

ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

ЭГАМБЕРДИЕВ АЗИЗКУЛ ШАРИФОВИЧ

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МОЛИБДЕНА (V)
С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОНОМ И
8-ОКСИХИНОЛИНОМ**

02.00.01 - неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

**Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Азизкулова О.А.**

Душанбе – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	
1.1. Координационные соединения d-переходных металлов с некоторыми гетероатомными циклическими органическими лигандами.....	18
1.2. Координационные соединения молибдена (V) с некоторыми производными имидазола.....	19
1.3. Координационные соединения d-переходных металлов с производными пиразолина.....	32
1.4. Координационные соединения некоторых d-переходных металлов с 8-оксихинолином.....	41
1.5. Некоторые практические аспекты использования координационных соединений.....	51
1.6. Выводы по литературному обзору.....	55
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МОЛИБДЕНА (V) С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОНОМ	
2.1. Исследование комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворах 1,0-7,0 моль/л HCl методом потенциометрического титрования.....	58
2.2. Синтез исходных координационных соединений молибдена (V) состава $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_7]$	58
2.3. Исследование процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах хлороводородной кислоты в интервале температур 273-338 К	60
2.4. Исследование комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6,5 моль/л HCl при 273-338 К	61
2.5. Влияние концентрации HCl на процесс комплексообразования и значения констант устойчивости комплексов молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом.....	86

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА (V) С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОНОМ (L) И 8-ОКСИХИНОЛИНОМ (L¹)

3.1. Образование координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом.....	95
3.1.1. Взаимодействие $(NH_4)_2[MoOCl_5] \cdot 2H_2O$ с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах галогеноводородных кислот.....	96
3.1.2. Взаимодействие $(NH_4)_2[MoOCl_5] \cdot 2H_2O$ с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворе 7 моль/л HBr.....	99
3.1.3. Взаимодействие $(NH_4)_2[MoOG_5]$ с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смеси уксусной кислоты и ацетона (Г - Cl, Br).....	101
3.1.4. Взаимодействие $(NH_4)_2[MoOCl_5] \cdot 2H_2O$ с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смеси HCl с ДМФА.....	102
3.1.5. Взаимодействие $(NH_4)_2[MoOCl_5] \cdot 2H_2O$ с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в присутствии NH_4SCN	103
3.2. Синтез координационных соединений молибдена (V) с 8-оксихинолином (L ¹).....	103
3.2.1. Взаимодействие $(NH_4)_2[MoOCl_5] \cdot 2H_2O$ с 8-оксихинолином (L ¹) в среде уксусной кислоты.....	104
3.2.2. Взаимодействие $(NH_4)_2[MoOBr_5]$ с 8-оксихинолином (L ¹) в среде уксусной кислоты.....	105
3.2.3. Взаимодействие $(NH_4)_2[MoOCl_5] \cdot 2H_2O$ с 8-оксихинолином в среде 2 моль/л NH_4SCN	106
3.3. Методы анализа разнолигандных 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных и 8-оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V).....	107
3.3.1. Определение молибдена.....	108

3.3.2. <i>Определение ионов хлора и брома в виде труднорастворимых солей</i>	108
3.3.3. <i>Определение степени окисления молибдена в синтезированных координационных соединениях</i>	110
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИНТЕЗИРОВАННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА (V)	
4.1. ИК-спектроскопические исследования	
1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных и 8-оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V).....	115
4.2. Рентгенофазовый анализ некоторых координационных соединений молибдена (V).....	129
4.3. Кондуктометрическое исследование молярной электрической проводимости координационных соединений молибдена (V).....	130
4.4. Исследование процессов термического превращения	
1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных координационных соединений молибдена (V).....	142
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	152
ВЫВОДЫ	154
ЛИТЕРАТУРА	156

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Молибден - биоактивный малораспространённый металл. Несмотря на то, что в земной коре он имеет малую распространенность, однако, имеет большое значение для растений, животных и человека, присутствует во многих живых тканях и необходим для осуществления специфических каталитических, окислительно-восстановительных превращений и поддержания активности таких важных ферментов как ксантиндегидрогеназа, ксантинооксидаза, сульфитооксидаза и альдегидоксидаза, которые участвуют в катаболизме пуринов и серосодержащих аминокислот. Активной биологической формой этого элемента является низкомолекулярное координационное соединение небелковой природы - молибденовый кофермент (molybdenum cofactor-Мосо), который является коферментом таких ферментов у человека, как сульфитооксидаза, ксантинооксидаза и альдегидоксидаза.

В последние десятилетия расширились научно-исследовательские работы, в которых рассматриваются синтез и изучаются свойства новых координационных соединений d-переходных металлов, имеющие органические гетероциклические биоактивные лиганды, содержащие различные жизненно важные донорные атомы. Получен целый ряд координационных соединений с производными имидазола, 1,2,3-тиадиазола, 1,2,4-триазолтиола и пиразолина, проявляющие бактерицидные, противогрибковые, противоопухолевые и каталитические свойства. Известно, что будучи поливалентным металлом, молибден в различных степенях окисления может образовывать моно-, би- и полиядерные координационные соединения с различными классами органических лигандов, проявляющие биоактивные и каталитические свойства. Также известно, что координационные соединения молибдена (V) с азот-, сера-, кислород- и фосфорсодержащими органическими лигандами являются структурными моделями активных центров металлоферментов, входят в состав витаминов и гормонов, участвуют во многих биохимических процессах живого организма. В настоящее время в медицине в качестве лекарственных препаратов стали широко применяться различные координационные соединения молибдена, имеющие органические биоактивные лиганды. Так,

координационные соединения диоксо-бис-ди(μ -диаквотетрагидрокси-оксомолибдат) гидразиния и β -фенил- α -аланинато молибдена (VI) нашли применение в ветеринарии и применяются как лекарственные препараты при лечении болезней печени крупного рогатого скота.

Работы по исследованию синтеза, изучению особенностей и закономерностей образования координационных разнолигандных соединений d-переходных металлов, в частности, молибдена, с физиологически активными органическими лигандами, проявляющими физиологическую активность, представляют определённый интерес, поскольку эти исследования являются одним из основных направлений современной координационной химии.

Биологическая активность координационных соединений определяется природой центрального иона и лигандов. При координации лиганда во внутреннюю сферу комплексов металлов изменяются химические свойства, как иона комплексобразователя, так и лиганда. При этом образующиеся координационные соединения могут проявлять качественно новые свойства, в том числе, либо усиленную, либо уменьшенную физиологическую и каталитическую активность по сравнению с исходными соединениями.

Среди координационных соединений d-переходных металлов и молибдена (V) особый интерес представляют соединения с пиразолом и его производными. Производные пиразола имеют в своём составе несколько донорных атомов, в том числе, азота, серы, и активно участвуют в реакциях комплексообразования, как с ионами металлов, так и с органическими соединениями. Кроме того, многие из них нашли применение в медицине (как добавки в лекарственные препараты), при изготовлении флуоресцентных люминесцентных веществ, различных красителей и т.д. Некоторые производные пиразола непосредственно применяются как эффективные лекарства для лечения сердечно-сосудистых, почечных заболеваний, сахарного диабета, а также являются антиаллергическими препаратами.

Анализ научной литературы показывает, что число научных работ, посвящённых исследованию процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, ограничено. Практически не исследова-

ны процессы комплексообразования молибдена (V) с указанным органическим гетероциклическим лигандом в растворах соляной кислоты различной концентрации в широких температурных интервалах. Также в литературных источниках отсутствуют данные по синтезу, составу и свойствах координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином. Отсутствуют работы по практическому применению координационных соединений молибдена (V) с 8-оксихинолином и 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом.

В этой связи, **актуальным** является проведение систематических исследований, посвящённых процессам комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворах НГ разной концентрации. Определение функции образования, исследование термодинамических свойств комплексообразования, расчёт для указанных комплексов констант устойчивости, а также целевой синтез новых координационных соединений с различными лигандами в средах органических кислот (одноосновных и галогеноводородных), изучение физических и химических свойств синтезированных координационных соединений, поиск практических аспектов их использования.

Цель исследования: изучение процессов комплексообразования молибдена (V) с лигандом - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде хлороводородной кислоты (с концентрациями от 1,0 до 7,0 моль/л) в температурном интервале от 273 до 338 К, синтез и исследование состава и свойств новых координационных соединений с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксинолином.

Для достижения поставленной цели необходимо было решать следующие **задачи:**

- исследовать процессы комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, установить механизмы протекания этих реакций;
- установить общие закономерности протекания процессов комплексообразования в зависимости от состава среды, природы лиганда и температуры;
- методом температурного коэффициента построить кривые образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) в средах 1,0-7,0 моль/л HCl, с применением значений функции образования Бьеррума;

- на основе данных эксперимента оценить и уточнить константы устойчивости образующихся комплексных частиц в растворах хлороводородной кислоты (с концентрациями от 1,0 до 7,0 моль/л) в температурном интервале от 273 до 338К;

- выявить закономерности, по которым происходит изменение величин констант устойчивости комплексов молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в зависимости от концентрации хлороводородной кислоты и температуры;

- рассчитать величины термодинамических функций процессов комплексообразования молибдена (V) с изученным лигандом;

- разработать наиболее рациональные методы синтеза 19 новых координационных соединений молибдена (V) (разнолигандных) с 8-оксихинолином и 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах HCl и CH₃COOH;

- с помощью современных инструментальных методов исследования для синтезированных координационных соединений изучить их физико-химические свойства.

В связи с этим, в диссертационной работе решены следующие **задачи**:

- с применением метода потенциометрического титрования, а также используя лигандный селективный окислительно-восстановительный электрод, в состав которого входит 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион и его окисленная форма - **(RS/R-S-S-R)**, для молибдена (V) в средах HCl (с концентрациями от 1,0 до 7,0 моль/л) и температурном интервале от 273 до 338 К изучены процессы комплексообразования;
- определено образование пяти оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексных соединений молибдена (V) составов: [MoOLCl₄]⁻, [MoOL₂Cl₃]⁰, [MoOL₃Cl₂], [MoOL₄Cl]²⁺ и [MoOL₅]³⁺;
- для образованных комплексов проведена оценка величин констант устойчивости;
- для комплексов молибдена (V) выявлены общие зависимости изменения величин ступенчатых констант устойчивости от температуры и концентрации HCl;

- изучены термодинамические характеристики комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в температурном интервале от 273 до 338 К в средах HCl с концентрациями от 4,0 до 7,0 моль/л;
- для комплексов молибдена(V) (в средах с HCl от 1,0 до 7,0 моль/л) 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом построены кривые распределения;
- определены области существования, доминирования и максимальный выход образующихся комплексных частиц в растворах HCl;
- выявлены зависимости максимального выхода комплексных частиц от концентрации растворителя и температуры;
- проведён целенаправленный синтез и разработаны наиболее приемлемые методики получения координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином, выделены в твёрдом виде более **19 новых** одно- и двухзамещённых координационных соединений с различными ацидолигандами;
- для каждого из полученных соединений определены индивидуальные физико-химические свойства с помощью таких методов, как ИК-спектроскопия, рентгенофазовый (РФА) и элементный анализы, термогравиметрия, потенциометрия, кондуктометрия;
- определены характеры координации молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и 8-оксихинолина к иону молибдена (V) в его координационных соединениях методом ИК-спектроскопии;
- установлено образование различных одно- и двухзамещённых координационных соединений молибдена (V), имеющих следующие составы:
 $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 $(\text{NH}_4)[\text{MoOLCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Br}_2]$, $[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{ДМФА})_2\text{Cl}_4]$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_4]$,
 $[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)[\text{MoOLBr}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$,
 $[\text{MoOL}^1(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}]$, $[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{MoOL}^1(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Br}]$,
 $[\text{MoOL}^1_2(\text{SCN})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{MoOL}^1_2(\text{SCN})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{MoOL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$,

$[\text{MoOL}^1_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, где L - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион, а L¹ - 8-оксихинолин;

- для синтезированных новых координационных соединений молибдена (V) с выше названными гетероциклическими органическими лигандами найдены практические аспекты применения.

Научная новизна работы.

- Впервые методом потенциометрического титрования с использованием лигандного окислительно-восстановительного селективного электрода на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы систематически изучены процессы комплексообразования молибдена (V) в интервале температур 273-338 К, в растворах HCl (с концентрациями от 1,0 до 7,0 моль/л) и выявлены определённые закономерности;

- установлены состав, область существования и доминирования, а также максимальные выходы разнолигандных комплексов молибдена (V);

- с применением метода температурного коэффициента Бьеррума проведена оценка констант образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) следующих составов: $[\text{MoOL}_5]^{3+}$, $[\text{MoOL}_4\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{MoOL}_3\text{Cl}_2]^+$, $[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3]^0$, $[\text{MoOLCl}_4]^-$;

- для комплексов молибдена (V) выявлены определённые зависимости изменения состава и величин ступенчатых констант устойчивости от концентрации HCl и температуры;

- найдены значения термодинамических характеристик для процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в температурном интервале от 273 до 338 К;

- осуществлён целенаправленный синтез и найдены рациональные параметры процессов, получены новые (более 19) разнолигандные координационные соединения молибдена (V) с 8-оксихинолином и 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в уксусной и хлороводородной кислотах;

- определён состав и изучены свойства оксохлоро-8-оксихинолиновых и оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных координационных соедине-

ний молибдена (V) с использованием таких методов, как ИК-спектроскопия, рентгенофазовый и элементный анализы, термогравиметрия, кондуктометрия, потенциометрия;

- выявлены механизмы образования, а также закономерности изменения устойчивости и физико-химических свойств координационных соединений молибдена (V) с различными лигандами в зависимости от характеристик лигандов, параметров синтеза, концентрации растворителя и температуры;

- изучены термические превращения некоторых синтезированных оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных координационных соединений молибдена (V) в интервале температур 298-1250 К;

- установлено, что процессы их термического превращения являются сложными, высокотемпературными и многоступенчатыми.

Теоретическая значимость работы. Теоретические аспекты диссертационной работы состоят в интерпретации данных по исследованию процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, расчёте констант устойчивости, термодинамических функций процессов комплексообразования, синтезе и исследовании состав и свойства новых координационных соединений; полученные результаты можно применять для исследования процессов комплексообразования различных d-переходных металлов, имеющих органические гетероциклические лиганды.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

- изучение процесса комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, поиск рациональных параметров для синтеза новых координационных соединений, которые смогут найти применение в химии координационных соединений переходных металлов;
- найденные значения ступенчатых констант устойчивости оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) являются справочным материалом и пополняют имеющиеся пробелы в литературных источниках, будут полезными ученым-исследователям, которые занимаются изучением комплексообразования ионов d-переходных металлов с органическими ге-

тероциклическими серо- и азотсодержащими лигандами в различных средах, а также для синтеза новых соединений в области координационной химии;

- выявленные термодинамические свойства процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом пополнят банк справочных данных, необходимых для химиков различных профилей;
- методики для синтеза координационных соединений, разработанные в работе, можно применять при целенаправленном синтезе новых координационных соединений других d-переходных металлов, имеющих органические гетероциклические лиганды;
- результаты диссертационной работы могут быть полезными для преподавателей кафедр неорганической химии Таджикского национального университета (ТНУ) и Таджикского технического университета им. ак. М. Осими (ТТУ), для проведения лекций по неорганической химии и спецкурсов, при проведении научно-исследовательских работ аспирантами и соискателями, курсовых и дипломных работ - студентами вузов химического профиля;
- синтезированные оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионные и оксохлоро-8-оксихинолиновые координационные соединения молибдена (V) являются новыми и устойчивыми веществами, проявляют биологическую активность и могут быть применены в качестве биоактивных соединений, а также для создания эффективных высокотемпературных катализаторов и нанодобавок к композиционным материалам.

Методика эксперимента и использованное оборудование:

- процессы комплексообразования изучали с помощью потенциометрического титрования (компаратор напряжения Р-3003М1), для сравнения использовали хлорсеребряный электрод, а измерительным электродом служила платиновая проволока;
- все вычисления для определения характеристик образования, равновесных концентраций лигандов, по уточнению и оценке констант устойчивости, мольных долей образующихся комплексных частиц, расчёту термодинамических характеристик процессов комплексообразования были выполнены с использованием

компьютера на языке программирования Excel Borlan Delphi (операционная система Windows 7);

- синтез комплексных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметил-пиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином осуществляли в растворах 4,0-7,0 моль/л НГ, 5 моль/л CH_3COOH , их смеси с ДМФА и NH_4SCN при мольном соотношении $\text{Mo} : \text{L} (\text{L}^1)$ от 1:0.5 до 1:6;
- индивидуальность синтезированных соединений устанавливали данными элементного и рентгенофазового анализов, а также с применением современных физико-химических методов исследования;
- рентгенофазовые исследования проводили на дифрактометре PHILIPS-PW 1700 (Cu K_α -излучение, Ni-фильтр), скорость съёмки дифрактограмм составила 30 угловых секунд в минуту. Дифрактограммы были прописаны в браговских углах с отметками через 0,1 град. Для расшифровки дифрактограмм применялся разностный метод Липсона;
- ИК-спектры для синтезированных координационных соединений и исходных лигандов снимали на спектрометрах «SPECORD IR-75» и «SHIMADZU» при длинах волн от 400 до 4000 cm^{-1} , образцы готовили в виде таблеток с KBr в вазелиновом масле и в виде суспензий;
- кондуктометрические исследования проводились в стеклянных закрытых ячейках (мост переменного тока P-5021, частота $1 \cdot 10^4$ Гц), а также с использованием портативного многодиапазонного измерителя проводимости «HANNA HI 8733 Conductivity meter». Интерпретацию ИК-спектров исходных и синтезированных координационных соединений проводили в соответствии с данными, приведёнными в [17, 120, 121];
- термогравиметрическое исследование проводилось в интервале температур 298-780 К на приборе Паулик-Паулик, Эрдей марки Q-1500. Скорость нагрева образцов комплексов составила 5-10 град/мин. Анализ и интерпретацию данных дериватограмм координационных соединений проводили в соответствии с [122].

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты изучения процессов комплексообразования $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - в системе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион и его окисленной формы - в средах 1,0-7,0 моль/л HCl в температурном интервале от 298 до 338 К;
- выявленные температурные и концентрационные (HCl) зависимости для составов и величин констант устойчивости комплексов молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом;
- экспериментально найденные величины констант устойчивости, термодинамические характеристики для синтеза оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V), экспериментально выявленные закономерности влияния температуры процессов и концентрации HCl на состав и стабильность образованных комплексов;
- рассчитанные при помощи метода температурных коэффициентов значения термодинамических характеристик (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) для процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и выявленные закономерности при изменении их термодинамических свойств;
- разработанные методы для синтеза новых координационных соединений молибдена (V) с 8-оксихинолином и 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом с содержанием различных ацидолигандов;
- полученные результаты РФА и элементного анализов, потенциометрических, кондуктометрических, термогравиметрических и ИК-спектроскопических исследований синтезированных соединений;
- составленные стехиометрические уравнения реакций и механизмы образования новых координационных соединений молибдена с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином.

Реализация и внедрение результатов исследования. Результаты диссертационной работы, полученные автором, внедрены и используются в учебном процессе на кафедре неорганической химии Таджикского национального университе-

та при чтении специальных химических курсов, выполнении студентами старших курсов и соискателями исследовательских, дипломных и курсовых работ.

Достоверность полученных в диссертационной работе результатов базируется на:

- получении достоверных и воспроизводимых экспериментальных результатов, осуществлении их критического анализа с использованием современных способов статистики и математической обработки;
- сопоставлении экспериментально полученных данных с имеющимися литературными данными для их подтверждения;
- сопоставимости выявленных теоретических закономерностей с экспериментальными результатами, а также согласованности общих выводов, полученных в результате проведённых исследований, с фундаментальными основами координационной химии.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: республиканской научно-практической конференции: «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений», посвящённой 70-летию доктора химических наук, профессора О.А. Азизкуловой (Душанбе, 2011 г.); международной конференции: «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред», посвящённой 50-летию кафедры оптики и спектроскопии (Душанбе, 2011 г.); республиканской конференции: «Комплексообразование в растворах» (Душанбе, 2012 г.); международной конференции: «Комплексные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 2013 г.); республиканской научно-теоретической конференции: «Центр подготовки квалифицированных специалистов» (Душанбе, 2013 г.); республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ: «Наука и инновация» (Душанбе, 2014 г.); республиканской конференции: «Состояние химической науки и её преподавание в образовательных учреждениях Республики Таджикистан» (Душанбе, 2015 г.); республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённой 700-летию Мир Саида Али

Хамадони, Году семьи и Международному десятилетию действия «Вода для жизни» на 2005-2015 г. (Душанбе, 2015 г.); республиканской конференции: «Перспективы исследований в области химии глицерина: синтез новых производных биологически активных веществ на основе аминокислот» (Душанбе, 2015 г.); республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённой 25-летию государственной независимости Республики Таджикистан (Душанбе, 2016 г.); II республиканской научно-теоретической конференции Совета молодых учёных и исследователей ТНУ: «Таджикский национальный университет - центр подготовки молодых специалистов», посвящённой 25-летию государственной независимости Республики Таджикистан (Душанбе, 2016 г.); XIII Нумановских чтениях: «Достижения химической науки за 25 лет государственной независимости Республики Таджикистан», посвящённых 70-летию образования Института химии им.В.И. Никитина АН Республики Таджикистан (Душанбе, 2016 г.); XIV Нумановских чтениях: «Вклад молодых учёных в развитие химической науки», посвящённых Году молодежи (Душанбе, 2017 г.); II международной научной конференции: «Химия алифатических производных глицерина и аспекты их применения», посвящённой 75-летию памяти д.х.н., профессора, чл.-корр. АН РТ Кимсанова Бури Хакимовича (Душанбе, 2016 г.); республиканской научно-теоретической конференции молодых учёных ТНУ: «Миротворческая школа Лидера нации, руководителя молодёжи для сегодняшнего и будущего их процветания», посвящённой 20-летию Национального единства и Году молодёжи (Душанбе, 2017 г.); республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённой 20-ой годовщине Дня национального единства и Году молодёжи (Душанбе, 2017 г.); международной конференции: «Актуальные проблемы современной физики», посвящённой 80-летию памяти Заслуженного деятеля науки и техники Таджикистана, доктора физико-математических наук, профессора Нарзиева Бозора Нарзиевича (Душанбе, 2018 г.); республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвящённой Международному

десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», Году развития туризма и народных ремесел, 140-ой годовщине со дня рождения Героя Таджикистана С. Айни и 70-ой годовщине со дня создания Таджикского национального университета (Душанбе, 2018 г.); международной конференции: «Комплексные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 2018 г.); республиканской научно-практической конференции, посвящённой Международному десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», 80-ой годовщине со дня рождения Юсупова Т.Ю. на тему: «Синтез новых биологически активных производных глицерина на основе аминокислот, пептидов и фуллерена C_{60} » (Душанбе, 2018 г.).

Публикации. По результатам проведённых исследований опубликовано 25 научных работ, из них 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации и 19 - в материалах международных, республиканских, региональных конференций и симпозиумов.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, постановке и решении задач исследований, подготовке и проведении экспериментальных исследований в лабораторных условиях, интерпретации и обобщении полученных результатов, формулировке основных положений и выводов.

Диссертационная работа на тему: «Координационные соединения молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином» выполнена в соответствии с планом НИР кафедры неорганической химии химического факультета Таджикского национального университета Республики Таджикистан: «Комплексные соединения переходных металлов и аспекты их практических применений (полимерно-композиционные материалы, лекарственные препараты, электролиты для нанесения покрытий, извлечение драгоценных и рассеянных металлов из отходов производства)» (№ гос. регистрации 0107 ТД 601).

Объём и структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 168 страницах компьютерного набора, состоит из введения, 4 глав, заключения и выводов, содержит 32 таблицы, иллюстрирована 38 рисунками, список цитируемой литературы включает 129 наименований.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Координационные соединения d-переходных металлов с некоторыми гетероатомными циклическими органическими лигандами

Одно из важных направлений координационной химии молибдена в настоящее время – это синтез и установление индивидуальных свойств координационных соединений d-переходных металлов, в частности, молибдена с органическими лигандами, в составе которых присутствуют донорные атомы фосфора, кислорода, серы и азота.

Химический элемент молибден (Mo) – поливалентный биоактивный элемент, мало распространён в земной коре. Однако, этот элемент имеет важное значение в жизни растений, животных и человека. Содержится во многих живых тканях и необходим для осуществления специфических каталитических и окислительно-восстановительных превращений и поддержания активности некоторых жизненно важных ферментов [1, 2]. Отмечается, что многие координационные соединения молибдена с фосфор-, серо-, кислород- и азотсодержащими органическими лигандами являются структурными моделями активных центров металлоферментов, являются составными частями различных гормонов и витаминов, принимают участие в природных процессах, которые характеризуют жизнедеятельность живых организмов [2]. Поливалентный молибден проявляет степени окисления +2, +3, +4, +5, +6. В этих степенях окисления он легко может образовывать координационные соединения с различными неорганическими и органическими лигандами, в составе которых присутствуют донорные атомы биоактивных микроэлементов, в частности, серы, кислорода, азота и других химических элементов. Диоксо-бис-ди(μ -диаквотетрагидроксооксомолибдат) гидразиния и β -фенил- α -аланинато молибдена (VI) являются физиологически активными веществами и нашли применение в медицине как нанодобавки для создания ряда лекарственных препаратов, которые используются для лечения болезни печени в животноводстве [3, 4]. Биологическая активность координационных соединений определяется природой иона комплексообразователя и лигандов, условиями их синтеза и другими свойствами [5]. Установлено, что лиганды, координированные во внутреннюю сферу

координационных соединений, изменяют химические свойства иона комплексообразователя и проявляют качественно новые свойства. В том числе, усиливается либо уменьшается их биологическая активность и, тем самым, появляется возможность новых аспектов их практического применения в различных областях промышленности и народного хозяйства. Особый интерес представляют координационные соединения молибдена (V) с производными имидазола, триазола, триазолтиола, пиразола, 8-оксихинолина и другими, поскольку эти органические лиганды проявляют высокую биологическую активность и активно участвуют в биохимических процессах, протекающих в живом организме.

1.2. Координационные соединения молибдена (V) с некоторыми производными имидазола

Имидазол является представителем пятичленных органических гетероциклов, в состав его молекулы входят два атома азота, один из которых называется пиридиновым, обладает свободной электронной парой и является нуклеофильным центром. Другой атом азота называется пиррольным, по аналогии с его атомом, имеющимся в молекуле пиррола. Этот атом азота имеет одну неподелённую электронную пару, которая принимает участие в сопряжении кольцевой системы и характеризуется дефицитом электронной плотности. В связи с сочетанием различных функций атомов азота в молекуле этих гетероциклов, имидазол и его производные проявляют многообразные химические свойства [2].

Известно, что на реакционную способность имидазола и его производных оказывают влияние заместители, имеющиеся в циклах указанных соединений. Заместителями могут выступать меркапто-, сульфо- и аминогруппы, а также фенильные, этильные, метильные группы. К молекуле имидазола указанные заместители присоединяются в положении 2, при этом их свойства становятся более реакционноспособными и они способны к отщеплению протона с дальнейшим превращением в анион. Для многих производных соединений имидазола свойственно проявление высокой биологической активности в связи с имеющимися различными заместителями, такими свойствами обладают соединения нирванол, ди-

базол и другие. Такие соединения, проявляющие биологическую активность, нашли широкое применение в медицине в качестве препаратов, успешно снижающих артериальное давление. Авторами [3] показано, что имидазольные циклы находятся в сложном железосодержащем белке гемоглобине, в котором ионы железа (III) координированы с имидазольными циклами, образуя связи между порфириновыми и белковыми структурами и витамином В₁₂.

Для биохимических процессов реакция комплексообразования ионов металлов часто протекает через взаимодействие атомов азота имидазольных циклов. Авторами [6] исследован синтез координационных соединений молибдена (III) с имидазолом, который проводился в среде Н₂О-НСl-МеОН. Указывается, что оптимальными условиями синтеза координационного соединения состава [MoOL₃Cl₃] является среда СН₃COONH₄ при значениях рН от 5,0 до 7,0. По аналогичной методике синтезированы и исследованы координационные соединения молибдена (V) с метилимидазолом, бензимидазолом и 2-метилбензилмидазолом. В атмосфере азота взаимодействием этанольных растворов имидазола, метилимидазола и бензимидазола с этанольным раствором (NH₄)₃[Mo(SCN)₆], при мольном отношении Мо : L = 1 : 3, произведён синтез координационных соединений, имеющих общую формулу [MoOL₃(NCS)₃]. Проведением исследований с привлечением различных физико-химических методов, в частности, элементного анализа, установлены состав, строение и охарактеризованы свойства всех синтезированных соединений. В работах [7-9] в среде 6 моль/л НСl и 7 моль/л НВг при соотношении Мо:L от 1:0,5 до 1:6 взаимодействием Н₂[MoOГ₅], где (Г = Cl, Br), с такими производными имидазола, как 2-меркаптоимидазол (2-МИ) и 1-метил-2-меркаптоимидазол (1-Мет-2-МИ) синтезированы и выделены в твёрдом виде новые координационные соединения молибдена (V). Показано, что в концентрированных растворах галогеноводородных кислот образуются моноядерные координационные соединения общего состава [MoOL(OH)Г₂]·2Н₂О и [MoOL₂Г₃]·2Н₂О, а в более разбавленных растворах НГ - за счёт гидролиза исходного Н₂[MoOГ₅] - биядерные соединения общих составов: [Mo₂O₃L₄Г₄]·2Н₂О, (LH)₂[MoOГ₅] и [Mo₂O₂L₂(OH)₂Г₄]·2Н₂О, где L - 2-меркаптоимидазол или 1-метил-2-

меркаптоимидазол [9, 10]. Показано, что при взаимодействии раствора $\text{H}_2[\text{MoOГ}_5]$ в среде 7 моль/л HBr или 8 моль/л HCl с 1-метил-2-меркаптоимидазолом (1-Мет-2-МИ) или с 2-меркаптоимидазолом (2-МИ) происходит образование соединений, имеющих ярко-зелёный цвет. При проведении элементного анализа авторами установлено образование внешнесферного соединения с общей формулой $(\text{LH})_2[\text{MoOГ}_5]$, где - LH = 2-МИ или 1-Мет-2-МИ. Степень протонирования лиганда установлена методом рН-метрического титрования, который является подтверждением образования внешнесферных оксидных комплексов молибдена (V). Необходимо отметить, что в средах HBr и HCl , с концентрациями, соответственно, 5 и 6 моль/л, и соотношении реагирующих компонентов, равном 1:2, образуются координационные соединения общего состава $[\text{MoOL}_2\text{Г}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Далее соединение $[\text{MoOL}_2\text{Г}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вступает в реакцию с избытком $\text{H}_2[\text{MoOГ}_5]$, в результате образуются монозамещённые комплексы $[\text{MoOLГ}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, выход продукта составил от 92 до 96%, согласно следующей реакции:



Показано, что в средах 4 моль/л HG за счёт гидролиза исходных - $\text{H}_2[\text{MoOГ}_5]$ образуются биядерные соединения общих составов: $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2\text{Г}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{L}_2(\text{OH})_2\text{Г}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{OH})_2\text{Г}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Для моноядерных соединений $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2\text{Г}_4]$ и $[\text{MoOL}_2\text{Г}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также ряда биядерных - $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{OH})_2\text{Г}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{L}_2(\text{OH})_2\text{Г}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2\text{Г}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ сняты ИК-спектры, в которых отмечается смещение полос поглощений в низкочастотную область со значениями $810\text{-}1027\text{ см}^{-1}$, которое соответствует $\nu(\text{C}=\text{S})$ связи. При сравнении со спектрами некоординированного 2-меркаптоимидазола и 1-метил-2-меркаптоимидазола для указанных соединений отмечаются сдвиг на $20\text{-}40\text{ см}^{-1}$. Выявлено, что в спектрах синтезированных соединений для полос поглощения при 1535 см^{-1} , относящихся к валентным колебаниям $\nu(\text{CN})$ связи гетероциклических лигандов, интенсивность почти не изменяется. В работах [8, 11] авторами проведено ИК-спектрометрическое исследование указанных соединений и отмечено, что атомы азота в молекулах изученных лигандов не принимают участие в координации с ионом молибдена (V). Согласно данным,

приведённым в работе [12], полосы при 810 и 820 см^{-1} в спектрах 2-меркаптоимидазола и 1-метил-2-меркаптоимидазола, соответственно, относятся к валентным колебаниям $\nu(\text{C}=\text{S})$ группы. Также сняты ИК-спектры оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов составов: $[\text{MoOL}_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{MoOL}_2\Gamma_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также оксохлоро-2-меркаптоимидазольных комплексов и показано, что для этих соединений полосы поглощения проявляются при 870 и 785 см^{-1} , соответственно, то есть происходит смещение полос в низкочастотную область. Также отмечается, что полоса $\nu(\text{C}=\text{S})$ в случае оксобромидных аналогов комплексов указанных лигандов проявляется при длине волн от 780 до 763 см^{-1} . Учитывая низкочастотное смещение полос поглощения $\nu(\text{C}=\text{S})$ в спектрах полученных комплексов, авторы этих работ предположили, что в координации с молибденом (V) принимает участие атом серы тионной группы. Изучением длинноволновых спектров имидазольных комплексов молибдена (V) в области 250-270 см^{-1} показано, что кроме основных, в их спектрах проявляются дополнительные полосы при 245-267 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям $\nu(\text{Mo}-\text{S})$. Выявленные изменения в характере спектров комплексов подтверждают монодентатную координацию молекулы посредством атома серы. В ИК-спектрах оксохлоридных соединений при 970-975 см^{-1} и в спектрах оксобромидных - при 960-967 см^{-1} проявляются сильные полосы, которые ответственны за $\nu(\text{Mo}=\text{O})$. Кроме того в области 1610-1620 см^{-1} в спектрах исследованных комплексов проявляется полоса поглощения, соответствующая $\nu_s(\text{H}_2\text{O})$ координированным и кристаллизационным молекулам воды.

Для синтезированных комплексов были определены величины молярной электрической проводимости (μ) в растворах диметилформаида. Также выявлено, что для комплексов следующих составов $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4(\text{OH})_2\Gamma_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4\Gamma_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{MoOL}_2\Gamma_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{MoOL}\Gamma_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в растворах диметилформаида значения (μ) составляют от 0,75 до 0,98 $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$. Результаты кондуктометрических исследований для комплексов состава $[\text{MoOL}_2(\text{H}_2\text{O})_2\Gamma]\Gamma_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ хорошо согласуются с результатами измерения молярной электропроводности их

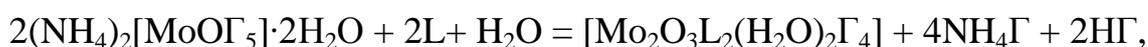
водных растворов и составляют $95,3-102,5 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$, следовательно в указанных комплексах во внешней сфере имеются два галогенидных иона.

Для синтезированных 1-метил-2-меркаптоимидазольных и 2-меркаптоимидазольных комплексов молибдена (V) были сняты ИК-спектры, в которых в области от 960 до 970 см^{-1} проявляется одна полоса поглощения, соответствующая $\nu(\text{Mo}=\text{O})$. Также в длинноволновой области спектра для оксохлоридных соединений имеются по две полосы поглощения $\nu(\text{Mo}-\text{O})$, отмеченные в области от 450 до 470 см^{-1} , и одна полоса $\nu(\text{Mo}-\text{Г})$ в области от 325 до 340 см^{-1} , для оксобромидных соединений полосы поглощения отмечаются в области от 265 до 273 см^{-1} .

Также показано, что кроме полос поглощений в спектрах, снятых для синтезированных моноядерных координационных соединений, в спектрах биядерных соединений - $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4\text{Г}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4(\text{OH})_2\text{Г}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проявляются новые полосы при $740-760 \text{ см}^{-1}$, соответствующие мостиковой связи (Mo-O-Mo), 2-меркаптоимидазола и 1-метил-2-меркаптоимидазола к молибдену (V). С учётом данных физико-химических исследований, авторами описаны реакции образования координационных соединений молибдена (V) с производными имидазола и представлены графические изображения моноядерных и биядерных координационных соединений. Авторами [12, 13] методами термогравиметрии и тензиметрии исследованы процессы термического превращения исходных и синтезированных 2-меркаптоимидазольных и 1-метил-2-меркаптоимидазольных координационных соединений молибдена (V) составов: $[\text{MoOLГ}_4]\text{Г}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{MoOLГ}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4\text{Г}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что процесс термического разложения синтезированных координационных соединений является сложным и многостадийным и практически отличается от процесса термического превращения исходных лигандов (2-МИ, 1-Мет-2-МИ). Выявлено, что выше 660 К у соединений составов: $[\text{MoOL}_4\text{Г}]\text{Г}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{MoOLГ}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4\text{Г}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{L}_2(\text{OH})_2\text{Г}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ начинается интенсивный процесс их разложения, что подтверждается ярко выраженными экзоэффектами на кривой ДТА. Авторами работ [9-12] в растворах 5-10

моль/л НГ были синтезированы координационные соединения молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом (1-Met-2-МИ) и 2-меркаптоимидазолом (2-МИ).

С применением элементного и физико-химического анализа подтверждены составы синтезированных соединений. Показано, что в охлаждённых растворах 10 моль/л HCl и 7 моль/л HBr при взаимодействии $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOГ}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с 1-метил-2-меркаптоимидазолом протекает образование внешнесферных координационных соединений, а образование внутрисферных моно- и биядерных соединений общего состава: $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{OH})_2\text{Г}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4\text{Г}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Г}_4]$, $[\text{MoOL}_2\text{Г}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{LH})_2[\text{MoOГ}_5]$, где Г - Cl, Br, L - 1-метил-2-меркаптоимидазол, протекает при слабом нагревании или комнатной температуре. Отмечается, что для диметилформамидных миллимолярных растворов ониевого соединения состава - $(\text{LH})_2[\text{MoOГ}_5]$ электрическая проводимость находится в пределах значений от 140 до 163 $\text{Om}^{-1}\text{cm}^2\text{-моль}^{-1}$, то есть они являются электролитами типа 2:1. Величины μ , рассчитанные для диметилформамидных растворов $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{OH})_2\text{Г}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2\text{Г}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Г}_4]$, хорошо согласуются с величинами молярной электропроводности для диметилформамида, поэтому указанные координационные соединения, как считают авторы, относятся к неэлектролитам. Также отмечается, что димерные оксогалогено-1-метил-2-меркаптоимидазольные координационные соединения молибдена (V) образуются в среде 4 моль/л HCl и 3 моль/л HBr при нагревании реакционной системы согласно реакции:

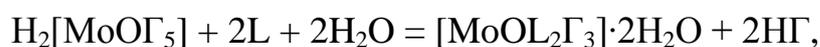


а монозамещённые оксогалогено-1-Met-2-МИ-ые координационные соединения молибдена (V) образуются по реакции:



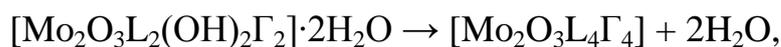
Авторами работ [11, 14, 15] сняты ИК-спектры 1-метил-2-меркаптоимидазола, на которых отчётливо проявляются полосы при 1020, 1095, 1570 cm^{-1} , 1152, 1250, 1282 и 1340 cm^{-1} . На спектрах координационных соединений молибдена (V) и рения (V) отмечено присутствие полос поглощения при 1282, 1340 и 1405 cm^{-1} , что соответствует валентным колебаниям в азольном кольце, а

также свидетельствует о сохранении в органическом лиганде связей $\text{C}=\text{S}$ и $\text{C}=\text{C}$, в указанных ИК-спектрах полностью отсутствуют полосы поглощения при 1095 , 1152 и 1250 см^{-1} . Авторами [9-12] при изучении ИК-спектров координационных соединений с отдельными d-переходными металлами с 1-метил-2-меркаптоимидазолом показано, что в спектрах отмечается проявление новых полос высокой и средней интенсивности при 1032 , 1103 и 1160 см^{-1} , что характеризует полосы поглощения для связи $\nu(\text{C}=\text{S})$ координированных молекул лигандов с атомом серы. Для некоординированного лиганда в ИК-спектре в области от 1560 до 1570 см^{-1} отмечается проявление полосы, соответствующей колебанию $\nu(\text{C}=\text{N})$ связи. Характерным отличием спектров для комплексов $(\text{LH})_2[\text{MoOГ}_5]$ является увеличение указанных частот на величины от 20 до 40 см^{-1} , (соответственно они составляют 1590 и 1610 см^{-1}), что соответствует протонированию лигандов в средах НГ от 7 до 10 моль/л. В спектрах соединений $[\text{MoOL}_2\text{Br}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые были синтезированы в смесях ацетон - 6 моль/л HCl или ацетон - 7 моль/л HBr при длине волны от 950 до 965 см^{-1} , в отличие от спектров 1-метил-2-меркаптоимидазола, отчётливо проявляется полоса $\nu(\text{Mo}=\text{O})$. Авторы [10-14] считают, что полоса 735 см^{-1} , проявляющаяся при снятии ИК-спектра лиганда, может относиться к $\nu(\text{CN})+\nu(\text{CS})$. Для комплексов $[\text{MoOL}_2\text{Г}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в спектрах указанная полоса смещается в низкочастотную область на $10-25 \text{ см}^{-1}$, что можно объяснить координированием молибдена (V) с атомом серы. Также при этом отмечается смещение полосы исходного лиганда в область более высоких частот со значением 3170 см^{-1} , и можно предположить, что в координации с молибденом (V) атом азота лиганда не участвует. В ИК-спектрах хлоридных соединений наблюдается проявление полосы $\nu(\text{H}_2\text{O})$ при 3375 см^{-1} , а в спектре бромидных комплексов полоса поглощения $\nu(\text{H}_2\text{O})$ проявляется при 3420 см^{-1} . С использованием данных физико-химических исследований показано, что образование моноядерных и внешнесферных комплексов молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в средах $6-8$ моль/л НГ + ацетон описано следующими реакциями:



В работе [14] исследованы процессы термического разложения синтезированных 1-метил-2-меркаптоимидазольных координационных соединений молибдена (V). Показано, что процессы термопревращения координационных соединений являются многостадийными и сложными.

Первая стадия их термического разложения сопровождается удалением кристаллизационных молекул воды из состава комплексов. Авторы отмечают, что температура дегидратации $[\text{MoOL}_2\Gamma_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ несколько превышает температуру дегидратации $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\Gamma_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{L}_2(\text{OH})_2\Gamma_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а температура дегидратации соединения $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4\Gamma_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в свою очередь, несколько выше по сравнению с температурой дегидратации вышеуказанных димерных комплексов. В ИК-спектрах продуктов первой стадии терморазложения биядерных комплексов $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\Gamma_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{L}_2(\text{OH})_2\Gamma_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4\Gamma_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проявляются полосы при 905, 908 и 910 cm^{-1} , соответствующие $\nu(\text{Mo}-\text{O})$, фрагменту $\text{O}=\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}=\text{O}$. На основе анализа ИК-спектров прогретых (380 К) до постоянной массы комплексов показано, что в области 3350-3450 cm^{-1} в их спектрах отсутствуют полосы, соответствующие $\nu_s(\text{OH})$ и $\nu_{as}(\text{OH})$ молекул воды, что подтверждает протекание процесса дегидратации и удаление молекул воды на первой стадии термических превращений исследованных комплексов, согласно следующим схемам:



Предполагается, что если в исходных комплексах составов $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\Gamma_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ион OH^- и фрагмент $-\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}-$ играют роль мостикового лиганда, то в продуктах первой стадии их термолиза мостиковую и бидентатную функции выполняют молекулы 1-метил-2-меркаптоимидазола.

Авторами [8-10, 13] проведены систематические исследования и установлено, что в большинстве синтезированных координационных соединений молибдена (V) с 2-меркаптоимидазолом и с 1-метил-2-меркаптоимидазолом количество кристаллизационных молекул воды коррелирует с координируемыми молекулами воды. Предполагается, что, вероятно, молекулы воды могут замыкать пятичлен-

ный металлоцикл, образующийся за счёт возникновения водородных связей между NH-группой лиганда и кислородом (Mo=O) молибденильной группы. В работе [16] изучен процесс комплексообразования MoOCl₃ с 2-меркаптоимидазолом, 2-меркаптобензоксазолом, 2-меркаптобензтиазолом и тиопиколинанилидом методом ЭПР. Установлено образование нейтральных координационных соединений молибдена (V), имеющих состав [MoOL₂Cl₃], а также соединения [MoOL₂Cl₂] с тиопиколинанилидом, в котором ион молибдена (V) и одна молекула тиопиколинанилида имеют монодентатную координацию, а другая молекула тиопиколинанилида имеет бидентатную координацию за счёт азота анилида и атома серы тионной группы.

Из литературы известно, что координационные соединения ряда d-переходных металлов с оксалат-ионами проявляют уникальные биологические и каталитические свойства и широко применяются в химической, фармацевтической и металлургической промышленности. Они являются перспективными промышленными материалами в металлургии сверхчистых металлов.

