

ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

МАЛЕКИ ФЕРЕШТЕХ ФАТХОЛЛАХ

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕНИЯ (V) И ВАНАДИЯ (V) С
1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ И ЕГО МЕТИЛПРОИЗВОДНЫМИ**

02.00.01 – Неорганическая химия

**Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

**Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Сафармамадов С. М.**

Душанбе – 2015

О Г Л А В Л Е Н И Е

Введение.....	3
---------------	---

ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Комплексные соединения рения (V) с производными 1,2,4-триазола.....	9
1.2. Комплексообразование ванадия (IV) и (V) в растворах.....	12
1.3. Комплексообразование переходных металлов с лигандными электродами в растворах	23
1.4. Комплексные соединения переходных металлов с 1,2,4-триазолом и его производными.....	30

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Применение метода Бьеррума при исследовании ступенчатого комплексообразования в растворах потенциометрическим методом	35
2.2. Синтез исходных веществ и физико-химические исследования полученных комплексов.....	36
2.3. Разработка методик синтеза двух и трёхзамещённых оксо-галогенидных комплексов рения (V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом.....	39

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ СТУПЕНЧАТОГО

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РЕНИЯ (V) И ВАНАДИЯ (V) С 1, 2, 4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ И ЕГО МЕТИЛПРОИЗВОДНЫМИ В РАСТВОРАХ

3.1. Исследование ступенчатого комплексообразования рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в растворах 7-8 моль/л НГ потенциометрическим методом.....	112
3.2. Исследование ступенчатого комплексообразования рения (V) с 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом в растворах 7-8 моль/л НГ	72
3.3. Комплексообразование ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 4-метил 1,2,4-триазолтиолом	94

3.4. Комплексообразование ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил - 1,2,4-триазолтиолом в сернокислых растворах.....	106
3.5. Комплексообразование ванадия (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в солянокислых растворах.....	112

**ГЛАВА IV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
СИНТЕЗИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ (V) С
4-МЕТИЛ и 3,4-ДИМЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ**

4.1. Исследование электрической проводимости растворов полученных комплексных соединений рения (V).....	120
4.2. ИК- спектроскопическое исследование синтезированных комплексов рения (V).....	123
4.3. Рентгенографическое исследование двухзамещённых комплексов рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом	132
4.4. Реакции образования комплексов рения (V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4- триазолтиолом.....	137
ВЫВОДЫ	139
ЛИТЕРАТУРА	141

Введение

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

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

Постановка задачи и цели исследования Цель работы состояла в изучении процесса комплексообразования рения (V) и ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом и некоторыми его метилзамещёнными, установлении общих

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

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

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

Основные положения, выносимые на защиту:

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

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

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

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

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

полимерно-композиционных материалов. Полученные результаты используются в научных исследованиях и учебном процессе химического факультета Таджикского национального университета.

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

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

ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Комплексные соединения рения (V) с производными 1,2,4-триазола

1,2,4 – триазол и его производные находят широкое применение в аналитической химии, катализе и фармации [1,2]. Анализ научной литературы показал, что имеется ряд публикации, посвященных исследованию комплексообразования рения (V) с 1,2,4-триазолом и её производными.

В [3] приводятся сведения о синтезе и физико-химических свойствах комплексов рения (V) с 1,2,4-триазолом. Показано, что в зависимости от концентрации галогеноводородных кислот образуются разные по составу комплексы. В [4] на основании данных ИК-спектров показано, что координация молекул 1,2,3- триазола к рению (V) происходит посредством атома азота, находящегося в положении 4 молекулы 1,2,4-триазола.

Сведения о получении роданидных комплексов рения (V) с 1,2,4-триазолом представлены авторами работы [5]. При этом установлено, что состав роданидно-1,2,4-триазолтиольных комплексов зависит от соотношения исходных реагентов. Термолизу комплекса $[\text{ReOON}(\text{TP})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ посвящена работа [6]. Первая стадия терморазложения $[\text{ReOON}(\text{TP})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в области $100\text{-}110^\circ\text{C}$ протекает с образованием димерного соединения состава $[\text{Re}_2\text{O}_2(\text{OH})_2(\mu\text{-TP})_2\text{Cl}_4]$.

Работа [7] посвящена исследованию процесса взаимодействия 1,2,4-триазольных комплексов рения (V) с водой. Авторам работы удалось выделить димерные комплексы состава $[\text{Re}_2\text{O}_3(\text{TP})_2\Gamma_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из водного раствора. Состав синтезированных комплексов типа $[\text{Re}_2\text{O}_3(\text{TP})_2\Gamma_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ доказывается наличием в их ИК спектрах, интенсивной полосы при 909 см^{-1} , которая является характерной для $\nu(\text{Re}=\text{O})$, в комплексах содержащих фрагмент $\text{O}=\text{Re}-\text{O}-\text{Re}=\text{O}$. В спектрах, образующихся димерных комплексов $\nu_{\text{as}}(\text{O}=\text{Re}-\text{O}-\text{Re}=\text{O})$, проявляется при 724 см^{-1} . Об образовании сольватных комплексов рения (V) с 1,2,4-

триазолом сообщается в работе [8]. Взаимодействие молекулы аммиака с роданидно-1,2,4-триазольными комплексами рения (V) в ацетоне изучалось в работе [9]. На основании проведенных исследований предложена реакция в соответствии, с которой роданидные ионы, находящиеся во внутренней сфере 1,2,4-триазольных комплексов рения (V) превращаются в молекулу тиомочевины. Групповой анализ спектров синтезированных комплексов показал, что интенсивность полосы $\nu(\text{CN})$ родано-группы в два раза уменьшается по сравнению с интенсивностью полос поглощения исходных соединений. При этом наблюдается возрастание интенсивности полос, относящихся к $\nu(\text{CN})$ гетероцикла.

Авторы [10] изучали взаимодействия органических кислот на комплекс состава $[\text{ReO}(\text{OH})\text{L}\Gamma_2(\text{H}_2\text{O})]$. Установлено, что ацидолиганды из внутренней сферы комплекса легко замещают молекулы воды, с образованием соединений общего состава $[\text{Re}_2\text{O}_3(\text{OH})_2(\text{L})_2\text{K}(\text{H}_2\text{O})_2]$, где К-кислотные остатки, при этом хлоридные ионы и молекулы 1,2,4-триазол незамещаются. Синтезу и изучению свойств комплексов рения (V) с 4-амино-1,2,4-триазолом-5 посвящена работа [11]. Показано, что на состав образующихся комплексов кроме других факторов оказывает влияние и соотношения исходных реагентов. ИК спектроскопическим методом показано, что молекула 4-амино-1,2,4-триазола к рению (V) координируется монодентатно посредством атома азота гетероцикла.

В [12] исследован процесс комплексообразования рения (V) с 1,2,4-триазолтиолом-5. Определён состав образующихся частиц и оценены величины ступенчатых констант устойчивости комплексов. В работе [13] сообщается о разработке условий синтеза комплексов $[\text{ReOL}_2\Gamma_3]$, где L-1,2,4-триазолтиол-5. Синтезу и исследованию комплексов рения (V) с 3-метил и 3-этил-1,2,4-триазолтиолом-5 посвящены работы [14-15]. Показано, что алкилзамещенные 1,2,4-триазолтиолы реагируют с рением (V) в средах HCl и HBr с концентрацией равной 6 моль/л с образованием комплексов

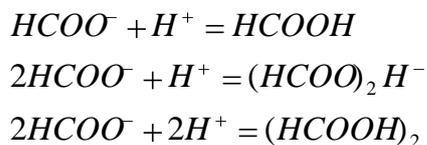
общего состава $[\text{ReO}(\text{OH})\text{L}_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Показано, что уменьшение концентрации HCl и HBr от 6 до 2 моль/л приводит к образованию димерных комплексов с различным содержанием молекул органических лигандов. Сафармамадов С.М и др. в [16] синтезировали и установили состав и строение комплексов рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5. При этом разработаны условия синтеза оксо, оксо-гидроксо и димерных комплексов. Показано, что молекула 4-метил-1,2,4-триазолтиола координирует с рением (V) монодентатно посредством атома серы.

Подбор и анализ научной литературы показал, что имеются ограниченные сведения о составе и строении комплексов рения (V) с 1,2,4-триазолтиолом и его производными. Имеющиеся данные не дают возможность устанавливать закономерности о влиянии состава среды и природы заместителя в молекуле 1,2,4-триазолтиола на состав образующихся комплексов.

1.2 Комплексообразование ванадия (IV) и ванадия (V) в растворах

В работе [17] спектрофотометрическим методом исследовано комплексообразование ванадия (IV) с серной кислотой при $20 \pm 1^\circ\text{C}$ в среде перхлората натрия, при ионной силе раствора равной 1,0 моль/л. При проведении эксперимента авторы работы исходили из предположения о возможности образования комплексных частиц, как с сульфат, так и с гидросульфат ионами. На основании проведенных исследований установлено существование комплексов VOSO_4 , $\text{VO}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ и VOHSO_4^+ . Рассчитаны их константы устойчивости, равные $\beta_1 = 55 \pm 3$, $\beta_2 = 320 \pm 10$ и $\beta_3 = 1,7 \pm 0,3$ соответственно. Авторам [18] удалось изучить процесс комплексообразования V (IV) с формиат- ионами в водных растворах потенциометрическим методом при $t = 20 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Исследованы процессы ассоциации муравьиной кислоты в водных растворах.

Подтверждено присутствие наряду с мономером HCOO^- димеров состава $(\text{HCOO})_2\text{H}^-$ и $(\text{HCOOH})_2$. Определены константы равновесия (β) следующих реакций:



Спектрофотометрическим методом обнаружены формиатные комплексы ванадила состава $\text{VO}_2\text{HCOO}_4^+$ и $\text{VO}_2(\text{HCOO})_2$, константы устойчивости которых равны $\beta = 95 \pm 5$, $\beta = 590 \pm 50$ соответственно.

Работа [19] посвящена исследованию оксохлорокомплексов ванадия (IV) методом ЭПР. Авторы работы поставили цель: изучения замещения молекул H_2O в аквакомплексе $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ на хлорид-ион и установление областей доминирования различных хлорокомплексов в растворах. Для обнаружения комплексообразования ванадия (VI) с хлорид-ионом изучали изменения в спектрах ЭПР в зависимости от концентрации Cl^- -ионов в растворе. В интервале концентраций HCl вплоть до 9 моль/л растворы ванадия (VI) дают спектр ЭПР, характерный для комплекса $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, спектр ванадия (VI) в 11,9 мол/л растворе HCl является суперпозицией спектров иона $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ и хлорокомплекса. В водном растворе LiCl сосуществуют три хлорокомплекса, однако доминирует второй хлорокомплекс.

А.А. Ивакин и др. исследовали комплексообразование в системе $\text{V}^{\text{IV}} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ спектрофотометрическим методом [20]. Сравнением спектров поглощения перхлората ванадия и фосфата ванадия установлено, что эти спектры не отличаются по своему характеру, но увеличение концентрации фосфат-иона приводит к возрастанию величины оптической плотности растворов, что свидетельствует о комплексообразовании в системе $\text{V}^{\text{IV}} - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Состав комплексных соединений четырехвалентного ванадия, а также их константы устойчивости определяли, применяя уравнение Яцимирского. Зависимость оптических плотностей растворов от равновесной концентрации фосфат-иона и pH показала, что с увеличением pH и

концентрации иона H_2PO_4^- оптическая плотность растворов возрастает. В интервале концентраций иона H_2PO_4^- от 0,1 до 0,25 г-ион/л четырехвалентный ванадий практически полностью связывается в комплекс, и оптическая плотность при этом остается постоянной. Расчеты по уравнению Яцимирского позволяют сделать вывод, что в этих условиях образуется только один комплекс состава $\text{VOH}_3\text{PO}_4^+$, константа устойчивости которого (β_1) равна 31. При высоких концентрациях фосфат – иона (от 0,25 до 0,52 г-ион/л) наблюдается резкое увеличение оптической плотности растворов, что по мнению авторов работы связано с участием в комплексообразовании ионов HPO_4^{2-} . В общем, авторы работы пришли к заключению, что четырехвалентный ванадий образует с ортофосфорной кислотой соединения состава $\text{VOH}_2\text{PO}_4^+$, VOHPO_4 и $\text{VO}(\text{HPO}_4)_2^{2-}$.

В работе [21] исследован процесс комплексообразования ванадия (IV) с кварцетин-5-сульфоновой кислотой (QSA). Установлено, что QSA образует с ионами ванадия (IV) в разбавленных водных растворах комплексы с желтой окраской. Интенсивность окраски увеличивается с ростом pH раствора. Максимум оптической плотности растворов появляется в области pH=4,5–5,0. Кроме того, установлено, что на процесс комплексообразования при pH=2,5 влияет взаимное отношение концентраций ионов металла и QSA. Полоса поглощения, характерная для образующегося комплекса в области pH 1,8 – 2,5, появляется при $\lambda_{\text{макс}} = 425 - 430$ нм, независимо от избытка ионов V^{4+} или QSA в растворе. При pH>2,5 и в случае избытка ионов V^{4+} максимум поглощения сдвинут батохромически до 440 – 448 нм. Полученные результаты показали, что при pH>2,5 QSA с ионами VO^{2+} в растворах образует комплексы состава M:L=1:1, а при большом избытке QSA комплекс состава 1:2. Условная константа устойчивости (β_y) для комплекса состава 1:2 равна $(2,37 \pm 0,230) \cdot 10^6$.

Для разбавленных растворов сульфата ванадила и QSA, у которых pH 1,8 – 2,5, предлагаются следующие схемы реакций комплексообразования:



$$(K'_1 = 3,65 \cdot 10^3)$$



$$(K'_2 = 6,50 \cdot 10^2)$$

где H_5L^- - анион QSA.

Из более концентрированных растворов сульфата ванадила (около 0,01мол/л) и QSA при pH-1,0 выделяется твердый зелено-коричневый комплекс, который имеет состав $VO(C_{18}H_9O_{10}S)_2 \cdot 8H_2O$. Электронный спектр этого комплекса характеризуется тремя интенсивными полосами поглощения. Полосы, появляющиеся при ~257нм ($\epsilon = 46700$) и 367нм ($\epsilon = 33800$), связаны с π - π -переходом в лиганде, а полоса при 435нм ($\epsilon = 14600$) связана, вероятно, с переносом заряда $L \rightarrow M$.

В метанольных растворах с большими концентрациями комплекса наблюдается полоса, характерная для оксокатиона VO^{2+} , появляющаяся при ~779 – 780 нм. На основании проведенных исследований спектров в инфракрасной области QSA и комплекса с ионами ванадия (IV) установлено, что оба спектра похожи друг на друга. Полосы, связанные с группировкой SO_3H и появляющиеся при ~1175 cm^{-1} , остаются в обоих спектрах в неизменном виде. Полоса группировки $C=O$, которая появляется при 1635 cm^{-1} в QSA, смещена в комплексе в сторону более высоких частот до 1640 cm^{-1} .

В работе [22] исследованы цианокомплексы ванадия (IV) в растворах методом ЭПР. ЭПР спектр водного раствора оксопентацианованадат (IV), содержащего избыток CN^- - ионов (для подавления гидролитических процессов), в течение 3 ч не претерпевает никаких превращений.

В работе [23] экстракционно – фотометрическим методом исследована система V (VI) – морин – 4 – аминокантипирин. Полученная авторами закономерность отражает ступенчатый характер комплексообразования. При небольших избытках лигандов имеет место комплекс состава металл – фенол – основание = 1:1:1, увеличение концентрации морины и 4 – аминокантипирина

приводит к образованию комплекса состава 1:2:2. Последний является доминирующим комплексом. Такое предположение подтверждается данными изомолярной серии.

Комплексообразование V(IV) с пирокатехином изучен в работе [24]. Установлены оптимальные условия образования синеокрашенных комплексов в системе ванадий (IV) – 3,4–диоксибензойная кислота. Молярные отношения реагирующих веществ ванадий (IV): протокатеховая кислота равны 1:1 и 1:2. Методом ЭПР установлено, что в исследуемых соединениях ванадий находится в 2D состоянии, т.е. проявляет валентность, равную 4. Анионный характер комплексных частиц подтвержден методом ионного обмена и спектрометрически.

В работе [25] с целью изучения взаимного влияния лигандов в семи координационных оксопероксокомплексах ванадия (V) проведен синтез и рентгеноструктурное исследование новых оксопероксосоединений $[VO(O_2)(dipy)_2]ClO_4$ и $[VO(O_2)(phen)_2]ClO_4$, где dipy и phen-2,2' дипиридил и 1,10-фенантрен соответственно. На примере этих соединений в сопоставлении с литературными данными по семикоординационным оксопероксокомплексам V(V) обсуждается структурное проявление транс влияния дикислородного лиганда в псевдооктаэдрических комплексах $VO(O_2)^+$ (в отличие от псевдотригонально – бипирамидальных $VO(O_2)_2^-$).

Красильников В.Н., Глазырин М.П. [26] изучали взаимодействие фторидов аммония и некоторых щелочных металлов с сульфатом ванадила в водной среде. Получен ряд изоструктурных комплексных соединений $MVOSO_4F \cdot 3H_2O$ – оксосульфатофторованадатов (IV) калия, рубидия и аммония. Химическая индивидуальность и изоструктурность $MVOSO_4F \cdot 3H_2O$ установлены методами рентгенофазового, микроскопического и ИК спектроскопического анализов. Изучение термических свойств комплекса $NH_4VOSO_4F \cdot 3H_2O$ показало, что при температурах 395 и 430 $^{\circ}C$ отщепляются аммиак и фтористый водород ($NH_4FNH_3 + HF$).

Образовавшийся аморфный продукт экзотермично переходит в β - VOSO_4 (480°C), который, в свою очередь, разлагается (590°C) по реакции:



температура 675°C отвечает плавлению чистого оксида ванадия (V).

Авторы [27] исследовали гидратацию иона ванадила в водных растворах спектрофотометрически. Произведено измерение спектров поглощения водных растворов VOCl_2 в области 200 – 1500 нм и в интервале концентраций 0,009 – 2,3 мол и спектров водных растворов, содержащих дополнительное количество ионов Cl^- . Показано, что в водных растворах VOCl_2 образуются гидраты состава $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, а в растворах с избытком ионов хлора образуются сольваты состава VOCl_5^- . Гидраты и сольваты обладают одной и той же симметрией C_{4v} . Процесс сольватации иона VO^{2+} отличается от процессов сольватации ионов Ti^{3+} и Cu^{2+} из-за существования

постоянной связи $\text{V}=\text{O}$ и приводит к образованию сольватов, в оболочке которых содержатся только ионы хлора. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования V(IV) с бромпирогаллалловым красным в присутствии папаверина исследовано в работе [28]. При этом установлено, что ванадий (IV) взаимодействует с бромпирогаллалловым красным в присутствии папаверина с образованием контрастно окрашенного комплексного соединения с соотношением $\text{V}:\text{БПК}:\text{ПП}=1:2:2$. Предложен механизм и структура комплекса. Методом конкурирующих реакций определена константа равновесия и константа неустойчивости комплексного соединения ($K_{\text{равн}}=7,7 \cdot 10^4$; $K_{\text{неуст}}=4,2 \cdot 10^{-23}$)

Авторы [29] методом ЭПР исследовали взаимодействие ряда β -дикетонатовоксованадия с толуолдителиолом и ксилолдителиолом в растворе ДМФА. Определены параметры спектров ЭПР образующихся комплексов. С использованием правила аддитивности проведена идентификация

комплексов. Показана совместимость донорных атомов серы и кислорода в координационной сфере исследованных комплексов оксованадия. Серосодержащие доноры–дитиолы образуют с β -дикетонамиоксо-ванадия аддукты, присоединяясь в аксиальное положение и участвуют в реакциях замещения плоскостных лигандов.

Автором [30] растворением $\text{VO}(\text{OH})_2$ в перенной кислоте удалось получить дигидрат перрената оксованадия (IV). Методом термического анализа установлено, что процесс обезвоживания дигидрата перрената ванадила одностадийный. Безводный перренат ванадила в интервале 455 – 545⁰С, по данным ДТА, разлагается. Безводный перренат ванадила гигроскопичен в большей степени, чем дигидрат, окрашен в зеленый цвет, хорошо растворим в воде, спирте, ацетоне и нерастворим в четыреххлористом углероде. С помощью термического анализа выявлены границы устойчивости $\text{VO}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{VO}(\text{ReO}_4)_2$. Рентгенофазовым анализом и методом ИК спектроскопии установлено и подтверждено изменение структуры в процессе обезвоживания перрената и ванадила.

В работе [31] изучено взаимодействие $\text{V}(\text{V})$ с гексаметилфосфорамидом в ацетонитриле. Авторы работы сообщают о медленном восстановлении $\text{V}(\text{V})$ до $\text{V}(\text{IV})$ и образованием с последним комплексного соединения состава $\text{VOCl}_2 \cdot 2\text{L}$.

Методом ЭПР в работе [32] изучено ступенчатое комплексообразование ванадия (IV) с роданид ионом в водных растворах. Установлено, образование пяти комплексов состава $\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot k(\text{NeS})$, где $k = 1, 2, 3, 4, 5 \dots n$.

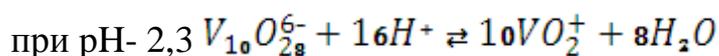
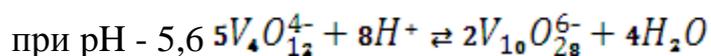
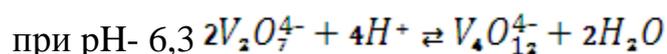
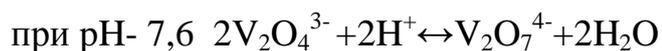
Авторами [33] исследована система ванадий (IV) – пирогаллол в серной кислоте различных концентраций. Молярные отношения ванадия (IV) к пирогаллолу (H_2Pg), вычисленные по методу сдвига равновесий, показали, что в системе имеет место ступенчатое комплексообразование. В

концентрированных сернокислотных растворах (100 – 90%) серной кислоты образуется соединение, для которого $\text{tg}\alpha=2$, с соотношением $[\text{V}]:[\text{H}_2\text{Pg}] = 1:2$, а в разбавленных растворах (70% - ная серная кислота), где $\text{tg}\alpha$ имел переменное значение, образуются два соединения, в зависимости от избытка лиганда с соотношением $[\text{V}]:[\text{H}_2\text{Pg}] = 1:1$ и $[\text{V}]:[\text{H}_3\text{Pg}] = 1:2$.

В работе [34] методом распределения изучено комплексообразование ванадия (IV) с ионами гидроксила. Рассчитаны количественные характеристики образующихся гидроксокомплексов: общие константы устойчивости β_n и константы гидролиза $K_{\text{гидр}}$, а также константы основной диссоциации гидроокиси ванадила. Значения констант диссоциации гидроксокомплексов оказались следующими: $\kappa_1=1,3 \cdot 10^{-11}$; $\kappa_1=4,9 \cdot 10^{-12}$

Иванкин А.А. и Воронова Э.М. в [35] спектрофотометрически изучали комплексообразование в системе $\text{VO}_2^+ - \text{H}_2\text{O}$. Состав комплексов и константы устойчивости определены методом Фроунеса на основании изучения сдвига равновесия реакции гидролиза иона VO_2^+ в присутствии ионов фтора. В области рН 1,3–4,6 установлено образование комплексов состава 1:1, 1:2, 1:3, с константами устойчивости $\beta_1 = 1,11(\pm 0,07) \cdot 10^3$, $\beta_2 = 3,94(\pm 0,18) \cdot 10^5$ и $\beta_3 = 7,26(\pm 1,0) \cdot 10^6$.

В [36] приводятся данные об изучении ассоциации ванадат – иона в кислой среде методом высокочастотного титрования. Авторы работы раскрывают картину строения ванадатных растворов. На основании полученных кривых титрования предложены схемы образования полианионов и в конечном итоге катиона ванадила:



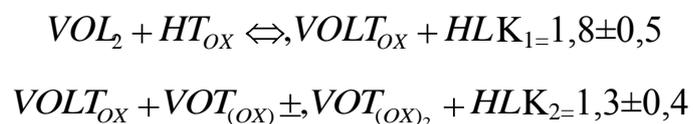
Работа [37] посвящена установлению знака заряда и определению константы нестойкости щавелевокислого комплекса ванадила. Методами

электролиза и ионного обмена установлено наличие отрицательного заряда у частиц щавелевокислого комплекса ванадила. Состав щавелевокислого комплексного соединения ванадила выражается формулой $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$. Потенциометрическим методом определена величина константы нестойкости оксалатного комплексного соединения, равная в среднем $5(\pm 2) \cdot 10^{-13}$.

С. Я Шнайдерман и другие в [38] исследовали комплексообразование в тройной системе V(IV) –пирокатехин –пиридин спектрофотометрическим методом. Образующиеся тройные пиридин-пирокатехинатные и двойной нейтральный пирокатехинатный комплексы ванадия (IV) экстрагируются из водной среды. Обнаружено два тройных комплекса ванадила.

Авторы [39] сообщают о синтезе и изучении некоторых физико-химических свойств гексахлорплатинатов ванадила. Взаимодействием ДМСО, ДМФА и ТММ, с $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})][\text{PtCl}_6]$ удалось выделить комплексы состава $[\text{VO}(\text{L})_5][\text{PtCl}_6]$ (L=ДМСО, ДМФА), $[\text{VO}(\text{ДМСО})_5][\text{PtCl}_6] \cdot 3\text{ДМСО}$ и $[\text{VO}(\text{ТММ})_4][\text{PtCl}_6]$.

Авторы [40] исследовали смешанолигандное комплексообразование ванадия (IV) содержащего 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолона-5 на тиоксан. Установлено, что оба лиганда не меняют дентатность и в комплексообразовании участвуют как бидентатные лиганды. Синтезирован в твёрдом виде комплекс $\text{VOL}(\text{Tox})$, определены константы равновесия реакции:



Магнитные и спектроскопические свойства оксалатов ванадила и их комплексных соединений с гидразином исследовались авторами [41]. Анализ электронных и ИК спектров показал, что в $\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ одна молекула N_2H_4 находится в транс – положении к кислороду ванадильной группировки, а вторая к экваториальной плоскости. Схема взаимодействия

$\text{VO}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot \text{N}_2\text{H}_4 (n=2,4)$ подтверждена расчетом отношения эффективного аксиального заряда к эффективному экваториальному заряду-(ρ). Показано, что по мере увеличения числа молекул N_2H_4 в комплексах $\text{VO}_2\text{O}_4 \cdot n\text{N}_2\text{H}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ уменьшается угол между связями $\text{O}=\text{V}$ - экваториальный лиганд. В [42] изучена возможность корреляции электронных спектров оксалатных, цитратных, тартратных и сульфосалицилатных комплексов ванадия (IV) и (V) с потенциалами полувольт $E_{1/2}$ этих комплексов. Показано, что между $\epsilon_{1/2}$ и положением первой полосы с переносом заряда имеется корреляция для комплексов ванадия (V), которая отражает изменение энергии электроакцепторной орбитали ($3d_{xy}$) под действием координированных лигандов. Корреляция для комплексов ванадия (IV) не обнаружена.

Механизм делокализации неспаренного электрона на атомах фосфора в комплексных соединениях ванадила и меди изучен в [43]. Рассмотрен экспериментальный материал по изучению дополнительной сверхтонкой структуры (ДСТС) от атомов азота и фосфора в комплексных соединениях VO_2^{+2} и Cu^{+2} . Делокализация неспаренного электрона на удаленные атомы фосфора осуществляется за счет прямого перекрывания $3d_{xy}$ -орбитали металла с $3s$ (или $4s$) орбиталями двух атомов фосфора. Работа [44] посвящена исследованию пирофосфатных комплексов ванадия(V) и ванадия (IV). Установлен факт образования ванадием (V) пирофосфатных комплексов. Изучена экстракция пирофосфатных и оксалатных комплексов ванадия(V) и ванадия (IV) аминами. Методами молярных отношений и сдвига равновесия определен состав экстрагируемого ассоциата. Исследовано влияние сильных электролитов на процесс комплексообразования. В работе [45] исследовано взаимодействие купферроната оксованадия (IV) с органическими основаниями методом ЭПР. Установлено, что купферонат оксованадия (IV) в замороженных растворах некоординирующихся растворителей, находится в форме диамагнитных

димеров. При добавлении к растворам купферонат оксованадия (IV) в неполярных растворителях органических оснований происходит координация молекул оснований ванадием, сопровождающаяся разрушением димеров. Параметры спин – гамильтониан спектров ЭПР аддуктов купферонат оксованадия (IV) с основаниями сопоставлены с основностью присоединяющихся оснований.

