, 9783527895663. –1993. –380 p.
63. Шакирова О.Г. Комплексы клозо- борато в железа(II) с производными 1,2,4-триазола. Спин-кроссовер в комплексах клозо-боратов железа(II) с трис(пиразол-1-ил) метаном/О.Г. Шакирова, В.А. Далецкий, Л.Г. Лавренова, С.В.Трубина, С.Б. Эренбург, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов// Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58. – №6. – С. 739-745.
64. Kolnaar J.J.// Molecular Magnetic Materials. Shin Transition and Spin off Ridderkerk: Ridderhrint. –1998. –P. 169.
65. Лавренова, Л.Г. Спин-кроссовер в разнолигандных комплексах железа(II) с трис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном Л.Г. Лавренова, А.Д. Стрекалова, А.С. Богомяков и др.// Коорд. химия. – 2015. – Т.41. – №2. –С.85-91.
66. Карлин, Р. Магнетохимия. М.: Мир, 1989. С. 310.
67. Haasnoot, J.G. // 1,2,4-Triazole Complexes, III Complexes of Transition Metal(II) Nitrates and Fluoroborates. //Haasnoot J.G., Vos G., Groeneveld W.L. /Zeitschrift Für Naturforschung. –1977. –B. 32. –№ 12. –S. 1421-1430.
68. Бушуев, М.Б. Синтез и исследование комплексов перрената железа (II) с 4-пропил-1,2,4-триазолом, обладающих спиновым переходом $^1A_1 \rightleftharpoons {}^5T_2$/ М.Б. Бушуев, Л.Г. Лавренова, Ю.Г. Шведенков, А.В. Вировец, Л.А. Шелудякова, С.В. Ларионов //Журн. неорган. химии. 2007. – Т. 52. – №1. – С.51-56.
69. Чугаев, Л.А. Металлические соединения α-диоксимов. Избр.тр. М.: Из-во АН СССР,1954. Т.1. 56 с.
70. Prout, C.K. The crystal and molecular structure of dicyclohexane-l,2-dioximato(l-).di-imidazoleiron(II) (ferrous bis-nioximebisimidazole/ C.K.Prout, T.J.Wiseman //J.Am. Chem. Soc. 1964. A. №1. P.497.

71. Симонов, Ю.А. Кристаллическая и молекулярная и структурабис(α-бензилдиоксимато)-ди-(циклогексили-зонитрил)железа(II)/ Ю.А. Симонов, А.А. Дворкин, И.И. Булгак и др. //Коорд. химия.–1979. – Т.5. –№12. – С.1883-1888.
72. Симонов, Ю.А. Молекулярная и кристаллическая структура транс-бис (диметилглиоксимато) бис (дибутилфениларсин) железа (II) / Ю.А. Симонов, В.Е. Зубарева, Булгак И.И. и др. // Докл. АН СССР. –1986. –Т.287. –№1. –С.122 -125.
73. Симонов, Ю. А. Молекулярная и кристаллическая структура транс-бис (диметилглиоксимато) бис (дибутилфениларсин) железа (II)"/ Ю. А. Симонов, В. Е. Зубарева, И. И. Булгак, К. И. Туртэ, В. К. Бельский, Д. Г. Батыр, Т. И. Малиновский// *Докл. АН СССР*. –1986. – 287:1 –С.122–125.
74. Симонов, Ю.А. Кристаллическая структура моногидрата оксалата трис (1,2-циклогександиондиоксим) железа (П) / Ю.А.Симонов, А.А. Дворкин, Т.И. Малиновский, И.К. Вельский и др.// Координационная химия. –1985. –Т. 11. –Вып. 11. –С. 1554-1558.
75. Булгак И.И. //Диоксимины железа с пиридином и некоторыми его производными: дис… канд.хим.наук.- Кишинев. –1974.-113с.
76. Булхак, И. Симонов Ю.А. Особенности строения сольватов α-бензилдиоксиматов железа(III) с пиридином/ И. Булхак, П.Н. Боурош, О.А. Болога, В. Лозан, О.Чиобэникэ // Журн. неорган. химии. –2010. –Т.55. – №7. – С. 1111-1121.
77. Шакирова, О.Г. Высокотемпературный спиновый переход в комплексах трифторметилсульфоната, перрената и тетрафенилбората железа(II) с трис (пиразол-1-ил) метаном// О.Г. Шакирова, В.А. Далецкий, Л.Г. Лавренова, Н.В. Куратьева, Е.А. Шушарина, Л.А. Шелудякова, С.Ф. Василевский// Коорд. химия. 2011. –Т. 37. – №7. –С. 511-516.