Авторами работ [14, 15] разработаны способы синтеза моно- и биядерных оксалатных координационных соединений молибдена составов: (NH₄)₂[MoO(C₂O₄)₂Г]·2H₂O, (NH₄)₂[Mo₂O₃(OH)₂(C₂O₄)₂(H₂O)₂]·2H₂O и (NH₄)₂[Mo₂O₃(C₂O₄)₂(H₂O)₂Г₂]·2H₂O. На основе анализа ИК-спектров исходных и полученных новых соединений интерпретируется характер координации оксалат-ионов к молибдену (V). Известно [17], что в зависимости от условий синтеза, природы растворителя и соотношения реагирующих компонентов оксалат-ионы имеют к иону металла моно-, би- или полидентатную координацию, которая происходит с помощью атома кислорода карбоксилатного иона. Для синтезированных соединений были сняты ИК-спектры и показано, что к молибдену (V) ионы C₂O₄²⁻ координированы через атомы кислорода и ион COOH⁻¹ бидентатно, данная закономерность отмечается в моноядерных комплексах общего состава: (NH₄)₂[MoO(C₂O₄)₂Г]·2H₂O, и в биядерных комплексах состава (NH₄)₂[Mo₂O₃(OH)₂(C₂O₄)₂(H₂O)₂]·2H₂O и (NH₄)₂[Mo₂O₃(C₂O₄)₂(H₂O)₂Г₂]·2H₂O. Авторами [18] в координационных соединениях молибдена (V) с 1-метил-2-

меркаптоимидазолом, в присутствии оксалат-ионов были исследованы реакции замещения внутрисферных лигандов. Рассмотрены реакции взаимодействия твёрдых комплексов общих составов: $[\text{MoOL}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{HC}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2\Gamma_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{OH})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{MoOL}_2(\text{HC}_2\text{O}_4)_2\Gamma] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\Gamma] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с газообразным аммиаком, растворами азотной, серной, уксусной, муравьиной и перхлоратной кислот. Отмечается, что при реакциях указанных комплексов с соответствующими солями и аммиаком галогенидные ионы и внутрисферные молекулы воды замещаются молекулами аммиака, нитратными, сульфатными, ацетатными, формиатными и перхлоратными ионами. При этом вышеназванные ионы не вытесняют координированные молекулы 1-метил-2-меркаптоимидазола и оксалат-ионы в исследованных соединениях. Такая прочная связь между Mo-L и Mo-C₂O₄ объясняется образованием координационной связи между ионом молибдена (V) и органическим лигандом, а также двойной ионной связью Mo=C₂O₄. С учётом полученных экспериментальных данных авторы работы [18] предложили следующую схему, по которой в координационных соединениях молибдена (V) с органическими лигандами происходит взаимное замещение лигандов:



Работы [19, 20] посвящены разработке нового метода получения биядерных координационных соединений молибдена (V) составов: $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}(\text{L}^1)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ и $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{L}_2(\text{L}^1)_4]$ с 1-метил-2-меркаптоимидазолом (L) в растворах одноосновных карбоновых кислот: HCOOH, CH₃COOH, C₂H₅COOH (L¹) и исследованию состава и свойств синтезированных соединений с привлечением таких физико-химических методов исследования, как кондуктометрия, потенциометрия, ИК-спектроскопия и элементный анализ. На основе интерпретации ИК-спектров исходных реагентов и синтезированных 1-метил-2-меркаптоимидазольных координационных соединений молибдена (V), по проявлению интенсивных полос поглощений связи (Mo=O) в области 940-960 см⁻¹ и полос поглощений связи (O-Mo-O-Mo-O) при 725-745 см⁻¹, установлено сохранение катиона $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$ в составе всех биядерных со-

единений. Показано, что в области поглощения от 1410 до 1430 см^{-1} отмечаются полосы, ответственные за валентные колебания карбоксильной (COO^-) группы таких кислот, как муравьиная, уксусная и пропионовая. Значения указанных полос смещены в низкочастотную область на 10-30 см^{-1} , исходя из этого авторами сделан вывод о монодентатной координации указанных кислот к иону молибдена (V) посредством одного из атомов кислорода.

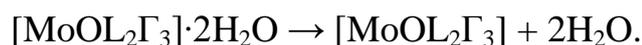
В спектрах этих соединений выявлена полоса поглощения слабой интенсивности в области 805-1020 см^{-1} , которая ответственна за $\nu(\text{C}=\text{S})$ связи молекулы 1-метил-2-меркаптоимидазола, для некоординированного состояния соединения полоса поглощения отличается по своим значениям. Указанные отклонения в спектрах исследованных комплексов свидетельствуют, что ион молибдена (V) и молекула 1-метил-2-меркаптоимидазола имеют монодентатную координацию, которая проявляется через атом серы тионной группы. Авторами [21, 22] впервые получены координационные соединения молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом, содержащие оксалатные и тиоцианатные ионы.

По классификации Пирсона 1-метил-2-меркаптоимидазол и тиоцианатионы относятся к жёстким N-содержащим и мягким S-донорным основаниям, а молибден (V) относится к мягким кислотам [5]. Авторы данной работы двумя независимыми методами, путём изменения условий проведения эксперимента и соотношения компонентов реакции, провели синтез координационных соединений составов: $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{SCN})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{SCN})_2(\text{HC}_2\text{O}_4)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{SCN})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)[\text{MoOL}_2(\text{SCN})_2(\text{C}_2\text{O}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др. Сравнение ИК-спектров координационных соединений со спектрами исходных соединений показало, что в области валентных колебаний связей $\nu(\text{C}-\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{SCN})$ и $\nu(\text{C}=\text{S})$ групп наблюдаются изменения [17]. Обнаружено, что в области 1405-1430 см^{-1} , 1030-1120 см^{-1} , 1665 -1710 см^{-1} и 2055-2075 см^{-1} в спектрах координационных соединений с очень слабой интенсивностью проявляются полосы поглощения $\nu(\text{C}-\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\nu(\text{SCN})$ и $\nu(\text{C}=\text{S})$ молекулы 1-метил-2-меркаптоимидазола, соответственно. Эти изменения в характере спектров новых координационных соединений авторами интерпретируются в пользу бидентатной

координации оксалат-ионов к молибдену (V) и образования пятичленных металлоциклов. По проявлению полос поглощений $\nu(\text{C}=\text{S})$ тиоцианатионов в области $2055\text{-}2075\text{ см}^{-1}$ предполагается монодентатная координация ионов SCN^- посредством донорного атома серы. Выявлено, что в биядерных координационных соединениях полоса поглощения мостиковой группы $\nu(\text{O}=\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}=\text{O})$ проявляется в области $704\text{-}710\text{ см}^{-1}$, а в мооядерных - $\nu(\text{Mo}-\text{O})$ с высокой интенсивностью проявляется при $945\text{-}960\text{ см}^{-1}$. Проведённые ИК-спектроскопические исследования позволили авторам установить характер координации органического лиганда и ацидолигандов в синтезированных координационных соединениях и подтвердить предполагаемые формулы комплексов. В работе [23] авторами синтезированы 1-метил-2-меркаптоимидазольные координационные соединения молибдена (V), содержащие осатки винной и лимонной кислот. С привлечением современных методов исследования определены химические составы и свойства синтезированных координационных соединений: $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{L}_2)]$ и $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7\text{L}_2)]$. Установлено, что только при мольном соотношении $\text{Mo}:\text{L}=1:2$ происходит образование биядерных тартратных (винных) и цитратных (лимонных) комплексов молибдена (V). Показано, что синтез указанных координационных соединений сопровождается замещением в исходном соединении $(\text{N}_2\text{H}_5)_2[\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ гидроксильных групп на ионы тартратов и цитратов. Для синтезированных соединений были сняты ИК-спектры, из которых следует, что при образовании новых координационных соединений 1-метил-2- меркаптоимидазол, цитратные, тартратные ионы к иону молибдена (V) могут координироваться, как монодентатно, так и бидентатно. Бидентатная координация органического лиганда способствует образованию хелатных металлоциклов.

О.А. Азизкуловой, А.О. Аминджановым и др. [11, 24] методами термогравиметрии и тензиметрии исследован процесс термического разложения координационных соединений молибдена (V) с 2-меркаптоимидазолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом общего состава $[\text{MoOL}_2\Gamma_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где Γ - Cl, Br, L - соответствующий органический лиганд. Показано, что процессы терморазложения этих соединений являются достаточно сложными и сильно отличаются от

процесса термического превращения некоординированных 2-меркаптоимидазола и 1-метил-2-меркаптоимидазола. Путём анализа термограмм и барограмм исследованных координационных соединений установлены некоторые закономерности в процессах термического превращения оксогалогено-2-меркаптоимидазольных и оксогалогено-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов молибдена (V). Показано, что дегидратация оксохлоридных соединений состава $[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и оксобромидных - $[\text{MoOL}_2\text{Br}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ комплексов с 2-меркаптоимидазолом протекает с эндоэффектом при 90 и 100°C, соответственно, в то время, как аналогичные по составу 1-метил-2-меркаптоимидазольные координационные соединения молибдена (V) дегидратируются при 105 и 116°C. В ИК-спектрах дегидратированных комплексов состава $[\text{MoOL}_2\Gamma_3]$ и $[\text{MoOL}^1_2\Gamma_3]$ не обнаружены полосы валентных поглощений в областях от 3370 до 3450 см^{-1} , а также отсутствуют полосы деформационных колебаний, ответственных за гидроксильные ионы молекул воды в областях от 1610 до 1620 см^{-1} . Также ИК-спектры были сняты для исходных и предварительно прогретых комплексов, по изменению их массы сделан вывод об удалении кристаллизационных молекул воды в этом интервале температур. В спектрах, как исходных, так и предварительно прогретых комплексов обнаружены интенсивные полосы поглощения связи (Mo=O) в области 940-950 см^{-1} , характерные для моноядерных соединений. Установлено, что введение в молекулу 2-меркаптоимидазола метильных радикалов увеличивает температуру начала термического разложения тиоамидных координационных соединений молибдена (V). На основе проведённых термогравиметрических исследований предложена общая схема реакции дегидратации хлоридных и бромидных комплексов молибдена (V):



Авторы работ [25-27] методом потенциометрического титрования изучили процессы комплексообразования молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в температурном интервале от 273 до 338 К в средах HCl (концентрация HCl составляла от 1,0 до 6,0 моль/л). В процессе исследования они использовали селективный окислительно-восстановительный лигандный электрод на основе 1-метил-

2-меркаптоимидазола, а также электрод на основе его окисленной формы - ($[R-S-S-R] / [RS]^2$), где RS - 1-метил-2-меркаптоимидазол. Установлено участие неокисленной формы молекулы 1-метил-2-меркаптоимидазола в процессе комплексообразования с ионом молибдена (V). Доказано, что процесс комплексообразования ионов молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом является ступенчатым и обратимым, в результате которого образуются комплексные частицы составов: $[MoOLCl_5]^2$, $[MoOLCl_4]^-$, $[MoOL_2Cl_3]^0$, $[MoOL_3Cl_2]^+$ и $[MoOL_4Cl]^3+$. Для каждого из оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов найдены функции образования Бьеррума, определены константы устойчивости образующихся комплексных частиц, построены кривые образования комплексов в растворах 1,0-6,0 моль/л HCl, рассчитаны кривые распределения, найдены области существования и максимальные выходы каждой комплексной частицы. Оценены термодинамические функции процессов комплексообразования, установлены общие закономерности в изменении функций образования и констант устойчивости оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов молибдена и их зависимость от температуры опыта и значения равновесной концентрации лиганда.

1.3. Координационные соединения d-переходных металлов с производными пиразолина

Пиразол и его различные производные являются биологически активными и реакционноспособными соединениями. Пиразолы - гетероциклические серо- и азотсодержащие соединения, принимают активное участие в химических реакциях комплексообразования, взаимодействуя с органическими соединениями и ионами d-переходных металлов [2, 28, 29]. Пиразолы в качестве биологически активных соединений проявляют ряд полезных свойств – антиаллергических, противоопухолевых, бактерицидных, гербицидных, в связи с чем они нашли широкое применение в медицине в качестве лекарственных препаратов. Пиразолы также применяются в составе флюоресцентных и люминесцентных веществ, при изготовлении различных красителей, как эффективные катализаторы для различных технологических процессов и т.д. Известно, что лекарственные препараты, обладающие эффективными жаропонижающими и болеутоляющими свойствами -

аминоантипирин, антипирин, анальгин, являются производными пиразола и широко применяются в медицинской практике.

Также в медицине в качестве бактерицидного соединения, обладающего бактериологическим действием, применяется сульфafenазол («орисул»), который является арилпроизводным соединением пиразола. Тартразин, производное соединения пиразола имеет ярко-жёлтый цвет и используется как краситель в пищевой промышленности. В работе [30] показано, что различные производные пиразола нашли применение в аналитической химии, где их применяют для определения и выделения редких и рассеянных элементов из различных технологических растворов.

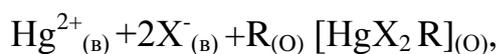
В литературе имеются отдельные сведения о координационных соединениях молибдена (VI) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом [31]. Однако, в литературных источниках имеются лишь разрозненные незначительные сведения о составах и свойствах координационных соединений. Широкомасштабных исследований процессов комплексообразования 1-фенил-2,3-диметил-пиразолин-5-тиона с молибденом (V) в широком температурном интервале в средах галогеноводородных кислот (НГ) с различными концентрациями не проводилось. Отсутствуют сведения о выделении в твёрдом состоянии новых координационных соединений молибдена (V) с этими гетероциклическими органическими лигандами.

В этой связи, в данной диссертационной работе проведены целенаправленные исследования по изучению процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворах хлороводородной кислоты разных концентраций при 273-338 К.

Для решения поставленной задачи следовало провести систематизацию и анализ литературных данных, относящихся к состоянию координационных соединений d-переходных металлов, и в том числе, молибдена (V) с пиразолом и некоторыми его производными. Будучи одним из реакционноспособных производных пиразола, 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион (тиопирин) представляет особый интерес для изучения комплексообразующих процессов d-переходных металлов, синтеза и выявления физико-химических свойств новых биоактивных ко-

ординационных соединений. Координация к ионам металлов оказывает значительное влияние на свойства ионов металлов, а также на каталитические и биологические активности производных пиразола [28, 32].

В литературных источниках имеются сведения о координационных соединениях d-переходных металлов с отдельными производными пиразола, в частности, с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, 1-фенил-3-метилпиразолоном-5, диантипирилалканами, антипирином, дитиопирилметаном (ДТМ) и др. В работах [33-35] приведены данные, посвященные синтезу и изучению процесса комплексообразования дитиопирилметана (ДТМ) с висмутом (III) в солянокислых растворах. Установлено, что висмут (III) с дитиопирилметаном образует окрашенные комплексы. А.В. Долгоревым и другими выявлено, что реакция взаимодействия висмута (III) с ДТМ протекает в двух направлениях: 1) с образованием комплекса жёлтого цвета, водные растворы которого характеризуются максимумом поглощения при длине волны 435 нм; 2) с образованием комплекса малинового цвета с максимумом поглощения при длине волны 525 нм. В работах [36, 37] изучены процессы комплексообразования и экстракции ртути (II) с такими соединениями, как 1-фенил-3-метилпиразолоном-5, диантипирилалкан, антипирин, дитиопирилметан, дипиразолонил-алкан, в присутствии галогенид ионов методом распределения. Предложено, что экстракцию ртути (II) этими экстрагентами можно описать следующим общим уравнением:



где: R - ДТМ, ДММ, ДТПМ;

X - галогенид-ион.

С применением производного ДТМ - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона синтезированы мелкокристаллические координационные соединения ртути (II), имеющие желтоватый цвет. Отмечается, что при переходе от хлорид-ионов к иодид-ионам в керосине, 1,2-дихлорэтаноле и хлороформе увеличивается насыщенность окраски щелочных, аммиачных, ацетатных, нитратных и тиоцианатных комплексных растворов. Для процессов экстракции производных пиразолона с координационными соединениями ртути (II) определены физико-химические за-

кономерности и свойства. Выявлены механизмы распределения и состав экстрагируемых комплексных соединений. Отмечается, что ртуть может концентрироваться в керосине и смеси керосин+хлороформ из хлоридных растворов в присутствии диантипирилундекана и диантипирилдекана. Для этих соединений с координационными соединениями ртути (II) выявлены физико-химические закономерности процесса экстракции. Авторами работы [38] изучены составы и свойства, разработаны методики синтеза координационных соединений осмия с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, дитиопирилметаном, пропиладитиопирилметаном. Показано, что при взаимодействии этих лигандов с серноокислыми или солянокислыми растворами OsO_4 или $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ моментально образуются новые соединения, интенсивно окрашенные в зелёный цвет. Установлено, что в реакции OsO_4 с указанным соединением образуется комплексный катион состава $[\text{OsO}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S})_2]^{2+}$. Предложен новый чувствительный фотометрический метод определения осмия в различных объектах. В работе [39] рассматриваются свойства антипириновых красителей как эффективных реагентов для определения семивалентного рения. Автором работы [40] осуществлён синтез новых координационных соединений рения (V) с тиопирином и тиоксантином в растворах галогеноводородных кислот разной концентрации. Изучены физико-химические свойства синтезированных соединений и установлены их составы. Показано, что при взаимодействии $\text{H}_2[\text{ReO}\Gamma_5]$ с тиопирином и тиоксантином в среде НГ в зависимости от концентрации растворителя, соотношения реагирующих веществ и температуры опыта рений (V) с тиопирином образует мооядерные комплексы состава $[\text{ReOL}_2\Gamma_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, биядерные - $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_2\Gamma_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и другие сложные координационные соединения ($\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = 1\text{-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион}$). В [41] исследована реакция комплексообразования рения (V) с тиопирином в растворах 1-6 моль/л HCl и широком интервале температур. Установлено образование пяти комплексных частиц рения (V), содержащих различные количества координированных молекул тиопирина. Установлены определённые закономерности в образовании и изменении констант устойчивости комплексов рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворах НГ и их зависимость от температуры.

Авторами [42] изучена термическая устойчивость координационных соединений рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Установлено, что температура начала термического превращения его хлоридных комплексов намного больше, по сравнению с их бромидными аналогами.

Работа [43] посвящена разработке методик синтеза и выделения в твёрдом виде моно- и биядерных координационных соединений рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, содержащих тиоцианатные и галогенидные ионы. Изучены физико-химические свойства новых тиоцианатных соединений рения (V) общих составов: $[\text{ReOL}(\text{SCN})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{ReOL}(\text{SCN})_2\text{Br}(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{ReOL}(\text{SCN})_3(\text{H}_2\text{O})]$, $[\text{ReOL}_2(\text{SCN})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{ReOL}_2(\text{SCN})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{ReOL}_2(\text{SCN})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_4(\text{SCN})_2\text{Cl}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_4(\text{SCN})_2\text{Br}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

В [44] проведён синтез и исследованы ИК-спектры поглощения галогенидных координационных соединений 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона с ионами Cd (II), Cu (II) и Sn (II). На основе анализа ИК-спектров синтезированных координационных соединений показано уменьшение интенсивности полос поглощений 1135 и 1535 см^{-1} имеющегося в спектре некоординированного лиганда и смещение полосы при 1350 , 1370 , 1270 см^{-1} до 1380 , 1390 , 1300 см^{-1} в высокочастотную область. Предполагается, что выявленные изменения свидетельствуют об образовании координационных соединений металлов с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Изучением физиологической активности синтезированных 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных координационных соединений кадмия, олова и меди установлено, что большинство из них проявляют противогрибковую активность.

Б.И. Петров в обзорной статье [45] обобщает литературные данные, посвящённые исследованию диантипирилметанов в качестве реагентов для экстракции.

Авторами [46] установлено, что независимо от анионного состава среды, в кислых растворах дитиопирилметан взаимодействует с ионами Au (III), Вi (III) и Мо (VI) и образует соответственно устойчивые, окрашенные в жёлтый, красновиншнёвый и зелёный цвет координационные соединения. Показано, что эти со-

единения являются пригодными для фотометрического определения указанных металлов. Впервые дитиопирилметан был синтезирован и изучен в работе [47].

В [47] установлено, что в сернокислых растворах теллур (IV) с ДТПМ образует окрашенные координационные соединения катионного характера. Показано, что взаимодействие теллура с дитиопирилметаном может происходить, как по тиогруппам, так и по второму атому азота гетероцикла, который имеет неподелённую пару электронов. На основе анализа ИК-спектров поглощения растворов разной кислотности, содержащих определённые количества взаимодействующих компонентов, показано, что в системе Те-ДТПМ идёт образование двух видов внутрикомплексных частиц, в которых число координированных молекул лиганда ДТПМ в координационной сфере различно. Установлено, что Те (IV) практически мгновенно образует координационные соединения с ДТПМ. Окраска образующегося координационного соединения устойчива в течение длительного времени. В катионных дитиопирилметановых комплексах Те (IV), с применением методов изомолярных серий, молярных отношений и относительного выхода найдены соотношения реагирующих компонентов, которые соответственно равны 1:2 и 1:3.

В работе [48] также изучено взаимодействие мышьяка (III) с некоторыми производными тиопиразолина. Установлено, что в среде 1,0-3,5 моль/л H_2SO_4 As (III) с дитиопирилметаном (ДТПМ) и его производным - пропиладитиопирилметаном образует координационные соединения жёлтого цвета. Обсуждается, что окраска образующегося соединения развивается практически мгновенно и сохраняется устойчивой длительное время. Выявлено, что при 5-кратном избытке ДТПМ и 15-кратном избытке ПДТПМ образуются координационные соединения с максимальным выходом. Методами сдвига равновесия и изомолярных серий установлено, что молярное соотношение As (III) к ДТПМ или к ПДТПМ равно 1:2. Установлено восстановление As (V) до As (III) в процессе комплексообразования с этими органическими лигандами. На основе проведённых исследований этими авторами разработан фотометрический метод определения мышьяка в составе дитиопирилметанового координационного соединения. С использованием флотационной экстракции Л.А. Алиновской с соавторами [49] спектрофотометрическим

методом изучено комплексообразование Sc (III) с бромпирогалловым красным и диантипирилметаном. Установлен состав флотирующегося алкилацетатаминого комплекса Sc (III), рассчитаны молярный коэффициент погашения и константа равновесия этой реакции. Показано, что при совместном присутствии бромпирогаллового красного и диантипирилметана в растворе солей Sc (III) образуется смешаннолигандное координационное соединение. В работах [50, 51] изучено взаимодействие платины (II) и (IV), палладия (II) и рения (IV) и (VII) в солянокислых растворах с лигандами пропил-бис-(4-тиопирил)-метаном (ПБТМ), бис-(4-тиопирил)-метаном (БТМ) и 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом (ТП). Отмечается, что в солянокислых растворах в результате реакции $PdCl_2$ с лигандами ТП, БТМ или ПБТМ моментально образуются интенсивно окрашенные координационные соединения жёлтого цвета. Методом изомолярных серий установлено, что в выделенных координационных соединениях молярное соотношение $Pd:ТП = 1:4$ и $Pd:БТП = 1:2$. Выявлено, что координационное число палладия в этих соединениях равно шести, и при этом 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион проявляет монодентатные, а БТП - бидентатные свойства. Установлено, что координационные соединения Pt (IV) и Pt (II) с ТП, БТП и ПБТП имеют жёлтый цвет. Эти лиганды с палладием образуют координационные соединения розового цвета, которые тем самым отличаются от координационных соединений платины в растворе. Показано, что для образования координационного соединения платины достаточно 10-кратного избытка 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. Этим методом установлено соотношение $Pt (IV):ТП = 1:6$ и $Pt (II):ТП = 1:4$ в их координационных соединениях. Учитывая то, что 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион проявляет основные свойства, авторы [51] проводили синтез ионных ассоциатов Pt (IV), Re (IV) и Re (VII) с ним и хлоргидрат-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом составов: $(C_{11}H_{12}N_2S \cdot H)_2ReO_4$, $(C_{11}H_{12}N_2S \cdot H)Cl$, $(C_{11}H_{12}N_2S \cdot H)_2[PtBr_6]$, $(C_{11}H_{12}N_2S \cdot H)_2[PtCl_6]$, $(C_{11}H_{12}N_2S \cdot H)_2[ReCl_6]$, $(C_{11}H_{12}N_2S)_2[ReBr_6]$. Также были синтезированы координационные соединения с внедрением платины составов: $[Pt(C_{11}H_{12}N_2S)_2Cl_2]$, $[Pt(C_{11}H_{12}N_2S)_2Cl_2]Cl_2$, $[Pt(C_{11}H_{12}N_2S)_2(NO_2)_2]$. На основе данных эксперимента сделан вывод о том, что

1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион и его производные способны образовывать два типа соединений: координационные соединения внедрения и ионные ассоциаты.

С.В. Ларионовым с соавторами [52] синтезированы хиральные координационные соединения Zn (II) составов: $[\text{ZnLCl}_2] \cdot \text{EtOH}$ (I) и ZnLCl_2 (II), где L – производные пиразолин-5-ола, полученного на основе терпена(+)-3-карена. По данным РСА, кристаллическая структура $[\text{ZnLCl}_2] \cdot \text{EtOH}$ построена из ацентричных молекул одноядерного комплекса $[\text{ZnLCl}_2]$ и молекул EtOH. В молекулах этого координационного соединения ионы Zn^{2+} координируют два атома N бидентатного хелатообразующего лиганда L и два атома Cl, которые расположены по вершинам искажённого тетраэдра. Показано, что в результате межмолекулярных контактов между соседними молекулами ZnLCl_2 , которые параллельны оси y, образование цепочек происходит за счет водородных связей между Cl (I) и H–O (I). Исследованный лиганд – (L), содержащий фрагмент пиразолина, хинолина и сольвата EtOH в видимой области спектра, обладает слабой фотолюминесценцией, а соединение ZnLCl_2 при длинах волн 416 и 517 нм обладает большей способностью к фотолюминесценции.

Авторами [53] изучены процессы комплексообразования меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в температурном интервале от 273 до 388 К в средах HCl с концентрациями от 1-6 моль/л. Установлено, что ионы Cu (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в кислой среде образуют четыре комплексные формы. Оценены значения констант образований всех комплексных форм в системе Cu (II) - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион - nHCl. Показано, что один- и двухзамещённые комплексы меди (II) по устойчивости превосходят аналогичные рениевые комплексы.

А.А. Аминджановым с соавторами исследованы процессы комплексообразования Fe (III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в широком интервале концентраций хлороводородной кислоты при 273-338 К [54]. Установлено, что при взаимодействии 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона с ионами железа (III) в указанном интервале температур последовательно образуются пять смешанно-

лигандных комплексных форм. Определены величины функции образования Бьеррума, при дальнейшем использовании были оценены константы устойчивости всех комплексов, образующихся в изученной системе. Сравнением значений констант устойчивости одно- и пятизамещённых тиопириновых комплексов железа (III) и рения (V) с соединениями меди (II) установлено, что по устойчивости комплексы меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом превосходят тиопириновые комплексы рения (V). Отмечается, что температурные факторы оказывают незначительное влияние на величины констант устойчивости и термодинамические свойства процессов комплексообразования железа (III) с указанным лигандом.

Авторами [55-59] впервые изучены процессы комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в температурном интервале от 273 до 338 К в средах HCl различных концентраций (от 1,0 до 7,0 моль/л). Следует особо подчеркнуть, что для каждой концентрации HCl (от 1,0 до 7,0 моль/л) методом потенциометрического титрования проводилось пятикратное повторение исследования процесса комплексообразования при 273-338 К. На основании проведённых исследований установлено, что при концентрациях 1,0-3,0 моль/л HCl процесс комплексообразования в системе молибден (V) - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион - HCl при 273-338 К протекает с незначительной скоростью, а изменение величин потенциалов системы (E) незначительно. Для увеличения скорости реакции комплексообразования Mo (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом комплексообразование проводили в средах HCl, в которых концентрации варьировались в пределах 4,0; 5,0; 6,0; 6,5 и 7,0 моль/л при 273-338 К и при увеличении концентраций исходных соединений. На основе систематических исследований были достоверно определены функции образования Бьеррума, равновесные концентрации использованного органического лиганда в широком интервале концентрации растворителя и температуры. Полученные экспериментальные данные позволили определить константы устойчивости всех образующихся пяти комплексных частиц, области их доминирования и максимальный выход в средах хлороводородной кислоты. Исходя из данных констант

образования, оценены значения термодинамических функций процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. На основании полученных результатов разработаны оптимальные способы синтеза указанного комплексного соединения и в твёрдом состоянии выделены более 10 новых координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, у которых в координационной внутренней сфере присутствуют различные ацидолиганды.

Авторами [60, 61] изучены синтез и физико-химические свойства координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. В кислой и нейтральных средах выделены в твёрдом состоянии новые оксогалогенидные соединения составов: $(\text{NH}_4)[\text{MoOLCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$, $(\text{NH}_4)[\text{MoOLBr}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_4]$.

Таким образом, систематизация и анализ литературных источников показывает, что пиразол и его производные представляют собой особый класс химических соединений, которые широко применяются в аналитической химии, в фармацевтической и текстильной промышленности, в качестве люминофоров, катализаторов и т.д. Эти соединения активно участвуют в реакциях комплексообразования. Синтезированы и проведена идентификация координационных соединений Sb (III), Pd (II), Fe (III), Pb (II), Te (IV), Bi (III), Cu (II), Os (VII), As (III), Cd (II), Sn (II и IV), Pt (II и IV), Re (IV, V, VII), Mo (V, VI) с различными по составу и уникальными по свойствам производными пиразола.

1.4. Координационные соединения некоторых d-переходных металлов с 8-оксихинолином

Авторы [62] сообщают, что 8-оксихинолин (L^1) образует с CoCl_2 координационные соединения состава 2:1, (лиганд: акцептор, то есть $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]$), а при взаимодействии CoCl_2 с 8-(2-бутилтиоэтил) оксихинолином (L^{11}) - образуются комплексы состава $[\text{CoCl}_2L]_2$, где соотношение реагирующих компонентов составляет 1:1. Однако, авторами этой работы детальных структурных исследований полученных координационных соединений не проводилось.

В работах [63, 64] проведено рентгеноструктурное исследование координационного соединения состава $[\text{CoCl}(\text{L}^{\text{II}})]_2(\mu\text{-Cl})_2$, где L^{II} – 8-(2-бутилтиоэтил оксихинолин). На основе данных элементного анализа представлена брутто-формула синтезированного соединения, которое имеет следующий элементный состав: $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{Cl}_4\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$. Для установления участия атома серы молекулы 8-алкоксихинолина в координации к иону $\text{Co}(\text{II})$ в комплексном соединении состава 1:1, авторы данной работы проводили рентгеноструктурное исследование. Определена кристаллическая структура полученного координационного соединения, показано, что кристаллы относятся к моноклинной сингонии, параметры кристаллической решетки: $\alpha=9,9382(13)$, $b=11,9097(8)$, $c=14,5715(11)$, $\beta=102,511(9)^\circ$, число формульных единиц $Z=2$, пространственная группа $P 2_1/c$. Показано, что синтезированное соединение является димером с мостиковыми атомами хлора, а гетероциклический лиганд (L^{II}) проявляет тридентатно-циклические свойства.

В работах [65, 66] исследованы свойства халькогенсемикарбазонов и показано, что они являются представителями класса органических веществ с серо- и азотсодержащими лигандами. В работах [67, 68] отмечается, что указанные соединения проявляют разнообразные биологические (противораковые, антибактериальные, противогрибковые, антималярийные и др.), а также каталитические свойства, но и являются уникальными органическими реагентами, которые применяются в химическом анализе для концентрирования или разделения благородных и переходных металлов. В настоящее время расширились целенаправленные исследования синтеза и изучения биологических и физико-химических свойств координационных соединений, в состав которых входят различные металлы и халькогенсемикарбазоны, а также различные производные на основе последних.

В [69] изучено взаимодействие солей меди (II) с семикарбазоном 8-хинолинальдегидом (LH) и проведён синтез координационных соединений на их основе с общей формулой $[\text{Cu}(\text{LH})\text{X}_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (I - $\text{X} = \text{ClO}_4$, $n = 3$; II - $\text{X} = \text{NO}_3$, $n = 2$; III - $\text{X} = \text{Cl}$, $n = 0,5$; IV - $\text{X} = 1/2\text{SO}_4$, $n = 0$). На основании исследования выявлено, что в процессе синтеза происходит образование только соединений с мольным

соотношением металл:лиганд, равным 1:1, независимо от соотношения реагентов, вступающих в реакцию. Семикарбазон хинолинальдегид (ЛН) в синтезированных соединениях координирован в молекулярной форме. Для соединений $[\text{Cu}(\text{HL})\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (III) и $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (II) проведён рентгеноструктурный анализ и выявлено, что молекулярная структура в исследованных комплексах различна и зависит от специфики внутрисферного ацидолиганда.

Показано, что комплекс состава $[\text{Cu}(\text{HL})\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представлен ионной структурой, в которой в качестве хелатного бидентатного лиганда во внутренней координационной сфере металла имеется один анион NO_3^- . Выявлено, что в соединении $[\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl}_2] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ пирамидально-тетрагональные комплексы сгруппированы в димер, что происходит вследствие мостиковой функции одного из координированных хлор-ионов. В II и III комплексах координационный полиэдр атома меди представлен тетрагональной асимметрично вытянутой бипирамидой. В соединении III величина угла $\text{Cu} > \text{Cl}$ составляет 90° , расстояние между двумя плоскостями равно $2,978 \text{ \AA}$, что обуславливает незначительное антиферромагнитное взаимодействие в этом комплексе ($g = 2,1, J = - 2,5 \text{ см}^{-1}$).

Как было указано выше, халькогенсемикарбазоны и координационные соединения на их основе являются катализаторами в различных химических процессах [65-68, 70]. В работах [71, 72] предлагается их использование в качестве аналитических реактивов, применяемых во многих инструментальных методах по определению, отделению и маскировке ионов металлов. В работе [73] было изучено взаимодействие различных халькогенсемикарбазонов хинолинальдегида с солями меди (II) и получены следующие соединения составов: $\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (I – HL – тиосемикарбазон хинолинальдегида (HL^1), $\text{X} = \text{ClO}_4$, $n = 2$; II – HL – 4 – C_2H_5 – тиосемикарбазон хинолинальдегида (HL^{1a}), $\text{X} = \text{NO}_3$, $n = 0$; III – HL – семикарбазон хинолинальдегида (HL^2), $\text{X} = \text{ClO}_4$, $n = 3$; IV – HL – 4 – Ph – семикарбазон хинолинальдегида (HL^{2a}), $\text{X} = \text{NO}_3$, $n = 1$). Показано, что при этом происходит образование соединений только с молярным соотношением металл : лиганд (1:1), которое не зависит от соотношения реагентов, а сами органические лиганды координируются в молекулярной форме тридентатно.

Соединения I-IV были исследованы методом рентгеноструктурного анализа и выявлено, что молекулярная структура указанного соединения образуется различными путями в зависимости от специфики ацидолиганда, присутствия в органическом лиганде атома халькогена (S или O) или заместителей при конечном атоме азота (в 4-м положении).

В соединениях I и III образование структуры происходит с участием заряженного координационного полимера 1D, анионов и молекул воды, общая формула этих соединений следующая: $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_n(\text{ClO}_4)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}]$. В соединениях I и III координационные полиэдры меди (II) представлены, соответственно, тетрагональными бипирамидами (4+1) и (4+1+1). Координационные соединения II и IV имеют мономерные структуры, и их можно описать формулами $[\text{Cu}(\text{HL}^{1a})(\text{NO}_3)_2]$, в которых координационные полиэдры металла имеют структуру тетрагональной пирамиды (4+1). Для координационного соединения II справедлива формула $[\text{Cu}(\text{HL}^{2a})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)$, в которой координационный полиэдр расположен в 4-м положении тригональной бипирамиды (3+2). Соединение II имеет молекулярные комплексы, в составе которых находятся два монодентатно координированных иона и лиганд HL^{1a} . При этом основание формируется за счёт донорных атомов NNS лиганда HL^{1a} и атома кислорода одного аниона, а в вершине координационного полиэдра находится атом кислорода другого аниона. Соединение IV имеет ионную структуру и образовано комплексными катионами $[\text{Cu}(\text{HL}^{2a})(\text{H}_2\text{O})(\text{NO}_3)]^+$ и анионами, в этом соединении органический лиганд HL^{2a} располагается по длинному ребру, а координационный полиэдр представлен тригонально-бипирамидальной конфигурацией. Отмечается, что в основании бипирамиды расположены координированные молекулы воды, атомы азота (N_2) азометиновой группы, атомы монодентатной нитратогруппы, а также атомы кислорода.

Соединения тиосемикарбазонов имеют в своём составе производные 2-пиридинальдегида, для которых характерна высокая биологическая активность. Поэтому синтез и изучение свойств координационных соединений переходных металлов с лигандами тиосемикарбазона является важным, так как эти соедине-

ния обладают противораковой активностью [67, 68, 74]. Как видно из работ этих авторов, в процессе комплексообразования образуются два пятичленных металлоцикла из донорных атомов тиосемикарбазидного фрагмента и атома азота пиридинового кольца. Большой размер металлоцикла имеет соединение тиосемикарбазон 8-хинолинальдегида, однако, при этом он сохраняет ту же денатность и свойства. Показано, что в образовании металлоцикла принимают участие атом азота хинолинового ядра и атом азота пиридинового кольца. Авторами [75-77] впервые начаты исследования координационных соединений, в состав которых входит тиосемикарбазон 8-хинолинальдегид.

В [69, 78] авторами проведён синтез, идентификация и изучены свойства координационных соединений меди (II) с семикарбазоном 8-хинолинальдегида (HL). Также изучены биологическая активность, основные и кислотные свойства ряда координационных соединений меди (II) с семи- и тиосемикарбазоном 8-хинолинальдегида. Отмечается, что ионы Cu (II) способны образовывать координационные устойчивые соединения с семи- и тиосемикарбазоном 8-хинолинальдегида. Также выявлено, что количество координированных ацидолигандов, способы координации органических полидентатных лигандов, а также природа (ионная и молекулярная) реализуемой структуры соединений зависят от их стерических способностей и электронного строения. В этих соединениях сохраняется постоянное соотношение органический лиганд: металл (1:1), а также нейтральная форма N, N, O-координированного лиганда. Тиосемикарбазон 8-хинолинальдегида (HL) в комплексном соединении представлен анионом одноосновной кислоты или нейтральной молекулой. В связи с этим происходит усиление его кислотных свойств за счёт влияния электронов заместителей в тиосемикарбазидном фрагменте и за счёт координации. Показано, что к иону металла 4-фенилтиосемикарбазон 8-хинолинальдегида (HL¹) координируется в основном в виде аниона. Авторами синтезированы и проведена идентификация соединений следующих составов: [Cu(L)NO₃]₂, [Cu(HL)SO₄]₂ и [Cu(L¹)NO₃]₂·0,25H₂O. Также показано, что полученные комплексы обладают способностью к образованию ас-

социатов меди (II) и димеризации, в которых в качестве мостиков выступают атомы серы органического лиганда или ацидолиганды.

Кроме того, координационные соединения меди (II) с HL¹ обладают способностью подавления роста раковых клеток - 41M и SK-BR-3. Синтезированные соединения являются перспективными объектами для изучения их в качестве противораковых препаратов. В работе [79] Е.В. Рябченко с соавторами посредством реакции Манниха исследовали комплексообразующие свойства композита силикагель-полианилина (СГ-ПАН) с ковалентно-закреплённым 8-оксихинолином, иммобилизованным на поверхности композита с ионами Mo (VI), Fe (III), Al (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), Cd (II), Pb (II). Показано, что полученный адсорбент имеет высокую сорбционную ёмкость и средние кинетические параметры, которые позволяют использовать его для выделения или концентрирования ионов переходных металлов. На основе анализа электронных спектров диффузного отражения и соответствующих изотерм адсорбции авторам удалось получить данные о составе и строении координационных соединений исследованных металлов. В [80, 81] показано, что такие композиционные материалы могут быть применены для создания адсорбентов, антикоррозионных покрытий для металлов, катализаторов, чувствительных сенсоров.

В работе [82] Э.Я. Силинь и др. изучили синтез и строение 7-амилтио-8-меркаптохинолината Hg (II) и Zn (II) составов: $\text{Hg}[\text{C}_9\text{H}_5(\text{SC}_5\text{H}_{11})\text{NS}]_2$ и $\text{Zn}[\text{C}_9\text{H}_5(\text{SC}_5\text{H}_{11})\text{NS}]_2$ при помощи рентгеноструктурного анализа. Эти соединения имеют тетраэдрическое строение, которое приводит к хорошей растворимости в хлороформе и образованию разрыхлённой кристаллической структуры. Были получены кристаллы триклинного строения со следующими параметрами: $a = 8,980(2)$, $b = 9,298(2)$, $c = 18,909(4)$ Å, $\alpha = 93,66(2)^\circ$, $\beta = 98,00(2)^\circ$, $\gamma = 62,25(2)^\circ$, $v = 1383,7(5)$ Å³, $\rho_{\text{выч.}} = 1,74$ г/см³, $Z = 2$, пр.гр. Pī. Кристаллическая структура образована ассиметричными нейтральными комплексами, в которых атом ртути (Hg-S 2,363(2) и 2,376(2) Å⁰, Hg-N 2,436(6) и 2,466(7) Å⁰) координирован бидентатно (N, S) с двумя лигандами 7-амилтио-8-меркаптохинолина. Атом ртути (2S+2N) представлен координационным полиэдром с валентным углом (S-Hg-S), равным 173,5

(1)⁰. Для комплекса ртути (II) проведено сравнение его строения с известными синтезированными и изученными внутрикомплексными соединениями непременных и переходных металлов с 7-алкилтиопроизводными 8-меркаптохинолина составов: $Zn[C_9H_5(7-SC_5H_{11})NS]_2$, $Cu[C_9H_5(7-SC_5H_{11})NS]_2$, и др.

Известно, что гетероциклические азосоединения широко используются в качестве реагентов для количественного определения и осаждения некоторых d-переходных металлов, а также в качестве красителей для синтетических волокон и цветной печати. В работе [83] взаимодействием 9(E)-фенантрен-9,10-дион[(1Z)-3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолин 1(2H)-илиден]-гидразина (L) с хлоридом Cu (II) получено координационное соединение состава $[Cu_2(L-H)_2Cl_2]$ (I). Методом РСА определено его молекулярное и кристаллическое строение. Показано, что анион L-H является тридентатно-хелатным и координирован к иону меди (II) через кислородные атомы (1) фенантренхинонового, N(1) дигидроизохинолинового фрагментов и атомом N(3) азогруппы с образованием двух пятичленных металлосциклов. В работе [84] Э.Я. Силинь, С.Б. Беляковым и другими продолжены систематические исследования в области синтеза и строения внутрикомплексных соединений 8-меркаптохинолина, результаты которых частично были обобщены ранее (в журналах Латвийской ССР). Синтезированные соединения мышьяка с 4-метокси-8-меркаптохинолином состава $As[C_9H_5(OCH_3)NS]_3$ (1) были исследованы методом РСА. Установлено, что 4-метокси-8-меркаптохинолин при комплексообразовании выступает как бидентатный S,N-содержащий лиганд. Координационный полиэдр атома мышьяка представляет собой симметричный октаэдр (3S+3N) или, с учетом неподелённой электронной пары, - Ψ-одношапочный октаэдр (3S+3N+E). Проведены сопоставления строения координационных полиэдров атома мышьяка в кристаллических структурах $As[C_9H_5(OCH_3)NS]_3$, $As(C_9H_6NS)_3$, $As[C_9H_5(2-CH_3)NS]_3$ и $As[C_9H_5(4-CH_3)NS]_3$.

Л.М. Раменской с соавторами [85] было установлено, что гидрирование молекул 8-оксихинолина (НОх) в положении 1,2,3 и 4 приводит к ослаблению кислотных свойств атома азота, находящегося в гетероциклическом кольце этой молекулы. Однако, никоим образом процесс гидрирования не влияет на кислотно-

основные характеристики гидроксильной группы гидрированного 8-оксихинолина.

Авторы [86, 87] на основе изучения химических и биологических свойств 8-оксихинолина и его гидрированной (НТОх) производной показали, что НТОх по сравнению с негидрированной (НОх) менее токсичен, поэтому может представлять определённый интерес при определении и микроконцентрировании ионов переходных металлов, или как безопасный реагент [88]. Спектрофотометрическим методом изучены процессы комплексообразования ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} с гидрированным НТОх. Показано, что этот гидрированный гетероциклический лиганд, подобно НОх, взаимодействуя с ионами указанных металлов, осаждает их из раствора в виде малорастворимых комплексов [89].

Методом рН-метрического титрования в сочетании с компьютерной стимуляцией в равновесной системе, состоящей из 1,2,3,4-тетрагидро-8-оксихинолин (НТОх)- Zn^{2+} (Cd^{2+})- H_2O , изучен процесс комплексообразования ионов цинка (II) и кадмия (II) в водном растворе [90]. Определены константы устойчивости (β) образующихся 1,2,3,4-тетрагидро-8-оксихинолинатных комплексов Zn^{2+} и Cd^{2+} . Сравнением констант устойчивости комплексов (НТОх) с константой образования (β) комплексов 8-оксихинолина показано, что комплексообразующие свойства молекул гидрированного НТОх от кадмия (II) к цинку (II) ослабевают.

Авторами [91] синтезированы 8-селенохинолинаты ртути (II) в нейтральном растворе лиганда. Состав синтезированного соединения определён с помощью рентгеноструктурного анализа. Координационный полиэдр иона ртути (II) представляет собой сильно искажённый тетраэдр или «качели» ($2\text{Se}+2\text{N}$). Длина связей Hg-Se составляет 2,4599(9) и 2,4606(9) Å. Hg...N - 2,497(6) и 2,513(6) Å, валентный угол Se-Hg-Se равен $166,07(3)^{\circ}$. 8-Селенохинолинат ртути является представителем класса внутрикомплексных соединений, пятичленные металлоциклы – Hg-Se-C-C-N- которых содержат донорный атом селена. Также изучено строение и связи Hg-Se, Hg-S, Hg-O и Hg-N и 8-селенол-8-меркапто- и 8-оксихинолината ртути (II).

В [92, 93] нами осуществлён синтез новых координационных соединений молибдена (V) с 8- оксихинолином в растворах уксусной кислоты и его смеси с диметилформамидом и тиоцианатом натрия.

Авторами [94] получены хиральные координационные соединения палладия составов: $[\text{PdL}^1\text{Cl}_2]$ (I), $[\text{PdL}_2\text{Cl}_2]$ (II), где L^1 – пиразолинолхинолин, L^2 – пиразолилхинолин, которые построены на основе монотерпеноида (+)-3-карена. По данным РСА, авторы установили, что кристаллические структуры комплексов I и II представлены ацентричными одноядерными молекулами. Два атома Cl и два атома N хелатообразующего бидентатного лиганда L^1 и L^2 координированы ионами Pd^{2+} . Координационный полиэдр Cl_2N_2 представлен искажёнными тетраэдрическими квадратами. В структуре (I) водородные связи $\text{Cl} \cdots \text{H} - \text{O}$ между соседними молекулами и межмолекулярные контакты способствуют образованию цепочек, которые располагаются параллельно оси x. В структуре (II) между атомами взаимодействия намного слабее, чем вандер-ваальсовы взаимодействия.

