

**ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

Джурабеков Убайдулло Махмадсафиевич

Координационные соединения меди (II) с
1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5

02.00.01 - неорганическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

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

Душанбе - 2016

Содержание

	Стр.
Введение	4
ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	
1.1. Координационные соединения некоторых d-переходных металлов с производными 1,2,4-триазола	9
1.2. Некоторые практические аспекты использования координационных соединений меди (II)	30
Выводы по литературному обзору	34
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ (II) С 1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ-5 В СРЕДЕ NaNO₃ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ (273-338 К)	
2.1. Комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 0,01 моль/л NaNO ₃	35
2.2. Влияние концентрации NaNO ₃ на pK _i комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5	56
2.3. Влияние концентрации NaNO ₃ и количества координированных молекул лиганда на термодинамические характеристики процесса комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5	58
2.4. Влияние концентрации NaNO ₃ на выход комплексных форм образующихся в системе CuCl ₂ -1,2,4-триазолтиол-5 – NaNO ₃	62
ГЛАВА III. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II) С 1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ-5 И 3-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ-5	
3.1. Получение исходных соединений	65
3.2. Методы исследования синтезированных координационных соединений меди (II)	67
3.3. Взаимодействие CuCl ₂ с 1,2,4-триазолтиолом-5	69

3.4. Взаимодействие CuBr_2 с 1,2,4-триазолтиолом-5	72
3.5. Взаимодействие CuSO_4 с 1,2,4-триазолтиолом-5	74
3.6. Взаимодействие $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ с 1,2,4-триазолтиолом-5	76
3.7. Взаимодействие $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с 1,2,4-триазолтиолом-5	77
3.8. Взаимодействие CuCl_2 с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5	79
3.9. Взаимодействие CuSO_4 с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5	81
3.10. Изучение реакционной способности координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5	84

ГЛАВА IV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II) С 1,2,4- ТРИАЗОЛТИОЛОМ-5 И 3-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ-5

4.1. ИК-спектроскопическое исследование	90
4.2. Рентгенофазовый анализ синтезированных координационных соединений меди (II)	100
4.3. Изучение молярной электрической проводимости координационных соединений меди (II)	105
4.5. Исследование биологической активности некоторых синтезированных координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5.....	113
Заключение	115
Выводы.....	117
Литература.....	118

Введение

Актуальность темы. Одним из важнейших направлений современной координационной химии является синтез и исследование особенностей формирования металлокомплексов, в которых атомы металла находятся в гетеролигандном окружении. Известно, что координационные соединения некоторых d-переходных металлов являются структурными моделями активных центров металлоферментов, основу которых в большинстве случаев составляют донорные атомы таких лигандов как 1,2,4-триазол и его производные, а также другие азот- и серосодержащие органические лиганды.

Исследования, посвященные синтезу и изучению физико-химических свойств координационных соединений d-переходных металлов с 1,2,4-триазолом и его производными, обусловлены тем, что среди них обнаружены биологически активные соединения, на их основе разработаны эффективные лекарственные препараты, применяемые в медицине, и уникальные катализаторы, используемые в промышленности при высоких температурах и давлениях, а также соединения, обладающие магнитными и антиферромагнитными свойствами.

Для разработки оптимальных условий синтеза новых координационных соединений, важным является исследование процесса комплексообразования данного иона металла с соответствующими лигандами, установление влияния природы растворителя и других факторов на состав образующихся соединений.

Анализ литературных данных показал, что процессы комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в нейтральной среде являются практически неизученными. Нет сведений о закономерностях изменения термодинамических констант, устойчивости комплексов от их состава и свойств в кислой и нейтральной средах.

В этой связи, проведение целенаправленных исследований по изучению процессов комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и его производными, установление закономерностей по влиянию природы растворителя и центрального иона на устойчивость и свойства образующихся

комплексов в растворах нитрата натрия, определение их констант устойчивости является актуальной задачей.

Целью диссертационной работы является исследование процессов комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде нитрата натрия разных концентраций в интервале температур 273-338 К, определение общих закономерностей и особенностей их протекания в зависимости от среды, природы лиганда и температуры, а также разработка оптимальных условий синтеза новых координационных соединений меди (II) с указанным лигандом.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- методом потенциометрии с использованием окислительно-восстановительного электрода изучены процессы комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в растворах 0,01-1,0 моль/л нитрата натрия в интервале температур 273-338 К;
- установлено образование координационных соединений состава: $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$, $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ и $[\text{CuL}_4]^{2+}$, найдены величины констант образований комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5;
- выявлены общие закономерности в изменении величин констант устойчивости образующихся комплексных форм меди (II) в зависимости от природы используемого органического лиганда, растворителя и температуры;
- рассчитаны термодинамические функции процессов комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5;
- разработаны оптимальные условия синтеза одно- и двухзамещенных координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в нейтральной среде;
- установлены состав и свойства полученных соединений с применением физико-химических методов: элементного анализа, ИК-спектроскопии, рентгенографии, кондуктометрии и потенциометрии.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования процессов комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в средах 0,01-1,0 моль/л NaNO_3 в интервале температур 298–338 К;
- выявленные закономерности влияния природы центрального иона, органического лиганда, концентрации нитрата натрия и температуры на состав и величины констант устойчивости образующихся комплексов меди (II), содержащие различные ацидолиганды;
- рассчитанные величины ΔH , ΔS и ΔG процессов комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 методом температурного коэффициента и установленные закономерности в изменении их термодинамических свойств;
- разработанные методики синтеза новых координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в нейтральной среде;
- результаты элементного анализа, потенциометрических, кондуктометрических, ИК-спектроскопических и рентгенографических исследований координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5;

Научная новизна. Методом потенциометрического титрования с применением окислительно-восстановительного электрода на основе 1,2,4-триазолтиола-5 и его окисленной формы в интервале температур 273-338 К изучены процессы комплексообразования меди (II) с указанным лигандом в среде 0,01-1,0 моль/л нитрата натрия. Выявлено, что в зависимости от условия эксперимента количество координированных молекул 1,2,4-триазолтиола-5 к иону меди (II) меняется от двух до четырех. Установлены существующие закономерности в изменении констант образования координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5. Показано, что с повышением температуры их величина уменьшается, но не зависит от концентрации нитрата натрия. Установлено, что величины констант

образования комплексов меди (II) в нейтральной среде в 1,3-1,5 раза больше, чем в кислой.

Разработаны методики синтеза **27** новых координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5, содержащие хлорид-, бромид-, перхлорат-, сульфат-, нитрат-, роданид и карбоксилатные ионы. На основании данных элементного анализа и различных независимых инструментальных методов исследования определены их состав и свойства.

Выявлены существующие закономерности в процессе замещения лигандов в координационных соединениях меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5. Показано, что в среде этанола молекулы 1,2,4-триазолтиола-5 и роданидные ионы вытесняют из внутренней сферы комплексов молекулы воды и галогенидные ионы.

Практическая значимость. Найденные значения констант образования комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в интервале температур 273-338 К и рассчитанные данные термодинамических функций процессов комплексообразования могут быть использованы в качестве справочного материала. Предложенные методики синтеза координационных соединений меди (II) могут быть применены в практике препаративной координационной химии при синтезе новых комплексов d-переходных металлов.

Выявленные закономерности по влиянию концентрации нитрата натрия на устойчивость комплексов меди (II) используются при чтении лекционных курсов и проведении семинарских занятий на кафедре неорганической химии Таджикского национального Университета и Таджикского технического Университета им. М.С. Осими. Некоторые синтезированные координационные соединения могут найти применение в качестве биоактивных препаратов, а также нанодобавок для создания катализаторов технологических процессов.

Вклад автора в работу, выполненную в соавторстве, состоял в постановке задач исследования, систематизации и анализе литературных данных по проблеме тематики, в определении путей и методов решения

поставленных задач, в получении и обработке экспериментальных данных, в формулировке основных выводов и положений диссертации.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на: V Международной научно-практической конференции «Перспективы применения инновационных технологий и совершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ» (Душанбе 2011 г.); Международной конференции «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред» (Душанбе 2011 г.); Республиканских научных конференциях: «Химия: исследования, преподавание, технология», посвященной «Году образования и технических знаний» (Душанбе 2010 г.); «Проблемы современной координационной химии» (Душанбе 2011 г.), «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений» (Душанбе 2011 г.); VII Международной научно-практической конференции «Теория и практика современной науки» (Москва 2012 г.); Республиканской конференции «Комплексообразования в растворах» (Душанбе 2012 г.); Международной конференции: «Комплексные соединения и аспекты их применения» (Душанбе 2013 г.); ежегодных научных конференциях профессорско-преподавательского состава и студентов Таджикского национального университета (Душанбе 2010-2015 г.); Материалы второе республиканской научно-теоретической конференции совета молодых ученых и исследователей ТНУ «Таджикский национальный университет - центр подготовки молодых специалистов», посвященной 25-летию государственной независимости Республики Таджикистан, (Душанбе 2016 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК РФ, а также получены два патента РТ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 131 страницах компьютерного набора и состоит из введения, четырех глав и выводов, включает 27 таблиц, иллюстрирована 29 рисунками, список использованной литературы состоит из 112 наименований.

ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Координационные соединения некоторых d-переходных металлов с производными 1,2,4-триазола

Синтез и изучение координационных соединений переходных металлов с гетероциклическими органическими лигандами, содержащими донорные атомы азота и серы, постоянно привлекают внимание исследователей. Этот интерес вызван их широким практическим применением в качестве биологически активных соединений, аналитических, фоточувствительных и антиферромагнитных реагентов. Кроме того, при взаимодействии с ионами металлов 1,2,4-триазолы образуют координационные соединения разнообразного строения, состава и свойств [1-4].

Известно, что для незамещенного 1,2,4-триазола и его 3,4,5-производных, в которых отсутствуют способные к координации заместители, чаще характерна бидентатно-мостиковая координация к металлу с образованием ди-, три- и полиядерных соединений. Полиядерные комплексы могут иметь цепочечное [5], слоистое [6] или каркасное [7] строение. Присутствие объемного заместителя в боковой цепи (цепочке) 1,2,4-триазола препятствует росту полимерной цепочки, и при комплексообразовании образуются преимущественно соединения, имеющие димерное или тримерное строение [8].

Синтезированы комплексные соединения хлоридов Zn (II), Cd (II), Co (II), Cu (II), Ni (II) и нитратов Cd (II), Co (II), Cu (II), с 1,2,4-триазолом (ТР). Соединения изучены с помощью электронной, ИК, ЭПР спектроскопий, измерения магнитных свойств (78-300 К), рентгенографии. Наиболее вероятное строение комплексов - полиядерное.

По данным ИК-спектров показано, что молекулы 1,2,4-триазола координируются с ионами Zn (II), Cd (II), Co (II), Cu (II), Ni (II) бидентатно, через атомы N(1) и N(2) гетероцикла. Установлено, что ИК-спектры всех синтезированных соединений являются почти идентичными. На основе проявления полос поглощений $\nu(\text{N-N})$ при $630\text{-}635\text{ см}^{-1}$ сделаны выводы о

бидентатно - мостиковой координации 1,2,4-триазола в комплексах составов: $\text{Co}(\text{TP})_2\text{Cl}_2$, $\text{Co}(\text{TP})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{TP})_2\text{Cl}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{TP})_2\text{Cl}_2$, $\text{Cu}(\text{TP})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{TP})_2\text{Cl}_2$, $\text{Cd}(\text{TP})\text{Cl}_2$, $\text{Cd}(\text{TP})_3(\text{NO}_3)_2$ [9].

Разработаны методики синтеза координационных соединений железа (II) с 1,2,4-триазолом (HTrz) и 4-амино-1,2,4-триазолом (NH_2Trz) состава $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ (I), $[\text{Fe}(\text{Htrz})_3]\text{B}_{10}\text{Cl}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II) истрис-(пиразол-1-ил)метаном ($\text{HC}(\text{pz})_3$) составов: $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ (III), $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (IV), $[\text{Fe}\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2]\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (V), содержащих кластерные клозо-борат-анионы. Соединения изучены методами статической магнитной восприимчивости (78-500 К), электронной, ИК и EXAFS спектроскопий. Выявлено, что комплексы I и II в исследованном диапазоне температур остаются в высокоспиновом состоянии. Низкоспиновый комплекс III обладает неполным высокотемпературным спин-кроссовером и разлагается при нагревании выше 440 К. В комплексах IV и V наблюдается обратимый спин-кроссовер ${}^1\text{A}_1 = {}^5\text{T}_2$, сопровождающийся термохромизмом (изменение цвета розовый = белый). Температура перехода (T_c) для соединений IV и V составляет соответственно 375 и 405 К [10].

В водной среде синтезированы комплексные соединения нитратов Cu (II), Zn (II), Co (II), Cd (II), Ni (II) и Pb (II) составов: $[\text{CoT}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{NiT}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuT}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{ZnT}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{CdT}_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{PbT}_4](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ где, T-4-амино-1,2,4-триазол [11]. Выявлены способы координации этого лиганда в образующихся комплексах.

Синтезированы комплексные соединения хлоридов и нитратов Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) и Pb (II) с 3,5-диметил-4-амино-1,2,4-триазолом (L), составов: $\text{CoL}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NiL}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuLCl}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuL}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, ZnLCl_2 , $\text{ZnL}_2(\text{NO}_3)_2$, CdLCl_2 , $\text{CdL}_3(\text{NO}_3)_2$. С помощью электронной и ИК-спектроскопии, а также магнетохимии (для комплексов Cu^{II}) изучены зависимости $\mu_{\text{эфф}}$ соединений от температуры. Методом РСА определена структура цинкового комплекса, которая построена из молекул ZnLCl_2 , объединенных в centrosymmetric димер. На основании ИК-

спектроскопических исследований по проявлению интенсивных характеристических полос поглощений $\nu(\text{NH}_2)$ в области 3240 и 3160 см^{-1} , $\delta(\text{NH}_2)$ при 1650 и $\nu(\text{кольца})$ при 1420 и 1530 см^{-1} выявлен характер координации лиганда с ионами переходных металлов. Показано, что $\nu(\text{NH})$ в спектрах комплексов смещается в высокочастотную область, а $\delta(\text{NH}_2)$ в низкочастотную, что свидетельствует о неучастии в координации к металлу аминогруппы. На основании проведенных исследований установлено, что соединения $\text{CuLCI}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и CdLCI_2 образуются за счет связывания ионов металлов бидентатно-мостиковыми атомами азота лиганда, и по-видимому, имеют полиядерное строение [12].

В разбавленных метанольных, ацетонитрильных, диметилформамидных растворах перхлората меди (II) взаимодействие 2-амино-4-метилпиримидином (АМП), 4-амино-1,2,4-триазолом (АТА), 2-(2-пиридил) бензимидазолом (ПБИ) в пропандиол-1,2-карбонате (ПК) в этаноле (ЭТ) установлено образование шестикоординационные сольватоккомплексы составов: $\text{Cu}(\text{АМП})^{2+}$, $\text{Cu}(\text{АТА})^{2+}$, $\text{Cu}(\text{АТА})_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{ПБИ})^{2+}$, $\text{Cu}(\text{ПБИ})_2^{2+}$, $\text{Cu}(\text{ПБИ})_3^{2+}$ [13,14].

На основании данных РСА молекулярных кристаллов комплексов цинка с 3-(пиридин-2-ил)-5-(арилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазолами проведен квантово-химический анализ функции распределения электронной плотности в них по методу Бейдера «Атомы в молекулах». Дана интерпретация топологических параметров электронной плотности в критических точках координационных и невалентных связей, а также проведена оценка энергии данных связей по формуле Эспинозы. Для сольватированного комплекса $\text{Zn}[(\text{L}_3)(\text{OAc})_2] \cdot i\text{-PrOH}$ ($\text{L}_3=3\text{-}(\text{пиридин-2-ил})\text{-5-}(\text{бензилидениминофенил})\text{-1Н-1,2,4-триазол}$) предсказано переменное КЧ иона Zn^{2+} вследствие динамического разрушения/образования нестабильной координационной связи Zn-O . Для биядерного комплекса $[\text{Zn}_2(\text{L}_2)_2]$ ($\text{L}_2=3\text{-}(\text{пиридин-2-ил})\text{-5-}(\text{салицилидениминофенил})\text{-1Н-1,2,4-триазол}$) дана интерпретация орбитального снижения квантового выхода флуоресценции в

тетрагидрофуране и диметилсульфоксиде по сравнению со свободным лигандом L_2 [15].

Получены новые координационные соединения цинка с 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазолом (H_2L^2). По данным РСА, биядерные комплексы цинка с L^1 , $[Zn_2L_2^1] \cdot 0,5EtOH$ и $[Zn_2L_2^1] \cdot 2C_4H_8O_2 \cdot 2H_2O$, полученные в различных растворителях, являются молекулярными и обладают сходным строением. Продукт взаимодействия с H_2L^2 представляет собой координационный полимер $\{[ZnL^2(Py)] \cdot CHCl_3\}_n$. Исследованные 1,2,4-триазолы и комплексы на их основе проявляют интенсивную люминесценцию, в растворах с максимумом излучения в области 412-503 нм. В твердом состоянии эти координационные соединения излучают в зеленой области спектра ($\lambda_{max}=496$ и 485 нм) [16].

Получены новые комплексные соединения нитратов, хлоридов и перхлоратов меди (II), никеля (II) и кобальта (II) с 4-(4-гидроксифенил)-1,2,4-триазолом (L). Комплексы изучены с помощью методов РСА, РФА, электронной и ИК-спектроскопий. Катионы всех соединений имеют линейное трехъядерное строение. Лиганд (L) координирован к ионам металлов по бидентатно-мостиковому типу атомами N(1), N(2) гетероцикла. Координационный полиэдр атомов металла – искаженный октаэдр. Определены молекулярная и кристаллическая структуры синтезированных комплексов составов: $[Co_3L_3(H_2O)_6](ClO_4)_6 \cdot 3C_2H_5OH \cdot 3,75H_2O$ и $[M_3L_3(H_2O)_6](ClO_4)_6 \cdot 6H_2O$, $M=Cu^{2+}, Ni^{2+}$ [17].

Авторами работ [18-27] разработаны методики синтеза комплексных соединений кобальта (II), меди (II), железа (II) и никеля (II) с 1,2,4-триазолами и 4,4¹-бис-1,2,4-триазолом, составов: $[FeL_2(NO_3)_2] \cdot 3H_2O$, $[CoL_2(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot H_2O$, $[NiL_2(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot H_2O$, $[CuL_2(NO_3)_2] \cdot H_2O$ и $[CuLC1_2(H_2O)_2]$ в нейтральной среде (смесь изопропанол-вода). Обнаружено, что полученные комплексы малорастворимы в воде и этаноле. По данным рентгенофазового анализа установлено, что комплексы $[CoL_2(H_2O)_2](NO_3)_2 \cdot H_2O$, $[CuL_2(NO_3)_2] \cdot H_2O$ и $[CuLC1_2(H_2O)_2]$

кристаллические, а соединение $[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ является аморфным соединением. Изучением ИК-спектров 4,4¹-бис-1,2,4-триазола и синтезированных комплексных соединений показано, что полосы валентно-деформационных колебаний кольца гетероциклического лиганда в спектрах всех комплексов смещены в высокочастотную область на 10-20 см^{-1} по сравнению со спектром исходного 4,4¹-бис-1,2,4-триазола, что характерно для комплексов переходных металлов с 1,2,4-триазолом и его производными. Эти изменения указывают на координацию лиганда к ионам кобальта (II), меди (II), железа (II) и никеля (II) посредством атома азота гетероцикла.

Сравнением ИК-спектров некоординированного лиганда и синтезированных комплексных соединений в интервале частот 3600 - 3400 см^{-1} показано, что в спектрах изученных комплексов присутствуют полосы деформационных колебаний $\delta_{(\text{OH})}$ молекул воды в интервале 1640 - 1600 см^{-1} . Анализ ИК - спектров $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ показывает, что при координации NO_3^- -группы к атому металла полоса $\nu_s(\sim 700 \text{ см}^{-1})$ расщепляется на две компоненты, что вызывает расщепление полос $\text{V}_1 + \text{V}_4$ в области 1700 - 1800 см^{-1} . Выявлено, что в ИК-спектрах $[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ проявляются полосы при 1350 см^{-1} (V_3), 822 - 825 см^{-1} (V_2), 720 см^{-1} (V_4), ответственные колебанию NO_3^- -группы и свидетельствующие о ее внешнесферном характере.

В длинноволновых спектрах изученных комплексов в области колебаний металл-лиганд $\nu_{(\text{M-N})}$, обнаружены полосы в интервале 220 - 270 см^{-1} , а в области 390 - 470 см^{-1} отнесены к $\nu_{(\text{M-O})}$. Показано, что в длинноволновых спектрах хлорсодержащего комплекса состава $[\text{CuLC1}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ полоса $\nu_{(\text{M-Cl})}$ проявляется при 311 см^{-1} . На основании проведенных систематических исследований предполагается полимерное слоистое строение синтезированных комплексов. Показано, что координация 4,4¹-бис-1,2,4-триазола осуществляется за счет бидентатно-мостиковой координации к ионам указанных d-переходных металлов посредством атомов N (1), N (1¹) гетероцикла.

Магнетохимическим исследованием показано, что величины $\mu_{\text{эф}}$ для комплексов кобальта (II) и никеля (II) обычны для высокоспиновых конфигураций d^7 и d^8 соответственно и конфигурации d^9 для комплекса меди (II) в октаэдрическом поле лиганда. Значения эффективных магнитных моментов, измеренные в интервале температур 78 - 300 К для соединений составов: $[\text{CoL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{NiL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ уменьшаются с понижением температуры, что указывает на антиферромагнитные взаимодействия между ионами М (II) (М=Co, Ni, Cu).

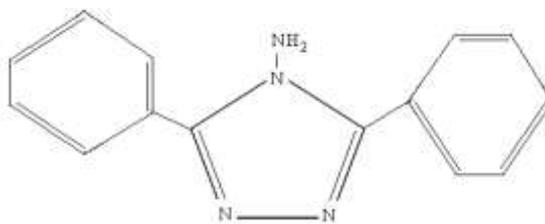
Авторами работ [28-30] выявлен в координационных соединениях железа (II) с триазолами термохромный и высокотемпературный переход. В работах [31-33] синтезированы, изучены структура и свойства координационных соединений ряда d-переходных металлов с 4-этил, 4-аллил и 4,4¹-бис-1,2,4-триазолами. На основе изучения ИК-спектров чистых лигандов и полученных комплексных соединений установлено, что координация указанных лигандов к двухвалентным ионам металлов осуществляется в основном бидентатно, посредством атомов N (I) и N (II) гетероцикла. Показано, что большинство соединений обладают магнитными свойствами и спиновыми переходами.

В работе [34] синтезированы и методом рентгеноструктурного анализа (РСА) изучены комплексные соединения Co (II) и Fe (II) с 4,4¹-бис-1,2,4-триазолам, содержащим тиоцианат ионы. Показано, что полученные комплексы имеют слоистое строение, а формирующийся полиэдр представляет собой искаженный октаэдр, который образован за счет бидентатно-мостиковой координации 4,4¹-бис-1,2,4-триазола посредством атомов N (I) и N (I¹). Установлено, что координация тиоцианат ионов (NCS^-) осуществляется атомами азота в транс-положении к органическому гетероциклическому лиганду. Изучением магнитных свойств комплексов кобальта (II), никеля (II), железа (II) авторы показали, что в интервале температур 80-300 К в данных соединениях наблюдаются

антиферромагнитные обменные взаимодействия. В комплексном соединении $[\text{FeL}_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ обнаружен спиновый переход ${}^5\text{T}_2 \leftrightarrow {}^1\text{A}_1$.

Работы [35-37] посвящены методике синтеза и исследования структуры комплексного соединения состава $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L-4,4¹-бис-1,2,4-триазол. Авторами показано, что органический лиганд координирован к иону марганца (II) бидентатно - мостиковым способом, также как и в комплексных соединениях кобальта (II) и железа (II), с образованием почти прямоугольных сеток, состоящих из атомов марганца. В аксиальной плоскости комплекса координированы молекулы воды. Между слоями сеток находятся анионы NO_3^- и кристаллизационные молекулы воды [38,39] синтезированы и изучены свойства координационных соединений кобальта (II), железа (II), меди (II) и никеля (II) с 4-(пиридил)-1,2,4-триазолом и 3,5-диметил-4-амино-1,2,4-триазолом.

Авторами работы [40] синтезированы координационные соединения Cu (II) и Co (II) с 3,5-дифенил-4-амино-1,2,4-триазолом (L)



составов: $\text{CuLA}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$), CuL_2A_2 ($\text{A} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$), $\text{CoL}_2\text{A}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{Cl}^-, n=1; \text{NCS}^- n=0$). Показано, что в полученных комплексах 3,5-дифенил-4-амино-1,2,4-триазол координируется к металлу монодентатно, через атом N(1) гетероцикла. Все комплексные соединения меди (II) получены при мольном соотношении Cu:L от 1:1 до 1:2, а соединения кобальта (II) синтезированы при мольном соотношении Co:L=1:1,5 и 1:1.

Показано, что попытка получить комплексы никеля с этим лигандом даже при использовании значительного избытка солей никеля (II) (до соотношении Ni:L=6:1) не увенчалась успехом и в осадок выпадал непрореагировавший лиганд. Полученные соединения Cu (II) и Co (II) растворяются в полярных органических растворителях (этанол,

ацетонитриле), разлагаются водой. За счет мостиковой функции анионов, комплексы стехиометрического состава $\text{Cu:L}=1:1$ имеют биядерное строение а координационные соединения стехиометрии $(\text{Cu, Co}) : \text{L} = 1:2$ являются мооядерными.

Для синтезированных комплексов обнаружены обменные взаимодействия как ферро-, так и антиферромагнитного характера. По данным РСА комплексное соединение состава $[\text{CuLCl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ является центросимметричным димером. При образовании этих комплексов хлорид ионы выполняют роль мостиковых лигандов. Установлено, что независимо от наличия два близко расположенных атомов азота, молекула 3,5-дифенил-4-амино-1,2,4-триазол координируется к иону металла монодентатно. Координационный полиэдр атома меди (II) представляет собой искаженную квадратную пирамиду, который образуется двумя мостиковыми и концевыми атомами хлора, атомами N(1) гетероцикла и кислорода координированной молекулы воды.

Валентно – деформационные колебания триазольного цикла, которые являются весьма чувствительным к координации с ионами металлов, в ИК-спектре 3,5-дифенил-4-амино-1,2,4-триазола проявляются при 1525 см^{-1} со средней интенсивностью. Сравнением ИК-спектров показано, что полоса триазольного цикла (1525 см^{-1}) в спектрах всех исследованных комплексов смещена на $5-10 \text{ см}^{-1}$ в высокочастотную область. Эта свидетельствует о неучастии триазольного цикла в координации к иону металла.

Исследованием длинноволновых ИК-спектров комплексов установлено, что полосы, ответственные колебаниям $\nu(\text{M-N})$, для хлоридных и бромидных соединений проявляются в области $280-230 \text{ см}^{-1}$, что является характерным для комплексов металлов с триазольными и тетразольными лигандами. В ИК-спектре $[\text{CuLCl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ интенсивные полосы при 284 и 234 см^{-1} отнесены к колебаниям $\nu(\text{M-C1}_{\text{конц}})$ и $\nu(\text{Me-C1}_{\text{мост}})$ соответственно. Аналогичные полосы, соответствующие колебаниям $(\text{M-Br}_{\text{конц}})$ и $\nu(\text{Me-Br}_{\text{мост}})$ в спектре комплекса $[\text{CuLBr}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, проявляются при 219 и 205 см^{-1} .

Показано, что в спектрах комплексов $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}_2\text{Br}_2]$ полосы, соответствующие колебаниям $\nu(\text{M}-\text{Cl})$ и $(\text{M}-\text{Br})$, проявляются при 264 и 219 cm^{-1} соответственно, что свидетельствует об отсутствии мостиковых атомов хлора и брома в этих соединениях.

В ИК-спектре комплекса $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$ проявляется полоса поглощения группы нитрата, расщепленной на два компонента при 1475 и 1295 cm^{-1} (V_3) и полосы, отвечающей колебаниям $\text{V}_4(805 \text{ cm}^{-1})$ и $\text{V}_1(1020 \text{ cm}^{-1})$. Большая разница в величине параметра расщепления полосы, обусловленной колебаниями V_3 и наличие в спектре компоненты, относящейся к колебанию V_1 , позволяет полагать о внутрисферном характере нитрогруппы. Кроме того, в низкочастотной области спектра этого комплекса при 327 cm^{-1} и 294 cm^{-1} появляются полосы соответствующие колебаниям $\nu(\text{M}-\text{O})$ от группы NO_3 .

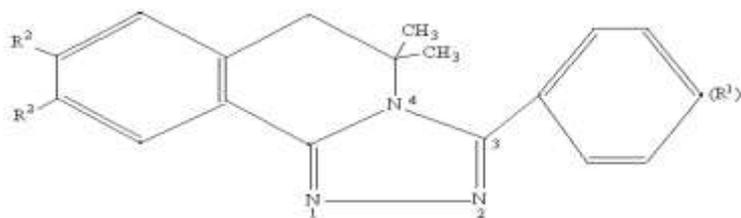
Изучением ИК-спектров комплекса состава $[\text{CuL}_2(\text{NCS})_2]$ показано, что при 2080 cm^{-1} проявляется интенсивная полоса, соответствующая колебаниями $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, которая по сравнению с ее положением в спектре KNCS (2053 cm^{-1}) смещена в высокочастотную область на 27 cm^{-1} . На основании выявленных изменений в спектрах этого комплекса установлено наличие координированного тиоцианат иона (NCS^-) в составе комплекса и его координации к меди (II) посредством атома азота. В качестве дополнительного критерия авторы приводят полосу при 317 cm^{-1} , обусловленную колебаниями $\nu(\text{M}-\text{N})$ иона NCS^- .

Наличие координированных молекул воды в изоструктурных соединениях составов: $[\text{CuLC1}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CuLBr}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и по проявлению полосы поглощения, установлено наличие колебаний, соответствующие $\nu_{(\text{O}-\text{H})}$ молекул воды в области 3380-3350 cm^{-1} кристаллизационных в составе комплексов. На основании данных РСА сделан вывод, о том, что во всех комплексных соединениях аминогруппа не координирована металлом, поскольку в их ИК-спектрах положение полосы валентных колебаний $\nu(\text{NH}_2)$

остаётся практически без изменений по сравнению со спектром исходно голиганда.

Авторами работ [41-43] разработаны методики синтеза и выделены в твердом виде новые координационных соединения кобальта (II) и меди (II) с 3-ацетиламино-1,2,4-триазолом. Состав полученных соединений установлен данными элементного анализа, ИК-спектроскопии, РСА и рентгенофазового анализа. Определены кристаллическая структура полученных соединений.

Синтезированные координационные соединения нитратов меди (II) и кобальта (II) с 3-фенил-5,5-диметил-5,6-дигидро-1,2,4-триазоло(3,4-а)изохинолином имеют следующее строение:



Установлено, что синтезированные соединения имеют состав $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]$ и $[\text{CoL}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{NH}_3\text{CN}$. Методом РСА определены кристаллические структуры и параметры элементарной ячейки этих комплексов [44].

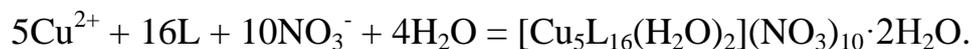
Получены новые комплексные соединения Со (II), Ni (II) и Cu (II) с 4-(3-гидроксифенил)-1,2,4-триазолом (L) следующих составов: $[\text{Co}_3\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_5(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})](\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (I), $[\text{Ni}_3\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II) и $[\text{M}_3\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, $n = 2$ (III)); Ni^{2+} , $n = 2$ (IV); Cu^{2+} , $n = 0$ (V). Синтезированные координационные соединения изучены методами РСА, РФА, электронной и ИК-спектроскопий, статической магнитной восприимчивости. Все соединения имеют линейное трехъядерное строение. Показано, что 4-(3-гидроксифенил)-1,2,4-триазол координирован к ионам металлов по бидентатно-мостиковому типу атомами N (1), N (2) гетероцикла. Координационный полиэдр атома металла во всех соединениях является искаженным октаэдром. Методом РСА определены молекулярная и

кристаллическая структура I, $[\text{Co}_3\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_6 \cdot 8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (IIIa) и $[\text{Ni}_3\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_6 \cdot 8\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (IVa) [45].

Синтезированы новые олигоядерные координационные соединения кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с 4-(3,4-дихлорфенил)-1,2,4-триазолом (L) состава $[\text{M}_3\text{L}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_6$, $\text{M}=\text{Co}$ (II), Ni (II); $[\text{Ni}_3\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Hal}_6$ ($\text{Hal}=\text{Cl}^-$, Br^-) и $[\text{Cu}_5\text{L}_{16}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Состав и свойства полученных соединений изучены методами магнитной восприимчивости, электронной ИК-спектроскопией и рентгенофазового анализа. Выявлено, что все комплексные соединения рентгеноаморфны. Показано, что в комплексах наблюдаются обменные взаимодействия между ионами M^{2+} антиферромагнитного (для $[\text{Co}_3\text{L}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_6$, $[\text{Ni}_3\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6$) и ферромагнитного (для $[\text{Ni}_3\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_6$, $[\text{Ni}_3\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_6$ и $[\text{Cu}_5\text{L}_{16}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) характера.

В этих комплексных соединениях лиганды координированы металлом как бидентатно-мостиковые соединения. При этом, атомы металла попарно соединены тройными мостиками. Координационный полиэдр является искаженным октаэдром. Состав центрального иона состоит из частиц, в которых узлы концевых ионов M^{2+} имеют состав $\text{M}^{2+}\text{-MN}_6$.

Комплексы Co (II), Ni (II) и Cu (II) с 4-(3,4-дихлорфенил)-1,2,4-триазолом получены взаимодействием этанольных растворов соответствующих солей металлов и лиганда по следующим схемам:



При синтезе комплексных соединений раствор соли меди (II) был подкислен азотной кислотой во избежание восстановления Cu^{2+} .

В спектрах всех комплексных соединений обнаружены полосы валентных колебаний координированных молекул воды в области 3400 - 3230 cm^{-1} . В отличие от спектров комплексных соединений I – IV, в спектре комплекса V кроме основных характеристических полос поглощений различных функциональных групп лиганда, присутствует также полоса при

3580 cm^{-1} , соответствующая валентными колебаниями внешнесферных молекул воды [46].

В работе [47] синтезирован комплекс кадмия (II) с продуктом конденсации салицилового альдегида и 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1H-1,2,4-триазола состава $(\text{H}_2\text{L})\text{-Cd}_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{EtOH}$. Кристаллическая структура комплекса изучена методом РСА. В centrosymmetric биядерном комплексе ($\text{Cd} \cdots \text{Cd}$ 3,938(1) Å) атомы Cd связаны двумя тридентатно - мостиковыми ацетат - анионами. Еще две концевые ацетат - анионы координированы монодентатно.

Координационный полиэдр атома Cd представляет собой искаженный октаэдр. Триазольные лиганды связаны с катионами кадмия (II) через атомы N пиридинового цикла и триазольного кольца. Показано, что катион кадмия (II) координирует четыре атома кислорода ацетат - анионов и два атома азота триазола, расположенные по вершинам сильно искаженного октаэдра. При этом, четырехчленный цикл Cd_2O_2 является асимметричным и заметно изогнут. Показано, что взаимодействие 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1H-1,2,4-триазола с салициловым альдегидом приводит к образованию дигидро-1,3,6-триазаиндолизиновой гетероциклической системы, которая сохраняется при координации с катионом кадмия (II). Взаимодействие этого лиганда с ацетатом цинка (II) приводит к разрушению гетероцикла и координации функционализированного триазола в виде дважды депротонированной азометиновой формы.

В работе [48] синтезированы и изучены свойства, а также установлен способ координации 1,2,4-триазола и некоторых его моно-, двух и полизамещенных производных с ионами некоторых первого переходного ряда металлов. На основании ИК-спектроскопических исследований установлено, что незамещенный 1,2,4-триазол преимущественно координируется к ионам металлов посредством атомов азота находящихся в положении 1 и 2 гетероцикла бидентатно - мостиковым способом. При наличии заместителя в боковой цепи цикла, способные координироваться к

металлам, координация лиганда изменяется. При этом, наряду с одним атомом азота в координации принимает участия донорный атом заместителя, соединяя металл бидентатно с образованием хелатного цикла.

В работе [49] исследованы комплексные соединения нитратов и перхлоратов ряда переходных металлов с 4-амино-1,2,4-триазолом методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Показано, что молекула 4-амино-1,2,4-триазола координируется к иону металла только через атомы азота гетроцикла. На основании данных ИК-спектроскопических исследований комплексов, установлен монодентатный и бидентатно - мостиковый характер координации 4-амино-1,2,4-триазола.

Работа [50] посвящена синтезу и изучению свойств комплексов Cu (II), Ni (II), Co (II), Cu (I), Ru (II), Rh (III), Pd (II), Pt (II) и Au (I) с 2H-1,2,4-триазол-3-тиолом. Авторы, исследуя влияние различных факторов на процесс комплексообразования, установили, что 2H-1,2,4-триазолтиол находится в тиаамидной форме, координируется бидентатно с ионами металлов через атомы серы и азота.

Комплексным соединениям Fe (II) с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом посвящены работы [51-53]. Выделены и исследованы координационные соединения Fe (II), имеющие сложную структуру.