Гэрбэлэу Н.В и другие в работе [46] сообщают о получении новых координационных соединений оксованадия (IV) с селеносемикарбозонами салицилового альдегида и пировиноградной кислоты. Проведенными исследованиями установлено, что селеносемикарбазоний салицилового альдегида (H_2sesa) и пировиноградной кислоты (H_2sespu) образуют с оксованадием (IV) хелаты: $[VO(sesa)AA] \cdot nH_2O$; $[VO(sespu)AA] \cdot mH_2O$, ($AA=2py, 2\beta\text{-ps}, o\text{-phen}, \alpha, \alpha'\text{-dipy}$) имеющие искаженное октаэдрическое строение. Селеносемикарбазонный альдегид ведет себя как тридентатный лиганд. В водноаммиачной среде VO^{2+} выступает как матрица на которой происходит конденсация H_2sesa с салициловым альдегидом по амидному азоту селеносемикарбазона, в результате чего образуется соединение $NH_4[VO(sesasal)]$. Аналогично синтезирован $K[VO(sesasal)]$. Оба эти комплекса имеют тетрагонально-пирамидальное строение. В последних соединениях селен не координирован к ванадию.

Авторы [47] исследовали инфракрасные спектры аскорбиновой кислоты и её комплексов с цинком (II) и ванадием (IV) в твердом состоянии, а также в водных растворах в широкой области pH. Сделано отнесение полос спектров аскорбиновой кислоты (H_2Asc), продуктов её диссоциации ($HAsc^- Asc^{2-}$). Показано, что в комплексы входит частица $HAsc^-$, связь с металлом осуществляется кислородом $O_{(3)}$. Положение, образование комплекса сопровождается разрушением внутримолекулярной водородной связи между атомами $O_{(1)}$ и $H_{(2)}$, характерной для $HAsc$ и Asc^- . В [48] методом ЭПР показано, что при восстановлении поливанадата состава $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$

аскорбиновой кислотой многоядерный ион разрушается. Возникающие при восстановлении одноядерные ионы ванадия (IV) взаимодействуют с первым продуктом окисления аскорбиновой кислоты. В [49] методом спектрофотометрии, ИК и парамагнитного резонанса изучено комплексообразование в системах ванадия (V, IV) –пирокатехин–пирамидон. В интервале pH=3-8 происходит образование синее окрашенного пирамидонпирокатехинатного комплекса ванадия, хорошо экстрагирующегося дихлорэтаном и хлороформом. Синтезированы твердые препараты пирамидонпирокатехинатных комплексов, исходя из четырех и пятивалентного ванадия. Анализ спектров ЭПР показал, что в выделенных соединениях ванадий находится в четырехвалентном состоянии. Состав выделенных из твердой фазы соединений такой же, как и дихлорэтанового экстракта и соответствует простейшему соотношению компонентов, равному 1:1:1. Метод ИК-спектроскопии указывает на образование пирамидонпирокатехинатного комплекса ванадия со смешанной координационной сферой типа $[MeR_nX_m]$. Работа [50] посвящена синтезу и строению координационных соединений оксованадия (IV) и цинка (II) с несимметричными N,N'-изотиосемикарбазидами. Изучены ИК, ЭПР спектры выделенных соединений и установлена их структура методом рентгеноспектрального анализа. В [51] методами ЯМР, pH-метрии, СФ-метрии, магнитохимии, ЭПР с обработкой экспериментальных данных на ЭВМ определены параметры комплексообразования гетероядерных тартратных комплексов железа (III) и ванадия (IV,V). Основной формой существования гетероядерных комплексов являются димеры, для которых характерны обменные взаимодействия неспаренных электронов, а также перенос электрона между металлоцентрами.

Анализ литературных источников показывает, что комплексообразование ванадия (IV) и (V) с неорганическими и органическими лигандами в определенной степени изучен. Однако сведения о

комплексообразовании ванадия (V) с 1,2,4-триазолами в литературе практически отсутствуют.

1.3. Комплексообразование переходных металлов с использованием электродов в растворах

Для исследования процесса комплексообразования в растворах и определения констант устойчивости образующихся комплексов нужно экспериментально определить изменение либо концентрации металл-иона, либо концентрацию лиганда. В [52] Леден с использованием разработанного им метода определял величины констант устойчивости галогенидных комплексов кадмия (II). Янник Бьеррум разработал метод потенциометрического исследования равновесий комплексообразования, при этом экспериментально определялось изменение концентрации лиганда. Начиная с половины XX-века, наряду с другими электродами, для исследования процесса комплексообразования в растворах начали использовать окислительно – восстановительные электроды. Это позволило исследовать процессы комплексообразования различных металлов в разных степенях окисления с большим количеством неорганических и органических лигандов. В работах [53-55] представлены данные по изучению комплексообразования Fe(II)-Fe(III) с рядом органических лигандов. Процесс обратимого окисления – восстановления был установлен и для многих органических соединений. Б.П. Никольский, В.В. Пальчевский и Н.М. Окунь дали теоретическое обоснование взаимодействию ионов металлов с органическими лигандами [54]. При этом было отмечено, что признаком отсутствия комплексообразования служит совпадение участков кривых зависимости φ -рН и значений констант протолитической диссоциации, найденных по точкам пересечения продолжений линейных участков в присутствии и отсутствии комплексообразователя.

Окислительно-восстановительные системы широко используются для изучения процессов комплексообразования металлов в различных степенях

окисления. Наряду с окислительно-восстановительными системами состоящих из ионов металлов в различных степенях окисления в последние годы начали широко использовать для изучения комплексообразования металлов также окислительно-восстановительными системы на основе серосодержащих органических соединений и их окисленных форм.

Измерение потенциала окислительно – восстановительной системы, состоящей из органического серосодержащего соединения и его окисленной формы, потенциометрическим методом представляется весьма несложным. Поэтому эти системы нашли практическое применение для исследования процессов комплексообразования различных металлов. Окислительно – восстановительные системы на основе органических лигандов, которые используются для исследования комплексообразования металлов, называют так же лигандными электродами. Подробное описание использования таких электродов даётся в работе [56]. Установив обратимость окислительно-восстановительных лигандных электродов можно с их использованием осуществить изучение процесса комплексообразования различных металлов в растворах. С этой целью в растворе необходимо создать различные концентрации как окисленной, так и восстановленной формы серосодержащего соединения. Если окисление лиганда проводится непосредственно в растворе, то окислитель и его восстановленная форма не должны образовывать комплексы с серосодержащим соединением и его окисленной формой. Величины концентрации лиганда и его окисленной формы в каждой точке титрования должны определяться из начальных концентраций с учетом разбавления. При потенциометрическом способе определения констант устойчивости с использованием обратимых окислительно-восстановительных лигандных электродов достаточно хорошие результаты можно получить, если реакция является стехиометрической и константы устойчивости образующихся в системе комплексных форм не очень малы. Необходимо отметить и то, что величины

констант устойчивости, оцениваемые методом Бьеррума при небольшой разности $C_L - [L]$, сопряжены с большими ошибками, поэтому устойчивость предельной комплексной формы при достаточно высокой концентрации C_L , наряду с потенциометрическим методом, должны подтверждаться другими способами.

В литературе имеются достаточно публикаций, посвященных использованию обратимых лигандных электродов, для исследования процесса комплексообразования различных металлов. В [57,58], установив, что система диэтилдитиофосфат-ион-дисульфид на платиновом электроде является обратимой, исследовали взаимодействие кадмия (II) с диэтилдитиофосфат-ионом в водно-ацетоновых смесях.

Улахович Н. А. и др. [59] с использованием обратимых лигандных электродов редокспотенциометрическим методом определяли константы устойчивости комплексов Zn^{II} , Ni^{II} , Cd^{II} , Pb^{II} , Bi^{III} с S-алкил-фенил-S-фенил-0-фенилзамещенными 8-меркаптохинолина и 2-меркаптохинолином в диметилформамиде. На примере 5-алкил-8-меркаптохинолината никеля показано, что введение алкильной группы в лиганд приводит к повышению устойчивости соответствующих комплексных соединений.

Авторы [60] определяли окислительно-восстановительные потенциалы различных тиол-дисульфидных систем. При этом установлено, что величина нормального потенциала для системы тиомочевина-формамидиндисульфид в среде H_2SO_4 (pH=0,37) составляет 418 мВ. Введение алкильных радикалов в состав тиомочевины приводит вначале к снижению нормального потенциала окислительно-восстановительной системы, а затем к его увеличению. Так, для N-метилтиомочевины величина E^0 оказалось равной 413 мВ, а для N-этил и N-аллилтиомочевины соответственно -409 мВ и 427 мВ. Увеличение pH среды до 1,95 для систем, содержащих тиомочевину, N-метилтиомочевину, N-этилтиомочевину и их окисленных форм приводит к уменьшению величины нормальных

потенциалов этих систем. Амнджановым А.А. [61] использовал окислительно-восстановительную систему тиомочевина – формамидиндисульфид для исследования комплексообразования рения (V) с тиомочевинной в растворах HCl и HBr разной концентрации. Установлено, что тиомочевина с рением (V) вступает в ступенчатое комплексообразование. Методом Бьеррума оценены ступенчатые константы устойчивости комплексов. Показано, что на устойчивость комплексов влияет температура и концентрация галогеноводородных кислот.

Работы [62,63] посвящены комплексообразованию рения (V) с N,N-этилтиомочевинной. Показано, что формальный потенциал системы N,N-этилтиомочевина-бис-N,N-этиленформамидинсульфид в среде 6 N HCl равен 0,446В. Найденные константы устойчивости из кривых образований, оказались равными $K_1=7,2 \cdot 10^3$; $K_2=7,8 \cdot 10^2$; $K_3=28$; $K_4=12$.

В [56] установлена обратимость окислительно-восстановительной системы на основе 1,2,4-триазолтиола-5 и его окисленной формы на платиновом электроде. Найдены значения формального электродного потенциала этой системы в интервале температур 273-338К. С использованием этой системы авторами [64] изучен комплексообразование рения (V) с 1,2,4-триазолтиола-5. В работе [65] различными вариантами спектрофотометрического метода исследован комплексообразования 1,2,4-триазолтиола с рением (V). Рассчитанные ступенчатые константы устойчивости 1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) составов $[\text{ReOLCl}_4]^-$ и $[\text{ReOL}_4\text{Cl}]^{2+}$, в среде 6 моль/л HCl, были следующими: $2,66 \cdot 10^3$ и $1,01 \cdot 10^2$. Эти данные хорошо согласуются с данными по константам устойчивости найденные для этих соединений методом потенциометрического титрования.

В [66] исследован процесс окисления 3-метил-1,2,4-триазолтиола-5 до дисульфида в растворах хлористоводородной кислоты. Установлено, что при введение метильной группы в состав молекулы 1,2,4-триазолтиола-5

приводит к уменьшению формального потенциала окислительно-восстановительной системы. В этой же работе приводятся данные об исследовании комплексообразования этого органического лиганда с рением(V). Из данных [64] и [66] установлено, что при одинаковых условиях ступенчатые константы устойчивости 3-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) превосходят аналогичные значения констант для 1,2,4-триазолтиольных комплексов. Комплексообразованию рения (V) с 1,2,4- триазолтиолом и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом также посвящены работы [67,68].

В [69] изучен процесс комплексообразования рения (V) с пиридинтиолом. Вычислены ступенчатые константы устойчивости комплексов и термодинамические функции реакций образования пиридинтиольных комплексов рения (V).

Методом потенциометрического титрования с применением разных окислителей был изучен процесс окисления 4-метил-1,2,4-триазолтиола-5(4-МТТ) в среде 6моль/л HCl [70]. Установление факта обратимости процесса окисления 4-МТТ позволило исследовать процесс комплексообразования рения (V) с этим соединением в растворе 6 моль/л HCl при различных температурах. Работа [71] посвящена изучению комплексообразования рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в растворе 6моль/л HBr. Графическим методом Бьеррума найдены ступенчатые константы устойчивости оксобромо-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V). Показано, что устойчивость комплексов уменьшается с возрастанием температуры и количества координированных молекул 4-метил-1,2,4-триазолтиола во внутренней сфере комплексов.

В работе [72] сообщается о комплексообразовании рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в среде 6моль/л HCl при 273-338K. В [73] приведены результаты по определению обратимости процесса окисления 2-меркаптоимидазола и изучению процесса комплексообразования рения (V) с

этим органическим лигандом. В работе [74] исследован процесс окисления и изучен процесс комплексообразования рения (V) с 1-этилмеркаптоимидазолом в широком интервале концентрации галогенводородных кислот при различных температурах. Показано, что введение алкильного радикала в молекулу имидазола приводит к возрастанию ступенчатых констант устойчивости комплексов. В работе [75] выявлены закономерности и предложен ряд изменения стандартных электродных потенциалов окислительно-восстановительных электродов в зависимости от природы и положения алкильных радикалов в молекулах 1,2,4-триазолтиолов. Показано, что на устойчивость комплексов рения (V) с 1,2,4-триазолтиолами влияет не только природа радикала, но и её положение в молекуле.

Анализ литературы показал, что процесс комплексообразования с алкил производными 1,2,4-триазолтиола в растворах с НГ в определенной степени изучен. Однако имеются определенные пробелы, связанные с исследованием комплексообразования рения (V) с производными 1,2,4-триазолтиола-5 в сильно кислых средах. В связи с этим, существуют трудности по установлению закономерности влияния концентрации НГ на устойчивость образующихся в растворе комплексов. Кроме того, имеющиеся в литературе сведения о комплексообразовании рения (V) с метилзамещенными 1,2,4-триазолами имеют лишь оценочный характер.

1.4. Комплексные соединения переходных металлов с 1,2,4-триазолтиолом и её производными

В [76] ИК спектроскопическим методом исследованы комплексы двухвалентных металлов с 4-амино-1,2,4-триазолом. Показано, что молекулы 4-амино-1,2,4-триазола координируются к Co, Ni, Cu и Zn посредством атома азота. В работе [77] сообщается о синтезе и рентгеноструктурном анализе комплекса Cu(II) с 1,2,4-триазолом. В [78] изучена кристаллическая

структура комплекса никеля (III) с 1,2,4-триазолом состава $[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_2\text{Ni}]_2[\text{Ni}(\text{NO}_3)_6](\text{H}_2\text{O})_2$. Авторы работ [79-81] изучали комплексообразование некоторых металлов с 1,2,4-триазолтиолом. При этом показано, что если 1,2,4-триазолтиол находится в тиаамидной форме, то происходит его бидентатная координация к металлам посредством атомов серы и азота. Авторы [82] синтезировали и исследовали различными физико-химическими методами комплексные соединения некоторых металлов с 1,2,4-триазолами.

В работе [83] приведены сведения по синтезу и исследованию координационных соединений железа (II) с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом. Авторы [84] при взаимодействии меди (II) с 4-амино-1,2,4-триазолом получили разные по составу комплексы. Показано, что устойчивость комплексов в этаноле больше чем в пропандиол-1,2,4-карбонате. В [85] осуществлен синтез комплексов никеля (II) и меди (II) с 4-амино-3,5-дигидразино-1,2,4-триазолом. Спектрохимические и магнетохимические исследования этих комплексов показали, что 4-амино-3,5-дигидразино-1,2,4-триазол координируется к Ni(II) и Cu(II), как полидентатный лиганд. В [86] сообщается о синтезе и физико-химическом исследовании комплексных соединений ряда переходных металлов с этил-1,2,4-триазолом. В [87] приводятся сведения о разработке оптимальных методик синтеза комплексов Fe (II), Mn(III), Co (III) с 3-гидроксифенил-1,2,4-триазолиантиолом-5 и 3-гидроксифенил-4-гидроксибензилиден-1,2,4-триазолин-5-тионом. Установлен состав и предложен способ координации лигандов к ионам металлов. Авторами [88] изучен ИК спектр некоординированного 1,2,4-триазолтиола и его комплексов с никелем, медью и кобальтом.

Авторы [89] исследовали люминесцентные спектры комплексов $[\text{RuL}]\cdot(\text{PF}_6)$, где -3,5-бис - (пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол и $[\text{Ru}\cdot\text{L}]\cdot(\text{PF}_6)_3$. Комплексообразованию некоторых двухвалентных металлов с

карбогидразидом и 4-амино-1,2,4-триазолом (4-АТ) посвящена работа [90]. Установлено, что молекула 4-амино-1,2,4-триазола образует с металлами комплексы составов $[\text{Me}(4\text{-AT})_2(\text{N}_3)_2]$, где Me- Ni, Cu, Mn, Zn, а с никелем, также удалось получить комплекс состава $[\text{Ni}(\text{AT})_4(\text{N}_3)_2]$. В [91] разработаны условия синтеза и исследованы комплексные соединения 4-амино-1,2,4-триазола хлоратами, броматами и нитратами некоторых металлов. В [92] осуществлен синтез и исследованы координационные соединения молибдена (V) с нитроном и амидопирином. В [93] сообщается о синтезе исследование различными физико-химическими методами комплексов меди (II) с производными 1-амино-1,3,4-триазола. Показано биологическую активность полученных соединений.

Разработке методик синтеза координационных соединений ряда металлов с 1,2,4-триазолом и различными его одно-, двух- и трехзамещенными производными посвящена работа [94]. Состав и строение синтезированных комплексов охарактеризованы с помощью физико-химических методов исследования. Показано, что 3, 4-, 3, 5- и 3, 4, 5-замещенные 1,2,4-триазолы в которых отсутствуют заместители в положениях 1 и 2 или заместители, неспособные к координации, присоединяются к металлам преимущественно как бидентатно-мостиковые лиганды атомами N(1) и N(2) гетероцикла. Однако 1,2,4-триазолы, имеющие в боковой цепи заместители, способные координироваться к металлу, изменяют способ координации на бидентатно-циклический.

Авторы [95] синтезировали соединения некоторых переходных металлов с 1,2,4- триазолом. На основании проведенных исследований показано, что состав и строения комплексных соединений Zn(II), Ca(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Pb(II) с триазолами влияют различные факторы. Показано определенная корреляция между кислотно-основными свойствами органического лиганда (pK_a) и составом комплексов. Авторы [96] синтезировали и исследовали координационные соединения Co(II) и Cu(II) с 3,5-дифенил-4-амино-1,2,4-

триазолом (L). Координационные соединения состава $\text{CuLX}\cdot\text{H}_2\text{O}$, где $X - \text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^- , SCN^- выделены из этанольно-гексановых растворов. Установлено, 3,5-дифенил-4-амино-1,2,4-триазол координирует с Co(II) и Cu(II) монодентатно посредством атома N(1) гетероцикла.

Авторами [97] разработаны условия синтеза координационных соединений железа (II), кобальта (II) и никеля (II) с 4-(пиридил-2)-1,2,4-триазолом (L) состава $[\text{Fe}_3\text{L}_8(\text{Y}_2\text{O})_4]\text{A}_6$ ($\text{A}=\text{NO}_3^-$, ClO_4^- , Br^-) и $[\text{Me}_3(\text{X})_8(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_6$ ($\text{Me}=\text{Co}$, Ni , Cu). Соединения изучены с помощью рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа, магнетохимии, электронной и ИК-спектроскопии.

В [98] приводятся данные о комплексообразовании 3-метил-4-амино-5-меркапто-1,2,4-триазола (3-M-4-T) с ионами ($\text{M}=\text{Co}$, Ni , Cu) в водно-спиртовом растворе в присутствии формальдегида (Ф) и ацетона (Ац). С использованием данных элементного анализа, а также методом ИК-спектроскопии, масс-спектроскопии установлено, что в процессе синтеза в системах Cu(II) , Ni(II) -(3-M-4-T)Ф имеет место темплатный синтез с образованием координационных соединений ML с новым хелатным лигандом H_2L , образованный в результате конденсации двух молекул (3-M-4-T) и двух молекул (Ф) по концевой аминогруппе 3-метил-4-амино-5-меркапто-1,2,4-триазола. В работах [99-110] разработаны оптимальные условия синтеза координационных соединений ртути (II), свинца (II), цинка, никеля (II), марганца (II), кобальта (II) и меди (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в средах органических и смешанных растворителей. Показано, что молекулы 4-метил-1,2,4-триазолтиола в комплексах $[\text{HgL}_2\text{I}_2]$ и $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$ к ртути (II) и свинцу (II) координированы монодентатно посредством атома серы тионной группы. Выявлено, что химические сдвиги в ЯМР- спектрах комплекса состава $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$ происходят в протоне тиамида 2-Н, что связано с уменьшением электронной плотности связи $\text{C}=\text{S}$, в результате координации и возрастания электронной плотности связи $\text{C}-\text{N}$

(H-2). Исследованы процессы термического разложения комплексов ртути (II) и свинца (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом. Рассчитаны термодинамические функции для всех участков процесса их термического разложения. Для монокристаллов четырех синтезированных комплексных соединений $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$, $[\text{HgL}_2\text{Br}_2]$, $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{PbL}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$, проведен полный рентгеноструктурный анализ, в результате которого установлено, что кристаллическая структура $[\text{HgL}_2\text{Cl}_2]$ соответствует ромбической сингонии с пространственной группой $\text{Pmn} 21$, в которой углы $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; длины двух связей Hg-S одинаковы, а длины двух связей Hg-Cl не одинаковы; угол связи S-Hg-S больше угла связи Cl-Hg-Cl; атомы хлора относительно друг друга находятся в цис-положении. Кристаллическая структура $[\text{HgL}_2\text{Br}_2]$ соответствует моноклинной сингонии с пространственной группой $\text{P}21/c$, в которой углы $\alpha=\gamma=90^\circ$, а угол $\beta=94,708^\circ$; угол связи S (2)-Hg-Br (2) больше угла связи S(1)-Hg-Br (2); замена хлоридных ионов на бромидные приводит к уменьшению длины связи Hg-Г и увеличению длины связи Hg-S; в хлоридном комплексе проявляются только внутримолекулярные водородные связи, а в бромидном как внутри, так и межмолекулярные водородные связи. Кристаллическая структура $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$ соответствует тетрагональной сингонии с пространственной группой $J-4$, в которой $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; в этом комплексе ион Pb^{2+} связан с четырьмя атомами кислорода от двух ионов NO_3^- , которые являются бидентатными лигандами, и четырьмя атомами серы от четырех молекул лиганда. Показано, что длины всех связей Pb-S и Pb-O равны. Исследована биологическая активность комплексов ртути (II), свинца (II), марганца (II) и цинка с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом. Установлено, что комплексы снижают процент прорастания семян чечевицы, капустных рап и рапса при концентрациях 10, 20 и 30 мг/л. Однако комплексы составов $[\text{HgL}_2\text{Br}_2]$ и $[\text{PbL}_4(\text{NO}_3)_2]$ оказывают значительное ингибирующее действие.

В работе [111] сообщается о разработке условий синтеза и изучении физико-химических свойств новых координационных соединений Cd(II) с

1,2,4-триазолтиолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом. Показано, что 1,2,4-триазолтиол в щелочной среде с Cd(II) образует комплексное соединение, где молекулы 1,2,4-триазолтиола координированы к Cd(II) бидентатно посредством атома серы и азота. В работе [112] сообщается о комплексообразовании Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолом в средах минеральных кислот разной концентрации. Определён состав и рассчитаны константы устойчивости комплексов.

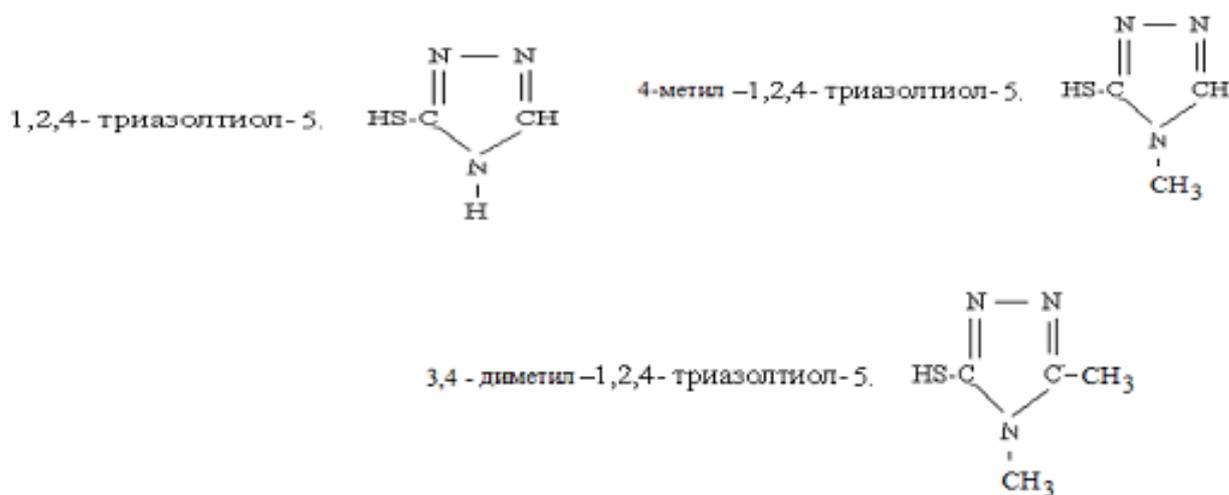
Исходя из краткого обзора литературы, можно сделать следующие заключения:

В литературе имеются отдельные сведения об исследовании процесса комплексообразования рения (V) с метилзамещёнными 1,2,4-триазолтиолами в растворах 2-6 моль/л НГ. В растворах выше 7 моль/л НГ комплексообразования рения (V) с метилпроизводными 1,2,4-триазолтиола не изучался в сильно кислых средах. В связи с чем существуют определённые трудности по установлению закономерности влияния концентрации НГ на устойчивость комплексов. Имеющиеся в литературе данные по константам устойчивости комплексов рения (V) с метилзамещёнными 1,2,4-триазолами имеют лишь оценочный характер. Так же нет сведений о разработке методик синтеза двух и трёхзамещённых оксогалогенидных комплексов рения (V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом. Число работ посвящённых комплексообразованию ванадия(V) с метилзамещёнными органическими лигандами ограничено.

Исходя из вышеизложенного, разработка оптимальных условий синтеза двух и трёхзамещённых комплексов рения (V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом, исследование процесса комплексообразования рения (V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом в растворах 7-8 моль/л НГ, уточнение имеющихся в литературе констант устойчивости комплексов рения (V) с этими лигандами в растворах 2-6 моль/л НГ и установление закономерности в изменениях констант устойчивости

комплексов рения (V) в зависимости от концентрации НГ и природы лиганда, исследование процесса комплексообразования ванадия(V) с 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил- 1,2,4-триазолтиолом и проведение сравнительных характеристик процесса комплексообразования рения(V) и ванадия(V) является актуальной задачей, имеющей как теоретическое, так и практическое значение.

При выполнении настоящей работы в качестве лигандов были использованы:



ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Применение метода Бьеррума при исследовании ступенчатого комплексообразования в растворах потенциометрическим методом

Метод Бьеррума [115] применим в тех случаях, когда экспериментально можно вычислить равновесную концентрацию лиганда. Это возможно осуществить в тех случаях, если в качестве электродов использовать окислительно-восстановительные системы на основе изучаемого лиганда, электроды обратимые относительно лиганда и концентрации ионов водорода.

Система со ступенчатым комплексообразованием представляется следующим рядом уравнений:



Для вышеприведенных уравнений константы образования связаны с концентрациями реагирующих веществ и продуктов реакции следующими уравнениями:

$$K_1 = \frac{[MA]}{[M] \cdot [A]} \quad (4)$$

$$K_2 = \frac{[MA_2]}{[M] \cdot [A]} \quad (5)$$

$$K_N = \frac{[MA_N]}{[MA_{N-1}] [A]} \quad (6)$$

Бьеррум ввел понятие о функции образования \bar{n} , которая по определению равна среднему числу, связанных лигандов, приходящихся на один атом комплексообразователя, введенного в раствор.

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_{Me}},$$

где C_L, C_M - начальные концентрации лиганда и металла соответственно; $[L]$ – равновесная концентрация лиганда.

Так как в последнем выражении C_L и C_M известны, а $[L]$ может быть определено для каждого опыта в ходе титрования, можно вычислить величину \bar{n} . Обычно строят график \bar{n} от $\lg[L]$, которая называется кривым образования. Эта кривая позволяет судить о предельном координационном числе, реализующемся в изучаемой системе и, кроме того, из него можно определить отдельные ступенчатые константы образования.