78. Spin Crossoverin Transition Metal Compounds I-III/Eds. GutlichP., Goodwin H. Top Curr. Chem. Springer Verlag (Germany). – 2004. – V. 233-235.
79. Halcrow M.A. Spin –Crossover Materials Properties and Applications. U. K: J. Wiley& SonsLid.. – 2013. –562p.
80. Cristina, Piquer A High-Pressure Iron K-Edge X-ray Absorption Spectral Study of the Spin-State Crossover in {Fe[HC(3,5-$(CH_3)_2pz)_3]_2$}I_2 and {Fe[HC(3,5-$(CH_3)_2pz)_3]_2$}$(BF_4)_2$ // Cristina Piquer, Fernande Grandjean, Olivier Mathon, Sakura Pascarelli, Daniel L. Reger, Christine A. Little and Gary J. Long /Eur. J. Inorg. Chem. – 2003.. – V.42,.(4). – P. 982-985.
81. Reger, D.L. M.DSolid-State Structural and Magnetic Investigations of {M[HC(3,5-$Me_2pz)_3]_2$}$(BF_4)_2$ (M = Fe, Co, Ni, Cu): Observation of a Thermally Induced Solid-State Phase Change Controlling an Iron(II) Spin-State Crossover// Reger, D.L., Little, C.A., and Smith, M./ Inorg. Chem. –2002. – V. 40. – P. 1508.
82. Long G.J., Grandjenn F., Reger D.L. //Spin Crossover in Transition Metal Compounds I–III/ Top Curr. Chem. –2004. –V. 233. –P. 91.
83. Лавренова, Л.Г. Спин-крассовер в разнологандных комплексах железа(II) с трис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном / Л.Г. Лавренова, А.Д. Стрекалова, А.С. и др. Богомяков // Коорд. химия. – 2012. –Т. 38. –№ 8. – С. 539.
84. Lavrenova, L.G. Spin-crossover in the complex of iron(II) nitrate with tris(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)methane/ L.G. Lavrenova, A.V. Virovets, E.V. Pepesypkina et al. / /Inorg. Chem. Acta. –2012. V–. 382. –P. 1.
85. Lavrenova, L.G. Spin crossover and thermochromism of iron(II) coordination compounds with 1,2,4-triazoles and tris(pyrazol-**l**-yl)methanes.// L.G. Lavrenova, O.G. Shakirova / Eur. J. Inorg. Chem. –2013. –P. 670-682.

86. Лавренова, Л.Г. Моно-и разнолигандные комплексы железа(II) с трис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном/ Л.Г. Лавренова, А.Д. Стрекалова, А.И. Смоленцев, Д.Ю. Наумов, А.С. Богомяков, Л.А. Шелудякова, С.Ф. Василевский// Коорд. химия. –2016. –Т. 42. – № 11. –С. 675-682.
87. Шакирова, О.Г. Синтез и магнитные свойства комплексов клозо-боратов железа (II) с трис (3,5-диметилпиразол-1-ил) метаном/ О.Г. Шакирова, Л.Г. Лавренова, А.С. Богомяков, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов// Журн. неорган. химии. – 2015 г. – Т. 60. – №7. –С. 869-872.
88. Проскурнин, М.А., Корреляция констант устойчивости комплексных соединений, найденные при помощи термолинзовой спектрометрии/ М.А. Проскурнин, М.Ю. Кононец, В.В. Черныш // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. –2004. –Т.45. –№1. –С.51-57.
89. Мамедова А.Т. Кристаллическая и молекулярная структура тетрагидрататетрааквади(пара-оксибензоато)железа(II)/ А.Т. Мамедова, М.Ф. Рзаева, Э.М. Мовсумов, В.С. Сергиенко// Коорд. химия. – 2010. –Т.36.-№1. –С.74-76.
90. Певзнер, Н.С. Координационные соединения некоторых 3d-металлов с гидразином пиридинкарбальдегида и 3-амино-1,2,4-триазолил-5-карбоновой кислоты/ Н.С. Певзнер, А.Н. Гусев, А.И. Старикова, В.Ф. Шульгин //Ученые записки Таврического национального ун-та им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». –2014. –Т.27 (66). – №2. –С. 202-210.
91. Беликов, В.Г., Курегян А.Г., Шахшаев Ш.О., Зилфикаров И.Н. Пат. 2230705 РФ, МПК^7 С 01 G 49/08. Способ получения магнитоактивного соединения.
92. Хабаров, Ю.Г. Синтез магнитоактивного соединения на основе сульфата железа (II)/ Ю.Г. Хабаров, И.М. Бабкин, Л.В. Гусаков,

