

На правах рукописи



МАЛЕКИ ФЕРЕШТЕХ ФАТХОЛЛАХ

**Комплексообразование рения (V) и ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом и
его метилпроизводными**

02.00.01 - Неорганическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Душанбе - 2015

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Таджикского национального университета Республики Таджикистан.

**Научный
руководитель:**

Сафармамадов Сафармамад Муборакшоевич
доктор химических наук, профессор кафедры
неорганической химии Таджикского национа-
льного университета

**Официальные
оппоненты:**

Дегтев Михаил Иванович, доктор химических
наук, профессор, член-корреспондент РАЕН,
заведующий кафедрой аналитической химии
химического факультета Пермского
государственного национального
исследовательского университета;

Раджабов Умарали, доктор химических наук,
доцент, заведующий кафедрой
фармацевтической и токсикологической химии
Таджикского государственного медицинского
университета им. Абуали ибн Сино.

**Ведущая
организация:**

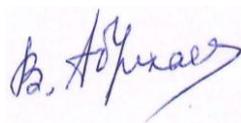
Таджикский государственный педагогический
университет им. С.Айни, кафедра общей и
неорганической химии

Защита состоится « ____ » июня 2015 г. в ____ часов на заседании
диссертационного совета Д 047.003.01 при Институте химии им.
В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г.Душанбе,
ул. Айни, 299/2. E-mail: gulchera@list.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте
Института химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан
www.chemistry.tj

Автореферат разослан « ____ » _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Абулхаев В.Д.

1. Общая характеристика работы

Актуальность темы. Производные 1,2,4-триазолтиола и их комплексы с d-переходными металлами находят практическое применение в медицине, промышленности, сельском хозяйстве и фотографии. Комплексные соединения рения (V) и ванадия (V) с производными 1,2,4-триазола, согласно литературным данным, перспективны в качестве катализаторов, лекарственных препаратов и светостабилизаторов полимерно-композиционных материалов.

Комплексообразование рения (V) с 1,2,4-триазолтиолом и некоторыми его алкилпроизводными в растворах галогеноводородных кислот (HCl, HBr) являются изученными. Однако, для установления закономерности по влиянию природы центрального атома-иона комплексообразователя на устойчивость комплексов в растворах важным является определение констант устойчивости разных металлов с одними и теми же лигандами, при одинаковых условиях. В этой связи исследование процессов образования 1,2,4-триазотиольных комплексов других d-переходных металлов в растворах является важной задачей. Это, с одной стороны позволяет накапливать данные по константам устойчивости комплексов разных металлов и выявить соответствующие закономерности по выявлению роли центрального атома на устойчивость координационных соединений, с другой стороны способствует установлению схожести и различия в их физико-химических свойствах. По этим причинам проведение целенаправленных исследований по изучению процессов комплексообразования ионов двух d-переходных металлов, рения и ванадия, которые находятся по диагонали в периодической системе и для которых в степени окисления +5 характерно образование оксокомплексов, является актуальной задачей.

Постановка задачи и цели исследования Цель работы состояла в изучении процесса комплексообразования рения (V) и ванадия (V) с 1,2,4-

триазолтиолом и некоторыми его метилзамещёнными, установлении общих закономерностей протекания реакций комплексообразования в зависимости от природы металла, органического лиганда, температуры и природы растворителя, а также разработке оптимальных условий синтеза двух и трехзамещенных оксогалогенидных комплексов рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом (4-МТТ) и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом (3,4-ДМТТ), установлении их состава и изучении важнейших физико-химических свойств.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

а) потенциометрически с использованием окислительно-восстановительных электродов $R-S-S-R/ RSH$, где RSH - 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиол исследовать процесс комплексообразования рения (V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом в растворах 7-8 моль/л HG , где G - Cl, Br ; б) с использованием собственных и литературных данных выявить закономерности в изменении величин констант устойчивости образующихся комплексов рения (V) в зависимости от природы органического лиганда, температуры и природы растворителя; в) с использованием окислительно-восстановительных электродов $R-S-S-R/ RSH$, где RSH -1,2,4-триазолтиол и 4-метил-1,2,4-триазолтиол исследовать процесс комплексообразования ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом, 4-метил-1,2,4-триазолтиолом и произвести сравнительную характеристику процесса комплексообразования ванадия (V) и рения(V); г) разработать оптимальные условия синтеза двух и трёхзамещённых комплексов рения (V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом в средах 7-8 моль/л HG , установить состав и изучить физико-химические свойства полученных комплексов.

Основные положения, выносимые на защиту:

— данные по изучению процесса комплексообразования рения (V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом в растворах 8 моль/л HCl и 7 моль/л HBr при различных температурах;

- результаты исследований процесса комплексообразования ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом, 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в водных и неводных растворах.
- закономерности влияния природы металла, органического лиганда, температуры и концентрации НГ на величины констант устойчивости комплексов рения (V) и ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом и его метилзамещёнными.
- рассчитанные термодинамические функции процесса комплексообразования рения (V) и ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом и его метилзамещёнными и установление закономерности в их изменении в зависимости от природы металла и количества присоединенных молекул лиганда.
- разработанные методики синтеза двух и трёхзамещённых комплексов рения (V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом в средах 7-8 моль/л НГ;
- результаты кондуктометрических, ИК-спектроскопических и рентгенографических исследований комплексов рения (V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом.