Если взять на графике точку $\bar{n} = 1/2$ и связывать ее только с равновесием (1), легко понять, что в этот момент имеет место равенство $[ML] = [M]$, и следовательно, из (4) получаем:

$$K_1 = \frac{1}{[L]_{\bar{n}=0.5}} \quad (8)$$

Рассуждая подобным же образом, находим для $\bar{n} = 3/2$,

$$K_2 = \frac{1}{[L]_{\bar{n}=\frac{3}{2}}} \quad (9)$$

и вообще для

$$K_{\bar{n}} = \frac{1}{[L]_{\bar{n}=N\frac{1}{2}}} \quad (10)$$

Графический способ может дать лишь приближенные значения констант. Для получения более точных данных константы определённые из кривых образования уточняются различными методами. Обычно для уточнения ступенчатых констант используют метод сходимости Бьеррума [113], метод рН-метра [114] и метод предложенный в [115] решением уравнения

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + 3\beta_3[L]^3 + 4\beta_4[L]^4 + 5\beta_5[L]^5}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4 + \beta_5[L]^5} \quad (11)$$

где [L]-равновесная концентрация лиганда

β – общая константа устойчивости

\bar{n} - функция образования.

2.2. СИНТЕЗ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ

$\text{NH}_4\text{VO}(\text{SO}_4)_2$ получали из ванадата аммония действием концентрированной серной кислоты согласно [115]. $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ и $[\text{H}_2\text{ReOBr}_5]$ получали восстановлением перрената аммония в средах 6моль/л HCl и 7 моль/л HBr в соответствии с методиками описанными в [116,117], 1,2,4-триазолтиол-5, 4-метил-1,2,4-триазолтиол-5 и 3,4-ди-метил-1,2,4-триазолтиол-5 получали циклизацией 1-формил-3-тиосемикарбазида, 1-формил 4-метил тиосемикарбазида и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазида в щелочной среде в соответствии с [118].

В составе комплексов рений определяли в виде перрената нитрона. Содержание азота, кислорода, водорода и серы определяли на приборе «varioMICROCHNS». Галогенидные ионы определяли в виде AgГ. Используемые в работе HCl, HBr и H_2SO_4 имели марку “о.с.ч.” и “ч.д.а.”.

ИК спектры комплексов в области $400\text{-}4000\text{см}^{-1}$ регистрировали на приборе «Спекорд-IR-75» и «SHIMADZU» в виде таблеток с KBr. Электрическую проводимость растворов комплексов измеряли в закрытой ячейке на приборе «HI 8733 Conductivitymeter». Точность поддержания температуры составляла $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Спектрофотометрические определения концентрации исходных $\text{H}_2[\text{ReOГ}_5]$ проводили на приборе «S2 100⁺Spectrophotometer». Порошковые рентгенограммы снимали на

дифрактометрах «ДРОН-3» и HZG Венгерского производства, с использованием методов «просвет» и «отражения». В исследованиях использовали CuK_α – излучение, фильтрованное никелем. Интерпретацию рентгенограмм осуществляли в соответствии [119].

Потенциометрическое определение констант образования комплексов проводили по методике, описанной в [56]. При этом равновесную концентрацию лиганда рассчитывали по изменению потенциала окислительно-восстановительного электрода в соответствии с уравнением:

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

где $E_{\text{исх}}$ – исходный равновесный потенциал системы в отсутствие металла E_i – равновесный потенциал системы в данной точке титрования; C_L – исходная аналитическая концентрация лиганда; $V_{\text{исх}}/V_{\text{общ}}$ – отношение исходного объема системы к общему; T – температура проведения опыта. Все расчёты по определению функции образования, равновесной концентрации лиганда, уточнение констант устойчивости, термодинамических функций, мольных долей, и статическая обработка результатов проводились на языке программирования «Excel» и «BorlandDelphi».

2.3. Разработка методик синтеза двух и трёхзамещённых оксо - галогенидных комплексов рения (V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом

Синтез $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. К 25 мл 0,085 моль/л раствора $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ в 6 моль/л HCl добавляли 14 мл 36% раствора HCl и при перемешивании добавляли 0,44г тонкоизмельченного 4-метил-1,2,4-триазолтиола-5. После перемешивания выпавший осадок темно-зеленого цвета отфильтровывали, промывали 9 моль/л HCl , этилацетатом и эфиром. Полученное соединение сушили в вакуум- эксикаторе над твердым CaCl_2 до постоянной массы. Выход – 75%.

Комплекс состава $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L-3,4-диметил-1,2,4-триазолтиол по аналогичной методике при соотношении рений (V) : 3,4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиол=1:2. Выход комплекса составил -74%.

Синтез $[\text{ReOL}_3\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$. К 25мл 0,085 моль/л раствора $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ в среде 6 моль/л HCl добавляли 14 мл 36% раствора HCl и к полученному раствору при перемешивании на магнитной мешалке добавляли 0,67г 4-метил-1,2,4-триазолтиола-5. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 24 часов, однако образование осадка не происходило. При прибавлении к реакционной смеси двухкратного избытка абсолютного этилового спирта наблюдали помутнение раствора и выделение осадка. Выпавший осадок зеленого цвета фильтровали, промывали абсолютным спиртом, эфиром и сушили в вакуум-эксикаторе над твердым CaCl_2 до постоянной массы. Полученные соединения перекристализовывали из ацетона. Выход комплекса составлял -38%.

Комплекс состава $[\text{ReOL}_3\text{Br}_2]\text{Br}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L-3,4-диметил-1,2,4-триазолтиол был получен по вышеописанной методике. Выход комплекса составил-39%.

Синтез $[\text{ReOL}_2\text{Br}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. К 25 мл 0,096 моль/л раствора $\text{H}_2[\text{ReOBr}_5]$ в 7 моль/л HBr при перемешивании добавляли 0,50г 4-метил-1,2,4-триазолтиола-5. После двухчасового перемешивания выпавший осадок зеленого цвета фильтровали, промывали 7 моль/л HBr , хлороформом, этилацетатом, сушили в вакуум - эксикаторе над твердым CaCl_2 до постоянной массы. Выход -76%.

Комплекс состава $[\text{ReOL}_2\text{Br}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L-3,4-диметил-1,2,4-триазолтиол получали по выше описанной методике. Выход комплекса составил-81%.

Синтез $[\text{ReOL}_3\text{Br}_2]\text{Br}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. К 25мл 0,096 моль/л раствора $\text{H}_2[\text{ReOBr}_5]$ в 7 моль/л HBr при перемешивании по порциям добавляли 0,75г измельченного 4- метил -1,2,4-триазолтиола. При этом цвет реакционной смеси от розового изменился до голубого. После перемешивания и многочасового стояния осадок из раствора не выпадал. После добавления к реакционной смеси

трехкратного избытка абсолютного этилового спирта происходило помутнение раствора и постепенно выпадал осадок светло голубого цвета. Полученное соединение было отфильтровано и промыто абсолютным этиловым спиртом. Комплекс перекристаллизован из ацетона. Выход комплекса – 41%.

Комплекс состава $[\text{ReOL}_3\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L-3,4-диметил-1,2,4-триазолтиол получали по выше описанной методике. Выход комплекса составил-81%.

Синтез $[\text{ReOL}_2(\text{SCN})\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. К 25мл 0,094 моль/л раствора $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ в 6 моль/л HCl , добавляли 27 мл 12 моль/л HCl , затем при перемешивании небольшими порциями последовательно добавляли 0,67г NH_4SCN и 3,0 г тонко измельченного 4-метил-1,2,4-триазолтиола-5. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 9 моль/л HCl (100мл), эфиром (50мл), высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым KOH . Выход-48%.

Синтез $[\text{ReOL}_2(\text{SCN})\text{Br}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. К 75 мл 0,098 моль/л раствора $\text{H}_2[\text{ReOBr}_5]$ в 7 моль/л HBr при перемешивании последовательно небольшими порциями добавляли 0,98г NH_4SCN и 4,9г 4-метил-1,2,4-триазолтиола-5. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали 7 моль/л HBr , высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым KOH . Полученное черное вещество измельчали в агатовой ступке и вновь высушивали до постоянной массы. Выход – 45%.

В таблице 1 приведены данные элементного анализа комплексов рения (V) с 4- метил и 3,4-диметил-1,2,4-тразолтиолом-5.

Таблица 1

Данные элементного анализа комплексов рения (V) с 4- метил и 3,4-диметил-1,2,4-гразолтиолом-5

№ п/п	Состав комплекса	Найдено, %						Вычислено, %					
		Re	Г	С	N	S	Н	Re	Г	С	N	S	Н
1	[ReO (4-МТТ) ₂ Cl ₃]·2H ₂ O	32,4	20,3	12,6	14,1	12,4	2,7	33,6	19,2	12,9	15,1	11,5	2,5
2	[ReO (4- МТТ) ₂ Br ₃]·2H ₂ O	29,1	35,0	11,4	12,3	9,4	2,2	27,0	34,9	10,45	12,2	9,3	2,0
3	[ReO(3,4-ДМТТ) ₂ Cl ₃]·2H ₂ O	31,0	17,1	16,8	15,8	11,3	2,7	31,9	18,3	16,4	14,4	10,9	2,4
4	[ReO(3,4-ДМТТ) ₂ Br ₃]·2H ₂ O	26,1	34,2	14,3	12,1	9,7	3,4	25,0	35,5	13,4	11,7	8,9	2,5
5	[ReO (4-МТТ) ₃ Cl ₂] Cl·H ₂ O	30,1	17,4	18,7	19,2	16,3	2,4	29,0	16,6	16,8	19,6	15,0	2,6
6	[ReO (4-МТТ) ₃ Br ₂]Br·H ₂ O	24,6	32,2	17,3	14,7	13,0	2,4	24,0	31,0	16,2	13,9	12,3	2,2
7	[ReO(3,4-ДМТТ) ₃ Cl ₂] Cl·H ₂ O	25,3	14,5	16,8	22,3	14,1	2,9	26,1	14,8	17,6	20,2	13,5	2,9
8	[ReO(3,4-ДМТТ) ₃ Br ₂]Br·H ₂ O	23,1	29,2	18,1	15,4	13,1	2,4	22,0	28,4	17,0	14,9	11,3	1,9
9	[ReO(4-МТТ) ₂ (SCN)Cl ₂]·2H ₂ O	35,1	7,2	18,3	20,2	24,1	2,8	34,6	6,6	17,8	20,8	23,8	2,2
10	[ReO(4-МТТ) ₂ (SCN)Br ₂]·2H ₂ O	31,5	14,0	17,2	18,3	21,3	2,8	31,6	13,6	16,3	16,3	21,7	2,0

**ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА СТУПЕНЧАТОГО
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РЕНИЯ (V) С 1,2,4-
ТРИАЗОЛТИОЛОМ И ЕГО АЛКИЛЗАМЕЩЁННЫМИ**

**3.1. Исследования ступенчатого комплексообразования рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в растворах 7-8 моль/л НГ
потенциометрическим методом**

В настоящем разделе приведены результаты исследования по изучению комплексообразования рения (V) с 4-метил-1,2,4- триазолтиолом-5 в средах 7-8 моль/л НГ, где Г-Cl, Br в интервале 273-338К с использованием окислительно-восстановительной системы RSH/R-S-S-R, где RSH- 4-метил-1,2,4- триазолтиол, а R-S-S-R его окисленная форма, в зависимости от температуры и концентрации НГ. Проведенные исследования показали, что процесс окисления 4- МТТ в среде 8 моль/л HCl является обратимым и систему из 4-МТТ и его окисленной формы можно использовать для изучения комплексообразования рения (V) с 4-МТТ в среде 8 моль/л HCl. Потенциал окислительно-восстановительной системы устанавливался в течение 5-10 минут и держался в течение нескольких часов.

В таблице 2 в качестве примера приведены экспериментальные и расчетные данные по определению равновесной концентрации лиганда и функции образования для комплексов рения(V) с 4-МТТ в среде 8 моль/л HCl при 338К.

Определение функции образования оксохлоро-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 8 моль/л HCl при 338К.
 $C_{Re}=0,05339$ моль/л; $C_L=0,03215$ моль/л

$\Delta E, мВ$	C_L	C_{Re}	$\lg[L]$	\bar{n}
	моль/л			
1,00	0,0284	0,0061	-1,520	3,600
2,00	0,0282	0,0065	-1,554	3,510
4,00	0,0279	0,0069	-1,590	3,450
10,00	0,0277	0,0073	-1,693	2,990
15,00	0,0272	0,008	-1,781	2,840
19,00	0,0268	0,008	-1,853	2,620
24,00	0,0259	0,010	-1,944	2,270
25,00	0,0251	0,011	-1,968	1,990
35,00	0,02478	0,0122	-2,140	1,436
42,50	0,0240	0,0134	-2,274	1,393
48,00	0,0233	0,0146	-2,373	1,311
56,00	0,0227	0,0157	-2,514	1,253
64,00	0,0217	0,0172	-2,659	1,140
68,00	0,0209	0,0186	-2,735	1,027
74,00	0,0201	0,0198	-2,845	0,942
82,00	0,0189	0,0218	-2,994	0,822
83,00	0,0179	0,0235	-3,022	0,720
89,00	0,0170	0,0251	-3,135	0,647
92,00	0,0161	0,0265	-3,197	0,584
95,00	0,0153	0,0278	-3,259	0,533
97,00	0,0146	0,0289	-3,302	0,490
112,00	0,0140	0,0300	-3,566	0,459
114,00	0,01347	0,0310	-3,609	0,426
121,00	0,0123	0,0319	-3,735	0,400
128,00	0,01244	0,0320	-3,863	0,376

Как видно из таблицы 2 при титровании раствора, содержащего 4-метил-1,2,4-триазолтиол и его окисленную форму раствором $H_2[ReOCl_5]$ в среде 8 моль/л HCl, по мере увеличения объема, равновесный потенциал окислительно-восстановительной системы возрастает. Такая же закономерность нами обнаружена при взаимодействии рения (V) с этим

органическим лигандом и при других температурах. Этот экспериментальный факт указывает на участие в комплексообразовании с рением(V) молекул 4-метил-1,2,4-триазолтиола, а не его окисленной формы. Построенные по данным потенциометрического титрования кривые образования оксохлоро-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения(V) в среде 8 моль/л HCl при 273-338K представлены на рис.1.

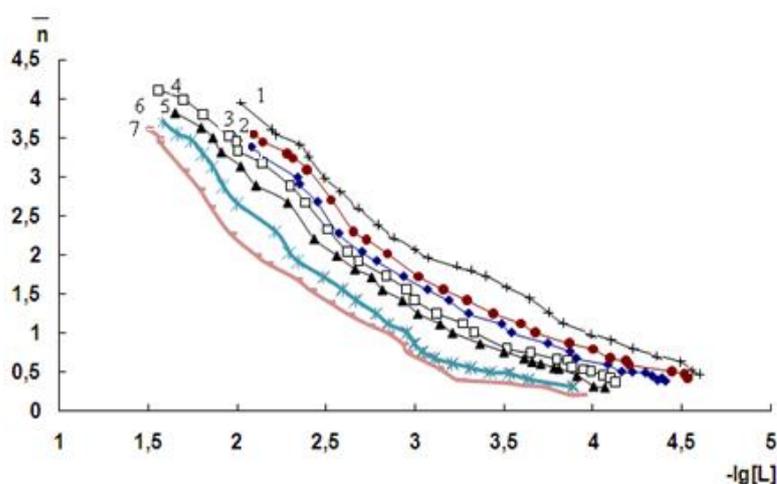


Рис.1. Кривые образования оксохлоро-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 8 моль/л HCl при 273K (1), 288K (2), 298K (3), 308K (4), 318K (5), 328K (6) и 338 K (7)

Повышение температуры мало влияет на форму кривых образования, однако при её возрастании наблюдается их смещение в сторону больших значений равновесной концентрации 4-метил-1,2,4-триазолтиола. Максимальное число присоединенных молекул 4-МТТ определенное из значения функции образования в интервале 273-338K свидетельствует о последовательном присоединении четырех молекул 4-метил-1,2,4-триазолтиола к рению (V).

Из кривых образования методом Бьеррума при полуцелых значениях \bar{n} были найдены приближенные численные значения четырех ступенчатых констант устойчивости при 273-318 K (табл.3.).

Ступенчатые константы образования 4-метил-1,2,4-триазольтиольных комплексов рения (V) в среде 8 моль/л HCl при 273-338К, оцененные методом Бьеррума

T, K	lgK ₁	lgK ₂	lgK ₃	lgK ₄
273	4,49	3,51	2,58	2,19
288	4,2	3,15	2,53	2,05
298	4,15	3,06	2,45	1,99
308	3,8	2,95	2,38	1,95
318	3,78	2,81	2,28	1,86
328	3,52	2,59	2,0	1,66
338	3,12	2,40	1,84	1,55

Следует отметить, что ступенчатые константы образования близки по значениям друг к другу. Попытки уточнения оцененных констант методом сходимости Бьеррума и методом рН- метра не дают сходящих результатов. В этой связи константы образования оцененные методом Бьеррума, были уточнены решением уравнения (11):

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + 3\beta_3[L]^3 + 4\beta_4[L]^4}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4} \quad (11)$$

Для решения этого уравнения нами разработана программа на языке программирования «BorlandDelphi». Решение уравнения $P_{4y}=0$ осуществляли по методу половинного деления. Равновесные концентрации лиганда находили для всех значений \bar{P} от 0,1 до 3,9 с шагом 0,1. Построив кривые образования с уточненными значениями концентрации лиганда (рис.2.),

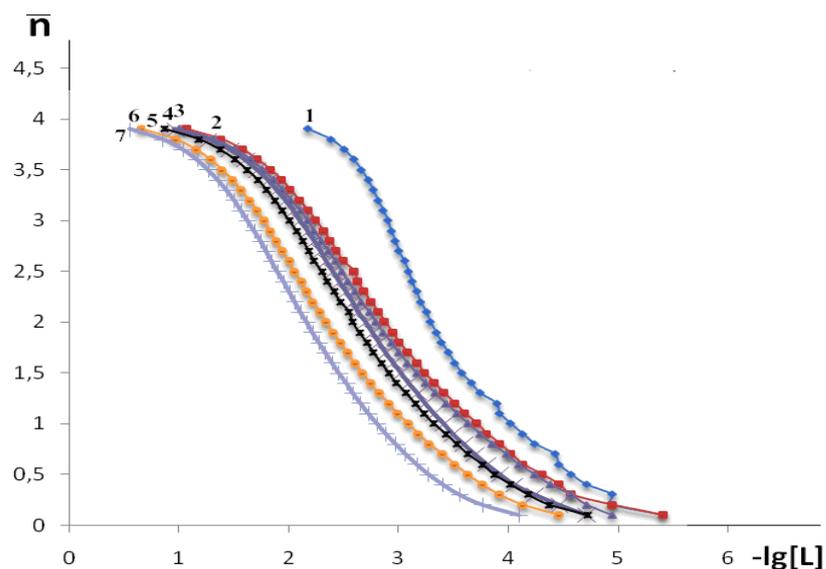


Рис.2. Кривые образования оксохлоро-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 8 моль/л HCl при 273K (1), 288K (2), 298K (3), 308K (4), 318K (5), 328K (6) и 338 K (7), построенные после обработки данных уравнением (11)

находили численные значения уточненных ступенчатых констант устойчивости. На рисунке 3(а,б) в качестве примера приведены кривые образования, построенные непосредственно по данным потенциометрического титрования и кривые образования, построенные после уточнения равновесной концентрации лиганда.

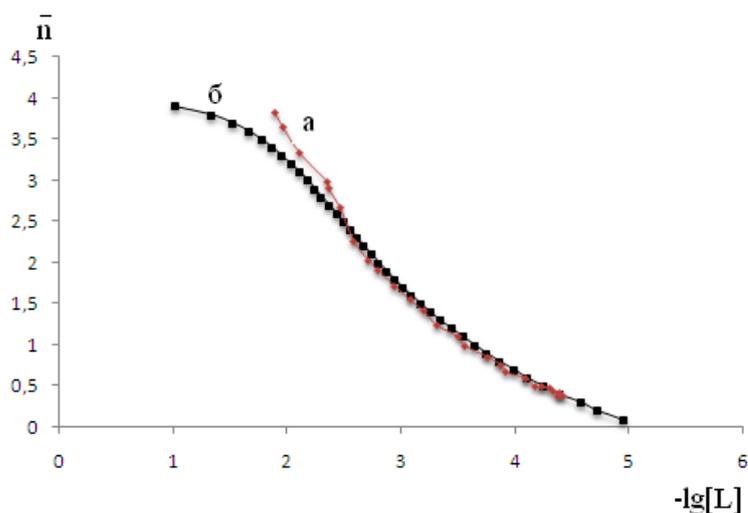


Рис.3. Кривые образования 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) при 298 K; а-по данным таблицы 4; б- после уточнения равновесной концентрации лиганда.

Обработка экспериментальных данных показывает, что после уточнения ступенчатые константы устойчивости изменяются и большой разброс наблюдается для четырёхзамещенного комплекса. В таблице 4 приведены уточнённые константы устойчивости для всех комплексных форм, образующихся в системе $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ – 4- метил-1,2,4-триазолтиол – 8 моль/л HCl при 273-338К.

Таблица 4

Уточнённые константы устойчивости 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 8 моль/л HCl при 273-338К

Т, К	$\lg K_1^*$	$\lg K_2^*$	$\lg K_3^*$	$\lg K_4^*$
273	4,57	3,57	3,09	2,66
288	4,30	3,23	2,68	1,83
298	4,24	3,16	2,48	1,76
308	3,90	3,02	2,40	1,71
318	3,87	2,91	2,30	1,62
328	3,63	2,67	2,05	1,39
338	3,27	2,45	1,89	1,26

Сравнение данных табл.3 и4 показало, что после уточнения ступенчатые константы устойчивости, изменяются по-разному. Однако тенденция уменьшения констант, как с возрастанием температуры, так и с увеличением количества координированных молекул 4-метил-1,2,4-триазолтиола сохраняется и после уточнения. Повышение температуры от 273 до 338К приводит к уменьшению устойчивости монозамещённого комплекса в 1,4раза, а трёхзамещённого в 1,6 раза.

С целью установления закономерности влияния концентрации HCl на состав и устойчивость комплексов рения (V) с 4-ММТ дальнейшие наши исследования были посвящены уточнению ступенчатых констант устойчивости 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в средах

4-7 моль/л HCl, которые имелись в литературе. Способ уточнения ступенчатых констант такой же какой мы использовали для 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 8 моль/л HCl. На рисунках 4-7 приведены кривые образования оксохлоридных комплексов рения (V) в средах 4-7 моль/л HCl построенные после уточнения концентрации лиганда.

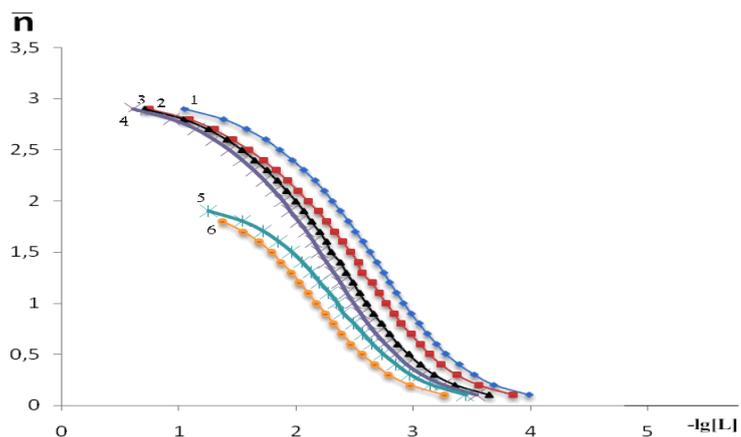


Рис.4. Кривые образования оксохлоро-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 4 моль/л HCl при 273 (1), 288 (2), 298 (3), 308 (4), 318 (5), 328 (6) и 338 К (7), после уточнение концентрации лиганда.

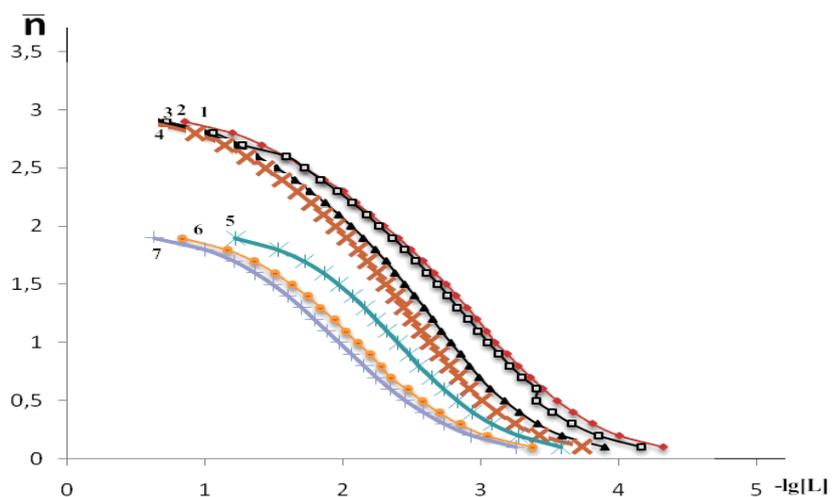


Рис.5. Кривые образования оксохлоро-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 5 моль/л HCl при 273 (1), 288 (2), 298 (3), 308 (4), 318 (5), 328 (6) и 338 К (7), после уточнение концентрации лиганда.

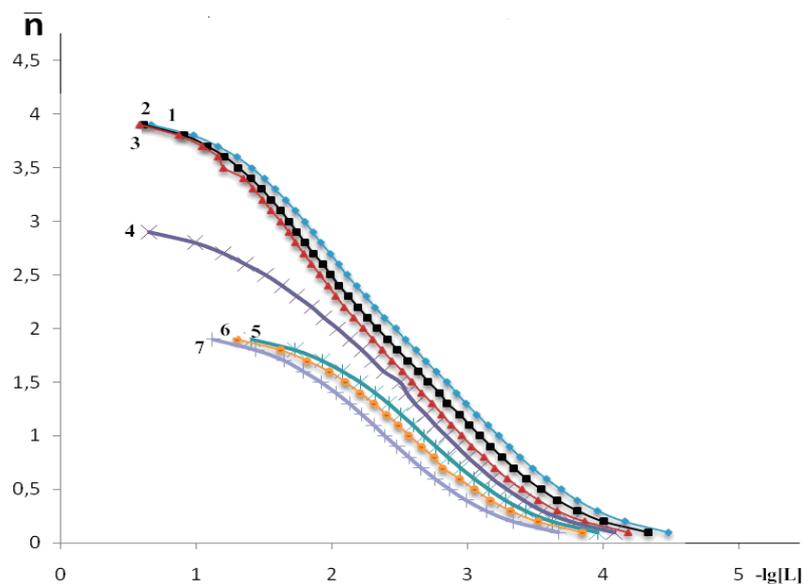


Рис.6. Кривые образования оксохлоро-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HCl при 273 (1), 288 (2), 298 (3), 308 (4), 318 (5), 328 (6) и 338 К (7) после уточнение концентрации лиганда.

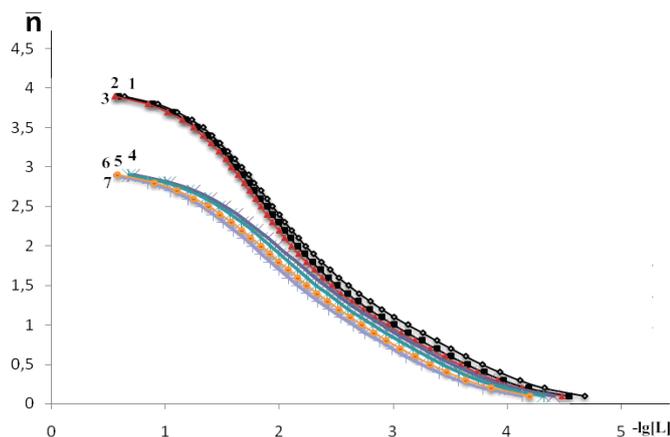


Рис.7. Кривые образования оксохлоро-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 7 моль/л HCl при 273 (1), 288 (2), 298 (3), 308 (4), 318 (5), 328 (6) и 338 К (7), после уточнение концентрации лиганда.

Сравнение кривых образования приведенных в работе [121], кривыми построенными нами после уточнения концентрации 4-МТТ, показывает, что формы кривых существенно не изменяются в величинах констант устойчивости. В таблице 5 приведены значения ступенчатых констант оцененных методом Бьеррума [121] и уточненных нами констант образования 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в средах 4-7 моль/л HCl при 273-338 К.