В разделе 1.4 настоящей работы уже отмечалось, что в работе [52] проводился синтез координационных хиральных соединений состава: $[\text{ZnLCl}_2] \cdot \text{EtOH}$ и ZnLCl_2 , где L-производное пиразолин-5-ола, полученного на основе терпена (+)-3-карена. Этот лиганд обладает фотолюминесцентными свойствами. По данным РСА, кристаллическая структура соединения состава $[\text{ZnLCl}_2] \cdot \text{EtOH}$ построена из асимметричных молекул одноядерного комплекса состава ZnLCl_2 и молекул EtOH. В молекулах комплексного соединения ионы Zn^{2+} координируют два атома азота бидентатного хелатообразующего лиганда (L) - производного пиразолин-5-ола, и два иона хлора по вершинам искажённого тетраэдра. Межмолекулярные и водородные связи $\text{Cl} \cdots \text{H} - \text{O}$, образующиеся между соседними молекулами ZnLCl_2 , способствуют появлению цепочек, параллельных оси y. Выявлено, что органический лиганд (L) и сольватированные координационные соединения $[\text{ZnLCl}_2] \cdot \text{EtOH}$ в видимой области спектра обладают слабыми фотолюминесцентными свойствами, а ZnLCl_2 проявляет более сильные фотолюминесцентные свойства при длинах волн (γ_{max}), равных 416 и 517 нм.

Определённый интерес представляют координационные соединения кадмия (II) и цинка (II), которые способны образовывать мооядерные, мультядерные и полимерные комплексы, обладающие фотохимическими свойствами. Установлено [95, 96], что системы, состоящие из органических сопряжённых лигандов и металлических центров с электронным строением d^{10} , являются перспективными для получения люминесцентных материалов. Ионы Zn^{2+} и Cd^{2+} изменяют координационную геометрию металлов от квадратно-пирамидальной, тригонально-бипирамидальной, тетраэдрической до октаэдрической, что даёт возможность получить различные координационные соединения с люминесцентными свойствами.

Ю.В. Кокуновым в [97] осуществлён синтез координационных соединений кадмия следующих составов: $[CdI_2(4-MePy)_2]$ (I) и $[CdI_2(4-MeQuin)_2]$ (II), где Quin – хинолин. Проведён РСА и определена структура синтезированных соединений. Установлено, что кристаллы (I) и (II) являются моноклинными и для соединения $[CdI_2(4-MePy)_2]$ характерно пр. гр. $C 2/c$, $a = 13,353$ (I), $b = 16,653$ (1), $c = 14,380$ (1) Å, $\beta = 103,17(1)^\circ$, $V = 3113,5(4)$ Å³, $\rho_{\text{выч}} = 2,425$ г/см³, $Z = 8$. Для кристаллов соединения $[CdI_2(4-MeQuin)_2]$ пр. гр. $P2_1 / c$, $\alpha = 10,647(1)$, $b = 25,264(1)$, $c = 8,610(1)$ Å, $\beta = 113,73(1)^\circ$, $V = 2120,1(3)$ Å³, $\rho_{\text{выч}} = 2,044$ г/см³, $Z = 4$. В структуре: $[CdI_2(4-MePy)_2]$ за счет мостиковых атомов иода происходит формирование полимерных цепочек состава $[CdI_2(4-MePy)_2]_\infty$. Отмечается, что оба кристаллографически неэквивалентных атома Cd (1) и Cd (2) окружены двумя атомами азота лиганда 4-MePy и четырьмя атомами иода октаэдрически. Соединение (II) имеет структуру, построенную из нейтральных комплексов $[CdI_2(4-MeQuin)_2]$. Ион Cd^{2+} координирован с атомом азота лиганда 4-MeQuin и двумя атомами иода. Координационный полиэдр кадмия является искажённым тетраэдром. В твёрдом состоянии соединение $[CdI_2(4-MePy)_2]$ при комнатной температуре обладает фотолюминесценцией.

В работе [98] осуществлён синтез координационных соединений йодида диметилзолота (III) с 8-оксихинолином состава $Me_2[AuOx](I)$ и с 8-меркаптохинолином- $Me_2[AuTox]$ (II). Состав синтезированных комплексов уста-

новлен с применением физико-химических методов исследования. Термические свойства координационных соединений (I) и (II) исследованы методом термогравиметрии в конденсированном состоянии. С применением эффузионного метода Кнудсена масс-спектрометрической регистрацией состава газовой фазы координационных соединений над кристаллами измерены температурные зависимости давления насыщенного пара и определены термодинамические характеристики процессов их сублимации, где для комплекса $\text{Me}_2[\text{AuOx}]$ $\Delta H^0_{\text{субл}}=121,2\pm 1,9$ кДж/моль⁻¹, $\Delta S^0_{\text{субл.}}=224,1\pm 4,6$ Дж/моль⁻¹К⁻¹ (температурный интервал - 80-115°C), а для $\text{Me}_2[\text{AuTox}]$ $\Delta H^0_{\text{субл.}}=120,5\pm 1,7$ кДж/моль⁻¹, $\Delta S^0_{\text{субл.}}=199,3\pm 3,0$ Дж/моль⁻¹К⁻¹ (при 86-145°C).

Таким образом, анализ литературных данных, посвящённых изучению процессов комплексообразования, синтезу и исследованию состава и свойств новых координационных соединений d-переходных металлов с производными имидазола, пиразолина и 8-оксихинолина показывает, что почти все синтезированные комплексы проявляют уникальные биологические, люминофорные, антиаллергические, противораковые, противогрибковые и каталитические свойства, что имеет большое практическое значение.

1.5. Некоторые практические аспекты использования координационных соединений

В последние десятилетия XX и начала XXI веков придаётся особое значение использованию результатов научно-исследовательских работ в области практического применения бинарных и координационных соединений различных d-переходных металлов в народном хозяйстве. Проведённый анализ данных литературы показывают, что учёными и соискателями различных государств проводятся исследования по синтезу большого числа координационных соединений d-переходных металлов с различными классами органических соединений, и выявлено большое количество соединений, которые обладают высокой биологической, антигрибковой, люминесцентной, противоопухолевой, гипотензивной, антикоррозионной, люминесцентной и каталитической активностью.

Известно, что целый ряд координационных соединений d-переходных металлов с пяти- и шестичленными гетероатомными органическими лигандами нашли широкое использование в медицинской практике в качестве лекарственных препаратов. Например, координационные соединения Fe (II) с никотинамидом и аскорбиновой кислотой, комплексы Fe (III) с сорбитом применяют при постгеморрагической, железодефицитной и гипохромных анемиях различного происхождения, соответственно. Координационное соединение хлорида кобальта - CoCl_2 с амидом никотиновой кислоты (витамин PP) известно, как «Коамид». Этот препарат стимулирует процессы кроветворения, повышает иммунитет, способствует усвоению организмом железа и усиливает процессы образования белковых комплексов, синтез гемоглобина и др. «Коамид» легко всасывается организмом, хорошо переносится больными анемией и широко применяется при лечении анемии.

Координационное соединение Fe (II) - «Ферамид», синтезированное взаимодействием солей железа (II) с амидом никотиновой кислоты, применяют при лечении железодефицитной анемии, а для эффективного лечения гипохромной анемии применяют смесь «Ферамид» + «Коамид». Часто при лечении лучевой болезни в качестве кроветворного препарата используется координационное соединение кобальта (II) с метионином.

Известно, что витамины группы B играют существенную роль в развитии и жизнедеятельности человека и других живых организмов. В природе синезелёные водоросли, бактерии, актиномицеты и другие микроорганизмы синтезируют витамины группы B, в том числе и витамин B_{12} . В организме человека и животных витамин B_{12} синтезируется микрофлорой кишечника и оттуда поступает в небольших количествах в почки, печень, стенки кишечника и накапливается в них. Потребность организма в витамине B_{12} полностью не обеспечивается только его синтезом в кишечнике, и его дополнительные количества в организм поступают с продуктами животного происхождения. Обычно витамин B_{12} содержится в определённых количествах в лечебных препаратах, получаемых из печени животных. Витамин B_{12} (цианокобаламин) является фактором роста, необходимым для нормального кроветворения и созревания эритроцитов, участвует в синтезе таких

аминокислот, как: холин, метионин, креатин, нуклеиновые кислоты. Благоприятно влияет на функцию печени и нервной системы [3]. Витамин В₁₂ является координационным соединением кобальта (II) - (цианокобаламин), проявляет высокий стимулирующий эффект и, наряду с «Ферамидом» и «Коамидом», широко применяется при лечении различных форм анемии и других заболеваний.

Координационное соединение Мо (VI) - ди-μ-оксо-бис-D-L-бета-фенил-альфа-аланинато, имеющее состав: $[\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, обладает высокой биологической активностью [4]. Этот комплекс проявляет свойства восстановителя структуры печени при гепатозе. Известно, что для стимуляции белоксинтезирующих органелл наиболее эффективная доза гепатоцита 0,40 г/кг массы животного. Токсичность препарата ЛД (50) составляет 2425 мг/кг массы животного.

В обзорной работе авторов [99] показана противоопухолевая активность координационных соединений платиновых металлов с различными биоактивными органическими лигандами. Обсуждены механизмы противоопухолевого действия координационных соединений платины и других металлов её семейства в химиотерапии раковых заболеваний. Этими авторами установлено, что комплекс $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ является реакционноспособным соединением и активно взаимодействует с биологически активными макромолекулами живого организма. Реагирует с пуринами, ксантозином, инозином, координируя их через атом азота. Установлено, что в результате применения избытка координационного соединения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{2+}$ связывание эденина с ДНК осуществляется через атом азота [99, 100]. При сравнении противоопухолевой активности координационных соединений Pt (II) с комплексами Co (III) установлено, что если комплексы Pt (II) оказывают на раковые клетки цитотоксический эффект, то соединения кобальта (III) избирательно накапливаются в клетках опухоли. Следовательно, можно констатировать, что не только координационные соединения металлов семейства платины, но и соединения других металлов с биоактивными неорганическими и органическими лигандами также способны реагировать как противоопухолевые препараты, с активными молекулами живого организма [101,102]. Например, обнаружена противоопухолевая активность у бинарных и координационных соединений

элементов III группы периодической системы. В этом направлении перспективным является комплексное соединение, содержащее фрагмент $Y(NO)_2$, который на 90% ингибирует развитие ряда раковых клеток [103,104].

В работах [105, 106] получены координационные соединения некоторых переходных металлов с 2-меркаптоимидазолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом, которые проявляют антитиреоидное действие. Исследована биологическая активность органических лигандов и координационных соединений Re (V) состава $[ReOL_4Cl]Cl_2 \cdot 2H_2O$, где L - 1-метил-2-меркаптоимидазол или 2-меркаптоимидазол. Этими авторами показано, что исследованные координационные соединения не вызывают интоксикацию у животных в небольших дозах – от 50 до 300 мг/кг массы тела, а при увеличении дозы от 500 до 1000 мг/кг массы тела у животных отмечаются невыраженные судороги и дрожь. Дозировка ЛД-(50) для комплекса Re (V) с оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазолом не более 850 ± 32 мг/кг, а для комплекса Re (V) с 2-меркаптоимидазолом – не более $550 \pm 19,3$ мг/кг массы тела. Авторы работ [107-109] показали, что оба комплекса являются малотоксичными. Выявлено, что изученные координационные соединения рения (V) проявляют выраженное дозозависимое антитиреоидное действие у больных токсическим зобом.

Известно, что помимо биологической активности, многие координационные соединения d-переходных металлов проявляют высокие каталитические свойства, обладают антистатическими, антирадиационными и светостабилизирующими свойствами, их также широко используют, как композиционные материалы для получения различных полимеров [110-112].

В работе [14] рассмотрены свойства координационных соединений молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом составов: $[MoOL_2\Gamma_3] \cdot 2H_2O$, где Γ - Cl^- и $B\Gamma^-$, и их влияние на радиационную стойкость и электризуемость диацетата целлюлозы (ДАЦ). Выявлены необычно высокие антирадиационные и антистатические действия 1-метил-2-меркаптоимидазольных координационных соединений молибдена (V), зависящие, по-видимому, от увеличения значения коэффициента радиационной стойкости ДАЦ под действием ультрафиолетового света или гам-

ма-радиации. Установлено, что координационные соединения общего состава $[\text{MoOL}_2\Gamma_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, как композиционные материалы, в условиях фотостарения способны увеличивать в 2-5 раз радиационную стойкость полимерных материалов и снижать их электролизуемость в 2-8 раз. Также выявлено, что эти и другие координационные соединения составов: $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_4\Gamma_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при больших концентрациях проявляют ингибирующее действие на рост и развитие семян некоторых сельскохозяйственных растений, а также проявляют стимулирующий эффект при концентрациях от $1\cdot 10^{-2}$ до $10^{-3}\%$.

Пиразолон и большинство его производных являются биологически активными соединениями, включены в состав различных лекарственных препаратов и широко применяются в медицинской практике. Например, такие производные пиразола, как амидопирин (пирамидон), бутадиион, анальгин и др. входят во вторую группу мощных ненаркотических анальгетиков и являются жаропонижающими препаратами. Эти и другие лекарственные препараты на основе производных пиразола применяются перорально или в виде инъекций для понижения головной и зубной боли, а также при постоперационных болях. Однако, в настоящее время из-за высокой токсичности амидопирина, в частности, выраженной угнетающим влиянием на кроветворение, амидопирин практически не применяют в клинике, он исключён из применения, как самостоятельное средство, и входит лишь в состав некоторых комбинированных препаратов. Орисол является одним из наиболее эффективных лекарств и применяется при лечении различных форм онкологических заболеваний, и этим не заканчивается перечень лекарств, созданных фармакологической промышленностью.

1.6. Выводы по литературному обзору

Проведённый обзор имеющихся литературных данных показывает, что в литературе приведены сведения о синтезе координационных соединений d-переходных металлов и молибдена (V) с 5- и 6-членными органическими гетероциклическими лигандами, такими, как пиразол, имидазол, триазол, тетразол и их различными биологически активными производными, установлены и подтвер-

ждены их строение и составы. Исследованы процессы комплексообразования ионов d-переходных металлов с различными азот- и серосодержащими органическими лигандами линейного и гетероатомного строения.

Из анализа литературных данных следует, что:

- процессы комплексообразования Mo (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах 1,0-7,0 моль/л галогеноводородных кислот практически не изучались;
- не имеется сведений о константах устойчивости 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V);
- отсутствуют сведения о влиянии ионного состава среды на способ координации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и 8-оксихинолина к иону молибдена (V);
- не оценены данные термодинамических характеристик процессов комплексообразования Mo (V) и 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона;
- не представлены сведения о процессах синтеза, изучении составов и свойств новых координационных соединений Mo (V) с 8-оксихинолином и 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом.

Исходя из вышеизложенного, необходимо целенаправленно изучить процессы комплексообразования Mo (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах HCl различных концентраций, исследовать синтез, состав и физико-химические свойства новых синтезированных координационных соединений. Полученные экспериментальные данные позволят восполнить существующий пробел в значениях констант образования координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Синтез, исследование состава и свойств, а также установление термической устойчивости новых 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных и 8-оксихинолиновых координационных соединений позволит получить соединения с уникальными каталитическими и биологическими свойствами и провести поиск практических аспектов использования разнолигандных координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином в химической, нефтеперераба-

тывающей промышленности и в технологии получения редких и рассеянных металлов для их концентрирования и цементации из технологических растворов.

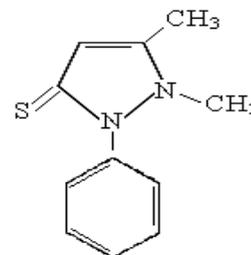
Ниже приведены состав, графические формулы и некоторые физические характеристики использованных гетероциклических органических лигандов:

1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион:

Брутто-формула - $C_{11}H_{12}N_2S$;

Молекулярная масса - 204,28 а.е.м.;

Температура плавления – 166°C (439 К).



8-оксихинолин:

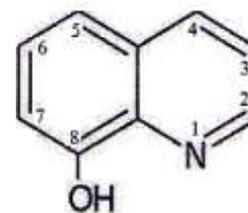
Брутто-формула - C_9H_7NO ;

Молекулярная масса - 145,15 а.е.м.;

Температура плавления - 75-76°C;

Температура кипения - 266,6°C;

$T_{пл.}$ – 166°C или 439 К.



В качестве растворителей и вспомогательных реагентов были использованы: HCl, HBr, H_2SO_4 , HCOOH, CH_3COOH , C_2H_5COOH , NH_4SCN .

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МОЛИБДЕНА (V) С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОНОМ

2.1. Исследование комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворах 1,0-7,0 моль/л HCl методом потенциометрического титрования

Авторами [41, 53, 54] установлен обратимый процесс окисления 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона до его дисульфида в кислой среде. Этот процесс ими был использован для создания окислительно-восстановительного лигандного электрода, и далее исследовались реакции комплексообразования ионов Re (V), Fe (II), Fe (III), Cu (II) и др. металлов в растворах.

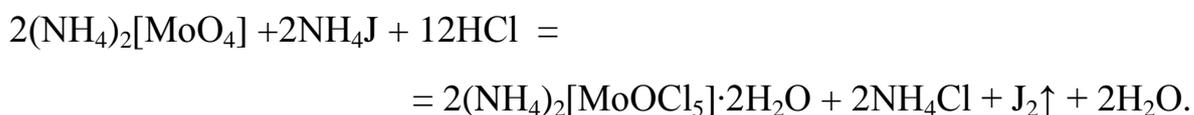
Как было отмечено выше, число научных работ, посвящённых исследованию процесса комплексообразования ионов d-переходных металлов, в том числе, молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом ограничено. Практически отсутствуют сведения о синтезе и изучении физических и химических свойств координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином.

Впервые нами проводилось потенциометрическое исследование процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и синтез его новых координационных соединений, с использованием оксопентахлоромолибдата и оксопентабромомолибдата аммония общего состава - $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}\Gamma_5]$, где Γ - Cl, Br, в растворах 1,0-7,0 моль/л HCl [55-59].

2.2. Синтез исходных координационных соединений молибдена (V) состава $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}\Gamma_5]$

Исходные $\text{H}_2[\text{MoOCl}_5]$, $\text{H}_2[\text{MoOBr}_5]$, кислоты указанных соединений и их аммониевые соли синтезировались по окислительно-восстановительным реакциям, с использованием усовершенствованной методики [113].

Очищенное двукратной перекристаллизацией соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{MoO}_4]$ в количестве 10-15 г растворяли в 100-150 мл раствора HCl (1:1). К полученному раствору добавляли эквимолярное количество тонкоизмельченного йодида аммония в качестве восстановителя. Реакционную систему нагревали до полного удаления паров йода, проверяли на отсутствие избытка йода, с использованием йодокрахмальной бумаги. После охлаждения добавляли 100 мл концентрированного раствора HCl ($\rho=1,19 \text{ г/см}^3$). Образовавшиеся кристаллы отфильтровывали, промывали HCl (6 моль/л) и сушили в вакуум-эксикаторе, содержащем концентрированный 98% раствор серной кислоты, до постоянной массы. Выход - 92-96%. Образование исходного соединения протекает по реакции:



По аналогичной методике в растворе 7 моль/л HBr была также синтезирована оксопентабромомолибденовая кислота и её аммониевая соль $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOBr}_5]$. Было отмечено, что синтезированные соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOBr}_5]$ хорошо растворяются в воде, таких органических растворителях, как ацетон, диметилформамид и этиловый спирт, минеральных кислотах, и имеют очень слабую растворимость в неполярных органических растворителях. Для указанного соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ были сняты ИК-спектры, в которых проявились полосы: 265 (средняя), 510 (средняя), 780 (сильная), 963 (сильная), 1080 (средняя) и 3255 (очень слабая) см^{-1} , в ИК-спектрах поглощения $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOBr}_5]$ выявлены интенсивные полосы поглощения при 447 (сильная), 518 (средняя), 767 (сильная), 1093 (средняя), 3050 (средняя) и 3270 (сильная) см^{-1} . $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - представляет собой ярко-зелёные, а $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOBr}_5]$ - тёмно-красные блестящие кристаллы, легко гидролизующиеся на воздухе соединения. Вследствие интенсивной гидролизаии, для предохранения синтезированных соединений от влаги воздуха и действия света, после получения их помещали на хранение в специальную герметическую посуду.

2.3. Исследование процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах хлороводородной кислоты в интервале температур 273-338 К

Авторами работ [40, 41, 53, 54] изучалось комплексообразование Re (V), Cu (II), Fe (II) и Fe (III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворах 1,0-6,0 моль/л HCl при температуре 298 К. Нами в работах [55-59] потенциометрическим методом, с использованием компаратора напряжения Р-3003М1 и методом рН-метрии исследованы процессы комплексообразования молибдена (V) с использованием созданного селективного лигандного электрода на основе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы. Исследования проводили в температурном интервале от 273 до 338 К в растворах HCl с концентрациями от 1,0 до 7,0 моль/л. Температура на протяжении всего опыта в стеклянной ячейке поддерживалась с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Данные эксперимента показали, что при добавлении солянокислого (1,0-3,0 моль/л) раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$ к раствору 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы (в этих же растворах) происходит очень незначительное изменение цвета реакционной системы. Также наблюдается незначительное изменение потенциала системы, где разность $\Delta E (\Delta E = E_2 - E_1)$ в каждой точке титрования составляет всего лишь 5-10 мВ, что затрудняет судить об образовании и устойчивости 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексных форм молибдена (V) в исследованных 1,0-3,0 моль/л растворах HCl. В более концентрированных растворах 5,0-7,0 моль/л хлороводородной кислоты при титровании исследуемой системы раствором $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$ происходит последовательное изменение цвета реакционной системы от изумрудно-зелёного к синему, затем к красному и опять к синему. По мере увеличения концентрации $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$, цвет исследуемой системы становится зелёным. Проведённые исследования показали, что добавление избытка раствора 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона к этой системе приводит к последовательному обратному изменению цвета раствора реакционной системы и изменению потенциала системы. Наблюдаемые изменения свидетельствуют об участии в комплексообразовании с молибденом (V) неокисленной формы 1-фенил-2,3-

диметилпиразолин-5-тиона. На основании проведённых потенциометрических исследований установлено, что в растворах 1,0-3,5 моль/л HCl процесс комплексообразования протекает замедленно, с незначительными значениями изменения потенциала системы. Также изучено комплексообразование молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворах 4,0-7,0 моль/л HCl в диапазоне температур (273-338 К). Данные по исследованию процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворах HCl с концентрациями 4,0; 5,0; 6,0 и 7,0 моль/л приводятся в конце диссертации в виде отдельного приложения. В этой главе, в основном, приводятся результаты исследования процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом потенциометрическим методом в температурном интервале от 273 до 338 К в растворе HCl с концентрацией 6,5 моль/л.

2.4. Исследование комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6,5 моль/л HCl при 273-338 К

Исследование процессов комплексообразования молибдена (V) проводили в растворах 6,5 моль/л HCl, содержащих 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион и его окисленную форму, в интервале температур 273-338 К в стеклянной ячейке, методом потенциометрического титрования.

Константы образования комплексов определяли по графическому методу Бьеррума [114]. При этом равновесную концентрацию лиганда рассчитывали на основе изменения величины потенциала системы, используя нижеописанное уравнение:

$$\lg[L] = \frac{E_{\text{исх.}} - E_i}{1,9837 \cdot 10^{-4} \cdot T} + \lg C_L^{\text{исх.}} + \frac{1}{2} \lg \frac{V_{\text{исх.}}}{V_{\text{общ.}}}, \quad (2.1)$$

где: $E_{\text{исх.}}$ – равновесный исходный потенциал системы без участия молибдена (V);

E_i – равновесный потенциал системы в конкретной точке титрования;

C_L – аналитическая исходная концентрация лиганда;

$V_{\text{исх.}}/V_{\text{общ.}}$ – соотношение исходного и общего объёмов системы;

T – температура опыта, К.

При использовании графического метода Бьеррума для окислительно-восстановительной системы не рассчитывали стандартный потенциал, потому что $\Delta E = E_{\text{исх.}} - E_i$ и достаточно вычисление начального потенциала в окислительно-восстановительной системе без комплексообразователя E_i .

Достоинством указанного метода вычисления потенциалов системы является автоматическое сокращение неизвестных значений потенциалов диффузии. Для определения количества комплексных частиц, образующихся в растворе HCl, рассчитывали значения функции образования Бьеррума (\bar{n}) по формуле:

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_{\text{Mo(V)}}} \quad (2.2)$$

Величины ступенчатых констант образования оксохлоро 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионовых комплексных частиц молибдена (V) рассчитывали по уравнению $K_n = 1/[L]$, с использованием различных значениях \bar{n} , найденных экспериментально, методом потенциометрического титрования в системе: молибден (V) - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион - HCl.

Найденные способом потенциометрического титрования величины функций образования комплексов молибден (V) + 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион приводятся в таблицах 2.1-2.7.

Таблица 2.1 – Величины функций образования комплексов молибдена (V) + 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при температуре 273 К в среде HCl (6,5 моль/л)

№ п/п	ΔE , мВ	C_L	$C_{\text{Mo(V)}} \text{ моль/л}$	$-\text{Lg}[L]$	\bar{n}
		моль/л			
1	2	3	4	5	6
1	198,00	0,04441786	0,00908958	3,29092107	4,830374
2	200,00	0,04390539	0,00938852	3,33034812	4,626718
3	202,00	0,04340462	0,00968064	3,36974626	4,439561

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4	5	6
4	204,00	0,04279449	0,01003655	3,40972748	4,225078
5	206,00	0,04220128	0,01038259	3,44966580	4,030419
6	208,00	0,04162428	0,01071917	3,48956239	3,852945
7	210,00	0,04106285	0,01104667	3,52941838	3,690464
8	212,00	0,04040881	0,01142819	3,56981208	3,512327
9	214,00	0,03977528	0,01179775	3,61015068	3,350629
10	216,00	0,03876241	0,01238859	3,65265907	3,110919
11	218,00	0,03779985	0,01295009	3,69502662	2,903303
12	220,00	0,03688394	0,01348437	3,73726021	2,721730
13	221,00	0,03601136	0,01399338	3,76091269	2,561065
14	223,00	0,03517911	0,01447885	3,80289720	2,418815
15	225,00	0,03438446	0,01494240	3,84476569	2,291566
16	226,00	0,03289821	0,01580938	3,87281426	2,072452
17	228,00	0,03153511	0,01660452	3,91891034	1,891930
18	230,00	0,03028049	0,01733638	3,96463331	1,740386
19	232,00	0,02912187	0,01801224	4,01001230	1,611356
20	235,00	0,02804865	0,01863829	4,07352673	1,500364
21	237,00	0,02705171	0,01921983	4,11829245	1,403527
22	238,00	0,02612322	0,01976146	4,14433009	1,318298
23	240,00	0,02525635	0,02026713	4,18856536	1,242976
24	242,00	0,02444516	0,02074032	4,23256138	1,175807
25	244,00	0,02368446	0,02118407	4,27633327	1,115533
26	246,00	0,02259463	0,02181980	4,32346957	1,033334
27	247,00	0,02132829	0,02255850	4,35444774	0,943506
28	248,00	0,02019636	0,02321879	4,38474274	0,868053
29	249,00	0,01893990	0,02395172	4,41714405	0,789155
30	250,00	0,01783062	0,02459881	4,44870330	0,723410

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4	5	6
31	251,00	0,01684409	0,02517428	4,47951639	0,667782
32	252,00	0,01596099	0,02568942	4,50966373	0,620102
33	253,00	0,01444624	0,02657303	4,54976991	0,542582
34	254,00	0,01319407	0,02730346	4,58791146	0,482292
35	255,00	0,01214166	0,02791736	4,62441542	0,434064

Таблица 2.2 - Величины функций образования комплексов молибдена (V) + 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при температуре 288 К в среде HCl (6,5 моль/л)

№ п/п	ΔE , мВ	C_L	$C_{Mo(V)}$	Lg[L]	\bar{n}
		моль/л			
1	2	3	4	5	6
1	254,00	0,044418	0,009090	3,246166	4,824262
2	256,50	0,043158	0,009824	3,296141	4,341603
3	259,00	0,041969	0,010518	3,345941	3,947173
4	261,00	0,040843	0,011175	3,386831	3,618021
5	263,50	0,039775	0,011798	3,436310	3,340391
6	265,00	0,039466	0,011978	3,464243	3,266139
7	267,00	0,038469	0,012560	3,504784	3,037875
8	269,00	0,037520	0,013113	3,545187	2,839546
9	271,00	0,036618	0,013640	3,585458	2,665613
10	273,00	0,035758	0,014141	3,625603	2,511826
11	275,00	0,034937	0,014620	3,665629	2,374868
12	276,00	0,034153	0,015077	3,688048	2,251576
13	277,00	0,033404	0,015515	3,710358	2,140484
14	278,00	0,032686	0,015933	3,732563	2,039864
15	279,21	0,031999	0,016334	3,758341	1,948393

Продолжение таблицы 2.2

1	2	3	4	5	6
16	280,55	0,031340	0,016718	3,786298	1,864847
17	281,18	0,030708	0,017087	3,801743	1,787928
18	282,23	0,030101	0,017441	3,824446	1,717261
19	283,00	0,029517	0,017782	3,842167	1,651890
20	284,00	0,028956	0,018109	3,863829	1,591394
21	285,00	0,028415	0,018424	3,885412	1,535183
22	286,00	0,027894	0,018728	3,906920	1,482817
23	287,00	0,026908	0,019304	3,932228	1,387901
24	288,00	0,025989	0,019840	3,957264	1,304421
25	289,00	0,025131	0,020340	3,982047	1,230428
26	290,00	0,024328	0,020809	4,006593	1,164391
27	291,00	0,023574	0,021248	4,030917	1,105092
28	292,00	0,022866	0,021661	4,055033	1,051550
29	293,00	0,021880	0,022237	4,082096	0,980246
30	294,00	0,020976	0,022764	4,108755	0,918009
31	295,00	0,020143	0,023250	4,135043	0,863211
32	296,00	0,019374	0,023699	4,160989	0,814595
33	297,00	0,018661	0,024114	4,186617	0,771170
34	298,00	0,017789	0,024623	4,214504	0,719971
35	299,00	0,016807	0,025196	4,244328	0,664785
36	300,00	0,015928	0,025709	4,273488	0,617464
37	301,00	0,015136	0,026171	4,302053	0,576437
38	302,21	0,014419	0,026589	4,333754	0,540543
39	302,28	0,013171	0,027317	4,354631	0,480549
40	302,34	0,012122	0,027929	4,373701	0,432532

Таблица 2.3 - Величины функций образования комплексов молибдена (V) +
1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при температуре 298 К
в среде HCl (6,5 моль/л)

№ п/п	ΔE , мВ	C_L	$C_{Mo(v)}$	Lg[L]	\bar{n}
		МОЛЬ/Л			
1	2	3	4	5	6
1	255,00	0,04391	0,00939	3,1658844	4,6038004
2	258,00	0,04208	0,01045	3,2257917	3,9700903
3	260,00	0,04129	0,01092	3,2637606	3,7319581
4	262,00	0,04020	0,01155	3,3033784	3,4362677
5	263,00	0,03967	0,01186	3,3231299	3,3054216
6	265,00	0,03916	0,01216	3,3597479	3,1856567
7	266,00	0,03866	0,01245	3,3794267	3,0729922
8	268,00	0,03818	0,01273	3,4159737	2,9692624
9	269,00	0,03771	0,01300	3,4355833	2,8712242
10	271,00	0,03724	0,01327	3,4720628	2,7804923
11	272,00	0,03679	0,01354	3,4916066	2,6943971
12	273,00	0,03636	0,01379	3,5111186	2,6134965
13	274,00	0,03551	0,01429	3,5331472	2,4647176
14	275,53	0,03470	0,01476	3,5640163	2,3323991
15	276,00	0,03392	0,01521	3,5768551	2,2129117
16	278,00	0,03319	0,01564	3,6154481	2,1060357
17	280,00	0,03248	0,01606	3,6539378	2,0090390
18	283,00	0,03180	0,01645	3,7092320	1,9210788
19	285,00	0,03115	0,01683	3,7475281	1,8400729
20	287,00	0,03022	0,01737	3,7878995	1,7302758
21	288,50	0,02907	0,01804	3,8217098	1,6024388
22	290,00	0,02749	0,01896	3,8591607	1,4424210
23	292,00	0,02521	0,02029	3,9117407	1,2365735

Продолжение таблицы 2.3

1	2	3	4	5	6
24	294,00	0,02329	0,02142	3,9628260	1,0821992
25	296,00	0,02163	0,02238	4,0126371	0,9621364
26	298,00	0,02020	0,02322	4,0613492	0,8660891
27	300,00	0,01894	0,02395	4,1091036	0,7875057
28	301,00	0,01783	0,02460	4,1391126	0,7219061
29	302,00	0,01684	0,02517	4,1683754	0,6664032
30	303,00	0,01596	0,02569	4,1969724	0,6188328
31	304,00	0,01517	0,02615	4,2249718	0,5776080
32	305,00	0,01445	0,02657	4,2524317	0,5415385
33	306,00	0,01379	0,02695	4,2794020	0,5097142
34	306,34	0,01319	0,02730	4,2947701	0,4813802
35	306,45	0,01265	0,02762	4,3058421	0,4560144

Таблица 2.4 – Величины функций образования комплексов молибдена (V) + 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при температуре 308 К в среде HCl (6,5 моль/л)

№ п/п	ΔE , мВ	C_L	$C_{Mo(v)}$	Lg[L]	\bar{n}
		моль/л			
1	2	3	4	5	6
1	268,00	0,04403240	0,00931443	3,120851	4,646047
2	270,00	0,04279449	0,01003655	3,159755	4,194895
3	272,00	0,04162428	0,01071917	3,198487	3,824095
4	274,00	0,04051637	0,01136545	3,237057	3,513896
5	276,00	0,03946591	0,01197822	3,275473	3,250533
6	280,00	0,03846854	0,01256002	3,346455	3,026921
7	282,00	0,03752034	0,01311314	3,384586	2,829822
8	284,00	0,03661775	0,01363964	3,422586	2,656948

Продолжение таблицы 2.4

1	2	3	4	5	6
9	286,00	0,03575758	0,01414141	3,460459	2,504078
10	288,00	0,03493688	0,01462015	3,498213	2,367920
11	290,00	0,03415302	0,01507741	3,535852	2,245867
12	291,00	0,03340355	0,01551459	3,557026	2,135167
13	292,00	0,03268628	0,01593300	3,578096	2,034902
14	293,00	0,03134033	0,01671814	3,603583	1,859729
15	294,00	0,03070809	0,01708695	3,624364	1,783268
16	295,00	0,03010085	0,01744117	3,645057	1,712868
17	296,00	0,02951716	0,01778166	3,665665	1,647834
18	297,00	0,02841516	0,01842449	3,690283	1,531175
19	298,00	0,02739248	0,01902105	3,714598	1,429971
20	299,00	0,02644085	0,01957617	3,738632	1,341341
21	300,00	0,02555313	0,02009401	3,762404	1,263079
22	301,00	0,02472308	0,02057820	3,785930	1,193465
23	302,00	0,02394526	0,02103193	3,809228	1,131142
24	303,00	0,02321488	0,02145798	3,832310	1,075020
25	304,00	0,02252775	0,02185881	3,855191	1,024217
26	305,00	0,02126869	0,02259327	3,884035	0,935592
27	306,00	0,02069050	0,02293054	3,906376	0,896902
28	307,00	0,02014291	0,02324997	3,928556	0,861293
29	308,00	0,01937381	0,02369861	3,953366	0,812810
30	309,00	0,01866127	0,02411426	3,977858	0,769505
31	310,00	0,01799929	0,02450041	4,002057	0,730590
32	311,00	0,01738267	0,02486011	4,025983	0,695430
33	312,00	0,01662335	0,02530305	4,052037	0,653464
34	313,00	0,01592759	0,02570890	4,077678	0,616283
35	314,00	0,01528774	0,02608215	4,102937	0,583113

Продолжение таблицы 2.4

1	2	3	4	5	6
36	315,00	0,01441887	0,02658899	4,131999	0,539512
37	316,00	0,01317124	0,02731678	4,168007	0,479680
38	317,00	0,01212232	0,02792865	4,202383	0,431799

Таблица 2.5 - Величины функций образования комплексов молибдена (V) + 1-фенил-2,3- диметилпиразолин-5-тионом при температуре 318 К
в среде HCl (6,5 моль/л)

№ п/п	ΔE , мВ	C_L	$C_{Mo(v)}$	Lg[L]	\bar{n}
		моль/л			
1	2	3	4	5	6
1	259,00	0,04428862	0,00916497	3,0462847	4,73430
2	262,00	0,04303647	0,00989539	3,1000409	4,26888
3	264,00	0,04185318	0,01058565	3,1377807	3,88498
4	266,00	0,04073321	0,01123896	3,1753563	3,56487
5	267,00	0,03967162	0,01185822	3,1969335	3,29191
6	269,00	0,03866396	0,01244602	3,2342060	3,05967
7	270,00	0,03770622	0,01300471	3,2554955	2,85673
8	272,00	0,03679478	0,01353638	3,2924946	2,68054
9	274,00	0,03550735	0,01428738	3,3319142	2,45263
10	276,00	0,03430696	0,01498760	3,3710679	2,26063
11	278,00	0,03282726	0,01585077	3,4123274	2,04661
12	281,00	0,03146992	0,01664255	3,4690254	1,87053
13	282,00	0,03022037	0,01737145	3,4936662	1,72119
14	283,00	0,02906626	0,01804468	3,5179643	1,59398
15	284,00	0,02749142	0,01896334	3,5459031	1,43471
16	285,00	0,02607846	0,01978756	3,5732036	1,30442
17	286,00	0,02480365	0,02053120	3,5999296	1,19586

Продолжение таблицы 2.5

1	2	3	4	5	6
18	287,00	0,02364766	0,02120553	3,6261361	1,10401
19	288,00	0,02259463	0,02181980	3,6518705	1,02529
20	289,00	0,02194320	0,02219980	3,6740659	0,97890
21	290,00	0,02074690	0,02289764	3,7020822	0,89740
22	291,00	0,01967429	0,02352333	3,7294520	0,82845
23	292,00	0,01870714	0,02408750	3,7562407	0,76936
24	293,00	0,01762418	0,02471923	3,7850329	0,70634
25	294,00	0,01665974	0,02528182	3,8130961	0,65288
26	295,00	0,01579537	0,02578603	3,8405080	0,60696
27	296,00	0,01501628	0,02624051	3,8673347	0,56708
28	297,00	0,01431043	0,02665225	3,8936324	0,53214
29	298,00	0,01366795	0,02702703	3,9194497	0,50126
30	299,00	0,01308069	0,02736960	3,9448290	0,47378
31	300,00	0,01204272	0,02796677	3,9786248	0,42685

Таблица 2.6 - Величины функций образования комплексов молибдена (V) + 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при температуре 328 К в среде HCl (6,5 моль/л)

№ п/п	ΔE, мВ	C _L	C _{Mo(v)}	Lg[L]	\bar{n}
		моль/л			
1	2	3	4	5	6
1	292,00	0,04428862	0,00916497	3,0232540	4,7289585
2	294,00	0,04303647	0,00989539	3,0601990	4,2611661
3	296,00	0,04185318	0,01058565	3,0969704	3,8782027
4	298,00	0,04073321	0,01123896	3,1335776	3,5588679
5	300,00	0,03967162	0,01185822	3,1700292	3,2884845
6	302,00	0,03866396	0,01244602	3,2063332	3,0565690

Продолжение таблицы 2.6

1	2	3	4	5	6
7	304,00	0,03770622	0,01300471	3,2424971	2,8554337
8	306,00	0,03592636	0,01404295	3,2837142	2,5212660
9	308,00	0,03430696	0,01498760	3,3244470	2,2574128
10	310,00	0,03213426	0,01625501	3,3693712	1,9506021
11	311,00	0,03022037	0,01737145	3,3980641	1,7166374
12	313,00	0,02749142	0,01896334	3,4493326	1,4309750
13	315,00	0,02653303	0,01952240	3,4877550	1,3424457
14	317,00	0,02480365	0,02053120	3,5331079	1,1938235
15	318,00	0,02328591	0,02141655	3,5621777	1,0744898
16	320,00	0,02194320	0,02219980	3,6057916	0,9772765
17	321,00	0,02074690	0,02289764	3,6333236	0,8959116
18	323,00	0,01967429	0,02352333	3,6755679	0,8274007
19	324,00	0,01870714	0,02408750	3,7018724	0,7683849
20	325,00	0,01783062	0,02459881	3,7276515	0,7172463
21	326,00	0,01684409	0,02517428	3,7553696	0,6621218
22	327,00	0,01596099	0,02568942	3,7824220	0,6148819
23	328,00	0,01516589	0,02615323	3,8088767	0,5739483
24	329,23	0,01444624	0,02657303	3,8383243	0,5381823
25	330,36	0,01366795	0,02702703	3,8677052	0,5006967
26	330,65	0,01296924	0,02743461	3,8835536	0,4679670
27	330,73	0,01214166	0,02791736	3,8991006	0,4303955

Таблица 2.7 – Величины функций образования комплексов молибдена (V) + 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при температуре 338 К в среде HCl (6,5 моль/л)

№ п/п	ΔE , мВ	C_L	$C_{Mo(v)}$	Lg[L]	\bar{n}
		МОЛЬ/Л			
1	2	3	4	5	6
1	310,00	0,04428862	0,00916497	2,9568801	4,7118804
2	311,00	0,04365357	0,00953542	2,9749194	4,4669382
3	313,00	0,04243658	0,01024533	3,0108654	4,0468470
4	315,00	0,04128560	0,01091673	3,0466425	3,6995889
5	317,00	0,04019541	0,01155268	3,0822598	3,4076905
6	319,00	0,03916131	0,01215590	3,1177257	3,1588556
7	321,00	0,03817908	0,01272887	3,1530478	2,9441805
8	322,00	0,03724492	0,01327379	3,1733302	2,7553540
9	323,00	0,03575758	0,01414141	3,1970828	2,4836530
10	324,00	0,03415302	0,01507741	3,2219554	2,2253937
11	325,00	0,03268628	0,01593300	3,2463904	2,0158938
12	326,00	0,03134033	0,01671814	3,2704244	1,8425392
13	327,00	0,03010085	0,01744117	3,2940900	1,6967207
14	328,00	0,02895568	0,01810919	3,3174156	1,5723616
15	329,00	0,02789445	0,01872824	3,3404267	1,4650501
16	330,00	0,02690826	0,01930352	3,3631460	1,3715060
17	331,00	0,02644085	0,01957617	3,3818541	1,3294615
18	332,00	0,02598941	0,01983951	3,4004968	1,2899393
19	333,00	0,02555313	0,02009401	3,4190761	1,2527184
20	334,00	0,02521451	0,02029154	3,4368760	1,2245900
21	335,00	0,02472308	0,02057820	3,4560531	1,1844171
22	336,00	0,02394526	0,02103193	3,4778978	1,1226985
23	337,00	0,02321488	0,02145798	3,4995274	1,0671232

Продолжение таблицы 2.7

1	2	3	4	5	6
24	338,00	0,02219921	0,02205046	3,5241450	0,9931805
25	339,00	0,02126869	0,02259327	3,5483466	0,9288509
26	340,00	0,02041303	0,02309240	3,5721662	0,8723746
27	341,00	0,01962357	0,02355292	3,5956342	0,8223965
28	342,00	0,01866127	0,02411426	3,6214557	0,7639543
29	343,00	0,01778894	0,02462312	3,6467543	0,7132888
30	344,00	0,01592759	0,02570890	3,6856575	0,6115145
31	345,00	0,01441887	0,02658899	3,7221701	0,5351565
32	346,00	0,01317124	0,02731678	3,7567255	0,4757568
33	347,00	0,01212232	0,02792865	3,7896490	0,4282345

На основе данных потенциметрического титрования найдены величины функций образования Бьеррума в каждой точке титрования, которые равны равновесным концентрациям присоединённых количеств неокисленной молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона.

Как видно из таблиц 2.1-2.7, при потенциметрическом титровании исследованной системы значения функции Бьеррума (\bar{n}) в интервале температур 273-338 К изменяются от 4,73 до 0,43. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что молибден (V) во всём интервале (273-338К) температур с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6,5 моль/л HCl последовательно образует несколько смешаннолигандных комплексных частиц. Для определения ступенчатых констант устойчивости образующихся комплексов в растворе (6,5 моль/л HCl) удобным является использование графического метода Бьеррума. По найденным значениям функций образования (\bar{n}) и обратного логарифма равновесной концентрации лиганда $-\lg(L)$ нами были построены кривые образования комплексных частиц 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона с молибденом (V) в температурном интервале от 273 до 338 К в среде HCl с концентрацией 6,5 моль/л (рисунок 2.1).

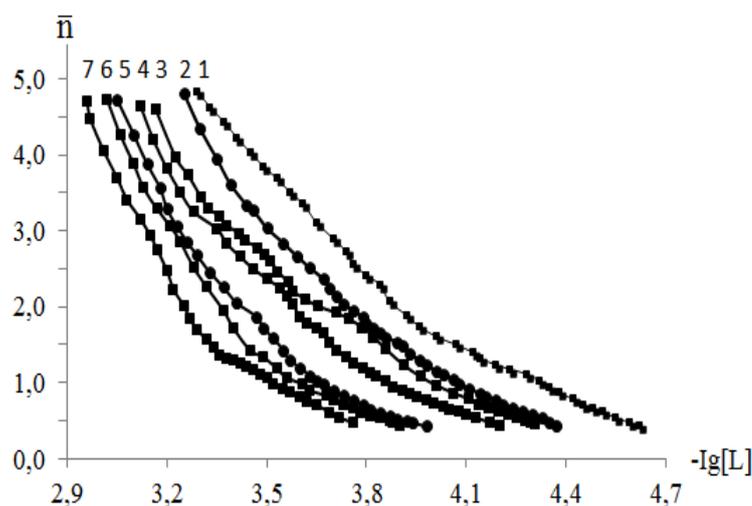


Рисунок 2.1 - Кривые образования комплексов молибдена (V) + оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в температурном интервале от 273 до 338 К в среде HCl (6,5 моль/л).

Как видно из рисунка 2.1, в системе $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] + 1\text{-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион} + 6,5 \text{ моль/л HCl}$, при взаимодействии раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$ с раствором 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона последовательно образуются пять комплексных частиц, которые содержат от одной до пяти координированных молекул неокисленной формы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона.

С использованием кривых образования и данных зависимостей $\bar{n} = f(-\lg L)$, при полуцелых значениях функции образования (\bar{n}), оценили приближённые величины ступенчатых констант устойчивости ($\lg K$) комплексов молибдена (V) + оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде HCl с концентрацией 6,5 моль/л при температурах от 273 до 338 К (таблица 2.8).

