

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

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

ДУШАНБЕ – 2016

Работа выполнена на кафедре неорганической химии
Таджикского национального Университета

Научный руководитель: **Азизкулова Она Азизкуловна**
доктор химических наук, профессор
кафедры неорганической химии

Официальные оппоненты: **Березин Михаил Борисович**
Доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник Института
химии растворов им. Г.А. Крестова
Российской академии наук

Раджабов Умарали
Доктор химических наук, доцент, Зав.
Кафедрой фармацевтической и токсикологи-
ческой химии Таджикского государст-
венного медицинского университета им.
Абуали ибни Сино

Ведущая организация: Таджикский технический университет
имени академика М.С. Осими, кафедра
общей и неорганической химии

Защита диссертации состоится “ ___ ” _____ 2016 г. в ____ часов
на заседании диссертационного совета Д 047.003.02 при Институте химии
им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г.
Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: *gulchera@list.ru*

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

Автореферат разослан « ___ » _____ 2016 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
д.х.н., профессор



Абулхаев В.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, кондуктометрии, ИК-спектроскопии и рентгенографии.

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 соответствующие 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 усовершенствования 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.

2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, отражена научная и практическая значимость результатов исследования.

В первой главе представлены литературные данные о координационных соединениях ряда d-переходных металлов и меди (II) с 1,2,4-триазолом и некоторыми его производными. Проанализированы исследования посвященные изучению свойств координационных соединений меди (II), содержащие различные ацидолиганды. Приведены данные по состоянию исследований, посвященные процессам комплексообразования меди (II) с гетероциклическими органическими лигандами. Показано, что литературных данных по анализу влияния природы металла, лиганда и состава ионной среды на способ координации 1,2,4-триазола и его производных, а также реакции комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в нейтральной среде нет. Рассмотрены практические аспекты использования координационных соединений меди (II).

Вторая глава посвящена изучению процессов комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в растворах 0,01-1,0 моль/л нитрата натрия при различных температурах потенциометрическим методом. Выявлены закономерности по влиянию концентрации органического лиганда и NaNO_3 на значения константы образования и термодинамические функции процесса комплексообразования.

В третьей главе приводятся методики синтеза органических лигандов и новых координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазол-тиолом-5 в среде этанола, содержащей различные ацидолиганды. Также изучены реакции замещения внутрисферных лигандов различными ацидолигандами. На основе проведенных исследований установлен ряд взаимного замещения лигандов в 1,2,4-триазолтиольных координационных соединениях меди (II).

Четвертая глава посвящена физико-химическому исследованию синтезированных разнолигандных координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 методами элементного, рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии, потенциометрии и кондуктометрии. На основе обобщения данных химического анализа и указанных физико-химических методов исследований, предложены реакции образования и состав моноядерных и биядерных координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5. Изучены ИК-спектры органических лигандов и синтезированных соединений, установлены способы координации к меди (II) хлорид-, бромид-, сульфат-, перхлорат-, нитрат-, и роданид- ионов. Установлено, что на способ координации 1,2,4-триазолтиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 к иону меди (II) существенное влияние оказывает состав среды и температура опыта. Представлены результаты исследования реакционной способности синтезированных координационных соединений меди (II). Показано, что роданидные ионы частично или полностью замещают как галогенидные ионы, так и молекулы воды, а органический лиганд - молекулы воды и ацидолиганды

во внутренней сфере комплексов. Представлены результаты опытов по исследованию эффекта влияния некоторых 1,2,4-триазолтиольных координационных соединений меди (II) на всхожесть, энергию прорастания и интенсивность начального периода роста и развития семян пшеницы.

2.1. Методика эксперимента и использованное оборудование

Потенциометрическое титрование проводили с использованием компаратора напряжения Р-3003, индикаторным электродом служила платиновая пластинка. Все расчеты проведены с использованием компьютера и программы «Excel». Идентификацию синтезированных координационных соединений меди (II) проводили на основании данных элементного анализа и различных инструментальных физико-химических методов исследований.

ИК-спектры полученных координационных соединений в области 400-3500 см^{-1} регистрировали на приборе “Specord IR - 75” и спектрометре “SHIMAZU” в виде суспензии в вазелиновом масле и таблеток с KBr. Молярную электрическую проводимость их растворов измеряли в закрытой ячейке с использованием моста переменного тока Р-5021 при частоте $1 \cdot 10^4$ Гц. Рентгенографическое исследование некоторых синтезированных координационных соединений проводили на дифрактометре “ДРОН-3”. Физиологическая активность комплексов меди (II) испытывалась на семенах пшеницы сорта «Киргизская-100» при изучении всхожести, энергии прорастания и интенсивности начального периода роста.

2.2. Исследование процесса комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде нитрата натрия

Исследование процессов комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 проведено в растворах 0,01 - 1,0 моль/л NaNO_3 в интервале температур 273-338 К. Показано, что процесс комплексообразования протекает ступенчато и обратимо с образованием четырех комплексных форм, а изменение концентрации нитрата натрия оказывает определенное влияние на процесс формирования комплексов.

На основании данных потенциометрического титрования построены кривые функций образования комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 (рис. 1).

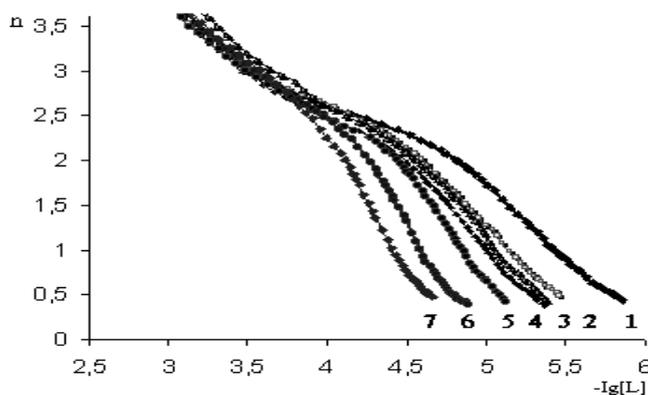


Рис 1 - Кривые функций образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов меди (II) в среде 0,01 моль/л NaNO_3 при различных температурах: 1-273; 2- 288; 3- 298; 4-308; 5- 318; 6- 328 и 7-338 К.