Авторами работы [54] прямым методом при различном задаваемом соотношении Me:L синтезированы хлорокомплексы Pd (II) и Pt (II) с фунгицидом тебокуназолом ((RS)-1-(4-хлорофенил)-4,4-диметил-3-(1H-1,2,4-триазол-1-ил-метил)-пентан-3-олом). Изучено строение координационных соединений. На основании данных элементного анализа установлен состав синтезированных координационных соединений. Строение комплексов исследовано методом ИК-спектроскопии и полного отнесения сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C лиганда и координационных соединений. Показано, что из водно-ацетоновой среде при соотношении Me:L= 1:1 и Me:L= 1:2 образуются координационные соединения Pd (II) и Pt (II), имеющие идентичные составы $[\text{PdCl}_2\text{L}_2]$ и $[\text{PtCl}_2\text{L}_2]$, температуру плавления а также

спектры ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C . По данным ИК-спектроскопии и ПМР в водно-ацетоновой среде при соотношении $\text{Me:L} = 1:1$ образуется только транс-изомер соединения состав $[\text{PtCl}_2\text{L}_2]$, а при соотношении $\text{Me:L} = 1:2 - 3:1$ транс- и цис- изомеры этого комплекса.

В работе [55] разработана методика синтеза новых координационных соединений марганца (II), ртути (II) и цинка (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом составов: $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{HgL}_2\text{Br}_2]$ и $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ в среде метанола. Элементный состав и свойства синтезированных соединений установлен с применением элементного анализа и методом РФА. Показано, что вычисленные по данным опыта параметры элементарной ячейки для комплекса $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ в диапазоне θ от 10° до 70° оказались равными: $a=8,342(4)\text{\AA}$ ($\alpha=10,45(3)^\circ$): $b=8,452(3)\text{\AA}$ ($\beta=93,84(3)^\circ$): $c=7,857(2)\text{\AA}$, $\gamma=109,74(3)^\circ$.

Кристаллическая структура комплекса $[\text{MnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ соответствует моноклинной сингонии с пространственной группой $C2/c$. Индексирование рентгенограмм проведено по методике Стипла-Липсона. Исследованы структура и некоторые физические свойства новых комплексов ртути (II) и цинка (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 состава $[\text{HgL}_4(\text{NO}_3)_2]$ и $[\text{ZnL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, синтезированные в среде метанола при мольном соотношении Me:L от $1:1$ до $1:4$. Методом РСА проведена идентификация кристаллической структуры комплексов. Показано, что кристаллическая структура комплекса $[\text{HgL}_4\text{NO}_3]$ – тетрагональная, пространственная группа $Rmn/4_1$, параметры элементарной ячейки: $a=10,6297\text{\AA}$, $b=10,6297\text{\AA}$, $c=11,7679\text{\AA}$ и угол $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, объем ячейки $V=1329.7\text{\AA}^3$, расчетная плотность кристаллов $\rho_k=1,978 \text{ г/см}^3$, число формульных единиц $Z=2$, коэффициент линейного поглощения $\alpha=6,715\text{мм}^{-1}$.

В работе [56] синтезированы координационные соединения никеля (II) и меди (II) с 4-амино-3,5-дигидразино-1,2,4-триазолом. С применением спектрохимических и магнетохимических методов установлено, что это

органическое соединение вступает в координацию с ионами металлов в качестве полидентатного лиганда.

В работе [57] авторы сообщают о синтезе и строении координационных соединений меди (II) и кобальта (II) с 3,5-дифенил-4-амино-1,2,4-триазолом. Ими установлено, что в комплексных соединениях составов: $MeLX_2$ и MeL_2X_2 , где $X-Cl^-$, Br^- , NO_3^- , NCS^- , органический лиганд (L) координируется к металлу монодентатно, через атом N (1) гетероцикла.

Синтезированы координационные соединения хлоридов Zn (II), Ni (II), Co (II), Cd (II) Cu (II) и нитратов Cu (II), Co (II), Cd (II) с 3,5-диметил-4-амино-1,2,4-триазолом. Полученные соединения изучены методами электронной, ИК-спектроскопией и магнетохимии. Приводятся сравнительные данные по составу образующихся комплексов с 4-амино-1,2,4-триазольными комплексами указанных выше металлов [58-61]. При этом выявлено, что при переходе от 4-амино-1,2,4-триазола к 3,5-диметил-4-амино-1,2,4-триазолу наблюдается уменьшение соотношения $Me:L$. По мнению авторов этот факт связан с введением заместителей в 3 и 5-положение гетероцикла, что вызывает стерические затруднения при координации лиганда.

Показано, что в спектрах всех комплексов полоса валентных колебаний цикла при 1530 см^{-1} смещается в высокочастотную область по сравнению с её положением в спектре лиганда $10-25\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о координации лиганда к металлу атомом азота гетероцикла. Установлено, что спектр комплекса состава $[Zn(TP)_2Cl_2]$, где TP-1,2,4-триазол, отличается от спектров других комплексов $[MLCl_2]$, где M-металл (Co, Ni, Cu, и Cd). Этот спектр в области валентных колебаний группы NH включает фрагменты спектра $[Cu(TP)Cl_2]$ и компоненту 3408 см^{-1} , которой нет в спектрах других комплексов. В спектрах комплексов нитратов Co, Ni, Cu и Cd не наблюдается расщепление $\nu_8(NO_3^-)$ - иона. Следовательно, координация NO_3^- - ионов центральным ионом отсутствует.

Авторами работы [62] синтезированы и изучены комплексные соединения некоторых d-переходных металлов с 4-амино-1,2,4-триазолом. ИК-спектроскопическим исследованием установлено, что молекулы 4-амино-1,2,4-триазола координируются с металлом посредством атома азота гетероцикла. Обнаружена закономерность в уменьшение интенсивности частот валентных колебаний (Me-N) в ряду $\text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Zn}$. Изучением взаимодействия ионов Cu^{2+} с 4-амино-1,2,4-триазолом в неводных средах установлено, что природа органического растворителя оказывает определенное влияние на прочность образующихся комплексов. Выявлено, что координационные соединения ионов Cu^{2+} с 4-амино-1,2,4-триазолом оказываются более устойчивыми в этаноле, чем в пропандиол-1,2,4-карбонате.

В работе [63] разработаны методики синтеза координационных соединений Cu (II), Co (II), Ni (II) и Fe (III) с 4-(пиридил-2)-1,2,4-триазолом. Выделены и идентифицированы координационные соединения составов: $[\text{Fe}_3\text{L}_8(\text{Y}_2\text{O})_4]\text{P}_6$ где (P- NO_3 , ClO_4^- , Br^-) и $[\text{M}_3(\text{L}_4)_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_6$ (M-Co, Ni, Cu). По данным ИК-спектроскопии ионы, Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{3+} связаны тремя бидентатно - мостиковыми молекулами органического лиганда, координирующимися атомами N_1 и N_2 молекулы 4-(пиридил-2)-1,2,4-триазола.

Авторы работы [64] приводят данные экспериментов по синтезу и изучению свойств координационных соединений 1,2,4-триазола с ионами кобальта (II), меди (II) и никеля (II) и установлению способа его координации. Показано, что 1,2,4-триазол к ионам указанных металлов координируется через атомы N (1) и N (2) гетероцикла, если в молекуле лиганда нет других заместителей, способных координироваться с металлом.

В работе [65] синтезированы координационные соединения CoCl_2 , NiCl_2 , ZnCl_2 , CuCl_2 , CdCl_2 , SnCl_2 и PdCl_2 с 1-аленил-1,2,4-триазолом и 1-алленилпиразолом в среде органических растворителей (эфире, ацетоне и их смеси). Координационные соединения PdCl_2 получены в водном растворе

KCl или в абсолютном этаноле. На основании данных элементного анализа установлено, что с хлоридами указанных металлов 1-алленилпиразол при нагревании образует мономерные комплексы. При комнатной температуре получены полимерные комплексы. При этом, комплексы $ZnCl_2$ и $CdCl_2$ с 1-алленил-1,2,4-триазолом получены при мольном соотношении $Me:L=1:1,5$ в абсолютном эфире или в абсолютном этаноле.

В ИК-спектрах комплексов триазола (II) сохраняют свое положение полосы поглощения, отвечающие валентным и деформационным колебаниям алленильной группы. О локализации связи по гетероциклу свидетельствует высокочастотный сдвиг полосы 1530 см^{-1} (на $\sim 10\text{-}20\text{ см}^{-1}$) валентных колебаний гетерокольца в ИК-спектрах комплексов по сравнению со спектром свободного лиганда (II). Особенно чувствительна к комплексообразованию дуплетная полоса деформационных колебаний $\delta_{(CH)}$ кольца с максимумами 1002 см^{-1} и 1016 см^{-1} в свободном лиганде, частота которой в ИК-спектрах исследуемых комплексов понижается до $990\text{-}995\text{ см}^{-1}$ и становится интенсивным узким пиком.

При взаимодействии макрогетероциклических соединений симметричного строения на основе замещенных, 1,2,4-триазолов с хлоридами олова (IV) и титана (IV) получены соответствующие металлокомплексы. Макрогетероциклические соединения, нерастворимые в органических растворителях, при комплексообразовании дают смеси веществ. Состав и строение выделенных комплексов установлены данными элементного анализа, методами ИК и ЭПР - спектроскопий [66].

Получены координационные соединения перрената железа (II) с 4-пропил-1,2,4-триазолом (L) состава $[Fe_3L_6(ReO_4)_4(H_2O)_2](ReO_4)_2$ (I), $[Fe_3L_6(H_2O)_6](ReO_4)_6 \cdot H_2O$ (II) и $FeL_3(ReO_4)_2$ (III). Соединения I, III изучены методами статической магнитной восприимчивости, ИК- и электронной спектроскопий. Эти комплексы обладают обратимым спиновым переходом $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ и термохромизмом. В комплексе $[Fe_3L_6(ReO_4)_4(H_2O)_2](ReO_4)_2$ наблюдается спиновый переход без гистерезиса при 185 К. Температуры

прямого и обратного переходов для III составляют соответственно 250 и 244 К. Комплекс II, выделенный при кристаллизации из подкисленного водного раствора соединения I, по данным РСА, имеет линейное трехъядерное строение катиона. Предложено, что строение комплекса I аналогично, а соединения III имеет полиядерную структуру [67].

Определена кристаллическая и молекулярная структура комплекса $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ (L-1-изопропинилимидазол) (I) ($R = 0,038$, ($wR_2 = 0,092$) для 2026 отражений, с $F_0 \geq 4 \sigma(F_0)$; $R_1 = 0,123$, $wR_2 = 0,117$ для всех отражений) и проведено ее сравнение со строением известного кобальтового комплекса аналогичного состава $[\text{CoL}_2\text{Cl}_2]$ (II). В отличие от комплекса II с обычным тетраэдрическим окружением атома кобальта, координационный полиэдр атома Cu (II) в соединении I имеет промежуточное строение между тетраэдром и квадратом (средняя величина двугранного угла между плоскостями ClCuN составляет $35,9^\circ$, а углы ClCuCl $147,5^\circ$ и NCuN $163,1^\circ$ значительно больше, чем ClCuN $90,1^\circ - 93,1^\circ$). Длина связей Cu - N $1,975(3)$, $1,959(3)$ и Cu - Cl $2,291(1)$, $2,278(1)$ Å в комплексе I типичны для соединений меди (II). Проведенные авторами исследования показали, что кристаллы комплекса I ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{CuN}_4$) в виде ромбоэдров синего цвета принадлежат к моноклинной сингонии. Параметры решетки: $a = 15,180(\text{I})$, $b = 10,334(\text{I})$, $c = 9,405(\text{I})$ Å, $\beta = 97,55(6)^\circ$, $V = 1462,7(\text{I})$ Å³, $\rho(\text{выч.}) = 1,565$ г/см³, $\mu_{\text{Mo}} = 18,48$ см⁻¹, $F(000) = 692$, $M = 949,96$, $Z = 4$, пр. гр. $P2_1/c$ [68].

Изучена экстракция иридия (IV) из солянокислых растворов производными триазола - (1-(2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксалан-2-ил-метил)-1H-1,2,4-триазол. Установлены оптимальные условия извлечения иридия. Показано, что в исследованной экстракционной системе извлечение иридия (IV) осуществляется по анионообменному механизму (3,0 моль/л HCl и $t_{\text{конст}} = 5$ мин). С применением методов электронной, ЯМР ¹H ¹³C, ИК-спектроскопий, а также элементного анализа установлен состав извлекаемого соединения [69]. Изучена экстракция галлия (III) из солянокислых растворов 1-{[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксалан-2-ил]-метил}-1H-1,2,4-триа-

зола в толуоле. Установлено, что галлий (III) эффективно извлекается из растворов 5-10 моль/л HCl по анионообменному механизму. Определен ряд экстрагируемости металлов в данном интервале кислотности водной фазы: Ga(III)>In(III)>Al(III). Рассчитаны концентрационные константы и термодинамические параметры реакции экстракции галлия (III) из растворов 6 моль/л HCl при 25 °C. Исследованием зависимости экстракционной способности реагента по Ga (III) от температуры в области 10-45 °C показано, что концентрационная константа экстракции Ga (III) увеличивается с ростом температуры, следовательно, процесс экстракции является эндотермическим [70].

В работах [71-74] установлено, что из растворов 3 моль/л HCl при 20-25 °C 1-{[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил]-метил}-1H-1,2,4-триазол извлекает ацидокомплексы металлов: $[AuCl_4^-]$, $[PdCl_4^{2-}]^{2-}$, $[PtCl_6^{2-}]^{2-}$ (разбавитель толуол). Для $IrCl_6^{2-}$ и $[RuCl_4(H_2O)_2]^-$ разбавитель толуол и 15% деканола. При этом экстракция Ir и Ru осуществляется по анионообменному механизму, а из раствора 4 моль/л HCl 1-{[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил]-метил}-1H-1,2,4-триазол экстрагируется родий (III) в форме ионных ассоциатов $SH^+[RhCl_4(H_2O)S]^-$ (n-ксилол и 15 % деканол) [75,76].

Методами спектроскопии ЯМР 1H и ^{13}C установлено, что в катионе экстрагируемых ионных ассоциатов реагент протонирован по атому азота в положении 4. Способность реагента количественно извлекать анионные комплексы благородных металлов из сильнокислых растворов позволяет предположить эффективность его применения для экстракции редких металлов, образующих комплексы анионной формы в солянокислых растворах.

Методом переменного тока электрохимического синтеза получены кристаллы π -комплексов одновалентной меди с аллилоксибензотриазолом состава $CuBF_4 \cdot 2C_6H_4N_3(OC_3H_5) \cdot H_2O$ (I) и $CuCF_3COO \cdot 2C_6H_4N_3(OC_3H_5)$ (II) и проведен их РСА. В соединении (I) тетраэдрически искаженное тригонально-пирамидальное окружение иона меди (II) состоит из двух атомов азота, двух органических молекул лиганда, связи C=C другой молекулы L и атома

кислорода молекулы воды. Благодаря мостиковой функции молекулы лиганда в структуре формируются бесконечные цепочки $[\text{Cu} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{OC}_3\text{H}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ вдоль оси у. Цепочки, в свою очередь, ассоциированы в слои сильными водородными связями $\text{O}-\text{H} \cdots \text{F}$ с участием обоих атомов водорода, молекулы воды и атомов фтора аниона BF_4^- . В соединении (II) два мостиковых атома кислорода двух трифторацетат-анионов и два иона меди (II) формируют центросимметричный димер. Атом азота бензотриазольного цикла одной молекулы лиганда и двойная связь $\text{C}=\text{C}$ аллильной группы другой молекулы (L) завершают формирование искаженного тетраэдрического координационного полиэдра атома металла. Благодаря мостиковой функции молекулы лиганда димеры $[\text{CuCF}_3\text{COO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{OC}_3\text{H}_5)]_2$ связаны в бесконечные двойные цепочки, ассоциированные в трехмерный каркас только слабыми межмолекулярными взаимодействиями. Замена ковалентно-связанного трифторацетат-аниона на внешнесферный ион тетрафторбората создает, возможность для связывания атома металла с тремя молекулами лиганда одновременно [77]. Исследованию процесса образования комплексов Cr (III), Mn (III), Fe (III) и Co (III) с полидентатными лигандами на основе 1,2,4-триазолинтиона посвящена работа [78].

В работе [79,80] изложены результаты потенциометрического определения констант устойчивости и рассчитанные на их основе термодинамические функции процесса комплексообразования рения (V) с 1,2,4-триазолтиолом в средах 6-8 моль/л HCl. Определены значения ступенчатых констант устойчивости оксохлоро-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде HCl в интервале температур 273-338 К. Рассчитаны величины ΔH , ΔS и ΔG процесса комплексообразования рения (V) с 1,2,4-триазолтиолом методом температурного коэффициента. На основании анализа изменения термодинамических функций показано, что глубина протекания процесса комплексообразования в основном определяется изменениями величины ΔH .

Методом потенциометрического титрования установлена обратимость окислительно-восстановительной системы R-S-S-R/RS, где RS-3,4-диметил-1,2,4-триазолтиол-5, 4-метил-1,2,4-триазолтиол-5 и 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиол-5(3-Э-4-МТТ), а R-S-S-R- их окисленные формы. Определены значения реального потенциала системы в интервале температур 273-338 К. Найдены значения ступенчатых констант образования оксохлоро-3,4-диметил-1,2,4-триазолтиольных и оксохлоро-4-метил-1,2,4-триазолтиольных, а также оксохлоро-3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиол-5 (3-Э-4-МТТ) комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HCl, при различных температурах. Оценены величины термодинамических функций процесса комплексообразования в системе $H_2[ReOCl_5]$ – 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиол-5, $H_2[ReOCl_5]$ – 4-метил-1,2,4-триазолтиол-5 и $H_2[ReOCl_5]$ – 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиол-5 (3-Э-4-МТТ) – 6 моль/л HCl [81,82].

Титрованием системы состоящей из 1,2,4-триазолтиола-3(5) и его окисленной формы раствором $CuCl_2$ в интервале температур 273-338 К изучен процессе комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-3(5) в растворах HCl разной концентрации. На основе возрастания величины равновесного потенциала установлено, что в комплексообразовании с медью (II) участвует 1,2,4-триазолтиол-3(5), а не его окисленная форма. Выявлено, что в системе медь (II) - 1,2,4-триазолтиол-3(5) - 6 моль/л HCl в интервале 273-338 К последовательно образуются четыре комплексные формы. Оценка величин pK_i комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом проведена методом Бьеррума при полуцелых значениях функции образования. Величины констант устойчивости далее использованы для расчета кривых распределения всех комплексных форм, образующихся в системе медь (II) - 1,2,4-триазолтиол-3(5) - 6 моль/л HCl в указанном интервале температур, что позволило авторам определить области доминирования той или другой комплексной формы [83].

1.2. Некоторые практические аспекты использования координационных соединений меди(II)

Последние десятилетия ознаменовались интенсивным развитием исследований в области практического применения координационных соединений различных металлов. В организме человека содержится всего 3% ионов разных металлов, которых вполне достаточно для существования жизни и развития живых организмов. Например, ионы щелочных и щелочноземельных металлов, как K, Na, Ca, Mg в растворах (кровь, лимфа, межклеточных жидкостях клеток) существуют в виде аква ионов, которые обеспечивают внедрение нервных импульсов в каждой точке организма. Координационные соединения переходных металлов с органическими лигандами вступают в окислительно-восстановительные процессы живого организма, служат активными катализаторами. Среды переходных металлов, медь играет важную роль в живом организме.

Целебные свойства меди и ее соединений известны с древности. В старину медью лечили глистные заболевания, эпилепсию, хорею, малокровие, менингит. Медь способна убивать микробы, поэтому работники медных заводов никогда не болели холерой. Раствор сульфата меди используют также при ожогах кожи фосфором. Иногда сульфат меди применяют как рвотное средство. Нитрат меди употребляют в виде глазной мази при трахоме и конъюнктивитах. В медицине сульфат меди также применяется в качестве антисептического и вяжущего средства, в виде глазных капель при конъюнктивитах и глазных карандашей для лечения трахомы.

В 1893 году швейцарский ботаник Карл Негель доложил научному миру о своём открытии - антимикробную активность меди и серебра. Медь играет ключевую метаболическую роль в обмене веществ всех живых организмов, начиная от простейшей клетки. Она входит в состав ферментов, без которых невозможна жизнь. Именно поэтому биологи называли медь “металлом жизни”. Основная биохимическая функция меди в организме - это

участие в ферментативных реакциях в качестве активатора или в составе медьсодержащих ферментов - тирозиназы, в содержащем медь и цинк ферменте супероксид дисмутаза, переносящем кислород белке гемоцианине и цитохромоксидазы, которые стимулирует кроветворную функцию костного мозга. Ежедневный прием меди с пищей составляет 0,50 - 6 мг, из которых усваивается только 30 %. Попав в организм, соединения меди поступают в печень, которая является главным складом этого микроэлемента. Медь концентрируется также в мозге, сердце почках, мышечной и костной тканях. Содержание меди в организме человека колеблется (на 100 г сухой массы) от 5 мг в печени до 0,7 мг в спинномозговой жидкости. А всего меди в организме взрослого человека около 100 мг. Токсическая доза меди больше 250 мг.

Среди животных наиболее богаты медью некоторые беспозвоночные (у моллюсков и ракообразных в гемоцианине содержится 0,15 - 0,26 % меди). Поступая с пищей, медь всасывается в кишечнике, связывается с белком сыворотки крови альбумином, затем поглощается печенью, откуда в составе белка церулоплазмينا возвращается в кровь и доставляется к органам и тканям. В растениях количество меди колеблется от 0,0001 до 0,05 % (на сухое вещество) и зависит от вида растения и его содержания в почве. В растениях медь входит в состав ферментов оксидаз и белка пластоцианина. В оптимальных концентрациях медь повышает холодостойкость растений, способствует их росту и развитию.

Многие растения и животные концентрируют медь. Лечебное действие при их использовании связано в большей мере с этим элементом. Наиболее богаты медью шампиньоны, картофель, печень (особенно палтуса и трески), почки, яичный желток, цельное зерно, а также устрицы и каракатицы. В молоке и молочных продуктах ее очень мало, поэтому длительный молочный рацион может привести к недостаточности меди в организме.

Малые дозы меди влияют на обмен углеводов в организме (снижение содержания сахара в крови), минеральных веществ (уменьшение в крови количества фосфора) и другие. Увеличение содержания меди в крови,

способствует превращению минеральных соединений железа в органические, Медь также стимулирует использование накопленного в печени железа при синтезе гемоглобина.

При недостатке меди злаковые растения поражаются так называемой болезнью обработки, плодовые – экзантемой, у животных уменьшается всасывание и использование железа, что приводит к анемии, сопровождающейся поносом и истощением. Для лечения применяются поливитамины с минералами, содержащими медь. Особенно высока связь между дефицитом в организме меди и такими “болезнями века”, как: ишемическая болезнь сердца, рак, сахарный диабет, инфаркт миокарда, ожирение и т.д. Недостаток меди отрицательно влияет на умственную и физическую активность. Потребность к меди возрастает у детей, беременных женщин, людей пожилого возраста при стрессах, значительных физических и умственных нагрузках.

В большинстве случаев, во время патологических процессов, организм в ответ на болезнь отвечает повышением концентрации меди в крови. И хотя дефицит меди в организме - сравнительно редкое явление, все же если болезнь затягивается или принимает хронический характер, запасы меди расходуются и наступает дефицит меди. Его ликвидируют путем приема медьсодержащих препаратов. Если меры не будут приняты вовремя - болезнь начнет прогрессировать.

Некоторые соединения меди могут быть токсичны, поэтому содержание меди в питьевой воде не должно превышать 2 мг/л. Однако, недостаток меди в питьевой воде также нежелателен. Всемирная Организация Здравоохранения (ВОЗ) сформулировала в 1998 г это правило так: “Риски для здоровья человека от недостатка меди в организме многократно выше, чем риски от её избытка”.

В токе крови медь переносится главным образом белком церулоплазмином. После усваивания меди кишечником она транспортируется к печени с помощью альбумина. Предполагается, что медь

и цинк конкурируют друг с другом в процессе усваивания пищи в пищеварительном тракте, поэтому избыток одного из этих элементов в пище может вызвать недостаток другого элемента. Здоровому взрослому человеку необходимо поступление меди в количестве до 0,9 мг в день [84].

Накопленные в литературе данные свидетельствуют о том, что учеными различных государств синтезировано огромное количество координационных соединений переходных металлов, с различными классами органических соединений, среди которых найдены вещества, проявляющие магнитные, физиологические и стимулирующие активность. В медицинской практике широко используются ряд координационных соединений переходных металлов. Например, биядерный фрагмент-карбоксилатного координационного соединения меди (II) состава $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCR})_2$ входит в состав активной части большинства природных металлоферментов, которые ответственны за окислительно-восстановительные реакции, перенос кислорода, гидролиз и превращения молекул пептидов и т.д. Из вышеизложенного видно, что медь и его различные соединения проявляют физиологическую и каталитическую активность и могут быть применены в химической промышленности и в медицине в качестве лекарственных препаратов, стимуляторов роста растений и другие.

В заключении следует отметить, что в аналитической химии координационные соединения меди и других переходных металлов используются для определения содержания ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} в различных объектах. В химической технологии координационные соединения применяют для покрытия поверхности металлов. Известно, что качество поверхности покрытых металлов с использованием координационных соединений наивысшее и плоское, количество ячеек становится намного меньше.

Выводы по литературному обзору

Исходя из краткого литературного обзора можно сделать следующие выводы:

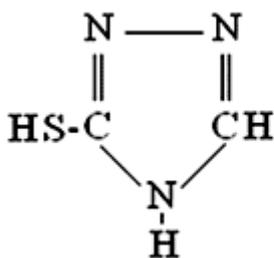
1. В литературе практически отсутствуют сведения, посвященные исследованию процесса комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в нейтральной среде при ионной силе от 0,01 моль/л до 1,0 моль/л NaNO_3 в интервале температур 273-338 К
2. О термодинамических характеристиках процессов комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в нейтральной среде при ионной силе 0,01-1,0 моль/л NaNO_3 сведений нет.
3. Данные по синтезу и исследованию физико-химических свойств координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазотиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазотиолом-5 синтезированные и содержащие роданид-, хлорид-, бромид-, перхлорат-, сульфат- и нитрат-ионы отсутствуют.
4. Не изучены реакции замещения координированных лигандов в роданид и галогенсодержащих координационных соединениях меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазотиолом-5.

Разработка оптимальных условий синтеза координированных соединений меди (II) с 1,2,4-триазотиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазотиолом-5, изучение реакций замещения координированных лигандов в роданид- и галогенид- содержащих комплексах, а также проведение исследований по определению констант образований и термодинамических характеристик процесса комплексообразования меди (II) с этими лигандами в нейтральной среде на фоне 0,01 моль/л - 1,0 моль/л NaNO_3 является актуальной задачей, имеющей как теоретическое, так и практическое значение, чему и посвящена данная работа.

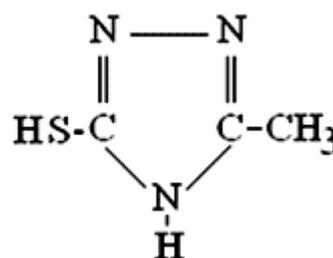
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
МЕДИ (II) С 1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ-5 В СРЕДЕ NaNO₃ ПРИ
РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ (273-338 К)

2.1. Комплексообразование меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в
среде 0,01 моль/л NaNO₃

При выполнении настоящей работы в качестве исходных лигандов были использованы: 1,2,4-триазотиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазотиола-5 которые были получены в соответствии с методикой [85] а также препаративные CuCl₂·2H₂O, CuBr₂·3H₂O, CuSO₄·5H₂O, Cu(ClO₄)·6H₂O и Cu(NO₃)·3H₂O. Ниже приведены формулы использованных лигандов:



1,2,4-триазотиол-5 (Tat)



3-метил-1,2,4-триазотиол-5 (3-Met-Tat)

Синтезированные 1,2,4-триазотиол-5 и 3-метил-1,2,4-триазотиол-5 представляют собой мелкокристаллические порошки белого или слегка светло-желтого цвета. Они растворяются в воде, этаноле, ацетоне, диметилформамиде и разбавленных минеральных кислотах. Температуры плавления 1,2,4-триазотиол-5 равно 219-222 °С, а 3-метил-1,2,4-триазотиол-5 составляет 261-263 °С.

Исследование процессов комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 проводилось потенциометрическим методом в интервале температур 273-338 К с использованием компаратора напряжения Р-3003. Титрование реакционной системы осуществлялось при постоянной заданной температуре. При этом, температура в стеклянной ячейке поддерживалось с точностью $\pm 0,1^\circ$ С, перемешивание раствора осуществляли газообразным

азотом, высушенным и очищенным от кислорода. Процесс комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом -5 изучалась в средах 0,01-1,0 моль/л NaNO_3 в указанном интервале температур.

В данном разделе в качестве примера приведены полученные результаты по исследованию процесса комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 0,01 моль/л NaNO_3 .

Установлено, что при добавлении CuCl_2 к раствору содержащего 1,2,4-триазолтиол-5, его окисленную форму и NaNO_3 , происходит изменение цвета раствора от зеленого к синему, затем по мере увеличения концентрации CuCl_2 цвет раствора меняется в обратном направлении. Этот факт указывает на ступенчатость и обратимость процесса комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5. При титровании системы, состоящей из 1,2,4-триазолтиола-5 и его окисленной формы, раствором CuCl_2 наблюдается возрастание величины равновесного потенциала, что свидетельствует об участии в комплексообразовании с медью (II) 1,2,4-триазолтиола-5, а не его окисленной формы. В каждой точке титрования равновесие устанавливалось в течении 5-10 минут. Определив значения ΔE в каждой точке, по данным потенциометрического титрования вычисляли значения равновесной концентрации лиганда. С использованием найденных значений концентрации лиганда $[L]$ и с учетом аналитических концентраций CuCl_2 и 1,2,4-триазолтиола-5 вычисляли функцию образования Бьеррума по формуле:

$$\lg[L] = \frac{E_{\text{исх}} - E_i}{1,983 \cdot 10^{-4} \cdot T} + \lg C_L^{\text{исх}} + \frac{1}{2} \lg \frac{V_{\text{исх.}}}{V_{\text{общ.}}}; \quad \bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_{\text{Cu (II)}}$$

В таблицах 1-7 представлены экспериментальные результаты по определению функции образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов меди (II) в среде 0,01 моль/л NaNO_3 при температурах 273-338 К.

**Функции образования комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в
среде 0,01 моль/л NaNO₃, при 273 К**

№ п/п	ΔE, мВ	C _L	C _{Cu}	Lg[L]	\bar{n}
		Моль/л			
1	2	3	4	5	6
1	39,6	0,00438144	0,00061856	-2,75999215	4,273837
2	42,2	0,00433673	0,00066327	-2,80890690	4,197437
3	44,7	0,00429293	0,00070707	-2,85779904	4,109251
4	47,3	0,00425000	0,00075000	-2,90759170	4,017186
5	49,5	0,00420792	0,00079208	-2,95090389	3,898896
6	52,3	0,00416667	0,00083333	-3,00452880	3,812448
7	55,1	0,00412621	0,00087379	-3,05850192	3,722008
8	58,2	0,00408654	0,00091346	-3,11725249	3,637971
9	60,9	0,00404762	0,00095238	-3,16915516	3,538730
10	63,5	0,00400943	0,00099057	-3,22029999	3,439740
11	66,6	0,00397196	0,00102804	-3,27954508	3,352606
12	69,5	0,00393519	0,00106481	-3,33508047	3,261496
13	72,5	0,00389908	0,00110092	-3,39262715	3,173861
14	75,6	0,00386364	0,00113636	-3,45181637	3,089067
15	78,7	0,00382883	0,00117117	-3,51006496	3,005406
16	82,4	0,00379464	0,00120536	-3,58010623	2,929986
17	86,4	0,00376106	0,00123894	-3,65603533	2,857511
18	90,5	0,00372807	0,00127193	-3,73379279	2,785908
19	95,3	0,00369565	0,00130435	-3,82445105	2,718476
20	100,4	0,00366379	0,00133621	-3,92025989	2,652013
21	105,8	0,00363248	0,00136752	-4,02251135	2,586818
22	111,9	0,00360169	0,00139831	-4,13692632	2,523581
23	117,4	0,00357143	0,00142857	-4,24025354	2,459742
24	122,9	0,00354167	0,00145833	-4,34282728	2,397431
25	128,5	0,00351240	0,00148760	-4,44760037	2,337127
26	132,6	0,00348361	0,00151639	-4,52449370	2,277586
27	136,5	0,00345528	0,00154472	-4,59897349	2,220542
28	139,5	0,00342742	0,00157258	-4,65627708	2,165455
29	142,3	0,00340000	0,00160000	-4,70876861	2,112778
30	144,7	0,00337302	0,00162698	-4,75571017	2,062383
31	147,0	0,00334646	0,00165354	-4,79987001	2,014221
32	149,0	0,00332031	0,00167969	-4,83774217	1,968093
33	150,8	0,00329457	0,00170543	-4,87301758	1,923963
34	152,3	0,00326923	0,00173077	-4,90348200	1,881673

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6
35	153,8	0,00324427	0,00175573	-4,93171914	1,841160
36	155,8	0,00320352	0,00179648	-4,97155611	1,777273
37	158,0	0,00316377	0,00183623	-5,01412685	1,717701
38	159,6	0,00312500	0,00187500	-5,04799097	1,661891
39	162,4	0,00305024	0,00194976	-5,10491908	1,560389
40	165,0	0,00297897	0,00202103	-5,15692494	1,470541
41	167,2	0,00291096	0,00208904	-5,20198440	1,390436
42	169,4	0,00284598	0,00215402	-5,24748425	1,318617
43	171,2	0,00278384	0,00221616	-5,28697073	1,253827
44	172,8	0,00272436	0,00227564	-5,32007945	1,195080
45	174,6	0,00266736	0,00233264	-5,35788693	1,141617
46	176,0	0,00256024	0,00243976	-5,39299175	1,047724
47	177,3	0,00250984	0,00249016	-5,42111406	1,006382
48	178,5	0,00246139	0,00253861	-5,44730686	0,968175
49	179,7	0,00241477	0,00258523	-5,47360325	0,932766
50	180,9	0,00236989	0,00263011	-5,49982173	0,899857
51	182,4	0,00228495	0,00271505	-5,53579715	0,840511
52	184,0	0,00220588	0,00279412	-5,57333878	0,788517
53	185,4	0,00213211	0,00286789	-5,60600687	0,742576
54	186,5	0,00206311	0,00293689	-5,63308039	0,701686
55	187,7	0,00193769	0,00306231	-5,66958155	0,632055
56	188,8	0,00188053	0,00311947	-5,69656694	0,602192
57	189,9	0,00182665	0,00317335	-5,72317875	0,575024
58	190,9	0,00177577	0,00322423	-5,74776685	0,550201
59	192,5	0,00172764	0,00327236	-5,78381216	0,527447
60	193,3	0,00168206	0,00331794	-5,80327424	0,506484
61	193,9	0,00163882	0,00336118	-5,82110880	0,487122
62	194,6	0,00159774	0,00340226	-5,83935343	0,469187
63	195,1	0,00155868	0,00344132	-5,85413996	0,452524
64	195,3	0,00152148	0,00347852	-5,86159975	0,436997

Таблица 2

Функции образования комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 0,01 моль/л NaNO_3 , при 288 К

№	ΔE , мВ	C_L	C_{Cu}	$Lg[L]$	\bar{n}
		Моль/л			
1	2	3	4	5	6
1	44,1	0,00433673	0,00066327	-2,80158750	4,157648
2	45,9	0,00430743	0,00069257	-2,83506949	4,108608
3	47,7	0,00427852	0,00072148	-2,86749206	4,049678