Для уточнения найденных приближённых значений ступенчатых констант устойчивости комплексов мы воспользовались уравнением (2.3):

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + 3\beta_3[L]^3 + 4\beta_4[L]^4 + 5\beta_5[L]^5}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4 + \beta_5[L]^5}, \quad (2.3)$$

приведённом в [54, 114], где для уточнения концентрации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона используются известные значения \bar{n} и β . В этом

уравнении: β - общая константа устойчивости. По уравнению (2.3) была найдена зависимость \bar{n} от $-\lg[L]$ с уточнённой концентрацией лиганда, и методом Бьеррума графически были найдены величины ступенчатых констант устойчивости образованных комплексных частиц.

Таблица 2.8 – Величины приближённых ступенчатых констант образования комплексов молибдена (V) + оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в температурном интервале от 273 до 338 К в среде HCl (6,5 моль/л), определённые графическим методом Бьеррума

T, К	Pk_1	Pk_2	Pk_3	Pk_4	Pk_5
273 К	4,57±0,27	4,07±0,14	3,78±0,06	3,58±0,10	3,35±0,15
288 К	4,34±0,34	3,90±0,14	3,64±0,43	3,41±0,06	3,28±0,52
298 К	4,28±0,34	3,84±0,10	3,52±0,07	3,29±0,02	3,18±0,89
308 К	4,15±0,33	3,70±0,15	3,46±0,04	3,25±0,90	3,13±0,53
318 К	3,92±0,38	3,53±0,17	3,30±0,09	3,19±0,11	3,06±0,53
328 К	3,87±0,36	3,43±0,23	3,29±0,04	3,15±0,10	3,03±0,57
338 К	3,74±0,38	3,33±0,23	3,19±0,06	3,07±0,11	2,96±0,53

Уравнение (2.3) решали относительно уточнённой концентрации лиганда [L] с использованием разработанной компьютерной программы на языке «Borland Delphi». Уравнение $P_{4y}=0$ решали методом половинного деления. Равновесные концентрации лиганда были определены для всех значений \bar{n} (в пределах 0,5-4,5), шаг составлял 0,1. На рисунке 2.2 графически представлены кривые образования, которые были построены, исходя из зависимости \bar{n} от $-\lg[L]$, после уточнения концентрации [L] для образующихся комплексов молибдена (V) в среде 6,5 моль/л HCl при температурах 273-338 К.

В таблице 2.9 приводятся значения констант устойчивости комплексов молибдена (V) + оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом после уточнения концентраций органических лигандов.

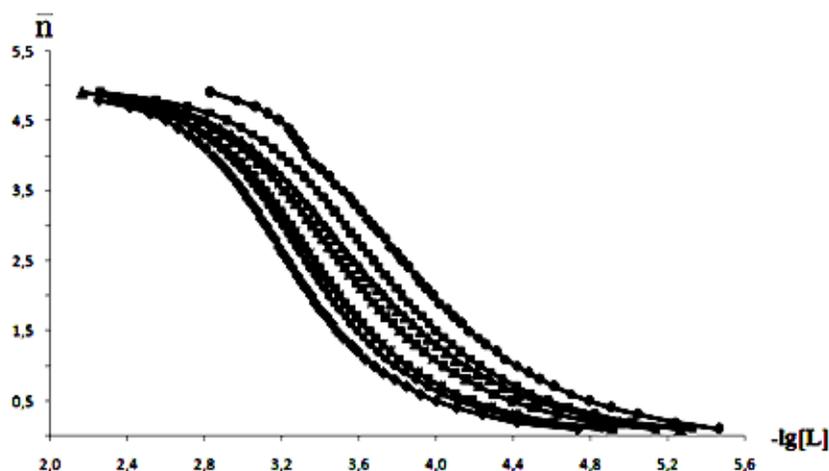


Рисунок 2.2 - Кривые образования комплексов молибдена (V) + оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при температурах от 273 до 338 (298) К в среде HCl с концентрацией 6,5 моль/л, построенные после уточнения концентрации лиганда с использованием уравнения (2.3).

Таблица 2.9 - Уточнённые константы устойчивости комплексов молибдена (V) + 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в температурном интервале от 273 до 338 К в среде HCl с концентрацией 6,5 моль/л

Т, К	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5
Состав	$[\text{MoOLCl}_4]^-$	$[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3]$	$[\text{MoOL}_3\text{Cl}_2]^+$	$\text{MoOL}_4\text{Cl}^{2+}$	$[\text{MoOL}_5]^{3+}$
273 К	$3,71 \cdot 10^4$	$1,17 \cdot 10^4$	$6,02 \cdot 10^3$	$3,80 \cdot 10^3$	$2,24 \cdot 10^3$
288 К	$2,18 \cdot 10^4$	$7,94 \cdot 10^3$	$4,36 \cdot 10^3$	$2,57 \cdot 10^3$	$1,90 \cdot 10^3$
298 К	$1,90 \cdot 10^4$	$6,91 \cdot 10^3$	$3,31 \cdot 10^3$	$1,95 \cdot 10^3$	$1,51 \cdot 10^3$
308 К	$1,41 \cdot 10^4$	$5,01 \cdot 10^3$	$2,88 \cdot 10^3$	$1,78 \cdot 10^3$	$1,35 \cdot 10^3$
318 К	$8,31 \cdot 10^3$	$3,38 \cdot 10^3$	$1,99 \cdot 10^3$	$1,55 \cdot 10^3$	$1,15 \cdot 10^3$
328 К	$7,41 \cdot 10^3$	$2,69 \cdot 10^3$	$1,95 \cdot 10^3$	$1,41 \cdot 10^3$	$1,07 \cdot 10^3$
338 К	$5,49 \cdot 10^3$	$2,13 \cdot 10^3$	$1,94 \cdot 10^3$	$1,17 \cdot 10^3$	$9,12 \cdot 10^2$

Как видно из таблицы 2.9, с возрастанием температуры величины ступенчатых констант устойчивости комплексов заметно уменьшаются. Следовательно, повышение температуры отрицательно влияет на значения констант устойчивости комплексов и процесс комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-

диметилпиразолин-5-тионом. Из данных этой таблицы также видно, что величины ступенчатых констант устойчивости снижаются и при увеличении количества координированных молекул органических лигандов во внутренней координационной сфере комплексов. Этот экспериментальный факт можно объяснить стерическими препятствиями, создаваемыми координированными объёмными молекулами лиганда. В целом, полученные нами экспериментальные данные при потенциометрическом исследовании комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом согласованы с теорией релаксации, согласно которой координированные внутрисферные молекулы лигандов замещают друг друга.

Далее был использован графическим методом Бьеррума для определения общих констант устойчивости оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V). В качестве примера в таблице 2.10 приведены общие константы устойчивости комплексов молибдена (V) + оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, вычисленные двумя независимыми методами - графическим методом Бьеррума.

Величины общих констант устойчивости комплексов, полученные двумя независимыми методами и представленные в таблице 2.10, показывают, что в целом эти данные удовлетворительно согласуются между собой. В дальнейшем для проведения расчётов мы использовали уточнённые константы устойчивости комплексов, определённые из кривых образования с предварительным уточнением концентрации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона.

На рисунке 2.3 приводятся графические данные зависимости pK_i от $1/T$ для комплексов молибдена (V) + оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, образованных в температурном интервале от 273 до 338 К в среде HCl с концентрацией 6,5 моль/л.

Видно, что зависимость pK_i от $1/T$ для всех оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) во всём интервале температур носит линейный характер и свидетельствует об однотипности процесса комплексообразования при заданных условиях потенциометрического титрования.

Таблица 2.10 - Величины общих констант устойчивости оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V), найденные графическим методами Бьеррума ($\lg \beta$)

$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$	$\lg \beta_4$	$\lg \beta_5$
$[\text{MoOLCl}_4]^-$	$[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3]$	$[\text{MoOL}_3\text{Cl}_2]^+$	$[\text{MoOL}_4\text{Cl}]^{2+}$	$[\text{MoOL}_5]^{3+}$
4,57	8,64	12,42	16,00	19,35
4,34	8,24	11,88	15,29	18,57
4,28	8,12	11,64	14,93	18,11
4,15	7,85	11,31	14,56	17,69
3,92	7,45	10,75	13,94	17,00
3,87	7,30	10,59	13,74	16,77
3,74	7,07	10,26	13,33	16,29

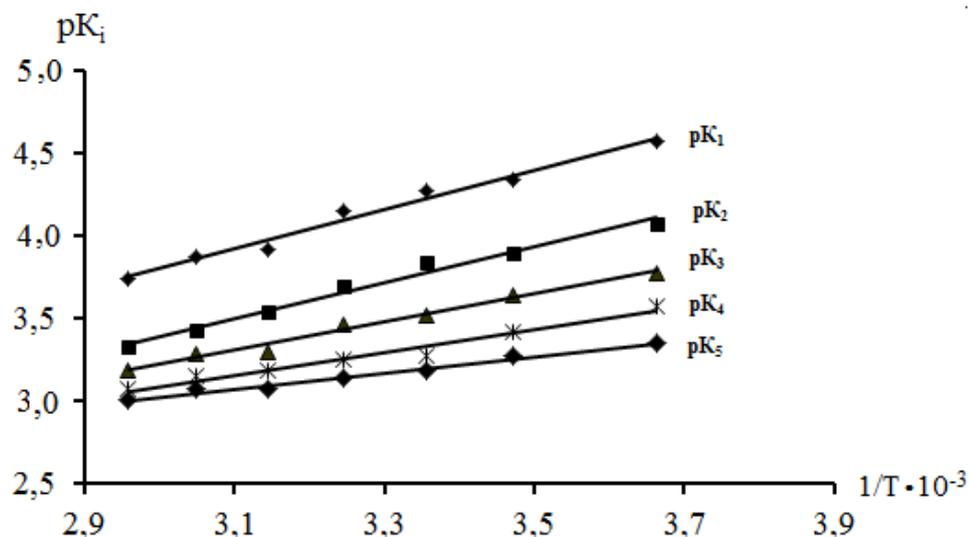


Рисунок 2.3 - Зависимость pK_i от обратной температуры комплексов молибдена (V) + оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в температурном интервале от 273 до 338 К в среде HCl с концентрацией 6,5 моль/л.

Дополнительно с использованием данных рисунка 2.3, по тангенсу угла (α) наклона прямых были найдены значения энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS). Энергия Гиббса рассчитана по формуле $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$. Известно, что определение

величин термодинамических функций химических процессов, в том числе, реакций комплексообразования, позволяет определить направление этих процессов и характер взаимодействия реагирующих компонентов.

По уравнениям Глю и Кларка [127] и с помощью регрессивного метода нами определялись величины энтальпии и энергии Гиббса для реакций образования комплексов молибдена (V) + 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом:

$$\lg K = -\frac{\Delta_r G^0}{R \cdot 298,15 \cdot 2,3} + \frac{\Delta H}{R \cdot 2,3} \left[\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right]. \quad (2.4)$$

Значение ΔH из уравнения (2.4) было определено по тангенсу угла наклона зависимости $\lg K_i$ от $\left[\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right]$, а величину ΔG - по отрезку, который отсекался этой прямой на оси ординат (рисунок 2.4). Значения энтропии (ΔS) вычисляли согласно уравнению: $\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$.

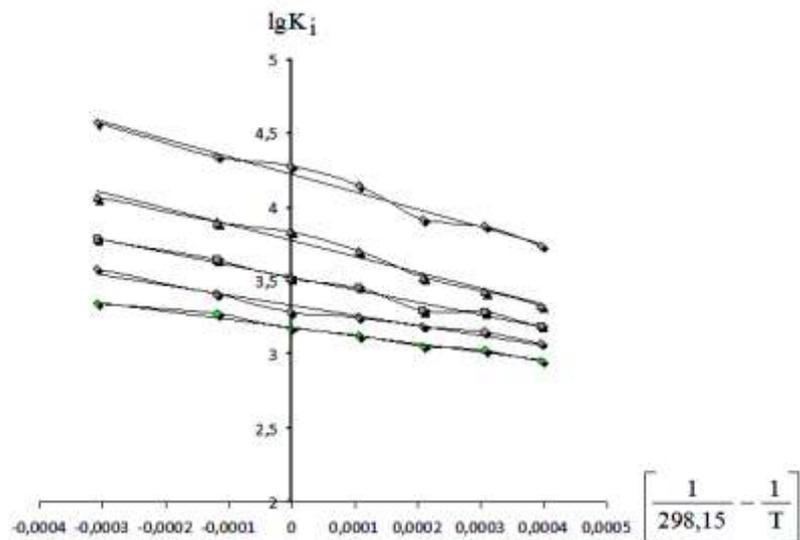


Рисунок 2.4 – Зависимости $\lg K_i$ от $\left[\left(\frac{1}{298,15} \right) - \left(\frac{1}{T} \right) \right]$ для реакций образования одно-, двух-, трёх-, четырёх- и пятизамещённых оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) при 273-338K: 1 - $\lg K_1$, 2 - $\lg K_2$, 3 - $\lg K_3$, 4 - $\lg K_4$, 5 - $\lg K_5$.

Как видно из рисунка 2.4, при образовании комплексных частиц в температурном интервале от 273 до 338 К зависимости $\lg K_i$ от $\left[\left(\frac{1}{298,15} \right) - \left(\frac{1}{T} \right) \right]$ являются линейными, и можно констатировать, что реакции комплексообразования протекают однотипно (таблица 2.11).

Таблица 2.11 - Величины термодинамических характеристик процесса образования комплексов молибдена (V) + оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в температурном интервале от 273 до 338 К в среде HCl с концентрацией 6,5 моль/л

Состав соединений	$-\Delta G$, кДж/моль	$-\Delta H$, кДж/моль	ΔS , Дж/К моль ⁻¹
$[\text{MoO}]^{3+} + \text{L} = [\text{MoOL}]^{3+}$	24,11	22,73	4,65
$[\text{MoOL}]^{3+} + \text{L} = [\text{MoOL}_2]^{3+}$	25,56	20,61	3,18
$[\text{MoOL}_2]^{3+} + \text{L} = [\text{MoOL}_3]^{3+}$	20,12	16,21	13,11
$[\text{MoOL}_3]^{3+} + \text{L} = [\text{MoOL}_4]^{3+}$	19,03	13,24	19,45
$[\text{MoOL}_4]^{3+} + \text{L} = [\text{MoOL}_5]^{3+}$	18,27	93,73	29,85

Исходя из данных таблицы 2.11, можно констатировать, что процесс образования оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) является экзотермичным, то есть реакция сопровождается уменьшением внутренней энергии системы. Этот экспериментальный факт свидетельствует в пользу образования более прочных координационных связей между ионом комплексообразователем и лигандами. Видно, что энтальпийный (ΔH) и энтропийный (ΔS) факторы на разных стадиях реакции комплексообразования по-разному влияют на глубину протекания процесса. Величина ΔS на первой стадии процесса присоединения одной молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона имеет положительное, а на последующих стадиях отрицательное значение. Согласно данным литературы [5, 115], при образовании комплексных соединений в растворе энтропия принимает отрицательное значение.

Вероятно, на первой стадии образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) преобладает процесс сольватации между молекулами органического лиганда и растворителем, который далее влияет на значение ΔS и, тем самым, способствует возрастанию беспорядка в системе. Известно, что только при отрицательном значении теплового эффекта (ΔH)

реакция комплексообразования протекает самопроизвольно (таблица 2.11). Другими словами, на всех стадиях самопроизвольного протекания реакции комплексообразования основной вклад вносит энтальпийный фактор. Из данных таблицы 2.11 также видно, что величина энергии Гиббса (ΔG) на всех стадиях образования комплексов имеет отрицательное значение и при увеличении количества присоединённых молекул органического лиганда приближается к положительным значениям.

С использованием найденных значений равновесной концентрации лиганда в системе $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] + 1\text{-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом}$ и его окисленной формы - 6,5 моль/л HCl и уточнённых значений констант устойчивости, построили кривые распределения для всех образующихся комплексных частиц при температурах от 273 до 338, приведённые графически на рисунках 2.5-2.11.

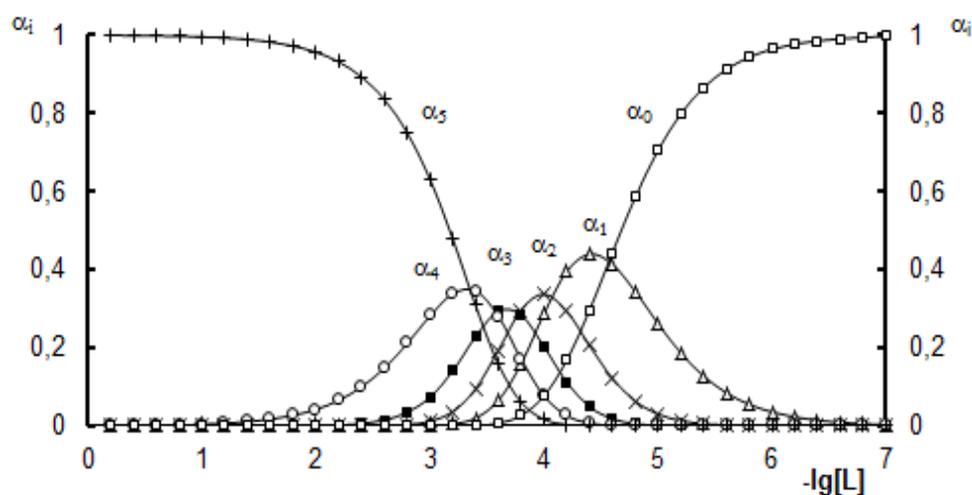


Рисунок 2.5 - Кривые распределения комплексов молибдена (V) + оксохло-ро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при температуре 273 К в среде HCl с концентрацией 6,5 моль/л: α_0 - $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$; α_1 - $[\text{MoOLCl}_4]^-$; α_2 - $[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3]^0$; α_3 - $[\text{MoOL}_3\text{Cl}_2]^+$; α_4 - $[\text{MoOL}_4\text{Cl}]^{2+}$; α_5 - $[\text{MoOL}_5]^{3+}$.

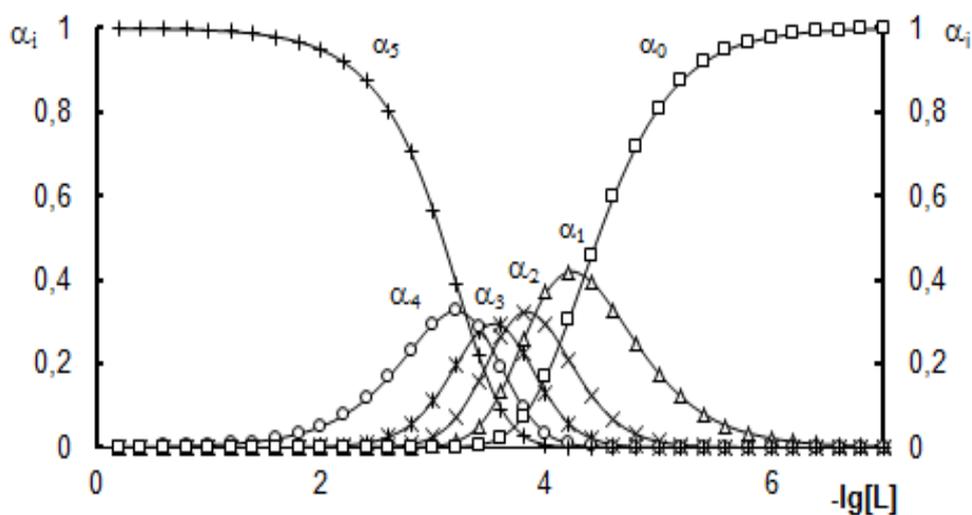


Рисунок 2.6 - Кривые распределения комплексов молибдена (V) + оксохло-ро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при температуре 283 К в среде HCl с концентрацией 6,5 моль/л: α_0 - $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$; α_1 - $[\text{MoOLCl}_4]^-$; α_2 - $[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3]^0$; α_3 - $[\text{MoOL}_3\text{Cl}_2]^+$; α_4 - $[\text{MoOL}_4\text{Cl}]^{2+}$; α_5 - $[\text{MoOL}_5]^{3+}$.

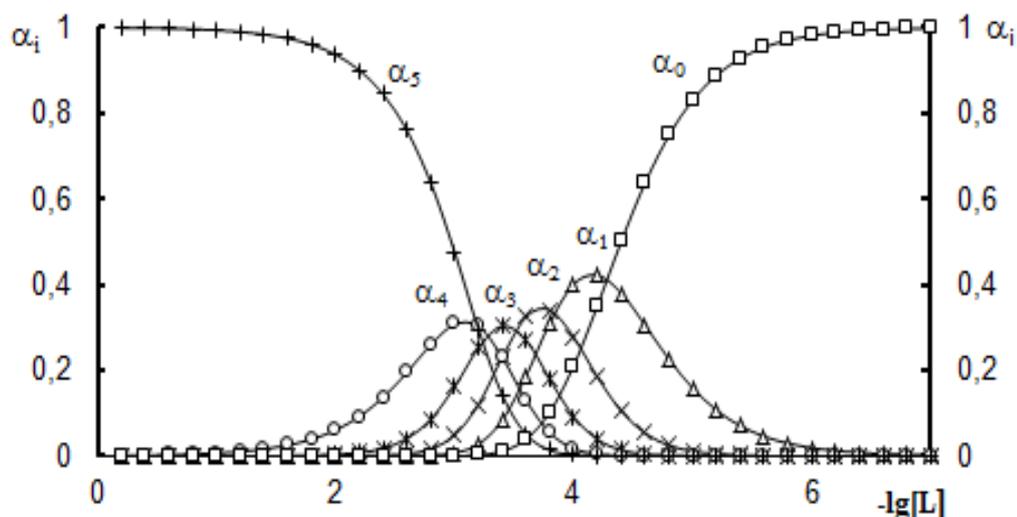


Рисунок 2.7 - Кривые распределения комплексов молибдена (V) + оксохло-ро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при температуре 298 К в среде HCl с концентрацией 6,5 моль/л: α_0 - $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$; α_1 - $[\text{MoOLCl}_4]^-$; α_2 - $[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3]^0$; α_3 - $[\text{MoOL}_3\text{Cl}_2]^+$; α_4 - $[\text{MoOL}_4\text{Cl}]^{2+}$; α_5 - $[\text{MoOL}_5]^{3+}$.

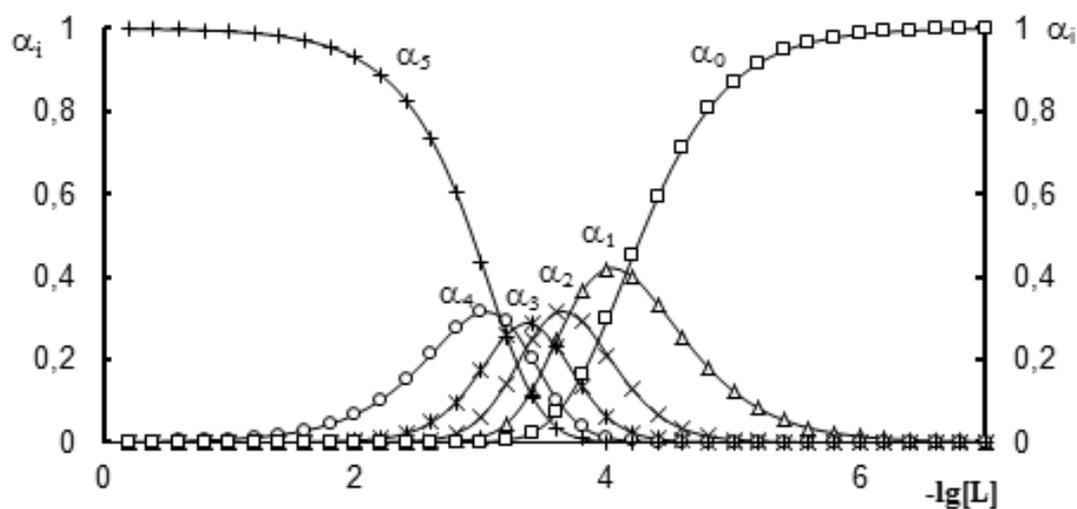


Рисунок 2.8 - Кривые распределения комплексов молибдена (V) + оксохло-ро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при температуре 308 К в среде HCl с концентрацией 6,5 моль/л: α_0 - $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$; α_1 - $[\text{MoOLCl}_4]^-$; α_2 - $[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3]^0$; α_3 - $[\text{MoOL}_3\text{Cl}_2]^+$; α_4 - $[\text{MoOL}_4\text{Cl}]^{2+}$; α_5 - $[\text{MoOL}_5]^{3+}$.

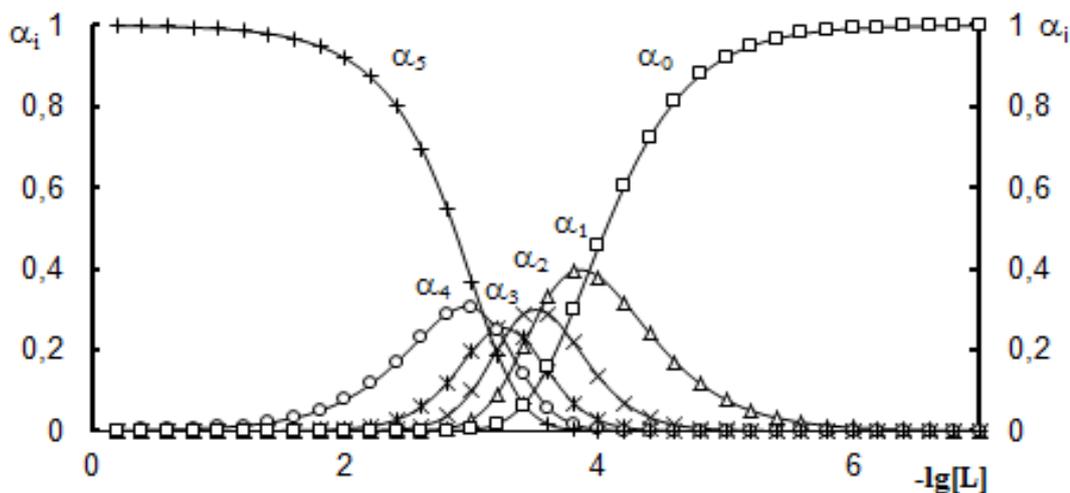


Рисунок 2.9 - Кривые распределения комплексов молибдена (V) + оксохло-ро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при температуре 318 К в среде HCl с концентрацией 6,5 моль/л: α_0 - $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$; α_1 - $[\text{MoOLCl}_4]^-$; α_2 - $[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3]^0$; α_3 - $[\text{MoOL}_3\text{Cl}_2]^+$; α_4 - $[\text{MoOL}_4\text{Cl}]^{2+}$; α_5 - $[\text{MoOL}_5]^{3+}$.

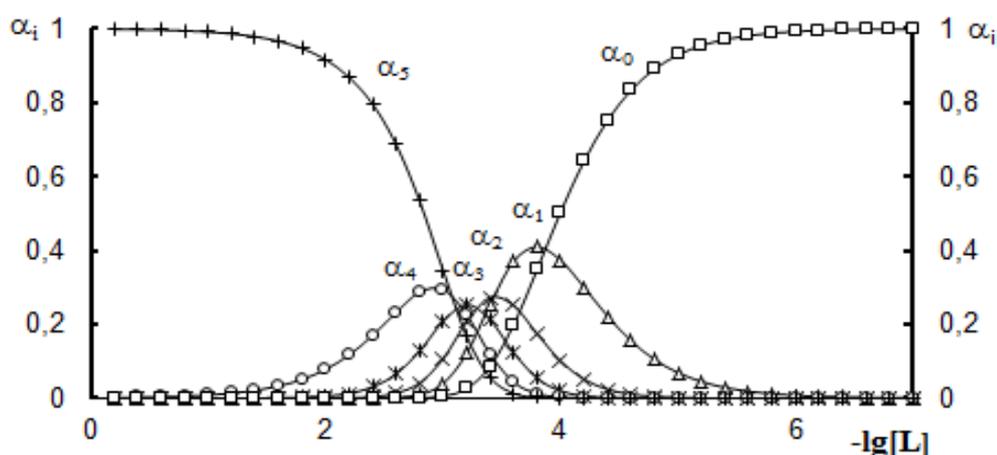


Рисунок 2.10 - Кривые распределения комплексов молибдена (V) + оксохло-ро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при температуре 328 К в среде HCl с концентрацией 6,5 моль/л: α_0 - $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$; α_1 - $[\text{MoOLCl}_4]^-$; α_2 - $[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3]^0$; α_3 - $[\text{MoOL}_3\text{Cl}_2]^+$; α_4 - $[\text{MoOL}_4\text{Cl}]^{2+}$; α_5 - $[\text{MoOL}_5]^{3+}$.

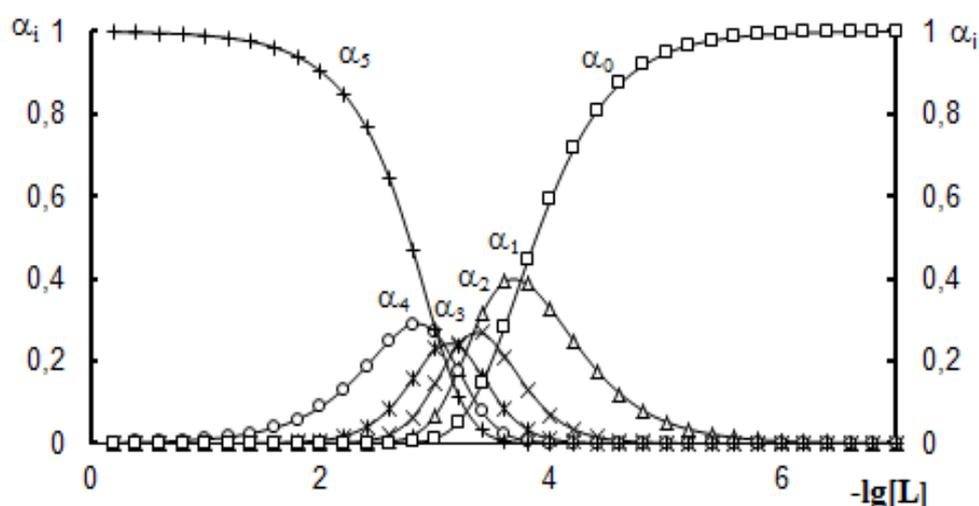


Рисунок 2.11 - Кривые распределения комплексов молибдена (V) + оксохло-ро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при температуре 338 К в среде HCl с концентрацией 6,5 моль/л: α_0 - $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$; α_1 - $[\text{MoOLCl}_4]^-$; α_2 - $[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3]^0$; α_3 - $[\text{MoOL}_3\text{Cl}_2]^+$; α_4 - $[\text{MoOL}_4\text{Cl}]^{2+}$; α_5 - $[\text{MoOL}_5]^{3+}$.

Анализ кривых распределения показывает, что для комплексных частиц составов: $[\text{MoOLCl}_4]^-$, $[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3]^0$, $[\text{MoOL}_4\text{Cl}]^{2+}$, $[\text{MoOL}_4\text{Cl}]^{2+}$ и $[\text{MoOL}_5]^{3+}$, образующихся в среде 6,5 моль /л HCl области их существования почти идентичны, а значения максимума α_i^{\max} выхода равновесных форм комплексов в интервале

Таблица 2.13 - Максимумы выхода комплексных частиц молибдена (V) + оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при температуре 308 К в среде 6,5 моль/л HCl

Соединение	Максимум выхода (α_i^{\max}) комплексных частиц						
	273	288	298	308	318	328	338
$[\text{MoOCl}_5]^{2-} + \text{L} = [\text{MoOLCl}_4]^-$	0,44	0,41	0,44	0,41	0,39	0,40	0,39
$[\text{MoOLCl}_4]^- + \text{L} = [\text{MoOL}_2\text{Cl}_3]^0$	0,33	0,32	0,32	0,31	0,28	0,27	0,26
$[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3]^0 + \text{L} = [\text{MoOL}_3\text{Cl}_2]^+$	0,28	0,29	0,30	0,28	0,24	0,16	0,23
$[\text{MoOL}_3\text{Cl}_2]^+ + \text{L} = [\text{MoOL}_4\text{Cl}]^{2+}$	0,33	0,32	0,30	0,31	0,30	0,28	0,28
$[\text{MoOL}_4\text{Cl}]^{2+} + \text{L} = [\text{MoOL}_5]^{3+}$	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20

2.5. Влияние концентрации HCl на процесс комплексообразования и значения констант устойчивости комплексов молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом

На процесс комплексообразования в растворах, кроме концентрации, температуры и природы реагирующих компонентов, существенное влияние оказывает ионный состав среды. Как было указано выше, с целью установления влияния концентрации HCl на устойчивость и составы комплексов молибдена (V) + оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, нами также проводилось исследование процессов комплексообразования в средах 4,0; 5,0; 6,0; и 7,0 моль/л HCl в интервале температур 273-338 К без изменения условий проведения потенциометрических исследований, кроме концентрации хлороводородной кислоты. Следует отметить, что значения функций образования, количество образующихся частиц и константы устойчивости комплексов молибдена (V) определялись по тем же методикам, которые нами были использованы для процесса комплексообразования в среде 6,5 моль/л HCl. Далее графическим методом Бьеррума определяли константы устойчивости комплексов и затем их уточняли.

Были построены кривые образования комплексов молибдена (V) + 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при температуре 298 К в средах с различной концентрацией HCl (рисунок 2.12).

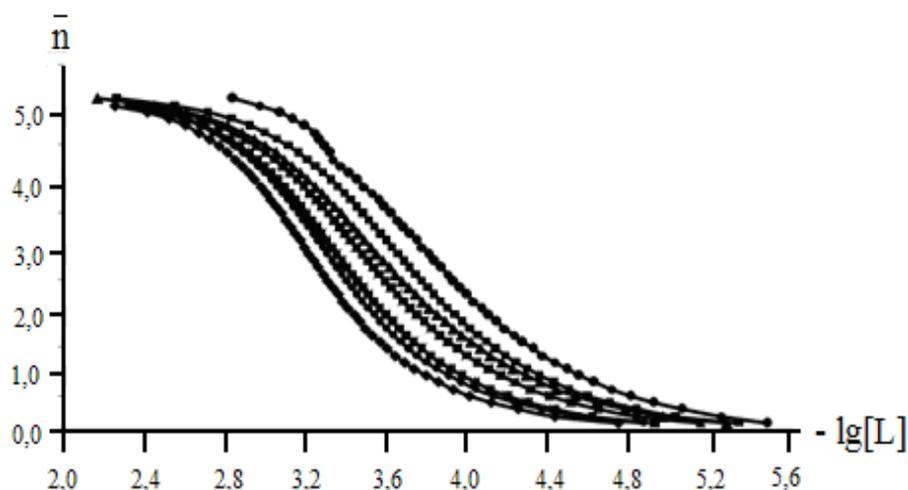


Рисунок 2.12 - Кривые образования комплексов молибдена (V) + 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при температуре 298 К в средах HCl с концентрациями: 1 – 4,0 моль/л; 2 - 4,5 моль/л; 3 - 5,0 моль/л; 4 - 6,0 моль/л; 5 - 7,0 моль/л.

Из рисунка 2.12 видно, что при изменении концентрации HCl форма кривых образования практически не меняется, то есть изменение концентрации хлороводородной кислоты не оказывает особого влияния на характер реакции комплексообразования. Кроме того, при сравнении оценённых констант устойчивости исследованных образованных комплексов (K_1 , K_2 , K_3 , K_4 , K_5) в средах 4,0-7,0 моль/л HCl показало, что значения всех констант устойчивости закономерно меняются с незначительным отличием друг от друга.

В таблице 2.14 представлены результаты расчёта величин ступенчатых констант устойчивости комплексов молибдена (V) + 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах 4,0-7,0 моль/л HCl, определённые из кривых образования и уточнённые вышеназванными методами.

Как видно из таблицы 2.14 (а, б, в, г), при увеличении температуры происходит уменьшение значений всех ступенчатых констант устойчивости, а рост концентраций растворов HCl приводит к возрастанию их значений (рисунок 2.13). Данные эксперимента интерпретируются пересольватацией ионов молибденила

$(\text{MoO})^{3+}$ и молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в более концентрированных растворах хлороводородной кислоты.

Таблица 2.14 - Величины ступенчатых констант образования комплексов молибдена (V) + оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при температурах от 273 до 338 К в средах HCl с концентрациями от 4,0 до 7,0 моль/л, оценённые методом Бьеррума

а) Концентрация HCl = 4,0 моль/л					
T, К	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5
288 К	$6,16 \cdot 10^3$	$1,20 \cdot 10^3$	$5,62 \cdot 10^2$	$2,88 \cdot 10^2$	$1,58 \cdot 10^2$
298 К	$3,46 \cdot 10^3$	$7,76 \cdot 10^2$	$3,98 \cdot 10^2$	$2,34 \cdot 10^2$	$1,28 \cdot 10^2$
308 К	$1,99 \cdot 10^3$	$6,02 \cdot 10^2$	$3,09 \cdot 10^2$	$1,81 \cdot 10^2$	$8,9 \cdot 10^1$
318 К	$1,62 \cdot 10^3$	$1,73 \cdot 10^3$	$2,63 \cdot 10^2$	$1,51 \cdot 10^2$	$7,4 \cdot 10^1$
328 К	$1,12 \cdot 10^3$	$4,89 \cdot 10^2$	$2,08 \cdot 10^2$	$1,34 \cdot 10^2$	$6,6 \cdot 10^1$
338 К	$8,12 \cdot 10^2$	$2,75 \cdot 10^2$	$1,77 \cdot 10^2$	$1,09 \cdot 10^2$	$5,2 \cdot 10^1$

б) Концентрация HCl = 5,0 моль/л					
T, К	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5
273 К	$1,02 \cdot 10^4$	$3,02 \cdot 10^3$	$1,73 \cdot 10^3$	$1,14 \cdot 10^3$	$1,02 \cdot 10^3$
288 К	$7,76 \cdot 10^3$	$2,39 \cdot 10^3$	$1,28 \cdot 10^3$	$8,71 \cdot 10^2$	$7,76 \cdot 10^2$
298 К	$3,63 \cdot 10^3$	$1,41 \cdot 10^3$	$8,51 \cdot 10^2$	$5,62 \cdot 10^2$	$4,67 \cdot 10^2$
308 К	$2,69 \cdot 10^3$	$1,00 \cdot 10^3$	$5,49 \cdot 10^2$	$3,98 \cdot 10^2$	$3,23 \cdot 10^2$
318 К	$1,73 \cdot 10^3$	$7,24 \cdot 10^2$	$4,78 \cdot 10^2$	$3,63 \cdot 10^2$	$2,95 \cdot 10^2$
328 К	$7,76 \cdot 10^2$	$4,26 \cdot 10^2$	$3,02 \cdot 10^2$	$2,57 \cdot 10^2$	$2,13 \cdot 10^2$
338 К	$5,37 \cdot 10^2$	$2,81 \cdot 10^2$	$2,51 \cdot 10^2$	$2,13 \cdot 10^2$	$1,90 \cdot 10^2$

в) Концентрация HCl = 6,0 моль/л					
T, К	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	K ₅
273 К	1,47·10 ⁴	4,78·10 ³	3,01·10 ³	2,08·10 ³	1,54·10 ³
288 К	1,12·10 ⁴	4,46·10 ³	2,75·10 ³	1,94·10 ³	1,47·10 ³
298 К	8,70·10 ³	3,54·10 ³	2,18·10 ³	1,69·10 ³	1,38·10 ³
308 К	5,24·10 ³	2,08·10 ³	1,31·10 ³	1,09·10 ³	8,91·10 ²
318 К	3,71·10 ³	1,73·10 ³	1,14·10 ³	9,12·10 ²	8,31·10 ²
328 К	2,88·10 ³	1,44·10 ³	1,07·10 ³	8,91·10 ²	7,58·10 ²
338 К	2,23·10 ³	1,12·10 ³	8,70·10 ²	6,91·10 ²	6,45·10 ²

г) Концентрация HCl = 7,0 моль/л					
T, К	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	K ₅
273 К	2,57·10 ³	5,24·10 ²	2,51·10 ²	1,73·10 ²	1,34·10 ²
288 К	1,90·10 ³	4,46·10 ²	2,39·10 ²	1,62·10 ²	1,28·10 ²
298 К	1,28·10 ³	3,63·10 ²	1,94·10 ²	1,51·10 ²	1,14·10 ²
308 К	9,54·10 ²	2,81·10 ²	1,58·10 ²	1,25·10 ²	1,04·10 ²
318 К	6,76·10 ²	2,08·10 ²	1,31·10 ²	1,02·10 ²	9,5·10 ¹
328 К	4,78·10 ²	1,51·10 ²	1,04·10 ²	8,9·10 ¹	7,9·10 ¹
338 К	3,89·10 ²	1,28·10 ²	9,01·10 ¹	8,1·10 ¹	7,5·10 ¹

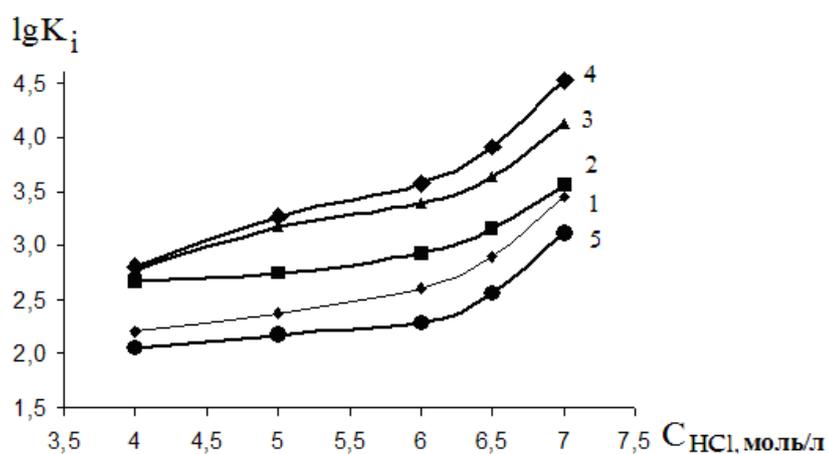


Рисунок 2.13 - Зависимость $\lg K_i$ комплексов молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом от концентрации HCl при температуре 298 К: 1 - $\lg K_1$, 2 - $\lg K_2$, 3 - $\lg K_3$, 4 - $\lg K_4$, 5 - $\lg K_5$.

Значения констант устойчивости 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) определяли по уравнению Васильева [125]:

$$\lg K^0 = \lg K_c - \frac{\Delta \nu Z^2 A \cdot I^{1/2}}{1 + 1,6 \cdot I^{1/2}} + b \cdot I, \quad (2.6)$$

где $\Delta \nu Z^2 = \Delta \nu Z^2_{\text{прод.реак.}} - \Delta \nu Z^2_{\text{исх. соединение}}$ при различных концентрациях HCl были использованы для расчёта величин ΔH , ΔS и ΔG процессов образования комплексов молибдена (V).

Как видно из уравнения (2.6), величины влияния ионных сил на значения термодинамических констант равновесия зависят от знака множителя $\Delta \nu Z^2$.

В реакциях, к которым относятся исследуемые нами системы и образуются разнозарядные комплексы, константы равновесия реакций незначительно зависят от ионной силы, подтверждением чего являются экспериментально полученные зависимости $\lg K_i$ от C_{HCl} . Поскольку для системы Mo (V) + 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде HCl 4,0-7,0 моль/л HCl знак множителя $\Delta \nu Z^2$ почти равен нулю, то можно допустить, что второй член в уравнении Васильева также становится равным нулю.

Определённые при температуре 298 К общие константы устойчивости оксогалогено-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов оказались равными: $K_1 = 3,77$, $K_2 = 3,23$, $K_3 = 2,95$, $K_4 = 2,75$, $K_5 = 2,38$.

Известно, что по значениям термодинамических характеристик процессов комплексообразования можно судить о самопроизвольном или принудительном протекании химических реакций. Нами были определены для реакций комплексообразования молибдена (V) + 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при температуре 298 К в средах HCl с концентрациями от 4,0 до 7,0 значения термодинамических характеристик, которые приводятся в таблице 2.15.

Таблица 2.15 – Величины термодинамических характеристик процесса образования комплексов молибдена (V) + оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах 4,0-7,0 моль/л HCl, при 298 К

Состав соединений	а) Концентрация HCl = 4,0 моль/л		
	-ΔG, кДж/моль	-ΔH, кДж/моль	-ΔS, Дж/моль ⁻¹ ·К
[MoOLCl ₄] ⁻	22,93±1,08	31,26±3,86	36,92±12,67
[MoOL ₂ Cl ₃] ⁰	18,42±1,25	21,68±2,27	17,16±7,44
[MoOL ₃ Cl ₂] ⁺	16,31±0,68	14,45±7,31	1,77±23,97
[MoOL ₄ Cl] ²⁺	14,60±0,62	14,43±1,53	3,43±5,04
[MoOL ₅] ³⁺	13,40±3,98	17,41±1,93	-18,60±6,35

Состав соединений	б) Концентрация HCl = 5,0 моль/л		
	-ΔG, кДж/моль	-ΔH, кДж/моль	-ΔS, Дж/моль ⁻¹ ·К
[MoOLCl ₄] ⁻	24,98 ± 1,96	39,61 ± 4,50	60,70 ± 14,77
[MoOL ₂ Cl ₃] ⁰	20,98 ± 0,91	30,57 ± 3,36	40,71 ± 11,04
[MoOL ₃ Cl ₂] ⁺	18,71 ± 0,57	23,23 ± 3,88	23,23 ± 12,73
[MoOL ₄ Cl] ²⁺	17,34 ± 0,68	22,66 ± 3,85	23,96 ± 12,62
[MoOL ₅] ³⁺	16,20 ± 3,19	25,02 ± 2,68	37,29 ± 8,80

Состав соединений	в) Концентрация HCl = 6,0 моль/л		
	-ΔG, кДж/моль	-ΔH, кДж/моль	-ΔS, Дж/моль ⁻¹ ·К
[MoOLCl ₄] ⁻	25,45 ± 1,88	25,91 ± 2,65	-9,15 ± 17,93
[MoOL ₂ Cl ₃] ⁰	22,14 ± 1,19	20,31 ± 2,18	0,56 ± 7,16
[MoOL ₃ Cl ₂] ⁺	21,05 ± 0,63	22,60 ± 2,61	-12,60 ± 8,54
[MoOL ₄ Cl] ²⁺	19,85 ± 0,57	20,96 ± 2,81	-10,25 ± 9,21
[MoOL ₅] ³⁺	17,00 ± 3,98	14,00 ± 3,79	6,57 ± 8,47

Состав соединений	г) Концентрация HCl = 7,0 моль/л		
	$-\Delta G$, кДж/моль	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/моль ⁻¹ ·К
$[\text{MoOLCl}_4]^-$	$20,31 \pm 1,37$	$22,98 \pm 2,29$	$-22,94 \pm 13,88$
$[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3]^0$	$16,60 \pm 0,20$	$19,54 \pm 2,07$	$-15,35 \pm 6,81$
$[\text{MoOL}_3\text{Cl}_2]^+$	$14,61 \pm 0,74$	$15,29 \pm 1,47$	$-6,69 \pm 4,83$
$[\text{MoOL}_4\text{Cl}]^{2+}$	$13,12 \pm 0,57$	$12,61 \pm 1,23$	$-1,96 \pm 9,58$
$[\text{MoOL}_5]^{3+}$	$12,13 \pm 3,08$	$9,93 \pm 0,79$	$1,03 \pm 8,67$

Как видно из таблицы 2.15, при постоянной температуре (298 К) увеличение концентрации HCl оказывает значительное влияние на величины ΔH , ΔS и ΔG процессов образования оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V). Графические изображения зависимости ΔH , ΔS и ΔG реакций образования комплексов от концентрации HCl при 298 К приведены на рисунках 2.14-2.16.