Установлено, что в изученной системе в условиях эксперимента 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 $[\text{CuL}_4]^{2+}$. Схожесть форм кривых образования указывает на идентичность образующихся координационных соединений.

В таблице 1. представлены значения ступенчатых констант образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов меди (II) в среде 0,01 моль/л NaNO_3 , определенные с использованием экспериментально найденных значений функции образования Бьеррума (\bar{n}).

Таблица 1- Значение ступенчатых констант образования комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 0,01 моль/л нитрата натрия

Т, К	Ступенчатые константы образования комплексов			
	K_1	K_2	K_3	K_4
273	$6,30 \cdot 10^5$	$1,34 \cdot 10^5$	$1,41 \cdot 10^4$	$1,81 \cdot 10^3$
288	$2,81 \cdot 10^5$	$7,57 \cdot 10^4$	$1,38 \cdot 10^4$	$1,44 \cdot 10^3$
298	$2,13 \cdot 10^5$	$6,76 \cdot 10^4$	$1,23 \cdot 10^4$	$1,41 \cdot 10^3$
308	$1,90 \cdot 10^5$	$5,75 \cdot 10^4$	$9,33 \cdot 10^3$	$1,34 \cdot 10^3$
318	$1,23 \cdot 10^5$	$4,57 \cdot 10^4$	$9,12 \cdot 10^3$	$1,28 \cdot 10^3$
328	$6,16 \cdot 10^4$	$2,69 \cdot 10^4$	$8,91 \cdot 10^3$	$1,23 \cdot 10^3$
338	$4,26 \cdot 10^4$	$1,89 \cdot 10^4$	$7,41 \cdot 10^3$	$1,04 \cdot 10^3$

С повышением температуры происходит уменьшение значения всех констант образования (K_i) 1,2,4-триазолтиольных комплексов меди (II), что указывает на экзотермичность процесса комплексообразования. Установлено, что температурный фактор по-разному влияет на значения констант устойчивости. Например, величина K_1 при увеличении температуры от 273 до 338К уменьшается в 14,7 раза, а величины K_2 и K_3 - соответственно в 7,08 и 1,90. Наблюдаемое изменение значений констант образований комплексов можно объяснить тем, что монозамещенный комплекс образуется с большим выделением тепла, по сравнению с двух- и трех замещенными, о чем свидетельствуют и величины ΔH реакции образования этих комплексов, рассчитанные нами методом температурного коэффициента.

По полученным результатам установлено, что устойчивость образующихся в растворе 1,2,4-триазолтиольных комплексов меди (II) зависит в определенной степени и от концентрации нитрата натрия. При этом, характер изменения констант образования при увеличении концентрации NaNO_3 различен для моно- и двух замещенных комплексов. Возрастание концентрации нитрата натрия от 0,01 до 0,5 моль/л приводит к увеличению их констант образования, а для четырех замещенного комплекса с возрастанием концентрации нитрата натрия от 0,1 до 1,0 моль/л сначала наблюдается уменьшение ее константы образования. По мере увеличения концентрации нитрата натрия до 0,5 моль/л, происходит постепенное её увеличение и медленный спад при концентрации раствора 1,0 моль/л.

Увеличение температуры оказывает значительное влияние на устойчивость образующихся комплексов меди (II). Сравнение констант образования комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 при температуре 298 К показало, что по устойчивости, комплексные формы образующиеся в средах

0,01 и 1,0 моль/л нитрата натрия мало отличаются. Рассчитанные константы образования комплексов меди (II) использованы для оценки термодинамических характеристик процессов комплексообразования (табл. 2).

Таблица 2 - Значения термодинамических функций процессов образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов меди (II) в среде 0,01 моль/л нитрата натрия

Состав соединения	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta G$, кДж/моль	ΔS , Дж/моль $^{-1}\cdot K$
$[CuL(H_2O)_2Cl]^+$	26,73	28,86	8,87
$[CuL_2(H_2O)_2]^{2+}$	3,27	29,49	88,00
$[CuL_3(H_2O)]^{2+}$	8,02	23,19	50,93
$[CuL_4]^{2+}$	6,42	18,72	41,26

Из данных приведенной таблицы следует, что при образовании монозамещенного комплекса выделяется значительное количество тепла. Для этой комплексной формы величина константы образования также имеет максимальное значение (табл.1). При переходе к двух-, трех- и четырёх замещенным комплексам, величина ΔH становится менее отрицательной. Такая закономерность прослеживается и в изменение величины ΔG . Показано, что на всех стадиях процесса комплексообразования меди (II) ΔG имеет отрицательное значение, что можно объяснить стерическими препятствиями связанные с увеличением числа координированных молекул 1,2,4-триазолтиола-5 во внутренней сфере комплексов. Следует отметить, что для монозамещенного комплекса величина ΔS имеет наименьшее значение по сравнению с комплексами, содержащие две, три- и четыре координированные молекулы 1,2,4-триазолтиола-5. Резкое увеличение значений ΔS для комплексов составов: $[CuL_2(H_2O)_2]^{2+}$, $[CuL_3(H_2O)]^{2+}$ и $[CuL_4]^{2+}$ можно объяснить возрастанием степени беспорядочности данной системы.

Расчеты кривых распределения позволили определить области доминирования и максимальный выход образующихся четырёх комплексных форм (рис. 2). Проведенный анализ кривых распределения показывает, что на степень образования комплексных соединений меди (II) влияют концентрация лиганда, температурный фактор и концентрация $NaNO_3$, но по-разному.