Уточненные ($\lg K^*$) и неупомянутые константы устойчивости ($\lg K$) оксохлоро-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в средах:

а) 4 моль/ л

T, K	$\lg K_1^*$	$\lg K_1$	$\lg K_2^*$	$\lg K_2$	$\lg K_3^*$	$\lg K_3$
273	3,28	2,99	2,63	2,76	1,86	2,02
288	3,14	2,85	2,47	2,63	1,6	1,72
298	2,96	2,64	2,3	2,48	1,53	1,68
308	2,85	2,53	2,21	2,36	1,43	1,58
318	2,60	2,44	1,89	2,26	-	-
328	2,56	2,26	1,78	2,09	-	-

б) 5 моль/ л

T, K	$\lg K_1^*$	$\lg K_1$	$\lg K_2^*$	$\lg K_2$	$\lg K_3^*$	$\lg K_3$
273	3,55	3,34	2,75	2,86	1,73	1,82
288	3,40	3,18	2,55	2,74	1,05	1,68
298	3,17	2,90	2,45	2,61	1,53	1,63
308	3,01	2,74	2,31	2,46	1,44	1,56
318	2,82	2,59	1,97	2,31	-	-
328	2,58	2,40	1,64	1,62	-	-
338	2,45	2,28	1,49	1,66	-	-

в) 6 моль/ л

T, K	$\lg K_1^*$	$\lg K_1$	$\lg K_2^*$	$\lg K_2$	$\lg K_3^*$	$\lg K_3$	$\lg K_4^*$	$\lg K_4$
273	3,69	3,51	2,85	2,90	2,12	1,99	1,41	1,67
288	3,54	3,35	2,71	2,79	1,99	1,81	1,31	1,62
298	3,40	3,20	2,59	2,67	1,91	1,71	1,20	1,60
308	3,29	3,10	2,46	2,53	1,50	1,62	-	-
318	3,16	2,98	2,21	2,39	-	-	-	-
328	3,05	2,87	2,10	2,28	-	-	-	-
338	2,87	2,69	1,92	2,10	-	-	-	-

г) 7 моль/л HCl

T, K	lgK ₁ *	lgK ₁	lgK ₂ *	lgK ₂	lgK ₃ *	lgK ₃	lgK ₄ *	lgK ₄
273	3,78	3,72	2,61	2,51	1,95	1,81	1,33	1,65
288	3,65	3,58	2,51	2,39	1,89	1,77	1,28	1,62
298	3,59	3,52	2,46	2,34	1,85	1,72	1,25	1,61
308	3,52	3,45	2,42	2,30	1,82	1,70	-	-
318	3,43	3,36	2,33	2,22	1,47	1,66	-	-
328	3,32	3,24	2,24	2,15	1,38	1,56	-	-
338	3,25	3,17	2,16	2,06	1,32	1,51	-	-

Анализ данных таблиц 4-5 показывает, что в целом при возрастании концентрации HCl наблюдается возрастание величин всех ступенчатых констант устойчивости. Кроме того, если в средах с низкой концентрацией HCl потенциометрически удаётся определить константы образования трёх комплексных форм, то в средах 6-8 моль/л определяются константы устойчивости четырех комплексных форм. Этот экспериментальный факт однозначно свидетельствует о пересольватации оксопентахлороренатного иона и стабилизации степени окисления рения (V) в сильно кислых средах.

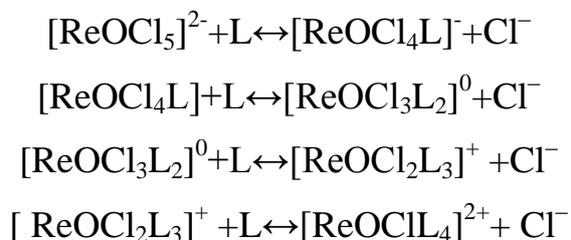
Найденные при различных концентрациях HCl концентрационные константы устойчивости были использованы для определения термодинамических констант 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) графическим методом с использованием уравнения Васильева [114].

$$\text{Lg}K_0 = \text{Lg}K_c - \frac{\Delta v z^2 A I^{1/2}}{1 + 1.6 I^{1/2}} + bI,$$

где $\Delta v z^2 = \Delta v z^2_{\text{пр.р}} - \Delta v z^2_{\text{исх.в}}$.

Из этого уравнения вытекает, что характер влияния ионной силы на термодинамические константы равновесия определяется знаком множителя $\Delta v z^2$. При $\Delta v z^2 > 0$ константа равновесия с ростом ионной силы будет возрастать, при $\Delta v z^2 < 0$ будет уменьшаться, а при $\Delta v z^2 = 0$ становится мало зависимой от ионной силы. В исследуемой нами системе

комплексообразование протекает ступенчато с образованием различных заряженных частиц. Поэтому для определения влияния ионной силы на величины констант устойчивости комплексов важным является предугаданные стехиометрии реакции. В исследуемой нами системе комплексообразование протекает предположительно по уравнениям:



В этой связи величину $\Delta v z^2$ для каждой стадии комплексообразования рассчитывали из выше приведенных уравнений реакции и строили зависимость

$$\lg K_c - \frac{\Delta v z^2 A I^{1/2}}{1 + 1.6 I^{1/2}}$$

от концентрации HCl, при которых проводились реакции комплексообразования. (рис.8.)

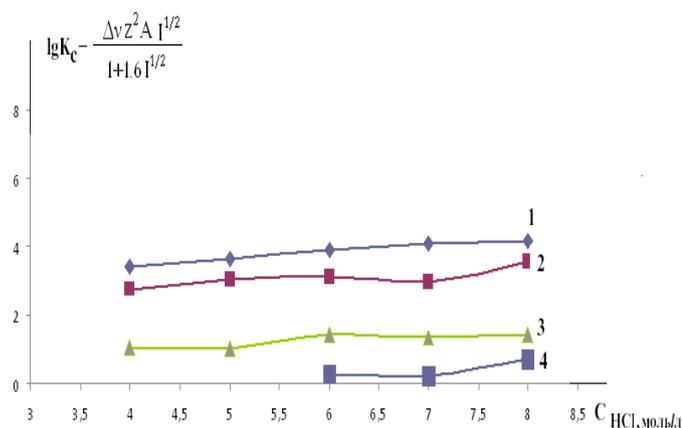


Рис.8.Графическое определение термодинамических констант устойчивости 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в растворе HCl разной концентрации при 298K: lgK₁(1); lgK₂ (2)
lgK₃ (3); lgK₄ (4)

Определенные при 298К значения термодинамических констант оказались следующими: $K_1=4,97 \cdot 10^2$, $K_2=1,41 \cdot 10^2$; $K_3=4,0$; $K_4=0,057$. Следует отметить, что уменьшение концентрации HCl очень сильно влияет на величины констант устойчивости комплексов. Факт уменьшения устойчивости комплексов с уменьшением концентрации HCl можно объяснить протеканием параллельных с комплексообразованием гидролитических процессов.

Уточнение величины констант устойчивости определенные при различных температурах в средах 4-8моль/л были использованы для определения термодинамических функций процесса образования оксохлоро-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) методом температурного коэффициента. На рис.9 в качестве примера приведена зависимость $\lg K_i = f(1/T)$ для 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 8 моль/л HCl.

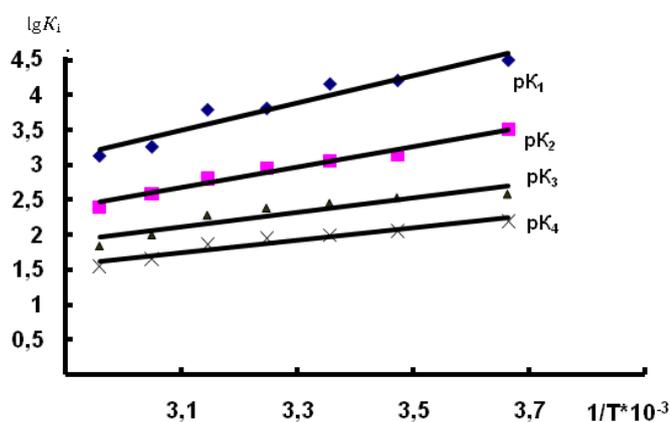


Рис.9. Зависимость $\lg K_i = f(1/T)$ для 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 8 моль/л HCl

В таблице 6 представлены оцененные значения термодинамических функций процесса образования всех комплексных форм в системе $H_2[ReOCl_5]$ - 4-метил-1,2,4-триазолтиол - 8 моль/л HCl.

Значения термодинамических функций процесса образования оксохлоро -4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 8 моль/л HCl

Состав соединения	$\Delta H, \text{кДж/мол}$	$\Delta G, \text{кДж/мол}$	$\Delta S, \text{Дж/мол}^{-1} \cdot \text{К}$
$[\text{ReOLCl}_4]^-$	-61,43	-10,28	-171,64
$[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$	-19,31	-7,58	-39,36
$[\text{ReOL}_3\text{Cl}_2]^+$	-12,28	-6,07	-20,86
$[\text{ReOL}_4\text{Cl}]^{2+}$	-7,02	-4,93	-7,01

Из данных таблицы видно, что с возрастанием количества присоединённых молекул органического лиганда как величина ΔH так и величина ΔG становятся более положительными.

На основании уточнённых значений ступенчатых констант устойчивости построены кривые распределения всех комплексных форм, образующихся в системе $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]^{2-}$ –4-метил-1,2,4-триазолтиол–8 моль/л HCl в интервале температур 273–338К. В качестве примера на рис.10 приведены кривые распределения оксохлоро-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 8 моль/л HCl при 288К. Анализ зависимости функции распределения от температуры показал, что с возрастанием температуры выход комплексных форм уменьшается.

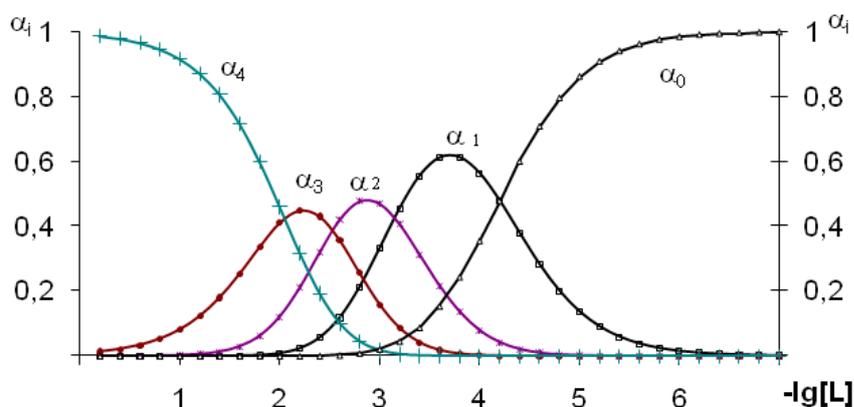


Рис.10. Кривые распределения оксохлорокомплексов рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 8 моль/л HCl при 288К, где α_0 – $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$, α_1 – $[\text{ReOLCl}_4]^-$, α_2 – $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$, α_3 – $[\text{ReOL}_3\text{Cl}_2]^+$, α_4 – $[\text{ReOL}_4\text{Cl}]^{2+}$

Анализ диаграмм распределения дало возможность выявить область доминирования той или иной комплексной формы в зависимости от концентрации и температуры. Установлено, что с понижением концентрации HCl выход всех комплексных форм уменьшается. Такая же тенденция в изменении комплексных форм наблюдается и с повышением температуры. Полученные экспериментальные данные были использованы при разработке методик синтеза двух и трёхзамещённого комплекса рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 8 моль/л HCl .

Число работ, посвященных влиянию растворителя на процесс комплексообразования в литературе встречается много. Однако для пентавалентного рения, который устойчив только в сильно кислых средах подобных работ очень мало. В этой связи для установления влияния растворителя на процесс комплексообразования рения(V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 нами в качестве исходного вещества использовался $\text{H}_2[\text{ReOBr}_5]$, а в качестве растворителя 7 моль/л HBr .

Проведенные нами исследования показали, что окислительно-восстановительная система, состоящая из 4-метил-1,2,4-триазолтиоли его окислительной формы обратима и её можно использовать для изучения комплексообразования рения (V) в растворе 7 моль/л HBr потенциометрическим методом. Полученные экспериментальные данные показали, что в процессе потенциометрического титрования по мере увеличения объема добавляемого $\text{H}_2[\text{ReOBr}_5]$ к раствору содержащему 4-МТТ и его окисленную форму, равновесный потенциал окислительно-восстановительной системы возрастает. Такая же тенденция нами наблюдалась в случае комплексообразования рения(V) с этим органическим лигандом в среде 8 моль/л HCl . Построенные по данным потенциометрического титрования кривые образования оксобром-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения(V) в среде 7 моль/л HBr представлены на рис.11.

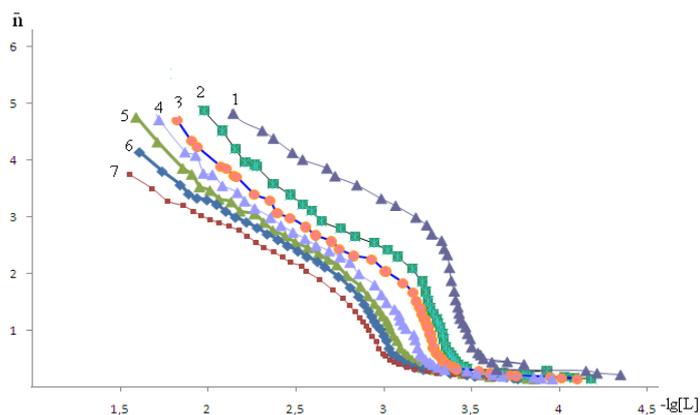


Рис.11.Кривые образования оксобромо-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 7 моль/л HBr при 273 (1), 288 (2), 298 (3), 308 (4), 318 (5), 328 (6) и 338 К (7)

Необходимо отметить, что в среде 7 моль/л HBr в отличие от 7 моль/л HCl максимальное число лигандов, которые присоединяются к рению (V) в зависимости от температуры колеблется между четырьём и пятью.

В точках кривой, отвечающих значениям $\bar{n}=0,5; 1,5;$ и т.д., $\lg K_i = -\lg[L]$. Из кривых образования были найдены приближенные численные значения пяти ступенчатых констант при 273-318К и четырех констант при 328-338К (табл.7.)

Таблица7

Ступенчатые константы образования 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 7 моль/л HBr оценённые методом Бьеррума

T, K	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg K_5$
273	3,56	3,41	3,33	3,55	2,31
288	3,39	3,25	2,94	2,37	2,08
298	3,31	3,18	2,74	2,16	1,90
308	3,23	2,98	2,61	2,08	1,87
318	3,16	2,9	2,49	1,95	1,62
328	3,09	2,85	2,57	1,84	-
338	3,01	2,77	2,27	1,68	-

Так как константы образования были определены графическим способом, для уточнения этих констант была проведена обработка полученных данных путем решения уравнения [11]. На рисунке 12 в качестве примера приведены кривые образования, построенные непосредственно на основании данных потенциометрического титрования и кривые, построенные после нахождения равновесной концентрации лиганда решением уравнения:

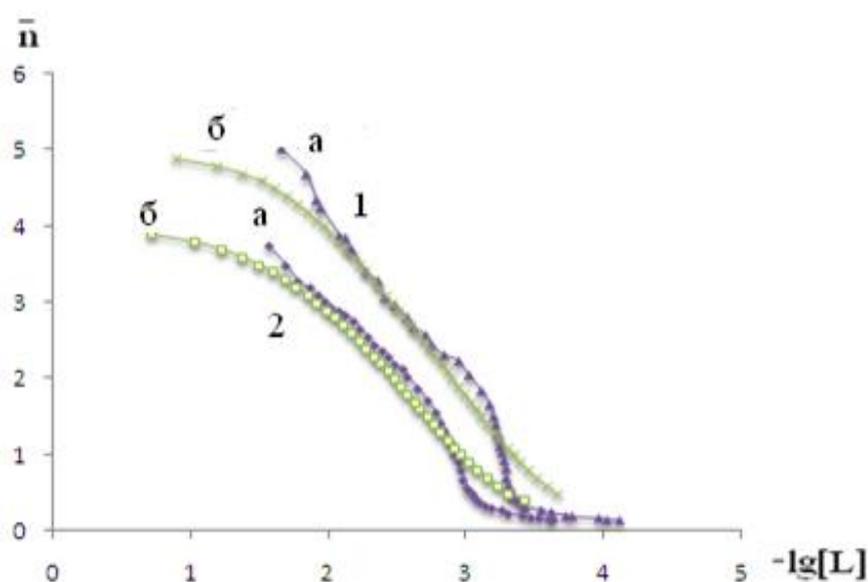


Рис.12.Кривые образования 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V):1-при 298К; 2-338К.

а- по данным потенциометрического титрования;

б-после уточнения равновесной концентрации лиганда.

Из данных рисунка 12 видно, что сильное различие на кривых наблюдается для первой, четвёртой и пятой комплексной формы. В таблице 8 приведены уточненные константы устойчивости комплексных форм в среде 7 моль/л HBr.

Уточнённые константы образования 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 7 моль/лHBr при 273-338К.

T, K	$\lg K_1^*$	$\lg K_2^*$	$\lg K_3^*$	$\lg K_4^*$	$\lg K_5^*$
273	3,30	3,12	3,0	2,88	2,59
288	3,21	3,02	2,91	2,78	2,48
298	3,15	2,96	2,84	2,70	2,39
308	3,23	3,06	2,96	2,83	2,43
318	2,99	2,79	2,66	2,52	2,17
328	2,91	2,70	2,57	2,43	-
338	2,80	2,59	2,46	2,31	-

Из табл. 8 видно, что после уточнения ступенчатые константы устойчивости изменяются по-разному. Однако тенденция уменьшения констант, как с возрастанием температуры, так и с увеличением числа молекул лиганда сохраняется и после уточнения.

Сравнение величин констант устойчивости для комплексов рения (V) в среде 7 моль/лHBr с аналогичными величинами для оксохлорокомплексов в среде 7 моль/л HCl показывает, что устойчивость монозамещенного комплекса в среде HCl по величине во всём изученном интервале температур выше, чем в среде HBr. Для других комплексных форм устойчивость оксобромидных комплексов выше, чем для аналогичных оксохлоридных. Устойчивость монозамещенного оксохлорокомплекса при температуре при 273К составляет 3,78 лог.единиц, а оксобромокомплекса 3,30. Величины второй, третьей и четвертой констант устойчивости для оксохлоридных комплексов равны $\lg K_2=2,61$; $\lg K_3=1,95$; $\lg K_4=1,33$ соответственно. Для оксобромидных они составляют $\lg K_2=3,12$; $\lg K_3=3,0$; $\lg K_4=2,88$. Необходимо отметить, что в среде HCl потенциометрически удаётся определить устойчивость только четырех комплексных форм, тогда как для оксобромидных комплексов в интервале температур 273-318К можно определить и константу устойчивости пятой комплексной формы.

С целью сравнения величин констант устойчивости определенных нами для 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 7 моль/лHBr с данными, приведёнными в работе [121], нам пришлось в начале уточнить численные значения констант, приведенных в [121] методом, предложенным в [115]. В таблице 9 приведены уточненные константы устойчивости оксобромо 4-метил-1,2,4- триазолтиольных комплексов рения (V) в средах 4-6 моль/лHBr.

Таблица 9

Уточненные константы устойчивости оксобромо – 4-метил-1,2,4- триазолтиольных комплексов рения (V) в средах:

6 моль/лHBr

T, K	$\lg K_1^*$	$\lg K_2^*$	$\lg K_3^*$	$\lg K_4^*$	$\lg K_5^*$
273	2,81	2,50	2,26	1,91	1,34
288	2,65	2,36	2,14	1,84	1,3
298	2,58	2,28	2,06	1,79	1,29
308	2,52	2,21	1,99	1,72	1,24
318	2,44	2,15	1,94	1,69	1,22
328	2,34	2,06	1,86	1,64	1,20
338	2,21	1,96	1,79	1,59	1,18

5 моль/лHBr

T, K	$\lg K_1^*$	$\lg K_2^*$	$\lg K_3^*$	$\lg K_4^*$
273	2,65	2,38	2,17	1,72
288	2,51	2,24	2,03	1,61
298	2,45	2,18	1,97	1,56
308	2,38	2,10	1,89	1,43
318	2,31	2,03	1,81	1,33
328	2,25	1,93	1,57	-
338	1,98	1,62	1,21	-

4 моль/лHBr

T, K	$\lg K_1^*$	$\lg K_2^*$	$\lg K_3^*$	$\lg K_4^*$	$\lg K_5^*$
273	4,25	4,02	3,85	3,62	3,06
288	4,01	3,73	3,52	3,19	2,55
298	3,83	3,56	3,36	3,06	2,45
308	3,78	3,52	3,31	3,01	2,41
318	3,53	3,27	3,08	2,81	2,24
328	3,23	2,99	2,83	2,62	2,13
338	3,04	2,82	2,66	2,45	1,95

Анализ данных таблиц показывает, что во всём изученном интервале концентрации HBr рений (V) с 4-метил-1,2,4- триазолтиолом реагирует ступенчато. С возрастанием количества координированных молекул лиганда наблюдается уменьшение констант устойчивости комплексов во всем диапазоне концентрации HBr.

Сравнение ступенчатых констант устойчивости оксобромом 4-метил-1,2,4- триазолтиольных комплексов рения (V) в средах 4-7 моль/лHBr показало, что с понижением концентрации HBr наблюдается уменьшение ступенчатых констант, однако при переходе от 5 моль/л к 4 моль/л HBr происходит резкое возрастание величин всех ступенчатых констант устойчивости (рис.13).

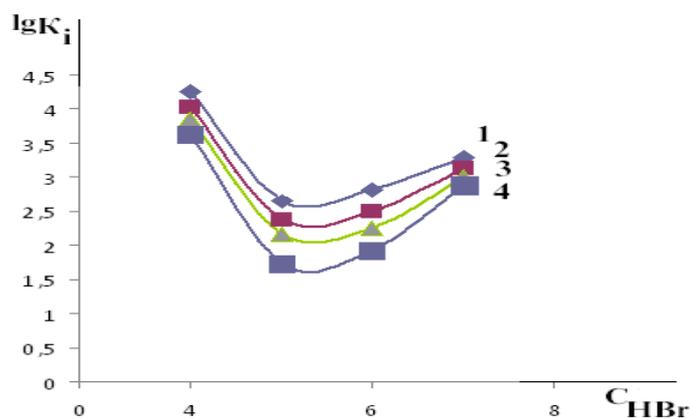


Рис. 13. Зависимость $\lg K_i$ от C_{HBr} для оксобромом- 4 метил-1,2,4- триазолтиольных комплексов рения (V) при 273K: 1- $\lg K_1$; 2- $\lg K_2$; 3- $\lg K_3$; 4- $\lg K_4$

Этот экспериментальный факт, скорее всего, связан с тем, что при переходе от 5 моль/л к 4 моль/л HBr в результате протекания гидролитических процессов наряду с мономерными комплексами происходит образование димерных соединений.

С использованием величин констант устойчивости рассчитывали термодинамические функции процесса образования оксобром-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в средах 4-7 моль/л HBr . При этом ΔH находили по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\text{p}K_i = f(1/T)$ (рис.14), величину изменения энтропии - по отрезку, отсекаемому на оси ординат этой прямой.

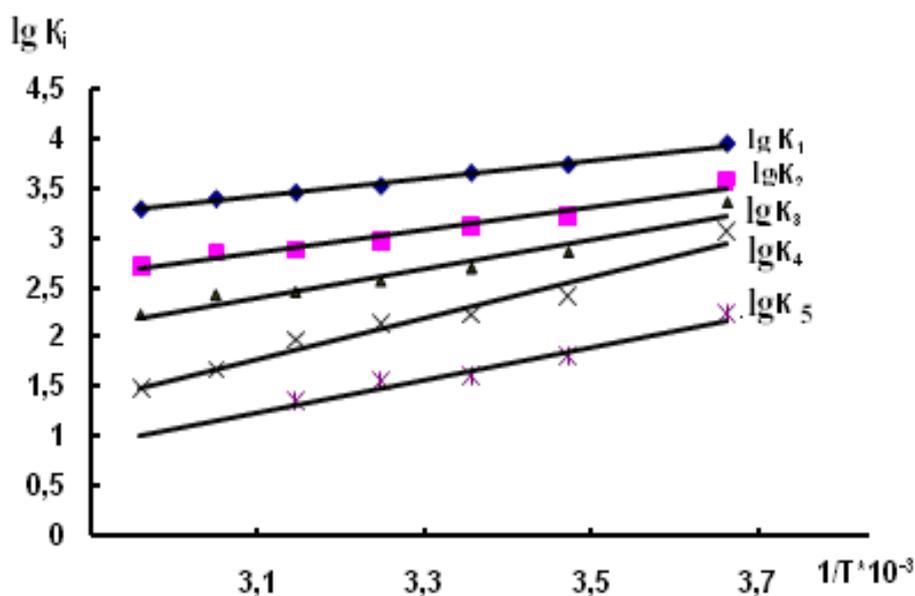


Рис.14. Зависимость $\text{p}K_i = f(1/T)$ для 4-метил-1,2,4-триазольтиольных комплексов рения (V) в среде 7 моль/л HBr .

Энергию Гиббса определяли согласно уравнению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

В таблице 10 представлены оцененные значения термодинамических функций процесса образования всех комплексных форм в системе $\text{H}_2[\text{ReOBr}_5]$ -4-метил-1,2,4-триазолтиол - 7 моль/л HBr .

Значения термодинамических функций процесса образования оксобромокомплексов рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 7моль/л HBr

Состав соединения	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж/(моль}\cdot\text{K)}$
$[\text{ReOLBr}_4]^-$	-17,20	-20,85	12,23
$[\text{ReOL}_2\text{Br}_3]$	-21,89	-17,92	-13,30
$[\text{ReOL}_3\text{Br}_2]^+$	-27,86	-15,82	-40,39
$[\text{ReOL}_4\text{Br}]^{2+}$	-39,46	-13,23	-88,02
$[\text{ReOL}_5]^{3+}$	-31,49	-9,58	-73,52

Анализ полученных данных показывает, что все протекаемые реакции экзотермичны. Вклад энтальпийного и энтропийного фактора на разных стадиях комплексообразования сказывается по-разному. Отрицательное значение ΔS на всех стадиях комплексообразования связано с уменьшением количества частиц в ходе комплексообразования. Величина ΔH также на всех стадиях комплексообразования имеет отрицательное значение, однако по численному значению намного превосходит величину ΔS . В этой связи можно подчеркнуть, что основной вклад в изменении изобарно – изотермического потенциала вносит энтальпийный фактор. С увеличением числа координированных молекул лиганда значения ΔG становятся положительными, что связано с возрастанием стерических препятствий при вхождении последующих молекул лиганда во внутреннюю сферу комплексов.

На основании уточненных значений ступенчатых констант устойчивости рассчитаны кривые распределения всех комплексных форм образующихся в системе $[\text{ReOBr}_5]^{2-}$ – 4-метил-1,2,4-триазолтиол–5 – пмоль/лHBr, где n-4,5,6,7 в интервале температур 273-338К. В качестве примера на рис.15

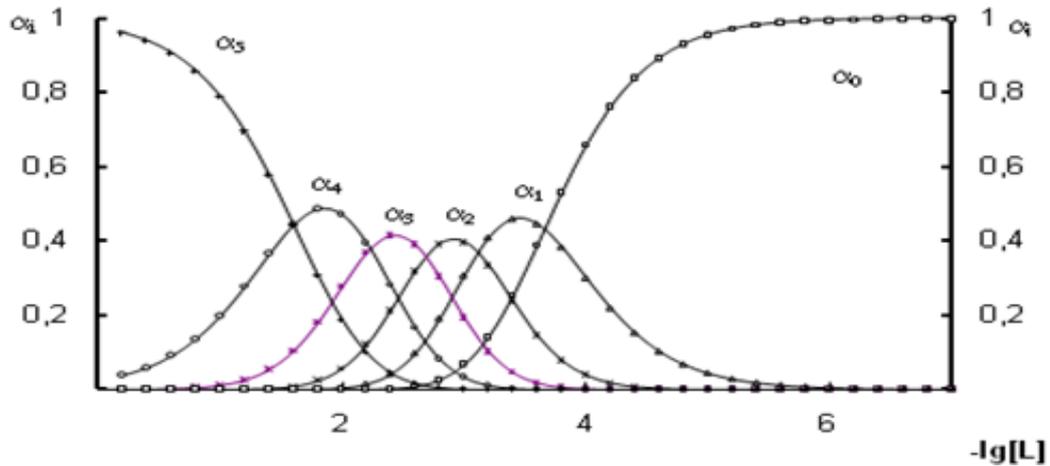


Рис.15.Кривыераспределенияоксобромокомплексоврения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 7моль/л HBr при 298К, где α_0 -[ReOBr₅]²⁻, α_1 -[ReOLBr₄]⁻, α_2 -[ReOL₂Br₃], α_3 -[ReOL₃Br₂]⁺, α_4 -[ReOL₄Br]²⁺ α_5 -[ReOL₅]³⁺.