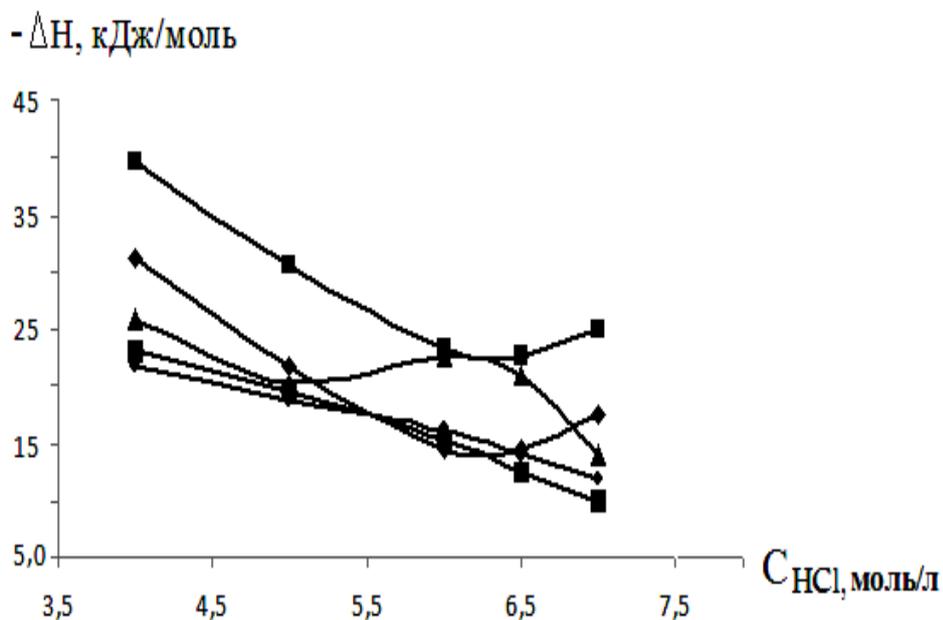


Рисунок 2.14 - Зависимость ΔH реакций образования оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов Mo (V) от концентрации HCl: 1 - $[\text{MoOLCl}_4]^-$; 2 - $[\text{MoOLCl}_3]$; 3 - $[\text{MoOLCl}_2]^+$; 4 - $[\text{MoOL}_4\text{Cl}]^{2+}$; 5 - $[\text{MoOL}_5]^{3+}$.

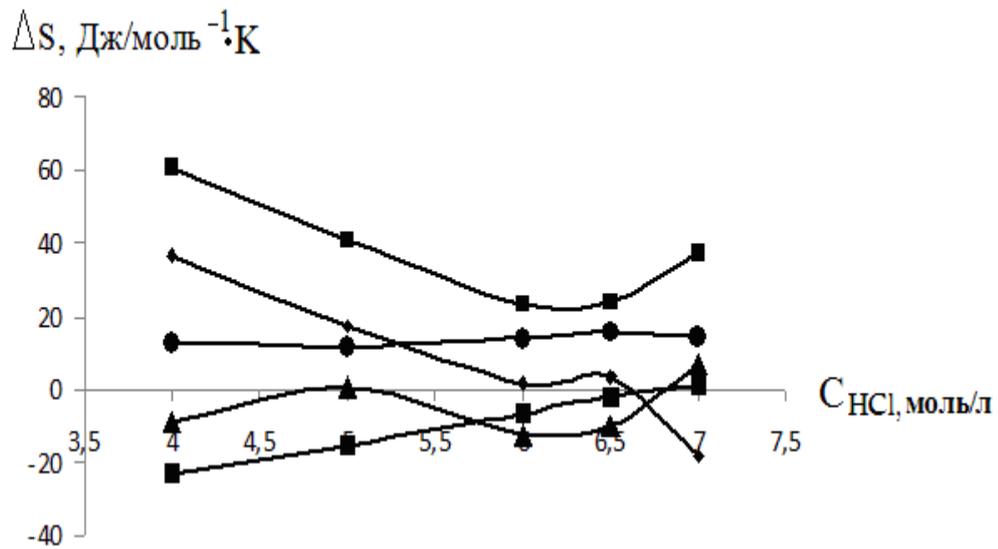


Рисунок 2.15 - Зависимость ΔS реакций образования оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов Mo (V) от концентрации HCl: 1 - $[\text{MoOLCl}_4]^-$; 2 - $[\text{MoOLCl}_3]$; 3 - $[\text{MoOLCl}_2]^+$; 4 - $[\text{MoOL}_4\text{Cl}]^{2+}$; 5 - $[\text{MoOL}_5]^{3+}$.

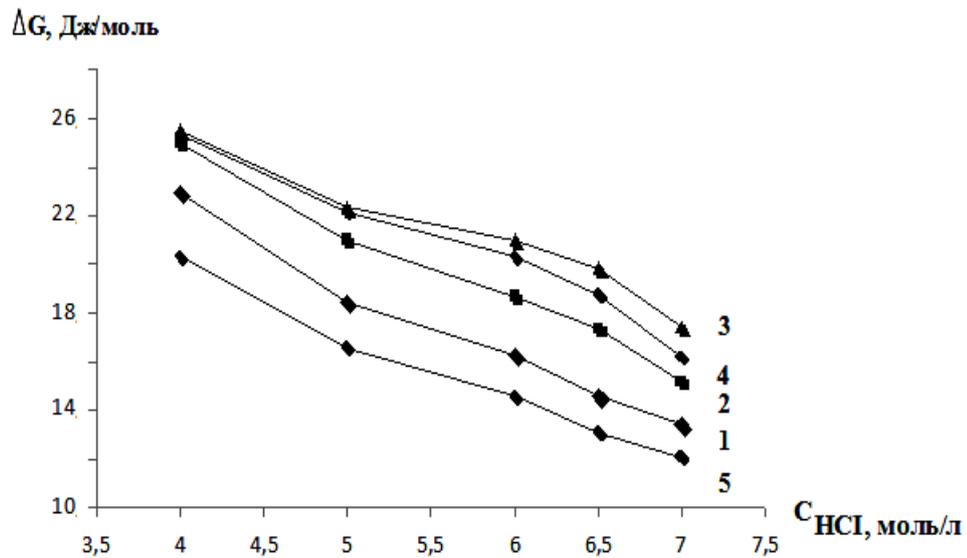


Рисунок 2.16 - Зависимость ΔG реакций образования оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов Mo (V) от концентрации HCl: 1 - $[\text{MoOLCl}_4]^-$; 2 - $[\text{MoOLCl}_3]$; 3 - $[\text{MoOLCl}_2]^+$; 4 - $[\text{MoOL}_4\text{Cl}]^{2+}$; 5 - $[\text{MoOL}_5]^{3+}$.

Приведённые на рисунках 2.14-2.16 данные показывают, что величины зависимости энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS) и энергии Гиббса (ΔG) от концентрации HCl изменяются в широком диапазоне. При концентрации 4,0 и 5,0 моль/л HCl значения энтропии одно- и двухзамещённых комплексов имеют отрицательное значение, а в остальных стадиях процесса комплексообразования эти функции принимают разные положительные значения. Например, в среде 4,0 моль/л HCl

при образовании одно-, двух-, трёх-, четырёх- и пятизамещённых комплексов молибдена (V) наблюдается резкое увеличение значений ΔH от -23,5 до 0,07 кДж/моль. Аналогичное изменение прослеживается и для значений изобарно-изотермического потенциала (ΔG) системы. Анализ данных термодинамических функций процесса комплексообразования Mo (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, представленных в таблице 2.15 (а, б, в, г), показывает, что эти изменения носят сложный характер. Вероятно, такие скачкообразные изменения значений ΔH , ΔS и ΔG процессов комплексообразования в более разбавленных растворах HCl обусловлены одновременным протеканием гидролиза исходных соединений, вхождением молекул растворителя во внутреннюю сферу комплексов и сольватацией, как иона молибдена (V), так и гетероциклического органического лиганда. Несмотря на сложный характер данных термодинамических функций процессов комплексообразования Mo (V) в средах 4,0-7,0 моль/л HCl, можно констатировать, что концентрация кислоты играет определённую роль в образовании координационных соединений молибдена (V) + 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион.

Исходя из вышеизложенного, можно констатировать, что в процессе комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в широком интервале концентраций хлороводородной кислоты и при температурах 273-338 К установлено образование пяти комплексных форм молибдена (V), что подтверждается потенциометрическими исследованиями. Для указанных соединений проведено определение и уточнение констант устойчивости, определены величины термодинамических характеристик процессов комплексообразования Mo (V) + 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде HCl с концентрациями от 4,0 до 7,0 моль/л, выявлены максимальный выход и области существования всех комплексных форм и их зависимость от обратного логарифма равновесной концентрации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. Полученные экспериментальные данные позволили разработать оптимальные условия синтеза новых, ранее не известных в литературе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных координационных соединений молибдена (V), а также определить пути их практического использования в народном хозяйстве, промышленности и для нужд различных областей науки.

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА (V) С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОНОМ (L) И 8-ОКСИХИНОЛИНОМ (L¹)

3.1. Образование координационных соединений молибдена (V)

с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом

Будучи гетероциклическим органическим соединением, 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион (тиопирин) является одним из основных представителей ряда производных пиразола, ввиду таких своих свойств, как высокая биологическая активность, резко выраженные реакционные способности, которые проявляются при комплексообразовании с различными ионами d-переходных металлов. Каталитическая и биологическая активность указанных соединений может значительно изменяться в связи с координацией лигандов к ионам металлов. В литературных источниках приводится ряд сведений, которые посвящены синтезу и изучению сольватных комплексов молибдена (V) + тиопирином (1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом), авторы получали указанные комплексы общего состава $[\text{MoOL}_2\text{SCl}_2]\text{Cl}$, где L - тиопирин, а S - органические растворители (ДМФА, ДМСО и пиридин). Однако, в литературных источниках не представлены сведения по изучению процессов комплексообразования Mo (V) с указанным лигандом в растворах хлороводородных кислот, также отсутствуют сведения о физико-химических свойствах координационных соединений молибдена (V) + 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, с содержанием различных неорганических лигандов [116]. Поэтому мы провели систематическое изучение процесса комплексообразования молибдена (V) с указанным лигандом в широких интервалах температуры и концентрации HCl, осуществили синтез новых 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных- (L) координационных соединений молибдена (V) в растворах 5,0-6,0 моль/л HCl, HBr, 5 моль/л CH₃COOH и их смеси с тиоцианатом аммония и ДМФА при комнатной температуре и слабом нагревании реакционной системы. Мольное соотношение Mo:L варьировалось от 1:1 до 1:6. Как было отмечено выше, исходными соединениями были $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и

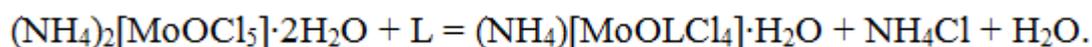
$(\text{NH}_4)_2[\text{MoOBr}_5]$, синтезированные по методикам, приведённым в [14, 113] и усовершенствованных нами для указанных соединений.

Все используемые в синтезе указанных соединений органические растворители очищались от примесей согласно [117].

3.1.1. Взаимодействие $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах галогеноводородных кислот

Синтез $(\text{NH}_4)[\text{MoOLCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I). Бралось соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = 1 г (0,0031 моль), растворялось в HCl (10 мл - 6,0 моль/л), затем добавляли 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион (небольшими порциями, 0,63 г - 0,0031 моль) Мольное соотношение смеси Mo:L = 1:1. Полученную смесь перемешивали, отстаивали (1 час), из раствора выпадал осадок зелёного цвета. Осадок фильтровали, промывали 3-4 раза небольшими порциями (10-16 мл) раствором хлороводородной кислоты с концентрацией 6,0 моль/л, затем эфиром и ацетоном. Полученный осадок был высушен до постоянного веса в вакуумном эксикаторе с твёрдым KOH. Выход синтезированного соединения равен 75%. Синтезированный продукт имеет хорошую растворимость в воде и таких органических растворителях, как этанол, диметилформамид, диметилсульфоксид, однако, в других известных органических растворителях не растворяется.

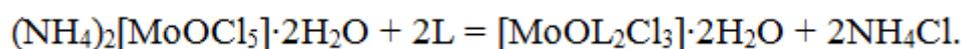
Образование указанного координационного соединения можно описать следующим уравнением:



Синтез $[\text{MoOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II). Соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,0 г, 0,0031 моль) растворяли в смеси HCl (10 мл, 6,0 моль/л) и ацетона (15мл). В полученный раствор небольшими порциями добавляли 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион (0,0062 моль/л). Мольное соотношение Mo:L = 1:2. Далее смесь реагирующих веществ интенсивно перемешивалась, нагревалась в колбе с обратным холодильником при температуре 40-50°C в течение 45 минут, пока из раствора не выпадал тёмно-зелёный осадок. Осадок фильтровался, промывался водой (30 мл),

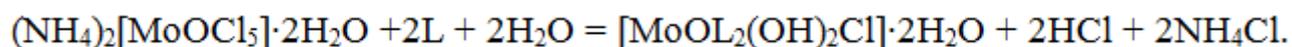
затем хлороводородной кислотой (15 мл, 4 моль/л), ацетоном (20 мл), затем эфиром (15 мл). Полученный осадок высушивали до постоянного веса в вакуумном эксикаторе над концентрированной H_2SO_4 . Выход целевого продукта составлял 60% в перерасчёте на молибден. Полученное комплексное соединение имело хорошую растворимость в диметилсульфоксиде и диметилформамиде, среднюю растворимость в этаноле. В воде и органических неполярных растворителях полученное соединение не растворялось.

Образование указанного координационного соединения можно описать следующим уравнением:



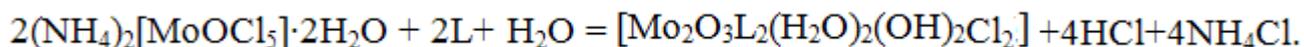
Синтез $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (III). Было взято соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в количестве 1,0 г (0,0031 моль), которое растворяли в 20 мл хлороводородной кислоты (6,0 моль/л). В раствор небольшими порциями приливали 1,25 г (0,0061 моль) 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, который предварительно растворяли в 5 мл хлороводородной кислоты (6,0 моль/л). Для реагирующих компонентов в смеси мольное соотношение $\text{Mo}:\text{L}$ поддерживалось равным 1:2. Полученную смесь помещали в колбу с обратным холодильником, где смесь интенсивно перемешивалась в течение 30 минут при температуре 60-70°C. Из раствора выпадал тёмно-фиолетовый осадок, который фильтровался, затем промывался 10-20 мл раствора хлороводородной кислоты (6,0 моль/л) и 10-20 мл ацетона и эфира. Полученный осадок высушивали до постоянного веса в вакуумном эксикаторе с твёрдым КОН. Выход целевого продукта составлял 70% при перерасчёте на молибден. Полученный продукт имеет хорошую растворимость в воде и таких органических растворителях, как диметилформамид, диметилсульфоксид, однако, в других известных органических неполярных растворителях не растворяется.

Образование указанного координационного соединения можно описать следующим уравнением:



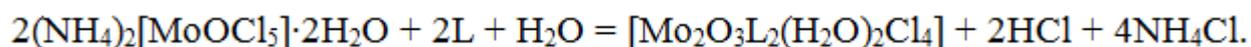
Синтез $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ (IV). Было взято соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в количестве 4,5 г (0,014 моль), которое растворяли в 15 мл хлороводородной кислоты (5,0 моль/л). В раствор небольшими порциями добавляли 5,6 г (0,027 моль) тонко измельчённого 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. Мольное соотношение в смеси $\text{Mo}:\text{L} = 1:2$. Полученную суспензию при слабом нагревании интенсивно перемешивали 30-60 минут, охлаждали льдом, отстаивали в течение 20 часов. Был получен осадок красно-фиолетового цвета, который отфильтровывался из раствора, промывался небольшими порциями (5-10 мл) раствора хлороводородной кислоты с концентрацией 5,0 моль/л, ацетона и эфира, высушивался до постоянной массы, как описано выше. Полученное соединение растворяется в ДМФА, ДМСО, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, не растворяется в воде, CCl_4 , эфире. Выход целевого продукта составил 67% в расчёте на молибден.

Образование указанного координационного соединения можно описать следующим уравнением:



Синтез $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ (V). Соединение 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион (2,76 г, 0,019 моль) растворяли в горячей воде (10 мл), к этому раствору добавляли $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,51 г, 0,0072 моль), растворённого в хлороводородной кислоте (10 мл, 5,0 моль/л). Для смеси мольное соотношение $\text{Mo}:\text{L} = 1:4$. Полученную смесь интенсивно перемешивали и отстаивали при комнатной температуре до выпадения тёмно-синего осадка. Осадок фильтровали, промывали порциями раствором хлороводородной кислоты (10-15 мл, 5,0 моль/л), затем ацетоном и эфиром (по 10-15 мл), высушивали до постоянной массы в вакуумном эксикаторе над твёрдым CaCl_2 . Синтезированное соединение растворяется в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ДМФА, ДМСО, не растворимо в органических неполярных растворителях и воде. Выход целевого продукта составил 62%.

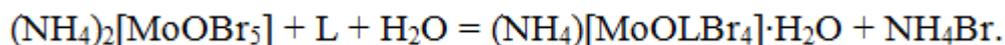
Образование указанного координационного соединения можно описать следующим уравнением:



3.1.2. Взаимодействие $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворе 7 моль/л HBr

Синтез $(\text{NH}_4)[\text{MoOLBr}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (VI). Соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOBr}_5]$ (1,0 г, 0,0018 моль), растворяли в HBr (15 мл, 7,0 моль/л). В полученный раствор небольшими порциями добавляли тонко измельчённый 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион (0,376 г, 0,0018 моль). Полученную суспензию перемешивали мешалкой в течение 30 минут, далее отстаивали при температуре 25°C , из суспензии выпадал тёмно-красный осадок, который отделялся от маточного раствора, промывался последовательно небольшими порциями (по 10-15 мл) раствором HBr с концентрацией 5,0 моль/л, затем ацетоном и эфиром. Далее осадок высушивался до постоянной массы. Выход целевого продукта $\sim 70\%$. Соединение растворяется в воде, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ДМФА, ДМСО, не растворяется в CCl_3 , CCl_4 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и эфире.

Образование указанного координационного соединения можно описать следующим уравнением:



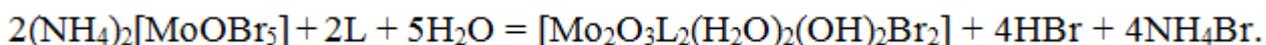
Синтез $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (VII). Было взято соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOBr}_5]$ в количестве 0,98 г (0,0018 моль), которое растворяли в 10 мл HBr с концентрацией 7,0 моль/л. В раствор небольшими порциями добавляли 0,74 г (0,0036 моль) 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, который предварительно тонко измельчали. Для реагирующих веществ мольное соотношение $\text{Mo}:\text{L}$ равно 1:2. Полученную суспензию помещали в плоскодонную колбу, перемешивали в течение 0,5 часа при слабом нагревании при температуре $50\text{-}60^\circ\text{C}$, затем она отстаивалась в течение 1 суток до выпадения осадка. Был получен осадок коричневого цвета, который отделялся от раствора фильтрованием, промывался раствором HBr (10-15 мл, 5,0 моль/л), далее ацетоном и эфиром. Промытый осадок высушивали до постоянной массы. Выход целевого продукта составлял 67%. Соединение растворяется в воде, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ДМФА, ДМСО, минеральных кислотах, не растворяется в CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CCl_3 , CCl_4 , C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$.

Образование указанного координационного соединения можно описать следующим уравнением:



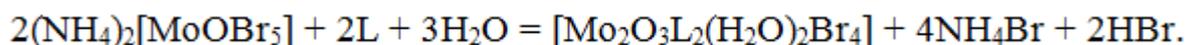
Синтез $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Br}_2]$ (VIII). Указанное координационное соединение было получено аналогично методике, по которой был получен его хлоридный аналог, путём перемешивания раствора, содержащего 0,74 г (0,0036 моль) $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOBr}_5]$ в 10 мл раствора, содержащего HBr с концентрацией 5 моль/л и 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, взятого в количестве 1,5 г (0,0103 моль) и растворённого в 10 мл воды. Для реагирующих компонентов в смеси мольное соотношение $\text{Mo}:\text{L}$ поддерживалось равным 1:2. Выход целевого продукта составил 75% в перерасчёте на молибден. Полученное комплексное соединение частично растворяется в воде, хорошо - в минеральных кислотах, ДМФА, ДМСО, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CCl_3 , CCl_4 , не растворимо в $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и эфире.

Образование указанного координационного соединения можно описать следующим уравнением:



Синтез $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_4]$ (IX). Указанное координационное соединение было получено аналогично методике, по которой был получен его хлоридный аналог, путём перемешивания раствора, содержащего 2,0 г (0,0036 моль) $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOBr}_5]$ в 10 мл раствора, содержащего HBr с концентрацией 5 моль/л и 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, взятого в количестве 1,5 г (0,0073 моль) и растворённого в 10 мл воды. Для реагирующих компонентов в смеси мольное соотношение $\text{Mo}:\text{L}$ поддерживалось равным 1:2.

Тёмно-коричневое соединение растворяется в минеральных кислотах, ДМФА, ДМСО, умеренно в воде, не растворяется в $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, C_6H_6 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, CCl_4 . Выход целевого продукта составляет 75% в перерасчёте на молибден. Соединение образуется по реакции:

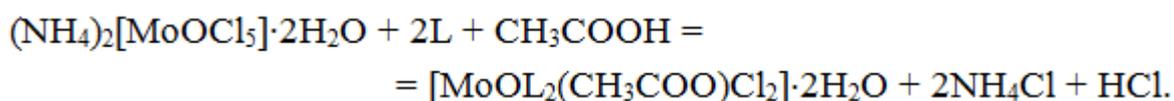


3.1.3. Взаимодействие $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$ с

1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смеси уксусной кислоты и ацетона (Г - Cl, Br)

Синтез $[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (X). Было взято 3,5 г (0,11 моль) соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которое растворялось в смеси 10 мл раствора уксусной кислоты, взятой в концентрации 5,0 моль/л и 10 мл ацетона. В полученную смесь добавляли 4,2 г (0,021 моль) 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. Для реагирующих компонентов в смеси мольное соотношение Mo:L поддерживалось равным 1:2. Была получена смесь, которую нагревали при температуре 50-60°C, затем отстаивали при комнатной температуре до выпадения осадка сине-зелёного осадка. Осадок отделяли от маточного раствора, промывали 15-25 мл раствором уксусной кислоты с концентрацией 1,0 моль/л, ацетоном и эфиром, высушивали в эксикаторе до постоянного веса. Выход целевого продукта составил 60% в перерасчёте на молибден.

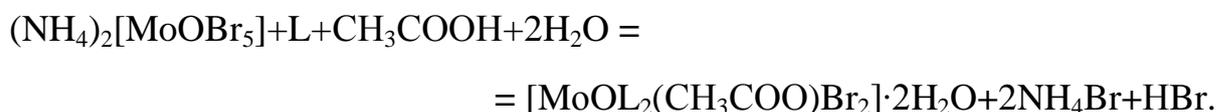
Образование указанного координационного соединения можно описать следующим уравнением:



Синтез $[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XI). Соединение $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOBr}_5]$, взятое в количестве 1,5 г (0,0041 моль), растворяли в смеси, содержащей 10 мл ацетона и 10 мл уксусной кислоты (5,0 моль/л). Была получена суспензия, в которую при интенсивном перемешивании добавляли раствор, содержащий 1,1 г 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона (0,0055 моль), растворённого в 10 мл уксусной кислоты с концентрацией 5,0 моль/л. Для реагирующих веществ мольное соотношение Mo:L составляло 1:2. Полученная смесь нагревалась при 50-60°C до выпадения осадка тёмно-коричневого цвета. Осадок затем промывался холодной водой, потом ацетоном и диэтиловым эфиром по 10-15 мл, высушивался до постоянного веса. Выход целевого продукта составлял 68% в перерасчёте на молибден. Полу-

ченное координационное соединение растворяется в известных полярных органических растворителях, не растворяется в ацетоне, бензоле и эфире.

Образование указанного координационного соединения можно описать следующим уравнением:

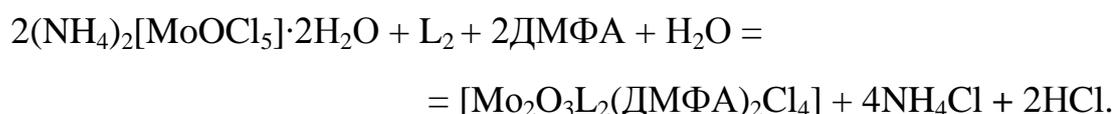


3.1.4. Взаимодействие $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с

1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смеси HCl с ДМФА

Синтез $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{ДМФА})_2\text{Cl}_4]$ (XII). 3,34 г (0,11 моль) $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 20 мл смеси, состоящей из 10 мл ДМФА и 10 мл 6,0 моль/л HCl. К этому раствору при интенсивном перемешивании добавляли 4,2 г (0,021 моль) тонко измельченного 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. Для реагирующих компонентов в смеси мольное соотношение Mo:L поддерживалось равным 1:2. Полученную суспензию нагревали в течение 30-60 минут при температуре 50-60°C в колбе с обратным холодильником до выпадения красно-коричневого осадка. Полученный осадок для удаления избытка исходных соединений промывали хлороводородной кислотой (10-15 мл, 6,0 моль/л), ацетоном и эфиром. Промытый осадок до постоянного веса высушивали в эксикаторе. Выход синтезированного вещества составил 68%. Синтезированное соединение растворимо в органических полярных растворителях и минеральных кислотах, не растворяется в воде, ацетоне, эфире, бензоле.

Образование указанного координационного соединения можно описать следующим уравнением:

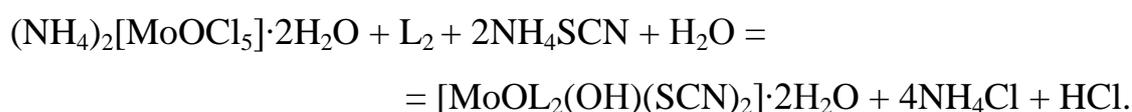


3.1.5. Взаимодействие $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с

1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в присутствии NH_4SCN

Синтез $[\text{MoOL}_2(\text{OH})(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XIII). Было взято 1,1 г соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 0,034 моль, к которому добавили 15 мл хлороводородной кислоты с концентрацией 6,0 моль/л. В полученный раствор последовательно, небольшими количествами было добавлено 0,47 г (0,0062 моль) NH_4SCN , растворённого в 5 мл дистиллированной воды, затем 0,89 г (0,0062 моль) тонкоизмельчённого порошка 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. Для реагирующих компонентов в смеси мольное соотношение $\text{Mo}:\text{NH}_4\text{SCN}:\text{L}$ поддерживалось равным 1:2:2. Была получена суспензия, которую при интенсивном перемешивании нагревали до температуры 50-60°C, затем охлаждали и отстаивали, пока из реакционного раствора не выпадал красно-коричневый блестящий осадок. Полученный осадок фильтровали, промывали небольшими количествами (15 и 10 мл) последовательно ацетоном и эфиром, высушивали в вакуумном эксикаторе над твёрдым КОН до постоянного веса. Выход целевого продукта составил 58,5%, в перерасчёте на молибден. Полученное комплексное соединение растворяется в воде, этаноле, минеральных кислотах, ДМФА, не растворяется в ацетоне, эфире, толуоле.

Образование указанного координационного соединения можно описать следующим уравнением:



Данные элементного анализа координационного соединения, полученного при взаимодействии $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOBr}_5]$ с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде HBr , подтверждают состав полученного соединения.

3.2. Синтез координационных соединений молибдена (V) с 8-оксихинолином (L^1)

Во второй главе исследования описано получение и приведены физико-химические свойства различных координационных соединений d-переходных ме-

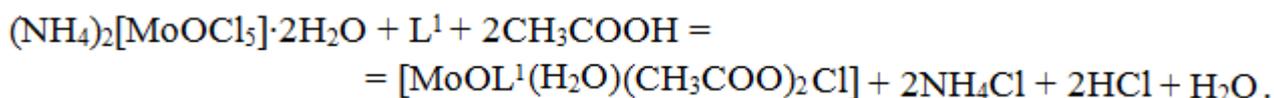
таллов с 8-оксихинолином и рядом его производных. Отмечено, что большинство этих соединений имеют избирательные каталитические, люминесцентные, лекарственные свойства [95-98]. Однако в литературных источниках до настоящего времени не приводятся данные о составе и свойствах координационных соединений молибден (V) + 8-оксихинолин.

3.2.1. Взаимодействие $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с 8-оксихинолином (L^1) в среде уксусной кислоты

Для синтеза новых координационных соединений молибдена (V) с 8-оксихинолином в качестве исходных реагентов использовали $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOBr}_5]$, соответствующие квалификации «ч.», а 8-оксихинолин, CH_3COOH , NH_4OH и NH_4SCN – марки «х.ч.». Указанные координационные соединения синтезировали в среде уксусной кислоты с концентрацией 5 моль/л, а также смеси CH_3COOH с NH_4SCN , для реагирующих компонентов в смеси мольное соотношение Mo:L поддерживалось равным от 1:1 до 1:6.

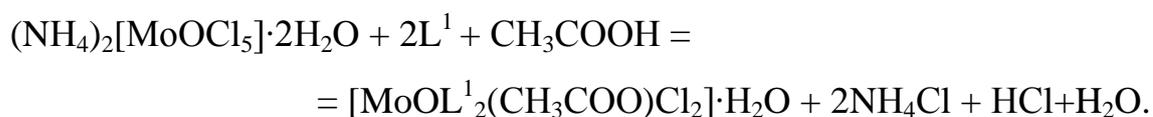
Синтез $[\text{MoOL}^1(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}]$ (XIV). Взято соединение 8-оксихинолин (0,44 г, 0,003 моль), к нему добавляли раствор уксусной кислоты (15 мл, 5,0 моль/л). Получили раствор, в который добавляли $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,20 г, 0,0061 моль) при перемешивании. Мольное соотношение в смеси Mo:L поддерживалось равным 1:1. Полученный раствор в течение 30-60 минут нагревался при температуре 50-60°C до выпадения тёмно-зелёного осадка. Затем осадок отлежали фильтрованием, промывали небольшими количествами (10-15 мл) последовательно уксусной кислотой (2,0 моль/л) и эфиром, далее высушивали в вакуумном эксикаторе до постоянного веса. Выход целевого продукта составил 73% в перерасчёте на молибден. Полученное соединение хорошо растворимо в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, частично в ацетоне, не растворяется в воде, эфире, гексане, хлороформе.

Образование указанного координационного соединения можно описать следующим уравнением:



Синтез $[\text{MoOL}^1_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (XV). Было взято 0,89 г 8-оксихинолина (0,0061 моль), который растворяли в 15 мл уксусной кислоты с содержанием 5 моль/л. В полученную суспензию добавляли $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1,0 г, 0,0031 моль/л), который был предварительно растворён в уксусной кислоте (10 мл, 5,0 моль/л). Мольное соотношение в смеси $\text{Mo}:\text{L}^1$ составляло 1:2. Смесь компонентов нагревали в течение 1,5 часа при температуре $\sim 50^\circ\text{C}$ в колбе с обратным холодильником, далее смесь охлаждалась с выпадением тёмно-синего осадка. Образовавшийся осадок фильтровали, промывали раствором уксусной кислоты, ацетоном, эфиром, высушивали до постоянного веса. Выход синтезированного соединения составлял 70%. Полученное синтезированное соединение имеет хорошую растворимость в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, этаноле, ацетоне, не растворяется в воде, эфире, хлороформе.

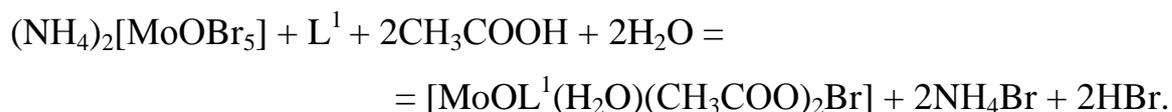
Образование оксогалогено-8-оксихинолинового координационного соединения молибдена (V) можно представить в виде следующей реакции:



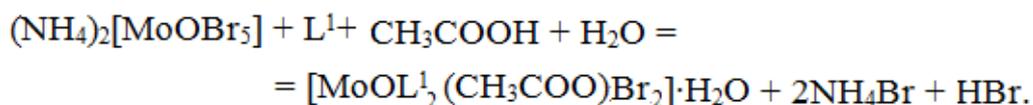
3.2.2. Взаимодействие $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOBr}_5]$ с 8-оксихинолином (L^1) в среде уксусной кислоты

Синтез $[\text{MoOL}^1(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Br}]$ (XVI). 8-оксихинолин (0,26 г, 0,0018 моль) растворяли в уксусной кислоте (15 мл, 5 моль/л). Был получен раствор, в который вводили $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOBr}_5]$ (1,0 г, 0,0018 моль/л). Мольное соотношение смеси $\text{Mo}:\text{L}$ составляло 1:1. Была получена смесь, которую перемешивали в течение 0,5 часа, далее отстаивали при комнатной температуре с выпадением из раствора смолообразного осадка. Полученный осадок фильтровали, промывали дистиллированной водой и эфиром, высушивали. Выход синтезированного соединения составлял 65%. Отмечено растворение синтезированного соединения в органических полярных растворителях, минеральных кислотах, слабо растворяется в воде и не растворимо в эфире, этиловом спирте и ацетоне.

Синтез нового координационного соединения $[\text{MoOL}^1(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Br}]$ происходит по следующей реакции:



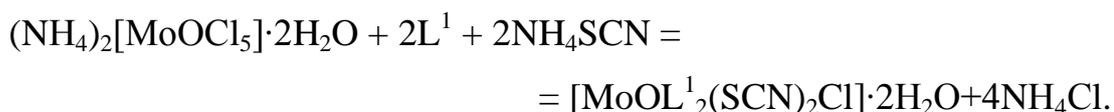
Синтез $[\text{MoOL}^1_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (XVII). Координационное соединение получали в растворе 5,0 моль/л CH_3COOH , аналогично хлоридному комплексу. Для реагирующих компонентов в смеси мольное соотношение Mo:L поддерживалось равным 1:2, путём перемешивания рассчитанных количеств 8-оксихинолина и $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOBr}_5]$. Соединение растворяется в полярных органических растворителях, частично в воде, не растворяется в ацетоне, этаноле и других неполярных органических растворителях. Согласно данным элементного анализа, образование указанного координационного соединения можно описать следующим уравнением:



3.2.3. Взаимодействие $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с 8-оксихинолином в среде 2 моль/л NH_4SCN

Синтез $[\text{MoOL}^1_2(\text{SCN})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XVIII). В 20 мл смеси растворов 2,0 моль/л $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{SCN}$ при интенсивном перемешивании последовательно добавляли 2,5 г (0,0078 моль) измельчённого $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 1,11 г (0,0076 моль) 8-оксихинолина. Для реагирующих компонентов в смеси мольное соотношение Mo:L^1 поддерживалось равным 1:2. Была получена суспензия, которая в течение 30 минут нагревалась при температуре 50-60°C с перемешиванием. Затем раствор при комнатной температуре отстаивался 24 часа с выпадением осадка. Выпавший осадок отделяли из раствора, фильтровали, затем промывали водой, этанолом и эфиром (последовательно небольшими порциями по 10-20 мл), высушивали. Выход целевого продукта составлял 69,5%, в перерасчёте на молибден. Полученное координационное соединение хорошо растворяется в слабых растворах минеральных кислот, ДМФА, ДМСО, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, частично в воде, не

растворяется в эфире, гексане, хлороформе. Образование нового соединения представляется в виде следующего уравнения:



Синтез $[\text{MoOL}^1_2(\text{SCN})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (XIX). Координационное соединение получено по методике, разработанной для хлоридного аналога состава $[\text{MoOL}_2(\text{SCN})_2\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, при перемешивании 0,26 г (0,0018 моль) 8-оксихинолина с тиоцианатом аммония и 1,0 г соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOBr}_5]$ с содержанием 0,0018 моль, в растворе уксусной кислоты (5,0 моль/л CH_3COOH). Для реагирующих компонентов в смеси мольное соотношение $\text{Mo}:\text{L}^1$ поддерживалось равным 1:2. Было получено соединение, представляющее собой порошок тёмно-коричневого цвета, которое растворяется в этаноле, диметилформамиде, нитробензоле, умеренно в воде, не растворяется в других неполярных органических растворителях. Реакцию образования комплекса $[\text{MoOL}^1_2(\text{SCN})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно описать следующим образом:



3.3. Методы анализа разнолигандных

1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных и 8-оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V)

Химические составы синтезированных новых координационных соединений молибдена (V) были установлены с применением методов элементного и рентгенофазового анализов и различных современных инструментальных методов. Содержание молибдена, хлора, брома, серы, координированных и кристаллизационных молекул воды в составе координационных соединений определяли гравиметрическими методами [118-121]. При проведении элементного анализа были использованы растворы HCl , HBr , KOH , HNO_3 , AgNO_3 марок «х.ч.», органические растворители обезвоживали и очищали по известным в литературе методикам [117].

3.3.1. Определение молибдена

Содержание молибдена в составе синтезированных координационных соединений определяли двумя гравиметрическими методами: а) с использованием лабораторного прибора, изображённого на рисунке 3.1, путём восстановления соответствующих навесок координационных соединений при температуре 650-700°C в токе водорода [118,120], а также осаждением его из раствора в виде труднорастворимого осадка $PbMoO_4$. Содержание молибдена рассчитывали по формуле:

$$\%Mo = \frac{m_1 \cdot 0,2956}{m_2} \cdot 100 ,$$

где: m_1 - масса образующегося металлического молибдена, в г;

m_2 - навеска комплексного соединения, в г;

0,2958 - фактор пересчета на молибден.

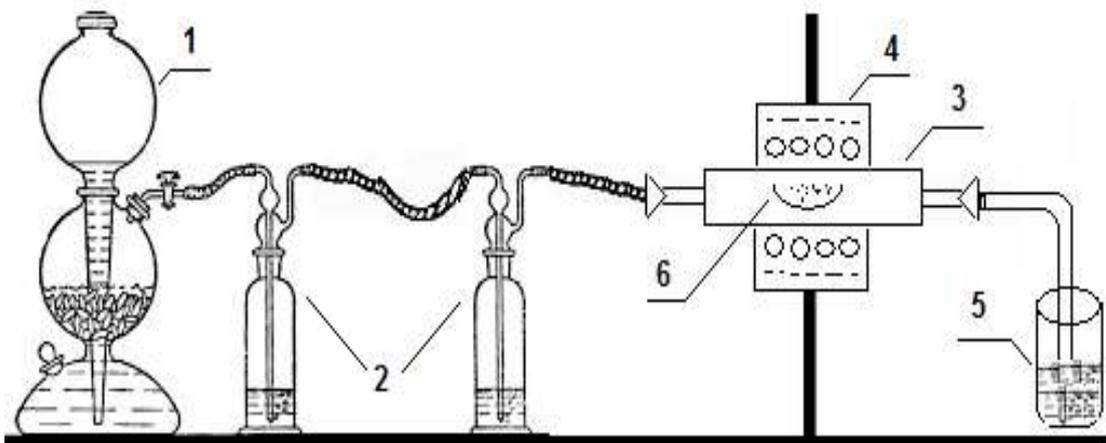


Рисунок 3.1 – Аппарат Киппа; 2 - склянки Дрекслея; 3 - кварцевая трубка; 4 - электропечь; 5 - приёмник; 6 - кварцевая лодочка.

3.3.2. Определение ионов хлора и брома в виде труднорастворимых солей

Содержания ионов хлора и брома в составе координационных соединений определяли гравиметрическим методом анализа [119, 120], потенциометрическим титрованием на иономере ЭВ-75 с компаратором напряжения Р-3003М1. При гра-

виметрическом определении содержание хлора и брома вычисляли по формуле:

$$\% \Gamma = \frac{a \cdot F}{b} \cdot 100, \quad (3.1)$$

где: а - весовая масса осадка;

в - навеска комплекса;

Г – ионы Cl⁻, Br⁻;

F - фактор пересчёта: для хлора составляет 0,2470, для брома - 0,4272.

Для полученных координационных соединений молибдена (V) по результатам элементного анализа были определены элементные составы и химические формулы (таблицы 3.1 и 3.2).

Таблица 3.1 - Элементный состав 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных координационных соединений молибдена (V)

№	Соединение	Найдено, % / Вычислено, %						
		Mo	C	H	N	S	Г	H ₂ O
1	(NH ₄)[MoOLCl ₄]·H ₂ O	19,25	26,55	3,16	8,37	6,35	28,60	3,53
		19,43	26,70	3,24	8,50	6,47	28,74	3,64
2	[MoOL ₂ Cl ₃]·2H ₂ O	14,23	39,34	3,45	8,15	9,70	16,17	5,52
		14,48	39,81	3,62	8,44	9,65	16,06	5,43
3	[MoOL ₂ (OH) ₂ Cl]·2H ₂ O	15,20	42,12	4,10	8,83	10,16	5,47	5,65
		15,33	42,20	4,15	8,95	10,23	5,67	5,75
4	[Mo ₂ O ₃ L ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₂ Cl ₂]	24,14	33,36	3,18	6,98	7,95	8,62	4,43
		24,31	33,43	3,29	7,09	8,10	8,86	4,55
5	[Mo ₂ O ₃ L ₂ (H ₂ O) ₂ Cl ₄]	23,13	31,74	2,85	6,68	7,56	17,11	4,27
		23,22	31,93	2,90	6,77	7,74	17,17	4,35
6	(NH ₄)[MoOLBr ₄]·H ₂ O	14,16	19,58	2,32	6,18	4,65	47,54	2,49
		14,28	19,64	2,38	6,25	4,76	47,62	2,67
7	[MoOL ₂ (OH) ₂ Br]·2H ₂ O	14,24	39,28	3,79	8,28	9,42	11,88	5,29
		14,31	39,37	3,87	8,35	9,54	11,93	5,36
8	[Mo ₂ O ₃ L ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₂ Br ₂]	21,72	29,98	2,86	6,30	7,15	18,12	4,05
		21,85	30,04	2,95	6,37	7,28	18,21	4,09
9	[Mo ₂ O ₃ L ₂ (H ₂ O) ₂ Br ₄]	18,95	26,15	2,24	5,46	6,28	31,72	3,45
		19,11	26,28	2,38	5,57	6,37	31,85	3,58
10	[MoOL ₂ (CH ₃ COO)Cl ₂]·2H ₂ O	13,75	41,83	3,82	8,06	9,20	10,22	5,16
		13,98	41,94	3,93	8,15	9,32	10,34	5,24

11	[MoOL ₂ (CH ₃ COO)Br ₂] \cdot 2H ₂ O	12,28	35,49	3,37	7,12	8,18	20,57	4,56
		12,37	35,58	3,48	7,22	8,25	20,69	4,64
12	[Mo ₂ O ₃ L ₂ (DMFA) ₂ Cl ₄]	20,37	35,76	3,98	8,90	6,78	15,10	-
		20,50	35,87	4,05	8,97	6,83	15,16	-
13	[MoOL ₂ (OH)(SCN) ₂] \cdot 2H ₂ O	13,84	41,68	3,54	12,14	18,42	-	5,16
		13,92	41,76	3,62	12,18	18,56	-	5,22

Таблица 3.2 - Элементный состав 8-оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V)

№	Соединение	Найдено, % / Вычислено, %						
		Mo	C	H	N	S	Г	H ₂ O
1	[MoOL ¹ (H ₂ O)(CH ₃ COO) ₂ Cl]	22,23	29,28	2,89	3,18	—	8,12	4,12
		22,39	36,39	3,03	3,26	—	8,28	4,19
2	[MoOL ₂ ¹ (CH ₃ COO)Cl ₂] \cdot H ₂ O	17,36	43,53	2,95	4,97	—	12,82	3,23
		17,44	43,61	3,08	5,08	—	12,90	3,27
3	[MoOL ¹ (H ₂ O)(CH ₃ COO) ₂ Br]	20,18	32,83	2,68	2,84	—	16,85	3,68
		20,29	2,98	2,75	2,96	—	16,91	3,80
4	[MoOL ₂ ¹ (CH ₃ COO)Br ₂] \cdot H ₂ O	14,96	37,48	3,23	4,33	—	25,15	2,78
		15,01	37,53	3,27	4,37	—	25,02	2,82
5	[MoOL ₂ ¹ (SCN) ₂ Cl] \cdot 2H ₂ O	16,12	40,63	2,31	9,42	10,74	5,96	6,13
		16,27	40,69	2,37	9,49	10,85	6,02	6,10
6	[MoOL ₂ ¹ (SCN) ₂ Br] \cdot 2H ₂ O	15,16	37,76	2,17	8,75	10,12	12,50	5,60
		15,13	37,83	2,21	8,83	10,09	12,61	5,67

3.3.3. Определение степени окисления молибдена в синтезированных координационных соединениях

Известно, что молибден проявляет различные степени окисления: от +2 до +6. Наиболее характерными степенями окисления для него являются +4 и +6, и поэтому в природе чаще встречаются его минералы MoS₂, CaMoO₄, Fe(MoO₄)₂ и др, где его степень окисления соответственно равна +4 и +6.