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6
4	49,4	0,00425000	0,00075000	-2,89920518	3,985024
5	51,4	0,00422185	0,00077815	-2,93510665	3,933313
6	53,2	0,00419408	0,00080592	-2,96819994	3,869000
7	54,4	0,00416667	0,00083333	-2,99043897	3,773289
8	56,0	0,00413961	0,00086039	-3,02019016	3,701853
9	58,0	0,00411290	0,00088710	-3,05710378	3,647980
10	59,9	0,00408654	0,00091346	-3,09173444	3,587395
11	61,7	0,00406051	0,00093949	-3,12425718	3,522475
12	63,8	0,00403481	0,00096519	-3,16289320	3,468304
13	65,6	0,00400943	0,00099057	-3,19609810	3,404904
14	68,6	0,00397196	0,00102804	-3,24956263	3,316080
15	71,9	0,00393519	0,00106481	-3,30913028	3,234763
16	75,8	0,00389908	0,00110092	-3,38057367	3,163510
17	79,6	0,00386364	0,00113636	-3,44745093	3,085926
18	83,6	0,00382883	0,00117117	-3,51938285	3,011006
19	87,5	0,00379464	0,00120536	-3,58954797	2,934678
20	92,6	0,00376106	0,00123894	-3,68068580	2,867344
21	96,9	0,00372807	0,00127193	-3,75781328	2,793717
22	101,7	0,00369565	0,00130435	-3,84524415	2,723846
23	107,8	0,00366379	0,00133621	-3,95382354	2,658701
24	113,2	0,00363248	0,00136752	-4,04961786	2,591019
25	117,8	0,00360169	0,00139831	-4,13245246	2,523041
26	122,3	0,00357143	0,00142857	-4,21264772	2,457100
27	126,1	0,00354167	0,00145833	-4,28093329	2,392661
28	129,8	0,00351240	0,00148760	-4,34675494	2,330858
29	132,4	0,00348361	0,00151639	-4,39472023	2,270722
30	135,2	0,00345528	0,00154472	-4,44494486	2,213603
31	138,7	0,00341823	0,00158177	-4,50850701	2,141412
32	141,1	0,00338196	0,00161804	-4,55262841	2,072850
33	143,4	0,00334646	0,00165354	-4,59515112	2,008448
34	145,6	0,00331169	0,00168831	-4,63572580	1,947835
35	148,1	0,00326087	0,00173913	-4,68281304	1,863064
36	150,4	0,00321159	0,00178841	-4,72635081	1,785274
37	152,5	0,00316377	0,00183623	-4,76651554	1,713649
38	154,4	0,00311736	0,00188264	-4,80260906	1,647476
39	155,9	0,00308717	0,00191283	-4,83130980	1,606214
40	158,0	0,00301418	0,00198582	-4,87341243	1,511117
41	160,1	0,00294457	0,00205543	-4,91521874	1,426670
42	162,0	0,00287810	0,00212190	-4,95323595	1,351134
43	164,4	0,00281457	0,00218543	-5,00076292	1,283311
44	166,3	0,00275378	0,00224622	-5,03786394	1,221881

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6
45	167,9	0,00269556	0,00230444	-5,07154022	1,166044
46	169,4	0,00258621	0,00241379	-5,10642082	1,068186
47	171,4	0,00248538	0,00251462	-5,14933976	0,985552
48	173,1	0,00239212	0,00260788	-5,18825514	0,914780
49	174,5	0,00230561	0,00269439	-5,22109230	0,853474
50	176,1	0,00222513	0,00277487	-5,25661884	0,799890
51	177,2	0,00215008	0,00284992	-5,28243515	0,752606
52	178,0	0,00207993	0,00292007	-5,30380631	0,710589
53	179,0	0,00201422	0,00298578	-5,32826962	0,673030
54	180,2	0,00195253	0,00304747	-5,35671405	0,639260
55	180,8	0,00189450	0,00310550	-5,37306034	0,608683
56	181,8	0,00183983	0,00316017	-5,39726095	0,580924
57	182,7	0,00178822	0,00321178	-5,41970637	0,555584
58	183,5	0,00173943	0,00326057	-5,43935711	0,532357
59	183,8	0,00169323	0,00330677	-5,44992537	0,510975
60	184,0	0,00164942	0,00335058	-5,45999055	0,491243

Таблица 3

Функции образования комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 0,01 моль/л NaNO₃ при 298 К

№	ΔE, мВ	C _L	C _{Cu}	Lg[L]	\bar{n}
		Моль/л			
1	2	3	4	5	6
1	48,2	0,00432203	0,00067797	-2,84705674	4,277339
2	50,5	0,00429293	0,00070707	-2,88740158	4,238542
3	52,5	0,00426421	0,00073579	-2,92148234	4,167035
4	54,2	0,00423588	0,00076412	-2,95217272	4,082425
5	56,1	0,00420792	0,00079208	-2,98538902	4,006803
6	57,9	0,00418033	0,00081967	-3,01758166	3,928403
7	59,8	0,00415309	0,00084691	-3,05179335	3,855821
8	63,7	0,00411290	0,00088710	-3,11965890	3,780567
9	66,9	0,00407348	0,00092652	-3,17533372	3,675755
10	71,3	0,00403481	0,00096519	-3,25127257	3,599410
11	74,5	0,00399687	0,00100313	-3,30792207	3,493785
12	77,8	0,00395963	0,00104037	-3,36522850	3,391414
13	81,3	0,00392308	0,00107692	-3,42741804	3,295803
14	85,0	0,00388720	0,00111280	-3,49111037	3,203102
15	89,0	0,00385196	0,00114804	-3,56154587	3,116207
16	93,0	0,00381737	0,00118263	-3,63010416	3,029674
17	97,7	0,00378338	0,00121662	-3,71149145	2,950037
18	102,7	0,00375000	0,00125000	-3,79793252	2,872603

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6
19	105,7	0,00371720	0,00128280	-3,85088813	2,787838
20	109,1	0,00368497	0,00131503	-3,91025038	2,708697
21	111,1	0,00365330	0,00134670	-3,94525554	2,628534
22	116,4	0,00362216	0,00137784	-4,03805398	2,562377
23	121,0	0,00359155	0,00140845	-4,11765206	2,495849
24	125,4	0,00356145	0,00143855	-4,19385398	2,431242
25	129,3	0,00353186	0,00146814	-4,26074382	2,368293
26	133,0	0,00350275	0,00149725	-4,32508317	2,307854
27	135,9	0,00347411	0,00152589	-4,37588512	2,249205
28	138,5	0,00344595	0,00155405	-4,42244673	2,193064
29	140,8	0,00341823	0,00158177	-4,46307790	2,139250
30	142,8	0,00339096	0,00160904	-4,49862404	2,087722
31	144,6	0,00336412	0,00163588	-4,53094471	2,038450
32	146,5	0,00333770	0,00166230	-4,56477309	1,991486
33	148,0	0,00331169	0,00168831	-4,59182674	1,946377
34	150,0	0,00327763	0,00172237	-4,62635650	1,889259
35	151,8	0,00324427	0,00175573	-4,66035621	1,835375
36	153,8	0,00321159	0,00178841	-4,69653084	1,784528
37	155,8	0,00317164	0,00182836	-4,73288621	1,724576
38	157,3	0,00313268	0,00186732	-4,75957309	1,668316
39	158,6	0,00309466	0,00190534	-4,78572010	1,615607
40	159,9	0,00305755	0,00194245	-4,81014479	1,566103
41	161,9	0,00298595	0,00201405	-4,84909733	1,475530
42	164,2	0,00291762	0,00208238	-4,89317076	1,394957
43	166,1	0,00285235	0,00214765	-4,92935494	1,322646
44	167,5	0,00278993	0,00221007	-4,95850004	1,257397
45	168,9	0,00273019	0,00226981	-4,98703406	1,198291
46	170,1	0,00261807	0,00238193	-5,01490277	1,095081
47	171,0	0,00256539	0,00243461	-5,03588173	1,049937
48	172,0	0,00246615	0,00253385	-5,05999986	0,969845
49	173,5	0,00237430	0,00262570	-5,09359670	0,901185
50	175,3	0,00228905	0,00271095	-5,13348442	0,841658
51	176,4	0,00220971	0,00279029	-5,15838611	0,789436
52	178,3	0,00213568	0,00286432	-5,19790166	0,743400
53	179,4	0,00206645	0,00293355	-5,22348169	0,702382
54	180,3	0,00200157	0,00299843	-5,24697407	0,665650
55	181,3	0,00194064	0,00305936	-5,27008325	0,632573
56	182,2	0,00182927	0,00317073	-5,29880607	0,575338
57	183,1	0,00172999	0,00327001	-5,32529124	0,527599
58	183,9	0,00164093	0,00335907	-5,35096679	0,487178
59	184,5	0,00156059	0,00343941	-5,37099510	0,452499

**Функции образования комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в
среде 0,01 моль/л NaNO₃ при 308 К**

№	ΔE, мВ	C _L	C _{Cu}	Lg[L]	\bar{n}
		Моль/л			
1	2	3	4	5	6
1	44,5	0,00438144	0,00061856	-2,75684127	4,253380
2	47,3	0,00433673	0,00066327	-2,80453786	4,173768
3	50,0	0,00429293	0,00070707	-2,85090336	4,077848
4	53,2	0,00425000	0,00075000	-2,90542466	4,008935
5	56,0	0,00420792	0,00079208	-2,95370899	3,907997
6	58,7	0,00416667	0,00083333	-2,99984578	3,799573
7	61,6	0,00412621	0,00087379	-3,04972354	3,701585
8	64,6	0,00408654	0,00091346	-3,10056220	3,605228
9	67,2	0,00404762	0,00095238	-3,14418417	3,496635
10	70,3	0,00400943	0,00099057	-3,19792711	3,407605
11	73,5	0,00397196	0,00102804	-3,25279564	3,320141
12	76,9	0,00393519	0,00106481	-3,30895367	3,234576
13	79,8	0,00389908	0,00110092	-3,35920496	3,144438
14	83,5	0,00386364	0,00113636	-3,42203202	3,066995
15	86,4	0,00382883	0,00117117	-3,47142929	2,980860
16	90,6	0,00379464	0,00120536	-3,54207161	2,910019
17	94,0	0,00376106	0,00123894	-3,59977546	2,832864
18	98,3	0,00372807	0,00127193	-3,67087414	2,763284
19	102,3	0,00369565	0,00130435	-3,73835781	2,693294
20	106,9	0,00366379	0,00133621	-3,81661996	2,627777
21	111,5	0,00363248	0,00136752	-3,89241258	2,562568
22	116,0	0,00360169	0,00139831	-3,96802578	2,498778
23	120,6	0,00357143	0,00142857	-4,04509542	2,436903
24	125,0	0,00354167	0,00145833	-4,11871498	2,376400
25	129,9	0,00351240	0,00148760	-4,20115166	2,318809
26	133,1	0,00348361	0,00151639	-4,25609558	2,260730
27	136,4	0,00345528	0,00154472	-4,31053423	2,205174
28	139,4	0,00342742	0,00157258	-4,36234158	2,151878
29	142,0	0,00340000	0,00160000	-4,40644754	2,100485
30	145,1	0,00336412	0,00163588	-4,45945481	2,035229
31	147,8	0,00332898	0,00167102	-4,50589554	1,973518
32	150,2	0,00329457	0,00170543	-4,54658801	1,915161
33	152,2	0,00326087	0,00173913	-4,58267763	1,859968
34	153,6	0,00322785	0,00177215	-4,60729539	1,807490
35	154,3	0,00319549	0,00180451	-4,62109598	1,757573
36	156,4	0,00316377	0,00183623	-4,65777301	1,710997

Продолжение таблицы 4

1	2	3	4	5	6
37	157,8	0,00313268	0,00186732	-4,68265240	1,666511
38	159,0	0,00310219	0,00189781	-4,70374896	1,624192
39	160,2	0,00307229	0,00192771	-4,72629697	1,584007
40	161,3	0,00304296	0,00195704	-4,74637143	1,545715
41	162,2	0,00301418	0,00198582	-4,76315492	1,509169
42	163,1	0,00298595	0,00201405	-4,77959187	1,474310
43	165,1	0,00291762	0,00208238	-4,81733046	1,393785
44	166,9	0,00285235	0,00214765	-4,85086633	1,321561
45	168,2	0,00278993	0,00221007	-4,87824182	1,256387
46	169,6	0,00273019	0,00226981	-4,90453195	1,197341
47	170,9	0,00267296	0,00232704	-4,93186741	1,143621
48	172,1	0,00261807	0,00238193	-4,95469132	1,094478
49	173,3	0,00256539	0,00243461	-4,97873211	1,049405
50	174,2	0,00251479	0,00248521	-4,99908669	1,007872
51	175,0	0,00246615	0,00253385	-5,01641270	0,969482
52	176,3	0,00237430	0,00262570	-5,04591725	0,900828
53	177,5	0,00228905	0,00271095	-5,07348479	0,841256
54	178,4	0,00220971	0,00279029	-5,09488406	0,789045
55	179,3	0,00213568	0,00286432	-5,11684007	0,742946
56	180,2	0,00206645	0,00293355	-5,13986072	0,701949
57	181,2	0,00200157	0,00299843	-5,16248952	0,665245
58	182,2	0,00193769	0,00306231	-5,18539798	0,630623
59	183,1	0,00188053	0,00311947	-5,20711087	0,600847
60	184,0	0,00182665	0,00317335	-5,22847116	0,573758
61	184,9	0,00177577	0,00322423	-5,24965311	0,549010
62	185,8	0,00172764	0,00327236	-5,27001226	0,526309
63	186,3	0,00168206	0,00331794	-5,28366952	0,505389
64	186,9	0,00163882	0,00336118	-5,29848402	0,486075
65	187,4	0,00159774	0,00340226	-5,31217362	0,468180
66	187,4	0,00155868	0,00344132	-5,31853018	0,451535
67	187,6	0,00152148	0,00347852	-5,32671960	0,436038
68	188,2	0,00143581	0,00356419	-5,34944473	0,401588
69	188,7	0,00135928	0,00364072	-5,36951762	0,372179

**Функции образования комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в
среде 0,01 моль/л NaNO₃ при 318 К**

№	ΔE, мВ	C _L	C _{Cu}	Lg[L]	\bar{n}
		Моль/л			
1	2	3	4	5	6
1	42,0	0,00442708	0,00057292	-2,69135011	4,174573
2	44,4	0,00438144	0,00061856	-2,73162317	4,084189
3	47,6	0,00433673	0,00066327	-2,78565643	4,068692
4	50,9	0,00429293	0,00070707	-2,84014235	4,027833
5	53,6	0,00425000	0,00075000	-2,88478357	3,928244
6	56,9	0,00420792	0,00079208	-2,93843348	3,857718
7	59,8	0,00416667	0,00083333	-2,98667554	3,762612
8	63,2	0,00412621	0,00087379	-3,04329343	3,686361
9	66,1	0,00408654	0,00091346	-3,09022673	3,584313
10	69,0	0,00404762	0,00095238	-3,13935794	3,488216
11	72,4	0,00400943	0,00099057	-3,19448973	3,402519
12	76,3	0,00397196	0,00102804	-3,25831576	3,327005
13	79,9	0,00393519	0,00106481	-3,31847897	3,244579
14	83,1	0,00389908	0,00110092	-3,36975157	3,153968
15	86,4	0,00386364	0,00113636	-3,42417446	3,068633
16	90,2	0,00382883	0,00117117	-3,48760982	2,991406
17	94,4	0,00379464	0,00120536	-3,55609727	2,917586
18	98,7	0,00376106	0,00123894	-3,62472583	2,844189
19	103,3	0,00372807	0,00127193	-3,69967452	2,774048
20	107,7	0,00369565	0,00130435	-3,77127951	2,703517
21	112,3	0,00366379	0,00133621	-3,84730407	2,635564
22	116,8	0,00363248	0,00136752	-3,91935178	2,568203
23	121,0	0,00360169	0,00139831	-3,98773978	2,502194
24	125,1	0,00357143	0,00142857	-4,05452790	2,438259
25	129,0	0,00354167	0,00145833	-4,11829054	2,376349
26	132,7	0,00351240	0,00148760	-4,17871111	2,316565
27	138,4	0,00348361	0,00151639	-4,27048566	2,261921
28	140,7	0,00345528	0,00154472	-4,30996426	2,205132
29	142,6	0,00342742	0,00157258	-4,34182394	2,150542
30	144,5	0,00340000	0,00160000	-4,37319421	2,098534
31	147,4	0,00337302	0,00162698	-4,42071028	2,049841
32	148,8	0,00334646	0,00165354	-4,44397313	2,002051
33	150,1	0,00332031	0,00167969	-4,46722252	1,956441
34	151,4	0,00329457	0,00170543	-4,48934965	1,912815
35	152,4	0,00326923	0,00173077	-4,50686931	1,870904
36	153,4	0,00324427	0,00175573	-4,52469298	1,830810
37	154,5	0,00321970	0,00178030	-4,54345456	1,792439

Продолжение таблицы 5

1	2	3	4	5	6
38	156,4	0,00317164	0,00182836	-4,57587082	1,720170
39	158,1	0,00312500	0,00187500	-4,60602070	1,653454
40	159,2	0,00307971	0,00192029	-4,62693477	1,591479
41	160,7	0,00303571	0,00196429	-4,65445722	1,534173
42	161,9	0,00299296	0,00200704	-4,67639035	1,480731
43	163,0	0,00295139	0,00204861	-4,69717140	1,430874
44	164,5	0,00288462	0,00211538	-4,72574649	1,354747
45	165,6	0,00282080	0,00217920	-4,74834856	1,286224
46	166,7	0,00275974	0,00224026	-4,77036902	1,224309
47	167,7	0,00270127	0,00229873	-4,79054502	1,168068
48	168,7	0,00264523	0,00235477	-4,81046509	1,116777
49	169,4	0,00259146	0,00240854	-4,82696468	1,069765
50	170,1	0,00253984	0,00246016	-4,84131497	1,026531
51	170,9	0,00249023	0,00250977	-4,85827237	0,986695
52	171,8	0,00239662	0,00260338	-4,88196076	0,915536
53	172,7	0,00230978	0,00269022	-4,90391618	0,853948
54	173,5	0,00222902	0,00277098	-4,92431893	0,800120
55	174,4	0,00215372	0,00284628	-4,94635718	0,752701
56	175,4	0,00208333	0,00291667	-4,96846430	0,710598
57	176,3	0,00201741	0,00298259	-4,98970569	0,672959
58	177,4	0,00195552	0,00304448	-5,01437335	0,639139
59	178,3	0,00184249	0,00315751	-5,04219487	0,580650
60	179,3	0,00174180	0,00325820	-5,06992335	0,531978
61	180,0	0,00165155	0,00334845	-5,09161587	0,490811
62	180,1	0,00155109	0,00344891	-5,10793641	0,447474
63	180,4	0,00146216	0,00353784	-5,12519474	0,411171

Таблица 6

Функции образования комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 0,01 моль/л NaNO_3 при 328 К

№	ΔE , мВ	C_L	C_{Cu}	$Lg[L]$	\bar{n}
		Моль/л			
1	2	3	4	5	6
1	45,7	0,00441176	0,00058824	-2,72968229	4,332135
2	48,9	0,00436644	0,00063356	-2,77999728	4,272419
3	52,1	0,00432203	0,00067797	-2,83167164	4,201696
4	55,3	0,00427852	0,00072148	-2,88363070	4,118279
5	58,6	0,00423588	0,00076412	-2,93602852	4,027091
6	61,8	0,00419408	0,00080592	-2,98702248	3,925628
7	65,0	0,00415309	0,00084691	-3,03845606	3,823137
8	67,9	0,00411290	0,00088710	-3,08541490	3,710357

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5	6
9	71,3	0,00407348	0,00092652	-3,14018631	3,614996
10	74,5	0,00403481	0,00096519	-3,19079093	3,512605
11	78,2	0,00399687	0,00100313	-3,25028398	3,424157
12	82,2	0,00395963	0,00104037	-3,31236880	3,337758
13	85,4	0,00392308	0,00107692	-3,36414448	3,241371
14	89,3	0,00388720	0,00111280	-3,42557760	3,155861
15	93,1	0,00385196	0,00114804	-3,48607103	3,070834
16	97,0	0,00381737	0,00118263	-3,54777531	2,988310
17	101,2	0,00378338	0,00121662	-3,61406966	2,909873
18	105,3	0,00375000	0,00125000	-3,67942529	2,832635
19	109,7	0,00371720	0,00128280	-3,74845008	2,758607
20	114,2	0,00368497	0,00131503	-3,81945487	2,686956
21	118,0	0,00365330	0,00134670	-3,88046024	2,614982
22	121,7	0,00362216	0,00137784	-3,93960652	2,545461
23	124,9	0,00359155	0,00140845	-3,98936828	2,477240
24	127,9	0,00356145	0,00143855	-4,03757866	2,411976
25	130,5	0,00353186	0,00146814	-4,08039827	2,349058
26	133,0	0,00350275	0,00149725	-4,11936323	2,288711
27	135,0	0,00347411	0,00152589	-4,15216999	2,230621
28	137,9	0,00342742	0,00157258	-4,19918768	2,139290
29	140,5	0,00338196	0,00161804	-4,24340158	2,054877
30	142,6	0,00333770	0,00166230	-4,27836211	1,976184
31	144,6	0,00329457	0,00170543	-4,31067447	1,903144
32	145,6	0,00325255	0,00174745	-4,32882065	1,834474
33	146,7	0,00321159	0,00178841	-4,34984963	1,770789
34	148,0	0,00317164	0,00182836	-4,37115134	1,711424
35	149,3	0,00313268	0,00186732	-4,39395531	1,656013
36	150,2	0,00309466	0,00190534	-4,41042948	1,603805
37	151,0	0,00305755	0,00194245	-4,42533580	1,554740
38	152,7	0,00298595	0,00201405	-4,45689854	1,465219
39	154,1	0,00291762	0,00208238	-4,48342739	1,385322
40	155,4	0,00285235	0,00214765	-4,50861382	1,313690
41	156,6	0,00273019	0,00226981	-4,53608809	1,190009
42	157,6	0,00261807	0,00238193	-4,56101351	1,087602
43	158,5	0,00251479	0,00248521	-4,58357577	1,001408
44	159,2	0,00241935	0,00258065	-4,60318890	0,927838
45	160,0	0,00233090	0,00266910	-4,62371774	0,864377
46	161,2	0,00224868	0,00275132	-4,64902443	0,809153
47	162,1	0,00217206	0,00282794	-4,67114265	0,760532
48	163,1	0,00210049	0,00289951	-4,69254788	0,717431
49	163,6	0,00203349	0,00296651	-4,70726661	0,678870

Продолжение таблицы 6

1	2	3	4	5	6
50	163,9	0,00197063	0,00302937	-4,72007485	0,644221
51	164,3	0,00191154	0,00308846	-4,73160038	0,612925
52	164,8	0,00185590	0,00314410	-4,74646308	0,584576
53	165,6	0,00180339	0,00319661	-4,76482773	0,558783
54	166,0	0,00175378	0,00324622	-4,77641433	0,535099
55	166,2	0,00170683	0,00329317	-4,78660784	0,513329
56	166,7	0,00166232	0,00333768	-4,80002454	0,493299
57	167,0	0,00162008	0,00337992	-4,80883953	0,474729
58	167,6	0,00157993	0,00342007	-4,82473280	0,457579
59	168,4	0,00154172	0,00345828	-4,84187492	0,441643
60	168,9	0,00150531	0,00349469	-4,85474319	0,426745
61	169,6	0,00147059	0,00352941	-4,86994772	0,412844
62	170,0	0,00143743	0,00356257	-4,88150419	0,399794
63	170,2	0,00140573	0,00359427	-4,89018568	0,387522

Таблица 7

Функции образования комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 0,01 моль/л NaNO₃ при 338 К

№	ΔE, мВ	C _L	C _{Cu}	Lg[L]	\bar{n}
		Моль/л			
1	2	3	4	5	6
1	53,6	0,00432203	0,00067797	-2,83015060	4,194072
2	57,0	0,00427852	0,00072148	-2,88316740	4,116345
3	60,3	0,00423588	0,00076412	-2,93437381	4,021302
4	63,6	0,00419408	0,00080592	-2,98555865	3,921311
5	66,9	0,00415309	0,00084691	-3,03746750	3,820674
6	70,5	0,00411290	0,00088710	-3,09308140	3,726560
7	74,1	0,00407348	0,00092652	-3,14822786	3,629334
8	77,7	0,00403481	0,00096519	-3,20439759	3,533201
9	81,6	0,00399687	0,00100313	-3,26427354	3,441916
10	85,0	0,00395963	0,00104037	-3,31697677	3,342700
11	89,4	0,00392308	0,00107692	-3,38501138	3,260205
12	93,7	0,00388720	0,00111280	-3,45123911	3,175213
13	97,6	0,00385196	0,00114804	-3,51118936	3,086818
14	101,7	0,00381737	0,00118263	-3,57484755	3,002786
15	105,9	0,00378338	0,00121662	-3,63833920	2,920736
16	109,0	0,00375000	0,00125000	-3,68661244	2,835382
17	112,7	0,00371720	0,00128280	-3,74381065	2,757113
18	115,1	0,00368497	0,00131503	-3,78161818	2,676466
19	117,9	0,00365330	0,00134670	-3,82522161	2,601719
20	120,3	0,00362216	0,00137784	-3,86299677	2,529370

Продолжение таблицы 7

1	2	3	4	5	6
21	123,2	0,00359155	0,00140845	-3,90790966	2,462229
22	125,9	0,00354167	0,00145833	-3,95118518	2,351843
23	128,7	0,00349315	0,00150685	-3,99561107	2,251144
24	131,9	0,00344595	0,00155405	-4,04610648	2,159525
25	134,5	0,00340000	0,00160000	-4,08866358	2,074042
26	136,3	0,00335526	0,00164474	-4,11836537	1,993705
27	137,6	0,00331169	0,00168831	-4,14057801	1,918687
28	139,0	0,00326923	0,00173077	-4,16364820	1,849251
29	140,2	0,00322785	0,00177215	-4,18414917	1,784501
30	141,3	0,00318750	0,00181250	-4,20372116	1,724106
31	142,7	0,00310976	0,00189024	-4,22994747	1,614006
32	144,5	0,00303571	0,00196429	-4,26126067	1,517559
33	145,8	0,00296512	0,00203488	-4,28589335	1,431700
34	146,8	0,00289773	0,00210227	-4,30593762	1,354862
35	148,6	0,00277174	0,00222826	-4,34271389	1,223517
36	150,5	0,00265625	0,00234375	-4,38071864	1,115576
37	151,7	0,00255000	0,00245000	-4,40746677	1,024844
38	153,0	0,00245192	0,00254808	-4,43491042	0,947847
39	153,7	0,00236111	0,00263889	-4,45353782	0,881400
40	154,3	0,00227679	0,00272321	-4,47037683	0,823634
41	155,6	0,00219828	0,00280172	-4,49677476	0,773244
42	156,6	0,00212500	0,00287500	-4,51918855	0,728607
43	157,3	0,00205645	0,00294355	-4,53659192	0,688755
44	157,8	0,00199219	0,00300781	-4,55123569	0,652994
45	158,6	0,00193182	0,00306818	-4,57073437	0,620872
46	159,1	0,00187500	0,00312500	-4,58451939	0,591670
47	159,6	0,00182143	0,00317857	-4,59811649	0,565097
48	160,1	0,00177083	0,00322917	-4,61183431	0,540817
49	160,8	0,00172297	0,00327703	-4,62717289	0,518573
50	161,7	0,00167763	0,00332237	-4,64697277	0,498165
51	162,4	0,00163462	0,00336538	-4,66334353	0,479263

Из данных таблиц 1-7 видно, что увеличение температуры оказывает существенное влияние на процесс комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5. При этом, наблюдается закономерное уменьшение значений функции образования, которые представлены на рисунке 1.

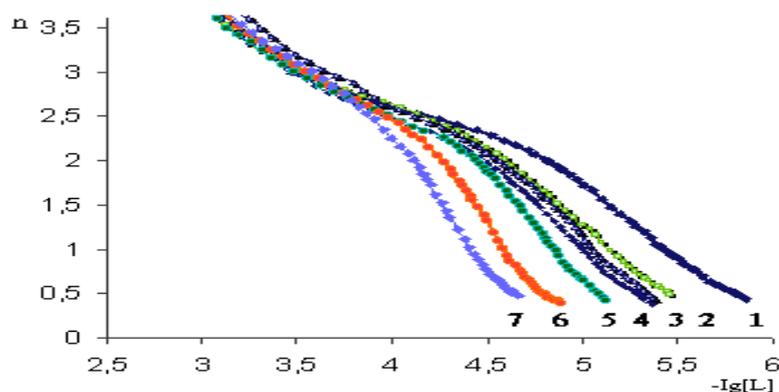


Рис.1 - Функции образования комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 0,01 моль/л NaNO_3 при различных температурах: 1-273; 2- 288; 3- 298; 4-308; 5- 318; 6- 328 и 7-338 К.

Из представленного рисунка видно, что полученные зависимости не изменяя свою форму при повышении температуры, смещаются в сторону меньших значений $-\lg[L]$. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об однотипности протекания процессов комплексообразования в системе CuCl_2 - 1,2,4-триазолтиол-5 - 0,01 моль/л NaNO_3 в изученном интервале температур. Анализ кривых функций образования показал, что в процессе взаимодействия меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в нейтральной среде последовательно образуются четыре комплексные формы: $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$; $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$; $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ и $[\text{CuL}_4]^{2+}$.

Определенные методом Бьеррума по кривым образования значения величин ступенчатых констант образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов меди (II) при ионной силе 0,01 моль/л NaNO_3 представлены в табл. 8 и 9.

Таблица 8

Значения ступенчатых констант образования комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 0,01 моль/л NaNO_3

Т, К	Ступенчатые константы образования комплексов			
	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4
273	5,80	5,13	4,15	3,26
288	5,45	4,88	4,14	3,21
298	5,33	4,83	4,09	3,15
308	5,28	4,76	3,97	3,13
318	5,09	4,66	3,96	3,11
328	4,79	4,43	3,95	3,09
338	4,63	4,26	3,87	3,02

Таблица 9

Значения ступенчатых констант образования комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 0,01 моль/л NaNO₃

Т, К	Ступенчатые константы образования комплексов			
	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄
273	6,30·10 ⁵	1,34·10 ⁵	1,41·10 ⁴	1,81·10 ³
288	2,81·10 ⁵	7,57·10 ⁴	1,38·10 ⁴	1,44·10 ³
298	2,13·10 ⁵	6,76·10 ⁴	1,23·10 ⁴	1,41·10 ³
308	1,90·10 ⁵	5,75·10 ⁴	9,33·10 ³	1,34·10 ³
318	1,23·10 ⁵	4,57·10 ⁴	9,12·10 ³	1,28·10 ³
328	6,16·10 ⁴	2,69·10 ⁴	8,91·10 ³	1,23·10 ³
338	4,26·10 ⁴	1,89·10 ⁴	7,41·10 ³	1,04·10 ³

Данные таблиц 8 и 9 показывают, что все ступенчатые константы образования комплексов с повышением температуры уменьшаются, что свидетельствует об экзотермичности процесса комплексообразования. Сравнение величин K_i для 1,2,4-триазолтиольных комплексов меди (II), образующихся в нейтральной среде 0,01 моль/л NaNO₃ и в среде 6 моль/л HCl [83] показывает, что их устойчивость намного выше, чем в последнем случае. Так, если при 318 К величина K₁ комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 равна 2,75·10⁵, то в среде 6 моль/л HCl эта величина составляет 1,14·10³. При этой же температуре значения K₃ соответственно равны 5,01·10² и 3,80·10², следовательно, все ступенчатые константы образования для 1,2,4-триазолтиольных комплексов превосходят их значения в кислой среде. Это можно объяснить тем, что в кислой среде конкуренция за координационное место между галогенид ионами и молекулой органического лиганда больше по сравнению с нейтральной средой. Попытки уточнить полученные значения констант образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов меди (II) методом последовательных приближений, а также с использованием программы «pH-metr» не дали результатов из-за незначительности величины факторов рассеяния. В соответствии с данными [83], найденные величины констант устойчивости после уточнения указанными методами изменяются незначительно. В этой связи константы устойчивости комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5, определенные из кривых образования, нами были использованы для оценки термодинамических характеристик процесса комплексообразования методом

температурного коэффициента. По тангенсу угла наклона прямых зависимостей $pK_i=f(1/T)$ определяли величину ΔH (рис.2).

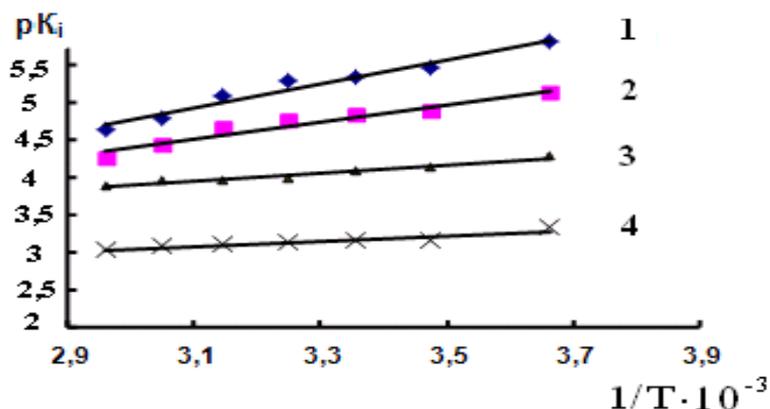


Рис.2 - Зависимость $pK_i=f(1/T)$ для комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 0,01 моль/л NaNO_3 : 1- pK_1 , 2- pK_2 , 3- pK_3 , 4- pK_4 .

По отрезку, которая отсекается на оси ординат этими прямыми, определяли величины изменения энтропии. Величину изобарно-изотермического потенциала рассчитывали с использованием уравнения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (таб.10). Анализ рассчитанных термодинамических функций показывает, что с увеличением количества координированных молекул 1,2,4-триазолтиола величина ΔG возрастает, что вероятно, связан со стерическими препятствиями, т. е. вхождением последующих молекул 1,2,4-триазолтиола-5 во внутреннюю сферу комплексов.

Таблица 10

Значения термодинамических функций процесса образования комплексов меди (II) 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 0,01 моль/л NaNO_3

Состав соед.	$-\Delta H, \text{кДж/моль}$	$-\Delta G, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж/моль}^{-1}\text{K}^{-1}$
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$	30,31	30,42	0,36
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	3,34	30,14	89,91
$[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	10,46	23,31	43,05
$[\text{CuL}_4]^{2+}$	7,25	18,14	36,55

Установлено, что максимальное тепловыделение наблюдается при образовании монозамещенного комплекса. Для этой комплексной формы величина константы образования также имеет максимальное значение (табл.9). При переходе к двух-, трех- и четырехзамещенным комплексам, величина ΔH становится менее отрицательной. Такая закономерность

прослеживается в изменение величины ΔG , т.е с увеличением числа координированных молекул 1,2,4-триазолтиола-5, его значение становится более положительной. Для монозамещенного комплекса величина изменения энтропии имеет значительно большее значение по сравнению с двухзамещенным. Высокое значение величины ΔS для двух- и трехзамещенных комплексов может быть интерпретировано в пользу наличия от 2-х до 4-х координированных молекул 1,2,4-триазолтиола-5. Значительное уменьшение величины ΔS для трехзамещенного комплекса состава $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ вероятно, связано с вхождением третьей молекулы 1,2,4-триазолтиола-5 во внутреннюю сферу и вытеснением одной из молекул воды.

С использованием констант образования комплексов рассчитывались мольные доли и концентрации отдельных комплексных форм. Отношение концентрации данного комплекса ML_i к общей концентрации иона металла $\alpha_i = [\text{ML}_i/\text{M}]$ называют мольной долей отдельной формы комплекса α_i . Мольная доля свободного иона металла - α_0 . Если к иону металла присоединены 1, 2, 3 и т.д. молекулы лиганда, то соответствующие мольные доли означают $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ и т.д.

В системе CuCl_2 - 1,2,4-триазолтиол-5 - 0,01 моль/л NaNO_3 для определения области доминирования той или другой комплексной формы рассчитаны кривые распределения при различных температурах. В качестве примера на рисунках 3-9 представлены кривые распределения комплексных форм меди (II) образованные при температурах 273-308 К.

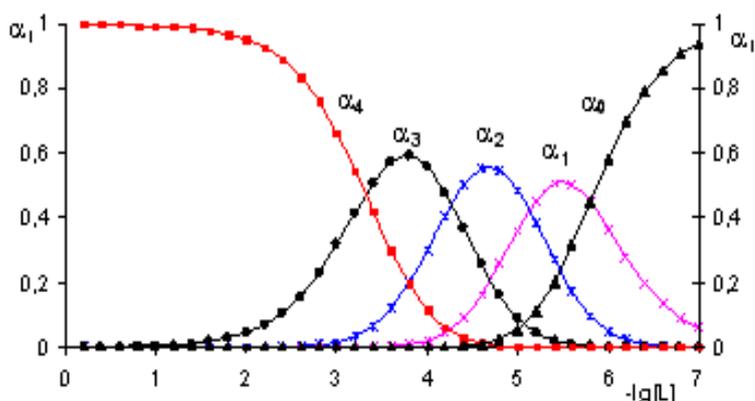


Рис.3 - Кривые распределения комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 0,01 моль/л NaNO_3 при 273 К: α_0 - CuCl_2 ; α_1 - $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$; α_2 - $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$; α_3 - $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$; α_4 - $[\text{CuL}_4]^{2+}$.

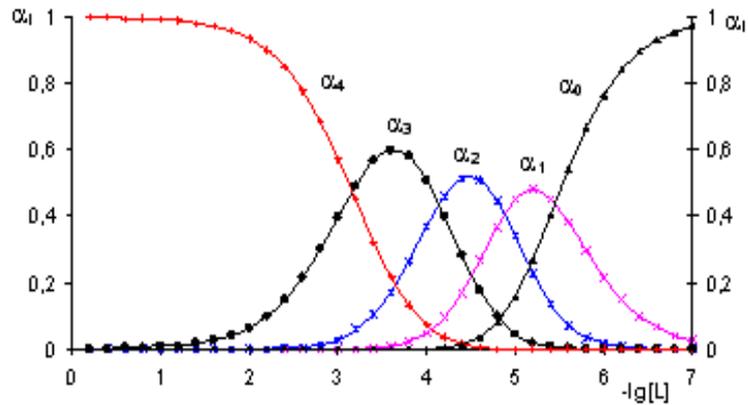


Рис.4 - Кривые распределения комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 0,01 моль/л NaNO_3 при 288 К: α_0 - CuCl_2 ; α_1 - $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$; α_2 - $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$; α_3 - $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$; α_4 - $[\text{CuL}_4]^{2+}$.