приведены кривые распределения оксобромо-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 7 HBr моль/л при 298К. Анализ зависимости функции распределения от температуры показал, что с возрастанием температуры выход комплексных форм уменьшается. Выявлены области доминирования всех пяти комплексных форм в зависимости от концентрации лиганда.

3.2. Исследование ступенчатого комплексообразования рения (v) с 3,4-диметил-1,2,4- триазолтиолом

Проведенные нами исследования по изучению комплексообразования рения (V) с 4- метил- 1,2,4- триазолтиолом показали, что изменение концентрации НГ, где Г- Cl, Br приводит к изменению как количества частиц, образующихся в растворе, так и численных значений констант устойчивости комплексов. Так же установлено, что введение метильного радикала в положение 4 молекулы 1,2,4-триазолтиола приводит к уменьшению ступенчатых констант устойчивости. Сведения о влиянии алкильных радикалов на устойчивость комплексов рения (V) с производными

имидазола и 1,2,4- триазола приводятся в работах Аминджанова А.А.В настоящем разделе будут приведены результаты по исследованию комплексообразования рения (V) с таким производным 1,2,4-триазолтиола, который содержит метильные радикалы в N и C положении. Комплексообразование рения (V) с 3,4- диметил- 1,2,4- тиазолтиолом изучали в средах 7-8 моль/л НГ в интервале температур 273-338К. Кроме того, для сравнения констант устойчивости комплексов рения (V) с этим органическим лигандом при разных концентрациях НГ нами уточнялись константы устойчивости, полученные автором работы [121].

Для исследования процесса комплексообразования рения с 3,4- диметил - 1,2,4-тиазолтиолом потенциметрическим методом использовали лигандный электрод на основе 3,4-диметил-1,2,4- тиазолтиола и его окисленной формы. Проведенные исследования показали, что эта система обратима в средах 7-8 моль/л НГ и её можно использовать для изучения комплексообразования рения (V) с 3,4-ДМТТ. Потенциал электрода в этих средах устанавливается в течение 10-15 минут и держится стабильно в течение нескольких часов. При титровании лигандного электрода, состоящего из 3,4-ДМТТ и его окисленной формы, раствором $H_2[ReOCl_5]$ в среде 8 моль/л HCl в интервале температур 273-338К наблюдали увеличение потенциала лигандного электрода, что свидетельствует о протекании реакции комплексообразования рения (V) с восстановленной формой лигандного электрода, то есть с 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом.

В таблице 11 в качестве примера приведены экспериментальные и расчетные данные определения равновесной концентрации лиганда и функции образования при 338К. Из численных величин значений функции образования при всех изученных температурах было найдено число лигандов, присоединенных к рению (V). Оказалось, что в среде 8 моль/л HCl рений(V) с 3,4-ДМТТ образует последовательно пять комплексных частиц.

Определение функции образования оксохлоро 3,4-диметил-1,2,4-
 триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 8 моль/л HCl при 338К

$\Delta E, \text{мВ}$	C_L	C_{Re}	$\lg[L]$	\bar{n}
	моль/л			
8,00	0,0309	0,00203	-1,636	4,358
10,00	0,0306	0,00242	-1,671	3,551
12,00	0,0303	0,00299	-1,708	3,258
18,00	0,0301	0,00336	-1,811	3,062
16,00	0,0299	0,00373	-1,779	2,983
18,00	0,0295	0,00436	-1,815	2,889
19,20	0,0292	0,00480	-1,837	2,958
21,25	0,0289	0,00524	-1,874	2,860
23,12	0,02873	0,00566	-1,907	2,798
27,25	0,02848	0,00608	-1,979	2,582
29,25	0,0282	0,00649	-2,0154	2,448
31,87	0,0279	0,00690	-2,0615	2,339
34,85	0,0275	0,00769	-2,115	2,045
35,22	0,0272	0,00807	-2,123	1,822
40,00	0,0268	0,00882	-2,208	1,758
45,00	0,0259	0,0102	-2,299	1,590
50,00	0,0252	0,0115	-2,3910	1,406
55,20	0,0247	0,0122	-2,4823	1,283
60,20	0,0240	0,0134	-2,573	1,136
58,30	0,0234	0,0145	-2,547	1,016
60,20	0,0227	0,0156	-2,585	0,931
63,25	0,0217	0,0171	-2,646	0,804
65,12	0,0209	0,0186	-2,686	0,706
70,25	0,0202	0,0198	-2,781	0,636

73,45	0,0188	0,0218	-2,848	0,583
75,17	0,0179	0,0235	-2,890	0,537
80,78	0,0170	0,0251	-2,996	0,492
90,12	0,0162	0,0265	-3,165	0,456
100,17	0,0154	0,0278	-3,345	0,436
100,12	0,0146	0,0289	-3,355	0,407
104,45	0,0140	0,0300	-3,437	0,381
105,20	0,0137	0,0306	-3,456	0,372

Для определения констант устойчивости этих комплексных частиц использовали метод Бьеррума, для чего строили, зависимости \bar{n} от $-\lg[L]$ и при полуцелых значениях \bar{n} оценивали приближенные численные значения констант устойчивости при различных температурах.

Определив приближенные численные значения ступенчатых констант устойчивости и зная функцию образования, далее с использованием уравнения (11) были уточнены равновесные концентрации лиганда в каждой точке титрования. Затем повторно строили зависимости \bar{n} от $-\lg[L]$ (рис.16) и по этим кривым определяли уточненные численные значения ступенчатых констант устойчивости.

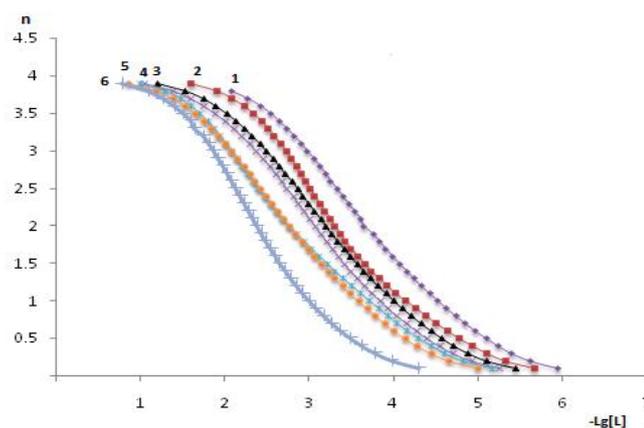


Рис.16. Кривые образования оксохлоро-3,4-диметил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 8 моль/л HCl при 273 (1), 288 (2), 298 (3), 308 (4), 318 (5), 328 (6) и 338 К (7), построенные после уточнения концентрации 3,4-ДМТТ.

Из рисунка 16 видно, что форма кривых с возрастанием температуры практически не изменяется, однако наблюдается их смещение в область более высоких значений концентрации лиганда. В таблице 12 приведены численные значения уточненных ступенчатых констант устойчивости 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 8 моль/л HCl 273-338 К.

Таблица 12

Уточненные константы устойчивости оксохлоро– 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 8 моль/л HCl 273-338 К

T, K	$\lg K_1^*$	$\lg K_2^*$	$\lg K_3^*$	$\lg K_4^*$
273	5,09	4,06	3,32	2,54
288	4,77	3,65	3,0	2,33
298	4,57	3,56	2,86	2,02
308	4,39	3,41	2,73	1,88
318	4,29	3,21	2,39	1,7
328	4,13	3,14	2,42	1,64
338	3,49	2,65	2,13	1,51

Из данных, приведенных в таблице 12 видно, что величины ступенчатых констант устойчивости с увеличением температуры уменьшаются. Такая же тенденция наблюдается при возрастании количества координированных молекул органического лиганда к рению (V). Аналогичная закономерность нами наблюдалась при изучении комплексообразования рения (V) 4-метил-1,2,4- триазолтиолом в среде 8 моль/л HCl. Другими словами введение второй метильной группы в молекулу 1,2,4- триазолтиола на характер комплексообразования влияет мало. Однако 3,4-диметил-1,2,4- триазолтиольные комплексы рения(V) имеют большую устойчивость, чем 4-метил-1,2,4–триазолтиольные комплексы.

Сравнительные характеристики констант устойчивости 4-метил-1,2,4- триазолтиольных и 3,4-диметил-1,2,4- триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 8 моль/лHCl приведены в таблице 13.

Таблица 13

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

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

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

Дальнейшие наши исследования были посвящены уточнению констант устойчивости 3,4-диметил-1,2,4- триазолтиольных комплексов рения(V) в средах HCl 4-7 моль/л, экспериментальные данные по константам устойчивости были взяты из работы [121]. Константы устойчивости уточнялись по методике, приведенной в работе [115], решением уравнения 11. В таблице 14 приводятся уточненные значения ступенчатых констант устойчивости 3,4-ДМТТ комплексов рения (V) в растворах 4-7 моль/л. Анализ данных таблиц 13 и 14 показывает, что строгой закономерности в изменениях констант с возрастанием концентрации HCl не наблюдается, однако нужно констатировать, что во всём изученном интервале концентрации HCl с возрастанием температуры и увеличением количества координированных молекул 3,4-диметил-1,2,4- триазолтиола во внутренней сфере комплексов величины констант устойчивости уменьшаются.

Уточненные константы устойчивости оксохлоро – 3,4-диметил-1,2,4-
 триазолтиольных комплексов рения (V) в среде:

7 моль/лHCl

T, K	lgK ₁ *	lgK ₂ *	lgK ₃ *	lgK ₄ *
273	4,22	3,06	2,04	1,49
288	4,01	2,88	2,06	1,39
298	3,87	2,77	1,98	1,34
308	3,77	2,7	1,94	1,31
318	3,66	2,62	1,99	1,44
328	3,56	2,52	1,87	1,27
338	2,47	2,46	1,84	1,26

6 моль/лHCl

T, K	lgK ₁ *	lgK ₂ *	lgK ₃ *	lgK ₄ *
273	4,38	3,54	2,74	1,7
288	4,22	3,35	2,45	1,57
298	4,1	3,21	2,34	1,5
308	3,95	3,08	2,27	1,46
318	3,82	2,95	2,0	-
328	3,78	2,91	1,96	-
338	3,60	2,8	1,87	-

5 моль/лHCl

T, K	lgK ₁ *	lgK ₂ *	lgK ₃ *
273	4,16	3,57	2,46
288	4,25	3,36	2,21
298	3,99	2,55	1,81
308	3,97	3,04	1,94
318	3,76	2,89	1,84
328	3,52	2,72	1,7
338	3,27	2,33	-

4 моль/л HCl

T, K	lgK ₁ *	lgK ₂ *	lgK ₃ *
273	4,44	3,61	2,62
288	4,20	3,39	2,36
298	3,96	3,19	2,16
308	3,41	2,37	1,68
318	3,53	2,82	1,82
328	3,18	2,57	1,74
338	3,03	2,43	1,67

Сравнение устойчивости 3,4-диметил-1,2,4- триазолтиольных комплексов с 1,2,4-триазолтиольными показало, что введение алкильных радикалов в положение 3 и 4 молекулы 1,2,4-триазолтиола приводит к возрастанию численных значений ступенчатых констант. Этот экспериментальный факт связан, скорее всего с увеличением электронной плотности на донорном атоме серы.

Рассчитанные с использованием уточнённых констант методом температурного коэффициента величины термодинамических функций процесса комплексообразования рения (V) с 3,4-ДМТТ в средах 4-8 моль/л HCl приведены в таблице 15.

Таблица 15

Значения термодинамических функций процесса образования оксохлоро 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в средах HCl:

8 моль/л

Состав соединения	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж/(моль}\cdot\text{K)}$
$[\text{ReOLCl}_4]^-$	-37,66	-26,01	-39,1
$[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$	-33,49	-20,15	-44,76
$[\text{ReOL}_3\text{Cl}_2]^+$	-31,25	-16,16	-50,65
$[\text{ReOL}_4\text{Cl}]^{2+}$	-29,03	-11,84	-57,69

7 моль/л

Состав соединения	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$
$[\text{ReOLCl}_4]^-$	-37,63	-26,11	-39,1
$[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$	-33,96	-20,58	-44,76
$[\text{ReOL}_3\text{Cl}_2]^+$	-31,58	-16,63	-50,65
$[\text{ReOL}_4\text{Cl}]^{2+}$	-29,34	-1,184	-57,69

6 моль/л

Состав соединения	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$
$[\text{ReOLCl}_4]^-$	-20,57	-23,36	7,65
$[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$	-20,42	-18,22	-6,78
$[\text{ReOL}_3\text{Cl}_2]^+$	-23,29	-13,49	-35,17
$[\text{ReOL}_4\text{Cl}]^{2+}$	-11,49	-86,2	-8,81

5 моль/л

Состав соединения	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$
$[\text{ReOLCl}_4]^-$	-25,23	-22,82	-8,19
$[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$	-28,25	-17,03	-36,99
$[\text{ReOL}_3\text{Cl}_2]^+$	-22,77	-11,01	-36,83

4 моль/л

Состав соединения	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$	$\Delta S, \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$
$[\text{ReOLCl}_4]^-$	-40,94	-22,16	-61
$[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$	-33,32	-17,76	-54,88
$[\text{ReOL}_3\text{Cl}_2]^+$	-20,37	-12,97	-26,64

Необходимо отметить, что независимо от концентрации HCl , в которой, исследовался процесс комплексообразования, величина ΔH на всех стадиях комплексообразования отрицательна. Величина ΔS на всех стадиях процесса комплексообразования кроме 6 моль/л HCl также отрицательна. Отрицательные значения ΔS свидетельствуют об уменьшении количества частиц в процессе комплексообразования. Величина ΔG для всех стадий комплексообразования отрицательна, но её численные значения с

возрастанием количества координированных молекул органического лиганда становятся положительными.

Природа растворителя влияет на численные значения констант устойчивости комплексов рения (V) с 4-метил- 1,2,4- триазолтиолом. Замена хлористоводородной кислоты на бромистоводородную приводит как к изменению количества частиц, так и к изменению величин констант устойчивости. Для 4-метил- 1,2,4- триазолтиольных комплексов величина $\lg K_1$ в среде 7 моль/л HCl больше, чем в среде 7 моль/л HBr, а остальные константы, наоборот, в среде 7 моль/л HBr имеют большее значение, чем 7 моль/л HCl. Для выявления закономерности влияния природы растворителя на процесс комплексообразования рения (V) с 3,4-ДМТТ нами изучался процесс комплексообразования рения (V) с 3,4-диметил- 1,2,4- триазолтиолом в среде 7 моль/л HBr. В качестве примера в таблице 16 приведены экспериментальные данные, по которым рассчитывали равновесную концентрация лиганда и функцию образования при 328К.

Таблица 16

Определение функции образования оксобромо-3,4-диметил-1,2,4- триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 7 моль/л HBr при 328К.

$\Delta E, \text{мВ}$	C_L	$C_{\text{Re} \cdot}$	$\lg[L], \text{ моль/л}$	\bar{n}
	моль/л			
23,70	0,0279	0,00391	-1,909	3,990
26,70	0,0276	0,00436	-1,962	3,843
29,70	0,0274	0,00480	-2,0153	3,697
31,70	0,0271	0,00524	-2,0510	3,490
33,70	0,0269	0,00566	-2,0868	3,309
37,70	0,0267	0,00608	-2,156	3,242
41,82	0,0264	0,00649	-2,227	3,164
47,15	0,0262	0,00690	-2,319	3,109
61,82	0,0258	0,00769	-2,568	3,004

66,96	0,0255	0,00807	-2,660	2,898
64,68	0,0251	0,00882	-2,625	2,583
84,00	0,0243	0,0102	-2,958	2,269
91,90	0,0236	0,0115	-3,099	1,968
96,95	0,0232	0,0122	-3,191	1,849
101,82	0,0225	0,0134	-3,276	1,638
106,91	0,0219	0,0145	-3,369	1,472
116,90	0,021	0,0156	-3,544	1,340
115,70	0,0204	0,0171	-3,532	1,171
127,95	0,0196	0,0186	-3,748	1,047
131,90	0,0189	0,0198	-3,823	0,943
134,02	0,0178	0,0218	-3,872	0,809
141,82	0,0168	0,0235	-4,016	0,709
146,05	0,0159	0,0251	-4,099	0,631
151,90	0,0151	0,0265	-4,209	0,568
153,70	0,0144	0,0278	-4,249	0,517
166,90	0,0137	0,0289	-4,483	0,474
168,01	0,0131	0,0300	-4,511	0,438
168,95	0,0128	0,0306	-4,532	0,418
173,06	0,0123	0,0315	-4,612	0,390
175,35	0,0118	0,0324	-4,659	0,365

Из данных таблицы 16 видно, что величина \bar{n} при температуре 328К принимает максимальное значение равное 3,9. При других температурах максимальное значение \bar{n} так же близко к четырем.

По изменению потенциала окислительно-восстановительной системы R-SH/RSSR, где R-SH-3,4-ДМТТ находили равновесную концентрацию 3,4-ДМТТ, а затем рассчитывали функцию образования. Найденные из кривых образования численные значения констант устойчивости затем использовали для уточнения концентрации 3,4-ДМТТ лиганда по уравнению 11.

На рисунке 17 приведены кривые образования 3,4-диметил -1,2,4- триазолтиольных комплексов рения (V) построенные после уточнения концентрации лиганда.

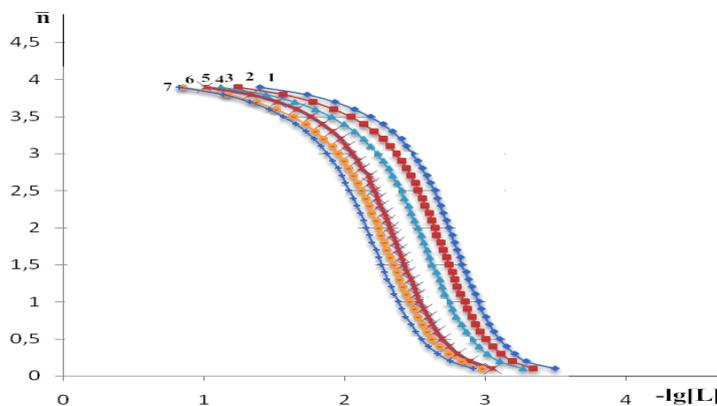


Рис.17. Кривые образования оксобромо-3,4-диметил-1,2,4- триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 7 моль/л HBr при 273 (1), 288 (2), 298 (3), 308 (4), 318 (5), 328 (6) и 338 К (7), построенные после уточнения концентрации лиганда.

В таблице 17 приведены значения уточненных ступенчатых констант устойчивости оксобромо-3,4-диметил -1,2,4- триазолтиольных комплексов рения (V) в средах 4-7 моль/л HBr.

Таблица 17

Величины ступенчатых констант устойчивости оксобромо-3,4 –диметил и 1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в средах:

7 моль/лHBr

T, K	$\lg k_1^*$	$\lg k_2^*$	$\lg k_3^*$	$\lg k_4^*$
273	3.1	2,83	2,64	2,18
288	3,0	2,74	2,52	2,04
298	2,9	2,62	2,40	1,90
308	2,77	2,50	2,29	1,83
318	2,69	2,42	2,21	1,76
328	2,62	2,35	2,12	1,63
338	2,54	2,26	2,03	1,56

6 моль/л HBr

T, K	$\lg K_1^*$	$\lg K_2^*$	$\lg K_3^*$	$\lg K_4^*$
273	4,02	3,37	2,8	2,0
288	3,87	3,25	2,7	1,92
298	3,75	3,16	2,65	1,89
308	3,62	2,93	2,10	-
318	3,55	2,87	2,04	-
328	3,5	2,82	1,99	-
338	3,42	2,71	1,87	-

5 моль/л HBr

T, K	$\lg K_1^*$	$\lg K_2^*$	$\lg K_3^*$	$\lg K_4^*$
273	3,97	3,44	2,97	2,25
288	3,84	3,3	2,83	2,13
298	3,96	3,44	2,81	1,88
308	3,71	3,14	2,62	1,77
318	3,67	3,08	2,41	
328	3,56	2,97	2,3	
338	3,25	2,71	1,98	

4 моль/л HBr

T, K	$\lg K_1^*$	$\lg K_2^*$	$\lg K_3^*$
273	4,23	3,72	3,16
288	4,05	3,55	3,0
298	3,94	3,4	2,77
308	3,82	3,28	2,66
318	3,85	3,06	2,24
328	3,49	3,01	2,44
338	3,38	2,87	2,25

Сравнение величин ступенчатых констант устойчивости 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 7 моль/л HCl

и 7 моль/л HBr показывает, что для моно и двухзамещённого комплексов в среде 7 моль/л HCl имеют большее значение, чем в среде 7 моль/л HBr , а трёх и четырёхзамещённых комплексов - наоборот.

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что окислительно-восстановительные электроды на основе 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиола и их окисленных форм с успехом можно использовать для исследования комплексообразования рения (V) в сильно кислых растворах НГ. Для уточнения ступенчатых констант устойчивости комплексов рения (V), имеющих близкие значения, можно использовать уравнение, предложенное авторами работы [115]. Установлено, что увеличение концентрации HCl от 4-8 моль/л приводит к возрастанию ступенчатых констант устойчивости. Для оксобромидных комплексов эта закономерность наблюдается только в интервале концентраций 7-5 моль/л. Показано, что введение алкильного радикала в положении 4 молекулы 1,2,4-триазолтиола приводит к уменьшению ступенчатых констант устойчивости не зависимо от концентрации НГ. Выявлено, что комплексообразование рения (V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом протекает с выделением тепла, о чём свидетельствует отрицательное значение ΔH на всех стадиях процесса комплексообразования. С увеличением количества координированных молекул органического лиганда величина ΔG становится более положительным. Установлено, что самовольное протекание процесса комплексообразования, в основном, определяется энтальпийным фактором. Построением диаграмм распределения выявлены области доминирования всех комплексных форм, образующихся при взаимодействии рения (V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом в зависимости от температуры и концентрации НГ. Установлено, что с возрастанием температуры выход комплексных форм уменьшается.

3.3. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ВАНАДИЯ (V) С 1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ И 4-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ-5

Сравнительное изучение свойств комплексов металлов, которым свойственно образование оксокомплексов представляет несомненный интерес. В разделах 3.1 и 3.2 нами исследован процесс комплексообразования рения (V) с алкилпроизводными 1,2,4- триазолтиола и выявлены некоторые закономерности процесса комплексообразования. Установлено, что галогенидные ионы, находящиеся в транс положении к оксоренильной группе замещаются легче органическим лигандом, о чем свидетельствует большая разница в значениях $\lg K_1$ и $\lg K_2$, чем $\lg K_2$ и $\lg K_3$. Комплексные соединения ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолами практически не изучены. Изучение и сопоставление свойств комплексов рения (V) и ванадия (V) с производными 1,2,4-триазолтиола позволяет делать более определенные выводы о влиянии оксоренильной и оксованадильной группы на строение и устойчивость комплексов.

В настоящем разделе нами с использованием окислительно-восстановительной системы состоящей из 1,2,4- триазолтиола, 4-метил-1,2,4-триазолтиола и их окисленных форм исследован процесс комплексообразования ванадия (V) в водных растворах при ионной силе 0,1 моль/л в интервале 298-318К. Систему, состоящую из окисленной и восстановительной форм окислительно-восстановительного электрода титровали раствором $\text{NH}_4\text{VO}(\text{SO}_4)_2$, ионную силу раствора создавали 0,1 моль/л NaClO_4 . Потенциал окислительно-восстановительного электрода восстанавливался в течение 15 минут. В таблицах 18-20 приведены данные по расчёту равновесной концентрации лиганда и функции образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) при 298-318К.

Определение функции образования оксохлоро 1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) в среде H₂O при 298К,

$C_L=0,00495$ моль/л, $C_V^{5+}=0,08$ моль/л

$\Delta E, \text{мВ}$	C_L	C_V^{5+}	$\lg[L]$	\bar{n}
	моль/л			
59,3	0,00487	0,00125	-3,311	3,507
76,3	0,00483	0,00186	-3,600	2,464
85,8	0,00479	0,002461	-3,762	1,879
95,2	0,00476	0,003053	-3,923	1,520
103,5	0,00472	0,00364	-4,065	1,276
110,5	0,00469	0,004211	-4,185	1,098
116,0	0,00466	0,004776	-4,279	0,964
120,8	0,00462	0,00533	-4,362	0,858
124,9	0,00458	0,00588	-4,433	0,773
127,2	0,00455	0,00642	-4,474	0,704
133,8	0,00451	0,006956	-4,586	0,646
136,8	0,00448	0,00748	-4,639	0,597
139,5	0,00445	0,00800	-4,686	0,554
141,4	0,00442	0,00851	-4,7199	0,518
142,2	0,00439	0,00901	-4,735	0,485
149,4	0,00436	0,00951	-4,858	0,457
150,7	0,00433	0,01000	-4,882	0,432

Таблица 19

Определение функции образования оксохлоро 1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) в среде H_2O при 308К,

$$C_L=0,00495\text{моль/л}, C_V^{5+}=0,08\text{моль/л}$$

$\Delta E, \text{мВ}$	C_L	C_V^{5+}	$\lg[L]$	\bar{n}
	моль/л			
105,1	0,004873	0,001250	-3,974	3,813
119,0	0,004835	0,001861	-4,196	2,565
134,0	0,004798	0,002462	-4,435	1,934
144,3	0,004761	0,003053	-4,600	1,551
150,5	0,004725	0,003636	-4,700	1,294
156,1	0,004689	0,004210	-4,790	1,110
161,6	0,004654	0,004776	-4,879	0,972
175,1	0,004620	0,005333	-5,095	0,865
177,3	0,004586	0,005882	-5,131	0,778
183,9	0,004552	0,006423	-5,237	0,708
186,9	0,004519	0,006956	-5,286	0,649
188,1	0,004487	0,007482	-5,307	0,599
195,1	0,004455	0,008000	-5,419	0,556
202,5	0,004423	0,008510	-5,538	0,519
205,0	0,004392	0,009014	-5,579	0,487
206,2	0,004361	0,009510	-5,599	0,458
207,1	0,004331	0,010000	-5,615	0,433
208,9	0,004301	0,010483	-5,645	0,410
211,0	0,004272	0,010959	-5,680	0,390
213,0	0,004243	0,011428	-5,713	0,371

Определение функции образования оксохлоро 1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) в среде H₂O при 318К.

$$C_L=0,00495\text{моль/л}, C_V^{5+}=0,08\text{моль/л}$$

$\Delta E, \text{мВ}$	C_L	C_V^{5+}	$\lg[L]$	\bar{n}
	моль/л			
175,5	0,00487	0,00125	-5,179	3,893
207,5	0,00483	0,001860	-5,704	2,598
222,5	0,00480	0,002461	-5,951	1,949
240,8	0,00476	0,00305	-6,252	1,559
250,5	0,00473	0,00363	-6,412	1,299
257,5	0,00469	0,00421	-6,529	1,114
266,4	0,00465	0,00477	-6,676	0,974
267,1	0,00462	0,00533	-6,689	0,866
278,9	0,00459	0,005883	-6,883	0,780
282,3	0,00455	0,00642	-6,941	0,709
286,3	0,00452	0,00695	-7,008	0,650
291,0	0,00449	0,00748	-7,086	0,600
296,2	0,00445	0,00800	-7,173	0,557
306,2	0,00442	0,00851	-7,338	0,520
302,1	0,00439	0,00901	-7,273	0,487
305,2	0,00436	0,00951	-7,325	0,459
307,8	0,00433	0,01000	-7,369	0,433
309,3	0,00430	0,01048	-7,395	0,410
310,8	0,00427	0,01095	-7,421	0,390
315,9	0,00424	0,0114	-7,506	0,371
317,5	0,00422	0,0118	-7,534	0,354
319,4	0,004186	0,0123	-7,566	0,339
322,1	0,00416	0,0128	-7,612	0,325

Из данных таблиц 18-20 видно, что в процессе комплексообразования величина функции образования при всех изученных температурах изменяется от 0,028 до 3,8. То есть максимальное число молекул 1,2,4-триазолтиола (1,2,4-ТТ), которые присоединяются к ванадию (V), равно четырем.