Научная новизна. Установлена обратимость окислительно-восстановительных систем на основе 1,2,4-триазолтиола, 4-метил- и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиола и их окисленных форм в растворах 7 моль/л HBr , 8 моль/л HCl и 1-2 моль/л H_2SO_4 . На основании данных потенциометрического титрования рассчитано максимальное количество присоединенных молекул 4-метил-1,2,4-триазолтиола и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиола к рению (V) и ванадию (V), которое в зависимости от температуры опыта меняется от трёх до пяти. Установлено, что величины ступенчатых констант образования комплексов рения (V) с 4-метил- и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом с возрастанием температуры уменьшаются, а для ванадиевых комплексов наблюдается обратная закономерность, что является следствием разности тепловых эффектов процесса комплексообразования. Уменьшение концентрации НГ для рениевых

комплексов приводит к понижению ступенчатых констант устойчивости, для ванадиевых комплексов строгой закономерности в изменении констант с понижением концентрации кислот не наблюдается. Показано, что процесс комплексообразования рения (V) и ванадия (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом близок по характеру. Для обоих металлов численные значения констант устойчивости монозамещённых комплексов по величине намного превосходят двух и трёхзамещённых, что свидетельствует о сильном транс влиянии кислорода оксоренильной и оксованадильной группы на ацидолиганд, находящийся в транс положении. Оценены величины термодинамических функций процесса комплексообразования и выявлены соответствующие закономерности в их изменении в зависимости от природы металла, состава ионной среды и числа присоединённых молекул 1,2,4-триазолтиола, 4-метил-1,2,4-триазолтиола и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиола. Осуществлен синтез 10 новых комплексных соединений рения (V) с 4-метил- и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом. На основании проведенных физико-химических исследований установлен состав и предложены реакции образования комплексов.

Практическая ценность. Найденные величины ступенчатых констант устойчивости и величины термодинамических функций процесса образования комплексов рения (V) и ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом, 4-метил- и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом будут использованы в качестве справочного материала. Полученные результаты могут быть использованы для выявления соответствующих закономерностей по влиянию оксоренильной и оксованадильной группы на физико-химические свойства комплексов. Синтезированные комплексы рения (V) перспективны в качестве добавок для улучшения физико-механических и электрофизических свойств полимерно-композиционных материалов. Полученные результаты используются в научных исследованиях и учебном

процессе химического факультета Таджикского национального университета.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на республиканской конференции «Координационная химия и ее значение в развитии народного хозяйства» (г. Душанбе 2011), республиканской научно-практической конференции «Вклад биологии и химии в обеспечение продовольственной безопасности и развитие инновационных технологий в Таджикистане (г. Худжанд 2012), Международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения» (г. Душанбе 2013), ежегодных научных конференциях профессорско-преподавательского состава и сотрудников Таджикского национального университета (г. Душанбе 2010-2013).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 3 статьи, 5 тезисов докладов, из которых 3 статьи опубликованы в журналах, рекомендуемых ВАК Российской Федерации.

Вклад автора, поиск и анализ научной литературы, экспериментальные исследования, обработка полученных результатов проведены лично автором диссертации.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав и выводов. Изложена на 136 страницах компьютерного набора, иллюстрирована 28 рисунками и содержит 40 таблиц. Список литературы включает 124 наименования.

2. Основное содержание работы

Во введении обосновывается актуальность темы, определяется цель исследования и приведена краткая характеристика работы.

В первой главе рассмотрено состояние исследований комплексообразования рения (V), ванадия (IV) и ванадия (V), а также некоторых d-переходных металлов с 1,2,4-триазолами. Обсуждаются особенности протекания процесса комплексообразования рения (V) с производными триазола, а ванадия (IV) и (V) с органическими и неорганическими лигандами.

Показано, что в литературе отсутствуют сведения о комплексообразовании рения(V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазол-тиолом в растворах HCl и HBr выше 6 моль/л. Для ванадия (V) практически отсутствуют данные о комплексообразовании с метилпроизводными 1,2,4-триазолтиола.

Во второй главе приводятся разработанные методики синтеза новых координационных соединений рения(V) с метилпроизводными 1,2,4-триазолтиола, данные элементного анализа для полученных комплексов. Описание метода Бьеррума для определения ступенчатых констант образования комплексов.

В третьей главе представлены данные по изучению комплексообразования рения (V) и ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом и его метилзамещёнными с использованием окислительно-восстановительных систем R-S-S-R/ RSH, где-RSH - 1,2,4-триазолтиол, 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиол в растворах при 273-338К.

В четвертой главе приводятся данные физико-химического исследования синтезированных комплексов рения(V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом методами кондуктометрии, рентгенографии и ИК-спектроскопии. По совокупности приведённых исследований предложены реакции образования синтезированных комплексов. Установлен способ координации метилпроизводных 1,2,4-триазолтиола к рению(V).