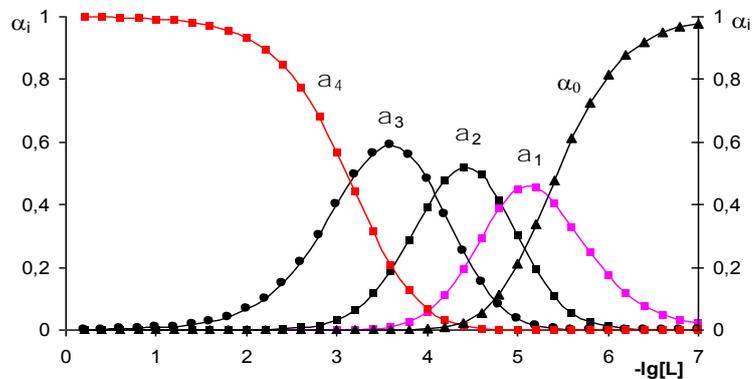


Рис.5 - Кривые распределения комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 0,01 моль/л NaNO_3 при 298 К: α_0 - CuCl_2 ; α_1 - $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$; α_2 - $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$; α_3 - $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$; α_4 - $[\text{CuL}_4]^{2+}$.

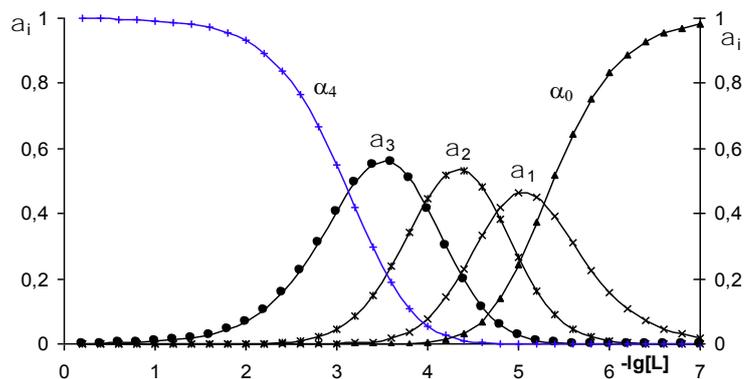


Рис.6 - Кривые распределения комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 0,01 моль/л NaNO_3 при 308 К: α_0 - CuCl_2 ; α_1 - $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$; α_2 - $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$; α_3 - $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$; α_4 - $[\text{CuL}_4]^{2+}$.

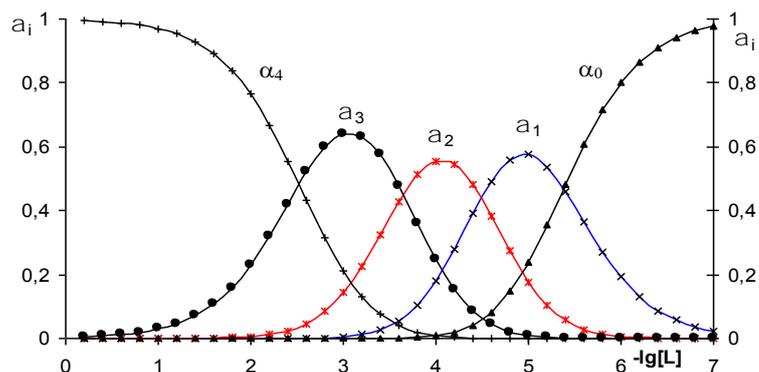


Рис.7 - Кривые распределения комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 0,01 моль/л NaNO_3 при 318 К: α_0 - CuCl_2 ; α_1 - $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$; α_2 - $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$; α_3 - $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$; α_4 - $[\text{CuL}_4]^{2+}$.

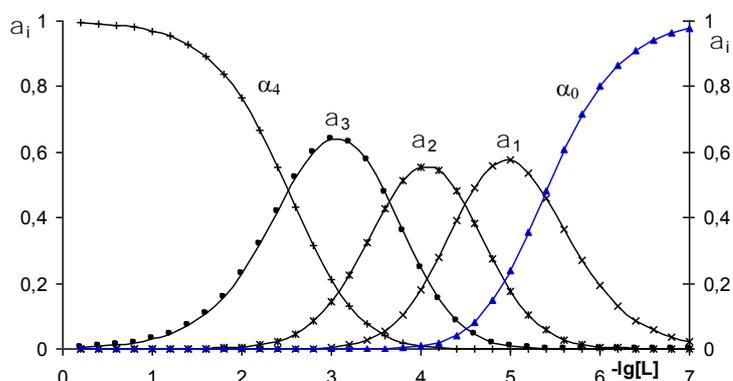


Рис.8 - Кривые распределения комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 0,01 моль/л NaNO_3 при 328 К где, α_0 - CuCl_2 ; α_1 - $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$; α_2 - $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$; α_3 - $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$; α_4 - $[\text{CuL}_4]^{2+}$.

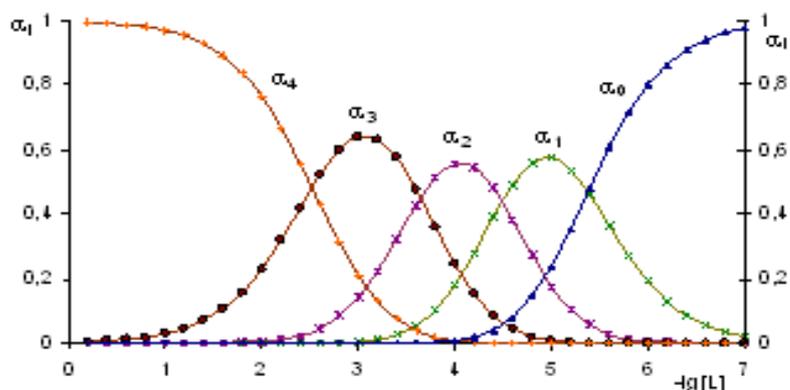


Рис.9 - Кривые распределения комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 0,01 моль/л NaNO_3 при 338 К: α_0 - CuCl_2 ; α_1 - $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$; α_2 - $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$; α_3 - $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$; α_4 - $[\text{CuL}_4]^{2+}$.

Анализ кривых распределения 1,2,4-триазолтиольных комплексов меди (II), образующие в средах 0,01-1,0 моль/л нитрата натрия показывают, что при температуре 298 К для однозамещенного комплекса максимальный выход в среде 1,0 моль/л равно 5,0, а для двухзамещенного $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ наблюдается максимальный выход равное 4,2 в растворах 0,1 и 0,5 моль/л нитрата натрия. Показано, что с увеличением количества координированных молекул лиганда мольная доля трех- и четырехзамещенных комплексов уменьшается. Следовательно, одно- и двухзамещенные комплексы имеют наивысшую мольную долю по сравнению с трех- и четырехзамещенными комплексами. Уменьшение мольных долей комплексов: $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ и $[\text{CuL}_4]^{2+}$ объясняется стерическим препятствием за счет вхождения последующих объемных молекул органического лиганда. Данные таблицы 11 показывают, что в среде 0,01 моль/л NaNO_3 изменения температуры незначительно влияет на величину максимальной доли выхода всех комплексных форм.

Таблица 11

Зависимость положения максимума выхода равновесных комплексных форм меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 от температуры в среде 0,01 моль/л NaNO_3

Соединение	Значение $-\lg[L]$ при α_i^{\max}						
	273 К	288 К	298 К	308 К	318 К	328 К	338 К
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$	5,56	5,21	5,13	5,08	4,91	4,74	4,52
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	4,72	4,54	4,48	4,40	4,32	4,20	4,03
$[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	3,81	3,62	3,60	3,57	3,54	3,46	3,40

Однако с увеличением температуры величина α_i^{\max} сдвигается в сторону меньших значений равновесной концентрации 1,2,4-триазолтиола-5. Следовательно, с повышением температуры устойчивость комплексов уменьшается.

2.2. Влияние концентрации NaNO_3 на pK_i комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5

Влияние концентрации NaNO_3 на значения pK_i при различных температурах хорошо иллюстрируются на графиках зависимостей $\text{pK}_i=f(C_{\text{NaNO}_3})$, которые представлены на рисунках 10-13.

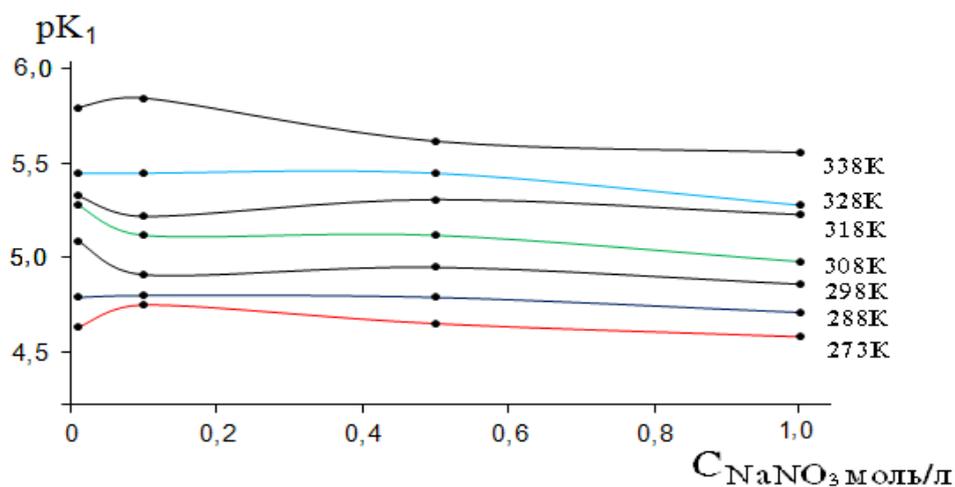


Рис.10 - Зависимость pK_1 от концентрации NaNO_3 для комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 0,01 моль/л NaNO_3 при температурах 273-338 К.

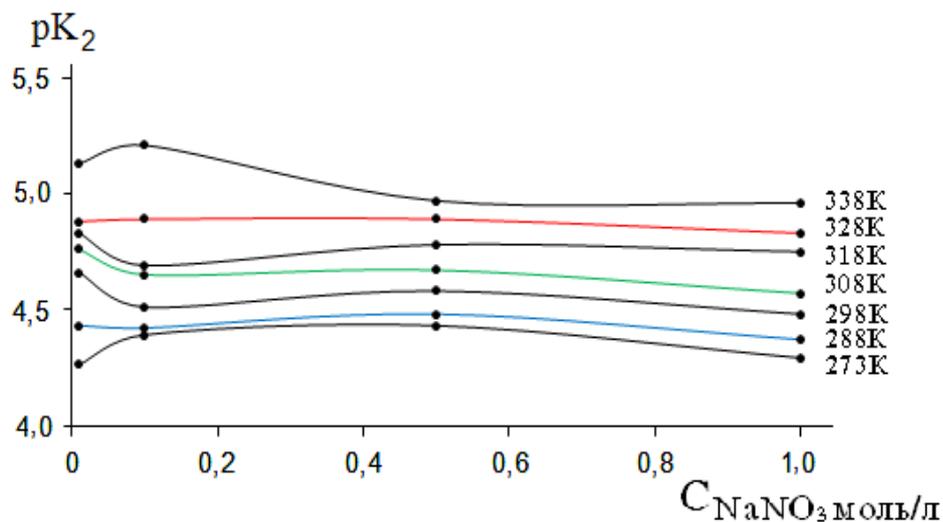


Рис. 11 - Зависимость pK_2 от концентрации NaNO_3 для комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 0,01 моль/л NaNO_3 при температурах 273-338 К

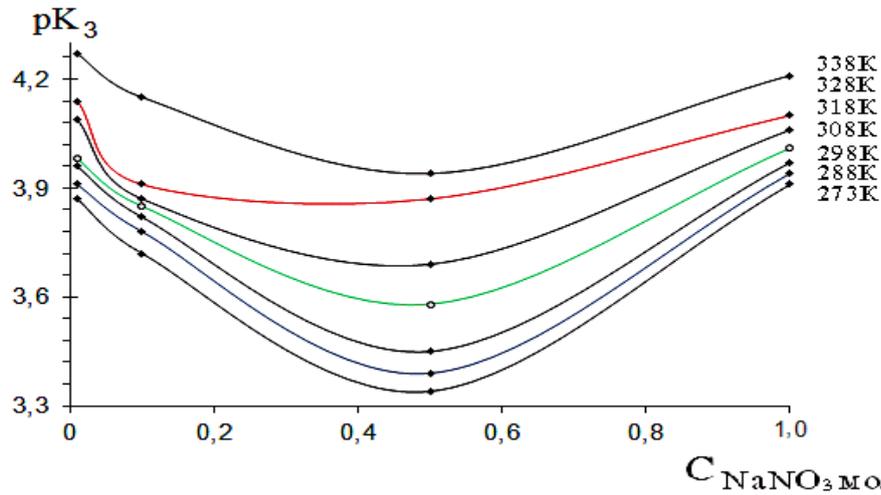


Рис.12 - Зависимость pK_3 от концентрации $NaNO_3$ для комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 0,01 моль/л $NaNO_3$ при температурах 273-338 К.

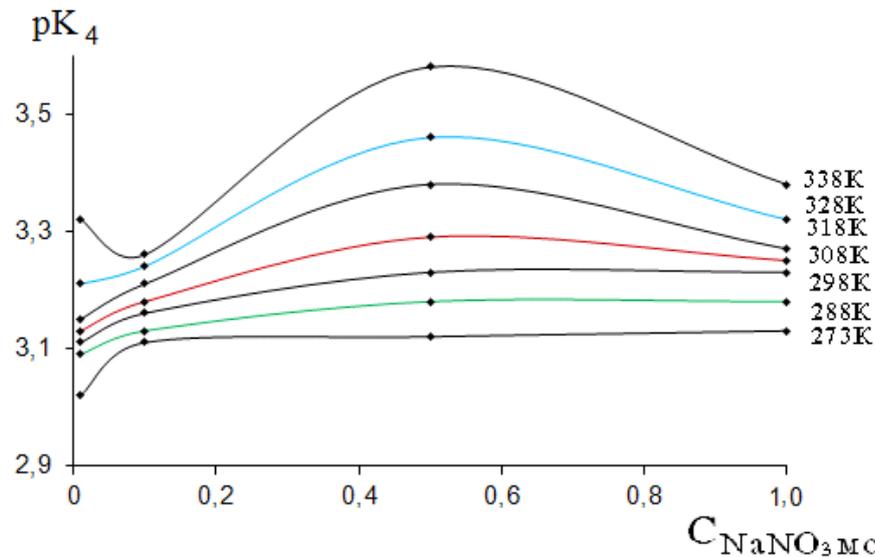


Рис.13 - Зависимость pK_4 от концентрации $NaNO_3$ для комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 0,01 моль/л $NaNO_3$ при температурах 273-338 К.

Из данных рисунков 10-13 видно, что в интервале температур 273-338 К зависимость $pK_i=f(C_{NaNO_3})$ при концентрации $NaNO_3$ 0,01 моль/л имеет явно выраженный максимум. При увеличении концентрации $NaNO_3$ от 0,01 до 1,0 моль/л $NaNO_3$, происходит уменьшение величины pK_i независимо от температуры опыта. Величины pK_1 и pK_2 при понижении концентрации $NaNO_3$ от 1,0 до 0,01 моль/л при 273 К непрерывно возрастают. Обнаружено

что, при последовательном изменении концентрации NaNO_3 величина pK_3 в интервале 308 К и 318 К увеличивается прямолинейно. При изменении температуры от 288 до 238 К и концентрации NaNO_3 от 0,1 к 0,01 моль/л наблюдается снижение величины pK_2 . При этом, выявлено обратная зависимость возрастание величины этой константы во всем интервале температур. Обнаружено, что с уменьшением концентрации NaNO_3 от 1,0 до 0,01 моль/л NaNO_3 значение pK_2 возрастает. В зависимости $pK_3=f(C_{\text{NaNO}_3})$ при температурах 328 К и 338 К наблюдается минимум при концентрации NaNO_3 , равной 0,5 моль/л NaNO_3 . Аналогичный минимум в этой зависимости при температуре 298 К наблюдается и при концентрации NaNO_3 равной 0,1 моль/л NaNO_3 . В зависимости $pK_4=f(C_{\text{NaNO}_3})$ минимум наблюдается при концентрации NaNO_3 равной 1,0 моль/л NaNO_3 , независимо от температуры опыта. С уменьшением концентрации NaNO_3 от 1,0 до 0,01 моль/л величина pK_4 при 338 К непрерывно уменьшается. Результаты проведенных исследований показывают, что в зависимости от количества присоединенных молекул 1,2,4-триазолтиола-5 к центральному иону, температурный фактор и концентрация NaNO_3 специфически влияют на устойчивость образующихся комплексных соединений меди (II).

2.3. Влияние концентрации NaNO_3 и количества координированных молекул лиганда на термодинамические характеристики процесса комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5

При расчете термодинамических функций процессов комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде NaNO_3 разной концентрации показано, что на величины ΔG , ΔH и ΔS ионный состав среды оказывает определенное влияние. Зависимости термодинамических функций изученных процессов комплексообразования представлены на рисунках 14-16.

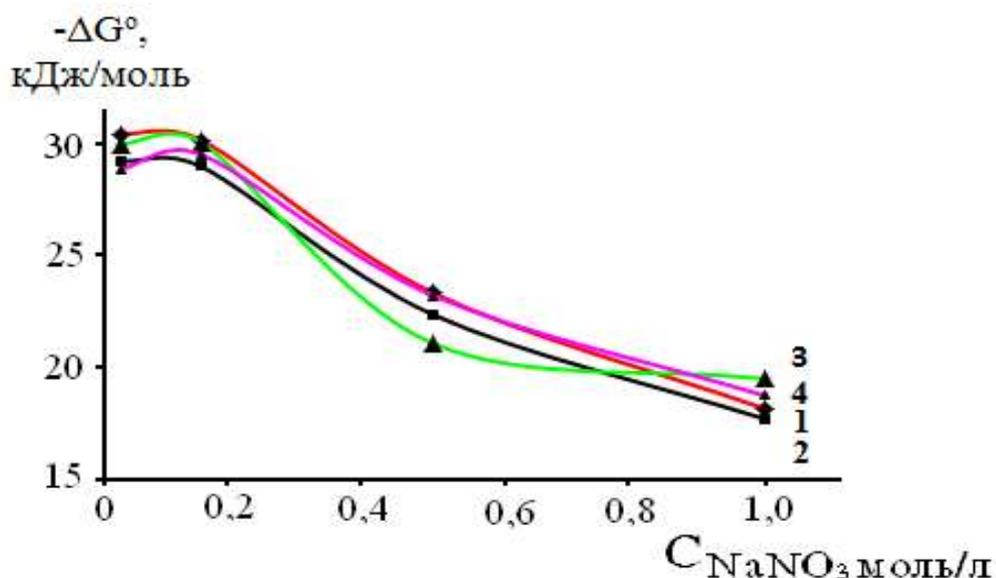


Рис.14 - Зависимость ΔG° от концентрации NaNO_3 для комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5: 1- $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$, 2 - $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, 3 - $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, 4- $[\text{CuL}_4]^{2+}$.

Как видно из рисунка 14 для монозамещенной комплексной формы $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$ величина ΔG при увеличении концентрации NaNO_3 от 0,01 до 1,0 моль/л становится более отрицательной, а при переходе к более концентрированным растворам (0,1 и 0,5 моль/л) NaNO_3 вновь увеличивается. Для этой комплексной формы, максимальное отрицательное значение ΔG выявлено в среде 1,0 моль/л. Для двухзамещенного комплекса - $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ с увеличением концентрации NaNO_3 от 0,01 до 0,1 моль/л наблюдается уменьшения величины ΔG , затем происходит возрастание ее значения. Наиболее отрицательное значение ΔG для комплекса $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ проявляется в среде 0,1 моль/л NaNO_3 , что свидетельствует об экзотермичности процесса его образования и оптимальной концентрации нитрата натрия. Для трехзамещенного комплекса $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ увеличение концентрации NaNO_3 от 0,01 до 0,5 моль/л способствует незначительному уменьшению величины ΔG , а при переходе от концентрации 0,5 до 1,0 моль/л оно вновь увеличивается. Для трехзамещенного комплекса ΔG имеет минимальное значение в среде NaNO_3 с концентрацией 0,01 моль/л, что можно объяснить вероятностью протекания процесса его образования.

Величина ΔG для четырехзамещенного комплекса $[\text{CuL}_4]^{2+}$ при увеличении концентрации NaNO_3 от 0,01 до 0,5 моль/л уменьшается. При переходе от концентрации 0,5 до 1,0 моль/л NaNO_3 наблюдается увеличение значения энергии Гиббса. Уменьшение величины ΔG вновь наблюдается при возрастании концентрации NaNO_3 от 0,5 до 1,0 моль/л. Для комплексной формы $[\text{CuL}_4]^{2+}$ в среде 1,0 моль/л NaNO_3 ΔG имеет минимальное значение, который свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса комплексообразования. На рисунке 15 представлены зависимости $\Delta H = f(C_{\text{NaNO}_3})$.

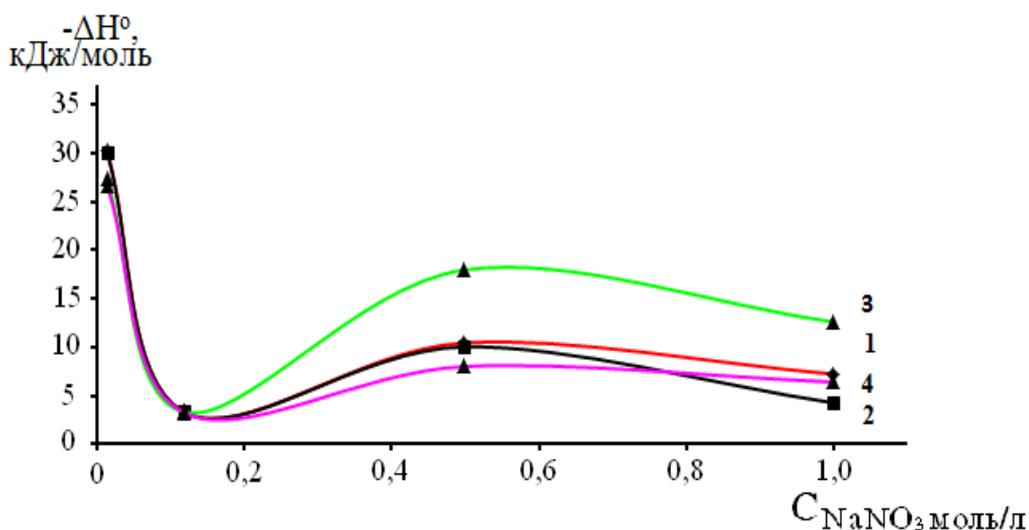


Рис.15 - Зависимость ΔH от концентрации NaNO_3 для комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5: 1 - $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$, 2 - $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$,
3 - $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, 4 - $[\text{CuL}_4]^{2+}$

Из представленного рисунка видно, что для монозамещенной комплексной формы $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$, с увеличением концентрации NaNO_3 от 0,01 до 1,0 моль/л наблюдается возрастание величины ΔH . Изучение процесса комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом -5 в средах 0,01 и 0,5 моль/л NaNO_3 показало, что для этой комплексной формы при переходе от концентрации 0,1 к 0,5 моль/л NaNO_3 наблюдается возрастание величины ΔH , и при переходе к более высокой концентрации раствора NaNO_3 её значение вновь уменьшается. Изменение величины ΔH в растворе 0,5 моль/л NaNO_3 объясняется уменьшением устойчивости образующего монозамещенного комплекса.

Для двухзамещенного комплекса $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ при возрастании концентрации NaNO_3 от 0,01 до 0,1 моль/л величины ΔH возрастает, а при переходе от 0,01 к 0,1 и затем к 0,5 моль/л эта величина уменьшается. Изменение концентрации NaNO_3 от 0,5 до 1,0 моль/л способствует значительному возрастанию величины ΔH . Аналогичную закономерность можно наблюдать и для трехзамещенного комплекса $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. Разница заключается лишь в том, что для этой комплексной формы максимум на кривой зависимости $\Delta\text{H}=f(C_{\text{NaNO}_3})$ проявляется при концентрации 0,5 моль/л. Небольшой максимум на кривой зависимости $\Delta\text{H}=f(C_{\text{NaNO}_3})$ для четырехзамещенного комплекса - $[\text{CuL}_4]^{2+}$ наблюдается при концентрации NaNO_3 равной 0,1 моль/л. При переходе от концентрации 0,1 к 0,5 и затем к 1,0 моль/л NaNO_3 величина ΔH значительно увеличивается. Полученные данные можно констатировать таким образом, что для двух-, трех-, и четырехзамещенных комплексов максимальное тепловыделение в процессах комплексообразования проявляется при концентрациях NaNO_3 равных: 0,5; 0,1 и 0,01 моль/л, соответственно.

Изучение зависимости ΔH от концентрации NaNO_3 (рис. 15) показывает, что для монозамещенного комплекса ΔH имеет наибольшее значение в среде 0,5 моль/л NaNO_3 , а для двух-, трех- и четырехзамещенных комплексов его максимальное значение наблюдается при концентрации 1,0 моль/л NaNO_3 . Это можно объяснить тем, что в среде 1,0 моль/л NaNO_3 при образовании двух-, трех- и четырехзамещенных комплексов наблюдается максимальное тепловыделение, который показывает вероятность образования этих комплексов.

Нами также изучено изменение энтропии процесса комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в зависимости от числа координируемых молекул лиганда при разных концентрациях NaNO_3 (рис. 16). Для всех комплексных форм меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 наблюдается почти аналогичное изменение значений ΔS . При этом, энтропия имеет минимальное значение для четырехзамещенного комплекса в среде 0,1 моль/л NaNO_3 , а для моно-, двух-, трех- и четырехзамещенных комплексов

при концентрации NaNO_3 , равной 0,5 моль/л, наблюдается её максимальное значение.

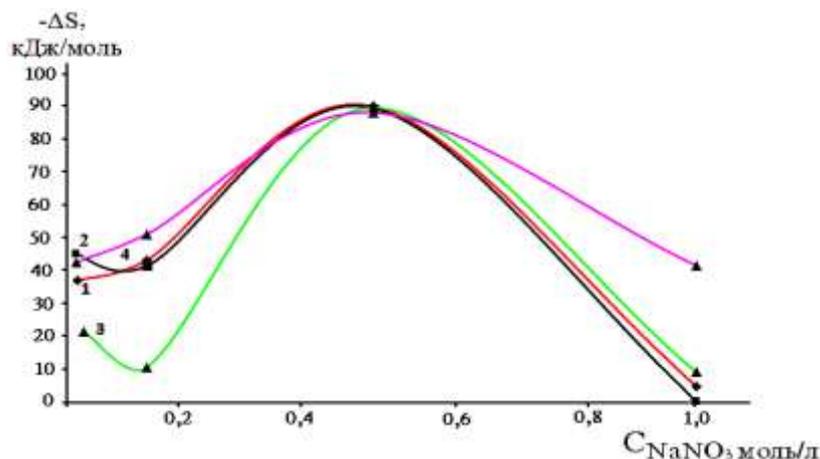


Рис. 16 - Зависимость ΔS от концентрации NaNO_3 для комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом - 5: 1 - $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$, 2 - $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, 3 - $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, 4 - $[\text{CuL}_4]^{2+}$.

2.4. Влияние концентрации NaNO_3 на выход комплексных форм, образующихся в системе CuCl_2 - 1,2,4-триазолтиол-5 - NaNO_3

Изучено влияние концентрации NaNO_3 на максимальный выход комплексов (α_i^{max}), образующихся в системе CuCl_2 -1,2,4-триазолтиол-5 (рис. 17).

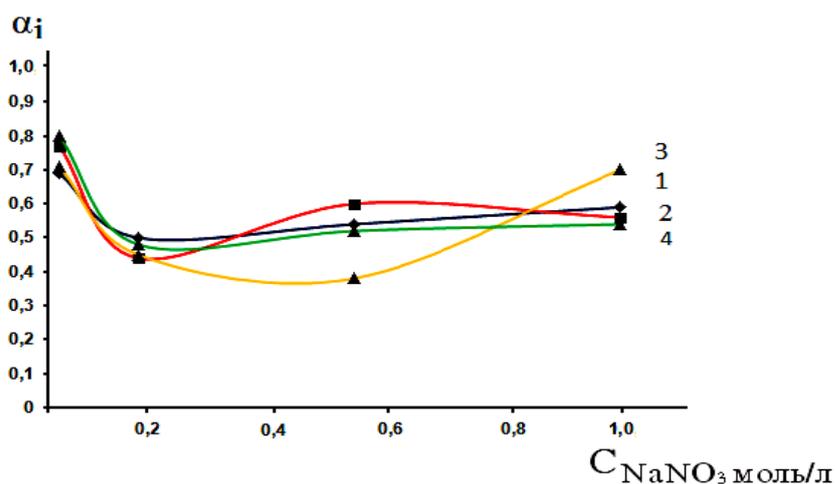


Рис.17 - Зависимость максимального выхода комплексов (α_i^{max}) от концентрации NaNO_3 в системе медь (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5: 1- $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}]^+$, 2 - $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, 3 - $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, 4 - $[\text{CuL}_4]^{2+}$ при температуре 298 К.

Из этого рисунка видно, что для монозамещенного комплекса величина α_i^{max} возрастает с увеличением концентрации NaNO_3 . Так, если эта величина

в среде 1,0 моль/л NaNO_3 имеет значение 0,80, то в среде 0,5 моль/л NaNO_3 она снижается до 0,40 и в средах 0,1 и 0,01 моль/л становится равной 1,0 и 0,80. При понижении концентрации NaNO_3 от 1,0 до 0,01 моль/л величина α_i^{\max} уменьшается в 1,07 раз, что можно объяснить протеканием параллельных гидролитических процессов. Следовательно, при разбавлении раствора NaNO_3 происходит уменьшение его концентрации, в результате которого возрастает конкуренция между молекулами воды и 1,2,4-триазолтиола-5 за координационное место во внутренней сфере.

На выход двухзамещенного комплекса изменение концентрации NaNO_3 влияет по разному. Увеличение концентрации NaNO_3 от 0,01 до 0,1 моль/л вначале способствует возрастанию выхода $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Далее при переходе от концентрации 0,1 к 0,5 моль/л NaNO_3 , его выход медленно уменьшается. При увеличении концентрации NaNO_3 до 1,0 моль/л опять происходит возрастание выхода $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. При концентрации NaNO_3 равной 0,1 моль/л двухзамещенный комплекс $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ образуется с наибольшим выходом. Для трехзамещенной комплексной формы $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ изменение концентрации NaNO_3 от 0,01 до 0,1 моль/л приводит к снижению его выхода. Затем, происходит медленное увеличение его выхода и при концентрации NaNO_3 равной 0,5 моль/л достигается его максимальное значение. При увеличении концентрации NaNO_3 до 1,0 моль/л снова наблюдается уменьшение выхода этой комплексной формы. Опытные данные показывают, что максимальный выход трехзамещенного комплекса $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ наблюдается при концентрации NaNO_3 равной 0,5 моль/л. На выход четырехзамещенного комплекса очень мало влияет изменение концентрации NaNO_3 от 0,01 моль/л до 1,0 моль/л. Однако, при переходе от концентрации 0,5 до 1,0 моль/л NaNO_3 наблюдается резкое уменьшение выхода $[\text{CuL}_4]^{2+}$. Полученные экспериментальные данные можно констатировать в пользу того, что в среде 1,0 моль/л NaNO_3 наряду с другими комплексными формами происходит образование и четырехзамещенного комплекса. Вероятно, в среде 1,0 моль/л NaNO_3 определенная часть трехзамещенного $[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ переходит в четырехзамещенный - $[\text{CuL}_4]^{2+}$.

Изучение комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 при различных температурах показало, что независимо от концентрации NaNO_3 выход комплексных форм с увеличением температуры уменьшается. Так, если для двухзамещенного комплекса в среде 1,0 моль/л NaNO_3 при 273 К величина α_i^{max} равна 0,48, то при 288 К она становится равной 0,51, а при 338 К значение α_i^{max} составляет 0,39. Эти данные показывают, что при увеличении температуры от 273 до 338К выход двухзамещенного комплекса уменьшается в 1,15 раза. Поскольку процесс комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 является экзотермичным и может протекать самопроизвольно, то увеличение температуры оказывает отрицательное влияние на устойчивость и выход комплексных форм. Проведенные систематические исследования по изучению влияния концентрации органического лиганда, NaNO_3 и температуры на процесс комплексообразования в системе $\text{CuCl}_2 - 1,2,4\text{-триазолтиол-5} - \text{NaNO}_3$, позволили использовать полученные данные при направленном синтезе новых координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5, содержащие во внутренней сфере координированные молекулы 1,2,4-триазолтиола и различные ацидолиганды.

Следует отметить, что процесс комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 нами также изучен при концентрациях 0,1-1,0 моль/л NaNO_3 в интервале температур от 273 до 338 К. Показано, что независимо от концентрации нитрата натрия и температуры опыта медь(II) с указанным лигандом образует четыре комплексные формы, которые значения константы устойчивости их незначительно отличаются от K_i комплексов, образующиеся в среде 0,01 моль/л NaNO_3 [86-88].

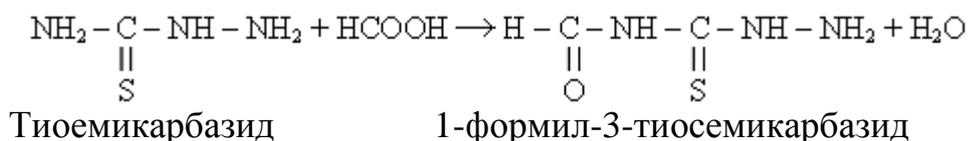
Таким образом, изучение процесса комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 показало, что этот процесс является обратимым и ступеньчатым сопровождается тепловыделением. В результате взаимодействия 1,2,4-триазолтиола-5 с хлоридом меди (II) в нейтральной среде в интервале температур 273-338 К образуются четыре комплексные формы, содержащие от одного до четырёх координированных молекул 1,2,4-триазолтиола-5.

ГЛАВА III. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II) С 1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ-5 И 3-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ-5

3.1. Получение исходных соединений

Для синтеза координационных соединений меди (II) в качестве исходных соединений были использованы препаративные $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и NH_4SCN марки «х.ч», которые перед использованием были дважды перекристаллизованы и высушены до постоянной массы. 1,2,4-триазолтиол-5 (Tat) и 3-метил-1,2,4-триазолтиол-5 (3-Met-Tat) квалификации «ч» предварительно были синтезированы по методике, описанной в литературе [85], сущность которой заключается в следующем.

Синтез 1-формил-3-тиосемикарбазида. 100 мл 90 % муравьиной кислоты (HCOOH) нагревали в круглодонной колбе (0,5 л) на водяной бане в течение 10-15 мин. Затем, прибавляли 45,5 г тиосемикарбазида ($\text{NH}_2\text{CSNHNH}_2$), смесь взбалтывали в ручную до полного растворения. Раствор нагревали еще 30-40 мин. в течение 1 ч до образования 1-формил-3-тиосемикарбазида, затем прибавляли 150 мл кипящей дистиллированной воды и раствор отфильтровывали через складчатый бумажный фильтр. Фильтрат выдерживали 1 ч, после чего его охлаждали в течение 2 часов в кристаллизаторе со льдом. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили в течение 24 ч. на воздухе. Образование 1-формил-3-тиосемикарбазида происходит согласно следующей реакции:

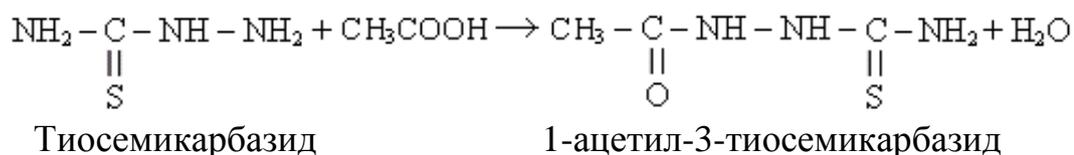


Синтез 1,2,4-триазолтиола-5. В 0,5 литровую круглодонную колбу помещали 44,83 г 1-формил-3-тиосемикарбазида и к нему добавляли раствор, содержащий 15 г NaOH в 75 мл воды. Колбу с содержимым укрепляли в штативе и нагревали на водяной бане до полного растворения 1-формил-3-

тиосемикарбазида. Образовавшийся раствор охлаждали в течение 30 минут, сначала при комнатной температуре, затем в кристаллизаторе со льдом. Далее, в реакционную систему добавляли 37,5 мл 12 моль/л раствора HCl и интенсивно перемешивали. Раствор охлаждали в кристаллизаторе со льдом, и образовавшийся осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре Шотта. Далее осадок растворяли в 75 мл горячей воды, снова отфильтровывали через бумажный фильтр и в течение 1 часа охлаждали в кристаллизаторе со льдом. Выпавший осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре и высушивали на воздухе, выход составил 62 %. Образование 1,2,4-триазолтиола-5 происходит согласно следующей реакции:

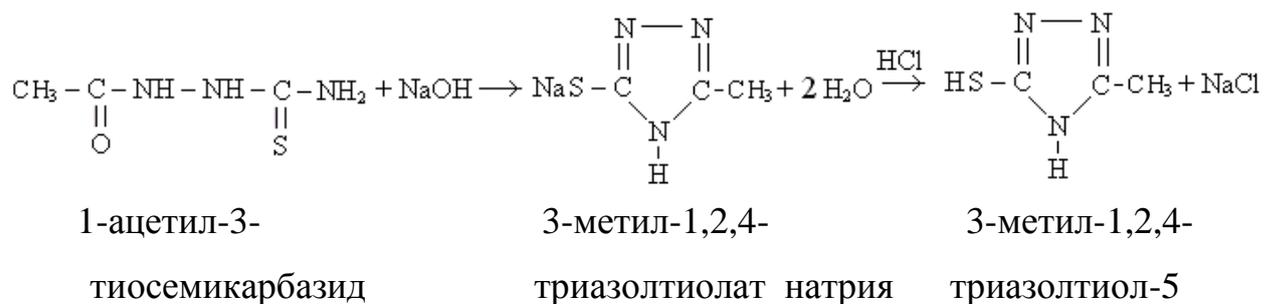


Синтез 1-ацетил-3-тиосемикарбазида. В круглодонную колбу (0,5 л), снабженную обратным холодильником, помещали 45,5 г тиосемикарбазида ($\text{NH}_2\text{CSNHNH}_2$) и добавляли 250 мл уксусной кислоты. Реакционную систему нагревали 5-10 минут и кипятили 1 час. Образовавшийся раствор охлаждали до комнатной температуры. Выпавший осадок ацетилтиосемикарбазида отфильтровывали, перекристализовывали из воды и сушили в течение суток на воздухе. Образование 1-ацетил-3-тиосемикарбазида происходит согласно следующей реакции:



Синтез 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5. К 75 мл воды небольшими порциями добавляли 5,6 г ацетилтиосемикарбазида и 1,7 г NaOH (марки ч.д.а). Реакционную смесь нагревали до полного растворения.