На рисунке 18 приведены кривые образования, построенные по данным таблиц 18-20

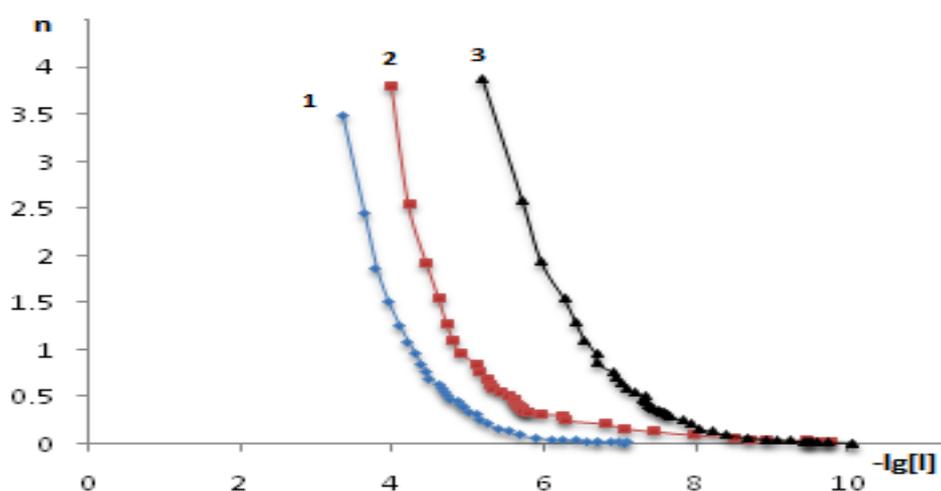


Рис.18. Кривые образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) в водном растворе при: 1- 298К; 2 -308К; 3-318К

Формы кривых при трёх разных температурах схожи друг с другом, однако с возрастанием температуры наблюдается их смещение в область более низких значений концентраций органического лиганда. Для определения численных значений констант устойчивости образующихся в растворе комплексов использовали метод Бьеррума. В таблице 21 приведены константы устойчивости 1,2,4- триазолтиольных комплексов ванадия (V) в водном растворе, оцененные методом Бьеррума при 298-318К.

Константы устойчивости 1,2,4- триазолтиольных комплексов ванадия (V) в водном растворе оцененные методом Бьеррума при 298-318К

T, К	lgK ₁	lgK ₂	lgK ₃	lgK ₄
298	4,72	3,92	3,58	3,3
308	5,52	4,62	4,21	4,03
318	7,22	6,29	5,73	5,32

Из численных значений констант устойчивости видно, что с увеличением числа координированных молекул 1,2,4-ТТ величины констант устойчивости уменьшаются (такую же закономерность наблюдал автор работы [13] при изучение комплексообразования рения(V) с этим лигандом. С возрастанием температуры наблюдается увеличения ступенчатых констант, что связано с экзотермичностью процесса комплексообразования (для пяти валентного рения с возрастанием температуры величины ступенчатых констант устойчивости 1,2,4-триазолтиольных комплексов уменьшаются).

На рисунке 20 приведены в сравнении кривые образования, построенные непосредственно по данным потенциометрического титрования, и кривые образования, построенные после неоднократного уточнения равновесной концентрации лиганда решением уравнения:

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

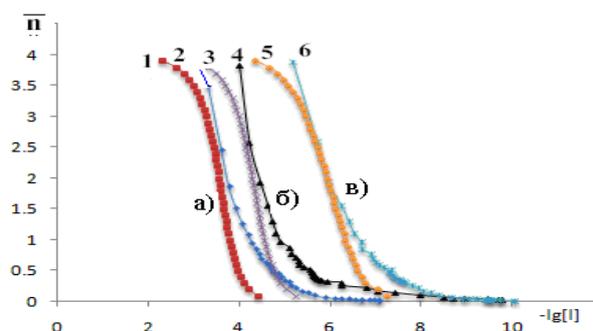


Рис.19. Кривые образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия(V) при: а)298К, б)308К, в)318К: 1,3 и 5 кривые, построенные после

уточнения равновесной концентрации 1,2,4-триазолтиола; 2, 4 и 6 кривые, построенные непосредственно по данным потенциометрического титрования.

Из данных рисунка 19 видно, что после уточнения концентрации 1,2,4-ТТ формы кривых резко различаются. Это в свою очередь отражается на численных значениях констант устойчивости (табл.22). Наибольшее различие наблюдали для монозамещенного комплекса для двух, трёх и четырёхзамещенного комплекса эта разница меньше. Расхождение в численных значениях констант связано тем, что при определении равновесной концентрации 1,2,4-ТТ из экспериментальных данных не полностью учитывается влияние образующихся в растворе комплексных форм на распределение лиганда между образующимися в растворе комплексными частицами.

Таблица 22

Уточненные константы устойчивости 1,2,4- триазолтиольных комплексов ванадия (V)

Т, К	$\lg K_1^*$	$\lg K_2^*$	$\lg K_3^*$	$\lg K_4^*$
298	3,96	3,65	3,42	2,99
308	4,75	4,4	4,14	3,69
318	6,60	6,10	5,70	5,07

Сравнение ступенчатых констант устойчивости 1,2,4- триазолтиольных комплексов ванадия (V) с таковыми для рения (V) [124] показало, что по численным значениям 1,2,4- триазолтиольные комплексы ванадия (V) превосходят рениевые. Если $\lg K_1$, $\lg K_2$ и $\lg K_3$ для комплексов рения (V) при 398К равны 3,56; 3,38; 2,43 то для комплексов ванадия они составляют 3,96; 3,65; 3,42. Кроме того для ванадия (V) потенциометрически удаётся определить устойчивость четырёх комплексных форм, для рения (V) с этим

органическим лигандом автору [122] удалось определить устойчивость трех комплексных частиц.

Найденные при двух температурах ступенчатые константы устойчивости были использованы для расчета термодинамических функций процесса комплексообразования. При этом величину ΔG рассчитывали по уравнению $\Delta G = -2,3RT \lg K$. Изменение ΔH находили по уравнению

$$\Delta H = \frac{2,3RT_1T_2(\lg K_{T_2} - \lg K_{T_1})}{(T_2 - T_1)}$$

Величину ΔS рассчитывали по уравнению

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}$$

В таблице 23 приведены значения термодинамических функций процесса образования 1,2,4-триазольтиольных комплексов ванадия (V).

Таблица 23

Значения термодинамических функций процесса образования 1,2,4-триазольтиольных комплексов ванадия (V)

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

Из данных таблицы видно, что величина ΔH на всех стадиях комплексообразования положительна и с увеличением количества присоединенных молекул лиганда её значение уменьшается. Величина ΔS также на всех стадиях комплексообразования положительна. Положительное значение ΔS в ходе комплексообразования свидетельствует об увеличении числа частиц и играет определяющую роль в самопроизвольном протекании процесса комплексообразования. Величина ΔG на всех стадиях

комплексообразования отрицательна. С возрастанием молекул органического лиганда во внутренней сфере значение ΔG становится более положительной. Сравнение величин термодинамических функций процесса комплексообразования ванадия (V) и рения (V) с 1,2,4-триазолтиолом показало, что величина ΔG как для пятивалентного ванадия так и пятивалентного рения на всех стадиях комплексообразования отрицательна. Однако величины ΔH и ΔS имеют противоположные знаки. Для сравнения приведём значение ΔH и ΔS процесса комплексообразования монозамещенного комплекса рения (V) и ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом: для монозамещенного комплексарения(V) величина $\Delta H=-13,6\text{кДж/моль}$, а $\Delta S=-13,7\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$, для монозамещенного комплекса ванадия(V) величина $\Delta H=138,60\text{кДж/моль}$, а $\Delta S=541\text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ соответственно.

На рисунке 20 приведены диаграммы распределения всех комплексных форм, образующихся при взаимодействии ванадия (V) с 1,2,4-триазолжтиолом при 298К.

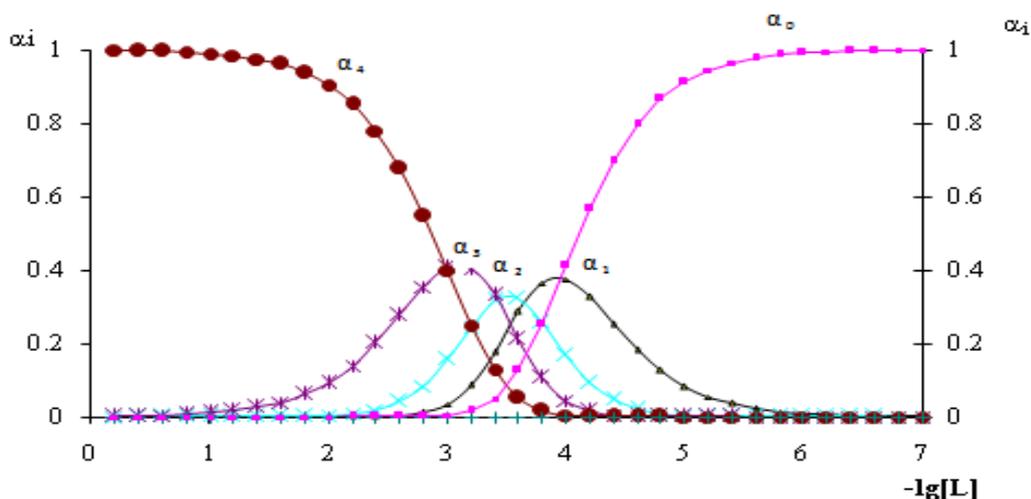


Рис.20. Кривые распределения комплексов ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом при ионной силе 0,1 моль/л и температуре 298К, где $\alpha_0-\text{VO}^{3+}$, $\alpha_1-[\text{VOL}]^{3+}$, $\alpha_2-[\text{VOL}_2]^{3+}$, $\alpha_3-[\text{VOL}_3]^{3+}$, $\alpha_4-[\text{VOL}_4]^{3+}$

В разделе 3.1. нами исследован процесс ступенчатого комплексообразования рения(V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в широком диапазоне концентрации галогеноводородных кислот. Выявлены

закономерности реакции комплексообразования. Для проведения сравнительной характеристики протекания реакции комплексообразования междуванадием (V) и рением (V) нами исследован процесс комплексообразования ванадия (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом при ионной силе раствора 0,1 моль/л в интервале температур от 273-338К.

Проведенные исследования показали, что процесс комплексообразования ванадия (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом протекает ступенчато, о чем свидетельствует изменение величины функции образования, рассчитанной по данным потенциометрического титрования (табл.24).

Таблица 24

Определение функции образования 4-метил 1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) в среде H_2O при 298К. $C_L=0,00495$ моль/л,
 $C_V^{5+}=0,08$ моль/л

$\Delta E, мВ$	C_L	C_V^{5+}	$lg[L]$	\bar{n}
	моль/л			
84,5	0,00488	0,00125	-3,647	3,726
119,2	0,00485	0,00186	-4,198	2,570
133,7	0,00481	0,00246	-4,429	1,938
142,1	0,00477	0,00305	-4,564	1,553
151,3	0,00474	0,00364	-4,712	1,297
157,5	0,00470	0,00421	-4,812	1,112
163,9	0,00466	0,00477	-4,915	0,974
168,6	0,00463	0,00533	-4,991	0,866
171,8	0,00460	0,00588	-5,043	0,780
175,6	0,00456	0,00642	-5,105	0,709
178,4	0,00453	0,00696	-5,151	0,650
180,1	0,00449	0,00748	-5,179	0,600
186,6	0,00446	0,00800	-5,284	0,557
188,6	0,00443	0,00851	-5,317	0,520
190,4	0,00440	0,009014	-5,347	0,488
192,3	0,00437	0,009515	-5,379	0,459
194,6	0,00434	0,01000	-5,416	0,434
196,0	0,00431	0,01048	-5,440	0,411
199,1	0,00428	0,01096	-5,491	0,390

201,6	0,00425	0,0114	-5,532	0,372
204,7	0,00422	0,0119	-5,583	0,355
206,0	0,00419	0,01235	-5,604	0,339
207,3	0,00417	0,01280	-5,626	0,325
206,5	0,00414	0,01325	-5,615	0,312

Для оценки констант устойчивости образующихся в растворе комплексов использовали графический метод предложенный Бьеррумом. На рисунке 21 представлены кривые образования, построенные после расчета равновесной концентрации лиганда и функции образования непосредственно по данным потенциометрического титрования при 273-338К.

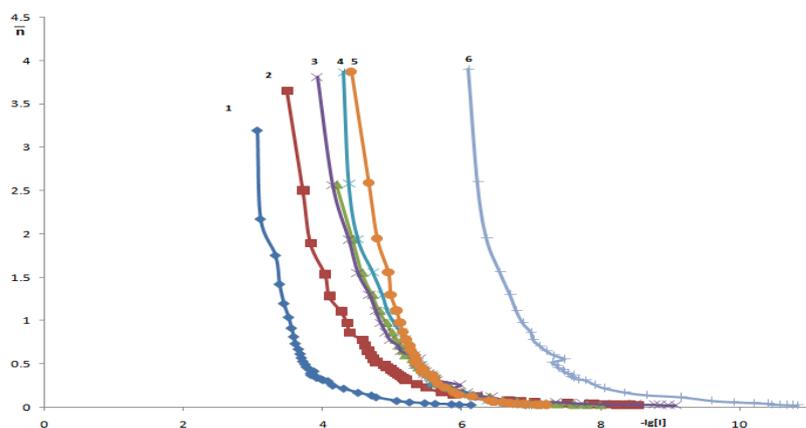


Рис.21. Кривые образования 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) в водном растворе при 1- 298К; 2 -308К; 3-318К; 4- 328К; 5 -318К; 6-328К.

При всех изученных нами температурах кривые образования имеют практически одинаковую форму, хотя с возрастанием температуры происходит их смещение в область более низких значений концентрации лиганда. В таблице 25 приведены констант и устойчивости 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) оцененные методом Бьеррума и уточненные константы.

Значения ступенчатых константы устойчивости 4-метил- 1,2,4- триазолтиольных комплексов ванадия (V) оцененные методом Бьеррума($\lg K$) и константы ($\lg K^*$).

T, K	$\lg K_1$	$\lg K_1^*$	$\lg K_2$	$\lg K_2^*$	$\lg K_3$	$\lg K_3^*$	$\lg K_4$	$\lg K_4^*$
273	3,74	4,0	3,35	3,44	3,08	3,1	3,02	2,63
288	4,85	4,99	4,04	4,19	3,71	3,73	3,52	3,19
298	5,32	5,47	4,59	4,69	4,22	4,18	3,75	3,52
308	5,33	5,46	4,51	4,66	4,2	4,21	3,98	3,66
318	5,38	5,56	4,77	4,87	4,39	4,45	4,32	3,95
328	5,37	5,62	4,95	5,04	4,68	4,66	4,48	4,15
338	7,35	7,49	6,58	6,73	6,25	6,29	6,14	5,78

Анализ данных, приведенных в таблице 25 показал, что с ростом температуры значения ступенчатых констант устойчивости увеличиваются (такая же закономерность нами была обнаружена в случае комплексообразования ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом). Введение алкильного радикала в молекулу 1,2,4-триазолтиола существенно не влияет на процесс комплексообразования, хотя численные значения констант отличаются. При температурах 298-308К ступенчатые константы устойчивости 4-метил- 1,2,4- триазолтиольных комплексов ванадия (V) оказываются выше, чем для 1,2,4- триазолтиольных, однако при температуре 318К устойчивость 1,2,4- триазолтиольных комплексов оказываются выше, чем для 4-метил-1,2,4- триазолтиольных комплексов. Сравнение ступенчатых констант устойчивости 4-метил-1,2,4- триазолтиольных комплексов ванадия (V) с аналогичными комплексами рения (V) показало, что устойчивость ванадиевых комплексов больше, чем рениевых.

В таблице 26 приведены значения термодинамических функций процесса образования 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V), рассчитанные методом температурного коэффициента.

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

Состав соединения	$\Delta H, \text{кДж/мол}$	$\Delta G, \text{кДж/мол}$	$\Delta S, \text{Дж}/(\text{мол}^1 \cdot \text{К})$
$[\text{VOL}]^{3+}$	70,74	-29,64	336,88
$[\text{VOL}_2]^{3+}$	69,63	-25,62	319,66
$[\text{VOL}_3]^{3+}$	68,91	-23,19	309,1
$[\text{VOL}_4]^{3+}$	69,09	-20,14	299,48

Для всех четырех комплексных форм величина ΔH имеет положительное значение. Величина ΔS также на всех стадиях комплексообразования положительна и с возрастанием молекул органического лиганда во внутренней сфере комплекса её значение уменьшается. Величина ΔG на всех стадиях комплексообразования отрицательна.

3.4. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ВАНАДИЯ (V) С 1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ И 4-МЕТИЛ - 1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ В СЕРНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Исследование комплексообразования ванадия (V) с производными 1,2,4-триазолтиола показало, что изменение концентрации кислоты влияет как на количества комплексных форм, образующихся в растворе, так и на величину ступенчатых констант устойчивости. В этой связи представляет интерес изучения процесса комплексообразования ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в растворах серной кислоты. Методика проведения эксперимента такая же, какая нами была использована при изучении комплексообразования ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в водных растворах.

В таблице 27 в качестве примера приведены рассчитанные по данным потенциометрического титрования величины равновесной концентрации лиганда и функции образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия

(V) в 1 моль/л растворе H_2SO_4 при 298K. Из данных таблицы видно, что величина \bar{n} принимает максимальное значение равное 3,51. При других температурах также максимальное значение \bar{n} не превышает четырёх. Этот экспериментальный факт свидетельствует о присоединении к ванадию (V) четырёх молекул 1,2,4-триазолтиола. Необходимо отметить, что в водных растворах максимальное число молекул 1,2,4-триазолтиола, которые присоединялись к ванадию (V), было равно четырём. Другими словами, изменение среды не влияет на количество комплексных форм, образующихся при взаимодействии ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом.

Таблица 27

Определение функции образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов
ванадия (V) в 1 моль/л растворе H_2SO_4 при 298K

$$C_L=0,00495\text{моль/л}, C_V^{5+}=0,08\text{моль/л}$$

$\Delta E, \text{мВ}$	C_L	C_V	$\lg[L]$	\bar{n}
	моль/л			
59,2	0,00488	0,00125	-3,3086	3,513
70,4	0,00485	0,00186	-3,4997	2,434
79,6	0,00481	0,00246	-3,6568	1,863
86,5	0,00477	0,00305	-3,7751	1,507
92,3	0,00473	0,00363	-3,8748	1,265
97,6	0,00470	0,00421	-3,9660	1,090
102,5	0,00466	0,00477	-4,0505	0,958
110,6	0,00463	0,00533	-4,1889	0,856
118,6	0,00459	0,00588	-4,3258	0,773
121,7	0,00456	0,00642	-4,3798	0,704
123,5	0,00453	0,00695	-4,4118	0,645
126,8	0,00449	0,00748	-4,4691	0,596
134,5	0,00443	0,00851	-4,6024	0,518
137,8	0,00440	0,00901	-4,6597	0,486

Построенные на основании данных таблицы 27 кривые образования комплексов ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом в 1 моль/л растворе H_2SO_4 (рис.22.) с увеличением температуры смещаются в область более высоких значений концентраций 1,2,4-триазолтиола.

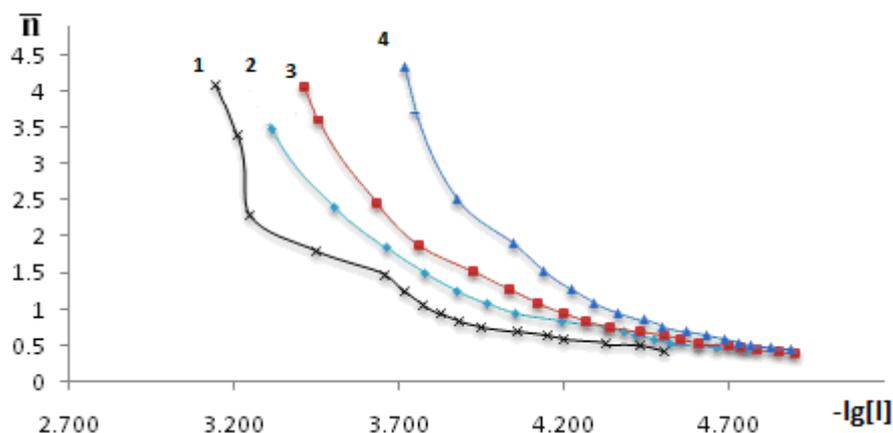


Рис.22. Кривые образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) в 1 моль/л растворе серной кислоты при: 1-288К; 2-298К; 3-308К; 4-318К

Необходимо отметить, что процесс комплексообразования ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом в 2 моль/л растворе H_2SO_4 протекает также ступенчато с образованием четырёх комплексных форм. Это отчетливо видно из кривых образования, приведенных на рисунке 23.

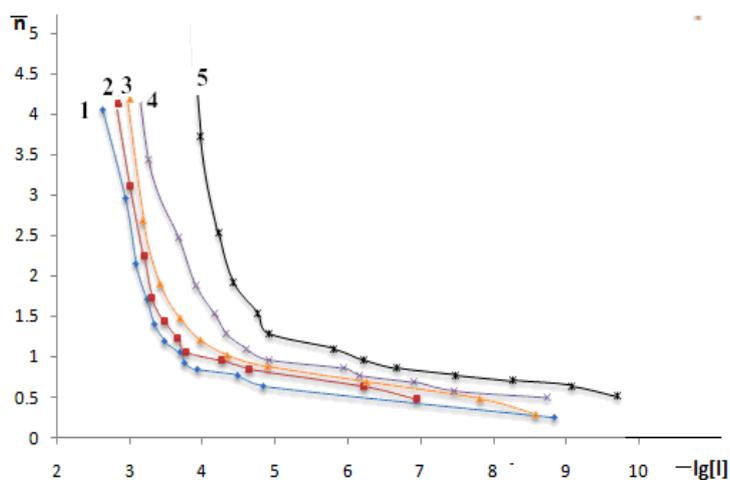


Рис.23. Кривые образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) в 2 моль/л растворе серной кислоты при: 1-273К; 2-288К; 3-298К; 4-308К; 5-318

В таблице 28 приведены значения ступенчатых констант устойчивости 1,2,4- триазолтиольных комплексов ванадия (V) в растворе 1и 2 моль/лH₂SO₄.

Таблица 28

Значения ступенчатых констант устойчивости 1,2,4- триазолтиольных комплексов ванадия (V) оцененные методом Бьеррума:

1 моль/лH₂SO₄

Т, К	lgK ₁	lgK ₂	lgK ₃	lgK ₄
288	4,43	3,65	3,23	3,19
298	4,63	3,77	3,48	3,3
308	4,71	3,93	3,62	3,46
318	4,79	4,13	3,87	3,76

2 моль/лH₂SO₄

Т, К	lgK ₁	lgK ₂	lgK ₃	lgK ₄
273	6,13	3,3	3,02	2,79
288	6,85	3,44	3,13	2,93
298	7,74	3,68	3,42	3,06
308	8,55	4,19	3,65	3,24
318	9,70	4,78	4,23	4,01

Попытки уточнения оцененных констант методом последовательных приближений и методом рН- метра не дают сходящихся результатов. В этой связи оцененные методом Бьеррума константы образования были уточнены решением уравнения. В таблице 29 приведены численные значения уточненных констант устойчивости 1,2,4- триазолтиольных комплексов

ванадия (V) в 1 и 2 моль/л H_2SO_4 . Проведённые нами исследования показали, что увеличение концентрации серной кислоты приводит к резкому возрастанию константы устойчивости монозамещенного комплекса.

Таблица 29

Значения уточненных ступенчатых констант устойчивости 1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) в:

1 моль/л H_2SO_4

T, K	$\lg K_1^*$	$\lg K_2^*$	$\lg K_3^*$	$\lg K_4^*$
288	4,57	3,77	3,32	2,8
298	4,75	3,94	3,5	2,96
308	4,85	4,08	3,64	3,11
318	4,96	4,28	3,89	3,39

2 моль/л H_2SO_4

T, K	$\lg K_1^*$	$\lg K_2^*$	$\lg K_3^*$	$\lg K_4^*$
273	6,13	3,59	3,03	2,47
288	6,86	3,73	3,16	2,6
298	7,85	3,98	3,39	2,79
308	8,32	4,39	3,68	2,99
318	8,32	4,99	4,31	3,70

Для остальных комплексных форм возрастание концентрации кислоты оказывает незначительное влияние. С возрастанием температуры устойчивость всех комплексных форм увеличивается. Наблюдается общая закономерность в уменьшении ступенчатых констант с возрастанием количества координированных молекул лиганда во внутренней сфере комплекса.

В таблице 30 приведены значения термодинамических функций процесса образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) в средах 1 и 2 моль/л H_2SO_4 .

Таблица 30

Значения термодинамических функций процесса образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) в средах:

1 моль/лH₂SO₄

Состав соединения	ΔH ,кДж/моль	ΔG ,кДж/моль	ΔS ,Дж/(моль·К)
[VOL] ³⁺	17,55	-27,06	149,73
[VOL ₂] ³⁺	24,57	-22,45	157,79
[VOL ₃] ³⁺	24,57	-19,94	149,38
[VOL ₄] ³⁺	26,32	-16,86	144,95

2 моль/лH₂SO₄

Состав соединения	ΔH ,кДж/мол	ΔG ,кДж/мол	ΔS ,Дж/(мол·К)
[VOL] ³⁺	82,49	-44,73	426,92
[VOL ₂] ³⁺	71,96	-22,68	317,58
[VOL ₃] ³⁺	50,9	-19,32	235,62
[VOL ₄] ³⁺	35,1	15,90	171,14

По данным таблицы 30 можно однозначно сделать вывод о том, что присоединение последующих молекул 1,2,4-триазолтиола к ванадию(V)сопряжено со стерическими затруднениями, о чём свидетельствуют величины ΔS и ΔG образования комплексов. Увеличение концентрации серной кислоты от 1 до 2 моль/л больше всего сказывается на величине ΔS . Процесс комплексообразования ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом на всех стадиях экзотермичен.

Нами также был исследован процесс комплексообразованияванадия (V)с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в растворе 1моль/л H₂SO₄потенциометрическим методом при 298К. Методика проведения

потенциометрического титрования такая же, что и для 1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) в этой среде. Проведенные исследования показали, что 4-метил- 1,2,4-триазолтиол в растворе 1 моль/л H_2SO_4 реагирует с ванадием (V) ступенчато с образованием четырех комплексных форм, о чём свидетельствует изменения функции образования, рассчитанной по данным потенциометрического титрования. Величины ступенчатых констант устойчивости 4-метил- 1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) в растворе 1 моль/л H_2SO_4 оказались следующими: $\lg K_1 = 4,63$; $\lg K_2 = 3,58$; $\lg K_3 = 3,17$; $\lg K_4 = 2,99$. Сравнение ступенчатых констант устойчивости 1,2,4-триазолтиольных комплексов с аналогичными для 4-метил- 1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) в растворе 1 моль/л H_2SO_4 показывает, что введение алкильного радикала в молекулу 1,2,4-триазолтиола приводит к снижению ступенчатых констант устойчивости.

3.5. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ВАНАДИЯ (V) С 4- МЕТИЛ - 1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

На устойчивость координационных соединений в растворе существенное влияние оказывает процесс сольватации центрального иона и лиганда. В разделах 3.3 и 3.4 нами исследован процесс комплексообразования ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом и его алкил производным и в водном и сернокислотном растворе. При этом обнаружена определённая закономерность в изменении констант устойчивости в зависимости от состава среды. В настоящем разделе нами приводятся результаты исследования по изучению комплексообразования ванадия (V) с 4- метил - 1,2,4-триазолтиолом в растворе 1 и 2 моль/л HCl . В таблице 31 и 32 приводятся данные по определению функции образования 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) в растворах 1 и 2 моль/л HCl при 298К.