А.В. Малков// Журн. неорган. химии. – 2013. – Т. 58. – №1. –С.17-21.

93. Вершинин, М.А. Синтез, строение и редкос-реакции клатрохелата железа(II) с аннелированным фрагментом 4,5-димеркапто-[1,3]дитиол-2-тиона// М.А. Вершинин, А.Б. Бурдуков, Н.В. Первухина, И.В. Ельцов, Е.Г. Богуславский, Я.З. Волошин// Журн. неорган. химии. 2015. – Т. 60. – №7. – С. 949-953.
94. Shimomura H., Lei X., Shang M., Fehlner T.P. // Organometallics. 1997. – V. 16. –№24. –P. 5302.
95. Помогайло, А.Д., Джардималиева Г.И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. М.: Физмат. Лит. – 2009. –397 с.
96. Пасынкий, А.А. Цимантренилкарбоксилатные комплексы двухвалентных никеля и кобальта / А.А. Пасынкий, С.С. Шаповалов, А.В. Гордиенко, И.В.Скабицкий // Коорд. химия. – 2011. –Т. 37. –№2. С. 129 -133.
97. Шаповалов, С.С. Синтез и молекулярные структуры π-циклогексадиенилжелезодикарбонил-иодида, -трихлорстаннида и -*трис*(цимантренилкарбокси)станнида / С.С. Шаповалов, А.В. Гордиенко, А.А. Пасынский и др.// Коорд. химия. –2011. – Т. 37. – №6. – С. 445-449.
98. Ильин, И. Ю. Синтез строение и термораспад халькоген-арсенидных кластеров железа с функциональной карбоксильной группой/ И.Ю. Ильин, Н.А. Пушкаревский, С.С. Шаповалов, А.А. Пасынский, С.Н. Конченко, М. Шеер, Е.Ю. Семитут, П.Е. Плюснин, А.В. Алексеев, Д.Ю. Наумов, А.В. Вировец // Коорд. химия. – 2012. –Т.38. – №10. –С. 702-711.
99. Мамедова, А.Т. Кристаллическая и молекулярная структура тетрагидрататетрааквади(пара-оксибензоато)железа(II) А.Т./ Мамедова, М.Ф. Рзаева, Э.М. Мовсумов, В.С. Сергиенко// Коорд. химия. –2010. –Т. 36. – № 1. –С. 74-76.