Методы исследования

Потенциометрическое титрование проводили с использованием компаратора напряжения Р-3003. Индикаторным электродом служили окислительно-восстановительные системы R-S-S-R/ RSH, где-RSH - 1,2,4-триазолтиол, 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиол. Электрод сравнения - хлорсеребряный. ИК спектры комплексов в области $400-4000\text{см}^{-1}$ регистрировали на приборе «Спекорд-IR-75» и «SHIMADZU» в виде таблеток с KBr. Электрическую проводимость растворов комплексов измеряли в закрытой ячейке на приборе «HI 8733 Conductivity meter».

Точность поддержания температуры составляла $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Спектрофотометрические определения концентрации исходных $\text{H}_2[\text{ReO}_5]$ проводили на приборе «S2 100⁺Spectrophotometer». Порошковые рентгенограммы снимали на дифрактометрах «ДРОН-3» и HZG Венгерского производства, с использованием методов «просвет» и «отражения». В исследованиях использовали $\text{CuK}\alpha$ – излучение, фильтрованное никелем.

2.1. Исследования ступенчатого комплексообразования рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в растворах 7 моль/л HBr и 8 моль/л HCl

Построенные по данным потенциометрического титрования кривые образования оксоголоно-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения(V) в средах 7 моль/л HBr и 8 моль/л HCl при 273-338К представлены на рисунке 1.

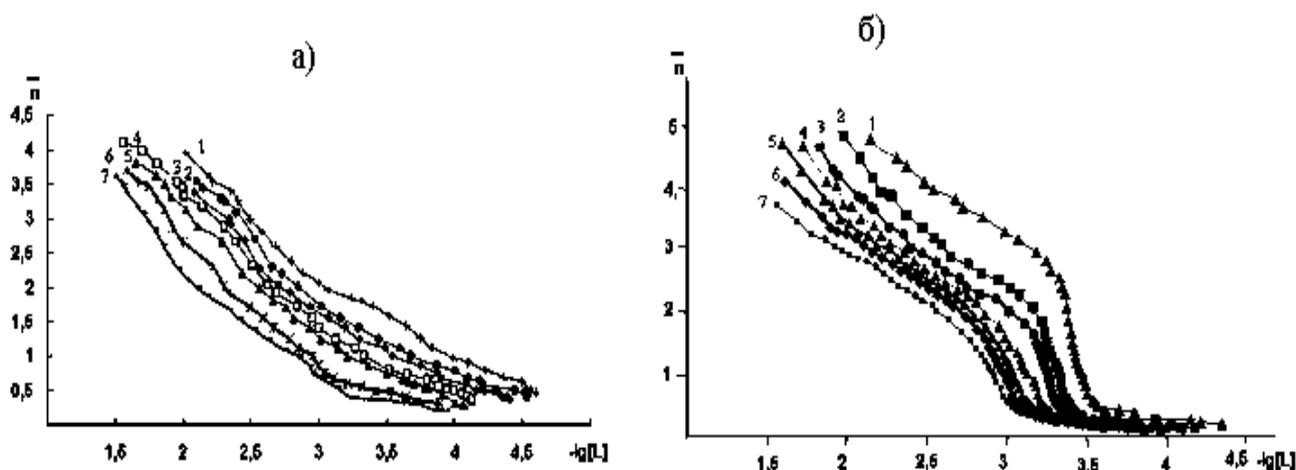


Рисунок 1. Кривые образования оксоголоно-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в средах: а-8 моль/л HCl ; б-7 HBr моль/л при 273К (1), 288К (2), 298К (3), 308К (4), 318К (5), 328К (6) и 338 К (7).

Из кривых образования методом Бьеррума при полуцелых значениях \bar{n} были найдены приближенные численные значения ступенчатых констант устойчивости хлоридных и бромидных комплексов в интервале температур 273-338К. Следует отметить, что ступенчатые константы образования близки по значениям друг другу. Попытки

уточнения оцененных констант методом сходимости Бьеррума и методом рН- метра не дают сходящихся результатов. В этой связи оцененные методом Бьеррума константы образования были уточнены решением уравнения:

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

Для решения этого уравнения нами разработана программа на языке программирования «Borland Delphi». Решение уравнения $P_{5y}=0$ осуществляли по методу половинного деления. Равновесные концентрации лиганда находили для всех значений \bar{n} от 0,1 до 3,9 с шагом 0,1 для хлоридных комплексов и 0,1 до 4,9 для бромидных комплексов. Уточненные равновесные концентрации органического лиганда далее использовали для построения зависимости $\bar{n} = f(-\lg[L])$ и по этим кривым находили численные значения уточненных ступенчатых констант устойчивости.

В таблице 1 приведены уточненные ступенчатые константы устойчивости для всех комплексных форм, образующихся в системе $H_2[ReO_5]$ – 4- метил-1,2,4-триазолтиол – 7 моль/л HBr (8 моль/л HCl) при 273-338К.