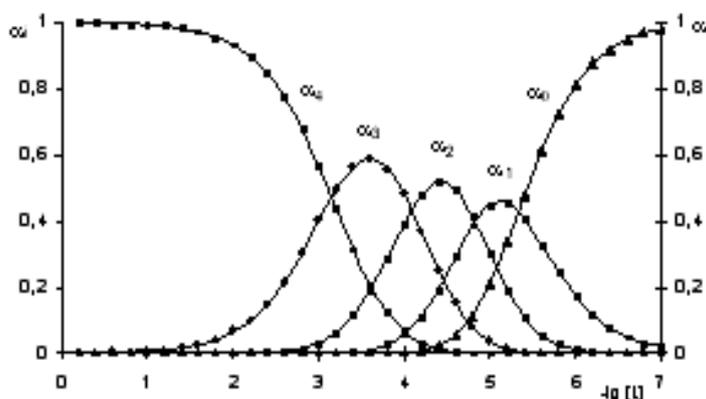
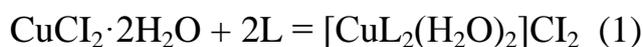


Рис.2- Кривые распределения комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 0,01 моль/л $NaNO_3$ при 298 К. α_0 - $CuCl_2$; α_1 - $[CuL(H_2O)_2Cl]^+$; α_2 - $[CuL_2(H_2O)_2]^{2+}$; α_3 - $[CuL_3(H_2O)]^{2+}$; α_4 - $[CuL_4]^{2+}$.

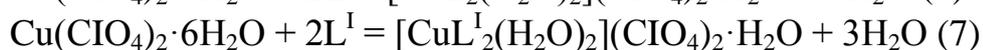
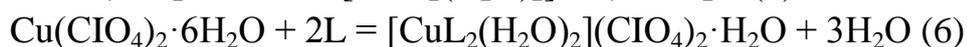
Анализ кривых распределения 1,2,4-триазолтиольных комплексов меди (II), образующие в средах 0,01-1,0 моль/л нитрата натрия показывают, что при температуре 298 К для однозамещенного комплекса максимальный выход в среде 1,0 моль/л равно 5,0 а для двухзамещенного $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 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.

2.3. Синтез координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в нейтральной среде

Синтез координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 (L) и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 (L¹) проводили в среде этанола при соотношениях Cu:L от 1:1 до 1:4. Установлено, что в среде этанола медь (II) с указанными гетероциклическими лигандами при соотношении Cu:L=1:2 с достаточно высоким выходом (85-90 %) образует соединения темно-синего - $[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ и серо-коричневого цвета - $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, согласно ниже приведенным реакциям:

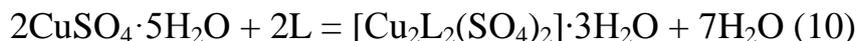


При взаимодействии исходных соединений состава: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с изученными лигандами выделены и идентифицированы новые координационные соединения. По данным элементного анализа и физико-химических методов исследований образование координационных соединений можно представить в виде следующих реакций:



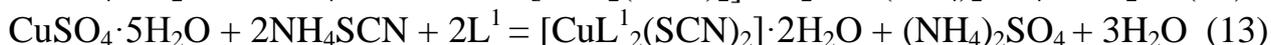
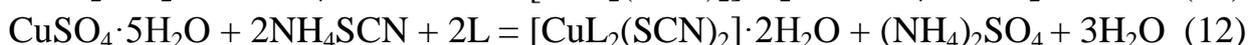
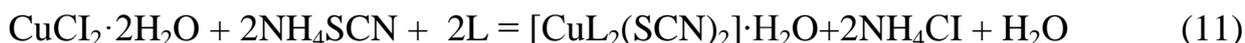
На основании данных элементного анализа, ИК-спектроскопии, кондуктометрии и потенциометрии установлено, что при взаимодействии солей меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в соотношении реагирующих компонентов: Cu:L=1:1 и изменении условия

проведения реакции, в среде этанола образуются димерные координационные соединения в соответствии с реакциями:

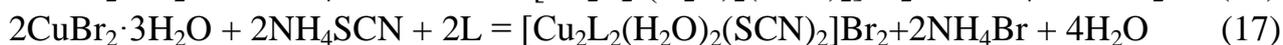
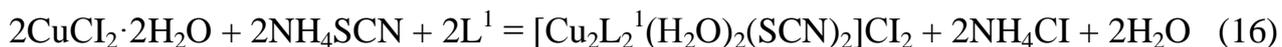


2.4. Синтез роданидсодержащих координационных соединений меди (II)

Проведенные исследования показали, что в среде этанола при непосредственном взаимодействии 1,2,4-триазолтиола-5 или 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 с соответствующими соединениями меди (II) образование координационных соединений протекает в течение 1-2 часов, а в присутствии роданида аммония образование моноядерных и биядерных координационных соединений меди (II) протекает мгновенно. Выявлено, что индивидуальные роданидсодержащие координационные соединения образуются при условии, если вначале к этанольным растворам солей - $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ прибавить рассчитанные количества роданида аммония, а затем соответствующий органический лиганд. При таком последовательном прибавлении исходных реагентов, вначале образуются роданидо-ацидолигандные координационные соединения, которые затем активно реагируют с гетероциклическими лигандами. Показано, что при соотношении $\text{Cu}:\text{L}=1:2$ и более в присутствии роданида аммония в среде концентрированного раствора этанола скорость присоединения 1,2,4-триазолтиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 увеличивается в несколько раз и преимущественно образуются моноядерные роданидсодержащие комплексы меди (II) в соответствии со следующими реакциями:



При соотношении $\text{Cu}:\text{L}=1:1$ и нагревании реагирующей системы в присутствии роданида аммония, образуются биядерные роданидсодержащие комплексы:



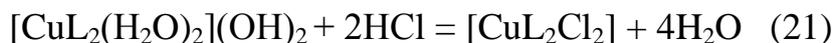
Полученные роданидсодержащие координационные соединения 1,2,4-триазолтиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 в отличие от исходных галогенидных и сульфатных комплексов имеют хорошую растворимость в воде и диметилформамиде, что имеет большое теоретическое и практическое значение.