100. Johnson C.K. ORTER II. Report ORNL-5138. Tennessee (USA): Oak Ridge National Laboratory.–1976.
101. Лисневская, И.В. Синтез железо-иттриевого граната из геля на основе поливинилового спирта/ И.В. Лисневская, И.А. Боброва, Т.Г. Лупейко // Журн. неорган. химии. – 2015. – Т. 60. – №4. –С. 496-500.
102. Рахимова, М. Комплексообразование ионов Fe, Co, Mn и Cu с одно- и многоосновными органическими кислотами, нейтральными лигандами в водных растворах : автореф. дис. … д-ра хим. наук : 02.00.04 и 02.00.01 / Рахимова Мубаширхон. - Душанбе, 2013. - 32 с.
103. Юсуфов, З. Н. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах: Монография / З. Н. Юсуфов, М. М. Рахимова. – Душанбе : ТНУ, Сино. - 2013. - 312 с.
104. Петров, Б.И. Применение серусодержащих производных пиразола в потенциометрическом титровании. / Б.И. Петров, Л.В. Щербакова, В.К. Чеботарев// VI Конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Тез. докл. г. Новосибирск. 2000. С.230.
105. Щербакова, Л.В. Прогнозирование потенциометрического титрования на основе оценки устойчивости комплексов металлов с дитиопирилметаном./ Л.В. Щербакова, Б.И. Петров, В.К. Чеботарев, И.Ю. Ефремова // VI Конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Тез. докл. г. Новосибирск. 2004. С.43.
106. Аминджанов, А.А. Комплексные соединения рения (V) с амидными и тиоамидными лигандами: автореф. дис. … док. хим. наук; спец. 02.00.01 /Аминджанов Азимджон Алимович. – Иваново. –1992. – 42 с.
107. Аминджанов, А.А. Лигандные электроды и их использование для изучения процессов комплексообразования. // Межчастичное взаимодействие в растворах. – Душанбе. -1991. –С. 6-17.

108. Аминджанов, А.А. Исследование процесса окисления тиопирина в среде 6 моль/л HCl при различных температурах / А.А. Аминджанов, Н.С. Бекназарова, С.М. Сафармамадов // «Координационные соединения и аспекты их применения». - Душанбе-2007, вып. V. - С. 26-30.
109. Бекназарова, Н.С. Комплексообразование рения (V) с тиопирином / Н.С. Бекназарова, А.А. Аминджанов // Вестник Пермского университета. Серия «Химия», № 1(21). Пермь. - 2016. С. 44–50.
110. Аминджанов, А.А. Термодинамика образования комплексов рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 7 моль/л HCl./ А.А. Аминджанов, Н.С. Бекназарова, Р.С. Рафиев //Материалы международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения», посвященной 50-летию химического факультета. – Душанбе, 2009. – С.61- 62.
111. Аминджанов, А.А. Комплексообразование меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л HCl при 288К./ А.А. Аминджанов, Ю.Ф. Баходуров, Ф.Н. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Наука и инновация. Серия естественных и экономических наук ТНУ. Душанбе: «Сино». –2014. №1. – С. 96-100.
112. Рахматуллоев, Б.К. Комплексообразование железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л HCl./ Б.К. Рахматуллоев, С.М. Сафармамадов// Вестник ТНУ. Серия естественных наук.–2016– 1/3(200). –С.172-176.
113. Шоалифов, Дж.О. Процесс комплексообразования ртути (II) с 1-фенил-2,3-диметилпирозолин-5-тионом в среде 0,5 моль/л HNO_3 при 273К / Дж.О. Шоалифов, А.А. Аминджанов, Н.С. Бекназарова // Вестник ТНУ. Сер. естеств. наук. –Душанбе. – 2015. –№ 1/5(188). - С. 132-136.

114. Шоалифов, Дж. О. Комплексные соединения ртути(II) и рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 6-бензоилтиохинолином: автореф. дис. … канд.хим.наук 02.00.01./ Шоалифов Джасур Олимшоевич.– Душанбе. – 2018.– 25 с.
115. Бекназарова, Н.С. Комплексные соединения рения (V) с тиопирином и 2-тиоксантином: автореф. дис…. канд. хим. наук: 02.00.01. / Бекназарова Назира Соибназаровна. – Душанбе, 1998. – 32 с.
116. Хасанов, Ф.Н. Комплексообразование меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 3 моль/л HCl. / Ф.Н. Хасанов, Ю.Ф. Баходуров, Э.Дж. Гозиев, Б.К. Рахматуллоев// Известия НАНТ. –№2 (183). – 2021. – С.96-104.
117. Аминджанов, А.А. Комплексообразование железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л HCl при 298 К/ А.А. Аминджанов, Ю.Ф. Баходуров, Б.К. Рахматуллоев, Н.С.Бекназарова // Доклады АН Республики Таджикистан.–2014 - Т. 57. – №7. –С.580-587.
118. Бекназарова, Н.С. Комплексообразование в системе Hg (II)–1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – 0,1 моль/л HNO_3 – 298 К / Н.С.Бекназарова, Дж.О. Шоалифов // Доклады НАНТ. – Т. 64. – № 5-6. – 2021. – С.308-314.
119. Долгорев, А.В. Тиопирин и дитиопирилметан-новые аналитические реагенты. Синтез и свойства./ А.В. Долгорев, Я.Г. Лысак, Ю.Ф. Зибарова// Применение производных пиразолона в аналитической химии. Межвуз. сб. науч. трудов. Изд.во Пермского ун-та, 1977 П.- С.8-15.
120. Биккулова, А.Т. Синтез и свойства комплексов 1-фенил-3,3-диметилпиразолон-5-тиона с металлами/ А.Т. Биккулова, А.П. Капина, Е.А. Медведева // Журн. прикладной химии.-1985.-№8. - С.1831-1833.