Таблица 1. Уточнённые константы образования 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) при 273-338К в среде:

а) 7 моль/л HBr						б) 8 моль/л HCl				
T, K	lgK ₁ [*]	lgK ₂ [*]	lgK ₃ [*]	lgK ₄ [*]	lgK ₅ [*]	T, K	lgK ₁ [*]	lgK ₂ [*]	lgK ₃ [*]	lgK ₄ [*]
273	3,95	3,57	3,35	3,07	2,24	273	4,57	3,57	3,09	2,66
288	3,74	3,22	2,85	2,41	1,80	288	4,30	3,23	2,68	1,83
298	3,66	3,11	2,69	2,23	1,60	298	4,24	3,16	2,48	1,76
308	3,53	2,97	2,56	2,14	1,55	308	3,90	3,02	2,40	1,71

318	3,46	2,88	2,45	1,98	1,35	318	3,87	2,91	2,30	1,62
328	3,40	2,85	2,42	1,68	-	328	3,63	2,67	2,05	1,39
338	3,30	2,71	2,22	1,49	-	338	3,27	2,45	1,89	1,26

Проведенные исследования показали, что рений (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в средах 7 моль/л HBr и 8 моль/л HCl реагирует ступенчато. В обоих растворителях с возрастанием температуры и количества координированных молекул 4-метил-1,2,4-триазолтиола величины ступенчатых констант устойчивости уменьшаются (табл.1.). Влияние стерического фактора проявляется в уменьшении второй константы относительно первой во всем интервале температур и концентрации HГ.

С целью установления закономерности влияния концентрации HГ на состав и устойчивость комплексов рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом нами сперва были уточнены ступенчатые константы устойчивости 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в средах 4-6 моль/л HCl имеющиеся в литературе. Способ уточнения ступенчатых констант такой же, какой мы использовали для 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов в средах 7 моль/л HBr и 8 моль/л HCl. На основании проведенных исследований установлено, что в целом при возрастании концентрации HCl наблюдается возрастание величин всех ступенчатых констант устойчивости.

Величины констант устойчивости, определенные при различных температурах в средах 4-8 моль/л, были использованы для определения термодинамических функций процесса образования оксохлоро-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) методом температурного коэффициента. В таблице 2 представлены оцененные значения термодинамических функций процесса образования всех комплексных форм в системе $H_2[ReOBr_5]$ - 4-метил-1,2,4-триазолтиол – 7 моль/л HBr.

Таблица 2. Значения термодинамических функций процесса образования оксобромо-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 7 моль/л HBr

Состав соединения	ΔH , кДж/мол	ΔG , кДж/мол	ΔS , Дж/мол·К
$[\text{ReOLBr}_4]^-$	-17,20	-20,85	12,23
$[\text{ReOL}_2\text{Br}_3]$	-21,89	-17,92	-13,30
$[\text{ReOL}_3\text{Br}_2]^+$	-27,86	-15,82	-40,39
$[\text{ReOL}_4\text{Br}]^{2+}$	-39,46	-13,23	-88,02
$[\text{ReOL}_5]^{3+}$	-31,49	-9,58	-73,52

Из данных таблицы видно, что с возрастанием количества присоединённых молекул органического лиганда величина ΔG становится более положительной. Показано, что образование монозамещенного комплекса более легко протекает в растворе HCl, по сравнению с HBr, а остальные комплексные формы легче образуются в растворе HBr.

На основании уточненных значений ступенчатых констант устойчивости построены кривые распределения всех комплексных форм образующихся в системе $\text{H}_2[\text{ReO}\Gamma_5]$ -4-метил-1,2,4-триазолтиол-7 моль/л HBr (8 моль/л HCl) в интервале температур 273-338К. Анализ диаграмм распределения дало возможность выявить область доминирования той или иной комплексной формы в зависимости от концентрации HГ и температуры. Установлено, что с повышением температуры выход всех комплексных форм уменьшается.

2.2. Исследование ступенчатого комплексообразования рения (V) с 3,4-диметил-1,2,4- триазолтиолом в растворах 7 моль/л HBr и 8 моль/л HCl

При титровании окислительно-восстановительного электрода, состоящего из 3,4-ДМТТ и его окисленной формы раствором $\text{H}_2[\text{ReO}\Gamma_5]$ в растворах 7 моль/л HBr и 8 моль/л HCl, наблюдали увеличение потенциала окислительно-восстановительного электрода, что свидетельствует о протекании реакции комплексообразования рения(V) с 3,4- диметил-1,2,4- триазолтиолом, а не его окисленной формы. Методика определения

ступенчатых констант устойчивости по данным потенциометрического титрования, уточнения полученных констант была такая же, как для 4-метил-1,2,4-триазольных комплексов рения (V). В таблице 3 приведены уточненные константы устойчивости оксогалогено – 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V).

Таблица 3. Уточненные константы устойчивости оксогалогено– 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в средах:

а) 8 моль/л HCl

б) 7 моль/л HBr

T, K	lgK ₁ [*]	lgK ₂ [*]	lgK ₃ [*]	lgK ₄ [*]
73	5,09	4,06	3,32	2,54
288	4,77	3,65	3,0	2,33
298	4,57	3,56	2,86	2,02
308	4,39	3,41	2,73	1,88
318	4,29	3,21	2,39	1,7
328	4,13	3,14	2,42	1,64
338	3,49	2,65	2,13	1,51

T, K	lgK ₁ [*]	lgK ₂ [*]	lgK ₃ [*]	lgK ₄ [*]
273	3,1	2,83	2,64	2,18
288	3,00	2,74	2,52	2,04
298	2,90	2,62	2,40	1,90
308	2,77	2,50	2,29	1,83
318	2,69	2,42	2,21	1,76
328	2,62	2,35	2,12	1,63
338	2,54	2,26	2,03	1,56