Образовавшийся раствор охлаждали, и к нему добавляли соляную кислоту, пока среда не становится нейтральной. Раствор охлаждали, выпавший осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе до постоянной массы. Образование 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 можно представить следующей реакцией:



Синтезированные 1,2,4-триазолтиол-5 (Tat) и 3-метил-1,2,4-триазолтиол-5 (3-Met-Tat) представляют собой поликристаллические, устойчивые на воздухе соединения, слегка желтого цвета, растворимые в воде, минеральных кислотах, метаноле, этаноле, диметилформамиде, частично в ацетоне и практически не растворимые в неполярных органических растворителях. Для синтезированных лигандов определены следующие характеристические частоты: 485, 595, 645, 685, 820, 915, 1040, 1105, 1180, 1240, 1285, 1345, 1410, 1450, 1530, 1620, 1670, 1895, 2050, 2230, 2325, 2405, 2490, 2545, 2605, 2695, 2740, 2880, 2850, 2890, 2960, 3070, 3195, 3230, 3460, 3570, 3645, 3750, 3795, 3855, 3935 cm^{-1} .

Ацетон, этанол, толуол, бензол и диметилформамид, использованные в работе, предварительно очищались известными методами [89,90].

3.2. Методы исследования синтезированных координационных соединений меди (II)

Синтез координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 (Tat) и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 (3-Met-Tat) был осуществлен в водно-этанольной среде при мольном соотношении Cu:L от 1:1 до 1:4. Реакции проводились при комнатной температуре и нагревании путем интенсивного перемешивания реагирующих компонентов в течение от 2-х до 3-х часов.

Содержание меди (II) определяли объемным йодометрическим методом, наличие серы гравиметрически, в виде труднорастворимого сульфата бария, хлор и бром в виде галогенида серебра, а также потенциометрическим титрованием на иономере ЭВ-74 [91-93], водород, углерод, азот, серу методами сжигания в токе очищенного кислорода, а также на приборе varioMICRO.

ИК-спектры синтезированных комплексов в области $400-4000\text{ см}^{-1}$ регострировали на приборе “Specord-IR-75” и спектрометре “Avatar-360 FT-IR ESP” в виде суспензии в вазелиновом масле и таблеток с KBr. Интерпретация ИК-спектров осуществлялась в соответствии с [94,95].

Кондуктометрическим методом, в закрытой ячейке с использованием моста переменного тока Р-5021 при частоте $1 \cdot 10^4$ Гц, измерены молярная электрическая проводимость растворов полученных координационных соединений [96,97]. Точность поддержания температуры составляла $\pm 0,1$.

Пикнометрическим методом с использованием нормального гексана («ч.д.а») в качестве инертной жидкости определена плотность координационных соединений. Навеска комплекса при определении плотности составляла от 0,5 до 1,5 г [98].

Рентгенограммы порошков комплексов получены в дебаевских камерах, а также на плоской фотопленке с использованием дифрактометра “ДРОН-3” Венгерского производства. При исследовании комплексов использовали SiK_α -излучение, отфильтрованное никелем. Расчет рентгенограмм проводили по методике [99].

С помощью универсального иономера «ЭВ-74», используя стеклянный электрод, проводили рН-метрическое титрование водных растворов комплексов при температуре 298 К. Электродом сравнения служил хлор-серебряный, а в качестве титрантов были использованы свежеприготовленные 0,1 моль/л растворы NaOH и HCl [92].

3.3. Взаимодействие CuCl_2 с 1,2,4-триазолтиолом-5 (L) в нейтральной среде

3.3.1. Синтез $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$. В 20 мл этанола растворяли 1,26 г (0,0073 моль) дигидрата хлорида меди (II) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и небольшими порциями прибавляли раствор, содержащий 0,74 г (0,0074 моль) 1,2,4-триазолтиола-5 (Tat) в 15 мл этанола. Мольное отношение $\text{Cu}:\text{Tat}=1:1$. Реагирующие компоненты интенсивно перемешивали в течение 1 ч, после чего сразу образовывался сине-зелёный (болотного цвета) осадок. Образовавшийся осадок с раствором отстаивали 2 ч при комнатной температуре. Затем, отделяли от маточного раствора фильтрованием, промывали смесью вода-этанол 1:1 (50 мл), ацетоном (30 мл), эфиром (30 мл) и высушивали до постоянной массы в вакуум-эксикаторе над КОН.

Синтезированное соединение представляет собой порошок, сине-зелёного цвета, растворяется в минеральных кислотах, частично в диметилформамиде, не растворяется в других известных органических растворителях. Выход – 68-70 %.

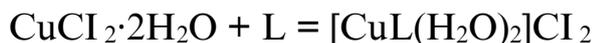
Найдено, %: Cu-23,02; C-8,11; H-0,93; N-15,10; S-12,16; Cl-26,74; H_2O -12,96.

Для $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 - \text{CuC}_2\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3\text{SCl}_2$,

вычислено, %: Cu-23,53; C-8,82; H-1,10; N-15,44; S-11,76; Cl-26,10; H_2O -13,23.

Соединение представляет собой сине-фиолетовый порошок, растворяется в минеральных кислотах, частично в диметилформамиде, не растворяется в воде и других органических растворителях.

Соединение (I) образуется в соответствии с реакцией:

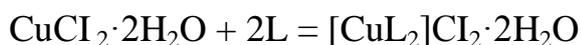


3.3.2. Синтез $[\text{CuL}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Навеску 1,26 г (0,0073 моль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 25 мл этанола. К полученному раствору постепенно добавляли 1,48 г (0,0147 моль) 1,2,4-триазолтиола-5, растворенного в 10 мл этанола. Мольное отношение реагирующих компонентов $\text{Cu}:\text{Tat}$ составляло 1:2. При нагревании (70 °C) реакционной смеси в течении 2 ч образовывается осадок зелёного цвета. Осадок отделяли от раствора, промывали водой (50

мл), этиловым спиртом (40 мл), эфиром (25 мл), высушивали до постоянной массы в вакуум-эксикаторе над КОН. Выделенный серо-зеленый порошок растворяется в минеральных кислотах, частично в диметилформамиде, не растворяется в воде и неполярных органических растворителях. В диметилсульфоксиде соединение полностью разлагается. Выход – 82-84 %.
Найдено, %: Cu-16,88; C-12,24; H-1,11; N-22,15; S-18,06; Cl-19,86; H₂O-9,08.
Для [CuL₂]Cl₂·2H₂O - CuC₄H₁₀O₂N₆S₂Cl₂,

вычислено, %: Cu-17,15; C-12,86; H-1,60; N-22,52; S-17,15; Cl-19,03; H₂O-9,65.

Образование соединения (II) происходит по реакции:



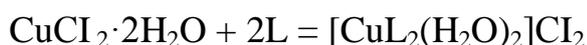
3.3.3. Синтез [CuL₂(H₂O)₂]Cl₂. 2,98 г (0,0295 моль) 1,2,4-триазолтиола-5 растворяли в 35 мл водно-этанольного раствора, и образовавшийся раствор смешивали с 2,52 г (0,0147 моль) CuCl₂·2H₂O, растворенного в небольшом объеме этанола. Мольное соотношение Cu:Tat=1:2. Реакционную смесь интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч и выдерживали 24 ч для полной кристаллизации. Образовавшийся осадок отделяли от раствора, промывали водой (30 мл), этанолом (25 мл), эфиром (20 мл) и высушивали до постоянной массы в эксикаторе над КОН. Выход - 78,5 %.

Найдено, %: Cu-16,70; C-12,10; H-1,18; N-22,05; S-18,10; Cl-19,95; H₂O-8,90.

Для [CuL₂(H₂O)₂]Cl₂ - CuC₄H₁₀O₂N₆S₂Cl₂,

вычислено, %: Cu-17,15; C-12,86; H-1,60; N-22,52; S-17,15; Cl-19,03; H₂O-9,65.

Выделенное соединение - порошок темно-синего цвета, растворяется в минеральных кислотах, частично в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, не растворяется в воде, ацетоне, этаноле, толуоле, бензоле. Образование соединения (III) можно описать следующей реакцией:



3.3.4. Синтез [CuL₂Cl₂]·2H₂O. К раствору 4,29 г (0,0424 моль) 1,2,4-триазолтиола-5 в 35 мл водно-этанольного раствора при интенсивном перемешивании небольшими порциями прибавляли 3,78 г (0,0221 моль) CuCl₂·2H₂O, растворенного в 15 мл этанола. Мольное отношение Cu:Tat=1:2.

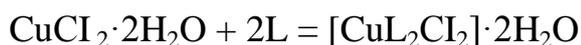
Реакционную смесь интенсивно перемешивали при нагревании (70 °С) в колбе, снабженной, обратным холодильником, до образования раствора темно-серого цвета и выдерживали при 20 °С в течение 24 часов. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, этанолом, эфиром по 25-30 мл и высушивали до постоянной массы в вакуум-эксикаторе над твердым КОН. Выход соединения 80,6 %.

Найдено, %; Cu-17,56; C-12,32; H-1,22; N-21,94; S-18,35; Cl-19,71; H₂O-10,15.

Для [CuL₂Cl₂]·2H₂O – CuC₄H₁₀O₂N₆S₂Cl₂

вычислено, %; Cu-17,15; C-12,86; H-1,60; N-22,52; S-17,15; Cl-19,03; H₂O-9,65.

Синтезированное соединение представляет собой светло-серый порошок, растворяется в HCl, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄, частично в диметилформамиде, не растворяется в воде и других органических растворителях. Соединение (IV) образуется в соответствии с реакцией:



3.3.5. Синтез [Cu₂L₂Cl₄]·3H₂O. В 25 мл водно-этанольного раствора последовательно растворяли 1,26 г (0,0073 моль) CuCl₂·2H₂O и 0,74 г (0,0073 моль) 1,2,4-триазолтиола-5. Мольное отношение реагирующих компонентов составляет Cu:Tat=1:1. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч и выдерживали 24 ч для полной кристаллизации. Выпавший осадок отделяли от раствора, промывали водой (25 мл), этанолом (15 мл), эфиром (10 мл) и сушили до постоянной массы в эксикаторе над КОН. Выход – 71,2 %.

Найдено, %: Cu-25,50; C-8,63; H-1,12; N-14,42; S-13,10; Cl-13,05; H₂O-11,90.

Для [Cu₂L₂Cl₄]·3H₂O-Cu₂C₄H₁₂O₃N₆S₂Cl₄

вычислено, %: Cu-24,33; C-9,12; H-1,14; N-15,97; S-12,16; Cl-12,16; H₂O-10,26.

Образовавшийся мелкокристаллический порошок темно-серого цвета растворяется в минеральных кислотах, частично в диметилформамиде, не растворяется в воде и известных органических растворителях.

Соединение (V) образуется согласно следующей реакцией:



3.4. Взаимодействие $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с 1,2,4-триазолтиолом-5 (L) в нейтральной среде

3.4.1. Синтез $[\text{CuL}_2]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 0,90 г (0,0089 моль) 1,2,4-триазолтиола-5 растворяли в 25 мл водно-этанольного раствора и небольшими порциями смешивали с 1,24 г (0,0044 моль) порошка $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Мольное соотношение $\text{Cu}:\text{Tat}=1:2$. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч и выдерживали 22 ч для полной кристаллизации. Осадок отделяли от раствора, промывали водой (30 мл) и высушивали органическими растворителями. Выход – 69,2 %.

Найдено, %: Cu-14,21; C-9,87; H-0,97; N-17,74; S-14,36; Br-35,07; H_2O -7,05.

Для $[\text{CuL}_2]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CuC}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_6\text{S}_2\text{Br}_2$

вычислено, %: Cu-13,85; C-10,39; H-1,29; N-18,18; S-13,85; Br-34,63; H_2O -7,79.

Соединение – порошок серо-коричневого цвета, растворяется в минеральных кислотах, частично в диметилсульфоксиде, диметил-формамиде, не растворяется в воде, ацетоне, этаноле, толуоле, бензоле.

Образование соединения (I) происходит по реакции:



3.4.2. Синтез $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$. 1,80 г (0,0178 моль) 1,2,4-триазолтиола-5 растворяли в 30 мл водно-этанольного раствора и смешивали с 2,48 г (0,0089 моль) тонкорастертого в порошок $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Мольное соотношение $\text{Cu}:\text{Tat}=1:2$. Реакционную смесь интенсивно перемешивали в течение 2 ч и выдерживали 24 ч при температуре 25°C . Затем, образовавшийся осадок отделяли от раствора фильтрованием, промывали водой, этанолом, эфиром и высушивали в эксикаторе над КОН. Выход - 78,1 %.

Найдено, %: Cu-14,23; C-9,82; H-0,95; N-17,73; S-14,21; Br-34,95; H_2O -8,29.

Для $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2 - \text{CuC}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_6\text{S}_2\text{Br}_2$,

Вычислено, %: Cu-13,85; C-10,39; H-1,29; N-18,18; S-13,85; Br-34,63; H_2O -7,79.

Соединение - порошок темно-синего цвета, растворяется в минеральных кислотах, частично в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, не растворяется в воде, ацетоне, этаноле, толуоле, бензоле. Согласно данным химического анализа соединение (II) образуется по реакции:



3.4.3. Синтез $[\text{CuL}_2\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. К 2,70 г (0,0267 моль) 1,2,4-триазолтиола-5 в 25 мл водно-этанольного раствора при интенсивном перемешивании, небольшими порциями прибавляли 3,72 г (0,0133 моль) $\text{CuBr}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворенного в 30 мл этанола. Мольное отношение $\text{Cu}:\text{Tat}=1:2$. Реакционную смесь интенсивно перемешивали при нагревании ($70\text{ }^\circ\text{C}$) до образования осадка темно-синего цвета и отстаивали при $20\text{-}25\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 часов. Выпавший осадок отделяли от раствора, промывали по 30 мл водой, этанолом, эфиром и высушивали до постоянной массы. Выход соединения 83,4 %.

Найдено, %: Cu-14,31; C-9,95; H-0,94; N-17,89; S-14,48; Br-35,23; H_2O -7,21.

Для $[\text{CuL}_2\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CuC}_4\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_6\text{S}_2\text{Br}_2$,

вычислено, %: Cu-13,85; C-10,39; H-1,29; N-18,18; S-13,85; Br-34,63; H_2O -7,79.

Выделенный сине-фиолетовый порошок растворяется в минеральных кислотах, частично в диметилформамиде, не растворяется в других известных органических растворителях. Соединение (III) образуется в соответствии с ниже описанной реакцией:



3.4.4. Синтез $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Br}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 1,24 г (0,0044 моль) тонко измельченного $\text{CuBr}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 25 мл водно-этанольной смеси. К полученному раствору небольшими порциями прибавляли 0,45 г (0,0044 моль) 1,2,4-триазолтиола-5. Мольное отношение реагирующих компонентов составляет $\text{Cu}:\text{Tat}=1:1$. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч и выдерживали 24 ч для полной кристаллизации осадка. Осадок отделяли от раствора, промывали по 40 мл водой, этанолом эфиром высушивали до постоянной массы. Выход – 71,2 %.

Найдено, %: Cu-18,96; C-6,10; H-0,63; N-11,10; S-10,05; Br-45,93; H_2O -8,03.

Для $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Br}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{Cu}_2\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}_2\text{Br}_4$,

вычислено, %: Cu-18,18; C-6,81; H-0,85; N-11,93; S-9,09; Br-45,45; H_2O -7,67.

Соединение - порошок темно-серого цвета, растворяется в минеральных кислотах, частично в диметилсульфоксиде, диметилформамиде,

не растворяется в воде, ацетоне, этаноле, толуоле, бензоле. Образование координационного соединения (IV) можно описать следующей реакцией:



3.5. Взаимодействие $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с 1,2,4-триазолтиолом-5 (L) в нейтральной среде

3.5.1. Синтез $[\text{CuL}_2]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В 20 мл этанола растворяли 1,26 г (0,0124 моль) 1,2,4-триазолтиола-5, прибавляли 10 мл раствора содержащего 1,56 г (0,0062 моль) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Мольное отношение реагирующих компонентов $\text{Cu}:\text{Tat}=1:2$. Реакционную смесь интенсивно перемешивали при нагревании (70°C) до изменения цвета раствора и образования осадка, отстаивали при $20-22^\circ\text{C}$ 24 часа и отфильтровывали. Оставшийся на фильтре осадок промывали по 50 мл водой, этанолом, ацетоном и сушили в вакуум-эксикаторе до постоянной массы. Выход – 67 – 69 %.

Найдено, %: Cu – 17,03; C – 11,10; H – 1,32; N – 20,07; S – 25,11; H_2O –8,89.

Для $[\text{CuL}_2]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CuC}_4\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_6\text{S}_3$,

вычислено, %: Cu – 16,08; C – 12,06; H – 1,50; N – 21,10; S – 24,12; H_2O –9,04.

Полученное соединение - порошок темно-синего цвета, растворяется в минеральных кислотах, частично в диметилформамиде, не растворяется в воде, ацетоне, диметилсульфоксиде, этаноле, толуоле, бензоле.

На основании данных химического анализа образование соединения (I) можно описать уравнением реакции:



3.5.2. Синтез $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$. 2,52 г (0,0249 моль) 1,2,4-триазолтиола-5 растворяли в 35 мл водно-этанольного раствора и к нему небольшими порциями добавляли 3,12 г (0,0124 моль) тонкоизмельченного порошка $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Мольное соотношение $\text{Cu}:\text{Tat}=1:2$. Реакционную систему перемешивали в течение 3 ч и выдерживали 24 ч для полной кристаллизации. Выпавшие мелкие кристаллы отделяли от раствора, промывали по 30 мл водой, этанолом, эфиром и высушивали в вакуум-эксикаторе, до постоянной массы. Выход - 79,1 %.

Найдено, %: Cu – 17,03; C – 11,10; H – 1,25; N – 20,07; S – 25,11; H₂O – 8,32.

Для [CuL₂(H₂O)₂]SO₄ – CuC₄H₁₀O₆N₆S₃,

вычислено, %: Cu – 16,08; C – 12,06; H – 1,50; N – 21,10; S – 24,12; H₂O – 9,04.

Соединение – порошок темно-серого цвета, растворяется в минеральных кислотах, частично в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, не растворяется в воде, ацетоне, этаноле, толуоле, бензоле. Соединение (II) образуется по реакции:



3.5.3. Синтез [CuL₂(SO₄)]·2H₂O. К 20 мл водно-этанольного раствора, содержащего 3,78 г (0,0374 моль) 1,2,4-триазолтиола-5, при интенсивном перемешивании небольшими порциями прибавляли раствор, содержащий 4,68 г (0,0187 моль) CuSO₄·5H₂O в 30 мл этанола. Мольное отношение Cu:Tat = 1:2. Реакционную систему интенсивно перемешивали при нагревании (70 °С) до образования раствора темно-серого цвета и выдерживали 30 часов при температуре 20 °С. Образовавшийся осадок отфильтровывали и очищали его путем промывания водой, этанолом, ацетоном и высушивали до постоянной массы. Выход соединения – 83,4 %.

Найдено, %: Cu – 16,83; C – 11,25; H – 1,05; N – 20,14; S – 25,11; H₂O – 8,32.

Для [CuL₂(SO₄)]·2H₂O – CuC₄H₁₀O₆N₆S₃,

вычислено, %: Cu – 16,08; C – 12,06; H – 1,50; N – 21,10; S – 24,31; H₂O – 9,08.

Выделенное соединение представляет собой сине-фиолетовый порошок, растворяется в минеральных кислотах, частично в диметилформамиде, не растворяется в других органических растворителях. Соединение (III) образуется по реакции:



3.5.4. Синтез [Cu₂L₂(SO₄)₂]·3H₂O. В 20 мл водно-этанольного раствора последовательно растворяли 1,56 г (0,0062 моль) порошка CuSO₄·5H₂O. и 0,63 г (0,0062 моль) 1,2,4-триазолтиола-5. Мольное отношение реагирующих компонентов составляет Cu:Tat=1:1. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 4 ч и выдерживали 18 ч до полной

кристаллизации. Образовавшийся осадок отделяли от раствора, промывали водой (25 мл), этанолом (15 мл), эфиром (10 мл) и высушивали до постоянной массы в эксикаторе над КОН. Выход – 71,2 %.

Найдено, %: Cu – 23,05; C – 8,15; H – 0,83; N – 13,98; S – 23,65; H₂O – 7,64.

Для [Cu₂L₂(SO₄)₂]·3H₂O – Cu₂C₄H₁₂O₁₁N₆S₄,

вычислено, %: Cu–22,93; C –8,60; H –1,07; N–15,07; S–22,93; H₂O–6,45.

Синтезированный серо-зеленый порошок растворяется в минеральных кислотах, частично в диметилформамиде, не растворяется в воде, этаноле и других известных органических растворителях

Образование соединения (IV) можно описать следующей реакцией:



3.6. Взаимодействие Cu(ClO₄)₂·6H₂O с 1,2,4-триазолтиолом-5 (L) в нейтральной среде

3.6.1. Синтез [CuL₂(H₂O)₂](ClO₄)₂·H₂O. Навеску 1,41 г (0,0038 моль) Cu(ClO₄)₂·6H₂O растворяли в 20 мл этанола. К полученному раствору постепенно добавляли 30 мл раствора, содержащего 0,76 г (0,0076 моль) 1,2,4-триазолтиола-5. Мольное отношение Cu:Тат=1:2. При смешивании реакционной смеси в течение 1 ч. образовывался осадок тёмно-зелёного цвета. Осадок отделяли от раствора фильтрованием и для удаления имеющихся примесей в его составе промывали многократно водой, этанолом и эфиром. Выделенный осадок комплекса высушивали до постоянной массы в вакуум–эксикаторе, содержащей концентрированную серную кислоту. Выход – 72-74 %.

Найдено, %: Cu-13,07; C-8,73; H-0,81; N-15,74; S-13,11; Cl-14,21; H₂O-11,23.

Для [CuL₂(H₂O)₂](ClO₄)₂·H₂O – CuC₄H₁₂O₁₁N₆S₂Cl₂,

вычислено, %: Cu-12,33; C-9,24; H-1,15; N-16,18; S-12,33; Cl-13,68; H₂O-10,40.

Соединение - порошок темно-синего цвета, растворяется в минеральных кислотах, частично в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, не растворяется в воде, ацетоне, этаноле, толуоле, бензоле.

Образование соединения (I) происходит по реакции:



3.6.2. Синтез $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Навеску 1,41 г (0,0038 моль) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 20 мл этанола. К полученному раствору постепенно добавляли 30 мл раствора, содержащего 0,76 г (0,0076 моль) 1,2,4-триазолатиола-5. Мольное отношение $\text{Cu}:\text{Tat}=1:2$. При смешивании реакционной смеси в течение 1 ч. образовывался осадок тёмно-зелёного цвета. Раствор с осадком отфильтровывали, оставшийся на фильтре осадок промывали водой, этанолом, ацетоном, эфиром и высушивали до постоянной массы в эксикаторе, содержащей концентрированную серную кислоту. Выход – 72-74 %.

Найдено,%; Cu-13,07; C-8,73; H-0,81; N-15,74; S-13,11; Cl-14,21; H_2O -11,23.

Для $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CuC}_4\text{H}_{12}\text{O}_{11}\text{N}_6\text{S}_2\text{Cl}_2$,

вычислено,%; Cu-12,33; C-9,24; H-1,15; N-16,18; S-12,33; Cl-13,68; H_2O -10,40.

Соединение - порошок темно-синего цвета, растворяется в минеральных кислотах, частично в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, не растворяется в воде, ацетоне, этаноле, толуоле, бензоле.

Образование соединения (II) происходит по реакции:



3.7. Взаимодействие $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с 1,2,4-триазолтиолом-5 (L) в нейтральной среде

3.7.1. Синтез $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. 1,07 г (0,0105 моль) 1,2,4-триазолтиола-5 растворяли в 25 мл водно-этанольного раствора и смешивали с 20 мл раствором, содержащем 1,28 г (0,0052 моль) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в этаноле. Мольное соотношение $\text{Cu}:\text{Tat}=1:2$. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч и выдерживали 24 ч при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отделяли от раствора, промывали водой, неполярными органическими растворителями и высушивали до постоянной массы над КОН. Выход – 79,5 %.

Найдено,%; Cu – 15,31; C – 9,83; H – 0,96; N – 24,38; S – 15,63; H_2O – 13,21.

Для $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{CuC}_4\text{H}_{12}\text{O}_9\text{N}_8\text{S}_2$,

вычислено, %: Cu - 14,41; C - 10,81; H - 1,35; N - 25,22; S - 14,41; H_2O - 12,16.

Выделенное соединение – порошок темно – синего цвета, растворяется в минеральных кислотах частично в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, не растворяется в воде, этаноле, ацетоне, толуоле, бензоле.

На основе данных химического анализа образование соединения (I) можно описать реакцией:



3.7.2. Синтез $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В 35 мл водно-этанольного раствора содержащего 2,14 г (0,0211 моль) 1,2,4-триазолтиола-5 небольшими порциями прибавляли 2,56 г (0,0211 моль) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, растворенного в 20 мл этанола. Мольное отношение $\text{Cu}:\text{Tat}=1:2$. Реакционную смесь интенсивно перемешивали при нагревании (70°C) до образования раствора темно-серого цвета и отстаивали 20 часов при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отделяли, промывали по 25 мл водой, этанолом, эфиром и высушивали до постоянной массы в эксикаторе, содержащем концентрированный раствор серной кислоты. Выход соединения - 79,3 %.

Найдено, %: Cu–15,21; C –10,11; H –1,23; N–24,52; S –15,31; H_2O –13,18.

Для $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{CuC}_4\text{H}_{12}\text{O}_9\text{N}_8\text{S}_2$,

вычислено, %: Cu–14,41; C –10,81; H–1,35; N–25,22; S –14,41; H_2O –12,16.

Соединение - порошок темно – синего цвета, растворяется в минеральных кислотах, частично в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, не растворяется в воде, ацетоне, этаноле, толуоле, бензоле.

Комплексное соединение (II) образуется по реакции:



3.7.3. Синтез $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OH})_2$. 2,06 г (0,0204 моль) 1,2,4-триазолтиола-5 растворяли в 35 мл этанольного раствора и образовавшийся раствор смешивали с 1,0 г (0,0102 моль) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, растворенного в небольшом объеме этанола. Мольное соотношение $\text{Cu}:\text{Tat} = 1:2$. Реакционную смесь интенсивно перемешивали при комнатной температуре в течение 2 ч и выдерживали 24 ч до полной кристаллизации. Образовавшийся осадок отделяли от раствора, промывали водой (30 мл), этанолом (25 мл),

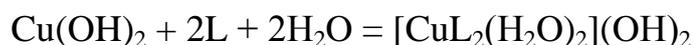
эфиром (20 мл) и высушивали до постоянной массы в эксикаторе над КОН. Выход - 79,8 %.

Найдено, %: Cu-19,68; C-13,87; H-4,08; N-25,75; S-22,04.

Для $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OH})_2 \cdot \text{CuC}_4\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_6\text{S}_2$,

вычислено, %: Cu-19,04; C-14,28; H-3,57; N-25,0; S-21,33.

Выделенное соединение - порошок темно-синего цвета, растворяется в минеральных кислотах, частично в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, не растворяется в воде, ацетоне, этаноле, толуоле, бензоле. Образование соединения (III) можно описать следующей реакцией:



3.8. Взаимодействие $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 (L^1) в нейтральной среде

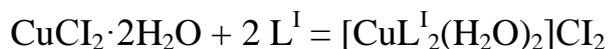
3.8.1. Синтез $[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$. 3,40 г (0,0295 моль) 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 растворяли в 20 мл водно-этанольного раствора и смешивали с 16 мл раствора, содержащего 2,52 г (0,0147 моль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Мольное соотношение Cu:3-Met-Tat=1:2. Реакционную систему перемешивали при комнатной температуре 2 ч и выдерживали в течении 24 ч. Выпавший темно-коричневый осадок отделяли от раствора фильтрованием, промывали водой (30 мл), этанолом (25 мл), эфиром (20 мл), ацетоном и высушивали до постоянной массы в эксикаторе над КОН. Выход – 78,5 %.

Найдено, %: Cu-16,70; C-17,10; H-1,78; N-19,05; S-16,10; Cl-18,95; H_2O -9,31.

Для $[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 - \text{CuC}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_6\text{S}_2\text{Cl}_2$

вычислено, %: Cu-15,96; C-17,95; H-2,49; N-20,94; S-15,96; Cl-17,70; H_2O -8,97.

Соединение - порошок темно-коричневого цвета, растворяется в минеральных и органических кислотах, частично в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, не растворяется в воде, ацетоне, этаноле, толуоле, бензоле. Образование соединения (I) можно описать следующей реакцией:



3.8.2. Синтез $[\text{CuL}^1_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. 1,70 г (0,0147 моль) 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 растворяли в 25 мл водно-этанольного раствора и смешивали

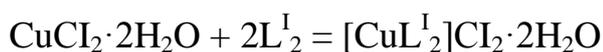
с раствором, содержащим 1,26 г (0,0073 моль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 20 мл этанола. Мольное соотношение $\text{Cu}:3\text{-Met-Tat}=1:2$. Реакционную систему перемешивали в течение 2 ч до образования осадка. Раствор с осадком выдерживали 25 ч. Затем, осадок отделяли фильтрованием, промывали водой, этанолом, ацетоном и высушивали до постоянной массы. Выход – 79,5 %.

Найдено, %: Cu-16,88; C-16,24; H-1,92; N-20,15; S-17,06; Cl-18,76; H_2O -9,08.

Для $[\text{CuL}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CuC}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_6\text{S}_2\text{Cl}_2$

вычислено, %: Cu-15,96; C-17,95; H-2,49; N-20,94; S-15,96; Cl-17,70; H_2O -8,97.

Соединение-порошок коричневого цвета, растворяется в минеральных кислотах, частично в диметилформамиде, не растворяется в известных органических растворителях. Образование соединения (II) происходит по реакции:



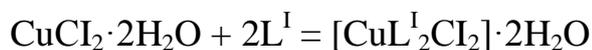
3.8.3. Синтез $[\text{CuL}^1_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. К 30 мл водно-этанольного раствора содержащего 5,10 г (0,0424 моль) 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5, небольшими порциями прибавляли 3,78 г (0,0221 моль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворенного в 20 мл этанола. Мольное отношение $\text{Cu}:3\text{-Met-Tat}=1:2$. Реакционную систему интенсивно перемешивали при нагревании (70°C) в течение 1,5 ч и отстаивали 24 часов. Раствор с осадком отфильтровывали и оставшийся осадок промывали водой, этанолом, эфиром и высушивали до постоянной массы. Выход комплекса - 80,6 %.

Найдено, %: Cu-16,56; C-16,32; H-1,92; N-19,94; S-16,41; Cl-18,75; H_2O -9,35.

Для $[\text{CuL}^1_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CuC}_6\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_6\text{S}_2\text{Cl}_2$

вычислено, %: Cu-15,96; C-17,95; H-2,49; N-20,94; S-15,96; Cl-17,70; H_2O -8,97.

Синтезированный комплекс представляет собой светло-коричневый порошок, растворяется в минеральных кислотах, частично в диметилформамиде, не растворяется в других органических растворителях. Соединение (III) образуется в соответствии с реакцией:



3.8.4. Синтез $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2\text{Cl}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В 25 мл водно-этанольного раствора последовательно растворяли 1,26 г (0,0073 моль) $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 0,85 г (0,0073 моль) 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5. Мольное отношение реагирующих компонентов составляет $\text{Cu}:3\text{-Met-Tat}=1:1$. Реакционную систему перемешивали в течение 2,5 ч и выдерживали 24 ч. Образовавшийся осадок отделяли от раствора, промывали водой, этанолом, эфиром и высушивали до постоянной массы на воздухе. Выход - 71,2 %.

Найдено, %: Cu-24,31; C-12,10; H-1,19; N-14,05; S-12,10; Cl-26,44; H_2O -9,94.

Для $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2\text{Cl}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{Cu}_2\text{C}_6\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_6\text{S}_2\text{Cl}_4$

вычислено, %: Cu-23,10; C-12,99; H-1,80; N-15,16; S-11,55; Cl-25,63; H_2O -9,74.

Соединение представляет собой серокоричневый мелкокристаллический порошок, растворяется в минеральных кислотах, частично в диметилформамиде, диметилсульфоксиде не растворяется в воде и других органических растворителях. Образование соединения (IV) можно описать следующей реакцией:



3.9. Взаимодействие $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 (L^1) в нейтральной среде

3.9.1. Синтез $[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$. В 25 мл водно-этанольного раствора последовательно растворяли 1,56 г (0,0062 моль) $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 0,72 г (0,0062 моль) 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 (3-Met-Tat). Мольное отношение взаимодействующих компонентов составляет $\text{Cu}:3\text{-Met-Tat}=1:1$. Реакционную смесь перемешивали 3 ч. Выпавший осадок с раствором выдерживали 24 ч и затем отфильтровывали, промывали водой, этанолом и неполярными органическими растворителями, высушивали до постоянной массы в эксикаторе над КОН. Выход – 86,2 %.

Найдено, %: Cu-22,05; C-10,15; H-0,96; N-12,98; S-21,65; H_2O -11,97.

Для $[\text{CuL}^1(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4 - \text{CuC}_3\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_3\text{S}_2$,

вычислено, %: Cu-20,57; C-11,57; H-1,60; N-13,50; S-20,57; H_2O -11,57.

Соединение - сине-коричневый порошок, растворяется в минеральных и органических кислотах, частично в диметилформамиде, не растворяется в неполярных органических растворителях.

На основе данных химического элементного анализа образование координационного соединения (I) описывается следующей реакцией:



3.9.2. Синтез $[\text{CuL}^{\text{I}}\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. К 20 мл водно-этанольного раствора, содержащего 2,88 г (0,0250 моль) 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 незначительными порциями прибавляли 3,12 г (0,0125 моль) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, растворенного в 15 мл этанола. Мольное отношение Cu:3-Met-Tat=1:1. Реакционную систему интенсивно перемешивали при нагревании (70 °C). Для кристаллизации образовавшегося соединения коричневый раствор отстаивали при комнатной температуре в течение 20 часов. Выпавший осадок отфильтровывали и для удаления непрореагировавшей части исходных соединений, многократно промывали водой, этанолом, эфиром и сушили до постоянной массы в эксикаторе, содержащем концентрированную серную кислоту. Выход соединения - 81,2 %.

Найдено, %: Cu – 21,05; C – 9,45; H – 0,83; N – 12,98; S – 21,65; H_2O – 11,94.

Для $[\text{CuL}^{\text{I}}\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{CuC}_3\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_3\text{S}_2$

Вычислено, %: Cu – 20,57; C – 11,57; H – 1,60; N – 13,50; S – 20,57; H_2O – 11,57.

Коричневый, мелкокристаллический порошок растворяется в минеральных кислотах, частично в диметилформамиде, не растворяется в воде и органических растворителях. Соединение (II) образуется в соответствии с реакцией:



3.9.3. Синтез $[\text{CuL}^{\text{I}}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$. 2,88 г (0,0250 моль) 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 растворяли в 25 мл водно-этанольного раствора и смешивали с 20 мл раствора содержащего 3,12 г (0,0125 моль) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Мольное соотношение Cu:3-Met-Tat=1:2. Реакционную систему перемешивали при комнатной температуре в течение 3 ч до образования темно-коричневого

цвета раствора. Полученный осадок отделяли от раствора, многократно промывали водой, эфиром, ацетоном и высушивали до постоянной массы в эксикаторе над КОН. Выход комплекса - 79,1 %.

Найдено, %: Cu – 16,13; C – 15,64; H – 1,75; N – 18,87; S – 23,11; H₂O – 9,32.