121. Наваковский, М.С. Лабораторные работы по химии комплексных соединений. Учеб. пособие для химических специальностей. Харьков: Изд-во ХТУ. 1972. С.124 -135.
122. Кельнер, Р. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. В 2 томах. Т.1./Р.Кельнер и др. –Изд-во «Мир АСТ» Москва, -2004.- 608с.
123. Рахматуллоев Б.К. Комплексообразование Fe(II) и Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом автореф. дис…. канд. хим. наук: 02.00.01. / Рахматуллоев Бадриддин Кудбудинович. – Душанбе, 2020. – 20 с.
124. Аминджанов, А.А. Лигандные электроды и их использование для изучения процессов комплексообразования // Межчастичные взаимодействия в растворах. – Материалы выездной науч. сессии Всесоюз. семинара по химии неводных растворов. – Душанбе, 1991. – С. 6-17.
125. Хасанов Ф.Н. Синтез и исследование координационных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом автореф. дис…. канд. хим. наук: 02.00.01. / Хасанов Фаррух Нурмахмадович – Душанбе, 2019. – 20 с.
126. Дёрффель, К. Статистика в аналитической химии. Пер. с нем. –М.: Мир. – 1994. -268 с.
127. Щербакова, Л.В. Применение серосодержащих производных в аналитической химии./ Л.В. Щербакова, В.К.Чеботарев //Известия Алтайского госуниверситета. – 2003. – №3. – С. 37-48.
128. Акимов, В.К. Комплексные соединения тиопирина с платиной и рением./ В.К. Акимов, Б.Е. Зайцев, И.А. Емельянова и др.// Журн. неорган. химии– 1976. – Т.21. – №12. –С. 3288-32-93.
129. Куранова, Н.Н. Комплексообразование и кислотно-основные равновесия в водно-органических растворах Cu^{2+}, Fe^{3+} и никотиновой кислоты: автореф. дис…. канд. хим. наук: 02.00.01. / Куранова Наталия Николаевна. – Иваново, 2019. – 16 с.

130. Clarke, E. Evaluation of Thermodynamic Functions from Equilibrium Constants. / E. Clarke, C. W. Glew, //Trans. Faraday Soc. –1966. – 62, – P.539-547.
131. Курышева, А. С. Энтальпии растворения никотинамида в водных растворах этанола и диметилсульфоксида / А.С. Курышева, В.А. Шарнин, С. Ф. Леденков // Журн. физ. химии. – 2004. – Т. 78. –№ 2. – С. 229- 233.
132. Наумов, В.В. Влияние растворителя на комплексообразование никеля(II) с глицилглицинат-ионом и кислотно-основные равновесия лиганда : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.01, 02.00.04 / Наумов Василий Владимирович.- Иваново, 2012. - 118 с.
133. Гутман, В. Химия координационных соединений в неводных растворах. М.: Мир. 1971. 220 с.
134. Бургер, К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир. 1984. 543 с.
135. Рахматуллоев Б.К. Исследование комплексообразования железа(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом / Б.К. Рахматуллоев, К.С. Мабаткадамзода, А.С. Содатддинова / Вестник ТНУ, сер. естеств. наук. – Душанбе, 2018.– №3. – С. 193-202.
136. Леденков, С.Ф., Шарнин В.А.//Сб.трудов VII Менделеевская съезда по общей и прикладной химии. Казань, 2003.Т.2. С.411.
137. Волкова, М.А. Комплексообразование серебра(I) с эфиром 18 - краун-6 и пиридином в растворителях: автореф. дис. … канд. хим. наук / Волкова Мария Анатольевна – Иваново, 2019. –16с.
138. Барк Томас, Бур Вильм, Буркхардт Сюзанна и др. Комплексные соединения железа(III) для лечения и профилактики симптомов железодефицита и железодефицитной анемии. Патент RU 2589710 C2. 2016, Заявка PCT: EP2011/054315 (22.03.2011).