В процессе комплексообразования часто изменяются, либо стабилизируются низкие и нехарактерные степени окисления поливалентного молибдена. Также не исключена возможность изменения степени окисления молибдена при взаимодей-

ствии исходных оксопентагалогеномолибдатов состава $M_2[MoOG_5]$, где ($M=H, NH_4^+, Na^+, Ca^{2+}$ и др, $G - Cl, Br, J$ и др.), с азот- и серосодержащими органическими лигандами в среде различных растворителей и в результате реакции диспропорционирования исходных оксогалогенидных координационных соединений под действием кислорода воздуха или других факторов. В этой связи, степень окисления молибдена в составе новых координационных соединений определяли методом потенциометрического титрования на приборе PHS-25 pH-Meter.

Изучение растворимости синтезированных соединений в различных растворителях показало, что большинство из оксогалогено-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных и оксогалогено-8-оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V) незначительно растворяются в воде и хорошо в растворах минеральных кислот. Поэтому для определения степени окисления молибдена в синтезированных соединениях, соответствующие навески моно- или биядерных соединений растворяли в 0,01н растворе H_2SO_4 . Для определения точки эквивалентности в качестве индикатора использовали несколько капель соли Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Полученный раствор титровали 0,01н раствором $K_2Cr_2O_7$. По скачку потенциала платинового электрода относительно хлорсеребряного электрода сравнения определяли точку эквивалентности.

На рисунке 3.2 представлены кривые зависимости изменения потенциала системы ΔE от объёма окислителя (ΔV), расходуемого для титрования исследованных моноядерных 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных координационных соединений составов: $(NH_4)_2[MoOCl_5] \cdot 2H_2O$ и $[MoOL_2(OH)_2Cl] \cdot 2H_2O$. Степень окисления молибдена вычисляли по формуле:

$$n = \frac{M \cdot V \cdot C_N}{a \cdot 1000}, \quad (3.2)$$

где: n - количество электронов, участвующих в окислительно-восстановительных реакциях;

M - молекулярная масса комплекса;

V - объём окислителя ($K_2Cr_2O_7$);

C_N - нормальная концентрация окислителя;

a - навеска исследуемого координационного соединения, г.

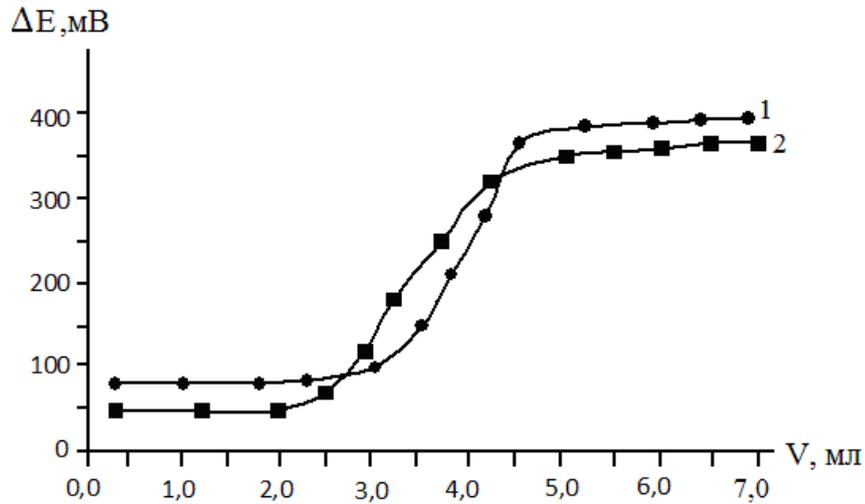


Рисунок 3.2 - Кривая потенциметрического титрования растворов координационных соединений $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для сравнения на рисунке 3.3 приведены кривые потенциметрического титрования биядерных $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом.

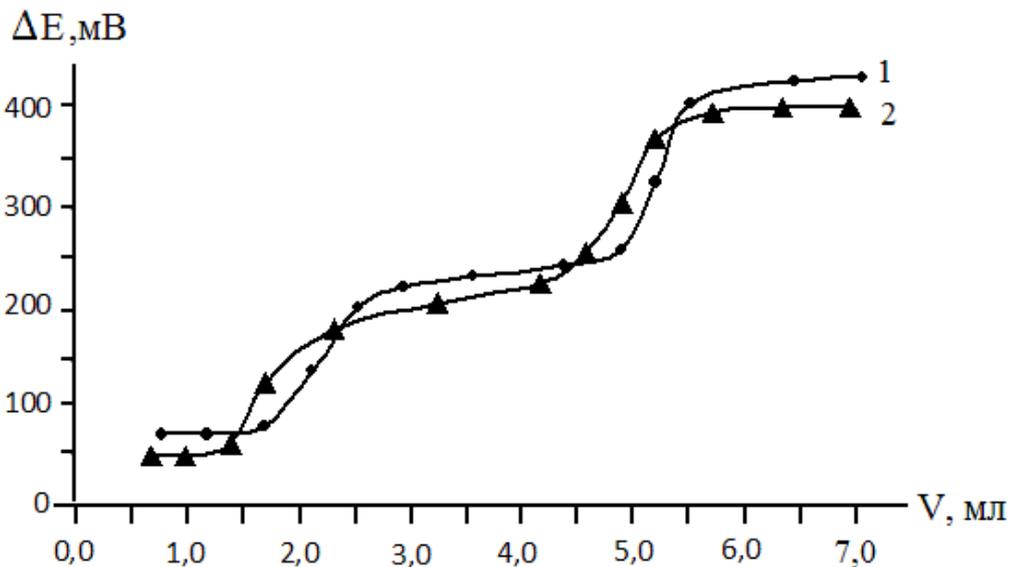


Рисунок 3.3 - Кривые потенциметрического титрования растворов биядерных оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных координационных соединений: 1 - $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$; 2 - $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$.

Также потенциметрическим титрованием определялись степени окисления молибдена в 8-оксихинолиновых координационных соединениях, синтезирован-

ных в нейтральной среде и в растворах уксусной кислоты в присутствии тиоцианата аммония. Расчёты, проведённые на основе данных потенциометрического титрования, показали, что в моноядерных координационных соединениях количество электронов, участвующих в окислении молибдена, равно единице (1,0).

Показано, что в случае биядерных соединений значение n равно двум (2,0), поскольку в состав биядерных соединений входят два иона молибдена (V), и в кислой среде при взаимодействии с окислителями, молибден (V), отдавая два электрона, окисляется до степени окисления + 6. Следовательно, разность степени окисления +6 и количеством электронов, которые принимают участие в окислительно-восстановительной реакции, соответствует степени окисления молибдена.

В таблице 3.3 приведены найденные значения степени окисления молибдена в моноядерных и биядерных 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных и 8-оксихинолиновых координационных соединениях. Видно, что степени окисления молибдена в процессе комплексообразования в растворах не меняются и во всех полученных координационных соединениях равны пяти. Этот факт является подтверждением достоверности данных рентгенофазового и элементного анализов и ряда физико-химических методов исследований, на основе которых в таблице 3.3 были представлены предполагаемые формулы новых координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином.

Результаты потенциометрических исследований также показывают, что в процессе комплексообразования первоначальная степень окисления молибдена за счёт образования нескольких координационных связей между центральным ионом и участвующими в координации донорными атомами, как 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, так и 8-оксихинолина сохраняется и стабилизируется.

Таблица 3.3 - Данные потенциометрического определения степени окисления молибдена (V) в его координационных соединениях с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином

№	Соединение	V окисля в экв. точке, мл	Масса комплекса, г	Кол-во электронов	Степень окисления
1.	$(\text{NH}_4)[\text{MoOLCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,23	0,033	1,95	4,61
2.	$[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,40	0,042	2,12	4,92
3.	$[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$	1,68	0,038	2,00	4,96
4.	$[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$	1,75	0,042	2,13	4,97
5.	$(\text{NH}_4)[\text{MoOLBr}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,25	0,038	2,07	4,97
6.	$[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,27	0,041	2,14	4,94
7.	$[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Br}_2]$	1,70	0,048	2,16	4,92
8.	$[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_4]$	1,66	0,052	2,00	5,01
9.	$[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,21	0,041	2,07	5,02
10.	$[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,33	0,049	2,10	49,6
11.	$[\text{MoOL}_2(\text{OH})(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,42	0,042	2,00	5,0
12.	$[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{ДМФА})_2\text{Cl}_4]$	1,38	0,040	1,97	4,8
13.	$[\text{MoOL}^1(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}]$	1,48	0,037	1,98	4,92
14.	$[\text{MoOL}^1(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Br}]$	1,44	0,042	2,11	4,96
15.	$[\text{MoOL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,51	0,047	2,08	4,97
16.	$[\text{MoOL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,63	0,045	2,16	4,98
17.	$[\text{MoOL}_2^1(\text{SCN})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,55	0,043	2,11	4,97
18.	$[\text{MoOL}_2^1(\text{SCN})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,58	0,046	2,16	4,99

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИНТЕЗИРОВАННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА (V)

Для синтезированных координационных соединений молибдена (V) с оксогалогено-8-оксихинолином и оксогалогено-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом физико-химические свойства исследовались современными инструментальными методами анализов, в частности, с помощью рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрии, потенциометрии, кондуктометрии и др.

4.1. ИК-спектроскопические исследования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных и 8-оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V)

Способ координации гетероциклических органических лигандов, хлорид-, бромид-, тиоцианат- и ацетат-ионов к молибдену (V) были установлены сравнением ИК-спектров не координированных 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, 8-оксихинолина с ИК-спектрами координационных соединений, синтезированных на их основе. ИК-спектры лигандов и комплексных соединений регистрировали в области $400-4000\text{ см}^{-1}$ (рисунки 4.1-4.6).

Анализ ИК-спектров 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона показывает, что в спектре исходного органического лиганда проявляются полосы поглощения средней и высокой интенсивности при 485, 510, 675, 770, 1010, 1035, 1280, 1335, 1445, 1570, 1685, 2320 и $2810-3400\text{ см}^{-1}$. Наличие полос поглощения средней интенсивности при 675, 770 и 1110 см^{-1} свидетельствует о наличии двух таутомерных форм - тионной и тиольной в молекуле 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона.

Координационные соединения молибдена (V) синтезировали в кислой и нейтральной средах. Следовательно, не исключена возможность того, что в состав координационных соединений могут входить, как тионная, так и тиольная форма этого лиганда.

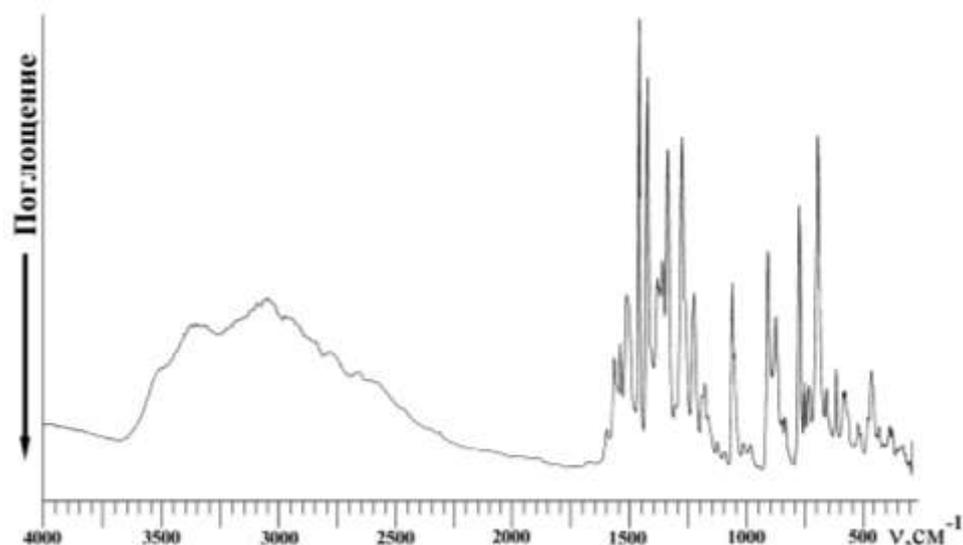


Рисунок 4.1 - ИК-спектр некоординированного 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона.

В [15, 41] показано, что существование той или другой формы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в составе координационных соединений зависит от природы и ионного состава среды. Этими авторами, на примере синтеза в кислой среде координационных соединений рения (V), меди (II), железа (II и III) и других переходных металлов показано, что в составе комплексов находится 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион только в тиольной форме. При синтезе новых координационных соединений молибдена (V) с этим лигандом, установление способа его координации к центральному иону, уточнение донорного атома в составе группы, являющегося активным центром, и принимающего участие в координации к иону металла, является важным.

Представлял особый интерес обнаружение в ИК-спектре органического лиганда наличия тиольной или сульфгидрильной группы. Авторы [117] показали, что для сульфгидрильной группы в ИК-спектре имеются слабые полосы поглощения, находящиеся в областях от 2500 до 2600 cm^{-1} . Как видно из рисунка 4.1, в ИК-спектрах, снятых для 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в частотном интервале от 1800 до 2700 cm^{-1} , в котором должны проявляться полосы поглощения сульфгидрильной группы, полосы поглощения отсутствуют.

При идентифицировании ИК-спектров 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона отмечено, что кроме указанных слабых полос, в ИК-спектрах лиганда отмечено проявление двух полос слабой и средней интенсивности – при 810 и 1078 см^{-1} , соответственно, которые, вероятно, характеризуют связи C=S группы. Также при частотах 1244, 1320, 1368 и 1525 см^{-1} отмечается проявление полос поглощения, относящихся к нелокализованным колебаниям групп C=S и C-N, которые взаимодействуют друг с другом. Проведённые исследования свидетельствуют о том, что молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона находятся только в тионной форме, если соединение в твёрдом состоянии, а если указанный лиганд находится в растворах кислот - в тиольной форме и здесь возможна его координация к ионам металлов. На рисунках 4.2 и 4.3 для сравнения приводятся ИК-спектры двухзамещённых оксохлоро- и оксобромо-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V), полученные в растворах HCl и HBr при мольном соотношении Mo:L от 1:1 до 1:6.

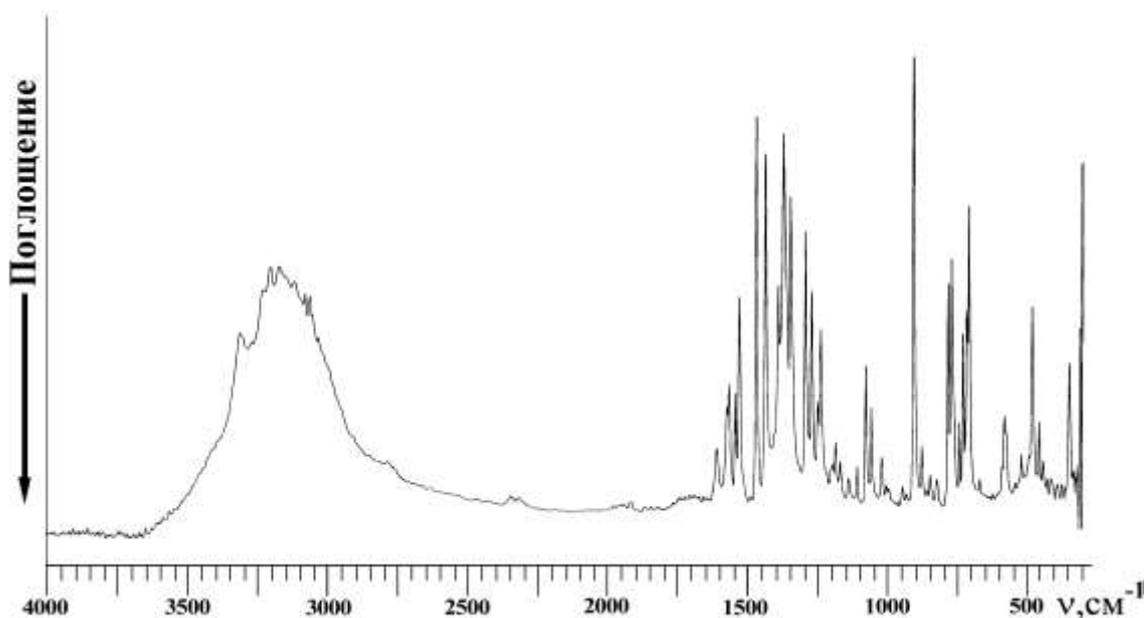


Рисунок 4.2 - ИК-спектр оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионного координационного соединения молибдена (V) состава $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

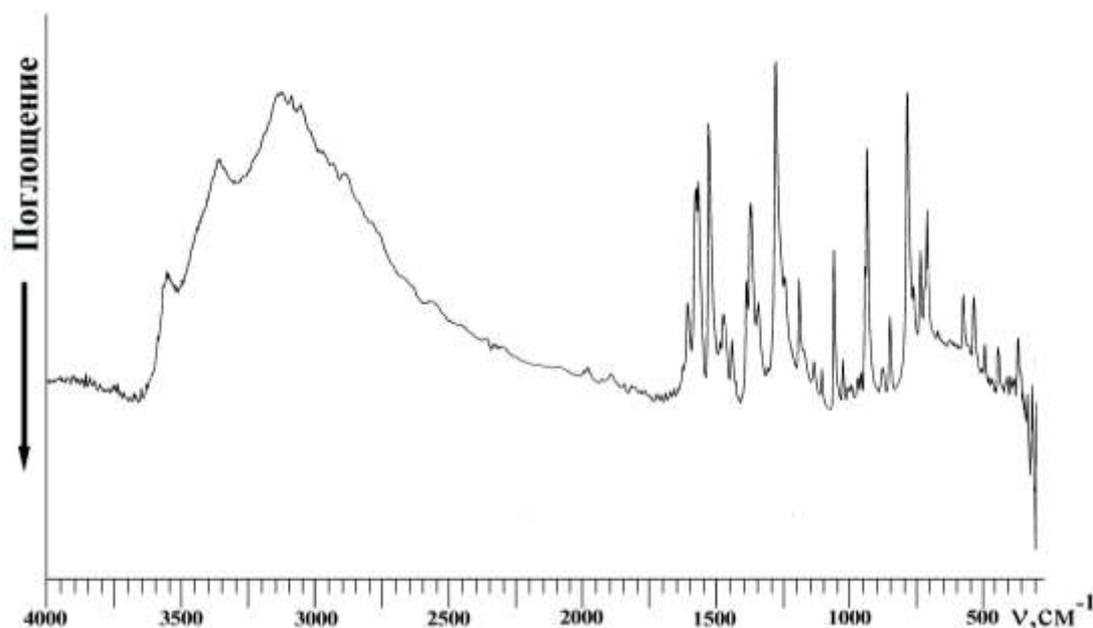
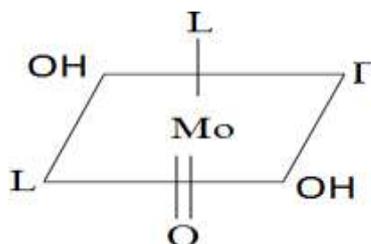


Рисунок 4.3 - ИК-спектр оксобромо-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионного координационного соединения молибдена (V) состава $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Сравнение спектров рисунка 4.1 со спектрами, приведёнными на рисунках 4.2 и 4.3, показывает, что в ИК-спектрах свободного 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона проявляются полосы поглощения в областях частот от 900 до 1000 cm^{-1} , среди которых три полосы с высокой интенсивностью проявляются при частотах 917, 945 и 980 cm^{-1} . Указанные полосы в спектре $(\text{NH}_4)[\text{MoOLCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ проявляются при 911 и 975 cm^{-1} . Выявлено, что полоса при 945 cm^{-1} накладывается на интенсивную полосу валентных колебаний $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ группы и проявляется в области 940-965 cm^{-1} в спектре координационных соединений молибдена (V). В спектрах $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ полоса $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ с высокой интенсивностью проявляется при 970 cm^{-1} . Проведённый анализ спектров комплексов показывает, что замена хлоридного иона на бромидный в двухзамещённых 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных координационных соединениях молибдена (V) приводит к снижению частот валентных колебаний $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ группы. На основе данных ИК-спектроскопических исследований можно конста-

тировать, что в изученных координационных соединениях могут находиться ионы хлора, брома или гидроксила в транс-положении к кислороду молибденильной группы, а молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, предположительно, в транс-положении относительно друг друга в экваториальной плоскости.

На основе вышеизложенного, соединения составов: $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеют следующее общее строение:



Изучение ИК-спектров изучаемых комплексных соединений показывает, что в спектре некоординированного лиганда имеются полосы поглощения при 1135, 1109 и 1050 см^{-1} , проявляющиеся в спектрах двухзамещённых комплексов $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ без особых изменений. А в спектрах монозамещённых галогенидных оксосоединений наблюдается исчезновение интенсивных полос поглощения, проявляющихся в спектрах исходного лиганда при 1084 и 1095 см^{-1} . Принято считать, что частоты тионной группы лиганда вносят существенный вклад в изменения интенсивности указанных полос поглощения в спектрах исследованных комплексов. Наблюдаемые изменения в характере спектров комплексов свидетельствуют об участии атома серы молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в координации к иону молибдена (V). Следует подчеркнуть, что в ИК-спектрах $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в области 2300-3500 см^{-1} имеется серия широких и средних полос поглощений, которые относятся к валентным и деформационным колебаниям гидроксильной группы или, возможно, к колебаниям межмолекулярной водородной связи, возникающей между кристаллизационными молекулами воды и координированной молекулой гетероциклического органического лиганда. На рисунке 4.4 приводится ИК-спектр координационного соединения $[\text{MoOL}_2(\text{OH})(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в котором содержатся тиоцианат-ионы.

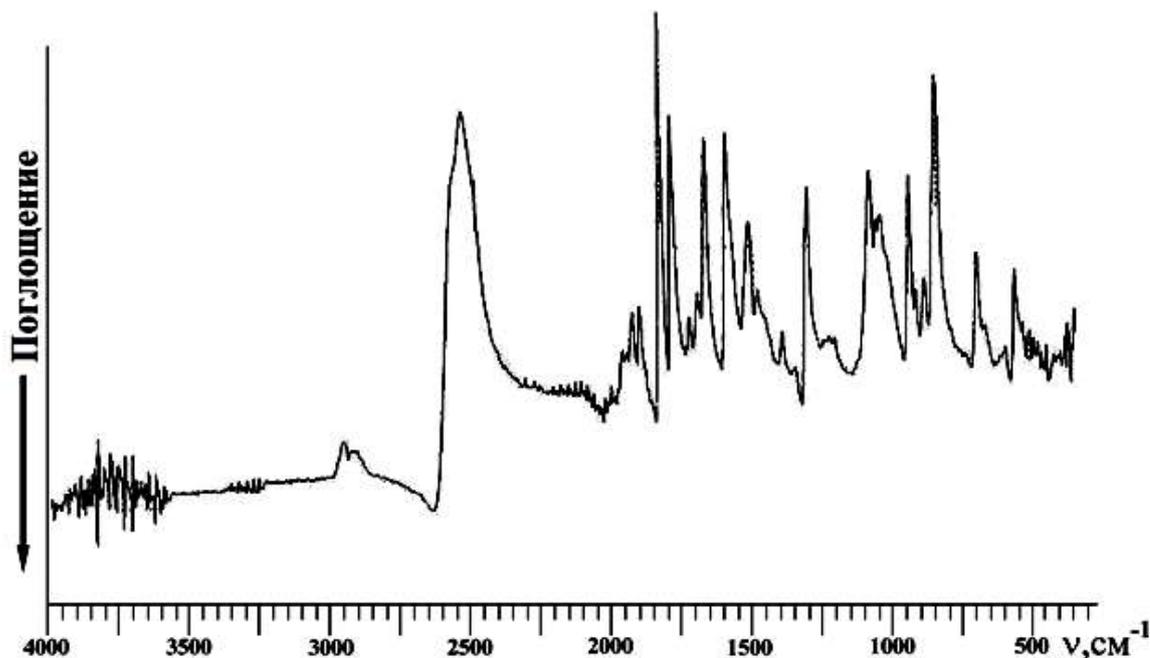


Рисунок 4.4 – ИК-спектр координационного соединения состава $[\text{MoOL}_2(\text{OH})(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В инфракрасном спектре этого комплекса при 945 см^{-1} проявляется полоса высокой интенсивности, соответствующая валентным колебаниям двойной связи молибденильной группы ($\text{Mo}=\text{O}$). Проявление полос поглощений валентных колебаний молибденильной группы в спектрах $[\text{MoOL}_2(\text{OH})(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и снижение их интенсивности до 935 см^{-1} показывают, что замена галогенидных ионов на тиоцианатные приводит к снижению частоты связи $\text{Mo}=\text{O}$. SCN -ион является амбидентатным лигандом, поэтому в атоме серы его электронная плотность ниже, чем в атоме азота: $\overset{-0.79}{\text{N}} - \overset{+0.09}{\text{C}} - \overset{-0.30}{\text{S}}$. Известно, что связывающая ($\sigma^{\text{связ.}}$) молекулярная орбиталь тиоцианатного иона преимущественно состоит из атомных орбиталей (АО) серы. Авторами [5, 43] установлено, что в случае большой разницы в энергетических уровнях молекулярных орбиталей (МО) реагирующих веществ происходит взаимодействие тех атомов, которые имеют наибольшие противоположные заряды. В этом случае координация тиоцианатного лиганда к металлу происходит посредством атома азота. Если энергии молекулярных орбиталей взаимодействующих реагентов близки, реакция комплексообразования может протекать между двумя активными центрами, обладающими наивысшей электронной плотно-

стью на границах молекулярных орбиталей. В этом случае ион металла будет координироваться с атомом серы [17, 43]. В спектре линейного тиоцианатного иона проявляются две частоты, характерные валентным колебаниям $\nu(\text{CN})$ в области $\approx 2050\text{-}2060\text{ см}^{-1}$ и $\nu(\text{CS}) \approx 750\text{ см}^{-1}$. Когда в соединении координация происходит через атом азота, происходит рост величин $\nu(\text{CS})$ до 800 см^{-1} и выше, а если координация осуществляется через атом серы, происходит снижение величины $\nu(\text{CS})$ до 700 или даже 680 см^{-1} [5, 122]. В ИК-спектре $[\text{MoOL}_2(\text{SCN})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 733 и $\sim 1485\text{ см}^{-1}$ проявляются интенсивные полосы, вероятно, относящиеся к валентным $\nu(\text{CS})$ и деформационным $\delta(\text{CS})$ колебаниям этой связи. С учётом выявленных изменений в характере спектров $[\text{MoOL}_2(\text{SCN})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ можно констатировать о координации тиоцианатного иона к молибдену (V) посредством атома серы.

В разнолигандных координационных соединениях d-переходных металлов с серосодержащими гетероциклическими органическими лигандами, полосы валентных колебаний связи (C=S) тиоцианат-иона часто перекрываются с полосами функциональных групп других лигандов. В этой связи, способ координации SCN^- к иону металла-комплексообразователя устанавливается по интенсивности полосы поглощения валентных колебаний связи (C-N) [5, 17, 125, 130]. Эти полосы в зависимости от способа координации иона SCN^- (через атом S или атом N) к иону металла существенно различаются. Например, выяснено, что для координационных соединений, где ион SCN^- координирован через атом азота, интенсивность полос поглощения примерно в три раза выше, чем для комплексных соединений, в которых ионы SCN^- связаны посредством атома серы. Учитывая данные эксперимента и на основании полученных в [43] результатов, можно предполагать, что в оксогалогено-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексах молибдена (V) тиоцианат-ионы координированы монодентатно, посредством атома серы. Известно, что при недостатке лиганда или растворителя, способствующего усилению реакции гидролиза одного из реагирующих веществ в реакционной среде, чаще образуются координационные соединения, где лиганды являются мостиковыми [5]. Полоса поглощения $\nu(\text{CN})$ в ИК-спектрах тиоцианатных ком-

плексов проявляется в области 2045-2065 см^{-1} , что свидетельствует об отсутствии мостиковой SCN-связи между двумя атомами молибдена (V). В спектрах биядерных соединений состава: $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Br}_2]$, при 705 и 710 см^{-1} проявляется полоса, соответствующая фрагменту (Mo-O) мостиковой группы (O=Mo-O-Mo=O). А полоса, относящаяся к валентным колебаниям (M=O) с двойной ковалентной связью, проявляется в области 908-920 см^{-1} . Выявлено присутствие полос поглощения в областях от 3250 до 3550 см^{-1} , что подтверждает наличие в составе комплексов молекул воды и гидроксильных групп. На рисунках 4.5 и 4.6 представлены ИК-спектры биядерных координационных соединений составов: $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ и $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_4]$, синтезированные в растворах 6,0 моль/л HCl и 7,0 моль/л HBr при соотношении Mo:L= 1:1.

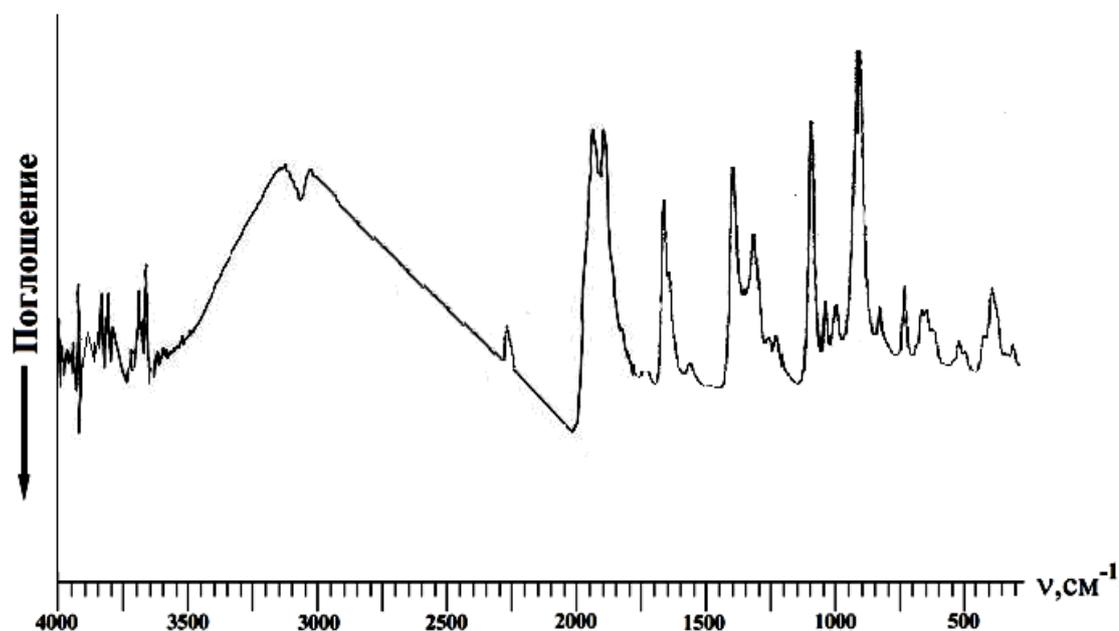


Рисунок 4.5 - ИК-спектр $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$.

В ИК-спектрах $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ и $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_4]$ полоса средней интенсивности, которая характерна связи N-C=S молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, проявляется в области 1300-1355 см^{-1} [47] и является подтверждением наличия координированной молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в составе комплекса.

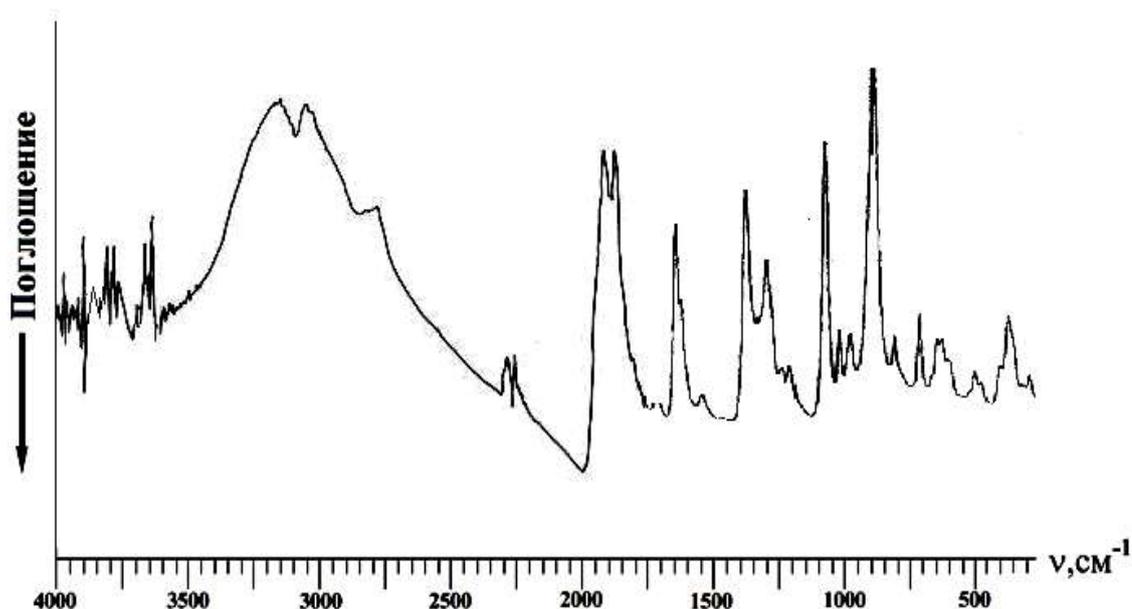
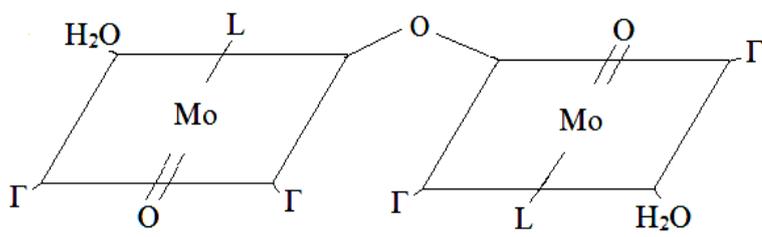
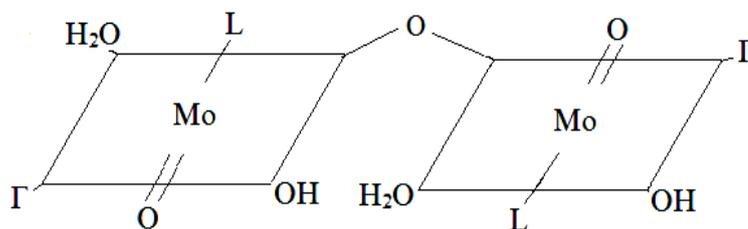


Рисунок 4.6 - ИК-спектр $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_4]$.

На основе изучения ИК-спектров поглощения биядерных координационных соединений: $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ и установления способов координации лигандов, входящих в их состав, можно представить следующее общее графическое строение:



а биядерные соединения составов: $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Br}_2]$ имеют общее графическое строение:



Исходя из особенностей электронного строения электронной ароматической бл системы соединения 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, а также присутствия в указанной системе 7-го π -электрона, который смещается к атому серы, связь ($\text{C}=\text{S}$) приобретает высокую полярность, вследствие чего создаются условия

для образования координационной связи между ионом молибдена (V) и неподелённой электронной пары атома серы молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. На основе интерпретации ИК-спектров моно- и биядерных координационных соединений молибдена (V) выявлено, что в молекуле 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона ароматическое кольцо не участвует в координации с ионами молибдена (V).

В качестве примера на рисунках 4.7 и 4.8 представлены ИК-спектры некоординированного 8-оксихинолина и координационного соединения молибдена (V) с 8-оксихинолином, полученные в смеси уксусной кислоты с диметилформамидом. Анализ ИК-спектров раствора диметилформаида показывает, что в нём имеются следующие полосы поглощения: 658 см^{-1} - $\delta(\text{OCN})$; 1093 см^{-1} - $\delta(\text{CNH})$; 1388 - 1392 см^{-1} - $\nu(\text{CN})$; 1407 см^{-1} - $\nu(\text{CH})$; 1680 см^{-1} - $\nu(\text{CO})$; 2859 см^{-1} - (CH_3) . В ИК-спектре оксохлороацетато-8-оксихинолинового координационного соединения молибдена (V), синтезированного в смеси растворов 5 моль/л уксусной кислоты и диметилформаида, полоса, соответствующая валентным колебаниям $\nu(\text{C=O})$, смещается в высокочастотную область до 1550 - 1650 см^{-1} (рисунки 4.7 и 4.8).

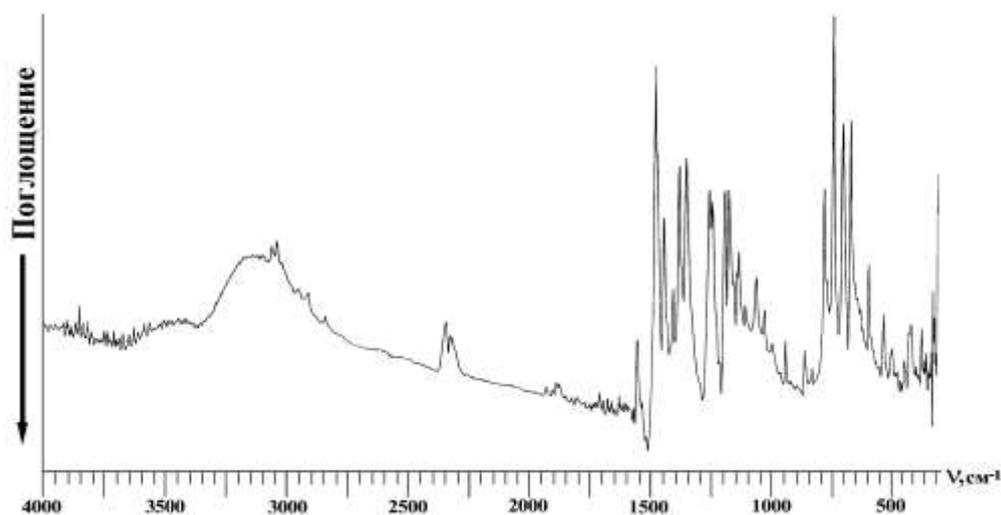


Рисунок 4.7 - ИК-спектр некоординированного 8-оксихинолина.

В спектрах бромидного аналога полоса поглощения $\nu(\text{C=O})$ проявляется при 1545 - 1643 см^{-1} . Высокочастотное проявление $\nu(\text{C=O})$ в спектрах исследованных координационных соединений можно интерпретировать в пользу неучастия молекулы ДМФА в координации с ионом молибдена (V).

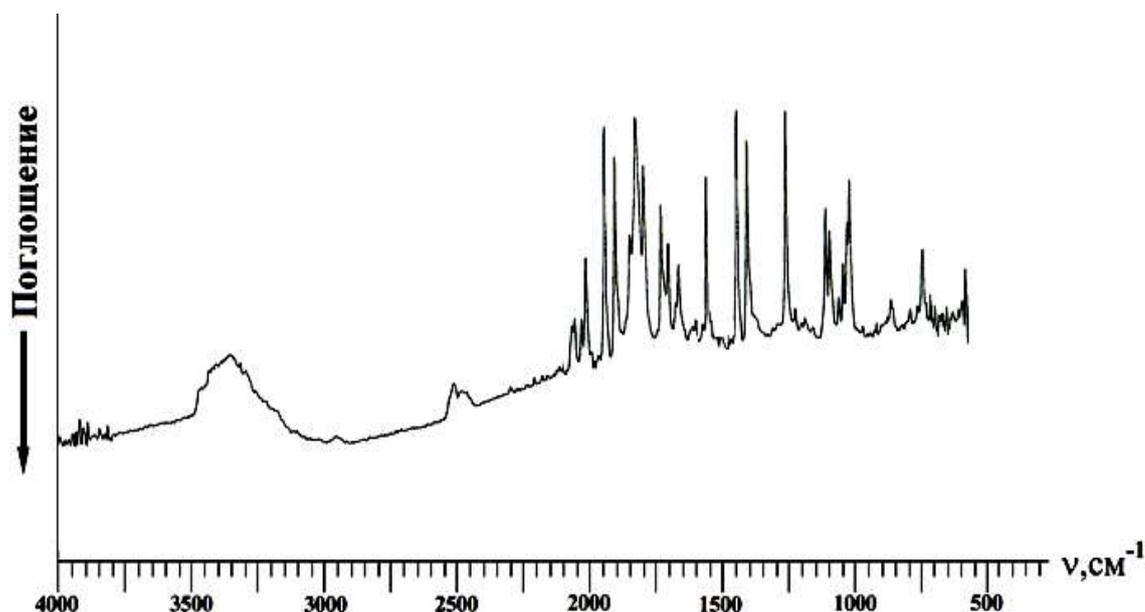


Рисунок 4.8 – ИК-спектр координационного соединения состава $[\text{MoOL}^1_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, где L^1 - 8-оксихинолин.

Также в ИК-спектрах изученных соединений выявлено высокочастотное смещение полос валентных и деформационных колебаний $\nu(\text{CH}_3)$, $\delta(\text{OCN})$ и $\delta(\text{CNH})$ групп молекулы ДМФА. Указанные изменения в спектрах комплексов подтверждают, что атом азота из молекулы ДМФА не принимает участие в образовании комплексов молибдена (V). В спектре отмечаются широкие полосы поглощения в области $3300\text{-}3350\text{ см}^{-1}$, принадлежащие функциональной группе $\nu(\text{OH})$, на основании чего сделан вывод о монодентатной координации молекулы 8-оксихинолина к молибдену (V), посредством кислородных атомов гидроксильной группы. Для двухзамещённых комплексов $[\text{MoOL}^1_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{MoOL}^1_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ сняты ИК-спектры и показано, что полосы поглощения ацетатных координированных ионов $\nu(\text{COO}^-)$ проявляются в области от 1350 до 1370 см^{-1} и имеют среднюю интенсивность, также в спектрах проявляется полоса с высокой интенсивностью при $940\text{-}960\text{ см}^{-1}$, которая свидетельствует о присутствии валентных колебаний $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ группы. Кроме полосы поглощения, отвечающей за присутствие $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ группы, в ИК-спектрах этих комплексов отмечены новые полосы, проявляющие среднюю интенсивность в области $1600\text{-}1730\text{ см}^{-1}$ и при $2500\text{-}3350\text{ см}^{-1}$. Согласно [121, 122], эти полосы могут быть отнесены к

колебанию координированных ацетатных ионов посредством атома кислорода карбонильной группы. Данные элементного анализа и ИК-спектров оксогалогено-8-оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V) показывают, что концентрация уксусной кислоты не оказывает особого влияния на состав и способ координации 8-оксихинолина. На рисунке 4.9 приведён ИК-спектр соединения $[\text{MoOL}^1_2(\text{SCN})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

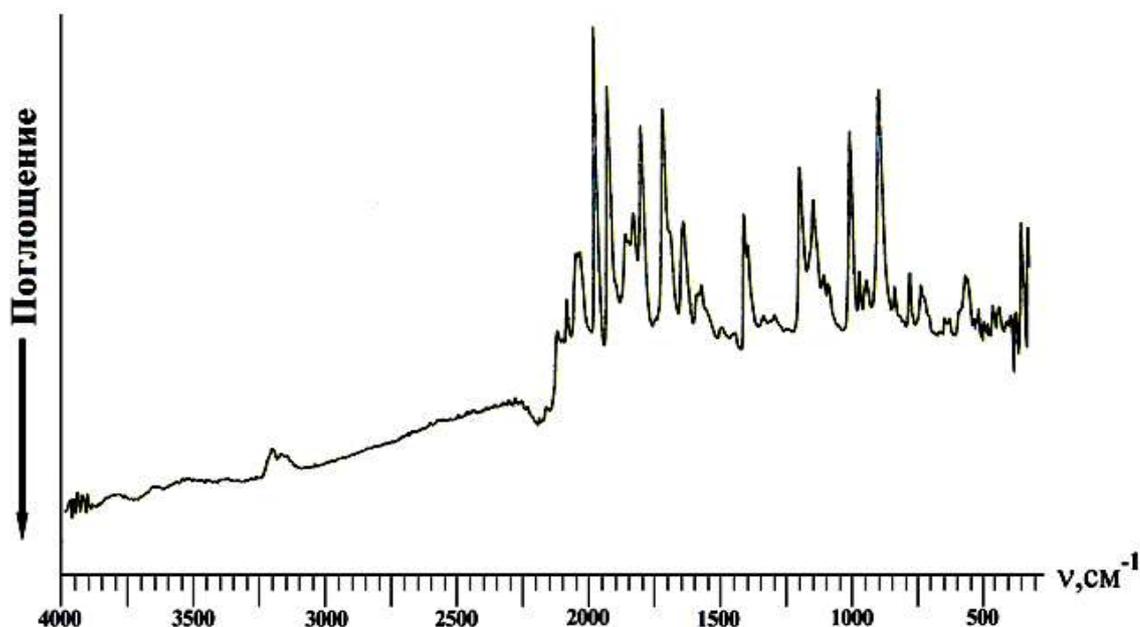


Рисунок 4.9 - ИК-спектр 8-оксихинолинового координационного соединения состава $[\text{MoOL}^1_2(\text{SCN})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

При анализе ИК-спектров тиоцианатных комплексов 8-оксихинолина состава $[\text{MoOL}^1_2(\text{SCN})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{MoOL}^1_2(\text{SCN})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рисунок 4.9) выявлено, что для указанных двухзамещённых координационных соединений, молекула молибдена (V) и анионы SCN^- имеют монодентатную координацию через атомы серы. Ик-спектры указанных соединений $[\text{MoOL}^1_2(\text{SCN})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{MoOL}^1_2(\text{SCN})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ были сравнены с ИК-спектром некоординированного 8-оксихинолина и выявлено, что полосы 825, 1280, 1335, 1440, 1665 и 2335 cm^{-1} , которые ответственны в 8-оксихинолине за деформационно-валентные колебания хинолинового кольца, $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$ и $\nu(\text{C}-\text{OH})$ связи, присутствуют также в спектрах указанных соединений. Также отмечается снижение интенсивности по-

лос 890, 1010 и 1035 см^{-1} в низкочастотную область, сдвиг для указанных соединений составляет от 10 до 40 см^{-1} . По этим изменениям в ИК-спектрах можно судить о монодентатной координации ионов молибдена (V) и 8-оксихинолина, которая происходит посредством атома кислорода, $\nu(\text{OH})$ группы. Вместе с тем, в спектрах изученных соединений проявляются серии новых полос поглощений высокой и средней интенсивности при 1025-1105, 1160 и в области 2150-2255 см^{-1} , которые, вероятно, соответствуют различным колебаниям молекулы 8-оксихинолина.