Таблица 31

Определение функции образования 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) в 1 моль/л растворе HCl при 298К.

$$C_L=0,00495 \text{ моль/л}, C_V^{5+}=0,08 \text{ моль/л}$$

$\Delta E, \text{ мВ}$	C_L	C_V^{5+}	$\lg[L]$	\bar{n}
	моль/л			
26,70	0,00488	0,00125	-2,7593	2,60
28,70	0,00484	0,00187	-2,7948	1,735
30,80	0,00481	0,00247	-2,8319	1,349
33,30	0,00477	0,00307	-2,8759	1,122
34,30	0,00473	0,00365	-2,8944	0,947
35,60	0,00470	0,00423	-2,9180	0,826
36,90	0,00466	0,00479	-2,9417	0,734
39,10	0,00463	0,00535	-2,9805	0,669
42,40	0,00459	0,00590	-3,0378	0,623
43,50	0,00456	0,00645	-3,0580	0,572
46,60	0,00453	0,00698	-3,1120	0,538
48,00	0,00449	0,00751	-3,1373	0,501
48,60	0,00446	0,00803	-3,1490	0,467
50,40	0,00443	0,00854	-3,1809	0,442
52,50	0,00437	0,00954	-3,2195	0,394
54,20	0,00431	0,01052	-3,2513	0,356
55,70	0,00422	0,01193	-3,2811	0,310

Таблица 32

Определение функции образования 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) в 2 моль/л растворе HCl при 298К.

$$C_L=0,00495 \text{ моль/л}, C_V^{5+}=0,08 \text{ моль/л}$$

$\Delta E, \text{ мВ}$	C_L	C_V^{5+}	$\lg[L]$	\bar{n}
	моль/л			
36,90	0,00488	0,00125	-2,9317	2,958
44,40	0,00484	0,00187	-3,0601	2,127
48,80	0,00481	0,00247	-3,1362	1,649
53,60	0,00477	0,00307	-3,2190	1,359
54,10	0,00473	0,00365	-3,2291	1,135
57,40	0,00470	0,00423	-3,2865	0,989
65,70	0,00466	0,00479	-3,4285	0,895
67,40	0,00463	0,00535	-3,4588	0,800
71,60	0,00459	0,00590	-3,5314	0,728
77,90	0,00456	0,00645	-3,6395	0,672
80,60	0,00453	0,00698	-3,6867	0,619
91,70	0,00449	0,00751	-3,8759	0,581
100,00	0,00446	0,00803	-4,0178	0,544
112,10	0,00443	0,00854	-4,2239	0,512
116,80	0,00440	0,00905	-4,3049	0,481
116,50	0,00437	0,00954	-4,3013	0,452
116,00	0,00434	0,01003	-4,2944	0,427
118,00	0,00431	0,01052	-4,3297	0,405
120,60	0,00428	0,01100	-4,3751	0,385

130,70	0,00425	0,01147	-4,5474	0,368
125,00	0,00422	0,01193	-4,4525	0,351
129,90	0,00419	0,01239	-4,5368	0,336

Из данных таблиц видно, что функция образования в среде 1 моль/л HCl принимает максимальное значение равное 2,60, а в среде 2 моль/л HCl – 2,96. То есть максимальное число молекул 4- метил - 1,2,4-триазолтиола, которые присоединяются кванadium (V) равно трём. Хотелось отметить, что в сернокислых растворах число присоединяемых молекул 4- метил - 1,2,4-триазолтиола к ванадию (V) было равно четырём. То есть изменение сольватной оболочки центрального иона и органического лиганда отразилось на количестве частиц образующихся в растворе.

Построение на основании данных таблиц 31 и 32 кривые образования 4- метил - 1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) представлены на рисунке 24. Изменение концентрации HCl приводит к смещению кривой в область более низких значений концентраций органического лиганда, что сказывается на величинах ступенчатых констант устойчивости. Из кривых образования методом Бьеррума оценивались приближённые численные значения ступенчатых констант устойчивости, после чего они уточнялись методом предложенным в [115].

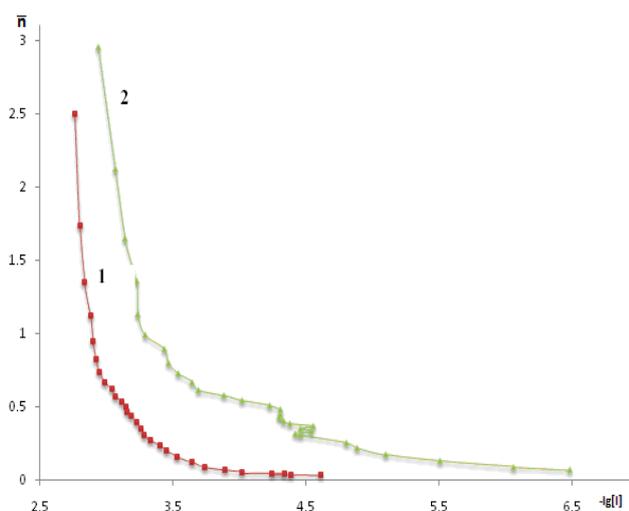


Рис.24. Кривые образования 4- метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) в 1 моль/л HCl (1) и 2 моль/л HCl (2) при 298K

В таблице 33 приводятся численные значения ступенчатых констант устойчивости 4- метил - 1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) в 1 моль/л HCl и 2 моль/л HCl.

Таблица 33

Значения ступенчатых констант устойчивости 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов ванадия (V) оценённые методом Бьеррума ($\lg K$) и рассчитанные после уточнения концентрации лиганда

C_{HCl}	T, K	$\lg K_1$	$\lg K_1^*$	$\lg K_2$	$\lg K_2^*$	$\lg K_3$	$\lg K_3^*$
1 моль/л	298	3,13	3,43	2,82	2,89	2,76	2,38
2 моль/л	298	4,23	4,32	3,18	3,38	3,0	2,69

Из данных таблицы видно, что с увеличением концентрации HCl наблюдается увеличение ступенчатых констант образования.

Анализ литературных данных показывает, что при комплексообразовании ванадий (V) в некоторых случаях переходит в четырехвалентное состояние и в этом состоянии образует комплексные соединения. В этой связи для того, чтобы убедиться происходит или не происходит изменение степени окисления ванадия при комплексообразовании с 1,2,4-триазолтиолом и 4-метил-1,2,4-триазолтиолом, нами каждый раз после проведения потенциометрического титрования снимались УФ-спектры титруемого раствора и сравнивались с УФ спектром ванадия (IV) и ванадия (V). На рисунке 25 приведены УФ- спектры раствора VOSO_4 , (3), $\text{NH}_4\text{VO}(\text{SO}_4)_2$ (1) и раствора взятого после потенциометрического титрования окислительно-восстановительной системы, состоящей из 4-метил-1,2,4-триазолтиола и его окисленной формы, раствором ванадия(V) (2). Из данных рисунка видно, что в УФ- спектре VOSO_4 содержит одну полосу при 760 нм, УФ- спектре $\text{NH}_4\text{VO}(\text{SO}_4)_2$ содержит полосу при 340 нм. В УФ-спектре оттитрованного раствора нами обнаружена полоса только при 355

нм. То есть в процессе комплексообразования происходит лишь незначительное смещение полосы ответственной за поглощение VO^{3+} . Этот экспериментальный факт свидетельствует о неизменности степени окисления ванадия (V) в процессе комплексообразования.

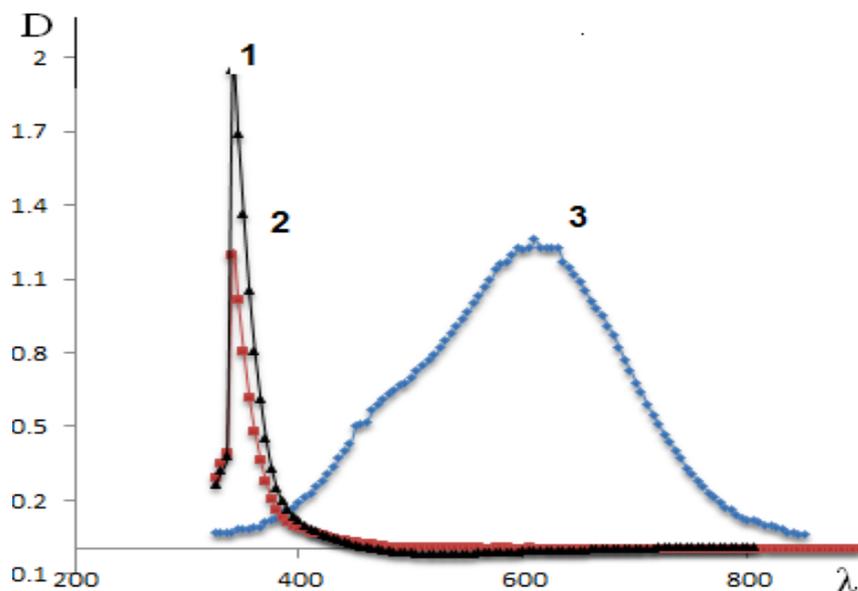


Рис.25.Уф спектр: 1- $\text{NH}_4\text{VO}(\text{SO}_4)_2$; 2-раствора взятого после потенциометрического титрования 4-метил-1,2,4-триазолтиола раствором ванадия (V); 3- VOSO_4

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что как в водных, так и солянокислых и сернокислых растворах 4-метил-1,2,4-триазолтиол реагирует с ванадием (V) ступенчато. С увеличением количества координированных молекул 4-метил-1,2,4-триазолтиола наблюдается уменьшение значений констант устойчивости комплексов. При переходе от 1 моль/л HCl к 2 моль/л HCl наблюдается увеличение численных значений всех ступенчатых констант устойчивости.

**ГЛАВА IV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
СИНТЕЗИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ (V)
С 4-МЕТИЛ И 3,4-ДИМЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛОМ**

**4.1. Исследование электрической проводимости растворов полученных
комплексных соединений**

Стехиометрический состав комплексов рения(V) с 4 МТТ и 3,4 ДМТТ был установлен по результатам элементного анализа и данных по определению степени окисления рения в синтезированных комплексах. Определение электропроводности растворов синтезированных комплексов даст возможность рассчитать некоторые их физико-химические свойства и определить тип электролита, к которым они относятся. В таблице 34 представлены величины молярной электрической проводимости растворов комплексов рения (V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом в ацетоне при различных температурах.

Таблица 34

Данные температурной зависимости молярной электрической проводимости комплексов рения(V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом в ацетоне при 298-318К

№п/п	Соединение	Температура °С			
		25	35	45	55
1	$[\text{ReO}(4\text{-ММТ})_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50,1	54,3	60,4	66,7
2	$[\text{ReO}(4\text{-ММТ})_2\text{Br}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	54,4	60,2	66,3	70,4
3	$[\text{ReO}(4\text{-ММТ})_3\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	98,3	105,4	110,3	116,8
4	$[\text{ReO}(4\text{-ММТ})_3\text{Br}_2]\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	101,2	107,8	112,4	118,2
5	$[\text{ReO}(3,4\text{-ДМТТ})_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	56,6	60,1	64,3	69,7
6	$[\text{ReO}(4\text{-ММТ})_2\text{Br}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	58,2	65,4	72,3	80,6
7	$[\text{ReO}(4\text{-ММТ})_3\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	106,6	110,4	115,	115,4
8	$[\text{ReO}(4\text{-ММТ})_3\text{Br}_2] \text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$	107,8	116,3	125,4	137,4

Проведенные исследования показали, что комплексы рения (V) состава $[\text{ReO}(\text{4-ММТ})_2\text{Г}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{ReO}(\text{3,4-ДММТ})_2\text{Г}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне имеют величину молярной электрической проводимости, соответствующую соединениям неэлектролитного типа. Для комплексов, которые содержат три молекулы координированных органических лигандов $[\text{ReO}(\text{4-ММТ})_3\text{Г}_2] \cdot \text{Г} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{ReO}(\text{3,4-ДММТ})_3\text{Г}_2] \cdot \text{Г} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ электропроводность значительно выше, чем для двухзамещённых комплексов и соответствует электролитам типа один к одному. Для однотипных хлоридных и бромидных комплексов проводимость отличается, что вероятно связано с подвижностью ацидолигандов независимо от природы органического лиганда.

Проведенные исследования по изучению молярной электрической проводимости растворов комплексов от температуры дали возможность рассчитать величину энергии активации электропроводности синтезированных комплексов аналитическим путем с использованием уравнения:

$$E_a = \frac{2,3RT_1 \cdot T_2 \cdot \lg \frac{\mu_{T_2}}{\mu_{T_1}}}{T_2 - T_1}$$

В таблице 35 в качестве примера представлены рассчитанные значения энергии активации электропроводности (E_a) 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения(V) в ацетоне.

Таблица 35

Значение $E_{\text{акт}}$ для комплексов рения (V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом в ацетоне

№ п/п	Соединение	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль
1	$[\text{ReO}(\text{4-ММТ})_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,86
2	$[\text{ReO}(\text{4-ММТ})_2\text{Br}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,77
3	$[\text{ReO}(\text{4-ММТ})_3\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,31
4	$[\text{ReO}(\text{4-ММТ})_3\text{Br}_2]\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,82
5	$[\text{ReO}(\text{3,4-ДММТ})_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,57
6	$[\text{ReO}(\text{3,4-ДММТ})_2\text{Br}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8,86
7	$[\text{ReO}(\text{3,4-ДММТ})_3\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,66
8	$[\text{ReO}(\text{3,4-ДММТ})_3\text{Br}_2]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$	5,78

Из данных таблицы видно, что величина энергии активации в целом для бромидных комплексов имеет большее значение, чем для хлоридных, что свидетельствует о большей подвижности бромидных ионов по сравнению с хлоридными.

Нами также были проведены исследования по изучению зависимости молярной электрической проводимости от концентрации комплексов. В таблице 35 представлены экспериментальные данные зависимости μ от концентрации для комплексов рения (V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом.

Таблица 36

Данные концентрационной зависимости молярной электрической проводимости комплексов рения (V) с 4-метил и 3,4-диметил -1,2,4-триазолтиолом в ацетоне при 298 К

№ п/п	Соединение	$\mu, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$			
		Концентрация комплекса, моль/л			
		$1 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$
1	2	4	5	6	7
1	$[\text{ReO}(4\text{-ММТ})_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	50,1	54,3	60,2	64,3
2	$[\text{ReO}(4\text{-ММТ})_2\text{Br}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	54,4	58,3	62,4	66,7
3	$[\text{ReO}(4\text{-ММТ})_3\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	98,4	110,3	118,7	130,2
4	$[\text{ReO}(4\text{-ММТ})_3 \text{Br}_2] \text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	101,3	116,7	121,4	131,4
5	$[\text{ReO}(3,4\text{-ДМТТ})_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	56,6	64,4	68,3	86,3
6	$[\text{ReO}(3,4\text{-ММТ})_2\text{Br}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	58,2	67,6	70,3	82,4
7	$[\text{ReO}(3,4\text{-ММТ})_3\text{Cl}_2] \text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	106,5	115,4	129,6	138,4
8	$[\text{ReO}(3,4\text{-ММТ})_3\text{Br}_2] \text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	107,3	116,5	130,2	140,4

Проведенные исследования показали, что зависимости μ от концентрации для оксогалогенидных комплексов рения (V) в среде ацетона имеют линейный характер(рис.26).

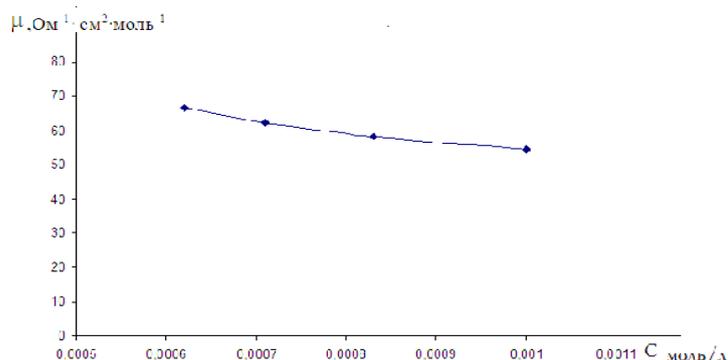


Рис.26. Зависимость $\mu = f(C)$ для комплекса состава



Используя данные концентрационной зависимости молярной электропроводности комплексов, нам удалось для некоторых соединений

рассчитать величины их констант диссоциации. В таблице 37 приводятся экспериментальные данные по определению констант диссоциации двухзамещенных комплексов в ацетоне с использованием метода предложенного в [123].

Таблица 37

Данные по определению констант диссоциации комплексов рения (V) с 4-метил и 3,4- диметил-1,2,4-триазолином



μ	$1/\mu$	α	$1/\mu^\infty$	$\text{tg}\alpha$	Кд
54,4	0,0183	0,0000544	0,014	0,003	
58,3	0,0171	0,0000483			$5,88 \cdot 10^{-7}$
62,2	0,016	0,0000442			
66,3	0,014	0,0000413			



μ	$1/\mu$	α	$1/\mu^\infty$	$\text{tg}\alpha$	Кд
58,2	0,0171	0,0000582			
67,6	0,0147	0,0000561	0,012	0,0017	$2,45 \cdot 10^{-7}$
70,3	0,0142	0,0000499			
82,4	0,0121	0,0000501			



μ	$1/\mu$	α	$1/\mu^\infty$	$\text{tg}\alpha$	Кд
56,6	0,0176	0,0000566			
64,4	0,0156	0,0000534	0,011	0,0043	$5,2 \cdot 10^{-7}$
68,3	0,0146	0,0000484			
86,3	0,0115	0,0000535			

Таким образом, в результате проведенных исследований по изучению электрической проводимости растворов синтезированных комплексов, определён тип электролита, к которым они относятся. Показано, что

молярная электропроводность для бромидных комплексов имеет большие значения, чем для оксохлоридных, во всем изученном интервале температур и концентрации. Установлено, что величина $E_{\text{акт}}$ для растворов комплексов рения (V) зависит от природы ацидолиганда. Показано, что зависимость μ от концентрации для ацетоновых растворов, полученных соединений, имеет линейный характер, и с разбавлением увеличивается незначительно. Рассчитаны величины констант диссоциации для комплексов неэлектролитного типа. Показано, что природа ацидолиганда незначительно влияет на величины констант диссоциации комплексов.

4.2. ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ (V)

В литературе имеются отдельные сведения, посвященные ИК спектроскопическому исследованию комплексов рения (V) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и его производным [12-15]. Авторы этих работ на основании проведенных исследований пришли к заключению, что молекула 1,2,4-триазолтиола-5 и его алкил производные координируются к рению (V) монодентатно посредством атома серы тионной группы. В работе [102-104] приводятся данные по рентгеноструктурному и ИК спектроскопическому исследованию комплексов ртути (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом. Авторы этих работ на основании проведенных исследований пришли к заключению, что молекула 4-метил-1,2,4-триазолтиола к ртути (II) координирована монодентатно посредством атома серы.

В настоящем разделе нами представлены данные по ИК спектроскопическому исследованию двухзамещенных оксогалогенидных комплексов рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом состава $[\text{ReO}(\text{4-MMT})_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{ReO}(\text{4-MMT})_2\text{Br}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также данные по ИК спектрам роданидного комплекса состава $[\text{ReOL}_2(\text{SCN})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На рисунке 27 приведены ИК спектры некоординированного 4-метил-1,2,4-триазолтиола и комплексов рения (V), а в таблице 38 волновые числа максимумов

поглощения в ИК спектре 4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 и комплексования (V) с ним.

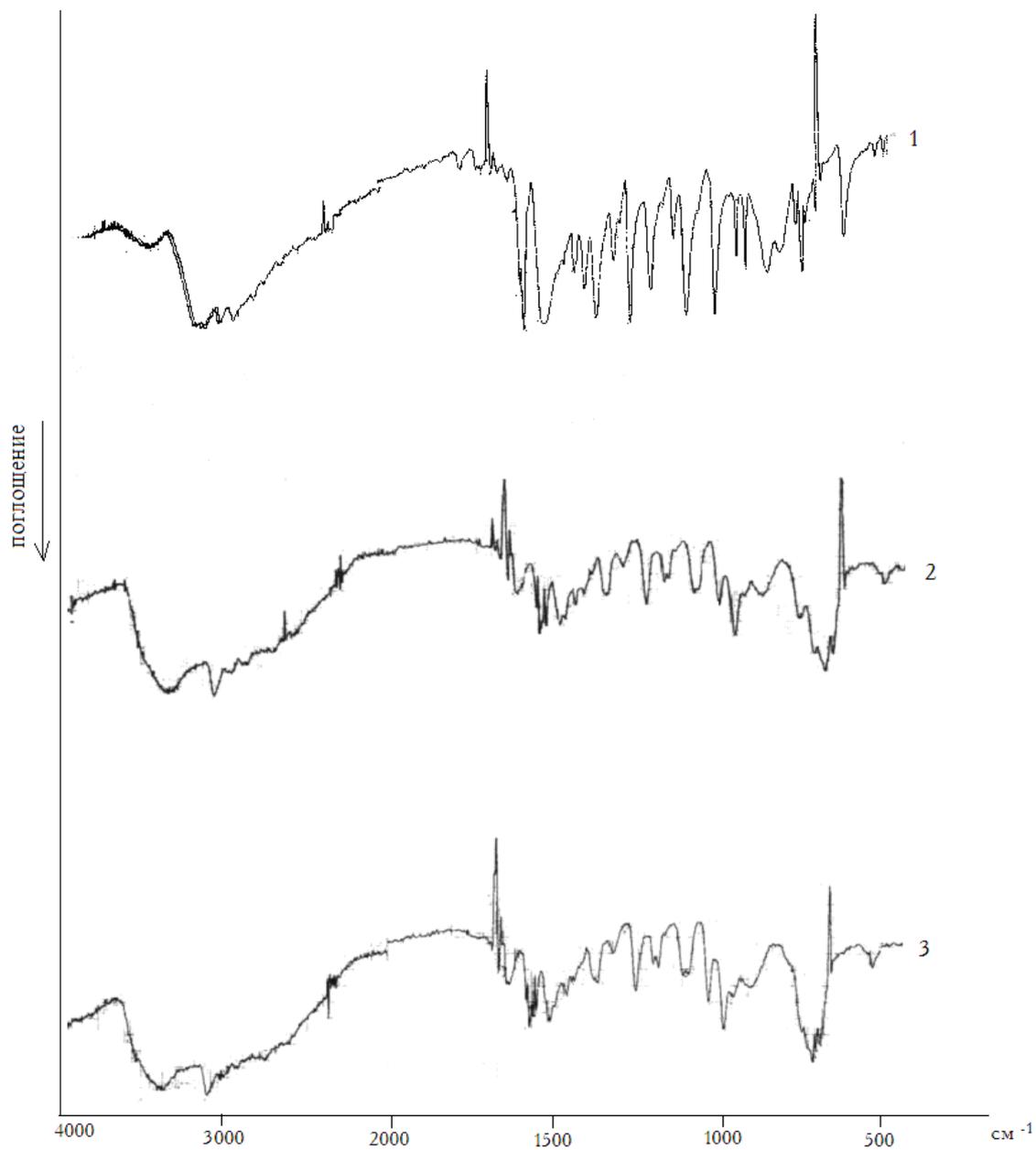


Рис.27. ИК-спектры:

- 1) 4-метил-1,2,4-триазолтиола
- 2) комплекс $[\text{ReO}(\text{4-MMT})_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 3) комплекс $[\text{ReO}(\text{4-MMT})_2\text{Br}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Таблица 38

Волновые числа максимумов поглощения в ИК спектрах некоторых комплексов рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5

Интервал частот см ⁻¹	[ReO(4-ММТ) ₂ Br ₃]·2H ₂ O,	[ReO(4-ММТ) ₂ Cl ₃]·2H ₂ O	ReOL ₂ (SCN)Cl ₂]·2H ₂ O	4-метил-1,2,4триазолтиол-5
400-600	415(сл),440(сл), 495(ср),540(сл),	490(с)	545(с), 615(ср),	412(ср), 440(ср), 540(с),
600-800	615(с), 650(с),675(ср), 710(сл); 750(ср)	616(с), 650(с), 664(с), 674(с),710(сл),780(сл)	625(с),632(с), 651(ср), 675(с), 690(ср), 740(пл), 780(ср)	610(ср), 630(с), 663(ср), 670(с), 690(с),745(пл),782(с)
800-1000	870(сл), 975(сл), 965(с), 1000(с)	870(сл), 925(сл), 954(с), 1000(с)	855(с), 880(ср), 935(с),975(ср)	850(с),880(с),952(с),
1000-1200	1080(сл), 1160(сл), 1172(ср)	1076(ср), 1156(с)	1045 (с),1050(ср), 1155(с)	1040(с), 1080(с), 1110(сл), 1150(с)
1200-1400	1225(с), 1300(ср), 1350(с),1390(сл)	1224(с), 1252(сл), 1300(с), 1344(с)	1220(с), 1270(ср), 1328(с), 1362(ср),1391(ср)	1220(с),1248(сл),1270(с), 1325(с), 1360(с), 1390(ср),
1400-1600	1420(ср), 1440(ср),1480(сл), 1492(сл),1540(с),1545(сл),1559(с),1 567(с),	1422(сл), 1444(с) 1479(сл), 1494(с), 1536(с),1540(сл),1556(с),1564(с)	1420(ср), 1456(сл), 1490(с), 1510(с), 1530(ср),1560(с),	1420(сл), 1440(с), 1485(с), 1552(с), 1665(ср),1600(ср)
1600-1800	1620 (сл),1650(с),1674(сл), 1690(ср),	1620 (сл),1630(сл),1650(с) 1674(ср)	1635(с), 1700(с), 1750(ср)	1632(сл), 1650(ср), 1650(ср), 1748(ср)
2400-2800	2930(сл),	2360 (сл),2680(сл), 2450(сл)	2060(с),2045(ср),2945(сл)	2344(ср), 2460(сл)2620(сл)
2800-3000	-	3040 (сл),	-	2810(сл),
3000-3200	3020(сл), 3120(с)	3124(ср),	3020(ср), 3125(ср)	3030(сл), 3140(сл),
3200-3400	3400(сл)	3440(сл)	3450(сл)	3450(сл)

с–сильный, ср–средний, сл-слабый

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

При анализе ИК спектров синтезированных комплексов мы, в первую очередь, исходили из того, какого вида комплексы образуются при действии рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом, мономерные или димерные. В работе Ежовска-Тщябятковска Б., Хануза Е., и Балука М. был проведен анализ ИК спектров кислородсодержащих соединений рения. В этилендиаминовых комплексах рения (V) в зависимости от типа и состава комплексов выявлены закономерности в изменении частот полос поглощения соответствующих разным колебаниям связи Re с другими донорными атомами. При этом полоса $\text{Re} = \text{O}$ в зависимости от состава этилендиаминовых комплексов рения (V) проявляется в пределах частот $970\text{-}918\text{ см}^{-1}$. Авторы этой работы рекомендуют интервал частот $900\text{-}1000\text{ см}^{-1}$, использовать для диагностики наличия ренильной группы ($\text{Re} = \text{O}$) в составе комплексных соединений рения (V). В этой связи мы этот диапазон частот использовали для подтверждения наличия ренильной группы в составе синтезированных нами комплексов. В спектре некоординированного 4-метил-1,2,4-триазолтиола в интервале частот $900\text{-}1000\text{ см}^{-1}$ проявляется одна узкая, но интенсивная полоса поглощения при 952 см^{-1} . В спектре хлоридного комплекса состава $[\text{ReO}(\text{4-ММТ})_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ мы наблюдаем проявление двух полос при 954 см^{-1} и 925 см^{-1} . При этом полоса при 954

см^{-1} намного раз, чем полоса, которая проявляется при 952 см^{-1} в спектре лиганда. Аналогичные изменения мы наблюдаем и в ИК спектре бромидного комплекса состава $[\text{ReO}(4\text{-МТТ})_3]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Новая полоса, проявляющаяся при 925 см^{-1} в спектрах комплексов, относится к $\nu(\text{Re}=\text{O})$. Для димерных комплексов рения (V) характерным является полоса при 730 см^{-1} , которая относится к ассимметрическим валентным колебаниям связи $\text{Re}-\text{O}-\text{Re}$. В ИК спектрах, синтезированных нами комплексов, эта полоса не проявляется. На основании полученных экспериментальных данных можно предположить мономерность полученных нами соединений.

В ИК-спектре синтезированных комплексов отмечено только уменьшение интенсивности полос $\nu(\text{NH})$ и $\tau(\text{NH})$, которые в спектре лиганда проявляются в области $4000\text{-}2000 \text{ см}^{-1}$. В ИК-спектре 4-метил-1,2,4-триазолтиола в области 1748 см^{-1} проявляется полоса, относящаяся к сульфгидрильной группе, в спектрах как хлоридного так и бромидного комплексов эта полоса исчезает. Исчезновения полосы поглощения, проявляющегося в спектре некоординированного 4-метил-1,2,4-триазолтиола при 1748 см^{-1} можно связывать с превращением этой группы в тионную в сильноокислых средах. В спектре некоординированного 4-метил-1,2,4-триазолтиола полосу, проявляющуюся при 1552 см^{-1} с плечом при 1565 см^{-1} , и полосу при 1270 см^{-1} можно отнести к колебаниям «тиоамид I и II». В спектрах как хлоридного, так и бромидного комплексов первая полоса расщепляется и проявляется при 1564 см^{-1} , 1556 см^{-1} и 1536 см^{-1} соответственно. Что касается полосы 1270 см^{-1} , то она в спектре комплексов смещена в низкочастотную область на 50 см^{-1} . Полоса, ответственная за колебания $\nu(\text{C}=\text{N})$ группы в ИК-спектре некоординированного 4-метил-1,2,4-триазолтиола, проявляется в виде очень широкой полосы при 1485 см^{-1} . Эта полоса в спектрах комплексов расщепляется и проявляется в виде менее интенсивных полос при 1494 см^{-1} и 1479 см^{-1} (для хлоридного

комплекса), и при 1492 см^{-1} и 1480 см^{-1} для аналогичного бромидного комплекса.