139. Беленький М.А. Элементы количественной оценки фармакологического эффекта. Л.: Медгиз, –1963. – С. 49-51.

СПИСОК НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Статьи, опубликованные соискателем в научных журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан и Российской Федерации:

[1-А] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) в смешанном растворителе / О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Башкирский химический журнал. Уфа. - 2016. Т. 23. - №3. - С. 11-14.

[2-А] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе при 298 К / О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук. - №1/1. Душанбе: Сино. -2017. - С. 183-187.

[3-А] Бекназарова, Н.С. Исследование процесса комплексообразования в системе железо(III)–1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион–6 моль/л HCI: ацетон потенциометрическим методом/ Н.С. Бекназарова, **О.К. Хасанов** // ISSN 1812-3368. Вестник МГТУ им Н.Э. Баумана, серия естественные науки. Москва, (Scopus((Preview)). -2020. -№5. - С. 83-96.

[4-А] **Хасанов, О.К.** Потенциометрическое исследование комплексообразования железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворе (5:1) / О.К. Хасанов // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук. -№1/1. -Душанбе: Сино.-2022. -С. 234-242.

[5-А] Бекназарова, Н.С. Изучение острой токсичности комплекса Fe(III) с тиопирином/ Н.С. Бекназарова, Р.А. Атовуллозода, С.Х. Назруллозода, Б.К. Рахматуллоев, Х.И. Раджабов, **О.К. Хасанов** //Медицинский вестник Национальной академии наук Таджикистана. - 2022. Т. 12. №1 (41). - С. 91-95.

Работы, опубликованные в материалах Международных и Республиканских конференций:

[6-А] Аминджанов, А.А. Комплексообразования железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе (6моль/л HCI:ацетон=2:1) при 288 К/ А.А. Аминджанов, Н.С. Бекназарова, **О.К. Хасанов**, Д.К. Хакимова // Доклады научной конференции «Актуальные проблемы современной науки», «МИСиС», Душанбе.- 2015. -С. 17-18.

[7-А] Аминджанов, А.А. Комплексообразование в системе железа(III)– 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион–6 моль/л HCI : ацетон / А.А.Аминджанов, **О.К. Хасанов**, С.М. Сафармамадов, Н.С. Бекназарова // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «25-летию государственной независимости Республики Таджикистан», Душанбе. – 2016. - С. 535-536.

[8-А] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе / **О.К. Хасанов**, Н.С. Бекназарова// Материалы республиканской научно-теоретической конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана», Душанбе. – 2017.-С. 76-78.
[9-А] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе при 318 К / **О.К. Хасанов**, Н.С. Бекназарова //Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «20 годовщине Дня национального единства» и «Году молодёжи». Душанбе. – 2017. – С. 546-547.
[10-А] **Хасанов, О.К**. Исследование комплексообразования железа (III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе / О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной Международному десятилетию действия «Вода для устойчивого развития 2018-2028 годы», «Году развития туризма и народных ремесел», «140 годовщине со дня рождения Героя Таджикистана Садриддина Айни» и «70 годовщине со дня создания Таджикского национального университета ». Душанбе. – 2018. – С. 654-655.
[11-А] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование в системе железа(III)–1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион –6 моль/л HCI:ацетон при 308 К / О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Материалы международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения». Душанбе. -2018. - С.71-72.
[12-А] Бекназарова, Н.С. Термодинамические характеристики процесса образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов железа(III) в смешанном растворителе /Н.С. Бекназарова, **О.К. Хасанов**// Материалы международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения». Душанбе. -2018. - С.72-73.
[13-А] **Хасанов, О.К.** Исследование процесса комплексообразования железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе (5 моль/л HCI:ацетон = 1:1) при 288 К / О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «Годам развития села, туризма и народных ремесёл (2019-2021гг.)» и «400-летию Миробида Сайидо Насафи». Душанбе. -2019.- С. 77-78.