Из данных, приведенных в таблице 3, видно, что рений (V) с 3,4-диметил-1,2,4- триазолтиолом в растворах 7 моль/л HBr и 8 моль/л HCl реагирует ступенчато. С возрастанием температуры величины ступенчатых констант устойчивости уменьшаются. Такую же тенденцию в изменениях ступенчатых констант устойчивости мы наблюдали для 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения(V). Другими словами введение второй метильной группы в молекулу 1,2,4- триазолтиола незначительно влияет на характер комплексообразования. Однако по устойчивости 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиольные комплексы рения(V) превосходят 4-метил-1,2,4-триазолтиольные комплексы. Этот экспериментальный факт связан с возрастанием электронной плотности на атоме серы при введении

метильного радикала в положение 3 молекулы триазолтиола. В таблице 4 приведены сравнительные характеристики констант устойчивости 4-метил-1,2,4-триазолтиольных и 3,4-диметил-1,2,4- триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 8 моль/л HCl.

Таблица 4. Величины $\Delta \lg K_i$ для оксохлоро - 3,4 –диметил и 4-метил-1,2,4- триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 8 моль/л HCl

$$\Delta \lg K = \lg K_{3,4\text{-диметил-1,2,4- триазолтиол}} - \lg K_{4\text{-метил-1,2,4- триазолтиол}}$$

T, K	$\Delta \lg K_1$	$\Delta \lg K_2$	$\Delta \lg K_3$	$\Delta \lg K_4$
273	0,57	0,49	0,23	0,07
288	0,47	0,42	0,32	0,50
298	0,33	0,41	0,38	0,26
308	0,49	0,39	0,33	0,17
318	0,42	0,30	0,09	0,08
328	0,50	0,47	0,37	0,25
338	0,22	0,20	0,24	0,25

Для 3,4 –диметил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в растворах 7 моль/л HBr и 8 моль/л HCl методом температурного коэффициента были рассчитаны термодинамические функции, а также найдены пределы концентрации органического лиганда, при которой происходит максимальное образование каждой комплексной частицы.

2.3. Комплексообразование ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил- 1,2,4-триазолтиолом-5

Для исследования комплексообразования ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил- 1,2,4-триазолтиолом-5 в водных растворах использовали окислительно-восстановительные системы, состоящие из 1,2,4-триазолтиола, 4-метил-1,2,4-триазолтиола и их окисленных форм. Окислительно-восстановительную систему титровали раствором $\text{NH}_4\text{VO}(\text{SO}_4)_2$, ионную силу создавали NaClO_4 . По изменению потенциала

окислительно-восстановительного электрода находили равновесную концентрацию 1,2,4-триазолтиола, 4-метил-1,2,4-триазолтиола, рассчитывали функцию образования и графическим методом Бьеррума оценивали значения ступенчатых констант устойчивости ванадиевых комплексов, а затем их уточняли. В таблице 5 приведены уточненные константы устойчивости 1,2,4- триазолтиольных комплексов ванадия(V).

Таблица 5. Уточненные константы устойчивости 1,2,4- триазолтиольных комплексов ванадия (V) в водном растворе, J=0,1 моль/л NaClO₄

T, K	lgK ₁ *	lgK ₂ *	lgK ₃ *	lgK ₄ *
298	3,96	3,65	3,42	2,99
308	4,75	4,4	4,14	3,69
318	6,60	6,10	5,70	5,07

Из таблицы 5 видно, что с увеличением числа координированных молекул лиганда величины констант устойчивости уменьшаются (такую же закономерность мы наблюдали при изучении комплексообразования рения (V) с этим классом органических лигандов). С возрастанием температуры наблюдается увеличение ступенчатых констант, что связано с экзотермичностью процесса комплексообразования. Сравнение ступенчатых констант устойчивости 1,2,4- триазолтиольных комплексов ванадия (V) с литературными данными для рениевых комплексов показало, что по численным значениям 1,2,4-триазолтиольные комплексы ванадия (V) превосходят рениевые. Если lgK₁, lgK₂ и lgK₃ для комплексов рения (V) равны 3,56; 3,38; 2,43, то для комплексов ванадия они составляют 3,96; 3,65; 3,42.

Введение алкильного радикала в молекулу 1,2,4-триазолтиола отразилось на численных значениях констант устойчивости ванадиевых комплексов. При температуре 298K ступенчатые константы устойчивости 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) оказываются выше, чем для 1,2,4-триазолтиольных. В таблице 6 приведены значения

термодинамических функций процесса образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V).

Таблица 6. Значения термодинамических функций процесса образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V)

Состав соединения	ΔH , кДж/мол	ΔG , кДж/мол	ΔS , Дж/(моль·К)
$[\text{VOL}]^{3+}$	138,65	-22,56	541,0
$[\text{VOL}_2]^{3+}$	131,63	-20,79	511,52
$[\text{VOL}_3]^{3+}$	126,36	-19,48	489,45
$[\text{VOL}_4]^{3+}$	122,85	-17,03	469,45

Из данных таблицы видно, что величина ΔH на всех стадиях комплексообразования положительна и с увеличением количества присоединенных молекул лиганда её значение уменьшается. Величина ΔS также на всех стадиях комплексообразования положительна. Величина ΔG на всех стадиях комплексообразования отрицательна. С возрастанием молекул органического лиганда во внутренней сфере значение ΔG становится более положительным.