В спектрах тиоцианатных комплексов при 705 см^{-1} и в области 2050-2065 см^{-1} проявляются полосы с высокой интенсивностью, которые нами отнесены к деформационным и валентным колебаниям координированных анионов тиоцианата. Методом ИК-спектроскопии также определено, что в спектрах моноядерных комплексов $[\text{MoOL}_2(\text{SCN})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{MoOL}_2(\text{SCN})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с 8-оксихинолином исчезают полосы поглощения, отмечающиеся ранее при 1010 и 1035 см^{-1} , а отмечено появление новых полос в спектрах в области 1115 и 1135 см^{-1} , что дополнительно подтверждает координирование молекул молибдена (V) с молекулами 8-оксихинолина.

Таким образом, изучение ИК-спектров координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином и их сравнение со спектрами некоординированных гетероциклических лигандов позволили установить характеры их координирования к центральным ионам. Выявлено, что соотношение растворителей и их свойства не влияют на координацию иона молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином, координация происходит монодентатно посредством донорных атомов серы тионной группы и кислорода гидроксильной группы.

В таблице 4.1 для наглядности приведены интервалы частот в ИК-спектрах синтезированных координационных соединений молибдена (V) и соответствующие отнесения связи атомов, согласно [17, 43, 121].

Таблица 4.1 - Данные ИК-спектров оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных координационных соединений молибдена (V) составов:

I - $(\text{NH}_4)[\text{MoOLCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$; II - $(\text{NH}_4)[\text{MoOLBr}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$; III - $[\text{MoOL}_2(\text{OH})(\text{SCN})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
IV - $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; V - $[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$; VI - $[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Интервал частот, cm^{-1}	I	II	III	IV	V	VI	Отнесение
400-600	400-450	440-455	445-550	450-555	445-550	455-555	(M-N)
600-800	690-720	720-730	685-710	695-735	685-725	680-710	$\nu(\text{Mo-O})$
800-1000	785-940	800-945	820-945	810-970	830-965	820-955	$\nu(\text{C=S})$ $\nu(\text{Mo=O})$
1000-1200	1010-1160	1020-1165	1025-1170	1035-1160	1010-1175	1015-1185	(Mo=S)
1200-1400	-	-	-	-	1260-1275	1270-1265	$\nu(\text{C=O})$
1400-1600	1310	1410-1590	1330	1320	1325	1425-1600	$\nu(\text{C-N})$ $\nu(\text{S-C-N})$
1600-1800	1610	1600-1670	1625-1685	1635	1615-1650	1620-1675	$\nu_s(\text{COO})$ $\nu(\text{C-O})$
1800-2200	2045-2050	2040-2055	-	-	-	-	$\nu(\text{C=N})$
2200-3000	2840	2850-	2865	2780	2760	2765-	$\nu(\text{CH}_2)$
3000-3500	3050-3180	3045-3200	3055-3225	3070-3175	3080-3220	3100-3205	$\nu(\text{OH})+$ (NH_2)

4.2. Рентгенофазовый анализ некоторых координационных соединений молибдена (V)

Рентгенографическое исследование комплексов проводилось на дифрактометре “Дрон-2” с использованием отфильтрованного (фильтр - Ni) CuK_1 излучения. Скорость съёмки дифрактограмм составила 30 угловых секунд в минуту. Дифрактограммы были прописаны в браговских углах с отметками через 0,1 град. Расшифровка дифрактограмм проводилась по Липсону [124]. При исследовании порошков некоторых синтезированных координационных соединений установлены их индивидуальность, параметры элементарной ячейки и тип кристаллической решётки. Анализ показал, что для некоторых комплексов рентгенограммы оказались размытыми, рентгеноаморфными, на них имелось не достаточное количество рефлексов, необходимых для выполнения расчётов. Среди исследованных комплексов удалось идентифицировать рентгенограмму лишь комплексов состава $(\text{NH}_4)[\text{MoOLCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)[\text{MoOLBr}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$. На рисунке 4.10 в качестве примера приведена рентгенограмма $(\text{NH}_4)[\text{MoOLCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

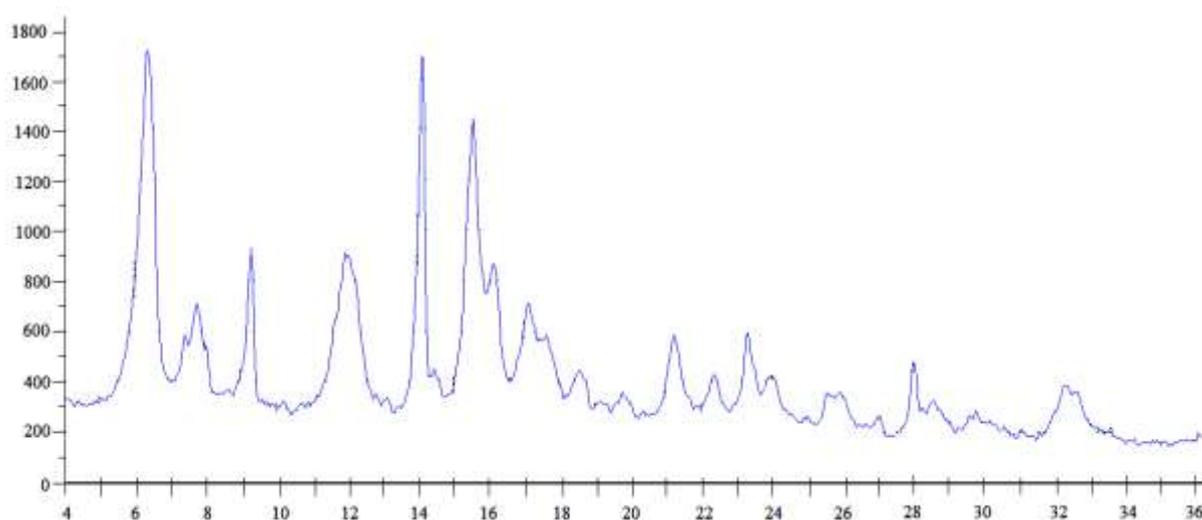


Рисунок 4.10 - Рентгенограмма $(\text{NH}_4)[\text{MoOLCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, где L - 1фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион.

Интенсивность рентгенографических линий оценивали по 100-балльной шкале с точностью ($\pm 0,02 \text{ \AA}$). Используя метод Липсона [124], оценивали параметры элементарной ячейки соединения состава $(\text{NH}_4)[\text{MoOLCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (таблица 4.2).

Таблица 4.2 - Параметры элементарных ячеек и другие структурные значения кристаллических решёток $(\text{NH}_4)[\text{MoOLCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Параметры элементарной ячейки			Число молекул в ячейке	Пикнометрическая плотность, г/см ³	Рентгенографическая плотность, г/см ³	Сингония
а	в	с				
10,01	8,40	7,50	1	1,932	2,05	орторомбическая

4.3. Кондуктометрическое исследование молярной электрической проводимости координационных соединений молибдена (V)

В данном подразделе приведены кондуктометрические исследования, которые проводились кондуктометрическим методом. Использовалась стеклянная термостатируемая закрытая ячейка с мостом переменного тока Р-5021, платиновый электрод, рабочая частота составляла $1 \cdot 10^4$ Гц. Кроме того, для указанных исследований применяли прибор HANNA «HI 8733 Conductivitymeter», с рабочими температурными интервалами от 273 до 338 К.

С помощью кондуктометрического метода устанавливали наличие внешних и внутренних и сфер исследуемых координационных соединений; подтверждали строение и состав предполагаемых формул соединений; определяли для синтезируемых соединений типы электролитов. Также для диметилформаидных растворов координационных соединений проводились измерения молярной электрической проводимости.

В качестве растворителя использовали воду и ряд полярных и неполярных органических растворителей. Необходимость использования органических растворителей объясняется тем, что некоторые из координационных соединений при растворении в воде либо гидролизуются, что нежелательно, или практически не растворяются в воде. Нашими исследованиями показано, что большинство из синтезированных комплексов являются молекулярными и растворимыми только в ДМФА. В этой связи, при измерении молярной электропроводности координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-

оксихинолином в качестве растворителя использовали диметилформамид. В соответствии с [5, 14], у электролитов типа 1:1 в ДМФА молярная электропроводность составляет от 65 до 90 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹, у электролитов типа 1:2 (2:1) значение μ составляет ~ 130-170 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹, а для электролитов типа 1:3 (3:1) и 1:4 (4:1) этот интервал ещё больше, и соответственно равен 200-240 и 300 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹. При определении электропроводности растворов оксогалогено-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных и оксогалогено-8-оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V) и типа электролита, к которому они относятся, указанные данные нами были использованы для сравнения. С помощью кондуктометрического метода определяли электрическую молярную проводимость диметилформамидных растворов для следующих составов координационных соединений: (NH₄)[MoOLCl₄]·H₂O, (NH₄)[MoOLBr₄]·H₂O, [MoOL₂(OH)₂Cl]·2H₂O, [Mo₂O₃L₂(H₂O)₂(OH)₂Cl₂], [Mo₂O₃L₂(H₂O)₂Cl₄], [Mo₂O₃L₂(H₂O)₂Br₄], [MoOL₂(OH)₂Br]·2H₂O, [MoOL₂(CH₃COO)Cl₂]·2H₂O, [MoOL₂(CH₃COO)Br₂]·2H₂O, [Mo₂O₃L₂(ДМФА)₂Cl₄], [MoOL₂(OH)(SCN)₂]·2H₂O, а также 8-оксихинолиновых, имеющих составы: [MoOL¹(CH₃COO)₂Cl]·H₂O, [MoOL¹(CH₃COO)₂Br]·H₂O, [MoOL¹(SCN)₂Cl]·2H₂O, [MoOL¹(H₂O)(CH₃COO)₂Cl], [MoOL¹(H₂O)(CH₃COO)₂Br] и [MoOL¹(SCN)₂Br]·2H₂O, полученных в средах уксусной кислоты и в растворе NH₄SCN, в зависимости от концентрации и температуры опыта, где L-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион, L¹-8-оксихинолин. Расчёт значений молярной электрической проводимости комплексов (μ) проводили по методикам [5, 125] с использованием формулы:

$$\mu = \frac{K(\kappa - \kappa_p) \cdot 100}{C}, \quad (4.1)$$

где: K - константа ячейки;

κ - удельная электропроводность раствора комплекса;

κ_p - удельная электрическая проводимость растворителя;

C - молярная концентрация координационного соединения.

В качестве примера в таблице 4.3 представлены данные концентрационной зависимости молярной электропроводности, определённые при кондукто-

метрических исследованиях растворов оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных координационных соединений молибдена (V) при 298К.

Таблица 4.3 - Значения концентрационной зависимости молярной электропроводности диметилформаидных растворов оксогалогено-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных (L) комплексов молибдена (V) ($C=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\nu=1 \cdot 10^4$ Гц, $T=298$ К)

Соединение	Растворитель	μ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$				
		Концентрация комплекса, моль/л				
		$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
$(\text{NH}_4)[\text{MoOLCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	ДМФА	89,7	102,6	118,8	122,1	124,5
$(\text{NH}_4)[\text{MoOLBr}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	ДМФА	97,2	106,7	124,3	132,5	136,1
$[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$	ДМФА	31,4	34,7	36,5	37,4	38,2
$[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Br}_2]$	ДМФА	37,2	43,6	46,2	47,5	47,8
$[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ДМФА	38,2	41,5	45,3	55,7	56,0
$[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ДМФА	40,7	43,3	45,6	46,4	46,7

Как видно из таблицы 4.3, значения молярной электропроводности в момент растворения в ДМФА для соединений $(\text{NH}_4)[\text{MoOLCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)[\text{MoOLBr}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ возрастают от разбавления и составляют 89,7 и 97,2 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, соответственно. Увеличение значения μ растворов комплексов можно объяснить их частичной диссоциацией, выходом ацидолигандов в раствор и замещением внутрисферных ионов молекулами диметилформаида. Сопоставление экспериментальных данных с литературными [5, 119] позволило отнести исследованные комплексы к электролитам типа 1:1. При разбавлении растворов комплексов диметилформаидом их концентрация уменьшается и достигает $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, что приводит к дальнейшей их диссоциации, отщеплению молекул воды и галогенидных ионов и увеличению значения μ , достигающего величин 124,5 и 136,0 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, соответственно. Эти значения μ характерны для электролитов типа 1:2 или 2:1. Возрастание значения электрической проводимо-

сти растворов координационных соединений при разбавлении находится в согласии с законом разбавления Оствальда.

Из данных таблицы 4.3 также следует, что значение μ растворов моноядерных комплексов составов: $(\text{NH}_4)[\text{MoOLBr}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержащих бромид-ионы, значительно больше по сравнению с их хлоридными аналогами составов: $(\text{NH}_4)[\text{MoOLCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Результаты молярной электропроводности, полученные методом кондуктометрии, можно констатировать в пользу того, что ионы брома обладают более высокой подвижностью по сравнению с хлоридными, и поэтому их диссоциация протекает гораздо быстрее и глубже. Показано, что молярная электропроводимость соединений $[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где ацетатный ион CH_3COO^- координирован монодентатно, по сравнению с галогенидными соединениями, несколько больше и в момент растворения в ДМФА значение μ их растворов составляет 38,2 и 40,7 $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mоль}^{-1}$, соответственно. При многократном разбавлении растворов этих соединений значение молярной электропроводности возрастает лишь до 51,0 и 58,6 $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mоль}^{-1}$, соответственно. Эти значения являются близкими к величинам электропроводности слабых электролитов типа 1:1.

Для остальных оксогалогено-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных координационных соединений значения μ свежеприготовленных диметилформамидных растворов изменяются в пределах от 38,7 до 41,8 $\text{Om}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mоль}^{-1}$ и соответствуют значениям μ очень слабых электролитов. Возрастание значения μ при сильном разбавлении растворов объясняется тем, что ДМФА является полярным органическим растворителем и может значительно повлиять на процесс диссоциации комплексов и, тем самым, отщепляя один или несколько ионогенно связанных ацидолигандов из внутренней сферы комплекса, которые отщепляясь переходят в раствор и вносят определённый вклад в значения молярной электропроводности комплексов.

Обнаружено, что в биядерных координационных соединениях состава: $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Br}_2]$, полученных в разбавленных

(4-5 моль/л) растворах НГ значения μ диметилформаидных растворов составляют 31,4-37,2 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹, и при пятикратном уменьшении концентрации координационных соединений значения μ увеличиваются лишь до 47,8-51,0 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹. Установлено закономерное возрастание значения молярной электрической проводимости при разбавлении растворов всех изученных координационных соединений молибдена (V) с диметилформаидом.

Данные кондуктометрических исследований показывают, что при приближении концентрации комплексов к нулю ($C \rightarrow 0$) величина μ становится близкой к максимально предельному значению (μ_∞), называемому электропроводностью при предельном разбавлении. В этом случае для предельно разбавленных растворов молярную электрическую проводимость рассчитывают с применением следующего уравнения:

$$\mu = \mu_\infty - h \cdot \sqrt{C}, \quad (4.2)$$

которое также используется для вычисления μ_∞ и её графического определения. Значение μ_∞ для сильных электролитов определяется линейной экстраполяцией опытных данных кривых, вычисленных в координатах x, y , зависимости μ от \sqrt{C} до значений $C = 0$. Применяя экспериментально найденные значения μ , мы построили график её зависимости от концентрации (C) и установили, что данная зависимость для 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных и 8-оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V) имеет прямолинейный характер, где тангенс угла наклона зависимости μ от (C) равен $1/\mu^2 \cdot K_{\text{дисс}}$ (рисунок 4.11).

Найденные из данных рисунка 4.11 величины предельной электрической проводимости растворов комплексов использовали для определения степени их диссоциации по уравнению: $\alpha = \mu_\infty/\mu$, где μ_∞ - предельная молярная электропроводность, μ - молярная электрическая проводимость раствора комплексов. Экспериментально найденные значения μ всех вышеназванных комплексов молибдена (V), и их изменение при разбавлении растворов позволило определить $\text{tg}\alpha$, λ_∞ и $K_{\text{дисс}}$, и по величине константы диссоциации отнести их к тем или другим типам электролитов (таблица 4.4).

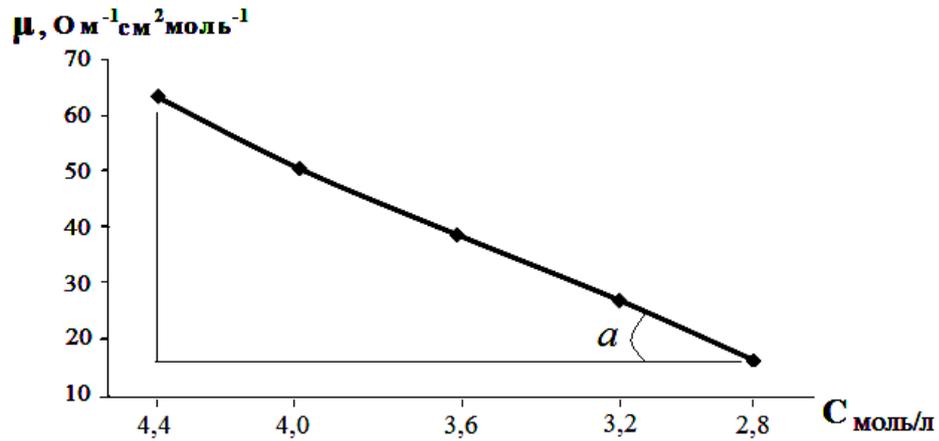


Рисунок 4.11 - Зависимость $\mu = f(C)$ комплексного соединения состава $(\text{NH}_4)[\text{MoOLCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ от концентрации в растворе диметилформаида (298 К).

Таблица 4.4 - Значения $\text{tg}\alpha$, λ_∞ и $K_{\text{дис.}}$ комплексных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом (L)

№ п/п	Соединение	$\text{tg}\alpha$	λ_∞	$K_{\text{дис.}}$
1	$(\text{NH}_4)[\text{MoOLCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,015	2500	$2,4 \cdot 10^{-9}$
2	$(\text{NH}_4)[\text{MoOLBr}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,081	5000	$3,24 \cdot 10^{-9}$
3	$[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$	0,056	16666,6	$2,02 \cdot 10^{-10}$
4	$[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Br}_2]$	0,041	1666,6	$1,48 \cdot 10^{-8}$
5	$[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,001	1250	$6,4 \cdot 10^{-10}$
6	$[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,002	1263	$7,1 \cdot 10^{-10}$

Данные таблицы 4.4 показывают, что для координационных соединений $(\text{NH}_4)[\text{MoOLCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)[\text{MoOLBr}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ величины $K_{\text{дис.}}$ близки по значениям к электролитам типа 1:1. А значения констант диссоциации биядерных соединений $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Br}_2]$, по сравнению с величинами моноядерных комплексов составов: $[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и $[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, намного меньше и соответствуют очень слабым электролитам. Известно, что температура может повлиять на физико-химические свойства, как бинарных, так и координационных соединений.

В таблице 4.5 приведены значения электрической проводимости диметилформамидных растворов некоторых оксогалогено-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных координационных соединений молибдена (V) в зависимости от изменения температуры.

Таблица 4.5 - Значения молярной электрической проводимости диметилформамидных растворов 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных (L) координационных соединений молибдена (V) в зависимости от температуры

Соединение	Растворитель	μ , Ом ⁻¹ ·см ² ·моль ⁻¹ ,					
		Температура, К					
		283	288	293	298	303	308
(NH ₄)[MoOLCl ₄]·H ₂ O	ДМФА	37,2	43,1	45,5	47,2	48,6	48,8
(NH ₄)[MoOLBr ₄]·H ₂ O	ДМФА	39,3	46,2	49,4	51,3	53,4	53,5
[Mo ₂ O ₃ L ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₂ Cl ₂]	ДМФА	22,6	24,3	26,2	27,6	33,8	43,8
[Mo ₂ O ₃ L ₂ (H ₂ O) ₂ (OH) ₂ Br ₂]	ДМФА	24,2	26,5	31,6	35,4	41,7	42,0
[MoOL ₂ (CH ₃ COO)Cl ₂]·2H ₂ O	ДМФА	26,1	28,3	30,5	31,4	38,9	39,2
[MoOL ₂ (CH ₃ COO)Br ₂]·2H ₂ O	ДМФА	27,5	30,7	34,4	38,3	43,2	43,7

Из таблицы 4.5 видно, что увеличение температуры незначительно влияет на величины μ диметилформамидных растворов всех оксогалогено-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов. При изучении комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом показано, что реакции образования координационных соединений являются экзотермическими. Следовательно, повышение температуры опыта приводит к возрастанию запаса внутренней энергии (U) системы. Согласно правилу Ле-Шателье-Брауна [126], при повышении температуры равновесие в экзотермических реакциях смещается в обратную сторону. В этой связи, при нагревании растворов исследованных соединений усиливается термическая диссоциация внутренней сферы и разрыв химической связи между ионом молибдена (V) и внутрисферными ацидолигандами. Да-

лее, используя экспериментально найденные значения зависимости $\lg \mu$ от $1/T$, построили графики зависимости и аналитическим способом, с применением уравнения Аррениуса [125] по формуле:

$$E_{\text{акт.}} = \frac{2,3 \cdot RT_1 \cdot T_2 \cdot \lg \frac{\mu_{T_2}}{\mu_{T_1}}}{T_2 - T_1} \quad (4.3)$$

рассчитали величины энергии активации (электрической проводимости) диметилформамидных растворов комплексов: $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Br}_2]$, $(\text{NH}_4)[\text{MoOLBr}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)[\text{MoOLCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, и $[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

На рисунке 4.12 иллюстрирована зависимость $\lg \mu$ от $1/T$ для исследованных координационных соединений. Используя значения тангенса угла наклона прямых, полученных из зависимости $\lg \mu$ от $1/T$, определяли энергию активации исследованных оксогалогено- и оксоацетато-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных координационных соединений. Показано, что для изученных соединений эта зависимость носит линейный характер.

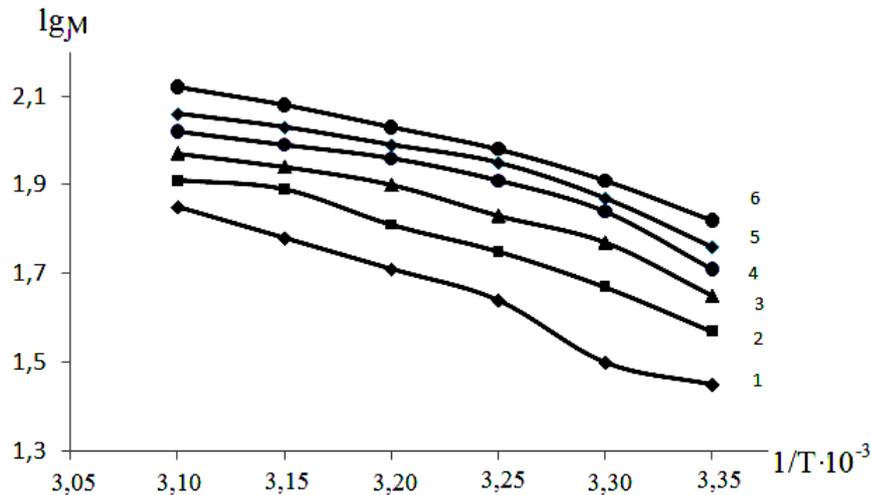


Рисунок 4.12 - Зависимость логарифма молярной электропроводности комплексов молибдена (V) от обратной температуры: 1 - $(\text{NH}_4)[\text{MoOLCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2 - $(\text{NH}_4)[\text{MoOLBr}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$; 3 - $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$; 4 - $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Br}_2]$; 5 - $[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 6 - $[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

В таблице 4.6 приведены данные $\text{tg}\alpha$ и $E_{\text{акт}}$, полученные на основе найденных значений μ некоторых координационных соединений молибдена (V).

Таблица 4.6 - Значения $\text{tg}\alpha$ и $E_{\text{акт}}$ для с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных (L) координационных соединений молибдена (V)

№ п/п	Соединение	- $\text{tg}\alpha$	$E_{\text{ акт}},$ Ккал/моль
1	$(\text{NH}_4)[\text{MoOLCl}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	874,2	7,27
2	$(\text{NH}_4)[\text{MoOLBr}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$	954,2	7,93
3	$[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$	721,3	6,22
4	$[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Br}_2]$	702,8	5,84
5	$[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	765,7	6,36
6	$[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	874,2	7,27

Анализ данных таблицы 4.6 показывает, что $E_{\text{акт}}$ оксогалогено-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных соединений молибдена (V) в определённой степени зависит от природы ацидолигандов и состава комплексов. В этом ряду сверху вниз значение $E_{\text{акт}}$ от моноядерных к биядерным комплексам постепенно уменьшается, что можно объяснить значительной устойчивостью связи $\text{O}=\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}=\text{O}$ в биядерных, по сравнению со связью $\text{Mo}=\text{O}$ в моноядерных координационных соединениях.

В таблицах 4.7 и 4.8 приведены данные концентрационной и температурной зависимости молярной электрической проводимости диметилформамидных растворов некоторых 8-оксихинолиновых комплексов молибдена (V). Показано, что 8-оксихинолиновые координационные соединения молибдена (V) в растворах диметилформамида ведут себя, как слабые электролиты типа 1:1, и при уменьшении их концентрации и с увеличением температуры опыта значения их молярной электропроводности возрастает.

Таблица 4.7 - Значения молярной электрической проводимости диметилформамидных растворов координационных соединений молибдена (V) с 8-оксихинолином (L^1) от концентрации комплексов ($C=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\nu=1 \cdot 10^4$ Гц, $T=298$ К)

Соединение	Растворитель	$\mu, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$				
		Концентрация комплекса, моль/л				
		$1,0 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
$[\text{MoOL}^1(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	ДМФА	34,2	37,4	41,8	43,2	47,4
$[\text{MoOL}^1(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	ДМФА	38,3	41,1	45,3	48,9	50,1
$[\text{MoOL}^1_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ДМФА	36,5	38,1	42,3	46,4	48,3
$\text{MoOL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ДМФА	37,3	38,9	45,2	47,5	47,8
$[\text{MoOL}^1_2(\text{SCN})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ДМФА	35,4	38,6	44,1	47,3	48,8
$[\text{MoOL}^1_2(\text{SCN})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ДМФА	38,1	41,3	45,7	48,2	49,5

Таблица 4.8 - Значения молярной электрической проводимости диметилформамидных растворов 8-оксихинолиновых (L^1) комплексов молибдена (V) от температуры

Соединение	Растворитель	$\mu, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$					
		Температура, К					
		283	288	293	298	303	308
$[\text{MoOL}^1(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	ДМФА	28,4	31,5	33,8	36,2	39,8	41,0
$[\text{MoOL}^1(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	ДМФА	31,3	34,3	37,7	39,8	43,5	44,1
$[\text{MoOL}^1_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	ДМФА	35,2	37,6	39,3	41,3	42,3	43,2
$[\text{MoOL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	ДМФА	38,5	42,5	45,1	47,6	48,0	48,8
$[\text{MoOL}^1_2(\text{SCN})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ДМФА	41,7	43,7	45,5	48,5	49,4	52,2
$[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ДМФА	44,1	46,2	47,6	51,2	53,5	53,7

Определение значений концентрационной и температурной зависимости мольной электрической проводимости оксогалогено-8-оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V) позволили рассчитать значения $\text{tg}\alpha$, λ_{∞} и $K_{\text{дисс.}}$ процессов электрической проводимости диметилформамидных растворов комплексов (таблица 4.9).

Таблица 4.9 - Значения $\text{tg}\alpha$, λ_{∞} и $K_{\text{дисс.}}$ 8-оксихинолиновых (L^1) координационных соединений молибдена (V)

Соединение	$\text{tg}\alpha$	λ_{∞}	$K_{\text{дисс.}}$
$[\text{MoOL}^1(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}]$	0,083	2603	$3,23 \cdot 10^{-9}$
$[\text{MoOL}^1(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Br}]$	0,075	3200	$4,11 \cdot 10^{-9}$
$[\text{MoOL}^1_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,052	4350	$8,06 \cdot 10^{-10}$
$[\text{MoOL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,061	3652	$2,48 \cdot 10^{-8}$
$[\text{MoOL}_2^1(\text{SCN})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,043	1860	$7,5 \cdot 10^{-10}$
$[\text{MoOL}_2^1(\text{SCN})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,048	1935	$9,2 \cdot 10^{-10}$

Данные таблицы 4.9 показывают, что для исследованных соединений молибдена (V) величины $K_{\text{дисс.}}$ близки, и эти значения соответствуют значениям μ слабых электролитов. Установлено, что в отличие от величин $K_{\text{дисс.}}$ оксогалогено-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов, на величины $K_{\text{дисс.}}$ 8-оксихинолиновых соединений практически не оказывает особого влияния разбавление раствора. Применение данных зависимости μ комплексов от концентрации и температуры опыта, и данных зависимости $\lg\mu$ от $1/T$ позволило графическим способом рассчитать величины $E_{\text{акт.}}$ и $\text{tg}\alpha$ электропроводности 8-оксихинолиновых комплексов (рисунок 4.13).

Из рисунка 4.13 видно, что характер зависимости $\lg\mu$ от $1/T$ монозамещённых хлоридных, бромидных и тиоцианатных комплексов несколько отличается от двухзамещённых соединений составов: $[\text{MoOL}^1_2(\text{SCN})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{MoOL}_2^1(\text{SCN})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Этот факт можно объяснить стерическим препятствием или конкуренцией между карбоксилатными лигандами и молекулой

8-оксихинолина в процессе диссоциации. Изучение зависимости μ от обратной температуры позволяют рассчитать величины $E_{\text{акт.}}$ и $\text{tg}\alpha$ по построенному графику зависимости $\lg\mu$ от обратной температуры ($1/T$) (таблица 4.10).

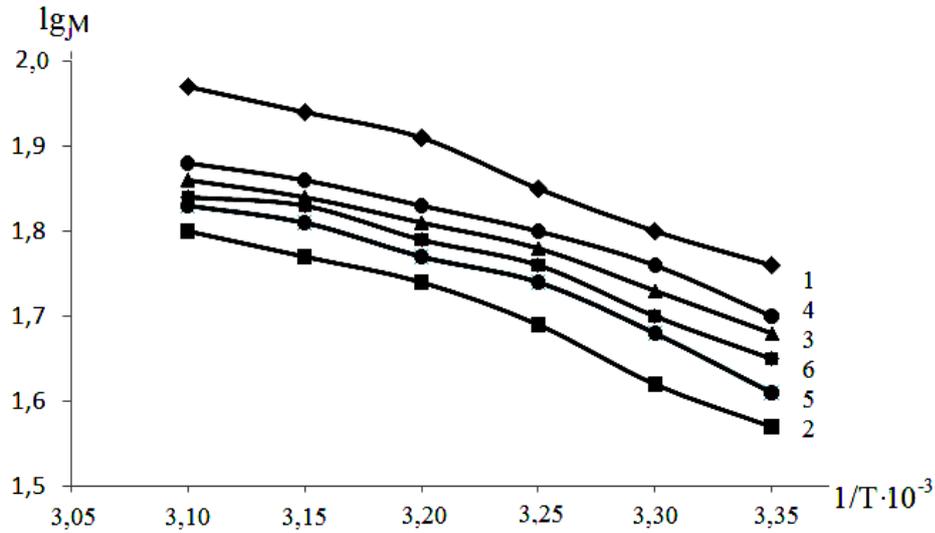


Рисунок 4.13 - Зависимость логарифма молярной электропроводности от обратной температуры для 8-оксихинолиновых комплексов составов:

- 1 - $[\text{MoOL}^1(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}]$; 2 - $[\text{MoOL}^1(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Br}]$;
 3 - $[\text{MoOL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$; 4 - $[\text{MoOL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$;
 5 - $[\text{MoO}^1_2(\text{SCN})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 6 - $[\text{MoO}^1_2(\text{SCN})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 4.10 - Значения $\text{tg}\alpha$ и $E_{\text{акт.}}$ 8-оксихинолиновых (L^1) координационных соединений молибдена (V)

Соединение	$-\text{tg}\alpha$	$E_{\text{акт.}}$, Ккал/моль
$[\text{MoOL}^1(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}]$	723,2	6,85
$[\text{MoOL}^1(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Br}]$	705,6	7,12
$[\text{MoOL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	831,4	5,91
$[\text{MoOL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	905,1	6,32
$[\text{MoOL}_2^1(\text{SCN})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	823,5	7,25
$[\text{MoOL}_2^1(\text{SCN})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	876,4	7,81

Как видно из таблицы 4.10, в зависимости от природы координированных ацидолигандов и их состава, сверху вниз, наблюдается рост величин энергии активации в $\sim 1,2$ раза.

Таким образом, исследование концентрационной и температурной зависимости молярной электропроводности диметилформаamidных растворов оксогалогено-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных и оксогалогено-8-оксихинолиновых комплексов молибдена (V) позволили установить наличие их внутренней и внешней сферы, подтвердить предполагаемые формулы и типы электролита, к которым они относятся. Сравнением электрической проводимости оксохлоридных и оксобромидных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином установлено, что замена хлоридного иона на бромидный способствует увеличению значений μ и констант их диссоциации. Выявленный экспериментальный факт объясняется высокой подвижностью бромидных ионов, которые увеличивают реакционную способность бромидных соединений по сравнению с хлоридными комплексами.

4.4. Исследование процессов термического превращения 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных координационных соединений молибдена (V)

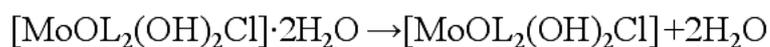
Из литературы [123, 127] известно, что многие координационные соединения молибдена, меди, железа, ванадия, платины, палладия и других металлов с различными неорганическими и органическими лигандами широко применяются в качестве эффективных высокотемпературных катализаторов, в процессах переработки нефти, синтезе органических соединений, производстве серной, соляной и других кислот, получении редких и рассеянных элементов из природных источников, в космической промышленности, применяются в качестве нанодобавок к полимерным материалам для увеличения их светостойкости и противодействия гамма-излучению и др.

Известно, что установление температурного фактора играет существенную роль, как при синтезе, так и при превращении и образовании новых координационных соединений. Эти исследования создают предпосылки, с одной стороны, для

определения интервала температуры, при которой могут быть устойчивыми полученные комплексы при их использовании в технологических процессах, а с другой, проследить за образованием новых соединений, которые не представляется возможным синтезировать при обычных условиях.

Ранее в работах [13, 24] были исследованы процессы термического разложения 1-метил-2-меркаптоимидазоа и координационных соединений молибдена (V) методом тензиметрии и термогравиметрии. Установлено, что исследованные комплексы являются высокотемпературными и многостадийными. Термическая устойчивость выделенных в твёрдом виде комплексов молибдена (V) и установление физико-химических процессов, протекающих при их термоллизе, были определены методом термогравиметрии в интервале температур 273-970 К на дериватографе Паулик-Паулик Эрдей, Q-1500 со скоростью нагревания 5-10⁰/мин, навеска образцов составляла 0,3-0,5 г.

Термогравиметрические исследования координационных соединений проводились в интервале температур 298-1250 К. Интерпретацию данных дериватограмм проводили в соответствии с [128, 129]. В качестве примера на рисунке 4.14 представлена дериватограмма соединения состава: $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Дериватограмма, снятая для данного соединения, почти идентична дериватограмме $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Как видно из дериватограммы (рисунок 4.14), термическое превращение комплекса $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является многостадийным и сложным процессом. Начало термического превращения на первой ступени начинается при температуре 423 К, окончание первой ступени – при 498 К. На этой стадии на кривой ДТА эндотермический эффект начинает проявляться при 525 К, достигая пика при 540 К. Указанный эндоэффект подтверждает, что из комплекса удаляются две кристаллизационные молекулы воды, согласно реакции.



Чтобы подтвердить убыль массы, которая определялась на кривой TG дериватограммы, изучаемое соединение нагревали при 378 К и доводили до постоянной массы. Было показано, что потеря массы была равна 8,85%, что действительно соответствует удалению двух молекул воды. На основе данных

термогравиметрических исследований можно констатировать, что на первой стадии термолита исследованного соединения происходит процесс термодегидратации и потеря кристаллизационных молекул воды.

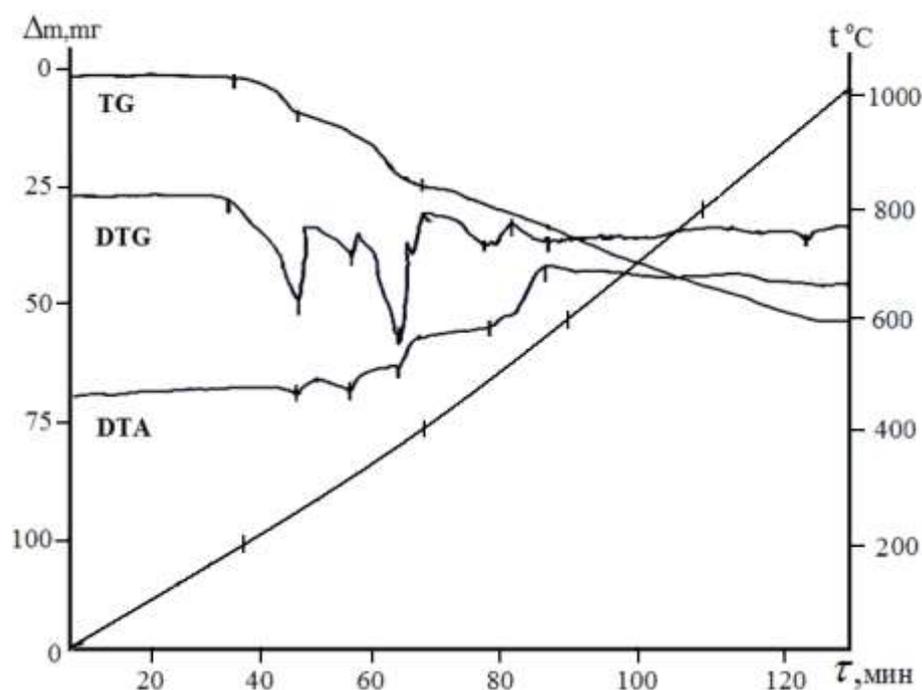
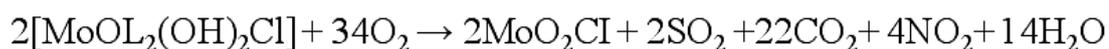


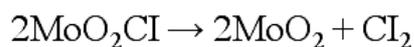
Рисунок 4.14 - Дериватограмма $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Вторая стадия термического превращения $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, протекающая в интервале температур 498-538 К, характеризует сложные физико-химические процессы, потерю массы, равной 21,11 мг, и проявление ряда эндо- и экзотермических эффектов соответствующих представленной реакции:



Третья стадия термического превращения исследуемого комплекса $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ протекает при 538-948 К. На кривой ДТА при температурах 588, 773, 875 и 948 К проявляется ряд чётких эндотермических и экзотермических (875 К) эффектов. Каждый из этих эффектов соответствует определённым изменениям его химического состава. Установлено, что четвёртая стадия процесса термического превращения $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ связана с потерей массы комплекса, равной 36,67%. Экзотермические эффекты на участках между температурами 498 и 773 К отличаются друг от друга по характеру проявления пиков. Вероятно, эти экзоэффекты характеризуют плавление комплекса, либо вскрытие координированного органического лиганда и

твёрдофазного перехода оставшейся части комплекса в газообразную фазу с последующим их удалением:



Найденные значения потери массы, которые соответствуют двум координированным молекулам 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, хорошо согласуются с теоретическими данными, представленными в литературе, однако, имеют незначительные погрешности.

При определении кинетических параметров процесса термического разложения $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ были использованы данные кривых ТГ и ДТГ. В интервале температур 783-1198 К кривую ТГ (с учётом данных кривой ДТГ) разделяли на четыре участка, и для каждого из них рассчитывали изменение общей массы ($\Delta m_{\text{общ.}}$) комплекса (таблица 4.11).

Таблица 4.11 - Данные термогравиметрических исследований координационного соединения состава $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Участки тер- молиза и ве- личины Δm	$T_{\text{нач.}}$	T_{max}	$T_{\text{кон.}}$	m_0	m_i	Δm_i	α_i	T_i	$1/T_i$	θ
I $\Delta m_{\text{общ.}} =$ 12,73 мг	433	470	513	100	97,27	2,73	0,21	449	0,002227	-21
					95,45	4,55	0,36	470	0,002128	0
					91,82	8,18	0,64	577	0,001733	+107
II $\Delta m_{\text{общ.}} =$ 27,27 мг	513	559	663	87,27	82,73	4,54	0,17	517	0,001934	-42
					80,0	7,27	0,27	537	0,001862	-22
					76,36	10,01	0,40	563	0,001776	+4
					71,82	15,45	0,57	589	0,001698	+30
					65,45	21,82	0,80	615,0	0,001626	+56
III $\Delta m_{\text{общ.}} =$ 7,27 мг	663	733	783	60,0	58,18	1,82	0,25	676	0,001479	-57
					57,27	2,73	0,37	709	0,001410	-24
					54,25	5,75	0,79	739	0,001353	+6
IV $\Delta m_{\text{общ.}} =$ 22,73 мг	783	899	1012	52,73	49,09	3,64	0,16	816	0,001225	-83
					43,64	9,09	0,40	847	0,001181	-52
					39,09	13,64	0,60	884	0,001131	-15
					35,46	17,27	0,76	932	0,001073	+33

Для термического разложения координационного соединения состава $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по уравнению Коутса-Редферна (К.Р.) [128] были вычислены значения кинетических параметров:

$$\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} \right] = \frac{-E}{RT} + 1n \left[\frac{AR}{\Phi E} \right] - \text{для } n \neq 1, \quad (4.4)$$

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \frac{-E}{RT} + 1n \left[\frac{AR}{\Phi E} \right] - \text{для } n = 1, \quad (4.5)$$

где: n - степени математических формул, которые равны 0; 0,33; 0,50; 0,66; 1,0; 2,0;

α - степень превращения комплекса при температуре опытов (К);

R - универсальная постоянная (кДж/моль);

E - энергия активации (кДж/моль);

Φ - скорость нагрева объекта (в секундах).

Рассчитанные значения α_1 подставили в левые части выражений (4.4) или (4.5), построили график зависимости $\ln \left[\frac{-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \right]$ от обратной температуры $f(1/T)$.

На рисунке 4.15 представлен график зависимости $\ln \left[\frac{-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \right]$ от $1/T$ для процесса термического превращения исследуемого $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Путём определения угла наклона φ прямой линии вычисляли энергии активации, согласно уравнению (4.4). Значения константы Аррениуса (A , с^{-1}) определяли по отрезку прямой линии, отсекающей ось ординаты. Значения $E_{\text{акт.}}$ и константы Аррениуса (A) были также определены с использованием уравнений Хоровица-Мецгера (Х.М.) [128, 129]:

$$\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1-n} \right] = \ln \frac{ART_5^2}{\Phi E} - \frac{E}{RT_5} + \frac{E_{\text{и}}}{RT_5^2} - \text{для } n \neq 1, \quad (4.6)$$

$$\ln [-\ln(1-\alpha)] = \frac{E \theta}{RT_5^2} - \text{для } n=1, \quad (4.7)$$

где $\theta = T - T_5$; T_5 - температура пика на ДТГ.

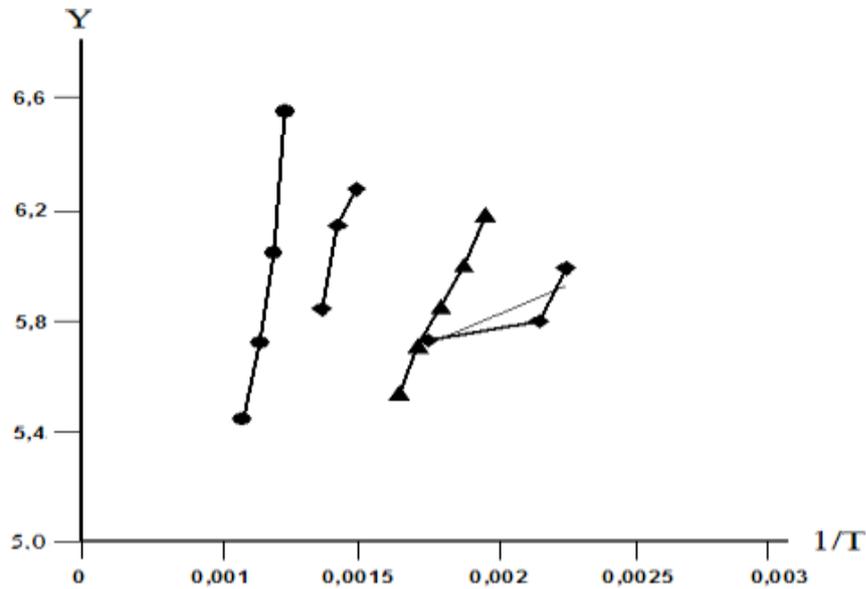


Рисунок 4.15 - Зависимость $\ln \left[\frac{-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \right] = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для процесса термического превращения координационного соединения $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

По уравнениям (4.4)-(4.7) был построен график зависимости $\ln \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \right] = f(\theta)$ от Y (рисунок 4.16). По уравнению $E_{\text{fm}} = RT\theta$ рассчитали величины $E_{\text{акт.}}$, используя углы наклонов прямых линий. По отрезку, отсекаемому на оси ординат, вычислили константу Аррениуса (рисунок 4.16), а коэффициент координации r^2 вычисляли, используя метод наименьших квадратов из уравнений (4.4)-(4.7).

Для указанного соединения величины $E_{\text{акт.}}$ были рассчитаны, исходя из рисунков 4.15 и 4.16, а величины константы Аррениуса ($A, \text{с}^{-1}$) и термодинамических характеристик процесса термопревращения были вычислены по уравнению (4.6), которые приводятся в таблице 4.12.

Процессы термического превращения координационного соединения состава $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ также были идентифицированы с использованием уравнений Коутса-Редферна (К.Р.) и Хоровица-Мецгера (Х.М.) (рисунок 4.17).