[14-А] **Хасанов, О.К.** Исследование оксохлоро - 1-фенил-2,3-диметил-пиразолин-5-тионных комплексов железа(III) в смешанном растворителе при 273 К / О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова// Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «Годам развития села, туризма и народных ремесёл (2019-2021гг.)» и «400-летию Миробида Сайидо Насафи». Душанбе. -2019.- С. 379-380.
[15-А] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) в смешанном растворителе / О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова// Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников и студентов ТНУ, посвященной «5500-летию древнего Саразма», «700-летию выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)». Душанбе. – 2020. –С. 801.
[16-А] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе при 273 К /О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. Душанбе. – 2021. – С. 828-830.
[17-А] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе при 288 К / О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Сборник статей II международной научно-практической конференции на тему «Современные проблемы химии, применение и их перспективы», посвященная 60-летию кафедры органической химии и памяти д.х.н., профессора Халикова Ш. Х. Душанбе. – 2021. – С. 195-199.
[18-А] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) в смешанном растворителе при соотношении 5:1 /О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Материалы республиканской конференции с международным участием на тему «Комплексные соединения и аспекты их применения», посвященной 70-летию памяти член-корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Аминджанова А.А. Душанбе. – 2021. - С.116-118.
[19-А] Бекназарова, Н.С. Об устойчивости комплексов железа (III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом / Н.С. Бекназарова, **О.К. Хасанов** // Материалы республиканской конференции с международным участием на тему «Комплексные соединения и аспекты их применения», посвященной 70-летию памяти член-корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Аминджанова А.А. Душанбе. – 2021. – С. 180-182.
[20-А] Раҳматуллоев, Б.Қ. Омӯзиши хоссияти зиддимикробии пайвасти комплексии $[FeLCI_3(H_2O)_2]\cdot 2H_2O$/ Б.Қ. Раҳматуллоев, С.Ҳ. Назруллозода, Н.С. Бекназарова, **О.Қ. Ҳасанов** // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. Душанбе. – 2021. – С. 822-824.

[21-А] **Хасанов, О.К.** Комплексообразование железа(III) с тиопирином в смешанном растворителе /О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Материалы республиканской конференции «Роль современных методов анализа в развитие науки и производства», посвященной 20-летию развития естественнонаучных, точных и математических дисциплин в области науки и образования (2020-2040). Душанбе. – 2022. - С. 161-164.
[22-А] Бекназарова, Н.С. Комплексообразование железа(III) с тиопирином в смешанном растворителе при 318 К / Н.С. Бекназарова, **О.К. Хасанов**// Материалы республиканской научно - практической конференции на тему "Современное состояние и перспективы физико-химического анализа". (15-16 марта 2023 г.), Душанбе. – 2023. - С. 221-224.
[23-А] **Патент РТ.** «Способ определения обратимости окислительно-восстановительного электрода» / Бекназарова Н.С., Шоалифов Дж.О., **Хасанов О.К.** Малый патент РТ. - №TJ 1350. 2023. Заявка №2001465.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН

ИДОРАИ ПАТЕНТӢ

ШАҲОДАТНОМА

Шаҳрванд Ҳасанов О.Қ.

муаллифи ихтирои *Тарзи муайянкунии баргардандагии электроди оксиду баркароршавӣ*

Ба ихтироъ нахустпатенти **№ TJ** 1350 **дода шудааст.**

Дорандаи нахустпатент Институти илмӣ-тахкиқотии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон

Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон

Ҳаммуаллиф(он) Бекназарова Н.С., Шоалифов Ҷ.О.