2.5. Исследование реакционной способности синтезированных координационных соединений меди (II)

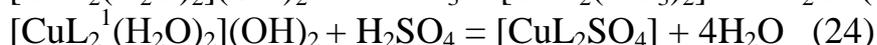
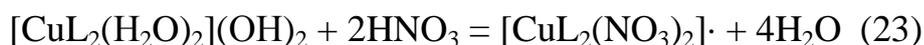
Изучен процесс взаимодействия 1,2,4-триазолтиольных координационных соединений меди (II) с различными неорганическими и органическими соединениями в среде этанола. Показано, что при действии четырёхкратного избытка NH_4SCN на комплексы составов: $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ и $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ образуются роданид содержащие координационные соединения. По данным элементного анализа и ряда физико-химических методов исследования образование роданид содержащих комплексов происходит в соответствии с реакциями:



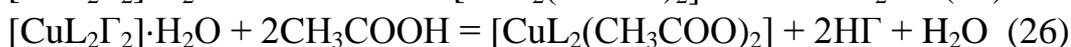
Выявлено, что элементный состав роданид содержащих комплексов, полученные путём реакции замещения, практически не отличаются от химического состава подобных соединений, синтезированные при непосредственном взаимодействии солей меди (II) с гетероциклическими лигандами в присутствии роданида аммония. Взаимодействие разбавленных и концентрированных растворов HCl , HBr , HNO_3 , H_2SO_4 с координационным соединением состава $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OH})_2$ приводит к образованию нейтральных моноядерных ацидокомплексов согласно ниже представленным реакциям:



Азотная и серная кислоты реагируют с аквакомплексами 1,2,4-триазолтиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 с образованием новых ацидокомплексов. Поскольку связь между ионом меди (II) и молекулами воды является более слабым, по сравнению с координационной- между органическим лигандом и ионом меди (II), нитрат и сульфат ионы из внутренней сфере комплексов вытесняют только молекулы воды.



Показано, что при действии органических кислот на комплексы меди (II), карбоксилатные ионы из их внутренней сферы вытесняют только галогенид-ионы и молекулы воды, но не могут вытеснить как координированные молекулы 1,2,4-триазолтиола-5, так и 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5. В процессе реакции образуются нейтральные моноядерные комплексы в соответствии с реакциями:

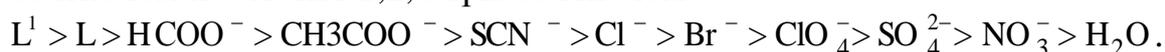


Исследование взаимодействия комплекса состава $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OH})_2$ с NH_4SCN показало, что роданид- ионы также вытесняют из внутренней сфере комплекса молекулы воды, образуя желто-зеленое соединение следующего состава:



Следует отметить, что соединение состава $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ было получено при непосредственном взаимодействии $\text{Cu}\Gamma_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\Gamma = \text{Cl}, \text{Br}$) с 1,2,4-триазолтиолом-5, или 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в присутствии роданида аммония, а также реакцией замещения внутрисферных галогенид ионов в комплексе состава $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Выявлено, что данные элементного анализа и ИК-спектры всех трех комплексов, полученные различными способами, путем замещения ацидолигандов во внутренней сфере этого комплекса роданид-ионами, являются идентичными.

Проведенными исследованиями установлено, что при непосредственном взаимодействии неорганических и органических кислот и роданида аммония с комплексами меди (II), независимо от их концентрации и времени взаимодействия, не наблюдается вытеснение молекулы 1,2,4-триазолтиола-5, 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 и роданид-ионов хлорид-, бромид-, сульфат- и нитрат-ионами. Факт сохранения координированных молекул 1,2,4-триазолтиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 во внутренней сфере комплексов объясняется устойчивостью координационной связи между центральным ионом и ацидолигандами по сравнению с ионной. Показано, что роданид-, сульфат- и карбоксилатные лиганды также легко вытесняют галогенидные, гидроксильные ионы и молекулы воды из внутренней сферы комплексов меди (II), но ни один из указанных лигандов не способен вытеснить молекулы гетероциклических лигандов. Изучение процесса замещения координированных лигандов в координационных соединениях меди (II) позволило получить ряд новых комплексов, ранее неизвестных в литературе. На основе проведенных исследований установлен следующий ряд взаимного замещения лигандов в координационных соединениях меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5:



2.6. ИК-спектроскопическое исследование координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5

Изучены инфракрасные спектры 1,2,4-триазолтиола-5, 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 и синтезированных координационных соединений (рис. 3 и 4).

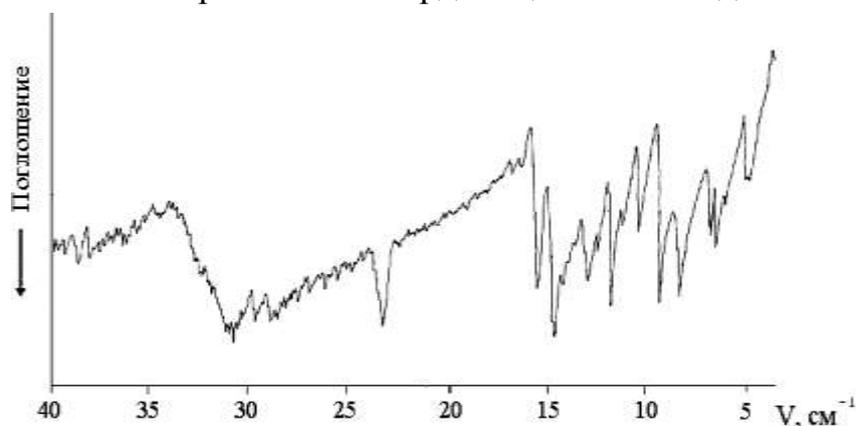


Рис. 3 - ИК-спектры 1,2,4-триазолтиола-5

В спектре некоординированных лигандов проявляются интенсивные и средние полосы поглощения в области 485-595, 820-915, 1040-1180, 1240-2285, 1430, 1610-1625, 2405-2605 и 3070-3230 см^{-1} . Проявление полос поглощения при 675 и 820 см^{-1} в спектрах 1,2,4-триазолтиола-5 (L), 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 (L¹) и полосы средней интенсивности при 770 см^{-1} свидетельствуют о том, что в твердом состоянии указанные лиганды могут находиться в виде двух таутомерных форм - тионной и сульфгидрильной.