2.4. Комплексообразование ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом, 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в сернокислых и солянокислых растворах

Исследование комплексообразования ванадия (V) с производными 1,2,4-триазолтиола показало, что изменение концентрации кислоты влияет как на количество комплексных форм образующихся в растворе, так и на величину ступенчатых констант устойчивости. В этой связи представлял интерес исследовать комплексообразование ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в сернокислых и солянокислых растворах при концентрациях кислот равных 1 и 2 моль/л. В таблице 7 приведены численные значения уточненных ступенчатых констант устойчивости 1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) в 1 и 2 моль/л HCl (H₂SO₄) при 298К.

Таблица 7. Значения уточненных ступенчатых констант устойчивости 1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) при 298K

C_{HCl}	lgK_1^*	lgK_2^*	lgK_3^*	$C_{H_2SO_4}$	lgK_1^*	lgK_2^*	lgK_3^*	lgK_4^*
1 моль/л	3,43	2,89	2,38	1 моль/л	4,75	3,94	3,5	2,96
2 моль/л	4,32	3,38	2,69	2 моль/л	7,85	3,98	3,39	2,79

Проведённые исследования показали, что увеличение концентрации серной кислоты приводит к резкому возрастанию константы устойчивости монозамещенного комплекса. Для остальных комплексных форм возрастание концентрации кислоты оказывает незначительное влияние. С возрастанием температуры устойчивость всех комплексных форм увеличивается. Наблюдается общая закономерность в уменьшении ступенчатых констант с возрастанием количества координированных молекул лиганда во внутренней сфере комплекса.

2.5. Реакции образования комплексов рения (V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом и изучение их физико-химических свойств

Анализ литературных источников и проведённые нами исследования показали, что процесс комплексообразования рения (V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом в растворах 5-8 моль/л НГ протекает ступенчато с образованием нескольких комплексных форм. В литературе имеются сведения об оксогидроксо и димерных комплексах алкилпроизводных 1,2,4-триазолтиола, полученные в твердом виде в средах 2-6 моль/л НГ при соотношении исходных реагентов 1:1 и 1:2. Однако, попытки выделить из раствора в этих средах комплексы не содержащих гидроксильную группу, а так же комплексы, содержащие три и четыре молекулы органического лиганда, не увенчались успехом.

В результате проведенных исследований нам удалось разработать условия синтеза двух и трёхзамещённых оксокомплексов рения (V) с 4-

метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом состава $[\text{ReO}(4\text{-МТТ})_2\Gamma_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{ReO}(4\text{-МТТ})_3\Gamma_2]\Gamma\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{ReO}(3,4\text{-ДМТТ})_2\Gamma_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{ReO}(3,4\text{-ДМТТ})_3\Gamma_2]\Gamma\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в растворах 7 моль/л HBr и 8 моль/л HCl . Стехиометрический состав комплексов рения (V) был установлен на основании элементного анализа и данных по определению степени окисления рения в синтезированных комплексах.

Для определения типа электролита, к которым относятся синтезированные комплексы, изучали их электрическую проводимость в ацетоне. Проведенные исследования показали, что $[\text{ReO}(4\text{-МТТ})_2\Gamma_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{ReO}(3,4\text{-ДМТТ})_2\Gamma_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне имеют величину молярной электрической проводимости, соответствующую соединениям неэлектролитного типа. Для комплексов содержащих три молекулы органических лигандов $[\text{ReO}(4\text{-МТТ})_3\Gamma_2]\Gamma\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{ReO}(3,4\text{-ДМТТ})_3\Gamma_2]\Gamma\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ электропроводность соответствует электролитам типа один к одному.

В молекуле 4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 имеются два потенциальных донорных атомов азота и атом серы, которые могут принимать участие в реакциях комплексообразования с рением (V). В этой связи определение донорных атомов или донорного атома, посредством которого будет происходить координация молекулы 4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 к рению (V), является сложной задачей. Так как синтезы комплексов проводились в очень сильно кислых средах, можно утверждать, что молекула 4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 находится в тионной форме. Кроме того, в сильно кислых средах есть вероятность протонирования атомов азота и неучастия их в реакциях комплексообразования.

При анализе ИК спектров синтезированных комплексов мы, в первую очередь исходили из того, какого вида комплексы образуются при действии рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом, мономерные или димерные. В спектре некоординированного 4-метил-1,2,4-триазолтиола в интервале частот $900\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ проявляется одна узкая, но интенсивная полоса поглощения при 952 см^{-1} . В спектре хлоридного комплекса состава