Для [Cu L^I₂(H₂O)₂]SO₄ – CuC₆H₁₄O₆N₆S₃

Вычислено, %: Cu – 15,05; C – 16,90; H – 2,34; N – 19,71; S – 22,53; H₂O – 8,45.

Полученное соединение - порошок коричневого цвета, растворяется в минеральных кислотах, частично в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, не растворяется в воде, ацетоне, этаноле, толуоле, бензоле. Соединение (III) образуется по реакции:



3.9.4. Синтез [CuL^I₂(SO₄)]·2H₂O. К 25 мл водно-этанольного раствора содержащего 4,32 г (0,0375 моль) 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 небольшими порциями прибавляли 4,68 г (0,0187 моль) CuSO₄·5H₂O растворенного в 15 мл этанола. Мольное отношение Cu:3-Met-Tat=1:2. Реакционную систему интенсивно перемешивали и нагревали (70 °C) до образования раствора коричневого цвета. Раствор с осадком отстаивали при комнатной температуре 24 ч. Светло-коричневый осадок, отфильтровывали, многократно промывали водой и рядом органических растворителей, высушивали до постоянной массы в вакуум-эксикаторе. Выход соединения - 83,4 %.

Найдено, %: Cu-16,23; C-15,54; H-1,78; N-18,84; S-23,61; H₂O-9,25.

Для [Cu L^I₂(SO₄)]·2H₂O – CuC₆H₁₄O₆N₆S₃,

вычислено, %: Cu- 15,05; C-16,90; H-2,34; N-19,71; S-22,53; H₂O-8,45.

Соединение растворяется в минеральных кислотах, частично в диметилформамиде, не растворяется в неполярных органических растворителях. Образование соединения (IV) происходит по реакции.



3.9.5. Синтез [Cu₂L^I₂(SO₄)₂]·3H₂O. В 20 мл водно-этанольного раствора последовательно растворяли 1,56 г (0,0062 моль) CuSO₄·5H₂O. и

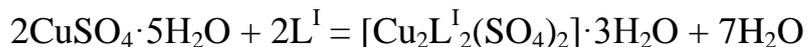
0,72 г (0,0062 моль) 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5. Мольное отношение реагирующих компонентов составляет Cu:3-Met-Tat =1:1. Реакционную систему перемешивали в течение 3 ч при комнатной температуре и выдерживали 24 ч. Образовавшийся светло-коричневый осадок отделяли от раствора, многократно промывали водой, этанолом, ацетоном и высушивали до постоянной массы в эксикаторе над КОН. Выход-71,2%.

Найдено,%; Cu –22,05; С–10,15; Н–0,83; N–12,78; S–22,65; H₂O–9,64.

Для [Cu₂L^I₂(SO₄)₂]·3H₂O – Cu₂C₆H₁₆O₁₁N₆S₄

Вычислено, %; Cu–21,19; С–11,92; Н–1,65; N–13,90; S–21,19; H₂O–8,94.

Синтезированное поликристаллическое соединение растворяется в HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄ CH₃COOH частично в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, не растворяется в воде, бензоле, толуоле, ацетоне. Образование биядерного соединения на основании данных элементного анализа можно описать следующей реакцией;



Таким образом, разработанная методика синтеза координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 позволила получить 47 новых, ранее не описанных в литературе координационных соединений меди (II).

3.10. Изучение реакционной способности координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5

Известно, что гетероциклические соединения обладают высокой реакционной способностью. Они вступают в различные химические и биохимические превращения, что определяет значительную перспективу использования их при синтезе новых классов аналитических, каталитических и биологически активных реагентов. С другой стороны исследование реакционной способности лигандов является одной из актуальных проблем современной координационной химии.

В этой связи, интерес к исследованию процесса замещения координированных гетероциклических лигандов в координационных соединениях меди (II) вызван тем, что в процессе их замещения могут образовываться различные координационные соединения с новыми уникальными свойствами.

Известно, что при комплексообразовании часто утрачиваются характерные для лигандов свойства, обусловленные наличием свободной электронной пары донорных атомов. В ряде случаев, при координации к иону комплексообразователю, лиганды проявляют совершенно другие свойства, которые не характерны для их некоординированных форм. Процессы взаимного замещения координированных лигандов, а также проблема транс влияния достаточно хорошо изучены для химии ряда переходных металлов [96,100-103].

Анализ многочисленных литературных источников, посвященных синтезу и изучению свойств координационных соединений меди (II) показывают, что до настоящего времени эти вопросы для моноядерных и биядерных координационных соединений меди (II) остаются практически неизученными.

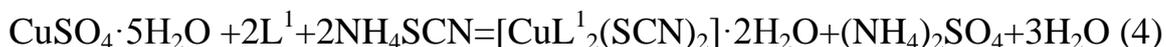
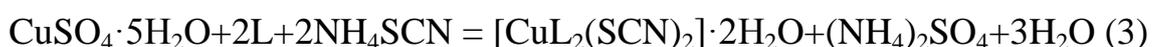
В связи с этим, нами были исследованы реакции замещения внутрисферных лигандов активными органическими и неорганическими лигандами из числа 1,2,4-триазола и его производных в разнолигандных роданидо-ацидолигандных координационных соединениях меди (II).

Установлено, что при взаимодействии 1,2,4-триазолтиола-5 или 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 с соответствующими соединениями меди (II) в нейтральных водно-этанольных растворах образуются индивидуальные координационные соединения, при условии, если в начале к раствору $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, или $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ прибавить рассчитанные количества роданида аммония, затем, соответствующий органический лиганд. При таком последовательном прибавлении исходных реагентов, в начале образуются роданидо-ацидолигандные координационные соединения,

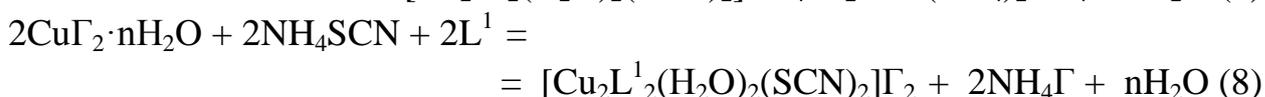
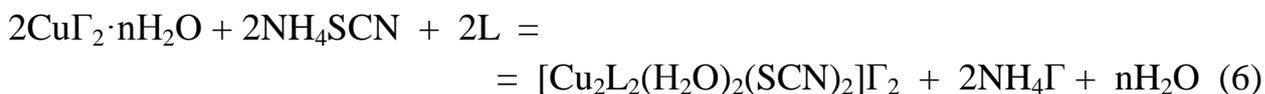
которые затем активно реагируют с органическими гетероциклическими лигандами.

Изучение ИК-спектров полученных координационных соединений меди (II) показали, что в их спектрах сохраняются основные полосы поглощения триазольного колца, $\nu(\text{C}=\text{S})$ сульфгидрильной группы молекулы 1,2,4-триазолтиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5. Кроме этого, в их спектрах дополнительно проявляются интенсивные полосы поглощения $\nu(\text{CN})$ роданогруппы при 2056 см^{-1} для комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5, и при 2045 см^{-1} для его комплексов с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5.

На основании данных элементного анализа и ИК-спектроскопических исследований образование разнолигандных роданидсодержащих координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 можно представить в виде следующих общих реакций:



Показано, что при варьировании соотношения реагирующих компонентов от 1:1 до 1:4 и изменения условий протекания реакции образуются биядерные координационные соединения согласно ниже представленным реакциям:



Изучен процесс взаимодействия 1,2,4-триазолтиольных координационных соединений меди (II) с различными неорганическими и органическими соединениями в среде этанола. Показано, что при действии

четырёхкратного избытка NH_4SCN на комплексы составов: $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ и $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ образуются роданид содержащие комплексы. Согласно данным элементного и рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии, кондуктометрии и потенциометрии. образование роданид содержащих комплексов происходит в соответствии с реакциями:

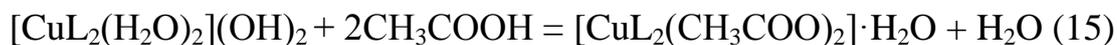
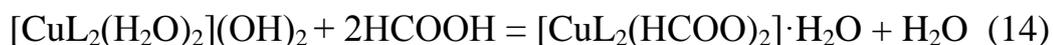


При изучении взаимодействия минеральных и органических кислот на 1,2,4-триазолтиольные координационные соединения меди (II) выявлено следующее. Галогенидные и сульфатные ионы из внутренней сферы комплексов вытесняют только молекулы воды, но не координированные молекулы 1,2,4-триазолтиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5. В процессе реакции образуются нейтральные комплексы согласно ниже представленным реакциям:



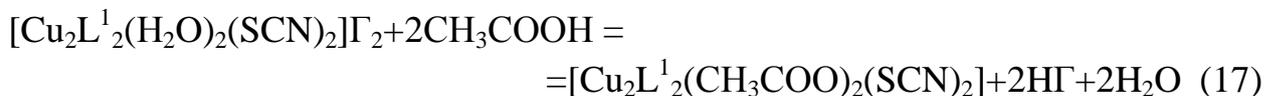
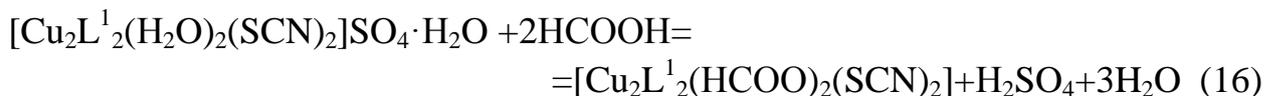
Проведенные исследования показывают, что взаимодействие органических кислот с моноядерными и биядерными 1,2,4-триазолтиольными и 3-метил-1,2,4-триазолтиольными координационными соединениями меди (II) протекает аналогично, как и в реакциях с минеральными кислотами. При этом образуются карбоксилатные координационные соединения.

Данные элементного анализа и ИК-спектроскопических исследований позволили показать образование новых карбоксилато-роданидных координационных соединений меди (II), формирование которых можно представить в виде следующих реакций:



Взаимодействие биядерных координационных соединений с органическими

кислотами сопровождается, также, образованием роданидо-карбоксилатных координационных соединений:



Сравнение ИК-спектров полученных новых соединений со спектрами исходных комплексов показывает, что в них наряду с характеристическими полосами 1,2,4-триазотиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазотиола-5 полосы при 1165 см^{-1} , 1225 см^{-1} и 1280 см^{-1} , свойственные сульфат ионам полностью исчезают и вместо них проявляются новые полосы при 1395 см^{-1} , 1400 см^{-1} и 1650 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям координированных карбоксильных групп.

В ИК-спектрах продуктов взаимодействия $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$ с органическими кислотами сохраняются полосы средней интенсивности при $905 - 908 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к фрагментам $\nu_{(\text{Cu-L})}$ группы $\text{Cu} \begin{matrix} \text{L} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{L} \end{matrix} \text{Cu}$, что свойственно для биядерных координационных соединений меди (II). В спектрах разнолигандных хлоридных, бромидных и сульфатных координационных соединений при 746 см^{-1} , 750 см^{-1} , 740 см^{-1} и 756 см^{-1} обнаружены полосы, ответственные за $\nu_{\text{as}(\text{Cu-L-Cu})}$ соответственно [91,101,102]. В спектрах продуктов взаимодействия биядерных координационных соединений составов: $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\Gamma_2$, $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\text{HCOO})_2(\text{SCN})_2]$, $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{SCN})_2]$, с органическими кислотами кроме характеристических полос поглощений функциональных групп: $\nu(\text{CH}) 3050-3055 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{CH}_3)- 2840-2880 \text{ см}^{-1}$, $\nu(-\text{S-C-N}) 1650-1670 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{C-N}) 1310-1330 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{C=S}) 1040-1070 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{s}}(\text{C=S}) 780-820 \text{ см}^{-1}$, органического лиганда и $\nu(\text{SO}_4^{2-})$ при $1165-1220 \text{ см}^{-1}$, $\nu(\text{H}_2\text{O}) 1630-1605 \text{ см}^{-1}$ соответственно, обнаружено наличие полос поглощений в области $1420-1440 \text{ см}^{-1}$ и $2040-2055 \text{ см}^{-1}$ ответственные за $\nu(\text{COO}^-)$ и $\nu(\text{SCN}^-)$ групп.

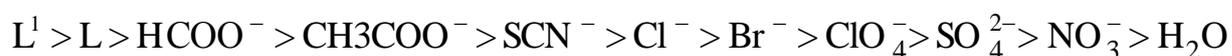
Нами установлено, что в водно-этанольной среде процесс

взаимодействия $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$ с минеральными и органическими кислотами сопровождается образованием нейтральных смешаннолигандных координационных соединений, состав и строение которых установлены данными химического элементного анализа и изучением их спектров. Выявлено, что карбоксилатные ионы координируются к меди (II) монодентатно, посредством атома кислорода функциональной гидроксильной группы кислотного остатка.

При этом, как и в случае взаимодействия моноядерных координационных соединений с неорганическими и органическими кислотами, процесс замещения лигандов в биядерных соединениях сопровождается замещением внутрисферных молекул воды карбоксилатными ионами. При этом указанные ионы не могут замещать координированные молекулы 1,2,4-триазолтиола-5, 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 и роданид ионы.

На основании проведенных исследований установлено, что моно- и биядерные координационные соединения меди(II) являются лабильными реакционноспособными соединениями и процесс замещения лигандов сопровождается образованием новых разнолигандных координационных соединений.

На основе проведенных исследований синтезированы 27 новых, моно- и биядерных координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4- триазолтиолом-5, ранее неизвестных в литературе состав и строение которых установлены данными элементного анализа и различными физико-химическими методами исследования. Изучены реакции замещения координированных лигандов в синтезированных координационных соединениях неорганическими и органическими лигандами. Установлен следующий ряд взаимного замещения лигандов в координационных соединениях меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5:



**ГЛАВА IV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ (II) С
1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ-5 И 3-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ-5**

4.1. ИК-спектроскопическое исследование

Для установления способа координации молекул 1,2,4-триазолтиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 и других ацидолигандов к иону меди (II) были изучены ИК-спектры исходных и синтезированных координационных соединений в области $4000-400\text{ см}^{-1}$. На рисунках 18-25 приведены ИК-спектры некоординированных лигандов и синтезированных координационных соединений меди (II). Интерпретация ИК-спектров свободных лигандов и синтезированных соединений проведена в соответствии с данными [9,94,95].

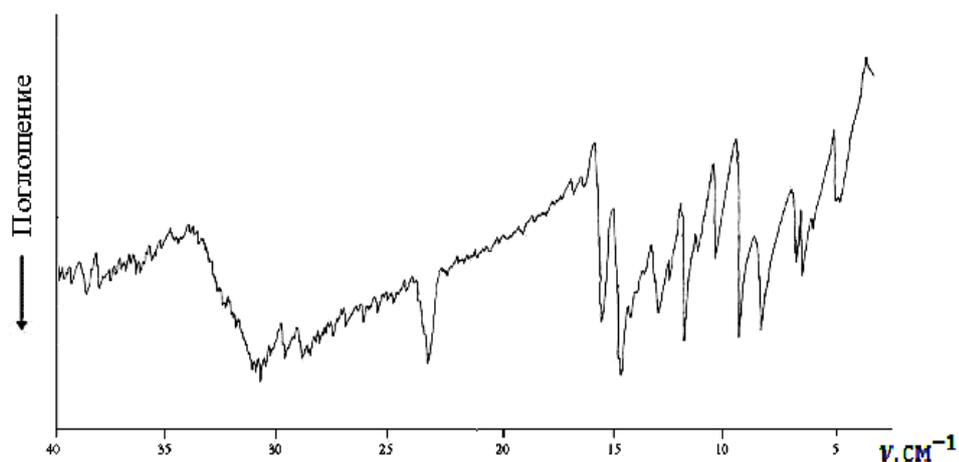


Рис. 18 - ИК-спектры 1,2,4-триазолтиола-5

Исследование инфракрасных спектров (ИК) 1,2,4-триазолтиола-5, 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 и синтезированных координационных соединений показывает, что в спектре некоординированных лигандов проявляются интенсивные и средние полосы поглощения в области $485-595$, $820-915$, $1040-1180$, $1240-1285$, 1450 , $1530-1550$, $1625-1670$, $2405-2605$, $3070-3230\text{ см}^{-1}$. Проявление полос поглощений при 675 и 820 см^{-1} в спектрах свободных 1,2,4-триазолтиола-5 (L), 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 (L¹) и дуплетной полосы средней интенсивности при 710 см^{-1} в ИК-спектре первого лиганда позволяет интерпретировать данные в пользу того, что указанные лиганды в твердом состоянии находятся в виде двух таутомерных форм -

тионной и сульфгидрильной, что согласуется с данным [3,94]. Частота при 770 см^{-1} , вероятно, относится к валентным колебаниям тионной группы [3,5,100]. Поскольку синтезы координационных соединений меди (II) проводились в водно-этанольной среде, то можно говорить о том, что существование тех или иных форм 1,2,4-триазолтиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 в составе координационных соединений является очевидным и зависит от состава среды и условий проведения опыта.

На рисунках 19 и 20 представлены ИК-спектры координационных соединений составов $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ и $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$, полученные при мольном соотношении $\text{Cu}:\text{L}=1:2$.

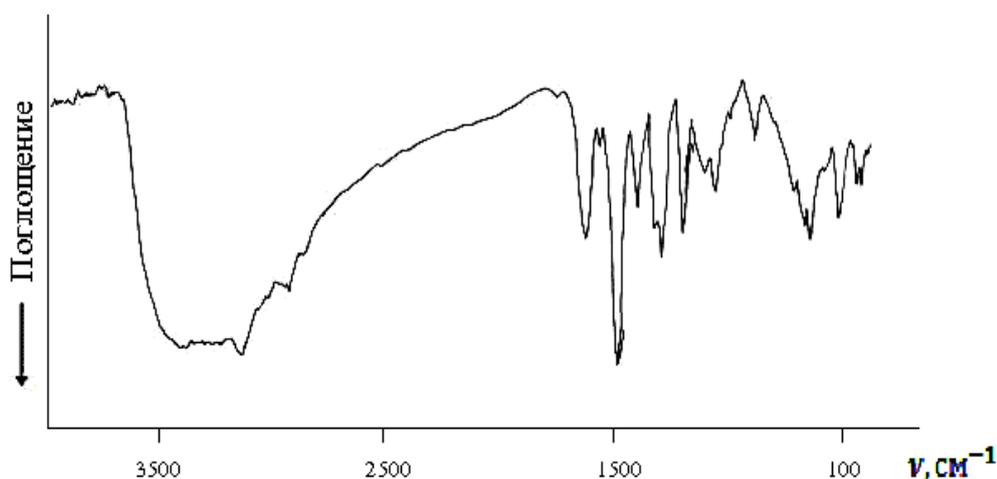


Рис. 19 - ИК-спектры $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$

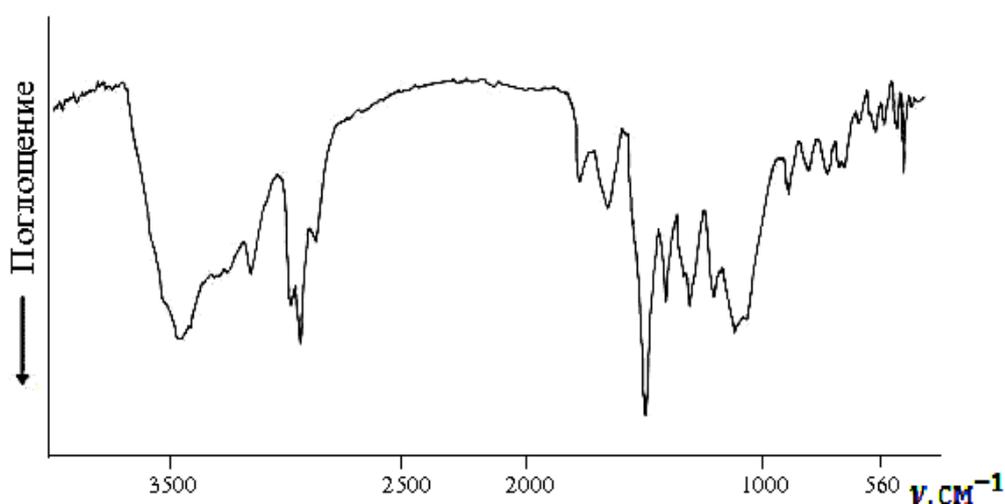


Рис. 20 - ИК-спектры $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$

Сравнение приведенных спектров исходных лигандов со спектрами синтезированных соединений показывает, что в них наряду с полосами исходного лиганда дополнительно проявляются новые средней интенсивности, которые не характерны для изученных лигандов. Полосы поглощений при 1482 и 1459 см^{-1} , соответствующие колебаниям $\nu_{(\text{C}=\text{N}+\text{C}-\text{C})}$ лиганда координационных соединений меди (II) проявляются со средней интенсивностью при 1472 и 1460 см^{-1} . Указанные изменения свидетельствуют о характере координации лиганда к иону меди (II). В спектрах координационных соединений в области 1550-1510 см^{-1} практически, без особых изменений проявляются полосы поглощений валентно-деформационных колебаний кольца 1,2,4-триазола, что свидетельствует о его неучастии в координации к меди (II). Кроме того, наблюдается проявление полос поглощений средней интенсивности в области 1630-1648 см^{-1} . На основании литературных данных [94] эти полосы можно отнести к деформационным колебаниям молекул воды и колебаний $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ 1,2,4-триазолтиола-5. В спектрах изученных хлоридных и бромидных координационных соединений меди (II) в области 2785-3010 проявляются интенсивные полосы поглощения, которые могут быть отнесены к валентным колебаниям $\nu_{(\text{OH})}$ координированных молекул $\nu_{(\text{H}_2\text{O})}$ и $\nu_{(\text{NH})}$ молекулы 1,2,4-триазолтиола-5. В области 3580-3410 см^{-1} в спектрах $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuL}_2]\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проявляются полосы поглощения $\nu_{(\text{H}_2\text{O})}$ кристаллизационных молекул воды.

Сравнение ИК-спектров 1,2,4-триазолтиола-5 и его координационных соединений составов: $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuL}_2]\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CuL}_2\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показывает, что средние полосы поглощения в области 820 - 945, 1195 - 1185, 1285 - 1390, 1550 - 1510 см^{-1} ответственные за $\nu_{(\text{CH})}$, $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$, $\nu_{(\text{C}=\text{S})}$ и валентно-деформационные колебания триазольного кольца молекулы лиганда сохраняются. При этом, полосы поглощения в области 800- 905 см^{-1} , проявляются со средней интенсивностью при 795 и 915 см^{-1} . Выявленные изменения в характере спектров 1,2,4-триазолтиола-5 в спектрах вышеназванных координационных соединений позволяет интерпретировать в

пользу участия атома серы сульфгидрильной группы в координации с ионом меди (II). Полосы поглощений при 1240, 1285 и 1290 см^{-1} в ИК-спектре хлоридного комплекса состава $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и соединения $[\text{CuL}_2]\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ могут быть отнесены к смешанным колебаниям $\nu_{(\text{C-N})+\nu_{(\text{N-N})}}$ группы молекулы 1,2,4-триазолтиола-5 [94,95]. В ИК-спектрах изученных комплексов полосы поглощений $\nu_{(\text{CN}+\text{CC})}$ проявляются при 1482 и 1459 см^{-1} , а в спектре свободного лиганда эти полосы проявляются при 1550 и 1510 см^{-1} . Выявленные изменения в характере спектров комплексов является дополнительным подтверждением координации лиганда к центральному иону. При этом, в области 1665 – 2590 см^{-1} проявляются малоинтенсивные полосы, которые на основании данных [9,94] можно отнести к колебаниям сульфгидрильной $\nu_{(\text{SH})}$ группы.

В пользу такого предположения можно интерпретировать и значительное возрастание интенсивности полос поглощений в спектрах комплексов при 1580 и 1495 см^{-1} для хлоридных соединений: $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cl}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Br}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и при 1565 и 1490 см^{-1} для бромидных соединений составов: $[\text{CuL}_2\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Br}_2$.

Из спектров видно, что полоса $\nu_{(\text{C-SH})}$ группы 1,2,4-триазолтиола-5 в хлоридных комплексах проявляется в области 820–1125 см^{-1} , а в бромидных комплексах меди (II) эти полосы со слабой интенсивностью проявляется в области 810 - 1115 см^{-1} . В спектрах комплекса состава $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ данная полоса проявляется в области 790-805 см^{-1} . Выявленные изменения в характере спектров 1,2,4-триазолтиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 в спектрах хлоридных и сульфатных координационных соединений меди (II) является подтверждением монодентатной координации этих лигандов посредством атома серы тионной группы.

Следует отметить, что в спектре некоординированного 1,2,4-триазолтиола-5 полосы, проявляющиеся при 1559, 1505 и 1496 см^{-1} отнесенные нами к колебаниям связей $\nu_{(\text{C-N})}$, $\nu_{(\text{N-N})}$ и $\nu_{(\text{C-N})}$ соответственно, в спектрах $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ смещаются в высоко-частотную область на 10-15 см^{-1} и проявляются со средней интенсивностью (рис.21) .

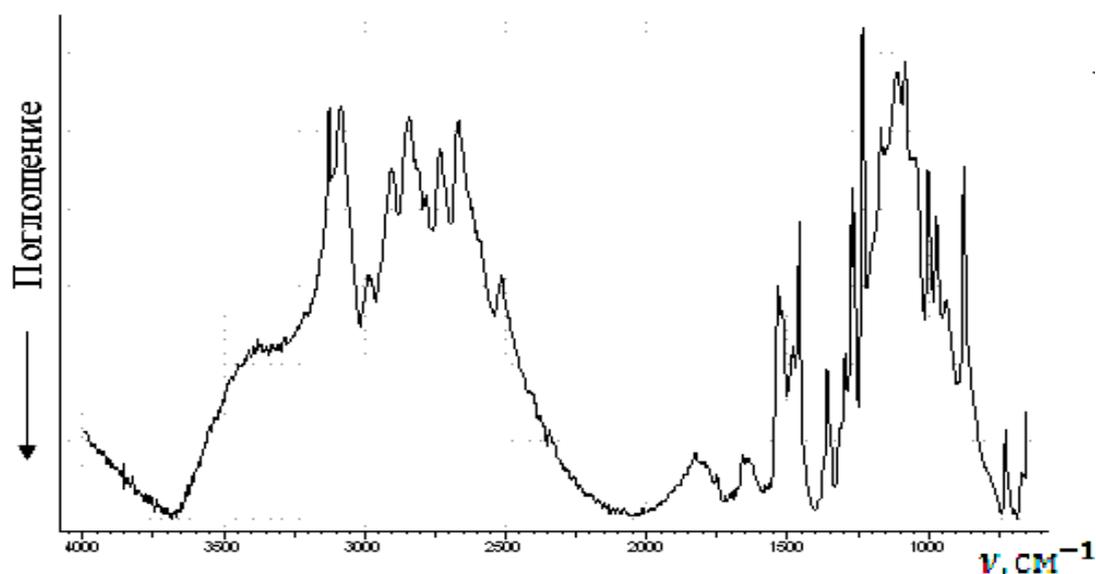


Рис. 21 - ИК-спектры $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$

Анализ ИК-спектров соединения состава $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (рис.22) полученные при мольном соотношении $\text{Cu:L:SCN}=1:2:2$ в абсолютном этаноле показывает, что она носит сложный характер.

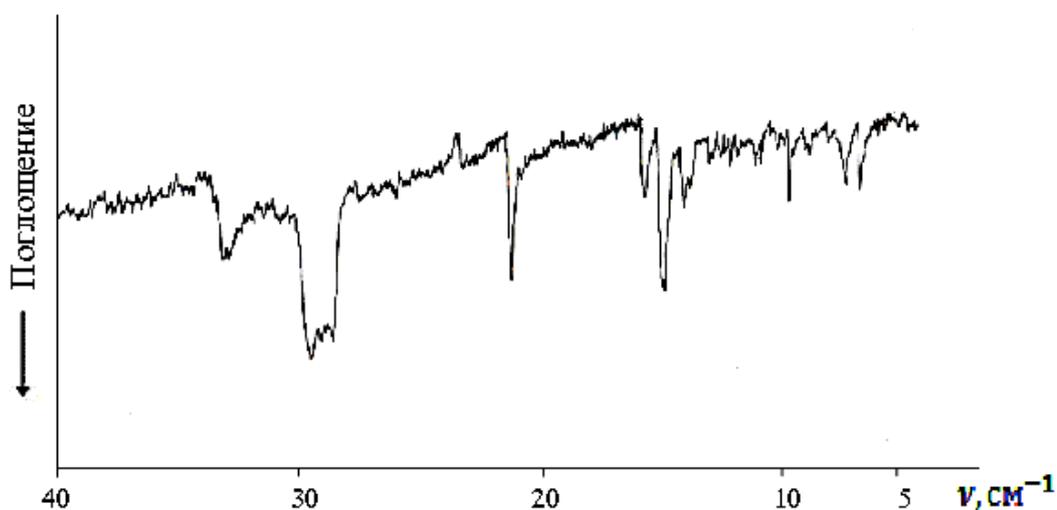


Рис. 22 - ИК-спектры $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Нам удалось интерпретировать полосу поглощения $\nu_{(\text{C}=\text{S})}$ при 835 и $\nu_{(\text{SCN})}$ при 2085 cm^{-1} , как свидетельствующие о наличии молекул 1,2,4-триазолтиол-5 и ионов SCN^- в составе синтезированного соединения. Установлено, что в роданидном комплексе состава $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ координация молекулы 1,2,4-триазолтиола-5 осуществляется через атом серы сульфогидрильной группы, а роданид ионы координируются посредством атома азота, так как в его спектре проявляется новая полоса при 543 cm^{-1} , соответствующая связи (C-N).

В ИК-спектре исходного 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 в интервале частот $400 - 550 \text{ см}^{-1}$ имеются две очень сильные полосы поглощения при 410 (ср) 535 см^{-1} . В спектре хлоридного комплекса состава $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в указанном интервале частот проявляются полосы поглощения средней при 505 и слабой - 415 см^{-1} интенсивности. Вероятно, в полосе с очень высокой интенсивностью, проявляющуюся при 537 см^{-1} , в спектре координированного лиганда, существенный вклад вносит $\nu_{(\text{C-S})}$ группа, интенсивность координации которой снижается и смещается в низкочастотную область на 35 см^{-1} .

Полосы, в которых существенный вклад вносит $\nu_{(\text{C-S})}$ и проявляются в спектре лиганда при 1210 и 1075 см^{-1} , в спектрах координационных соединений составов: $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuL}_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CuL}_2\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ смещаются в низкочастотную область на $18-22 \text{ см}^{-1}$ и проявляются при 1192 и 1053 см^{-1} . Такое низкочастотное смещение полос поглощений в этих соединениях, соответствующий $\nu_{(\text{C-SH})}$ группы, свидетельствует об участии атома серы тионной группы в координации к меди (II).

Выявлено, что в спектрах $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuL}_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuL}_2\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученных при мольном соотношении $\text{Cu:L}=1:2$ со средней интенсивностью проявляются полосы поглощения в области 1385 , 1395 см^{-1} . Эти данные свидетельствуют о монодентатной координации молекулы 1,2,4-триазолтиола-5 к центральному иону, через неподеленные пары электронов атома серы тионной группы. В спектрах указанных двухзамещанных комплексов в области $1605 \text{ см}^{-1} - 1610 \text{ см}^{-1}$ проявляются полосы поглощения деформационных колебаний кристаллизационных молекул воды.

ИК-спектры некоординированного 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 заметно отличается от спектра 1,2,4-триазолтиола-5 в области $1400-1500 \text{ см}^{-1}$ и $2515 - 2550 \text{ см}^{-1}$. Проявляющиеся очень слабые полосы поглощения, в указанных областях спектра, могут быть отнесены к асимметрическим (ν_{as}) колебаниям сульфогидрильной группы (рис. 23). Кроме этих полос в спектре 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 при 1075 и 1210 см^{-1} проявляются полосы средней интенсивности, предположительно отнесенные нами к смешанным колебаниям $\nu_{(\text{C-N})} + \nu_{(\text{C-S})}$ групп молекулы 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5.

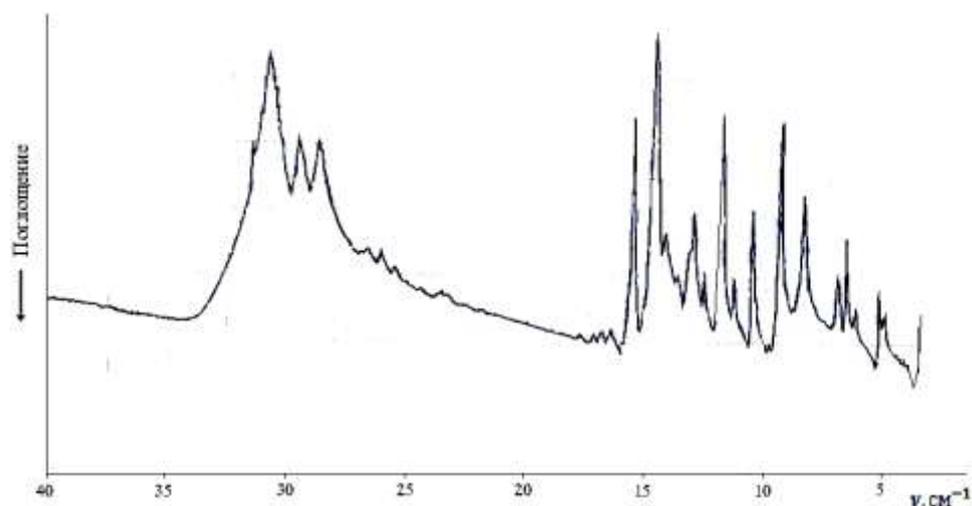


Рис. 23 - ИК-спектры 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5

В отличие от спектра некоординированного 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 (рис. 23), в котором присутствуют практически все полосы, имеющиеся в спектре 1,2,4-триазолтиола-5 и полосы метильной группы при 1430 см^{-1} , в спектре хлоридного комплекса состава $[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ в области $1660 - 2700\text{ см}^{-1}$ проявляются малоинтенсивные полосы при 820 и 1075 см^{-1} . Уменьшение интенсивности полос поглощений $\nu_{(\text{C-SH})}$ и их проявление в указанной области могут быть отнесены к координированной сульфгидрильной группы молекулы лиганда, а также предположительно, можно связывать с превращением $\nu_{(\text{C-SH})}$ в тионную в результате комплексообразования. В указанной области ИК-спектра исходного лиганда имеются две полосы поглощения при 1745 (сп) и 1690 см^{-1} (с) с плечом при 1660 см^{-1} (о.сл.), а в спектрах $[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ указанные полосы исчезают полностью. Эти полосы, вероятно, смещаются в низкочастотную область и сливаются с другими полосами лиганда (рис.24).

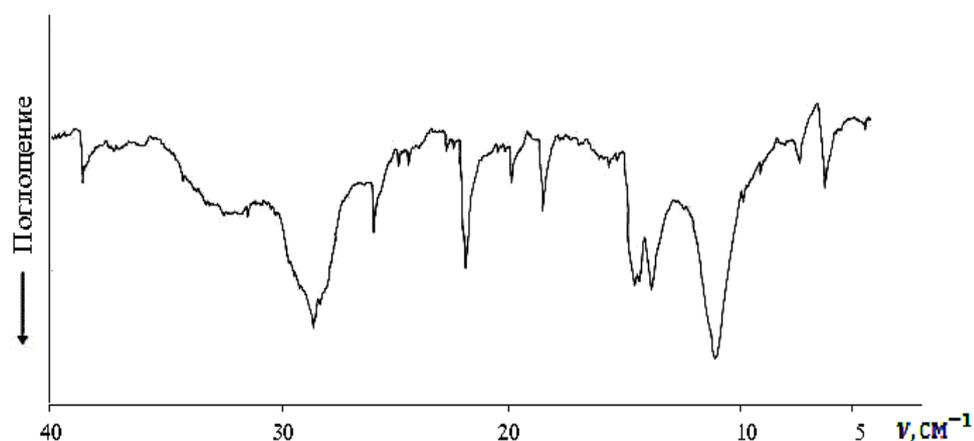


Рис. 24 - ИК- спектры $[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$

Полосы, связанные с колебаниями $\nu_{(C=S)} + \nu_{(C-N)}$ в некоординированном лиганде, в спектрах хлоридных комплексов проявляются при частотах 1075, 1085 и 945 см^{-1} и смещены в низкочастотную область на 8-10 см^{-1} . Выявленные изменения в характере спектров являются подтверждением координации молекулы 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 к иону меди (II) посредством атома серы сульфгидрильной группы. В ИК-спектре комплекса состава $[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ полосы поглощений сульфат ионов проявляются при 965, 1045 и 1083 см^{-1} , которые указывают на их внешнесферный характер.

Неизменность полосы поглощения $\nu_{(C-N)}$ как молекулы 1,2,4-триазолтиола-5, так и 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 в спектрах синтезированных координационных соединений общего состава: $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ и $[\text{CuL}^1_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$, показывает неучастие в этих соединениях атомов азота гетероцикла в координации к меди (II). В координационных соединениях состава: $[\text{CuL}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuL}_2]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CuL}^1_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuL}^1_2]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдается смещение полос поглощений $\nu_{(N-N)}$ молекулы исследованных лигандов на 17-25 см^{-1} в низкочастотную область по сравнению с исходным лигандом. Наблюдаемые изменения в характере спектров свидетельствуют об их бидентатной координации посредством атомов азота (N_1) и (N_2) молекулы триазолов и образовании хелатных, внутрикомплексных соединений.