Полосы поглощения при 1550-1555, 1240, 1165, 810 см^{-1} и 3230 см^{-1} , согласно литературным данным, ответственны за валентно-деформационные колебания азольного кольца, $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$, $\nu_{(\text{N}-\text{N})}$, $\nu_{(\text{C}=\text{S})}$ и $\nu_{(\text{C}-\text{N})}$ связи лигандов. Сравнение ИК-спектров координационных соединений состава: $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuL}_2]\text{Br}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$, $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cl}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{SO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{SO}_4)_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, со спектрами лигандов показывает, что для комплексов эти полосы сохраняются с незначительными изменениями, а полосы поглощения при 1030, 1085 и 810 см^{-1} полностью исчезают или, снижая свою интенсивность, проявляются при 1025, 1060, 1115, и 790 см^{-1} .

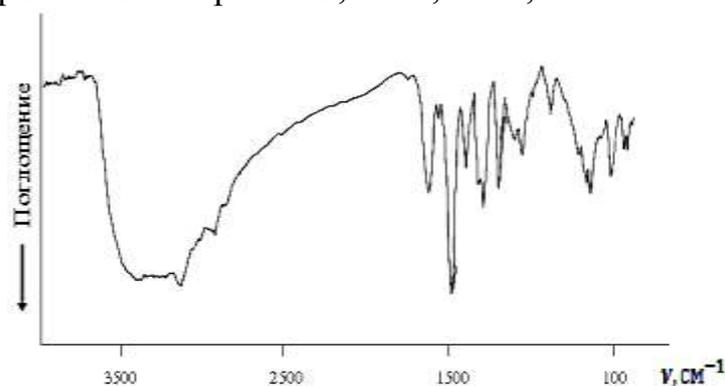


Рис. 4 - ИК-спектры $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$

В спектрах указанных координационных соединений эти полосы могут быть отнесены к колебанию координированной $\nu_{(\text{C}=\text{S})}$ связи органических лигандов. При этом, в спектре хлоридного соединения состава $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проявляется слабая полоса деформационных колебаний $\delta_{(\text{C}=\text{S})}$ при 705 см^{-1} , а для аналогичного бромидного- $[\text{CuL}_2\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - при 695 см^{-1} . Полоса, связанная с симметричными валентными колебаниями $\nu_{\text{S}(\text{C}=\text{S})}$ связи, в спектрах $[\text{CuL}_2\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, с незначительной интенсивностью проявляется в интервале 770-800 см^{-1} . Можно предполагать, что слабая полоса при 810 см^{-1} соответствует ассиметричным колебаниям $\nu_{\text{as}(\text{C}=\text{S})}$ связи координированных молекул 1,2,4-триазолтиола-5.

Известно, что при участии атомов серы лигандов в координации с ионами металлов происходит уменьшение интенсивности частоты проявления различных колебаний $\nu_{(\text{C}=\text{S})}$ группы. Эти изменения связаны с перераспределением электронной плотности, а сильные полосы, проявляющая при 1092 см^{-1} в ИК-спектре 1,2,4-триазолтиола-5 и полоса средней интенсивности при 1025 см^{-1} в спектре 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5, по-видимому, относится к валентным колебаниям $\nu_{(\text{C}=\text{S})}$ группы. Полоса средней интенсивности при 1245

см⁻¹ в спектрах этих комплексов предположительно может быть отнесено валентным колебаниям $\nu_{(C-N)} + \nu_{(C=S)} + \delta_{(C-H)}$ молекулы 1,2,4-триазолтиола-5.

Анализ ИК-спектров показывает, что в синтезированных комплексах в области валентно-деформационных колебаний триазольного цикла (1555-1550 см⁻¹) особых изменений не наблюдается, что свидетельствует о его неучастии в координации с ионом меди (II). В ИК-спектре некоординированного 1,2,4-триазолтиола-5 проявляются интенсивные дуплетные полосы при 1610 и 1635 см⁻¹ и полоса, в виде плеча при 1512 см⁻¹, которые нами предположительно отнесены к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям связи C=N.

Сравнение ИК-спектров синтезированного координационного соединения состава $[CuL_2(H_2O)_2]SO_4$ со спектрами 1,2,4-триазолтиола показывает, что первые две полосы проявляются со средней интенсивностью при 1645 и 1740 см⁻¹, которые смещены в высокочастотную область. При этом, полоса 1510 см⁻¹, проявляющаяся в спектре гетероциклического лиганда, остается практически без изменения. Выявленные изменения в спектре $[CuL_2(H_2O)_2]SO_4$ можно интерпретировать в пользу неучастия атома азота C=N связи в координации с ионом меди (II). Поскольку донорный атом пиридинового азота гетероцикла является сопряженным, то можно предположить, что именно атом серы тиольной группы участвует в координации с ионом меди (II) в его моноядерных комплексах. Полосы поглощения валентных и деформационных колебаний $\nu_{(SO_4^{2-})}$ в спектре соединения состава $[CuL_2(H_2O)_2]SO_4$ не изменяя свою высокую интенсивность, проявляются при 1165, 1020 и 665 см⁻¹. Эти данные свидетельствуют о внешнесферном характере сульфат-ионов.