$[\text{ReO}(\text{4-MTT})_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ мы наблюдаем проявление двух полос при 954 см^{-1} и 925 см^{-1} . При этом полоса при 954 см^{-1} намного шире, чем полоса, которая проявляется при 952 см^{-1} в спектре лиганда, что может быть следствием наложения полосы лиганда и ренильной группы. Для димерных комплексов рения (V) характерной является полоса при 730 см^{-1} , которая относится к ассиметрическим валентным колебаниям связи Re-O-Re. В ИК спектрах синтезированных нами комплексов эта полоса не проявляется. На основании полученных экспериментальных данных можно предположить мономерность полученных соединений. В ИК-спектре синтезированных комплексов отмечено только уменьшение интенсивности полос $\nu(\text{NH})$ и $\tau(\text{NH})$, которые в спектре лиганда проявляются в области $4000\text{-}2000 \text{ см}^{-1}$. В спектре некоординированного 4-метил-1,2,4-триазолтиола полосу, проявляющуюся при 1552 см^{-1} с плечом при 1565 см^{-1} и полосу при 1270 см^{-1} , можно отнести к колебаниям «тиоамид I и II». В спектрах как хлоридного, так и бромидного комплексов первая полоса расщепляется и проявляется при 1564 см^{-1} , 1556 см^{-1} и 1536 см^{-1} соответственно. Что касается полосы 1270 см^{-1} , то она в спектре комплексов смещена в низкочастотную область на 50 см^{-1} . Полоса, ответственная за колебания $\nu(\text{C}=\text{N})$ группы в ИК-спектре некоординированного 4-метил-1,2,4-триазолтиола проявляется в виде очень широкой полосы при 1485 см^{-1} . Эта полоса в спектрах комплексов расщепляется и проявляется в виде менее интенсивных полос при 1494 см^{-1} и 1479 см^{-1} (для хлоридного комплекса), и при 1492 см^{-1} и 1480 см^{-1} для аналогичного бромидного комплекса.

В ИК-спектре некоординированного 4-метил-1,2,4-триазолтиола в интервале частот $900\text{-}450 \text{ см}^{-1}$ имеются несколько полос поглощения, однако наиболее заметные изменения претерпевают полосы, проявляющиеся в спектре лиганда при 850 см^{-1} , 782 см^{-1} и 540 см^{-1} . Имеющаяся в спектре лиганда полоса при 850 см^{-1} , накладываясь на полосу при 880 см^{-1} в спектрах как хлоридного, так и бромидного комплексов проявляется в виде широкой полосы при 870 см^{-1} . Полосы при 782 см^{-1} и 540

cm^{-1} претерпевая низкочастотное смещение, проявляются при 750 cm^{-1} и 490 cm^{-1} . В соответствие с литературными данными в полосу при 782 cm^{-1} существенный вклад вносит C=S группа. Наблюдаемое низкочастотное смещение полосы C=S группы, а также полос, ответственных за колебания «тиоамид I и II», свидетельствуют об участии в координации с рением (V) атома серы молекулы 4-метил-1,2,4-триазолтиола. Незначительные изменения, которые претерпевают полосы, ответственные за колебания полос $\nu(\text{NH})$, $\tau(\text{NH})$ и $\nu(\text{C}=\text{N})$ являются следствием перераспределения электронной плотности в триазольном кольце вследствие координации молекулы 4-метил-1,2,4-триазолтиола к рению (V). В ИК спектре роданидного комплекса состава $[\text{ReO}(\text{4-MTT})_2(\text{SCN})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в отличие от спектра $[\text{ReO}(\text{4-MTT})_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проявляются две новые полосы при 2060 cm^{-1} и 545 cm^{-1} .

Рентгенограммы комплексов состава $[\text{ReO}(\text{4-MTT})_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{ReO}(\text{4-MTT})_2\text{Br}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ характеризуются большим числом резких рефлексов, свидетельствующих о том, что они характеризуются достаточно высокой степенью кристалличности. Сравнение штрихдиаграмм хлоридного и бромидного комплекса показывает, что при замене хлоридного иона на бромидный общий характер рентгенограмм практически не изменяется, что связано с их изоструктурностью. При этом на рентгенограммах наблюдается лишь перераспределение интенсивности в рефлексах и смещение положений характеристических отражений, свидетельствующие об увеличении межатомного расстояния в определенных кристалл-лографических направлениях. Проведённые исследования показали, что бромидный и хлоридный комплексы являются изоструктурными. Замена хлоридного иона на бромидный приводит к увеличению параметров элементарных ячеек в кристаллической структуре комплекса.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что рений (V) с 4-метил- и 3,4- диметил-1,2,4-триазолтиолом в растворах 7-8 моль/л НГ реагирует ступенчато с образованием нескольких комплексных форм, количество которых в зависимости от температуры опыта изменяется от трёх до пяти. Для всех комплексных форм определены величины ступенчатых констант образования.

2. Впервые с использованием окислительно-восстановительных систем R-S-S-R/RSH, где RSH – 1,2,4-триазолтиол и 4-метил-1,2,4-триазолтиол изучен процесс комплексообразования ванадия (V) с 4-метил- и 3,4- диметил-1,2,4-триазолтиолом в нейтральной и кислых средах. Для всех образующихся комплексных форм графическим методом Бьеррума из кривых образований оценены, а затем уточнены величины ступенчатых констант образования.