Наблюдаемые изменения в характере ИК-спектров координационных соединений общего состава: $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Br}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\text{SO}_4)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2\text{Cl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Br}_2$, $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, синтезированные при мольном соотношении $\text{Cu:L}=1:1$, как с 1,2,4-триазолтиолом-5 так и с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 свидетельствуют о бидентатно-мостиковом характере координации изученных лигандов посредством одного из атомов азота гетероцикла и атома серы сульфгидрильной группы.

В таблицах 12-13 приведены данные ИК-спектров лигандов и синтезированных координационных соединений меди (II).

Таблица 12

Данные ИК-спектроскопических исследований координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5

Интервал частот см ⁻¹	L-лиганд 1,2,4-ТАТ-5	[CuL ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	[CuL ₂ (H ₂ O) ₂]Br ₂	[CuL ₂ (H ₂ O) ₂]SO ₄	[CuL ₂ (SCN) ₂]·H ₂ O	Отнесение
1	2	3	4	5	6	7
400-600	485с 595с	470с 514с	485ср 510ср 560сл	590	490ср, 540сл	(Me-N)
600-800	645с 685с	634с 710ср	615сл 791ср	615сл 675ср 725с 750ср	640сл, 680сл, 780сл	(Me-S) ν(CS) ν(N-N)
800-1000	820с 915с	880с 965сл	879с	850с 950с	835ср, 910с	ν(CH ₃)
1000-1200	1040с 1180с	1051с 1191с	1096ср 1185ср	1010с 1095ср 1105ср 1150ср 1190с	1065сл, 1090ср,	ν(C-N) ν(C=S) ν(SO)
1200-1400	1240ср 1285с	1286с 1387с	1281с 1380с		1220с 1275ср	ν(C-N) ν(CH)
1400-1600	1450с 1530с	1481с 1540ср	1466с	1415с 1550ср	1480сл 1545сл	ν(SO) ν(SH)
1600-2200	1625ср 1670ср 1895сл	1613с 1737сл	1621с 1741с	1605с 1650сл 1685сл 1805сл 1960сл	1660ср, 1675ср, 1695ср, 1740сл, 1845сл, 2055ср	ν(CN)+ δ(H ₂ O) ν(C≡N)
2200-3000	2050сл 2325с 2405ср 2545ср 2605сл 2740ср 2850сл 2960ср	2918сл	2859сл 2926с 2957ср	2510с 2615ср 2690ср 2810ср 2905ср	2295сл, 2445рл, 2505сл,	ν(SH) ν(CH) ν(OH) ν(C=S) ν(S-H) ν(NH ₂)
3000-3400	3070ср 3195сл 3230сл	3137шсл 2230сл	3132ср 3225сл 3434сл	3050ср 3110ср 3255сл 3310сл	3080сл, 3210сл, 3310сл,	ν(NH ₂) ν(H ₂ O) ν _s (H ₂ O)

Таблица 13

**Данные ИК-спектроскопических исследований некоторых
координационных соединений меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5**

Интервал частот см^{-1}	L-лиг. 3-Мет-1,2,4-Тат-5	$[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	$[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$	$[\text{CuL}^1_2(\text{SCN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Отнесение
1	2	3	4	5	6	7
400-600	428с 491с 555с 598с	410сл 540с 570ср	415 580	450сл 560с	480сл, 565сл	(Me-N)
600-800	636с 679с 758ср	605сл 630сл 680сл 710с	615сл 665ср 725с 745ср	650с 705ср	625с, 695ср, 770ср	(Me-S) $\nu(\text{CS})$ $\nu(\text{N-N})$
800-1000	840с 974сл		855с 950с	845ср 930с 990сл	840ср, 920с, 975ср	$\nu(\text{CH}_3)$
1000-1200	1003с 1032с 1103сл 1174сл	1010сл 1150с 1180ср	1020с 1090ср 1120ср 1150ср 1180с	1050с 1115с 1180с	1045с, 1070сл, 1140с, 1175с	$\nu(\text{C-N})$ $\nu(\text{C=S})$ $\nu(\text{SO})$ $\nu(\text{CH})$
1200-1400	1217ср 1265с 1323ср 1365с 1388ср	1320сл 1370ср		1250с 1275ср	1230ср 1255ср	$\nu(\text{C-N})$
1400-1600	1425сл 2445с 2550с	1460с 1570сл	1425с 1550ср	1545с 1570сл	1520с, 1550сл	$\nu(\text{CH}_3)+$ $\nu(\text{C-N}+$ $\text{C-C})$ $\nu(\text{кольцо})$
1600-1800	2635сл 2650сл 2705сл 2765сл	1605с 1650с 1705ср 1730ср 1750сл	1610с 1645сл 1685сл	1615ср 1705ср	1605ср, 1695сл, 1750сл, 1770сл	$\delta(\text{H}_2\text{O})$ $\nu(\text{CN})$
1800-2200			1810сл 1965сл	1840сл 1915сл 2020 2045с	1865ср, 2040сл, 2080с, 2135ср	$\nu(\text{C=N})$
2200-3000	2295сл 2440сл 2530сл 2625ср 2690сл 2880с 2938с	2360ср 2390ср 2950ср	2515с 2620ср 2680ср 2815ср 2910ср	2210ср 2505с	2290сл, 2550сл, 2605сл, 2745сл	$\nu(\text{SH})$ $\nu(\text{CH})$ $\nu(\text{OH})$ $\nu(\text{C=S})$ $\nu(\text{NH}_2)$
3000-3400	3050с 3135сл	3105ср 3150ср 3190сл 3250с 3360с	3055ср 3110ср 3245сл 3320сл	3040сл 3085сл 3115сл	3070сл 3230сл	$\nu(\text{NH}_2)$ $\nu(\text{H}_2\text{O})$ $\nu_s(\text{H}_2\text{O})$

На основании проведенных ИК-спектроскопических исследований исходных лигандов и синтезированных соединений установлен характер координации молекул 1,2,4-триазолтиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 к иону меди (II). Показано, что в зависимости от состава реакционной системы, соотношения реагирующих компонентов и условия проведения синтеза, указанные лиганды могут координироваться с ионом меди (II) как монодентатные, бидентатные или бидентатно-мостиковые.

4.2. Рентгенофазовый анализ синтезированных координационных соединений меди (II)

Параметры элементарной ячейки кристаллической решетки синтезированных координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 были определены методом рентгенофазового анализа (РФА).

Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре PHILIPS–PW 1700 Cu K_{α} -излучение, Ni-фильтр, сцинтилляционный детектор, шаг $0,015^{\circ}$, диапазон измеренный 2θ от 5 до 30° . Измерения проводили при комнатной температуре, в качестве внешнего стандарта использовали порошок кремния ($\alpha=5,4309 \text{ \AA}$).

Среди синтезированных и исходных соединений удалось идентифицировать рентгенограмму 1,2,4-триазолтиола-5 ($C_2H_3N_3S$), исходного пентагидрата сульфата меди (II) ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) и координационных соединений составов: $[CuL_2]SO_4 \cdot 2H_2O$; $[CuL_2](SCN)_2 \cdot H_2O$; $[CuL_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$.

Рентгенограммы координационных соединений содержат множество резких рефлексов, свидетельствующих об их достаточно высокой степени кристалличности. Интенсивность линий оценивали по 100 бальной шкале, расшифровку рентгенограммы проводили по Стипл-Липсону [99]. Параметры элементарной ячейки координационных соединений определяли с точностью $\pm 0,02 \text{ \AA}$. Результаты расчетов по идентификации рентгенограмм

синтезированных соединений меди (II) представлены на рисунках 25-27 и в таблицах 14-18.

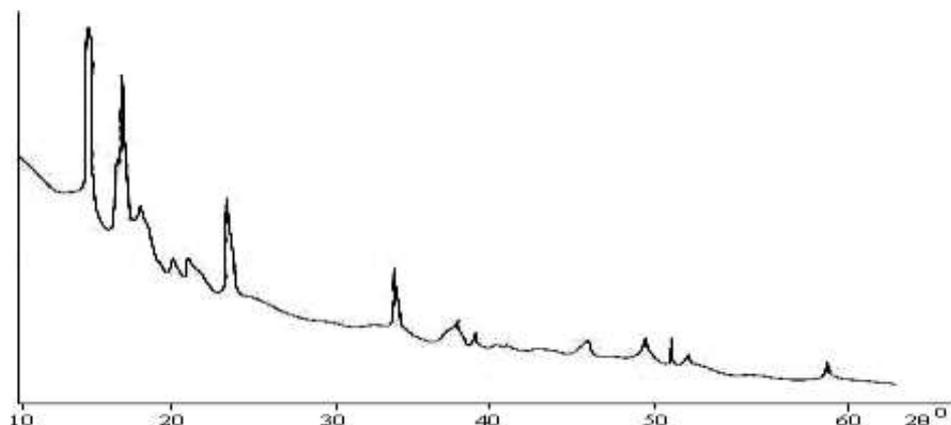


Рис. 25 - Рентгенограмма 1,2,4-триазолтиола-5 ($C_2H_3N_3S$).

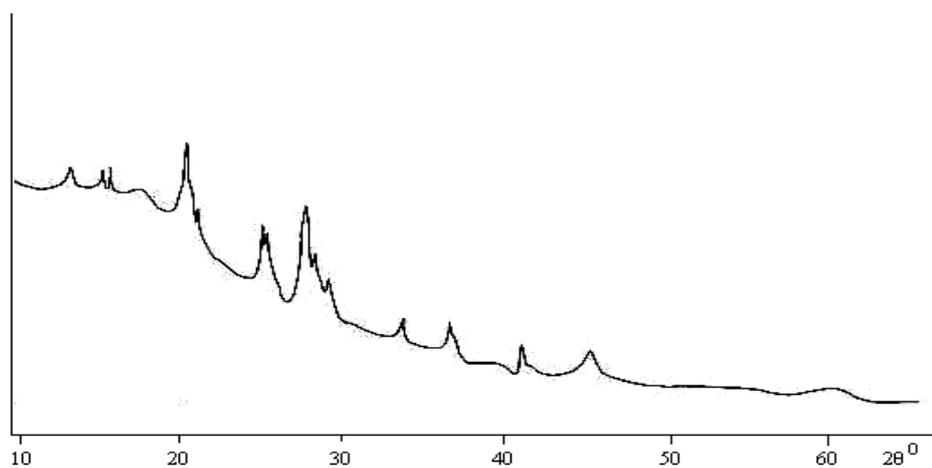


Рис. 26 - Рентгенограмма $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

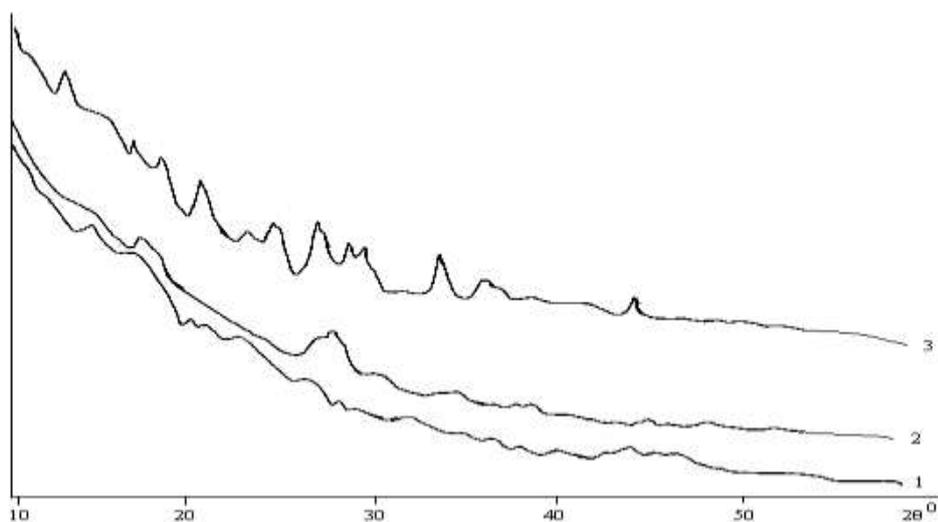


Рис. 27 - Рентгенограммы : 1 - $[CuL_2]SO_4 \cdot 2H_2O$; 2 - $[CuL_2](SCN)_2 \cdot H_2O$;
3 - $[CuL_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$.

Таблица 14

Идентификация рентгенограммы 1,2,4-триазолтиола-5 ($C_2H_3N_3S$)

№ п/п	2θ	$\sin \theta$	$\sin^2\theta_{\text{э}}$	$d/n, \text{Å}$	I	$\sin^2\theta_{\text{т}}$	hkl
1	2	3	4	5	6	7	8
1	13,6	0,1184	0,0140	6,51	25	0,0140	100
2	15,6	0,1357	0,0184	5,68	20	0,0168	030;110
3	17,6	0,1530	0,0234	5,04	25	0,0228	001;011
4	20,6	0,1718	0,0319	4,31	100	0,0338	130
5	22,6	0,1959	0,0383	3,93	30	0,0390	111
6	25,6	0,2215	0,0490	3,48	75	0,0492	140
7	28,0	0,2419	0,0585	3,19	100	0,0582	210
8	28,4	0,2453	0,0601	3,14	50	0,0582	210
9	29,2	0,2521	0,0666	3,06	35	0,0650	220
10	36,6	0,3140	0,0985	2,45	30	0,0986	231
11	41,6	0,3551	0,1261	2,17	35	0,1260	300
12	45,2	0,3843	0,1476	2,00	30	0,1488	301

Таблица 15

Идентификация рентгенограммы соединения состава $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

№ п/п	2θ	$\sin \theta$	$\sin^2\theta_{\text{э}}$	$d/n, \text{Å}$	I	$\sin^2\theta_{\text{т}}$	hkl
1	2	3	4	5	6	7	8
1	15,0	0,1305	0,0169	5,91	100	0,0168;0,0176	0,11;020
2	16,8	0,1461	0,0213	5,28	45	0,0211	101
3	17,0	0,1478	0,0218	5,21	90	0,0211	101
4	18,0	0,1564	0,0244	4,93	50	0,0256	111
5	18,6	0,1616	0,0261	4,77	40	0,0263	120
6	21,6	0,1874	0,0351	4,31	10	0,0348	200
7	23,8	0,2062	0,0485	3,74	50	0,04720	201
8	34,0	0,2924	0,0854	2,63	30	0,0844	202
9	37,6	0,3223	0,1038	2,39	10	0,1020	222
10	49,6	0,4195	0,1760	1,84	15	0,1788	430
11	51,0	0,4321	0,1853	1,78	30	0,1820	043
12	52,0	0,4384	0,1922	1,70	10	0,1910	143
13	46,0	0,39,07	0,1526	1,97	15	0,1512	033;300

Таблица 16

Идентификация рентгенограммы координационного
соединения состава $[\text{CuL}_2]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

№ п/п	2θ	$\text{Sin } \theta$	$\text{Sin}^2\theta_{\text{э}}$	$d/n, \text{ \AA}$	I	$\text{Sin}^2\theta_{\text{т}}$	hkl
1	2	3	4	5	6	7	8
1	15,0	0,1271	0,0161	6,066	100	0,0165	101
2	17,0	0,1478	0,0218	5,216	60	0,0210	120
3	20,0	0,1736	0,0301	4,441	60	0,0296	210
4	21,0	0,1822	0,0331	4,231	40	0,0324	0,20
5	23,0	0,1994	0,0397	3,866	80	0,0400	002; 211
6	26,6	0,2300	0,0529	3,352	70	0,0540	0,22
7	28,0	0,2419	0,0585	3,187	40	0,0584	230;300
8	29,0	0,2504	0,0627	3,079	20	0,0621	310
9	32,0	0,2756	0,0759	2,794	50	0,0729	320
10	35,0	0,3007	0,0904	2,564	15	0,0900	0,003
11	36,4	0,3123	0,0975	2,468	40	0,0965	103
12	39,0	0,3338	0,1114	2,309	30	0,1109	113
13	41,0	0,3502	0,1226	2,201	45	0,1260	251
14	44,0	0,3746	0,1403	2,058	15	0,1396	0,61
15	45,5	0,3875	0,1501	1,989	40	0,1476	601
16	46,2	0,3923	0,1539	1,965	15	0,1521	313
17	47,6	0,4035	0,1628	1,910	20	0,1636	014;500

Таблица 17

Идентификация рентгенограммы координационного
соединения состава $[\text{CuL}_2](\text{SCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

№ п/п	2θ	$\text{Sin } \theta$	$\text{Sin}^2\theta_{\text{э}}$	$d/n, \text{ \AA}$	I	$\text{Sin}^2\theta_{\text{т}}$	hkl
1	17,0	0,1478	0,0218	5,21	70	0,0224	111
2	26,6	0,2284	0,0521	3,37	70	0,0510	102;131
3	27,6	0,2385	0,0569	3,23	100	0,0572	0,22
4	29,6	0,2554	0,0652	3,02	30	0,0648;0,0653	230;122
5	33,2	0,2857	0,0816	2,70	30	0,0836;0,0796	301;2012
6	34,0	0,2924	0,0855	2,63	35	0,0850	312
7	37,2	0,3490	0,1018	2,42	30	0,1007	0,13;0,53
8	38,2	0,3272	0,1070	2,83	30	0,1088	151;330
9	44,2	0,3762	0,1415	2,05	15	0,1440	420

Таблица 18

Идентификация рентгенограммы координационного
соединения состава $[\text{CuL}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

№ п/п	2θ	$\text{Sin } \theta$	$\text{Sin}^2\theta_{\Sigma}$	$d/n, \text{Å}$	I	$\text{Sin}^2\theta_{\Gamma}$	hkl
1	11,2	0,0957	0,0092	8,047	35	0,0091	101
2	12,7	0,1098	0,0120	7,028	45	0,0120	001
3	14,6	0,1271	0,0161	6,066	30	0,0168	001
4	18,1	0,1564	0,0244	4,930	45	0,0256	111
5	20,2	0,1754	0,0306	4,395	50	0,0300	021
6	22,8	0,1977	0,0390	3,899	30	0,0388	121
7	24,2	0,2096	0,0440	3,678	60	0,0484	130;320
8	26,5	0,2300	0,0529	3,352	100	0,0528	211;031
9	29,0	0,2504	0,0627	3,079	65	0,0628	122
10	33,0	0,2840	0,0806	2,714	60	0,0792	300;140
11	33,5	0,3057	0,0934	2,552	20	0,0916	141;301
12	43,0	0,3606	0,1366	2,085	30	0,1384	123

В таблице 19 приведены величины вычисленных значений параметров элементарных ячеек, а также число формульных единиц в ячейке и некоторые другие структурные параметры кристаллических решеток исследованных координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5.

Таблица 19

Кристаллографические данные и параметры структуры
исследованных комплексов меди (II)

Соединение	Молекул. масса, г	Параметры кристалл. решетки			Синго- ния	Плот. экспер. г/см ³	Плот. расчѐт. г/см ³
		a, Å	b, Å	c, Å			
$\text{CuC}_4\text{N}_6\text{H}_{10}\text{S}_3\text{O}_6$	398	9,583	12,85	7,71	Ромби- ческая Пр. гр: C 2/c: Z=2	1,360	1,398
$\text{CuC}_6\text{N}_8\text{H}_8\text{S}_4\text{O}$	299	8,56	12,85	6,29		1,520	1,691
$\text{CuC}_4\text{N}_6\text{H}_{10}\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$	272	8,22	11,57	7,46		1,601	1,603

4.3. Изучение молярной электрической проводимости координационных соединений меди (II)

Кондуктометрическим методом с использованием моста переменного тока Р-5021 в термостатируемой ячейке с платиновыми электродами при рабочей частоте $1 \cdot 10^4$ Гц измерена молярная электрическая проводимость (μ) координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5.

Большинство из синтезированных координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 трудно-растворимы в воде, ДМСО, этаноле и других органических растворителях. В связи с этим мы изучали молярную электрическую проводимость только роданидсодержащих координационных соединений меди (II), которые хорошо растворимы в диметилформамиде.

Исследована концентрационная и температурная зависимость молярной электрической проводимости диметилформамидных растворов координационных соединений состава: $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuL}^1_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$ и $[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, где, L-1,2,4-триазолтиол-5, L^I - 3-метил-1,2,4-триазолтиол-5.

Проведенные исследования показали, что при разбавлении диметилформамидных растворов роданидсодержащих координационных соединений меди (II) значение их молярной электрической проводимости (μ) постепенно возрастает (табл. 20-25).

Таблица 20

Концентрационная зависимость молярной электрической проводимости координационного соединения $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

№ п/п	Концентрация растворов	Сопротивление, R, Ом	Молярная электропроводность, μ , Ом ⁻¹ см ² моль ⁻¹	Степень дис., α
1	$10 \cdot 10^{-4}$	7200	54,16	0,69
2	$8,3 \cdot 10^{-4}$	7360	63,84	0,82
3	$7,1 \cdot 10^{-4}$	8020	68,49	0,86
4	$6,2 \cdot 10^{-4}$	8830	71,23	0,90
5	$5,5 \cdot 10^{-4}$	9600	73,86	0,93
6	$5,0 \cdot 10^{-4}$	10280	75,87	0,97

Из данных таблицы 20 видно, что значения молярной электрической проводимости диметилформамидных растворов димерного комплекса состава $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{SCN})_2]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при концентрации $10 \cdot 10^{-4}$ моль/л равна $54,16 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$ и при разбавлении значение (μ) увеличивается до $75,87 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$. Эти данные соответствуют электрической проводимости электролитов состава 1:1.

В таблицах 21-22 приведены данные исследования молярной электрической проводимости координационных соединений состава: $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$ и $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$.

Таблица 21

Концентрационная зависимость молярной электрической проводимости координационного соединения $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$

№ п/п	Концентрация растворов	Сопротивление, R, Ом	Молярная электропроводность, μ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$	Степень дис., α
1	$10 \cdot 10^{-4}$	4675	83,42	0,68
2	$8,3 \cdot 10^{-4}$	5285	88,91	0,73
3	$7,1 \cdot 10^{-4}$	5870	93,57	0,76
4	$6,2 \cdot 10^{-4}$	6575	95,67	0,78
5	$5,5 \cdot 10^{-4}$	6680	106,15	0,86
6	$5,0 \cdot 10^{-4}$	6770	115,21	0,93

Таблица 22

Концентрационная зависимость молярной электрической проводимости координационного соединения $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$

№ п/п	Концентрация растворов	Сопротивление, R, Ом	Молярная электропроводность, μ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$	Степень дис., α
1	$10 \cdot 10^{-4}$	5020	77,68	0,68
2	$8,3 \cdot 10^{-4}$	5670	82,87	0,72
3	$7,1 \cdot 10^{-4}$	6130	89,61	0,78
4	$6,2 \cdot 10^{-4}$	6640	94,73	0,82
5	$5,5 \cdot 10^{-4}$	7135	99,38	0,88
6	$5,0 \cdot 10^{-4}$	7210	108,18	0,95

Из приведенных таблиц видно, что молярная электрическая проводимость диметилформамидного раствора координационных соединений

$[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$ (табл. 21-22) при концентрации $10 \cdot 10^{-4}$ моль/л равна 83,42 и 77,68 $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$, соответственно. Выявлено, что с уменьшением концентрации комплексов электрическая проводимость их растворов увеличивается и при концентрации равной $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л значение (μ) составляет 115,21 и 108,18 $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$. Согласно литературным данным [96,101], подобное значение молярной электрической проводимости диметилформамидного раствора является характерным электропроводности координационных соединений, диссоциирующих на один катион, два аниона и наоборот.

Таблица 23

Концентрационная зависимость молярной электрической проводимости координационного соединения $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

№ п/п	Концентрация растворов	Сопротивление, R, Ом	Молярная электропроводность, μ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$	Степень дис., α
1	$10 \cdot 10^{-4}$	9330	43,18	0,61
2	$8,3 \cdot 10^{-4}$	9090	51,69	0,72
3	$7,1 \cdot 10^{-4}$	9770	56,22	0,80
4	$6,2 \cdot 10^{-4}$	10450	60,19	0,85
5	$5,5 \cdot 10^{-4}$	11040	64,23	0,96
6	$5,0 \cdot 10^{-4}$	11500	67,82	0,97

Таблица 24

Концентрационная зависимость молярной электрической проводимости координационного соединения $[\text{CuL}^1_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

№ п/п	Концентрация растворов	Сопротивление, R, Ом	Молярная электропроводность, μ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$	Степень дис., α
1	$10 \cdot 10^{-4}$	8439	46,21	0,72
2	$8,3 \cdot 10^{-4}$	9467	49,63	0,77
3	$7,1 \cdot 10^{-4}$	10693	51,36	0,79
4	$6,2 \cdot 10^{-4}$	11200	56,16	0,88
5	$5,5 \cdot 10^{-4}$	11870	59,73	0,94
6	$5,0 \cdot 10^{-4}$	12300	63,41	0,97

Электрическая проводимость диметилформамидного раствора координационных соединений состава: $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuL}^1_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (табл. 23-24) в момент растворения

составляет 43,2 и 46,21 Ом⁻¹см²моль⁻¹, что является характерным для электропроводности слабых электролитов типа 1:1. При разбавлении диметилформаидного раствора [CuL₂(SCN)₂] \cdot 2H₂O и [CuL¹₂(SCN)₂] \cdot H₂O происходит увеличение значения их молярной электрической проводимости до 67,82 и 63,41 Ом⁻¹см²моль⁻¹. Вероятно, в избытке полярного растворителя-диметилформаида увеличивается диссоциация внутренней сферы комплекса, и роданид ионы вытесняются молекулами растворителя и переходят в раствор. В результате этого, молекулы диметилформаида замещают роданид ионы во внутренней сфере комплекса и координируются к иону меди (II) через донорные атомы азота, либо кислорода.

Значение молярной электрической проводимости координационного соединения состава [CuL¹₂(H₂O)₂] \cdot Cl₂, где L¹ - 3-метил-1,2,4-триазолтиол-5 при концентрации 10 \cdot 10⁻⁴ моль/л составляет 82,97 Ом⁻¹см²моль⁻¹ (табл. 25) и при разбавлении раствора значение μ увеличивается до 103,79 Ом⁻¹ см² моль⁻¹. Высокое значение μ диметилформаидных растворов комплексов характерно электролитам типа 1:2, диссоциирующим на один катион и два аниона.

Таблица 25

Концентрационная зависимость молярной электрической проводимости координационного соединения [CuL¹₂(H₂O)₂] \cdot Cl₂

№ п/п	Концентрация растворов	Сопротивление, R, Ом	Молярная электропроводность, μ , Ом ⁻¹ см ² моль ⁻¹	Степень дис., α
1	10 \cdot 10 ⁻⁴	4700	82,97	0,72
2	8,3 \cdot 10 ⁻⁴	5100	92,13	0,77
3	7,1 \cdot 10 ⁻⁴	5695	96,45	0,79
4	6,2 \cdot 10 ⁻⁴	6355	98,98	0,88
5	5,5 \cdot 10 ⁻⁴	7040	100,72	0,94
6	5,0 \cdot 10 ⁻⁴	7515	103,79	0,97

Для наглядности на рисунке 28 приведены кривые зависимости молярной электрической проводимости диметилформаидных растворов для моноядерных и биядерных роданидсодержащих комплексов меди (II) состава: [CuL₂(SCN)₂] \cdot H₂O, [CuL¹₂(SCN)₂] \cdot H₂O [Cu₂L₂(H₂O)₂(SCN)₂] \cdot Cl₂,

$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Из этого рисунка видно, что значение молярной электрической проводимости указанных комплексов меди (II) с уменьшением их концентрации несколько увеличивается. Это можно объяснить их частичной диссоциацией в диметилформамиде и вытеснением внутрисферных роданид-ионов молекулами ДМФА.

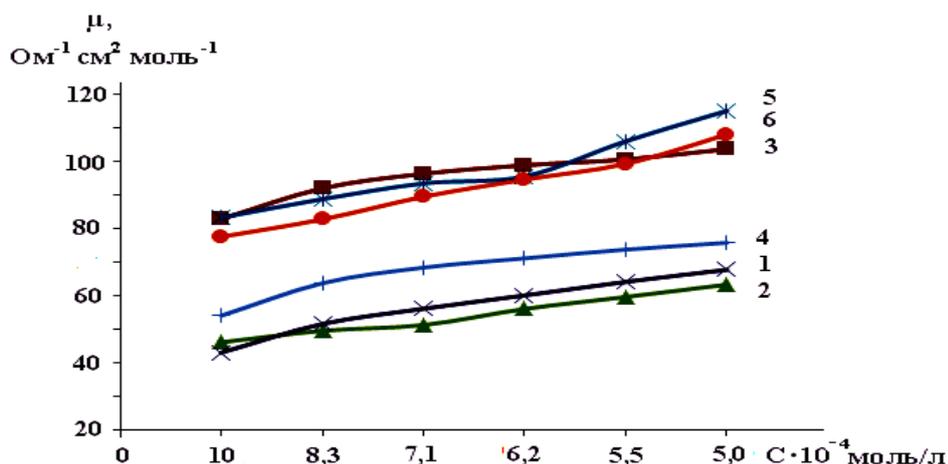


Рис. 28 – Зависимость молярной электрической проводимости комплексов:

1. $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2 - $[\text{CuL}^1_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$; 3 - $[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$;
- 4 - $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 5- $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$;
- 6 - $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$ от концентрации в среде ДМФА при 25°C где: L-1,2,4-тиазолтиол-5; L¹-3-метил-1,2,4-тиазолтиол-5

Выявлено, что кривая зависимости μ от концентрации для комплекса состава $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ несколько отличается от характера кривых биядерных комплексов, поскольку в интервале концентраций $3,1-4,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л в ней имеется изгиб, который, вероятно, можно объяснить образованием нового промежуточного соединения, являющегося менее растворимым соединением по сравнению с исходным комплексом.

В таблицах 26 и 27 для сравнения приведены данные исследований изменения молярной электрической проводимости от разбавления и концентрация для всех роданидсодержащих координационных соединений меди (II). Из приведенных таблиц видно, что с уменьшением концентрации комплексов значения их молярной электрической проводимости закономерно увеличиваются. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о

том, что синтезированные координационные соединения меди (II) являются лабильными и реакционноспособными веществами, а внутрисферные ацидолиганды могут замещаться потенциально активными органическими лигандами.

Изучение зависимости молярной электрической проводимости от температуры, позволили аналитическим путем определить величины энергии активации, соответствующей электропроводности растворов комплексов. Для расчета энергии активации был построен график зависимости $\lg \mu$ от обратной температуры.

На рисунке 29 представлена зависимость логарифма молярной электрической проводимости координационного соединения состава $[\text{CuL}_2^1(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ от $1/T$. По значению тангенса угла наклона (α) зависимости $\lg \mu$ от $1/T$ была определена энергия активации электропроводности раствора комплексов меди (II).

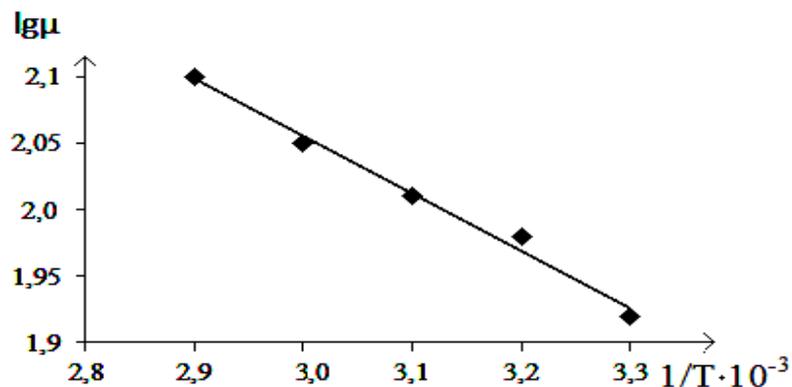


Рис. 29 - Зависимость логарифма молярной электропроводности $[\text{CuL}_2^1(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ от обратной температуры.

Таким образом, изучение концентрационной и температурной зависимости молярной электрической проводимости диметилформамидных растворов синтезированных хлоридных и роданидсодержащих комплексов меди (II) позволили установить наличие внутренней и внешней сферы в его координационных соединениях с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5.

Таблица 26

Концентрационная зависимость молярной электрической проводимости моноядерных и биядерных координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 (μ , Ом⁻¹ см² моль⁻¹)

№	Соединение	Растворитель	Концентрация комплекса					
			$1 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
1.	[CuL ₂ (SCN) ₂]·H ₂ O	ДМФА	43,18	51,69	56,22	60,19	64,23	67,82
2.	[CuL ^I ₂ (SCN) ₂]·H ₂ O	ДМФА	46,21	49,63	51,36	56,16	59,73	63,41
3.	[CuL ^I ₂ (H ₂ O) ₂]Cl ₂	ДМФА	82,97	92,13	96,45	98,98	100,72	103,79
4.	[Cu ₂ L ₂ (H ₂ O) ₂ (SCN) ₂]SO ₄ ·H ₂ O	ДМФА	54,16	63,84	68,49	71,23	73,86	75,87
5.	[Cu ₂ L ₂ (H ₂ O) ₂ (SCN) ₂]Cl ₂	ДМФА	83,42	88,91	93,57	95,67	106,15	115,21
6.	[Cu ₂ L ^I ₂ (H ₂ O) ₂ (SCN) ₂]Cl ₂	ДМФА	77,68	82,87	89,61	94,73	99,38	108,18

Таблица 27

Температурная зависимость молярной электрической проводимости координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5

№	Соединение	Растворитель	25 °С	35 °С	45 °С	55 °С	65 °С	$E_{\text{акт}}$ Кал/моль
1.	$[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	ДМФА	42,37	54,16	61,32	69,73	75,65	11,94
2.	$[\text{CuL}^1_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	ДМФА	43,62	51,18	58,12	64,30	69,21	9,56
3.	$[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	ДМФА	83,42	95,17	100,77	113,38	125,80	10,98
4.	$[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ДМФА	53,87	67,41	76,32	84,23	91,55	5,26
5.	$[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$	H_2O	82,54	91,23	98,73	116,42	129,14	9,55
6.	$[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$	ДМФА	79,43	87,25	94,54	107,14	119,82	8,60

4.4. Исследование биологической активности координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5

Изучение физиологической активности координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом и его производными, которые также являются биоактивными соединениями и входят в состав многих лекарственных препаратов, представляет теоретический и практический интерес.

В работах [106-108] предложена более совершенная технология выращивания и внедрение в производство высокоурожайных сортов ряда сельскохозяйственных культур с использованием координационных соединений железа (II), меди (II) и других микроэлементов.

В настоящем разделе приведены результаты исследований, посвященные влиянию координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 на всхожесть, энергию прорастания и интенсивность роста семян пшеницы.

В связи с тем, что большинство из синтезированных координационных соединений меди (II) как с 1,2,4-триазолтиолом-5, так и с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 являются трудно растворимыми, поэтому для испытания их физиологической активности использовали 0,001 % растворы.

В качестве объекта для исследования использовали семена пшеницы сорта "Киргискакая - 100", которые обрабатывались растворами комплексов $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ и $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В качестве контроля использовали воду, гидразид малеиновой кислоты - (ГМК), а для сравнения сульфат меди (II) и 1,2,4-триазолтиол-5 соответствующих концентраций. Семена опытных и контрольных вариантов проращивались в чашках Петри на фильтровальной бумаге в термостате при температуре 25 °С.

В лабораторных условиях предварительные опыты проводились в трехкратной повторности в количестве 50 семян в каждой чашке, согласно [109-112]. Всхожесть и энергию прорастания семян пшеницы определяли

согласно Веллингтону. Для замочки семян готовили 100 мл раствора, содержащий 0,001 г комплексных соединений $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ и $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Перед севом семена пшеницы замачивались в течение 18 - 24 часов в 0,001 % растворах исследуемых координационных соединений. Энергия прорастания семян определялась на 2-е, всхожесть - на 4-е сутки после высева. В контрольных вариантах семена увлажнялись водой. Затем, проводились ежедневные поливы, наблюдения за появлением всходов и учет количества проросших и гнилых семян. На 7 день проращивания проводился подсчет количеств проросших семян пшеницы.

Проведенные исследования физиологической активности координационного соединения меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 показали, что по сравнению с контролем (вода), всхожесть семян пшеницы под влиянием 0,001 % раствора $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ резко возрастает. Кроме того, установлен положительный эффект на рост и развитие семян пшеницы.

Следует отметить, что почти аналогичное влияние оказывают 0,001 % растворы 1,2,4-триазолтиола и CuSO_4 на энергию прорастания и развития семян пшеницы. Однако, при концентрации 0,1% сульфат меди оказывает ингибирующий эффект и в его растворе почти все семена пшеницы гниют на 2-3 сутки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

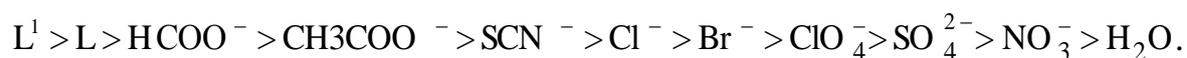
Анализ данных литературы показывает, что сведения, посвященные исследованию процессов комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в нейтральной 0,01-1,0 моль/л среде NaNO_3 в интервале температур 273-338 К отсутствуют. Данных о константах устойчивости и термодинамических характеристиках процессов комплексообразования в указанной системе также нет. Отсутствуют данные по синтезу и исследованию физико-химических свойств координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазотиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазотиолом-5, содержащие роданид-, хлорид-, бромид-, перхлорат-, сульфат- и нитрат-ионы. Не изучены реакции замещения координированных лигандов в роданид- и галогенсодержащих координационных соединениях меди (II) с перечисленными выше лигандами.