Аввалияти ихтироъ 15.09.2020

Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 15.09.2020

Аризаи № 2001465

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

22 феврали **с.** 2023 **ба қайд гирифта шуд**

Нахустпатент эътибор дорад аз 15 сентябри **с.** 2020 **то** 15 сентябри 2030 **с.**

Ин шаҳодатнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳуқуқу имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо қонунгузории ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР Исмоилзода М.

«Тасдиқ мекунам»

Муовини аввал, муовини

ректор оид ба таълим

илмӣ, профессор Собирзода Н.М

_____

«02» ___06___соли 2023.

САНАД

дар бораи татбиқи натиҷаҳои корҳои илмӣ-таҳқиқотӣ дар раванди таълим

Мо, дар зер имзокунандагон: директори ИИТ-и ДМТ, профессор Рачабозода С.И., декани факултети химия, дотсент Файзуллозода Э.Ф., мудири кафедраи химияи ғайриорганикӣ, дотсент Баходуров Ю.Ф., мушовири академии дарачаи якум дар шуъбаи рӯзона, муаллими калон Эгамбердиев А.Ш. санади мазкурро рочеъ ба татбиқи кори илмӣ-таҳқиқотӣ, дар мавзӯи «Тарзи муайнкунии баргардандагии электроди оксиду барқароршавӣ», ки аз чониби устоди кафедраи химияи ғайриорганикии факултети химияи Донишгоҳ н.и.х., дотсент Бекназарова Н.С., мудири озмоишгоҳи илмӣ-таҳқиқотии «Тавлиф ва озмоиши пайвастҳои координатсионӣ» -и ба номи узви вобастаи АИ ҶТ, д.и.х., профессор Аминчонов А.О.-и ИИТ-и ДМТ, н.и.х., Шоалифов Ҷ.О., ассистенти кафедари «Химияи таҳлилӣ»-и ДМТ Ҳасанов О.Қ. таҳия шудааст ва дар раванди таълим барои ичрои корҳои курсӣ, магистрӣ ва номзадӣ инчунин барои тадриси курси тахассусии «Химияи пайвастҳои координатсионӣ» -и кафедраи химияи ғайриорганикӣ ба шакли дарсҳои шифоҳӣ, амалӣ барои корҳои хатми донишчӯёни курси 4-уми факултети химия мавриди истифода қарор доранд, тартиб медиҳем.

Усули ҳосилшуда имкон медихад, ки электродхо (индикатор — лавҳаи платина ва муқоисавӣ — хлориди нукра), барои муайян кардани баргардонидани раванди оксидшавии тиопирин ва шумораи электронхое, ки дар раванди оксидшавии тиопирин иштирок мекунанд, ба воситаи барномаи компютери ҳисоб карда, истифода бурда мешавад.

Зимни татбиқи ин дастоварди илмӣ дар раванди таълим натиҷаҳои зерин ба даст оварда шудааст: оид ба мавзӯъҳои ҳосилкунии заррахои комплексӣ дар маҳлул дар ҳароратҳои 273-338К, муайян намудани собитаҳои зинагии устувории заррачаҳои ҳосилшуда ва муайянкунии фунсияҳои термодинамикӣ, таҳлили диаграммаҳои таҳсимшавии пайвастҳои комплексии ҳосилшуда, ҳудуди ҳосилшавии заррахои комплексӣ дар системаи омӯхташуда натиҷаҳои корҳои илмӣ дар қисми дарсҳои шифоҳӣ, амалӣ ва корҳои лабораторӣ ҷорӣ карда шудааст. Аз рӯи натиҷаҳои гирифташуда якчанд мақола дар маҷаллаҳои Россия ва Тоҷикистон, ки ҷавобгӯи талаботи КОА (ВАК) мебошанд, нашр шудааст.

Директори ИИТ-и ДМТ
д.и.х., профессор — Рачабзода С.И.

Декани факултети химия,
н.и.х., дотсент — Файзуллозода Э.Ф.

Мудири кафедраи
химияи ғайриорканикӣ
н.и.х., дотсент — Баходуров Ю.Ф.

Мушовири академии дарачаи
якум дар шуъбаи рӯзона, н.и.х.,
муаллими калон — Эгамбердиев А.Ш.