В ИК-спектрах моноядерных координационных соединений 1,2,4-триазолтиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 общего состава: $[CuL_2Cl_2] \cdot 2H_2O$, $[CuL_2]Br_2 \cdot 2H_2O$, $[CuL_2^1(SCN)_2] \cdot H_2O$, $[CuL_2^1(H_2O)_2]SO_4$, характеристические полосы поглощения соответствующие колебаниям азольного цикла, валентных колебаний C=S и C-N связи во всех спектрах проявляются в интервале частот 1550-1555, 807-810 и 1350-1340 см⁻¹, соответственно. Выявленный факт свидетельствует о неучастии азольного цикла в координации к иону меди (II) в этих комплексах. В пользу такого предположения может свидетельствовать значительное возрастание интенсивности полос поглощения азольного цикла в спектрах комплексов и их смещение в высокочастотную область (1580 и 1595 см⁻¹) для хлоридных и бромидных соединений состава $[CuL_2Cl_2] \cdot 2H_2O$, $[CuL_2Br_2] \cdot 2H_2O$. Для биядерных соединений: $[Cu_2L_2Cl_4] \cdot 3H_2O$, $[Cu_2L_2Br_4] \cdot 3H_2O$ наблюдается аналогичное изменение полос поглощения азольного цикла. Показано, что во всех моноядерных комплексах координация лигандов к иону меди (II) осуществляется через атом серы и низкочастотное смещение полос поглощения, относящихся к колебаниям связей C=N, N-N и C-N можно интерпретировать в пользу неучастия всех трех атомов азота гетероцикла в координации к металлу.

В ИК-спектрах биядерных координационных соединений состава: $[Cu_2L_2Cl_4] \cdot 3H_2O$, $[Cu_2L_2Br_4] \cdot 3H_2O$, и $[Cu_2L_2(H_2O)_2(SCN)_2]Cl_2$, полосы поглощения $\nu(N-N)$ обнаружены в области 1145-1165 см⁻¹, которые смещены в

низкочастотную область на $23-31\text{см}^{-1}$. Наблюдаемые изменения свидетельствуют о бидентатно - мостиковом характере координации молекул лигандов к иону меди (II) посредством 2 атомов N(1) и N(2) молекулы лигандов. Представляет особый интерес ИК-спектры $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$, полученные тремя различными способами. Выявлено, что в интервале частот $3500-400\text{ см}^{-1}$ спектры этих комплексов являются идентичными и ничем не отличаются друг от друга. В спектрах этих комплексов кроме основных полос поглощения, характерных для лигандов, проявляются новые интенсивные полосы в области $2065-2060\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют валентным колебаниям $\nu_{(\text{C}\equiv\text{N})}$ связи координированных роданид ионов.

Полосы 1110 , 1027 и 825 см^{-1} проявляющиеся в спектре 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 (L^1), в спектрах координационных соединений состава: $[\text{CuL}_2^1\text{SO}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CuL}_2^1(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ смещаются в низкочастотную область, что свидетельствует об участии атома серы C=S группы в координации к иону меди (II). Сравнение ИК-спектров 1,2,4-триазолтиола-5 со спектрами его координационных соединений состава: $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuL}_2]\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuL}_2\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CuL}_2]\text{Br}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показывает, что средние полосы поглощения в области $820-945$, $1195-1185$, $1285-1390\text{ см}^{-1}$ ответственные за валентно-деформационные колебания триазольного цикла, $\nu_{(\text{CH})}$, $\nu_{(\text{C}=\text{C})}$, $\nu_{(\text{C}=\text{S})}$ связей лиганда в комплексах сохраняются. Полосы поглощения в области $800-905\text{ см}^{-1}$, понижая свою интенсивность, проявляются в области $795-915\text{см}^{-1}$. Выявленные изменения в характере спектров 1,2,4-триазолтиола-5 и вышеуказанных координационных соединений позволяет интерпретировать в пользу участия атома серы тионной группы в координации с ионом меди (II). Полоса средней интенсивности при 725 см^{-1} в лигандах, вероятно, относится к валентным колебаниям тиольной группы. Эти данные свидетельствуют о монодентатной координации молекулы лигандов к центральному иону.

В ИК-спектрах биядерных комплексов общего состава: $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cl}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Br}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{NO}_3)_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2^1\text{Cl}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{ClO}_4)_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2^1(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2^1(\text{SO}_4)_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2^1(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2^1(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Br}_2$, синтезированных при мольном соотношении Cu:L=1:1 проявляются полосы поглощения средней интенсивности в области $1140-1170\text{см}^{-1}$, которые свидетельствуют о бидентатно-мостиковом характере координации изученных лигандов посредством двух атомов азота гетероцикла. В области $1605-1620\text{ см}^{-1}$ в спектрах моноядерных и биядерных комплексов проявляются полосы поглощения деформационных колебаний молекул воды. В области $3250-3450\text{см}^{-1}$ проявляются широкие полосы, которые могут быть отнесены к валентным колебаниям координированных молекул воды. В интервале частот $3550-3500\text{ см}^{-1}$ проявляются интенсивные полосы, которые обусловлены наличием кристаллизационных молекул воды. В спектре соединения $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ наряду со всеми характеристическими полосами лиганда, имеющимися в спектрах исследованных комплексов,

проявляются новые полосы в области 1350-1320 см⁻¹. Эти полосы нами отнесены к колебаниям внешнесферных нитрат- ионов.

На основе данных ИК-спектров органических лигандов, синтезированных координационных соединений, и характерных для иона меди (II) координационного числа 4 установлено, что молекулы 1,2,4-триазолтиола-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 в моноядерных и биядерных координационных соединениях могут координироваться как монодентатно, посредством атома серы тионной группы, так и бидентатно-мостиковым способом, через два атома азота N(1) и N(2) гетероцикла.