В этой связи изучены процессы комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 0,01-1,0 моль/л NaNO_3 в интервале температур 273-338 К. С использованием метода Бьеррума рассчитаны функции и константы образования четырёх комплексных форм меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5, оценены термодинамические характеристики процессов комплексообразования, установлено, что эти реакции являются ступенчатыми и обратимыми. Показано, что изменение концентрации нитрата натрия и температуры незначительно влияют на состав и свойства образующихся в растворе комплексов. Установлено, что значения констант устойчивости одно- и двухзамещенных комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5, образующиеся в нейтральной среде в 1,2 - 1,5 раза больше, по сравнению с аналогичными, формирующимися в кислой среде галогеноводородных кислот.

Полученные результаты позволили разработать оптимальные условия синтеза новых координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и его производным в нейтральной среде. Синтезированы и идентифицированы 27 новых координационных соединений меди (II) с

изученными лигандами состав и свойства которых установлены на основе данных элементного и рентгенофазового анализов, сравнением ИК-спектров исходных лигандов и синтезированных координационных соединений, изучением молярной электропроводности диметилформаидных растворов комплексов в зависимости от концентрации и температуры.

Изучением реакции замещения внутрисферных лигандов в координационных соединениях меди (II) с триазолами установлен следующий ряд взаимного замещения лигандов:



На основе данных ИК-спектров установлено, что молекулы 1,2,4-триазолтиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 в его моноядерных и биядерных координационных соединениях к иону меди (II) координируются как монодентатно, через атом серы, так и бидентатно, посредством двух атомов азота молекулы гетероциклического лиганда.

Изучение концентрационной и температурной зависимости молярной электрической проводимости диметилформаидных растворов синтезированных хлоридных и роданидсодержащих комплексов меди (II) позволили установить наличие внутренней и внешней сферы в его координационных соединениях. Показано, что среди полученных координационных соединений имеются неэлектролиты, значения их молярной электрической проводимости в момент растворения в диметилформаиде составляет 43,18-67,82 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹, и электролиты типа 1:1 и 1:2, для которых значения μ лежат в интервале 75,87-115,21 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹ и более.

Исследованием физиологической активности координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 показано, что по сравнению с контролем (вода), всхожесть семян пшеницы под влиянием 0,001 % растворов комплексов резко возрастает. Выявлено, что при более высоких концентрациях (0,1-1,0 %) исследованные комплексы проявляют ингибирующий эффект на рост и развитие семян пшеницы.

ВЫВОДЫ

1. Потенциометрическим методом с использованием лигандных электродов на основе 1,2,4-триазолтиола-5 и его окисленной формы изучены процессы комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в растворах 0,01-1,0 моль/л нитрата натрия в интервале температур 273-338 К. Определены константы устойчивости комплексов и рассчитаны величины термодинамических функций изученных процессов в нейтральной среде.
2. Разработаны оптимальные условия синтеза и выделены в твердом виде 27 новых моноядерных и биядерных координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде этанола. Состав и строение синтезированных координационных соединений установлены данными элементного и рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии, кондуктометрии и потенциометрии.
3. Изучены реакции замещения внутрисферных лигандов в координационных соединениях меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5. Показано, что роданидные ионы и 1,2,4-триазолтиол-5 из внутренней сферы комплексов могут вытеснять ацидолиганды и молекулы воды. Установлен следующий ряд взаимного замещения лигандов в указанных координационных соединениях:

$$L^1 > L > HCOO^- > CH_3COO^- > SCN^- > Cl^- > Br^- > ClO_4^- > SO_4^{2-} > NO_3^- > H_2O.$$
4. ИК-спектроскопическим методом установлен характер координации молекул 1,2,4-триазолтиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 к иону меди (II). Показано, что в зависимости от условий синтеза и соотношения реагирующих компонентов молекулы изученных лигандов координируются к иону меди (II) как монодентатно, через атом серы тиольной группы, так и бидентатно-мостиковым способом, посредством двух атомов азота гетероцикла.
5. Рентгенографическим методом доказана индивидуальность полученных координационных соединений меди (II) и определены параметры элементарной ячейки. Показано, что хлоридные и бромидные координационные соединения имеют однотипное строение.
6. Кондуктометрическим методом изучена молярная электрическая проводимость диметилформамидных растворов синтезированных комплексов меди (II). Выявлено, что среди них имеются как не-электролиты, так и электролиты типа 1:1 и 1:2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скопенко, В.В. Координационная химия / В.В. Скопенко, А.Ю. Цивадзе, В.И. Савранский, А.Д. Гарновский - М.: Академкнига, 2007. - 488 - с.
2. Иванский, В.И. Химия гетероциклических соединений / В.И. Иванский - М.: Высшая школа, 1978. - 272 - с.
3. Кукушкин, Ю.Н. Химия координационных соединений / Ю.Н. Кукушкин - М.: Высшая школа, 1985. - 445 - с.
4. Басоло, Ф. "Механизмы неорганических реакций" (перевод с английского Марова И.Н., Петрухина О.М., под редакцией Ермакова А.Н.) / Ф. Басоло, Р.Дж. Пирсон - М.: Мир, 1971. - 592 - с.
5. Haasnoot, J.G. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands / J.G. Haasnoot // *Coord. Chem. Rev.*-2000. -V 131. - P. 200-202.
6. Huang, X.H. $\{Cu(mtz)_3(CuI)\}$: An Unprecedented Non-interpenetrated (12)(12-14)₃ Network with Triple-Stranded Helices / X.H. Huang, T.L. Sheng, Sh.Ch. Xiang et al. // *Inorg. Chem.* -2007. -V. 46. 1.2. -P. 497-500.
7. Ferrer, S., Aznar E., Lioret F. et al. One-Dimensional Metal-Organic Framework with Unprecedented Heptanuclear Copper Units / S. Ferrer, E. Aznar, F. Lloret et al. // *Inorg. Chem.* -2007. -V. 46. 1.2.-P. 372-374.
8. Абдулхаева, М.И. Биядерные разнолигандные координационные соединения молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом / М.И. Абдулхаева // Автореферат диссертации на соискание учёной степени канд. хим. наук. Душанбе, - 2011. -26 С.
9. Лавренова, Л.Г. Комплексы переходных металлов с 1,2,4-триазолом / Л.Г. Лавренова, С.В. Ларионов, З.А. Гранкина, В.Н. Икорский // *Журнал неорганической химии.* - 1983. Т. 28. - № 2. - С. 442-447.
10. Шакирова, О.Г. Комплексы клозо-боратов железа (II) с производными 1,2,4-триазола спин-кроссовер в комплексах клозо-боратов железа (II) с трис (пиразол-1-ил) метаном / О.Г. Шакирова, В.А. Далецкий, Л.Г. Лавренова, С.В. Трубина, С.Б. Эренбург, К.Ю. Жижин, Н.Т. Кузнецов // *Журнал неорганической химии.* - 2013. Т. 58. - № 6. - С. 739-745.

11. Лавренова, Л.Г. Комплексы металлов с 4-амино-1,2,4-триазолом / Л.Г. Лавренова, С.В. Ларионов, З.А. Гранкина // Изв. СО АН СССР серия хим. наук. - 1979. Т. 5. - С. 88-92.
12. Лавренова, Л.Г. Синтез и исследование комплексов переходных металлов с 3,5-диметил-4-амино-1,2,4-триазолом / Л.Г. Лавренова, И.А. Байдина, В.Н. Икорский, Л.А. Шелудякова, С.В. Ларионов // Журнал неорганической химии. - 1992. Т. 37. - № 3. - С. 630-636.
13. Мирошников, О.Н. Взаимодействие перхлората меди (II) с азотсодержащими лигандами в неводных средах / О.Н. Мирошников, В.А. Калибачук, А.Д. Гарновский, Л.В. Глущенко // Координационная химия. - 1988. - Т. 14. - №. 12. - С.1625-1628.
14. Гутман, В. Химия координационных соединений в неводных растворах / В. Гутман - М.: Мир. -1971 - с.
15. Барышников, Г.В. Структура комплексов цинка с 3-(пиридин-2-ил)-5-(арилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазолами в различных таутомерных формах: DFT и QTAIM исследование / Г.В. Барышников, Б.Ф. Минаев, А.А. Короп, В.А. Минаева, А.Н. Гусев // Журнал неорганической химии. - 2013. Т. 58. - № 8. - С. 1043-1050.
16. Гусев, А.Н. Комплексы цинка с 3-пиридинил-5-(2-салицилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазолами / А.Н. Гусев, В.Ф. Шульгин, С.Б. Мешкова, З.М. Топилова, М.А. Кискин, Г.Г. Александров, И.Л. Еременко // Журнал неорганической химии. -2011. Т. 56. - № 1. - С 35-42.
17. Лидер, Е.В. Синтез и исследование координационных соединений кобальта (II) никеля (II) и меди (II) с 4-(4-гидроксифенил)-1,2,4-триазолом / Е.В. Лидер, Е.В. Пересыпкина, Л.Г. Лавренова, Л.А. Шелудякова, А.И. Смоленцов, Т.И. Ярошенко, В.Н. Елохина // Координационная химия. - 2012. Т. 38. - № 5. - С. 367-376.
18. Лавренова, Л.Г. Комплексные соединения кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с 4,4¹-бис-1,2,4-триазолом / Л.Г. Лавренова, Г.А. Бикжанова, Л.А. Шелудякова, В.Н. Икорский и др. // Журнал неорганической химии. - 2001. Т. 46. - № 11. - С. 1841-1844.

19. Лавренова, Л.Г. Новые комплексы железа (II) с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом, обладающие спиновым переходом / Л.Г. Лавренова, О.Г. Шатрова, Ю.Г. Шведенков и др. // Координационная химия. - 1999. Т. 25. - № 2. - С. 208-213.
20. Лавренова, Л.Г. Высокотемпературный спиновый переход в координационных соединениях железа (II) с триазолами / Л.Г. Лавренова, В.Н. Икорский, В.А. Варнек и др. // Координационная химия. - 1986. Т. 12. - № 2. - С. 207-215.
21. Лавренова, Л.Г. Спиновый переход в комплексных соединениях железа (II) с 1,2,4-триазолами и тетразолами / Л.Г. Лавренова, С. В. Ларионов // Координационная химия. - 1998. Т. 24. - № 6. - С. 403-420.
22. Лавренова, Л.Г. Спиновый переход в координационных соединениях железа (II) с триазолами / Л.Г. Лавренова, В.Н. Икорский, В.А. Варнек, И.М. Оглезнева, С.В. Ларионов // Координационная химия. -1990. Т. 16. - № 5. - С. 654-661.
23. Lavrenova, L.G. Spin-crossover and thermochromism in complexes of iron(II) iodide and thiocyanate with 4-amirio-1,2,4-triazole / L.G. Lavrenova, N.G. Yudina, V.N. Ikorskii, V.A. Varnek, I.M. Oglesneva, S.V. Larionov // Polyhedron. - 1995. -V. 14. № 10. -P. 1333-1337.
24. Шелудякова, Л.А. Исследование особенностей спинового перехода ${}^1A_1 \leftrightarrow {}^5T_2$ в комплексах железа (II) с 1,2,4-триазолом методом ИК-спектроскопии / Л.А. Шелудякова, Л.Г. Лавренова // Журнал структурной химии. - 1997. Т. 38. - №.5. - С. 1015-1018.
25. Bessergenev, V.G. Thermodynamic studies of thermochroaic phase transition in coordination compound of iron with triazole / V.G. Bessergenev, G.A. Beresovski, L.G. Lavrenova, S.V. Larionov // SPIE Proceedings. San Diego. California. USA. - 1995. -V. 2531. -P.82.
26. Бессергенов, В.Г. Термодинамические свойства координационных соединений нитратов железа (II) и меди (II) с 4-амино-1,2,4-триазолом / В.Г. Бессергенов, Г.А. Березовский, Л.Г. Лавренова, С.В. Ларионов. // Журн. физ. химии. - 1997. Т. 71. № 5. - С. 809-813.

27. Икорский, В.Н. Влияние воды на спиновые переходы в комплексах Fe (II) с триазолами / В.Н. Икорский // Доклады Академии Наук. -2001. Т. 377. - № 3. - С. 353-355.
28. Шакирова, О.Г. Синтез и исследование комплексов железа (II) с 1,2,4-триазолами / О.Г. Шакирова // Тезисы докладов XXXV Международной научной студенческой конференции «Студент и ШТГ», Новосибирск - 1997. - С. 116-117.
29. Шакирова, О.Г. Новые комплексы железа (II) с 1,2,4-триазолами, обладающие спиновым переходом и термохромизмом / О.Г. Шакирова, Л.Г. Лавренова // Тезисы докладов XXX Студенческой конференции, Комсомольск-на-Амуре - 1999. - С. 34-35.
30. Шакирова, О.Г. Синтез и физико-химическое исследование комплексов железа (II) с 1,2,4-триазолами / О.Г. Шакирова, Л.Г. Лавренова // Тезисы докладов II Международного Симпозиума «Химия и Химическое образование», Владивосток, - 2000. - С. 73-74.
31. Шатрова, О.Г. Исследование спинового перехода ${}^1A_{1g} \leftrightarrow {}^5T_{2g}$ в гетерометаллических фазах $Fe_xNi_x(Htrz)_3(NO_3)_2 \cdot H_2O$ ($Htrz = 1,2,4$ -триазол) / О.Г. Шатрова, Ю.Г. Шведенков, Д.Ю. Наумов и др. // Журнал структурной химии. - 2002. Т. 43. - № 4. - С. 649-656.
32. Haasnoot, J.G. Preparation and vibrational spectra of 4,4'-bi-1,2,4-triazole and some of its complexes with transition metal (II) thiocyanates / J.G. Haasnoot, W.L. Groeneveld // Z. Naturforsch. - 1979. - V.34b. - P. 1500-1506.
33. Vreugdenhil, W. Magnetic and spectroscopic properties of metal (II) thiocyanate compounds with 3,4-substituted 1,2,4-triazoles / W. Vreugdenhil, M.F.J. Shoondergang, J.G. Haasnoot et al // Z. Naturforsch. - 1987. 42 b. - P. 791-795.
34. Vreugdenhil, W. High spin o Low spin transition in $Fe(NCS)_2(4,4'$ -fc/s-1,2,4-triazole) $_2 \cdot (H_2O)$. X-ray crystal structure and magnetic, Mossbauer and EPR properties / W. Vreugdenhil, J.H. Diemen, R.A.G. De Graaf et al. // Polyhedron. - 1990. - V.9. № 24. - P.2971-2979.

35. Vreugdenhil, W. Structure of poly-diaqua-Z/s (p-bi-1,2,4-triazole-N (I), N (I)) manganese (II) dinitratedihydrate / W. Vreugdenhil, J.G. Haasnoot, R.A.G. De Graaf et al. // *Acta Crystallography*. - 1987. - V.43. - P. 1527-1530.
36. Garcia, Y. Pressure-induced high spin state in $\text{Fe}(\text{btr})_2(\text{NCS})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (btr-4,4'-bis-1,2,4-triazole) / Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, G. Schmitt, P. Gutlich // *J. Phys. Chem.* - 2000. - V. 104. № 21. - P. 5045-5048.
37. Garcia, Y. Two-step spin conversion for the three-dimensional compound tris (4,4'-bis-1,2,4-triazole) iron (II) diperchlorate / Y. Garcia, O. Kahn, L. Rabardel, B. Chansou, L. Salmon, J. Tuchagues // *Inorg. Chem.* - 1999. - V. 38. - P. 4663-4670.
38. Шакирова, О.Г. Синтез и физико-химическое исследование комплексов железа (II), кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с 4-(пиридил-2)-1,2,4-триазолом / О.Г. Шакирова, Л.Г. Лавренова, Ю.Г. Шведенков и др. // *Координационная химия*. - 2004. - Т. 30. №7. - С. 507-513.
39. Леонова, Т.Г. Комплексы металлов с 3-амино-1,2,4-триазолом / Т.Г. Леонова, Л.Г. Лавренова, С.В. Ларионов и др. // *Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук*. - 1984. Вып. 1. - С. 82-87.
40. Бушуев, М.Б. Синтез и исследование координационных соединений меди (II) и кобальта (II) с 3,5-дифенил-4-амино-1,2,4-триазолом / М.Б. Бушуев, А.В. Вировец, Д.Ю. Наумов, Ю.Г. Шведенков и др. // *Координационная химия*. - 2006. - Т. 32. № 5. - С. 323-335.
41. Cingi, M.B., Lanfredi A.M.M., Tiripicchio A. et al. Structure of bis (3-acetylamino-1,2,4-triazole-0,N₄) diaquacopper sulfate pentahydrate / M.B. Cingi, A.M.M. Lanfredi, A. Tiripicchio et al. // *Acta Cryst.* - 1989. - V. 45. - P. 601-604.
42. Cingi, M.B. Synthesis and characterization of mononuclear complexes containing 3-acetylamino-1,2,4-triazole (aat). X-ray structure of $\text{Co}(\text{aat})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2$ / M.B. Cingi, M. Lanfranchi, A.M.M. Lanfredi et al. // *Inorg. Chim. Acta*. - 1993. - V. 209. - P. 219-223.

43. Virovets, A.V. Bis (3-acetylamino-1,2,4-triazole-0,N₄) bis(nitrato-0) copper (II) / A.V. Virovets, D.Yu. Naumov, L.G. Lavrenova, M.B. Bushuev // Acta Cryst. - 1999. - С. 55.
44. Сокол, В.И. Синтез, строение и свойства комплексов 3-фенил-5,5-диметил-5,6-дигидро-1,2,4-триазоло(3,4-а) изохинолина с нитратами меди (II) и кобальта (II) / В.И. Сокол, В.В. Давидов, Н.Ю. Меркурьева, В.С. Сергиенко и др. // Координационная химия. - 2006. - Т.32. № 6. - С. 419-432.
45. Лидер, Е.В. Синтез и исследование координационных соединений кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с 4-(3-гидроксифенил)-1,2,4-триазолом / Е.В. Лидер, Е.В. Пересыпкина, Л.Г. Лавренова, Л.А. Шелудякова и др. // Координационная химия. -2010. -Т. 36. № 5. -С. 337-346.
46. Лидер, Е.В. Координационные соединения кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с 4-(3,4-дихлорфенил)-1,2,4-триазолом / Е.В. Лидер, В.Н. Елохина, Л.Г. Лавренова, Ю.Г. Шведенков и др. // Координационная химия. - 2007. - Т. 33. № 1. - С. 39-46.
47. Гусев, А.Н. Координационное соединение ацетата кадмия с продуктом конденсации салицилового альдегида и 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-аминофенил)-1Н-1,2,4-триазола / А.Н. Гусев, В.Ф. Шульгин, М.А. Кискин, И.Л. Еременко // Координационная химия. - 2011. - Т. 37. № 2. - С. 119-123.
48. Лавренова, Л.Г. Координационные соединения металлов 1-го переходного ряда с 1,2,4-триазолами - синтез, структура, свойства / Л.Г. Лавренова, М.Б. Бушуев, О.Г. Шатрова, Е.В. Кириллова и др. // Тезисы докладов 21-й Международной Чугаевской конференции по координационной химии. - Киев, 2003. - С. 87-88.
49. Синдицкий, В.П. Колебательные спектры и строение координационных соединений металлов с 4-амино-1,2,4-триазолом в качестве бидентатного лиганда / В.П. Синдицкий, В.И. Сокол, А.Е. Фогелзанг, М. Дутов // Журнал неорганической химии. - 1987. - Т. 32. № 8. - С.1950-1955.

50. Gupta, B.K. Complexing behaviour of 2H-1,2,4-triazole-3-thiol complexes of Co (II), Ni (II), Cu (II), Ru (II), Rh (III), Pd (II), Pt (II), and Au (I) / B.K. Gupta, D.S. Gupta, U.C. Gupta, // *Agarwala Buell. Chem. Soc. Japan*, - 1978. - V.59. - P. 2724-2728.
51. Лавренова, Л.Г. и др. Исследование спинового перехода в новых термохромных комплексах железа (II) с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом / Л.Г. Лавренова, О.Г. Шатрова, В.Н. Икорский и др. // *Координационная химия*. - 2003. - Т. 29. № 1. - С. 24-30.
52. Шатрова, О.Г. Спиновый переход в твердых фазах $\text{Re}(\text{TP})_3(\text{ATP})(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где TP=1,2,4-триазол; ATP= 4-амино-1,2,4-триазол / О.Г. Шатрова, Л.Г. Лавренова, Ю.Г. Шведенков и др. // *Журнал структурной химии*. - 2000. - Т. 41. № 5. - С.964-973.
53. Лавренова, Л.Г. Влияние магнитного разбавления на спиновый переход в комплексе нитрата железа (II) с 4-амино-1,2,4-триазолом / Л.Г. Лавренова, В.Н. Икорский, В.А. Варнек, И.М. Оглезнева, С.В. Ларионов // *Журнал структурной химии*. - 1993. - Т. 34. №6. - С. 145-151.
54. Хисамутдинов, Р.А. Стереохимические особенности комплексов палладия (II) и платина (II) с(RS)-1-(4-хлорофенил)-4,4-диметил-3-(1H-1,2,4-триазол-1-ил-метил)-пентан-3-олом / Р.А. Хисамутдинов, О.В. Шитикова, Г.Р. Анпилогова, Л.В. Голубятникова и др. // *Материалы VI Всероссийской научной INTERNET – конференции интеграции науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии (9-25 декабря) - 2011*. - С. 63-65.
55. Дустмохаммад, Самиипагале. Комплексы ртути (II), свинца (II) и 3d-металлов с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом / Дустмохаммад Самиипагале // *Автореферат диссертации на соискание учёной степени канд. хим. наук*. Душанбе, - 2012. -22. С.
56. Леонова, Т.Г. Комплексы нитратов Ni^{2+} , Cu^{2+} с 4-амино-3,5-дигидразино-1,2,4-триазолом / Т.Г. Леонова, С.В. Ларионов, Л.А. Шелудякова, Т.Г. Леонова // *Журнал общей химии*. - 1987. - Т. 57. № 2. - С. 2590-2594.

57. Бушуев, М.Б. Синтез и строение комплексов кобальта (II) и меди (II) с 3,5-дифенил-4-амино-1,2,4-триазолом / М.Б. Бушуев, А.В. Вировец, Д.Ю. Наумов и др. // Тезисы докладов XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии. - Киев, 2003. - С. 215.
58. Лавренова, Л.Г. Синтез и исследование комплексов переходных металлов с 3,5-диметил-4-амино-1,2,4-триазолом / Л.Г. Лавренова, И.А. Байдина, В.Н. Икорский, Л.А. Шелудякова // Журнал неорганической химии. - 1992. Т. 37. № 3. С. 630-636.
59. Лавренова, А.Г. Комплексы металлов с 4-амино-1,2,4-триазолом / А.Г. Лавренова, С.В. Ларионов, З.А. Гранкина // Известия СОАН СССР. Серия химических наук. - 1979. - Т. 5. - С. 88.
60. Лавренова, Л.Г. Координационные соединения переходных металлов с 3,5-диметил-4-амино-1,2,4-триазолом / Л.Г. Лавренова, И.А. Байдина, В.Н. Икорский и др. // Журн. неорганической химии. - 1992. - Т. 37. - С. 630-636.
61. Вировец, А.В. Кристаллическая структура комплексного соединения хлорида меди (II) с 3,5-диметил-4-амино-1,2,4-триазолом и водой / А.В. Вировец, Н.В. Подберезская, Л.Г. Лавренова // Журнал структурной химии - 1997. - Т. 38. - С. 532-538.
62. Шакирова, О.Г. Координационные соединения Fe (III), Co (II), Ni (II) и Cu (II) с 4-пиридил-1,2,4-триазолом / О.Г. Шакирова и др. // Материалы XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии. - Киев, 2003. - С. 415-416.
63. Мирошников, О.И. Взаимодействие перхлората меди (II) с азотсодержащими основаниями в неводных средах / О.И. Мирошников, В.А. Калибачук, А.Д. Гарновский, Л.В. Глущенко // Координационная химия. - 1988. - Т. 14. - № 12. - С. 1625-1628.
64. Лавренова, А.Г. Комплексы переходных металлов с 1,2,4-триазолом / А.Г. Лавренова, С.В. Ларионов, З.А. Гранкина // Журнал неорганической химии. - 1983. - Т. 28. - № 2. - С. 442-447.

65. Бойкалова, Л.В. 1-алленилпиразол и 1-алленил-1,2,4-триазол в реакциях с HCl и хлоридами металлов / Л.В. Бойкалова, И.А. Зырянова, О.А. Тарасова, Н.Н. Чипанина и др. // Журнал общей химии. - 2003. - Т. 73. - № 10. - С. 1727-1733.
66. Ягодарова, Л.Д. Металлокомплексы макрогетероциклических соединений на основе замещенных 1,2,4-триазолов с четырехвалентными металлами / Л.Д. Ягодарова, Е.А. Данилова, Р.Н. Смирнов // Журнал общей химии. - 2003. - Т. 73. - № 2. - С. 331-335.
67. Бушуев, М.Б. Синтез и исследование комплексов перрената железа (II) с 4-пропил-1,2,4-триазолом, обладающих спиновым переходом $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ / М.Б. Бушуев, Л.Г. Лавренова, Ю.Г. Шведенков, А.В. Вировец и др. // Журнал неорганической химии. - 2007. - Т. 52. - № 1. - С. 51-56.
68. Сокол, В.И. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса дихлорида меди (II) с 1-изопропенилимидазолом / В.И. Сокол, Л.В. Байкалова, В.С. Сергиенко, О.А. Тарасова и др. // Координационная химия. - 2007. - Т. 33. - № 5. - С. 367-372.
69. Афзалетдинова, Н.Г. Изучение экстракции иридия (IV) из солянокислых растворов производных триазола (1-2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксалат-2-ил-метил)-1H-1,2,4-триазол) / Н.Г. Афзалетдинова, Ю.И. Муринов // Журнал общей химии. - 2008. - Т. 53. - № 2. - С. 380-384.
70. Анпилогова, Г.Р. Экстракция галлия (III) из солянокислых растворов 1-{[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил]-метил}-1H-1,2,4-триазолом / Г.Р. Анпилогова, Ю.И. Муринов // Журнал неорганической химии. - 2009. - Т. 54. - № 12. - С. 2104-2108.
71. Анпилогова, Г.Р. Экстракция палладия (II) 1-{[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил]-метил}-1H-1,2,4-триазолом из нитратно-нитритных растворов, моделирующих состав рафинатов Пурекс-процесса / Г.Р. Анпилогова, Р.А. Хисамутдинов, Ю.И. Муринов // Журнал прикладной химии. - 2010. - Т. 83. - № 6. - С. 893-898.
72. Хисамутдинов, Р.А. Экстракция палладия (II) из азотнокислых растворов 1-{[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил]-

- метил}-1H-1,2,4-триазолом / Р.А. Хисамутдинов, Г.Р. Анпилогова, Ю.И. Муринов, Л.В. Спирихин // Журнал неорганической химии. - 2010. - Т. 55. - № 12. - С. 2105-2110.
73. Хисамутдинов, Р.А. Экстракция меди (II) из солянокислых растворов 1-{[2-(2,4-дихлорфенил)-4-пропил-1,3-диоксолан-2-ил]-метил}-1H-1,2,4-триазолом / Р.А. Хисамутдинов, Г.Р. Анпилогова, И.П. Байкова, Ю.И. Муринов // Журнал неорганической химии. - 2010. - Т. 55. - № 6. - С. 1049–1054.
74. Хисамутдинов, Р.А. Экстракция палладия (II) из солянокислых растворов (RS)-1-(4-хлорфенил)-4,4-диметил-3-(1H-1,2,4-триазол-1-ил-метил)-пентан-1-олом / Р.А. Хисамутдинов, Г.Р. Анпилогова, Л.Г. Кривоносова, И.П. Байкова и др. // Журнал неорганической химии. - 2012. - Т. 57. - № 1. - С. 128-135.
75. Афзалетдинова, Н.Г. Исследование экстракции хлорокомплексов рутения (III) из солянокислых растворов нефтяными сульфоксидами / Н.Г. Афзалетдинова, Л.М. Рямова, Ю.И. Муринов, Р.В. Кунакова // Журнал неорганической химии. - 2007. - Т. 52. - №5. - С. 872-877.
76. Афзалетдинова, Н.Г. Состав и строение экстракционных хлорокомплексов родия (III) спроизводными триазола / Н.Г. Афзалетдинова, С.А. Грабовский, Ю.И. Муринов // Тезисы докладов XVIII Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Москва: - 2006. - Ч.1. - С. 127.
77. Горешник, Е.А. Купро (I) - π -комплексы с 1-аллилоксибензотриазолом. Синтез и кристаллическая структура соединений состава $\text{CuBF}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{OC}_3\text{H}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuCF}_3\text{COO} \cdot 2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3(\text{OC}_3\text{H}_5)$ / Е.А. Горешник, М.Г. Мискив // Координационная химия. - 2008. - Т. 34. - № 11. - С. 826-830.
78. Sengupta, S.K. Complexes of Cr (III), Mn (III), Fe (III) and Co (III) with triazolinethiones / S.K. Sengupta, S.K. Sahni, R.N. Kapoor // Indian J. Chem. - 1980. - A. 19. - N. 7. - P. 703-705.

79. Сафармамадов, С.М. Комплексообразование рения (V) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 8 моль/л HCl / С.М. Сафармамадов, А.А. Аминджонов, К.С. Мабаткадамова // Материалы Республиканской научной конференции: «Проблемы современной координационной химии (13-14 января). Душанбе. - 2011. - С. 205-206.
80. Аминджанов, А.А. Исследование комплексообразования рения (V) с 1,2,4-триазолтиолом-3 (5) / А.А. Аминджанов, К.У. Ахмедов, С.М. Баситова, К.В. Котегов // Журнал неорганической химии. - 1986. - Т. 31. - № 9. - С. 2283-2286.
81. Аминджонов, А.А. Комплексообразование рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl / А.А. Аминджонов, С.М. Сафармамадов // Журнал неорганической химии. - 1993. - Т. 38. - № 2. - С. 291-295.
82. Аминджонов, А.А. Комплексообразование рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl / А.А. Аминджонов, Н.Г. Кабиров, С.М. Сафармамадов // Журнал неорганической химии. - 2007. - Т. 52. - № 12. - С. 1998-2002.
83. Гамал Абделаиз Хусейн Абделрахман. Комплексные соединения рения (V) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом и 1,2,4-триазолтиолом / Гамал Абделаиз Хусейн Абделрахман // Автореферат диссертации на соискание учёной степени канд. хим. наук. Душанбе, - 2012. - 24. С.
84. Войнар, А.К. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека / А.К. Войнар - М.: Высшая школа, 1960 - 514 С.
85. Carl-Friedrich Kroger. Die Umsetzung metyisubsti Thiosemicarbazide mit aliphatischen Carbon-Sauren / Carl-Friedrich Kroger, Wolf Sattler und Haus Beger. // Liebigs. Ann. Chem. - 1961. - Bd. 643. - P. 128-135.
86. Джурабеков, У.М. Исследование процесса комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 при ионной силе 0,1 моль/л в интервале температур 273-338 К / У.М. Джурабеков, О.А. Азизкулова // Вестник Таджикского национального Университета. - 2012. - №1/1(77). - С. 143-149.

87. Джурабеков, У.М. Комплексообразование меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 при ионной силе 0,5 моль/л / У.М. Джурабеков, О.А. Азизкулова // Материалы VII Международной научно-практической конференции «Теория и практика современной науки» (3-4 октября). Москва. - 2012. Т.1. - С. 30-37.
88. Джурабеков, У.М. Комплексообразование меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 1,0 моль/л NaNO_3 при 308 К / У.М. Джурабеков // Таджикский национальный Университет центр подготовки квалифицированных специалистов. (Сборник материалов Республиканской научно теоретической конференции, 17-18 мая). Душанбе. - 2013. - С. 336-340.
89. Вайсбергер, А. Органические растворители / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, А. Тупс М.: - 1958. -518 - с.
90. Брутт, К. А. Практикум по химической технологии вяжущих материалов / К.А. Брутт, В.В. Тимошев М.: Высшая школа. - 1973. -502 - с.
91. Климова, В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений / В.А. Климова М.: “Химия”. - 1967. -208 - с.
92. Васильев, В.П. Аналитическая химия (Физико-химические методы анализа) / В.П. Васильев М.: Высшая школа. - 1989. - Т. 2. -384 - с.
93. Гиллебрандт, В.Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф. Гиллебрандт, Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт, Д.И. Гофман М.: Химия. - 1965. -1114 - с.
94. Накамото, К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото М.: Мир. 1991. С. 253-284.
95. Беллами, Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: ”Мир”.- 1971. - 203 - с.
96. Кукушкин, Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений / Ю.Н. Кукушкин Л.: Химия. -1987. -288 - с.
97. Азизкулова, О.А. Исследование процесса взаимодействия газообразного аммиака с твердыми комплексами молибдена (V) состава $[\text{MoOL}_2\text{Г}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / О.А. Азизкулова, А.О. Аминджанов // Матер.

- юбилейной научно-практической конференции посвященной 40-летию химфака и 65 летию д.х.н. профессора Якубова Х.М. «Проблемы современной химической науки и образования. Душанбе. -1999.-С. 55-57.
98. Пономарева, В.Д. Практикум по аналитической химии / В.Д. Пономарева, Л.И. Иванова, И.И. Самокиш и др. М.: «Высшая школа». - 1983. -271. - с.
99. Липсон, Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм / Г. Липсон, Г. Стипл М.: Мир. -1972. -384 - с.
100. Азизкулова, О.А. Исследование реакционной способности разнолигандных координационных соединений молибдена (V) / О.А. Азизкулова, А.О., Аминджанов А.Х. Каландаров // Тезисы докладов и сообщений III Регионального совещания Республик Средней Азии и Казахстана по химическим реактивам. Ташкент. - 1990. -С. 89.
101. Азизкулова, О.А. Реакции замещения лигандов в комплексных соединениях меди (II) / О.А. Азизкулова, Л.Р. Холикова, Г.Н. Солехова, У.М. Джурабеков // Материалы Международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения», посвященной 50-летию химического факультета (30-31 октября) Душанбе. - 2009. - С. 94-95.
102. Черняев И.И. Красовская А.Н. Некоторые вопросы трансвлияния гидроксогруппы в комплексных соединениях четырёхвалентной платины / И.И. Черняев, А.Н. Красовская // Журнал неорганической химии. - 1958. - Т. 3. - Вып. 10. - С. 2281-2288.
103. Азизкулова, О.А. Реакционная способность координационных соединений молибдена (V) с тиамидными лигандами / Азизкулова О.А., Аминджанов А.О. // Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов посвященной 10-летию Сессии Верховного Совета Республики Таджикистан 12-го созыва. Душанбе. - 2002. - С. 235.
104. Муравейская, Г.С. Изучение взаимодействия $K_2[Pt(NO_2)_4]$ с серной кислотой и синтез сульфатов платины / Г.С. Муравейская, В.С. Орлова,

- О.Н. Евстафьев // Журнал неорганической химии. - 1974. - Т. 19. - Вып 4. - С. 1030-1036.
105. Азизкулова, О.А. Комплексные соединения молибдена (V) с некоторыми производными 1,3,4-триазола / О.А. Азизкулова, А.А. Аминджанов // Журнал неорганической химии. - 2001. - Т. 46. - №3. - С. 444 - 448.
106. Рахимова, М.М. Влияние координационных соединений железа (III) на урожайность сельскохозяйственных культур / М.М. Рахимова, З.Н. Юсупов, Т.М. Нурматов, М.И. Джафаров // В сборнике «Координационные соединения и аспекты их применения» Душанбе. - 1993. Ч. II. - С. 50-56.
107. Рахимова, М.М. Стимулирующие свойства координационных соединений / М.М. Рахимова, З.Н. Юсупов, Т.Ф. Кандрашина, Т.М. Нурматов и др. // В сборнике “Координационные соединения и аспекты их применения” Душанбе. - 1991. Ч. I. - С. 121-130.
108. Рахимова, М.М. Координационные соединения меди (II), никеля (II), кобальта (II) с биоактивными лигандами и аспекты их применения / М.М. Рахимова, О.А. Азизкулова, Л.Р. Холикова // В сборнике. “Вклад женщин-ученых Таджикистана в науку” // Труды первой конференции Ассоциации “Вклад женщин науки Таджикистана в науку”. Душанбе. 1996. - С. 40-42.
109. Мельников, Н.Н. Химия гербицидов и стимуляторов роста растений / Н.Н. Мельников, Ю.А. Басков - М.: Госхимздат. 1962. - С. 201-203.
110. Ковальский, В.В. Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине / В.В. Ковальский - М.: Наука, 1974. - С. 16-27.
111. Овчаров, К.Е. Физиологические основы всхожести семян / К.Е. Овчаров - М.: Наука. 1969. - С. 12-35.
112. Рокитский, П.Ф. Введение в статическую генетику / П.Ф. Рокитский - Минск. Высш. ш. школа -1978. -С. 448.