3. Установлено, что величины ступенчатых констант образования комплексов рения (V) с 4-метил- и 3,4- диметил-1,2,4-триазолтиолом с возрастанием температуры уменьшаются, а для ванадиевых комплексов наблюдается обратная закономерность, что является следствием разности тепловых эффектов процесса комплексообразования. С возрастанием количества присоединенных молекул органического лиганда к рению (V) и ванадию (V) наблюдается уменьшение значения ступенчатых констант образования. Уменьшение концентрации НГ для рениевых комплексов в целом приводит к понижению ступенчатых констант устойчивости, для ванадиевых комплексов строгой закономерности в изменении констант с понижением концентрации кислот не наблюдается.

4. Показано, что процесс комплексообразования рения (V) и ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом и его метилпроизводными близок по характеру. Для обоих металлов численные значения констант устойчивости монозамещённых комплексов по величине намного превосходят двух и трёхзамещённые, что свидетельствует о сильном транс-влиянии кислорода оксоренильной и оксованадильной группы на ацидолиганд, находящийся в транс положении. В целом величины констант устойчивости однотипных

комплексов ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом имеют большее значение, чем для рениевых комплексов.

5. Методом температурного коэффициента определены изменения энтальпии и энтропии реакции образования комплексов, вычислены значения свободной энергии Гиббса, установлены закономерности в изменении термодинамических функций в зависимости от природы металла и числа присоединенных молекул 1,2,4-триазолтиола и его метилпроизводных.

6. Разработаны условия синтеза 10 новых комплексных соединений рения (V) с 4-метил- и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом. На основании проведенных физико-химических исследований установлен состав и предложены реакции образования комплексов. ИК спектроскопическим методом доказано, что во всех синтезированных комплексах координация молекул 4-метил- и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиола к рению (V), осуществляется монодентатно посредством атома серы тионной группы. Введение алкильных радикалов в молекулу 1,2,4-триазолтиола не влияет на способ их координации с рением (V).

Основные положения диссертации опубликованы в:

- статьях в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК РФ:

1. Малеки Ферештех Фатхоллах. Комплексообразование ванадия (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 1 моль/л H_2SO_4 [Текст]/ А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Малеки Ферештех Фатхоллах, К.С. Мабаткадамова // Доклады АН Республики Таджикистан. – Душанбе, 2012-Т. 55.- №5. С.567-572.

2. Малеки Ферештех Фатхоллах. Комплексообразование рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 8 моль/л HCl [Текст]/ С.М. Сафармамадов, А.А. Аминджанов, Малеки Ферештех Фатхоллах, К.С. Мабаткадамова // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук. – Душанбе, 2012. № 1/3 (85) -С.203-208.

3. Малекӣ Ферештех Фатхоллаҳ. Комплексообразовани рения (V) с 4-метил-1,2,4-тризолтиолом-5 в среде 7M HBr [Текст]/ А.А. Амиджанов, С.М. Сафармамадов, Малекӣ Ферештех Фатхоллаҳ, К.С. Мабаткадамова // Журнал неорганической химии.–Москва, 2014.–Т.59, № 2.–С.212-216.

- материалах научных конференций, симпозиумах и семинарах:

4. Малекӣ Ферештех Фатхоллаҳ. Термолиз комплексного соединения рения (V) 4-метил-1,2,4-тризолтиолом [Текст]/ С.М. Сафармамадов, А.А. Амиджанов, Малекӣ Ферештех Фатхоллаҳ, К.С.Мабаткадамова// Материалы республиканской конференции “Комплексообразование в растворах”. –Душанбе, 2012. -С 50.

5. Малекӣ Ферештех Фатхоллаҳ. Термодинамика образования оксохлоридных комплексов Re (V) с 3,4-диметил-1,2,4-тризолтиолом [Текст]/ А.А. Амиджанов, С.М. Сафармамадов, Малекӣ Ферештех Фатхоллаҳ, К.С. Мабаткадамова // Материалы республиканской научно-практической конференции «Координационные соединения и аспекты их применения».– Душанбе, 2013.–С.115-116.

6. Малекӣ Ферештех Фатхоллаҳ. Комплексообразования Re (V) с 3,4-диметил-1,2,4-тризолтиолом в среде 8 моль/л HCl при 298 [Текст]/ А.А. Амиджанов, С.М. Сафармамадов, Малекӣ Ферештех Фатхоллаҳ, К.С. Мабаткадамова // Материалы республиканской научно-практической конференции «Координационные соединения и аспекты их применения». –Душанбе, 2013 -С.116-117.

7. Малекӣ Ферештех Фатхоллаҳ. Комплексообразование ванадия (V) и рения (V) с 4-метил-1,2,4-тризолтиолом [Текст]/ Малекӣ Ферештех Фатхоллаҳ, С.М. Сафармамадов, //Материалы республиканской научно-практической конференции «Вклад биологии и химии в обеспечение продовольственной безопасности и развитие инновационных технологий в Таджикистане» -Худжанд, 2012. -С.255-256.

8. Малекӣ Ферештех Фатхоллаҳ. Комплексообразование ванадия (V) с 4-метил-1,2,4-тризолтиолом [Текст]/ Малекӣ Ферештех Фатхоллаҳ, Мабаткадамова К.С // Сборник материалов республиканской научно-теоретической конференции, 17-18 мая 2013 года - С.346-348.

Разрешено к печати2015.

Подписано в печать

....2015. Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура литературная. Печать офсетная.

Усл. Печ.л 1,5. Тираж 100 экз.