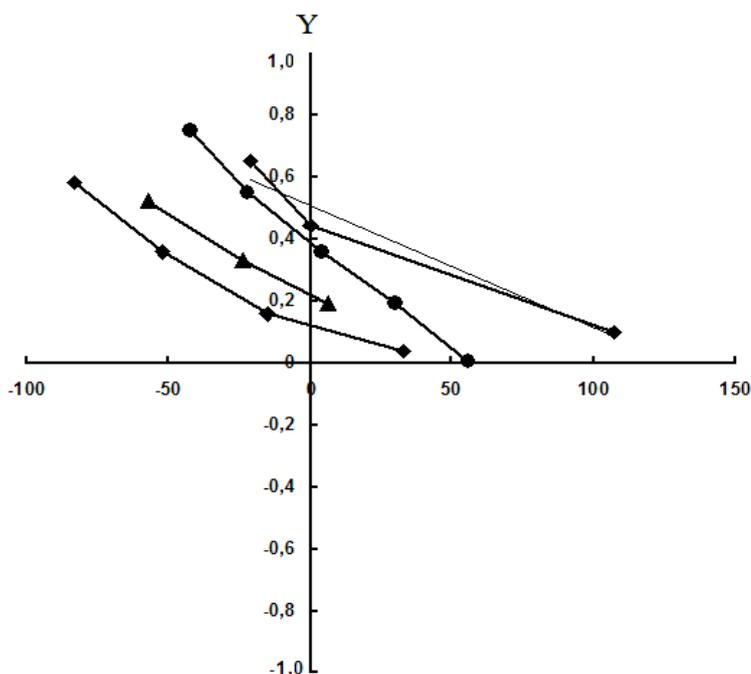


Рисунок 4.16 - Зависимость $\ln \left[\frac{1 - (1 - Q)^{1-n}}{1-n} \right] = f(\theta)$ процессов термического разложения координационного соединения $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 4.12 – Величины термодинамических характеристик процесса термолитиза координационного соединения $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион

Участок термолитиза	Расчёты по уравнению	E, кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	$-\Delta S$, кДж/моль	A, с^{-1}
I	К.Р.	9,22	5,319	5,3473	0,06031	$5,30 \cdot 10^3$
	Х.М.	7,49	3,589	3,6187	0,06326	$2,34 \cdot 10^3$
II	К.Р.	16,63	11,9903	12,0253	0,06261	$3,33 \cdot 10^3$
	Х.М.	19,39	14,7503	14,7847	0,06147	$4,57 \cdot 10^3$
III	К.Р.	27,17	21,6671	21,7098	0,06447	$2,36 \cdot 10^3$
	Х.М.	27,91	22,4071	22,4509	0,06598	$1,55 \cdot 10^3$
IV	К.Р.	58,45	51,9511	52,0042	0,06782	$1,1 \cdot 10^4$
	Х.М.	46,85	40,3511	40,3986	0,06070	$7,94 \cdot 10^3$

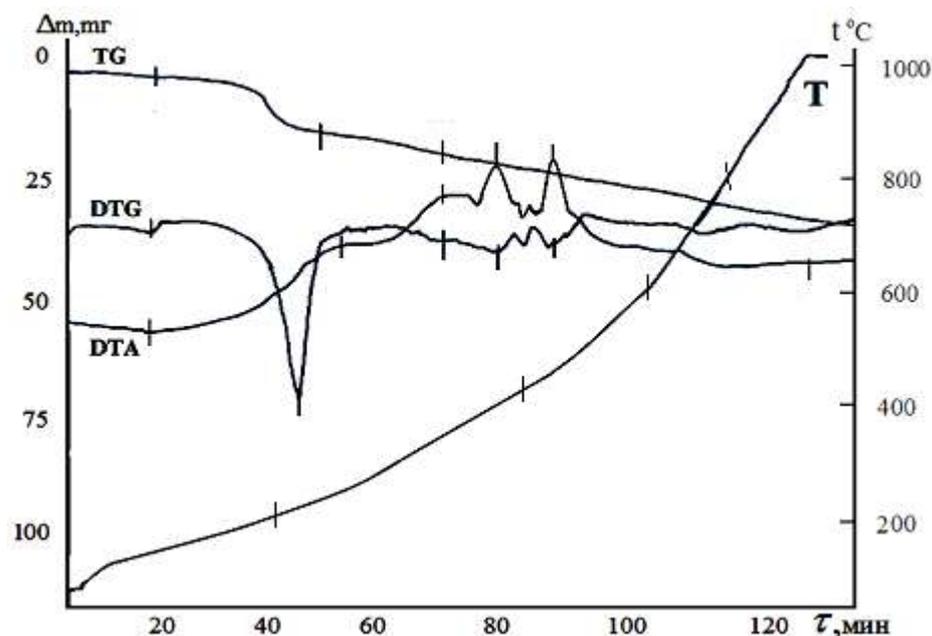


Рисунок 4.17 - Дериватограмма координационного соединения $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Данные, характеризующие физико-химические процессы, протекающие в результате термолитза бромсодержащего 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионного соединения $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, представлены в таблице 4.13.

Таблица 4.13 - Данные процесса термолитза 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионного (L) координационного соединения $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Участки термолитза и величина Δm	$T_{\text{нач.}}$	T_{max}	$T_{\text{кон.}}$	m_0	m_i	Δm_i	α_i	T_i	$1/T_i$	θ
I $\Delta m_{\text{общ.}} = 12,73$ мг	489	585	673	50	49,84	0,16	0,0099	533	0,001876	-52
					49,44	0,56	0,035	573	0,001745	-12
					40,32	9,68	0,60	601	0,00166	+16
					35,48	14,52	0,90	633	0,001579	+48
					34,68	15,32	0,95	657	0,001522	+72
II $\Delta m_{\text{общ.}} = 27,27$ мг	673	717,28	800,71	33,87	33,064	0,80	0,21	670,6	0,001491	-46,7
					32,26	1,61	0,39	695,9	0,001437	-21,4
					30,65	3,22	0,80	735,7	0,001359	+18,4
III $\Delta m_{\text{общ.}} = 7,27$ мг	800,71	864,5	938	25,81	25,004	0,81	0,1	815,9	0,001226	-49,5
					22,59	3,22	0,399	843,5	0,001185	-21
					20,97	4,84	0,60	882	0,001134	+17,5
					18,56	7,25	0,899	903	0,001100	+38,5

На рисунке 4.18 показана зависимость $\ln \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \right] = f(1/T)$, а на рисунке 4.19

- зависимость $\ln \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \right] = f(\theta)$ для процесса термического превращения соединения состава $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

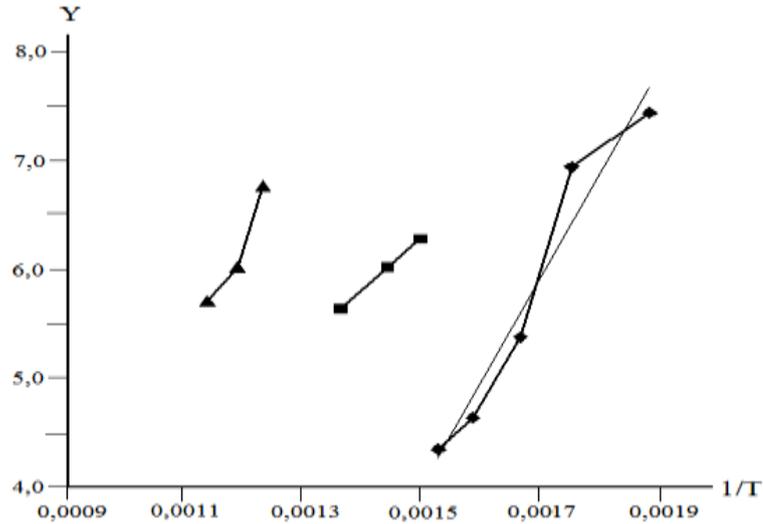


Рисунок 4.18 - Зависимость $\ln \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \right] = f(1/T)$ для процесса термолиза координационного соединения $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

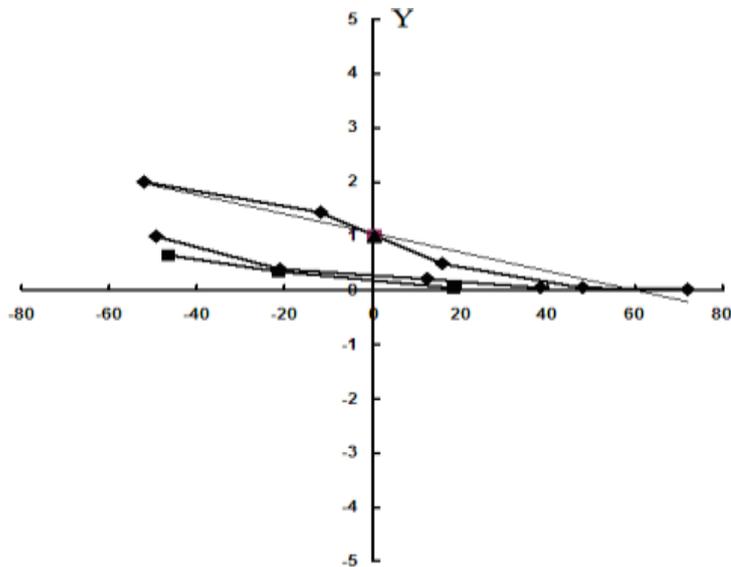


Рисунок 4.19 - Зависимость $\ln \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \right] = f(\theta)$ для термического разложения координационного соединения $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

На основе данных термогравиметрических исследований для оксобромо-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионного комплекса $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ были

также вычислены значения термодинамических характеристик для процесса его термического превращения, которые приведены в таблице 4.14.

Таблица 4.14 - Значения термодинамических характеристик процессов термического превращения координационного соединения $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Участок термолиза	Расчеты по уравнению	E, кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	$-\Delta S$, кДж/моль	A, с^{-1}
I	К.Р.	47,47	42,6145	42,6562	0,07122	$3,21 \cdot 10^2$
	Х.М.	50,13	45,2745	45,3136	0,06687	$1,07 \cdot 10^3$
II	К.Р.	41,31	35,3566	35,8179	0,06432	$2,66 \cdot 10^3$
	Х.М.	39,14	33,1866	33,2358	0,6867	$7,96 \cdot 10^2$
III	К.Р.	109,31	35,1147	35,1561	0,04794	$3,02 \cdot 10^5$
	Х.М.	61,78	54,6047	54,6500	0,05242	$7,81 \cdot 10^4$

Таким образом, в результате проведённых термогравиметрических исследований установлено, что термическое разложение всех синтезированных координационных соединений, в том числе $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ является многостадийным и схожим. Показано, что в интервале температур 373-1253 К, при нагревании комплексов протекают физико-химические процессы, которые сопровождаются изменением их массы, и на определённых этапах процесса термопревращения наблюдаются термодигидратация, вскрытие координационных соединений с последующим разложением молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и выделением большого количества газообразных веществ. На основе данных элементного анализа оставшихся продуктов термического разложения комплексов установлено, что конечным продуктом процесса является диоксид молибдена - MoO_2 .

Выражаю благодарность и.о. доцента кафедры аналитической химии Ф.Ш. Курбоновой за оказание помощи при интерпретации результатов термогравиметрических исследований координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Молибден является малораспространённым поливалентным биоактивным металлом. Несмотря на малую распространённость в Земной коре, этот элемент играет важную роль в жизни растений, животных и человека. Активной биологической формой молибдена является низкомолекулярное координационное соединение небелковой природы - молибденовый кофермент (molybdenum cofactor-Мосо), который в организме человека входит в состав таких ферментов, как: сульфитоксидаза, ксантиноксидаза и альдегидоксидаза [1,2]. Эти ферменты играют существенную роль в метаболизме серосодержащих аминокислот цистеина и метионина, участвуют в реакциях катаболизма пиримидинов и биотрансформации чужеродных ксенобиотиков для человеческих и других живых организмов.

Пиразол и его производные, в том числе 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион, являются особым классом органических соединений, имеют широкое применение в различных областях промышленности и народного хозяйства. Эти соединения активно участвуют в реакциях комплексообразования, как с ионами d-переходных металлов, так и с различными органическими соединениями. В литературе известны координационные соединения d-переходных металлов (глава I) и молибдена (V, VI) с различными по составу и уникальными по свойствам производными пиразола.

Известно, что некоторые координационные соединения молибдена с азот-, кислород-, серо- и фосфорсодержащими органическими лигандами являются структурными моделями активных центров металлоферментов и входят в состав витаминов и гормонов, участвуют в окислительно-восстановительных процессах [2]. Биологическая активность координационных соединений зависит от природы лигандов и ионов комплексообразователя, условий их синтеза и др. [5]. Среди органических серо-, кислород- и азотсодержащих лигандов важными свойствами обладают имидазол, триазолы, тетразолы, пиразолы, 8-оксихинолин и различные их производные.

Впервые потенциометрическим методом исследован процесс комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах 1.0-

7,0 моль/л HCl при температурах 273-338 К. Полученные результаты позволили в широком интервале концентраций и температуры определить и уточнить для изученных комплексов молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпираолин-5-тионом константы устойчивости комплексных частиц, функции образования Бьеррума, равновесные концентрации, изменения потенциалов систем; также определить максимальные выходы и области существования комплексов. Найдены величины термодинамических характеристик для процессов комплексообразования оксогалогенидо-молибдена (V) в температурном интервале от 273 до 338 К в средах хлороводородной кислоты с концентрациями от 4,0 до 7,0 моль/л. Проведены потенциометрические исследования и разработаны методики синтеза новых координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпираолин-5-тионом в твёрдом состоянии [55-61] и 8-оксихинолином [100-103].

Состав и свойства комплексов были изучены методами ИК-спектроскопии, РФА, элементного анализа, термогравиметрии, кондуктометрии и потенциометрии. Синтезированы координационные соединения и подтверждены их химические формулы: $(\text{NH}_4)[\text{MoOLCl}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)[\text{MoOLBr}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$, $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Br}_2]$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_4]$, $[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{MoOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{ДМФА})_2\text{Cl}_4]$, $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 8-оксихинолиновых: $[\text{MoOL}^1(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{MoOL}^1_2(\text{SCN})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{MoOL}^1(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{MoOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{MoOL}^1_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{MoOL}_2^1(\text{CH}_3\text{COO})\text{Br}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{MoOL}^1_2(\text{SCN})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Установлены ряд общих закономерностей влияния органических лигандов и характера ионных сред на составы синтезированных координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпираолин-5-тионом и 8-оксихинолином, которые, безусловно, представляют особый интерес, поскольку как сам молибден, так и органические соединения являются биологически активными и участвуют во многих биохимических процессах в живых организмах.

ВЫВОДЫ

1. Методом потенциометрического титрования, с использованием окислительно-восстановительного лигандного электрода исследован процесс комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах 4,0-7,0 моль/л HCl при температурах 273-338 К. Установлено, что взаимодействие 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона с ионом молибдена (V) протекает ступенчато и обратимо. На основе данных эксперимента с применением метода Бьеррума рассчитаны значения ступенчатых констант устойчивости всех комплексных форм, а также величины термодинамических характеристик процессов образования оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов молибдена (V) в системах Mo (V) - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион - HCl (S).
2. Разработаны оптимальные условия синтеза и предложены методики получения 19 новых моноядерных и биядерных разнолигандных координационных соединений молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и 8-оксихинолином в средах галогеноводородных и уксусной кислот и их смеси с некоторыми органическими растворителями.
3. Установлены влияние концентрации растворителя и органического лиганда на состав и строение образующихся 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных и 8-оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V). Показано, что в нейтральной и слабокислых средах образуются биядерные координационные соединения, содержащие мостиковый фрагмент $[Mo_2O_3]^{4+}$. А в средах 6,0-7,0 моль/л HCl преимущественно образуются моноядерные оксогидроксокомплексы, в составе которых имеется $[MoO]^{3+}$ -группа.
4. Методами элементного и рентгенографического анализов установлены состав и индивидуальность синтезированных 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных и 8-оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V). Показано, что оксохлоридные и оксобромидные комплексы имеют изоструктурное строение.

5. ИК-спектроскопическим исследованием координационных соединений доказано, что молекула 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона координируется с ионом молибдена (V) монодентатно, посредством атома серы тионной группы, а молекула 8-оксихинолина посредством атома кислорода гидроксильной.
6. Кондуктометрическим методом, изучением молярной электрической проводимости диметилформаидных растворов оксогалогено-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных и оксогалогено-8-оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V), доказано наличие внутренней и внешней сферы и тип электролитов, к которым они относятся, что позволило ещё раз подтвердить предложенные химические формулы синтезированных координационных соединений.
7. Исследованием процесса термического превращения 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных и 8-оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V) в интервале температур 298-970 К показано, что процесс их терморазложения является многостадийным и сложным. Установлено, что на кривой ДТА проявляется ряд эндо- и экзотермических эффектов, каждый из которых соответствует определённым изменениям состава и массы комплексов. Установлено, что конечным продуктом процесса термического превращения координационных соединений является диоксид MoO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванский, В.И. Химия гетероциклических соединений / В.И. Иванский. - М.: Высшая школа, 1978. - 558 с.
2. Войнар, А.К. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека / А.К. Войнар. - М.: Высшая школа, 1990. - 543 с.
3. Машковский, М.Д. Лекарственные средства / М.Д. Машковский. - М.: Медицина, 1984. - Изд.9. - Т.2. - 126 с.
4. А.с СССР к патенту РФ. Диоксо-бис-D-L-бета-фенил-альфа-аланинато-молибден, проявляющий свойства восстановителя структуры печени при гепатозе / Р.К. Гайфутдинова, В.Н. Байматов, Г.Р. Шакирова [и др.]. - 1991. Регистрационный № 494165-04.
5. Кукушкин, Ю.Н. Химия координационных соединений / Ю.Н. Кукушкин. - М.: Высшая школа, 1985. - С.445.
6. Prasad, K.M. Molybdenum (III) complexes with some imidazoles / K.M. Prasad, A.N. Tripathy, N.M. Thakur // Polyhedron. - 1991. - V.10. - №3. - P.323-325.
7. Азизкулова, О.А. Оксогалогенидные комплексы молибдена (V) с биоактивными полифункциональными органическими лигандами / О.А. Азизкулова // Доклады АН Республики Таджикистан. - 1997. - Т.XL. - №11-12. - С.17-21.
8. Азизкулова, О.А. Комплексные соединения молибдена (V) с 2-меркаптоимидазолом / О.А. Азизкулова // Научно-теоретическая конференция профессорско-преподавательского состава и студентов, посвящённая 1100-летию Государства Саманидов. - Душанбе, 1999. - С.62.
9. Азизкулова, О.А. Синтез и исследование разнолигандных комплексов молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и ацетилтиосемикарбазидом / О.А. Азизкулова, А.А. Аминджанов // XVIII Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений: Тезисы докладов. - Минск, 1990. - Ч.I. - С.36.
10. Азизкулова, О.А. Исследование реакционной способности смещанных роданидсодержащих комплексов молибдена (V) / О.А. Азизкулова, А.А. Аминджанов // Юбилейная научно-практическая конференция «Проблемы современной химической науки и образования», посвящённая 40-летию химфака и 65-летию профессора Х.М. Якубова. - Душанбе, 1999. - С.57-60.

11. Координационные соединения молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом / О.А. Азизкулова, А.Х. Каландаров, Н.С. Салимов, Л.Р. Холикова // Координационные соединения и аспекты их применения: Сборник научных трудов. -Душанбе, 1993. -Вып.2. -Ч.II. -С.137-144.
12. Твёрдофазные превращения комплексных соединений молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом / О.А. Азизкулова, А.Б. Бадалов, А.А. Аминджанов, К.Н. Назаров // Международная научно-практическая конференция, посвящённая 80-летию со дня рождения одного из основателей Таджикского технического университета А.С. Сулейманова. - Душанбе, 1998. -С.27.
13. Термическое разложение 1-метил-2-меркаптоимидазола / О.А. Азизкулова, А.А. Аминджанов, А.Б. Бадалов, Ш.Б. Мирзоева // Международная научно-практическая конференция, посвящённая 80-летию со дня рождения одного из основателей Таджикского технического университета А.С. Сулейманова. - Душанбе, 1998. -С.28.
14. Азизкулова, О.А. Комплексные соединения молибдена (V) с тиоамидными лигандами и производными пропанола-2: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / О.А. Азизкулова. -Душанбе, 2000. -С.47.
15. Аминджанов, А.А. Комплексные соединения рения (V) с амидными и тиоамидными лигандами: дис. ... д-ра хим. наук / А.А. Аминджанов. - Иваново, 1992. -430 с.
16. Изучение методом ЭПР комплексообразования MoOCl_3 с различными азолами и α -тиопиколинамидом / Г.М. Ларин, М.М. Юнусов, А.А. Кузнецова [и др.] // Координационная химия. -1978. -Т.4. -Вып.8. -С.1228-1233.
17. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. -М.: Мир, 1966. -409 с.
18. Абдулхаева, М.И. Биядерные разнолигандные координационные соединения молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом: автореф. дис. ... канд. хим. наук / М.И. Абдулхаева. -Душанбе, 2011. -26 с.
19. Синтез и строение оксалата молибдена (V), $(\text{N}_2\text{H}_4)_2[\text{Mo}_2(\mu\text{-O})_2\text{O}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ / А.И. Старцев, С.А. Шкуропот, О.В. Климов [и др.] // Координационная химия. -1991. -Т.17. -Вып.3. -С.229-233.

20. Синтез, строение и свойства биядерных комплексных соединений молибдена (V) с карбоксилатными лигандами / О.В. Климов, М.А. Федотов, С.П. Кочубей [и др.] // Координационная химия. -1995. -Т.21. -Вып.9. -С.709-715.
21. Азизкулова, О.А. Синтез и свойства родано-оксалатных комплексов молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом / О.А. Азизкулова, М.И. Абдулхаева, Д.Н. Худоёров // Республиканская научно-практическая конференция «Современные проблемы химии и химической технологии и металлургии». – Душанбе, 2009. -С.23-24.
22. Азизкулова, О.А. Синтез и исследование оксалато-роданидных комплексов молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом / О.А. Азизкулова, М.И. Абдулхаева, Д.Н. Худоёров // Научно-теоретическая конференция профессорско-преподавательского состава и студентов ТНУ, посвященная 18-ой годовщине Независимости Республики Таджикистан и Году памяти Имома Аъзама. –Душанбе, 2010. -С.27-28.
23. Азизкулова О.А. Синтез и исследование биядерных 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов молибдена (V), содержащих оксалат и тартрат ионы / О.А. Азизкулова, М.И. Абдулхаева, Д.Н. Худоёров // Международная научная конференция «Координационные соединения и аспекты их применения», посвящённая 50-летию химического факультета ТНУ. - Душанбе, 2009. -С.37-38.
24. Исследование термических превращений координационных соединений молибдена (V) методом тензиметрии / О.А. Азизкулова, М.И. Абдулхаева, А.Б. Бадалов, Р.Х. Хаитов // Республиканская научная конференция «Проблемы современной координационной химии», посвящённая 60-летию чл.-корр. АН РТ, доктора химических наук, профессора Азимджона Алимовича Аминджонова. –Душанбе, 2011. -С.77-78.
25. Азизкулова, О.А. Комплексообразование молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в среде 4 моль/л HCl / О.А. Азизкулова, А.Ш. Эгамбердиев, М.И. Абдулхаева // Вестник Таджикского национального университета (научный журнал). Серия естественных наук. -2012. -№1/3(85). -С.210-216.
26. Азизкулова, О.А. Исследование процесса комплексообразования молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в среде 5 моль/л HCl / О.А. Азизкулова,

- М.И. Абдулхаева, А.Ш. Эгамбердиев // Республиканская научно-практическая конференция «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений», посвящённая 70-летию доктора химических наук, профессора Онаджон Азизкуловны Азизкуловой. – Душанбе, 2011. – С.33-38.
27. Азизкулова, О.А. Комплексообразование молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в растворе 6 моль/л HCl / О.А. Азизкулова, О.М. Бобомуродов // Научно-теоретическая конференция профессорско-преподавательского состава студентов ТГНУ, посвященная 17-ой годовщине Независимости Республики Таджикистан, 1150-летию основоположника таджикско-персидской литературы А. Рудаки и Году таджикского языка. – Ч.1. – Душанбе, 2008. – С.63-64.
28. Химия гетероциклических соединений / В.К. Акимов, А.Д. Гарновский, В.И. Минкин, И.И. Градберг. – Иваново, 1967. – Т.1. – 74 с.
29. Крупаткин, И.Л. О закономерностях комплексообразования производных пиразолона с органическими регентами / И.Л. Крупаткин / В сб.: Пиразолоны в аналитической химии. – Пермь: Изд-во Пермского госуниверситета, 1974. – С.49-50.
30. Глушков, Н.Н. Фармацевтическая химия: Учебник для средних профессиональных учебных заведений / Н.Н. Глушков, Т.В. Плетнёва, В.А. Попков. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 384 с.
31. Бусев, А.И. Аналитическая химия молибдена / А.И. Бусев. – М.: Издательство АН СССР, 1962. – Вып.2. – 302 с.
32. Кукушкин, Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений / Ю.Н. Кукушкин. – Л.: Химия, 1987. – С.288.
33. Долгорев, А.В. Дитиопирилметан и его аналоги как аналитические реагенты. Синтез и свойства / А.В. Долгорев, Я.Г. Лысак, Ю.Ф. Зибарова // Журнал аналитической химии. – 1980. – Т.35. – №5. – С.854-861.
34. Долгорев, А.В. Дитиопирилметан – новый избирательный реагент на висмут / А.В. Долгорев, Я.Г. Лысак, А.П. Лукоянов // Заводская лаборатория. – 1974. – Т.40. – №3. – С.247-252.

35. Долгорев, А.В. Комплексообразование висмута (III) с дитиопирилметаном / А.В. Долгорев, Я.Г. Лысак // Журнал неорганической химии. -1979. -Т.24. - Вып.7. -С.1875-1880.
36. Экстракция ртути дитиопирилметилметаном / А.Т. Биккулова, М.Г. Лутфуллина, Г.Г. Бикаева, Ю.Е. Никитин // Журнал неорганической химии. -1986. - Т.31. -Вып.1. –С.158-161.
37. Нечаева, Е.М. Физико-химические закономерности экстракции комплексных соединений ртути (II) производными пиразолона: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Е.М.Нечаева. - Пермь, 2009. -18 с.
38. Акимов, В.К. Тиопирин и некоторые его производные, как аналитические реагенты на осмий / В.К. Акимов, А.И. Бусев, Л.Я. Клиот // Журнал аналитической химии. -1977. -Т.32. -Вып.5. -С.1004-1008.
39. Бусев, А.И. Антипириновые красители как реагенты на семивалентный рений / А.И. Бусев, М.Б. Огарёва // Журнал аналитической химии. -1996. -Т.21. - Вып.5. -С.574-578.
40. Бекназарова, Н.С. Комплексные соединения рения (V) с тиопирином и 2-тиоксантином: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Н.С. Бекназарова. – Душанбе, 1998. -32 с.
41. Рафиев, Р.С. Комплексные соединения рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Р.С. Рафиев. - Душанбе, 2010. -22 с.
42. Аминджанов, А.А. Исследование процесса термического разложения тиопирина и комплексов рения (V) с ним / А.А. Аминджанов, Н.С. Бекназарова // Координационные соединения и аспекты их применения: Сборник научных трудов. -Душанбе, 1996. -С.82.
43. Аминджанов, А.А. Роданидсодержащие комплексные соединения рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом / А.А. Аминджанов, Р.С. Рафиев, Н.С. Бекназарова // Доклады АН Республики Таджикистан. -2010. -Т.53. -№9. -С.690-694.
44. Акимов, В.К. ИК-спектроскопическое исследование тиопирина и его комплексных соединений с Cd, Cu и Sn / В.К. Акимов // Журнал аналитической химии. -1978. -Т.33. -Вып.5. -С.934-937.

45. Петров, Б.И. Диантипирилметаны как экстракционные реагенты / Б.И. Петров // Журнал аналитической химии. -1983. Т.38. -Вып.11. -С.2051-2077.
46. Долгорёв, А.В. Дитиопирилметан и его гомологи – новые аналитические реагенты. Исследование комплексообразования дитиопирилметана с золотом, висмутом и молибденом / А.В. Долгорёв, Я.Г. Лысак // Журнал аналитической химии. -1974. -Т.29. -№9. -С.643-647.
47. Долгорёв, А.В. Комплексообразование теллура (IV) с дитиопирилметаном / А.В. Долгорёв, Ю.Ф. Зибарова // Журнал неорганической химии. -1979. -Т.24. -Вып.12. -С.3294-3300.
48. Акимов, Н.К. Взаимодействие мышьяка с некоторыми производными тиопиразолона / Н.К. Акимов, Л.В. Ефримов, Г.П. Рудзит // Журнал аналитической химии. -1978. -Т.33. -Вып.5. -С.934-937.
49. Алиновская Л.А. Изучение комплексообразования скандия с бромпирогалловым красным и диантипирилметаном с помощью флотационной экстракции / Л.А. Алиновская // Журнал неорганической химии. -1979. -Т.24. -Вып.12. -С.3340-3343.
50. Акимов, В.К. Тиопирин и некоторые его производные как аналитические реагенты на палладий и платину / В.К.Акимов, А.И. Бусев, К.В. Кодуа // Журнал аналитической химии. -1978. -Т.33. -Вып.12. -С.2407-2410.
51. Комплексные соединения тиопирина с платиной и рением / В.К. Акимов, Б.Е. Зайцев, И.А. Емельянова [и др.] // Журнал неорганической химии. -1976. -Т.21. -Вып.12. -С.3288-3293.
52. Синтез и фотолюминесценция хиральных соединений $[ZnLCl_2] \cdot EtOH$ и $ZnCl_2$, где L – производное (+)-3-карена, содержащее фрагмент пиразолина и хинолина. Кристаллическая структура $[ZnLCl_2] \cdot EtOH$ / С.В. Ларионов, З.А. Савельева, Р.Ф. Клевцова [и др.] // Координационная химия. -2011. -Т.37. -№1. -С.3-9.
53. Комплексообразование меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль /л HCl при 298 К / А.А. Аманджанов, Ю.Ф. Баходуров, Ф.Н. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Доклады АН Республики Таджикистан. -2014. -Т.57. -№ 9-10. -С.771-776.

54. 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.580-585.
55. Азизкулова, О.А. Потенциометрическое исследование процесса комплексообразования молибдена (V) с тиопирином в среде 6 моль/л HCl при температуре 298 К / О.А. Азизкулова, А.Ш. Эгамбердиев, М.И. Абдулхаева // Вестник Таджикского национального университета (научный журнал). Серия естественных наук. -2014. -№ 1/3(134). -С.102-106.
56. Эгамбердиев, А.Ш. Комплексообразование молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6,5 моль/л HCl, при температуре 298 К / А.Ш. Эгамбердиев, О.А. Азизкулова, М.И. Абдулхаева // II Республиканская научно-теоретическая конференция совета молодых ученых и исследователей Таджикского национального университета - центра подготовки молодых специалистов, посвященная 25-летию Государственной независимости Республики Таджикистан. –Душанбе, 2016. - С.263-267.
57. Азизкулова, О.А. Исследование процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6,5 моль/л HCl при 308 К / О.А. Азизкулова, А.Ш. Эгамбердиев, М.И. Абдулхаева // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -2016. - №4(165). -С.76-83.
58. Азизкулова, О.А. Исследование процессов комплексообразования молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6,5 моль/л HCl при 338 К / О.А. Азизкулова, А.Ш. Эгамбердиев // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. -2017. -№1/3. -С.185-189.
59. Азизкулова, О.А. Комплексообразование молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 5 моль/л HCl при 298 К / О.А. Азизкулова, А.Ш. Эгамбердиев // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. -2017. -№1/2. -С.143-148.
60. Эгамбердиев, А.Ш. Синтез и кондуктометрическое исследование растворов координационного соединения молибдена (V) с тиопирином (L) / А.Ш. Эгамбердиев, О.А. Азизкулова, М.И. Абдулхаева // Наука и инновация (научный

- журнал). Серия естественных и экономических наук. –Душанбе, 2014. - С.105-107.
61. Азизкулова, О.А. Оксогалогенидные координационные соединения молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом (L) / О.А. Азизкулова, А.Ш. Эгамбердиев // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. -2018. -№1. -С.146-152.
 62. Чипанина, Н.Н., Ким, Д.Г., Андриянков, М.А. [и др.] // Журнал общей химии. - 1976. -Т.46. -№5. -С.1118-1122.
 63. Структурное исследование комплекса CoCl_2 с 8-(2-бутилтиоэтил) оксихинолином / П.А. Слепухин, Н.А. Слепухин, Д.Г. Ким, В.Н. Чарушин // Координационная химия. -2010. -Т.36. -№8. -С.619-621.
 64. Cambridge Structural Database Version. 5.27. Cambridge (UK): Univ. of Cambridge, 2009.
 65. Cambell, M.J.M. // Coord. Chem. Rew. -1975. -V.15. -№2-3. -P.279.
 66. Padhye, S.B., Kauffman, G.B. // Coord. Chem. Rev. -1985. -V.63. -№4. -P.127.
 67. West, D.X., Liberta, A.E., Chikate, S.B. [et al.] // Coord. Chem. Rew. -1993. -V.123. -№1-2. -P.49.
 68. West, D.X., Padhye, S.B., Sonavane, P.B. // Struct. Bonding. -1991. -V.76. -P.1.
 69. Синтез и строение координационных соединений меди (II) с семикарбазоном 8-хинолинальдегида / М.Д. Ревенко, П.Н. Боурош, Е.Ф. Стратулат [и др.] // Журнал неорганической химии. -2009. -Т.54. -№4. -С.584-592.
 70. Pelosi, G. // Open Crist. J. -2010. -V.3. -P.16.
 71. Yan, H., Chelan, P., Li, T. [et al.] // Tetrahedron Lett. -2013. -V.54. -№2. -P.154.
 72. Suvarapu, L.N., Somala, A.R., Koduru, J. R. [et al.] // Asian J. Chem. -2012. -V.24. -№5. -P.1889.
 73. Синтез и строение новых координационных соединений меди (II) с семи- и тиосемикарбазонами 8-хинолинальдегида / П.Н. Боурош, М.Д. Ревенко, Е.Ф. Стратулат [и др.] // Журнал неорганической химии. -2014. -Т.59. -№ 6. -С.720-733.
 74. Arion, V.B., Jakupec, M.A., Galanski, M. [et al.] // Inorg. Biochem. -2002. -V.91. -№1. -P.298.

75. Аблов А.В., Гэрбэлэу Н.В., Олой Б.Т. // Журнал неорганической химии. 1970. Том. 15. № 10. С. 2705.
76. Аблов, А.В., Гэрбэлэу, Н.В., Олой, Б.Т. // Журнал неорганической химии. - 1970. -Т.15. -№11. -С.3114.
77. Аблов, А.В., Гэрбэлэу, Н.В., Олой, Б.Т. // Журнал неорганической химии. - 1971. -Т.16. -№1. -С.189.
78. Синтез и строение координационных соединений меди (II) с тио- и 4-фенилтиосемикарбазонами 8-хинолинальдегида / М.Д. Ревенко, П.Н. Борош, Е.Ф. Стратулат [и др.] // Журнал неорганической химии. -2010. -Т.55. - №9. -С.1470-1481.
79. Комплексообразование переходных металлов с 8-оксихинолином, химически закреплённых на поверхности композита силикагель-полианилин / Е.В. Рябченко, Э.С. Яновская, В.А. Тёртых, О.Ю. Кичкирук // Журнал неорганической химии. -2013. –Т.58. -№3. -С.413-419.
80. Будняк, Т.М., Яновська, Е.С., Тьортых, В.А., Кичкирук, О.Ю. // Вопросы химии и химической технологии. -2010. -№5. -С.43.
81. Ливер, Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х частях. Ч.2. / Э.М. Ливер. -М.: Мир. 1987. -445 с.
82. Кристаллическая структура 7-амилтио-8-меркаптохинолината ртути $\text{Hg}[\text{C}_9\text{H}_5(\text{SC}_5\text{H}_{11})\text{NS}]_2$ и строение лиганда 7-амилтио-8-меркаптохинолина / Э.Я. Силинь, В.К. Бельский, В.Е. Заводник [и др.] // Журнал неорганической химии. -2008. -Т.53. -№3. -С.426-432.
83. Синтез, кристаллическая структура и электронное строение комплекса хлорида меди (II) с 9(E)-фенантрен-9,10-дион[(1Z)-3,3-диметил-3,4-дигидроизохинолин-1(2H)-илиден]гидразином состава $[\text{Cu}_2(\text{L-H})_2\text{Cl}_2]$ / В.В. Давыдов, В.И. Сокол, Н.В. Рычагина [и др.] // Журнал неорганической химии. -2014. –Т.59. -№9. –С.1160-1165.
84. Строение 8-меркаптохинолинатов мышьяка. Синтез и кристаллическая структура 4-метокси-8-меркаптохинолината мышьяка $\text{As}[\text{C}_9\text{H}_5(\text{OCH}_3)\text{NS}]_3$ /

- Э,Я. Силинь, С.Б. Беляков, Я.В. Ашакс [и др.] // Журнал неорганической химии. -2012. -Т.57. -№3. -С.425-430.
85. Раменская, Л.М., Жандарёв, В.В. // Журнал физической химии. -2007. –Т.81. - №4. -С.651.
86. Жандарёв, В.В., Гошин, М.Е., Кастрова, Ю.М. [и др.] // Химико-фармацевтический журнал. -2006. -Т.40. -№10. -С.34.
87. Раменская, Л.М., Гришина, Е.П., Алексеева, А.Н. // Текстильная химия. - 1997. -№2(11). -С.85.
88. Виноградов, А.В. Оксихинолин / А.В. Виноградов, С.В. Елинсон. -М.: Наука, 1979. -С.328.
89. Раменская, Л.М., Жандарёв, В.В., Гошин, М.Е. // Координационная химия. - 2006. -Т.32. -№1. -С.42.
90. Раменская, Л.М. Константы устойчивости комплексов цинка и кадмия с 1,2,3,4-тетрагидро-8-оксихинолином в водном растворе / Л.М. Раменская // Координационная химия. -2009. -Т.35. -№8. -С.582-586.
91. Синтез и строение 8-селенохинолята ртути $Hg(C_9H_6NSe)_2$ и кристаллохимическое сопоставление 8-селенол-8-меркапто- и 8-оксихинолятов ртути / Э.Я. Силинь, В.К. Бельский, А.И. Сташ [и др.] // Журнал неорганической химии. - 2006. -Т.51. -№1. -С.64-70.
92. Азизкулова, О.А. Исследование состава и свойства координационных соединений молибдена (V) с 8-оксихинолином / О.А. Азизкулова, А.Ш. Эгамбердиев / Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. -2018. -№2. -С.136-140.
93. Азизкулова, О.А. Исследование состава и свойств 8-оксихинолиновых координационных соединений молибдена (V) / О.А. Азизкулова, А.Ш. Эгамбердиев, М.И. Абдулхаева / XIII Нумановские чтения «Достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан», посвящённые 70-летию образования Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан. – Душанбе, 2016. -С.69-72.

94. Синтез и структура хиральных комплексов PdCl_2 с пиразолинолхинолином и пиразолилхинолином, построенных на основе монотерпеноида (+)-3-карена / З.А. Савельева, Р.Ф. Клевцова, Л.А. Глинская [и др.] // Координационная химия. -2010. -Т.36. -№9. -С.691-692.
95. Zheng, S., Chen, X.M. // Aust. J. Chem. -2004. -V.57. -P.703.
96. Wei, G.H., Yang, J., Ma, J.F. [et al] // Dalton Trans. -2008. -P.3080.
97. Координационные молекулярные соединения иодида кадмия (II) с 4- метилпиридином и 4- метилхинолином / Ю.В. Кокунов, В.В. Ковалёв, Г.А. Разгонаева [и др.] // Журнал неорганической химии. -2014. –Т.59. -№7. -С.952-956.
98. Термические свойства 8-оксихинолината и 8-меркаптохинолината диметилзолота (III) / А.А. Бессонов, Н.Б. Морозова, П.Р. Семянников [и др.] // Координационная химия. -2008. –Т.34. -№3. -С.191-194.
99. Стеценко, А.И. Химия противоопухолевых комплексных соединений платины / Успехи химии / А.И. Стеценко, М.А. Преснов, А.Л. Коновалова. М.: Наука, 1981. –Т.4. –С.665-669.
100. Stone, P.I., Kelman, A.D., Sinex, E.M., Bhargava, M.M., Halvarsen, H.O. // J. Mol. Biol.. -1976. –V.103. -P.793.
101. Kelman, A.D., Clare, M.I, Edmonds, S.D., Peresie, H.S. // J. Clin. Hematologu and Oncologu. -1977. -V.7. - P.274-278.
102. Adamson, H.R., Cane llos, G.P., Silber, S.M. // Cancer Chemother. Rep. –Part 1. - 1975. -V.59. -P.599-603.
103. Кабак, Я.М. Вещества, блокирующие гормональную функцию щитовидной железы / Я.М. Кабак // Успехи современной биологии. -1949. -Т.28. - Вып.2(5). -С.187-209.
104. Симон, И.Б. Синтез веществ с антитиреоидным действием / И.Б. Симон, М.И. Ковтуновская // Журнал общей химии. -1955. -Т.25. -№6. -С.1226-1228.
105. Аминджанов, А.А. Исследование биологической активности комплексных соединений рения (V) с производными имидазола / А.А. Аминджанов, М.Х. Каримова, А.Е. Вейзен // Координационные соединения и аспекты их применения: Сборник научных трудов. –Душанбе, 1991. –Ч.2. -С.46.

106. Исследование желчегонного действия комплексных соединений рения (V) с тиосемикарбазидом / А.А. Аминджанов, М.Х. Каримова, К.Х. Хайдаров [и др.] // Координационные соединения и аспекты их применения: Сборник научных трудов. –Душанбе, 1991. -Ч.2. - С.55-58.
107. Сытинский, Ш.Ф. Параметры токсикометрии промышленных ядов при однократном воздействии / Ш.Ф. Сытинский, М.В. Саноцкий, К.К. Сидоров. -М., 1977. -С.197.
108. Азизов, М.А. О комплексных соединениях некоторых микроэлементов с биоактивными веществами / М.А. Азизов. -Ташкент: Медицина, 1969. - 97 с.
109. Терлецкий, Е.Д. Металлы, которые всегда с тобой / Е.Д. Терлецкий. -М.: Знание, 1986. -144 с.
110. Фойгт, М. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла / М. Фойгт. -Л.: Химия, 1972. -544 с.
111. Венедиктов, Е.А. Стабилизация порфиринами композиций поливилхлорида в процессах их фото-термоокислительной деструкции / Е.А. Венедиктов, В.В. Можжухин, Б.Д. Березин // Физическая химия. - 1985. -Т.29. -№5. –С.1137.
112. Аминджанов, А.А. Светостабилизация диацетатацеллюлозы / А.А. Аминджанов // Координационные соединения и аспекты их применения: Сб. науч. трудов. - Душанбе, ТНУ, 1991. -Ч.2. -С.106-111.
113. Галогениды молибдена / А.А. Опаловский, И.И. Тычинская, З.М. Кузнецова, П.П. Самойлов. -Новосибирск: Наука, 1972. -259 с.
114. Бьеррум, Я. Образование амминов металлов в водном растворе / Я. Бьеррум. -М.: Изд-во иностранной литературы, 1961. -С.303.
115. Clarke, E. Evaluation of Thermodynamic Functions from Equilibrium Constants / E. Clarke, C.W. Glew // Trans. Faraday Soc. -1966. –V.62. –P.539-547.
116. Аминджанов, А.А. Сольватные комплексы Мо (V) с тиопирином / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Э.Д. Гозиев // Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов, посвящённой 15-й годовщине Независимости Республики Таджикистан, 2700-летию города Куляба и Году арийской цивилизации. -Часть I. – Душанбе, 2006. -С.100-101.

117. Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Риддик, А. Тупс. -М.-Л., 1958. - 518 с.
118. Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт, Д.И. Гофман / Пер. с англ. Е.И. Гульдиной и Ю.Ю. Лурье. - М.: Химия, 1966. -1120 с.
119. Васильев, В.П. Аналитическая химия. Книга I. Титрометрические и гравиметрические методы анализа / В.П. Васильев. - М.: ДРОФА, 2010. -С.369.
120. Бусев, А.И. В сб.: « Методы определения и анализа редких элементов» / А.И. Бусев. –М.: Изд-во АН СССР, 1961. -С.537 - 541.
121. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: Справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. –М., 2012. -55 с.
122. ИК-спектры поглощения и нормальные колебания комплексов металлов с тиомочевинной / Ю.Я. Харитонов, В.Д. Берега, А.В. Аблов, Н.Н. Проскина // Журнал неорганической химии. -1973. -Т.16. -С.2166-2167.
123. Кукушкин, Ю.Н. Термические превращения координационных соединений в твёрдой фазе / Ю.Н. Кукушкин, В.Ф. Буданова, Г.Н. Седова. - Л.: Изд-во Ленинградского (Санкт-Петербургского) университета, 1981. -176 с.
124. Липсон, Г., Интерпретация порошковых рентгенограмм / Г. Липсон, Г. Стипл. - М.: Мир, 1972. -384 с.
125. Харитонов, Ю.Я. Аналитическая химия. Количественный анализ: Учебник для вузов / Ю.Я. Харитонов. - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2014. 656 с.
126. Семихин, И.А. Физическая химия: Учебник / И.А. Семихин И.А. М.: Изд-во МГУ, 2001. –С.272.
127. Оксихинолилатные комплексы $ZrOx_nCl_{4-n}$ как катализаторы олигомеризации этилена / И.В. Седов, Ю.И. Злобинский, В.Д. Махаев [и др.] // Вестник Нижегородского университета им. Н.И.Луначарского. -2003. -№2(1). -С.94-98.
128. Coats, A.W. Kinetic parameters from thermogravimetric data / A.W.Coats, I.P. Redfern // Anal. Chem. -1964. –V.201. –P.68.
129. Horowitz, H. Thermoanalytical Investigation of Pirazolin Hydrochloride / H. Horowitz, G. Metzger // Anal. Chem. -1963. –V.35. –P.1464.