2.7. Рентгенофазовый анализ синтезированных координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5

Параметры элементарной ячейки кристаллической решетки синтезированных координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 были определены рентгенофазовым анализом. РФА выполнен на дифрактометре PHILIPS-PW 1700 Cu K_α-излучение, Ni-фильтр, сцинтилляционный детектор, шаг 0,015°, диапазон измеренный 2θ от 5° до 30°. Измерения проводили при комнатной температуре, в качестве внешнего стандарта использовали порошок кремния (α=5,4309Å). Рентгенограммы некоторых координационных соединений оказались размытыми и не имели достаточного количества рефлексов для проведения соответствующих расчетов. Среди синтезированных соединений удалось идентифицировать рентгенограмму 1,2,4-триазолтиола-5 (C₂H₃N₃S), исходного CuSO₄·5H₂O и координационных соединений составов: [CuL₂]SO₄·2H₂O; [CuL₂](SCN)₂·H₂O; [CuL₂]Cl₂·2H₂O (табл.3).

Таблица 3 - Кристаллографические данные и параметры структуры исследованных комплексов меди (II)

Соединение	Молекул. масса	Параметры кристалл.решетки			Сингония	Плот. экспер. г/см ³	Плот. расчёт. г/см ³
		a, Å	b, Å	c, Å			
Cu ₄ N ₆ H ₁₀ S ₃ O ₆	398	9,58	12,85	7,71	Ромбическая	1,360	1,398
Cu ₆ N ₈ H ₈ S ₄ O	299	8,56	12,85	6,29	Пр. гр: С 2/c: Z=2	1,520	1,691
Cu ₄ N ₆ H ₁₀ S ₂ O ₂ Cl ₂	373	8,22	11,57	7,46		1,601	1,603

Рентгенограммы координационных соединений содержат множество резких рефлексов, свидетельствующих об их достаточно высокой степени кристалличности. Интенсивность линий оценивали по 100 бальной шкале. Параметры элементарной ячейки координационных соединений определяли с точностью ± 0,02Å. Результаты расчетов по идентификации рентгенограммы синтезированных соединений меди (II), значения параметров элементарных ячеек, а также число молекул (число формульных единиц) в ячейке представлены в таблице 3.

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

Молярную электрическую проводимость (μ) координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 измеряли кондуктометрическим методом, при помощи моста переменного тока Р-5021 в термостатируемой ячейке с платиновыми электродами при рабочей частоте $1 \cdot 10^4$ Гц. В связи с тем, что большинство из синтезированных координационных соединений являются трудно растворимыми в воде, ДМСО, этаноле и других органических растворителях, мы изучали молярную электрическую проводимость диметилформамидных растворов координационных соединений состава: $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ и $[\text{CuL}^1_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ где, L-1,2,4-триазолтиол-5, L¹-3-метил-1,2,4-триазолтиол-5. Была исследована концентрационная и температурная зависимость их молярной электрической проводимости в ДМФА (табл. 4 и 5).

Таблица 4 - Концентрационная зависимость молярной электрической проводимости координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 (μ , $\text{Ом}^{-1} \text{см}^2 \text{моль}^{-1}$)

№	Соединение	Растворитель	Концентрация комплекса, моль/л					
			$1 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
1	$[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	ДМФА	43,18	51,69	56,22	60,19	64,23	67,82
2	$[\text{CuL}^1_2(\text{SCN})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$	ДМФА	46,21	49,63	51,36	56,16	59,73	63,41
3	$[\text{CuL}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$	ДМФА	82,97	92,13	96,45	98,98	100,72	103,79
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	54,16	63,84	68,49	71,23	73,86	75,87
5	$[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$	ДМФА	83,42	88,91	93,57	95,67	106,15	115,21
6	$[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$	ДМФА	77,68	82,87	89,61	94,73	99,38	108,18

Таблица 5 - 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	Температура, °С					$E_{\text{акт}}$ КДЖ/МОЛ
			25 °С	35 °С	45 °С	55 °С	65 °С	
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	$[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$	ДМФА	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

Установлено, что комплексные соединения составов: $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$, и $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{Cl}_2$ относятся к электролитам типа 1: 2, так как значение μ их диметилформамидных растворов лежат в интервале $140-160 \text{ Ом}^{-1} \text{см}^2 \text{моль}^{-1}$, а для димерных комплексов - $[\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cu}_2\text{L}^1_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SCN})_2]\text{SO}_4$ значение молярной электрической проводимости составляет $95-103 \text{ Ом}^{-1} \text{см}^2 \text{моль}^{-1}$, что является характерным для электролитов типа 1:1. Данные таблиц 4 и 5 показывают, что значение молярной

электрической проводимости диметилформаидных растворов моноядерных и биядерных роданидсодержащих комплексов меди (II), с уменьшением их концентрации несколько увеличивается. Полученные экспериментальные данные можно объяснить их частичной диссоциацией в диметилформаиде, и вытеснением внутрисферных молекул воды и роданид ионов полярными молекулами ДМФА.

Изучение молярной электропроводности синтезированных координационных соединений меди (II) свидетельствует о том, что эти комплексы являются лабильными и реакционноспособными веществами. Их внутрисферные ацидолиганды могут легко замещаться потенциально активными органическими и неорганическими лигандами. Изучение зависимости молярной электрической проводимости от обратной температуры позволили аналитическим путем определить значение энергии активации для электропроводности растворов комплексов. Для расчета энергии активации молярной электропроводности был построен график зависимости $\lg \mu$ от обратной температуры. На рисунке 5 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 была определена энергия активации изученных комплексов меди (II).

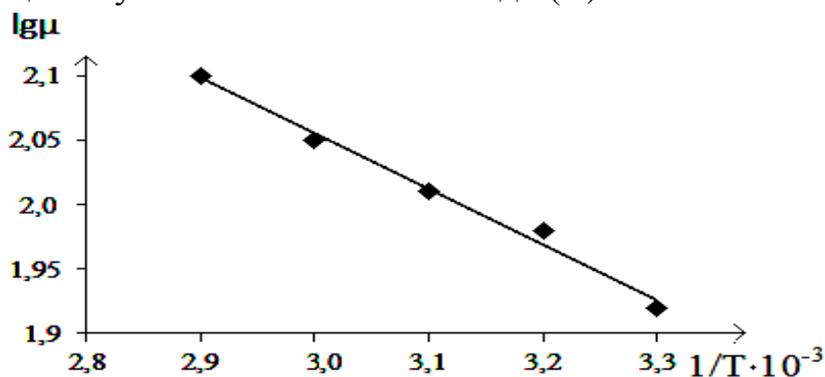


Рис .4 - Зависимость логарифма молярной электропроводность $[\text{CuL}_2^1(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ от обратной температуры

Таким образом, проведенные исследования по изучения концентрационной и температурной зависимостей молярной электрической проводимости диметилформаидных растворов синтезированных 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.

В Ы В О Д Ы

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 бидентатномостиковым способом, посредством двух атомов азота гетероцикла.
5. Рентгенографическим методом доказана индивидуальность полученных координационных соединений меди (II) и определены параметры элементарной ячейки. Показано, что сульфатные и хлоридные координационные соединения имеют однотипное строение.
6. Кондуктометрическим методом изучена молярная электрическая проводимость диметилформамидных растворов синтезированных комплексов меди (II). Выявлено, что среди них имеются как неэлектролиты, так и электролиты типа 1:1 и 1:2.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации

1. Азизкулова, О.А. Синтез и исследование координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 / О.А. Азизкулова, **У.М. Джурабеков** // Известия Академии наук Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. - 2011. №1 (142). - С.60-66.
2. Азизкулова, О.А. Синтез и рентгенографические исследования координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 / О.А. Азизкулова, Ш.Т. Туйчиев, **У.М. Джурабеков** // Вестник Таджикского национального Университета. - 2011. №6 (70). - С. 45-48.
3. **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.

4. Азизкулова, О.А. Комплексообразование меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 при ионной силе 0,01 моль/л / О.А. Азизкулова, **У.М. Джурабеков** // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. -2012. №6. Т.55. -С. 471-477.
5. **Джурабеков, У.М.** ИК-спектры координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5. **У.М. Джурабеков**, О.А. Азизкулова, Х.С. Давлатова // Вестник Таджикского национального Университета. - 2015. - №1/2 (360). - С. 183-185.

Публикации в материалах научных конференций

6. Азизкулова, О.А. Синтез и изучение свойств комплексных соединений меди (II) с некоторыми производными 1,2,4-триазола / О.А. Азизкулова, Л.Р. Холикова, **У.М. Джурабеков** // Материалы научно-теоретической конференции профессорского-преподавательского состава и студентов, посвященной году образования и технических знаний. Душанбе. - 2010. - С. 79-81.
7. **Джурабеков, У.М.** ИК-спектроскопическое исследование координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 / **У.М. Джурабеков** // Материалы республиканской научной конференции: «Химия: исследования, преподавание, технологии», посвященной «Году образования и технических знаний» (29-30 сентября). Душанбе. - 2010. - С. 177-179.
8. **Джурабеков, У.М.** Разнолигандные координационные соединения меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 / **У.М. Джурабеков**, О.А. Азизкулова // Материалы республиканской научной конференции: «Проблемы современной координационной химии» (13-14 января). Душанбе. - 2011. - С. 217-219.
9. Азизкулова, О.А. Исследование электрической проводимости координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 / О.А. Азизкулова, **У.М. Джурабеков**, Л.Х. Кудратова // Материалы республиканской научной конференции: «Проблемы современной координационной химии» (13-14 января). Душанбе. - 2011. - С. 219-220.
10. Азизкулова, О.А. Координационные соединения меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 / О.А. Азизкулова, **У.М. Джурабеков** // Материалы V-й Международной научно практической конференции «Перспективы применения инновационных технологий и усовершенствования технического образования в высших учебных заведениях стран СНГ» (13-15 октября). Душанбе. - 2011. Част 2. - С. 164-167.
11. Азизкулова, О.А. Синтез и ИК-спектроскопическое исследование координационных соединений галогенидов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-

- 5 в водно-этанольном среде. / О.А. Азизкулова, **У.М. Джурабеков** // Материалы Международной конференции «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред» (11-12 ноября). Душанбе. - 2011. - С. 94-95.
12. **Джурабеков, У.М.** Перхлоратное координационное соединение меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 / **У.М. Джурабеков**, О.А. Азизкулова // Материалы республиканской научно-практической конференции: «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений» (24 декабря). Душанбе. - 2011. - С. 46-49.
13. **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.
14. **Джурабеков, У.М.** Синтез и исследование физико-химических свойств координационных соединений меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5. / **У.М. Джурабеков**, О.А. Азизкулова // Материалы республиканской конференции «Комплексообразование в растворах» (30-31 октября). Душанбе. - 2012. - С. 62-66.
15. **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.
16. Азизкулова, О.А. Физико-химическое исследование координационных соединений меди (II) с некоторыми производными 1,2,4-триазолтиола и ацетилтиомочевины. / О.А. Азизкулова, **У.М. Джурабеков**, Х.С. Давлатова, Л.Р. Холикова, Г.Н. Солехова // Сборник Международной конференции: «Комплексные соединения и аспекты их применения» (30-31 октября). Душанбе. - 2013. - С. 99-102.
17. **Джурабеков, У.М.** Исследование процесса комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом. **У.М. Джурабеков**, Х.С. Давлатова, О.А. Азизкулова // 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, (17-18 мая). Душанбе 2016 г. С. 230-234.

Поступило в печать 17.06.2015. Подписано в печать
24.06.2015. Формат 60x84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Гарнитура литературная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ № 259

Отпечатано в типографии ООО «Андалеб-Р».
734036, г. Душанбе, ул. Р. Набиева 218.
E-mail: andaleb.r@mail.ru