В ИК-спектре некоординированного 4-метил-1,2,4-триазолтиола в интервале частот $900\text{--}450\text{ см}^{-1}$ имеются несколько полос поглощения (рис.27), однако наиболее заметные изменения претерпевают полосы, проявляющиеся в спектре лиганда при 850 см^{-1} , 782 см^{-1} и 540 см^{-1} . Имеющаяся в спектре лиганда полоса при 850 см^{-1} накладываясь на полосу при 880 см^{-1} в спектрах как хлоридного, так и бромидного комплексов проявляется в виде широкой полосы при 870 см^{-1} . Полосы при 782 см^{-1} и 540 см^{-1} претерпевая низкочастотное смещение, проявляются при 750 см^{-1} и 490 см^{-1} . В соответствие с литературными данными в первую полосу существенный вклад вносит C=S группа. Наблюдаемые низкочастотные смещения полос C=S, а также полос ответственных за колебания «тиоамид I и II» свидетельствуют об участии в координации с рением (V) атома серы молекулы 4-метил-1,2,4-триазолтиола. Незначительные изменения, которые претерпевают полосы ответственные за колебания полос $\nu(\text{NH})$, $\tau(\text{NH})$ и $\nu(\text{C}=\text{N})$ свидетельствуют об неучастии атомов азота в координации с рением (V).

На рисунке 29 приведен ИК спектр роданидного комплекса состава $\text{ReO}(\text{4-MMT})_2(\text{SCN})\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В ИК спектре этого комплекса в отличие от спектра $[\text{ReO}(\text{4-MMT})_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проявляются две новые полосы при 2060 см^{-1} и 545 см^{-1} . В работе [124] имеются сведения об ИК спектре молекулы HNCS и указано, что полоса, соответствующая валентным колебаниям $\text{C}\equiv\text{N}$, проявляется при 1963 см^{-1} , а полоса, соответствующая валентным колебаниям связи C-S, при 963 см^{-1} . В координационных соединениях полосы, соответствующие валентным колебаниям роданидных лигандов, часто проявляются при $2120\text{--}2100\text{ см}^{-1}$, полосы, относящиеся к мостиковым роданидным лигандам, проявляются при более высоких значениях частот $2182\text{--}2185\text{ см}^{-1}$. Часто для определения способа координации роданидного

лиганда к ионам различных металлов пользуются изменением в частотах проявления полосы поглощения валентных колебаний связи C-S. В соответствии с данными [124] при координации роданидного лиганда к атому металла, посредством атома азота значение $\nu(\text{CS})$ понижается примерно до 700 см^{-1} . Однако, в спектре синтезированных нами роданидных комплексов такого изменения не наблюдается из-за того, что полоса $\nu(\text{CS})$ родано группы перекрывается полосами органического лиганда. В подобных случаях способ координации роданогруппы с атомом того или иного металла удобно устанавливать по интегральной интенсивности полосы поглощения валентного колебания связи C-N [124]. Интенсивность полосы, отвечающей колебаниям $\nu(\text{CN})$, при координации роданогруппы к атому металла посредством атома азота в 2-3 раза превосходит интенсивность полосы при координации через атом серы. Для соединений первого типа эти полосы узкие, их ширина на половине высоты пика составляет $16-18 \text{ см}^{-1}$, а для соединений второго типа они широкие и равняются $25-50 \text{ см}^{-1}$. Для установления способа координации роданидного иона к рению(V) в комплексе $[\text{ReO}(\text{4-MMT})_2(\text{SCN})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ мы использовали предложенную автором [124] методику. Полоса $\nu(\text{CN})$, проявляющаяся в спектре $[\text{ReO}(\text{4-MMT})_2(\text{SCN})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 2060 см^{-1} , на половине своей высоты имеет ширину равную 102 см^{-1} (рис. 28.).

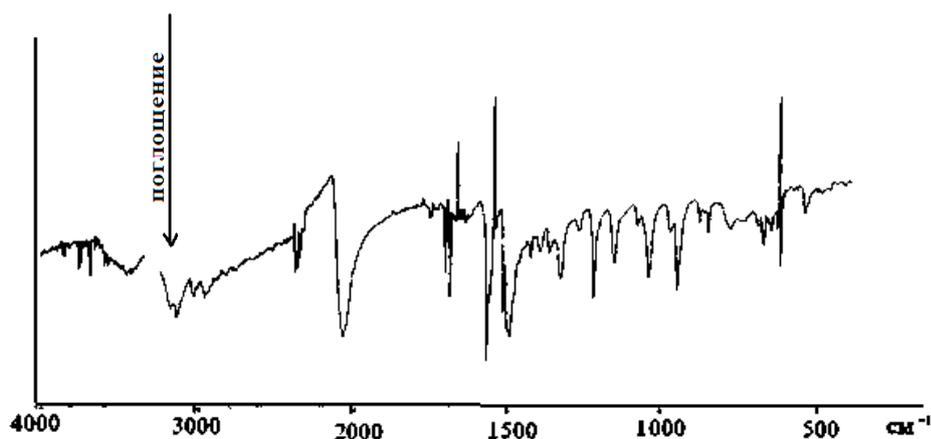


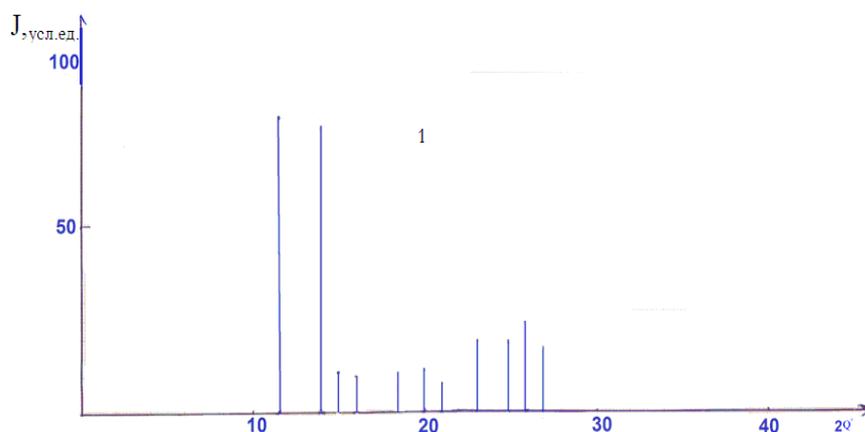
Рис.28.ИК спектр $[\text{ReO}(\text{4-MMT})_2(\text{SCN})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Этот экспериментальный факт, хотя косвенно, но может служить основанием для предположения координации роданидного иона к рению (V) посредством атома серы.

Таким образом, на основании проведенных ИК спектроскопических исследований показано, что молекула 4-метил-1,2,4-триазолтиола координируется к рению (V) монодентатно посредством атома серы тионной группы. На этой основе сделан вывод о том, что введение метильного радикала в положение 4 молекулы 1,2,4-триазолтиола не приводит к изменению способа координации этого соединения к рению (V).

4.3. РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХЗАМЕЩЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ (V) С 4-МЕТИЛ-1,2,4- ТРИАЗОЛОМ

В настоящем разделе нами приведены данные рентгенографических исследований комплексов рения (V) состава $[\text{ReO}(\text{4-ММТ})_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{ReO}(\text{4-ММТ})_2\text{Br}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Рентгенограммы обоих комплексов характеризуются большим числом резких рефлексов, свидетельствующих о том, что они характеризуются достаточно высокой степенью кристалличности. На рисунке 30 представлены штрихдиаграммы комплексов рения.



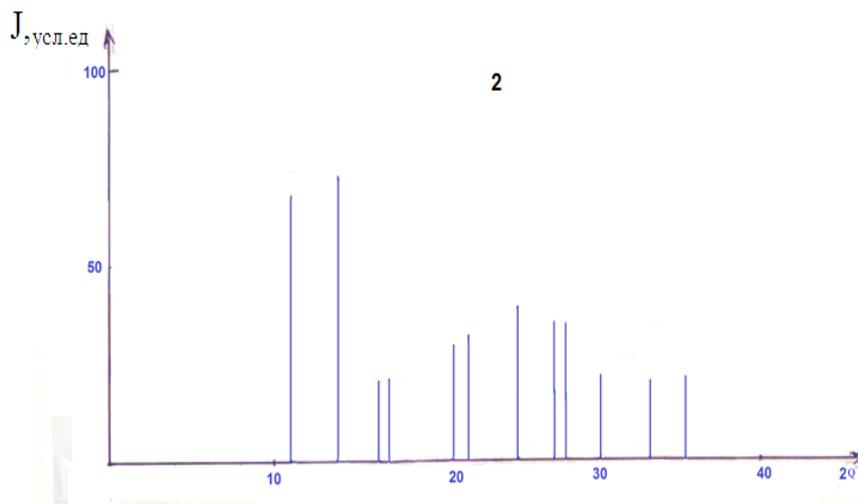


Рис. 30. Штрихдиаграммы комплексов: 1- $[\text{ReO}(\text{4-MTT})_2\text{Cl}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2- $\text{ReO}(\text{4-MTT})_2\text{Br}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Индицирование рентгенограмм проводили по методу Стипла-Липсона. В рентгенографических исследованиях точность определения угла 2θ составила 0,1 угл. градусов. Параметры элементарных ячеек кристаллической структуры комплексов определяли с точностью $\pm 0,02 \text{ \AA}$. В таблице 39 представлены результаты расшифровки рентгенограмм комплексов.

Таблица 39

Индицирование рентгенограммы комплексов
состава $[\text{ReO}(\text{4-MTT})_2\text{Cl}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

№	$2Q^\circ$	$\sin^2 Q_\Theta$	$\sin^2 Q_T$	nkl
1	9,5	0,0064	0,0061	110
2	14,0	0,0165	0,0174	111
3	16,0	0,025	0,023	210
4	18,5	0,0275	0,025	020
5	20,0	0,0345	0,0305	300
1	2	3	4	5

1	2	3	4	5
6	21,0	0,0365	0,035	021
7	23,0	0,0387	0,0375	102
8	24,0	0,0450	0,0460	112
9	26,0	0,0480	0,0499	202
10	27,0	0,0550	0,0554	212
11	28,0	0,0648	0,0630	401
12	30,0	0,0705	0,0695	411
13	34,5	0,0850	0,0845	330
14	37,0	0,1250	0,1115	303

Индицирование рентгенограммы комплексов
состава $[\text{ReO}(\text{4-MTT})_2\text{Br}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

№	$2Q^\circ$	$\text{Sin}^2 Q_\Theta$	$\text{Sin}^2 Q_T$	nkl
1	11,0	0,0085	0,0090	001
2	14,0	0,0125	0,0115	101
3	16,5	0,0195	0,0185	111
4	17,0	0,0215	0,0205	210
5	18,5	0,0260	0,0220	020
6	20,5	0,0305	0,0300	211
7	21,0	0,0325	0,0330	002
8	22,0	0,0355	0,0360	102
9	25,0	0,0490	0,050	202
10	27,5	0,0545	0,0550	030
11	28,0	0,0625	0,0620	122
12	30,0	0,0695	0,0700	302
13	33,0	0,0800	0,0830	411
14	35,0	0,0950	0,090	420

Сравнение штрихдиаграмм хлоридного и бромидного комплекса показывает, что при замене хлоридного иона на бромидный общий характер рентгенограмм практически не изменяется, что связано с их изоструктурностью. При этом на рентгенограммах наблюдается лишь перераспределение интенсивности в рефлексах и смещение положений характеристических отражений, свидетельствующее об увеличении межатомного расстояния в определенных кристаллографических направлениях. Проведённые исследования показали, что бромидный и хлоридный комплекс являются изоструктурными (табл.40). Замена хлоридного иона на бромидный приводит к увеличению параметров элементарных ячеек в кристаллической структуре комплекса. Кристаллическая решетка полученных соединений может быть объемно-центрированной, с расположением центров в узлах и в центре (Immm), или же базоцентрированной, с расположением центра в узлах и в середине базисной плоскости решетки (Cmmm), которым соответствует число структурных единиц $z = 2$.

Таблица 40

Структурные параметры кристаллических решеток комплексов $[\text{ReO}(4\text{-МТТ})_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{ReO}(4\text{-МТТ})_2\text{Br}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

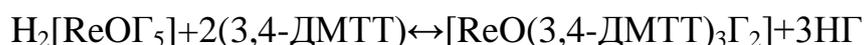
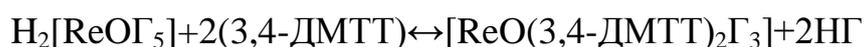
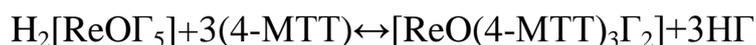
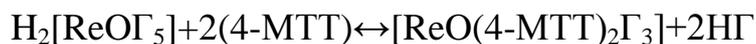
№ п/п	Соединение	Параметр элем. ячейки			Число молек ул в ячейке	Плотность образца г/см^3	Рентгенограф . плотность г/см^3	Сингония
		a, Å	b, Å	c, Å				
1	$[\text{ReO}(4\text{-МТТ})_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	13,5	9,50	8,15	2	2,070	2,15	ортором
2	$[\text{ReO}(4\text{-МТТ})_2\text{Br}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,2	10,5	8,40	2	2,350	2,55	ортором

4.4. РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ(V) С 4-МЕТИЛ И 3,4-ДИМЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ

Анализ литературных источников и проведённые нами исследования показали, что процесс комплексообразования рения (V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом в растворах 5-8 моль/л НГ, где Г - Cl, Br протекает ступенчато с образованием нескольких комплексных форм. Автору [122] в средах 5-6 моль/л НГ при соотношении исходных реагентов 1:1 и 1:2 из раствора удалось выделить комплексные соединения, содержащие наряду с оксоренильной группой и гидроксильную группу. Этим соединениям по данным элементного анализа и ряда физико-химических методов исследования соответствуют формулы: $[\text{ReO}(\text{OH})\text{LCl}_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{ReO}(\text{OH})\text{L}_2\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Попытки выделить из раствора в этих средах комплексы не содержащие гидроксильную группу, а так же комплексы, содержащие три и четыре молекулы органического лиганда автору работы [121] не удалось. С целью получения комплексов, не содержащих во внутренней сфере гидроксильную группу, а также разработки условий синтеза двух и комплексов нами был осуществлён синтез комплексов рения (V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом в растворах 7 моль/л HBr и 8 моль/л HCl. Синтезы комплексов проводили при соотношении исходных реагентов, равном 1:1; 1:2; 1:3 и 1:5. При этом добавление к растворам H_2ReOCl_5 и H_2ReOBr_5 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиола в соотношении 1:2 и двухчасового перемешивания приводит к выделению зелёных осадков, для которых по данным элементного анализа на один атом рения (V) приходится два моля органического лиганда. Изучение этих комплексов с использованием различных физико-химических методов исследования дало возможность установить их состав и предположить общую формулу $[\text{ReOL}_2\text{Г}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L - 4-МТТ и 3,4-ДМТТ. При осуществлении синтезов в соотношении 1:3 и 1:5 наблюдали изменение цвета раствора, однако выпадения осадков из раствора не происходит. Для отделения образующихся комплексов к кислым

растворам добавляли двукратный избыток абсолютного спирта. При этом наблюдали помутнения растворов и выделение осадков. Осадки, полученные в соотношении 1:3 после перекристаллизации были подвергнуты элементному анализу и изучены физико-химическими методами исследования. Проведенные исследования показали, что этим комплексам соответствует общая формула $[\text{ReOL}_3\Gamma_2]\Gamma \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ где L-4-МТТ и 3,4-ДМТТ.

На основании данных элементного анализа, ИК-спектров, кондуктометрии, а также с учетом того, что рению(V) свойственно координационное число шесть, образование комплексов рений (V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом можно представить следующими общими реакциями:



Таким образом, проведенные исследования показали, что комплексообразования рения (V) с 4-метил и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом в растворах 7-8 моль/л НГ протекает ступенчато с образованием пяти комплексных форм. В настоящей работе нам удалось разработать условия синтеза двух и трехзамещенных оксогалогенидных комплексов рения (V) с этими органическими лигандами, установить их состав и изучить некоторых физико-химические свойства.

ВЫВОДЫ

1. Установлена обратимость окислительно-восстановительных систем R-S-S-R/RSH, где RSH – 4-метил- и 3,4- диметил-1,2,4-триазолтиол в средах 7-8 моль/л НГ и возможность использования их в качестве окислительно-восстановительных электродов для изучения комплексообразования рения (V) потенциометрическим методом. Показано, что рений (V) с 4-метил- и 3,4- диметил-1,2,4-триазолтиолом в растворах 7-8 моль/л НГ реагирует ступенчато с образованием нескольких комплексных форм, количество которых в зависимости от температуры опыта изменяется от трёх до пяти. Для всех комплексных форм определены величины ступенчатых констант образования.
2. Впервые с использованием окислительно-восстановительных систем R-S-S-R/RSH, где RSH – 1,2,4-триазолтиол и 4-метил-1,2,4-триазолтиол изучен процесс комплексообразования ванадия (V) с 4-метил - и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом в нейтральной и кислых средах. Для всех образующихся комплексных форм графическим методом Бьеррума из кривых образований оценены, а затем уточнены величины ступенчатых констант образования.
3. Установлено, что величины ступенчатых констант образования комплексов рения (V) с 4-метил- и 3,4- диметил-1,2,4-триазолтиолом с возрастанием температуры уменьшаются, а для ванадиевых комплексов наблюдается обратная закономерность, что является следствием разности тепловых эффектов процесса комплексообразования. С возрастанием количества присоединенных молекул органического лиганда к рению (V) и ванадию (V) наблюдается уменьшение значений ступенчатых констант образования. Уменьшение концентрации НГ для рениевых комплексов в целом приводит к понижению ступенчатых констант устойчивости, для ванадиевых

комплексов строгой закономерности в изменении констант с понижением концентрации кислот не наблюдается.

4. Показано, что процесс комплексообразования рения (V) и ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом и его метилпроизводными близок по характеру. Для обоих металлов численные значения констант устойчивости монозамещённых комплексов по величине намного превосходят двух и трёхзамещённые, что свидетельствует о сильном транс-влиянии кислорода оксоренильной и оксованадильной группы на ацидолиганд, находящийся в транс положении. В целом величины констант устойчивости одноптичных комплексов ванадия (V) с 1,2,4-триазолтиолом имеют большее значение, чем для рениевых комплексов.
5. Методом температурного коэффициента определены изменения энтальпии и энтропии реакции образования комплексов, вычислены значения свободной энергии Гиббса, установлены закономерности в изменении термодинамических функций в зависимости от природы металла и числа присоединённых молекул 1,2,4-триазолтиола и его метилпроизводных.
6. Разработаны условия синтеза 10 новых комплексных соединений рения (V) с 4-метил- и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом. На основании проведенных физико-химических исследований установлен состав и предложены реакции образования комплексов. ИК спектроскопическим методом доказано, что во всех синтезированных комплексах координация молекул 4-метил- и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиола к рению (V), независимо от условий синтеза, осуществляется монодентатно посредством атома серы тионной группы. Введение алкильных радикалов в молекулу 1,2,4-триазолтиола не влияет на способ их координации с рением (V).

Литература

1. Иванский, В. И. Химия гетероциклических соединений/ В. И. Иванский // М.: Высш.шк., 1978.-С.202.
2. Мельников, Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение / Н.Н. Мельников// М.:Химия, 1987. -С. 619.
3. Аминджанов, А. А. Комплексные соединения рения (V) с 1,2,4-триазолом. / А.А. Аминджанов, С.Ч. Гагиева // Тез.докл. XVII Всесоюз. Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. –Минск, 1990. – Ч.1. –С.31.
4. Аминджанов, А. А. Комплексные соединения рения (V) с 1,2,4-триазолом/ А. А. Аминджанов, С. Ч. Гагиева // Изв. вузов сер. химия и хим.технология.–1992.Т.35(7).-С.12-18.
5. Аминджанов, А. А. Роданидо-1,2,4-триазольные комплексы рения (V)./ А. А. Аминджанов, С. Ч. Гагиева // Тез.докл. IV Всесоюз. совещания по химическим реактивам. Ташкент, 1990. –С.107
6. Аминджанов, А. А. Исследование термолиза 1,2,4 – триазольных комплексов рения (V)/ А. А. Аминджанов, С. Ч. Гагиева // Тез.докл. апрельской научно – теоретической конференции профессорско-преподавательского состава, посвященной 121 год. В.И.Ленина.ТГУ им В.И. Ленина.-Душанбе, 1991.С.21.
7. Гагиева, С.Ч. Комплексные соединения рения (V) с 1,2,4-триазолтиолом, 4-фенилтиосемикарбазидом и их производными/ С.Ч. Гагиева //Автореф. дис. канд. хим. наук./Иваново, 1991. -25 с.
8. Аминджанов, А. А. О взаимодействии триазольных комплексов рения (V) с некоторыми органическими растворителями/ А. А. Аминджанов, С.Ч. Гагиева // Журн. неорган. химии. - 1992. –Т.37. №.12. –С.2731-2736.

9. Аминджанов, А. А. Взаимодействие газообразного аммиака с роданидо-1,2,4-триазольными комплексами (V) в среде ацетона./ А. А. Аминджанов, С.Ч. Гагиева // Тез.докл. V Всесоюз. совещания «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». –Иваново, 1991. –С.27.
- 10.Аминджанов, А.А. Взаимодействие некоторых кислот с аммиачно-1,2,4-триазольными комплексами рения (V)/ А.А. Аминджанов, С.Ч. Гагиева // Изв. вузов. сер. химия и хим.технология .–1991.–Т.34. №10.–С.26-29.
- 11.Аминджанов, А.А. Комплексные соединения рения (V) с 4-амино-1,2,4-триазолом/ А.А. Аминджанов, С.Ч. Гагиева // Координационные соединения и аспекты их применения: сб.науч.тр./ Тадж.гос.ун-т. – Душанбе, 1991. Ч.1. – С.169-177.
- 12.Аминджанов, А.А. Исследование комплексообразования рения (V) с 1,2,4-триазолтиолом-5 при различных температурах/ К.У. Ахмедов, А. А Аминджанов, С. М. Баситова, К. В. Котегов.// Журнал неорганической химии. – Москва,1986.- Т,31,-№9. С.2283-2286.
- 13.Ахмедов, К.У. Синтез и исследование комплексов рения (V) с тиосемикарбазидом и его производными / К.У. Ахмедов //Автореф. дис. ...канд. хим. наук, Иваново, 1986.–22 с.
14. Курбанов, Н. М. Синтез и исследование комплексов рения (V) с производными тиосемикарбазида в растворах галогеноводородных кислот // Автореф. дис...канд. хим. наук // Иваново, 1990.-24с.
15. Аминджанов, А. А. Оксогалогенидные комплексы рения (V) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5/ А. А. Аминджанов, Н.М. Курбанов // Тезисы докладов апрельской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава. – Душанбе, 1993. –С.36.
16. Аминджанов, А. А. Комплексные соединения рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5/ А. А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Н.Г. Кабиров //

Материалы Международной научно-практической конференции «Валихановские чтения-9» –Кокшетау. 2004.–Том 5, –С. 139-143.

17. Ивакин, А.А. Спектрофотометрическое исследование сернокислых комплексов ванадия (IV) / А.А.Ивакин, Э.М. Воронова // Журн. неорганической химии.-1973.-Т. 18, №7- С. 1809-1812.

18.Ивакин, А.А. Спектрофотометрическое исследование формиатных комплексов ванадия (IV) / А.А.Ивакин, Э.М. Воронова // Журн. неорганической химии.-1973-Т.18, №6- С. 1552-1557.

19. Калиниченко, Н.Б. Исследование оксохлорокомплексов ванадия (IV) методом ЭПР/ Н.Б.Калиниченко, И.Н.Маров, А.Н.Ермаков //Журн. неорганической химии.-1972-Т.17, №12- С. 3250-3253.

20. Ивакин, А.А. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования ванадия (IV) с ортофосфорной кислотой/ А.А.Ивакин, Э.М.Воронова, Л.Д. Курбонова // Журн. неорганической химии.-1975-Т.20, №5- С. 1246-1249.

21. Копач, М. Исследование комплексов ванадия (IV) с кверцетин-5-сульфоновой кислотой/ М. Копач, Д.Новак // Журн. неорганической химии.-1979-Т.24, №6- С. 1566-1573.

22. Маров, И.Н. Исследование цианокомплексов ванадия (II, III, IV) методом ЭПР/ И.Н.Маров , В.К.Беляева, В.В. Довгей, А.Н.Сергеева // Журн. неорганической химии.-1976-Т.21, №12- С. 3238-3243.

23.Шнайдерман, С.Я. Экстракционно-фотометрическое исследование системы ванадия (IV)-морин-4-аминоантипирин/ С.Я. Шнайдерман, Г.Н. Прокофьева // Журн. неорганической химии.-1971.-Т.16, №8- С. 2222-2225.

24. Шнайдерман, С.Я. Спектрофотометрическое исследование системы ванадия (IV)-3,4-диоксибензойная кислота/ С.Я.Шнайдерман, Прокофьева Г.Н. // Журн. неорганической химии.-1970-Т.15, №8- С. 3007-3010.

25. Сергиенко, В.С. Структурное проявление взаимного влияния лигандов в семикоординационных (псевдооктаэдрических) оксопероксокомплекса

ванадия (IV), синтез и кристаллическая структура двух комплексов $[VO(O_2)(AA)_2]ClO_4(AA-bipy \text{ И } phe4n)$ / В.С.Сергиенко, В.К.Борзунов, Порай-М.А.Кошиц // Журн. неорган. химии.-1992-Т.37, №5- С. 1962-1079.

26. Красильников, В.Н. Оксосульфатофторованадаты (IV) калия, рубидия и аммония $MVOSO_4F \cdot 3H_2O$ / В.Н. Красильников, М.П.Глазырин. //Журн. неорган. химии.-1989-Т.34, №2- С. 342-345.

27. Антипова-Каратаева, И.И. Исследование гидратации иона ванадила в водных растворах при помощи оптических спектров поглощения / И.И.Антипова-Каратаева, Ю.И. Куценко, Г.И.Яцун // Журн. неорган. химии.-1962-Т.7, №8- С. 1913-1918.

28. Миразаева, Х.А. Спектрофотометрическое изучение комплексообразования ванадия (IV) с бромпирогаллоловым красным и папаверином / Х.А.Миразаева, О.А. Татаев, Н. Ашикова // Журн. неорган. химии.-1986-Т.31, №2- С. 383-387.

29. Маров, И.Н. Смешанные координационные соединения β -дикетонатов оксованадия / И.Н Маров , В.К. Беляева, Н.Б. Калиниченко и др.//2802-2089.

30. Зайцева, Л.Л. Физико- химическое исследование перрената оксованадия (IV)/ Л.Л.Зайцева, А.А. Чижов //Журн. неорган. химии.-1987-Т.32, №3- С. 627-630.

31. Сергиенко, В. С. Синтез и кристаллическая структура оксодихлоробис-(гексаметилфосфорамид) ванадия (IV) / В. С. Сергиенко, М.А. Порай-Кошиц, А.А. Коновалова, С.В. Байнова // Журн. неорган. химии.-1981-Т.7, №11- С. 1743-1748.

32. Калиниченко, Н.Б. Исследование оксороданокомплексов ванадия (IV) методом ЭПР/ Н.Б. Калиниченко, И.Н. Маров, А. Н. Ермаков //Журн. неорган. химии.-1973-Т.18, №5- С. 1260-1262.

33. Шнайдерман, С.Я. Спектрофотометрическое исследование пирогаллоловых комплексов ванадия (IV) в серной кислоте./

С.Я.Шнайдерман, А.М. Плесконос // Журн. неорган. химии.-1971-Т.16, №2-С. 393-396.

34. Мельчакова, Н.В. Исследование комплексообразования ванадия (IV) с ионами гидроксила методом распределения/ Н.В.Мельчакова, Д.Г.Хаджидеметриу, Н.А.Краснянская, В.М.Пешкова //Журн. неорган. химии.-1971-Т.16, №7- С. 1981-1984

35. Иванкин, А.А. Комплексообразование в системе $\text{VO}_2^+ - \text{F}^- - \text{H}_2\text{O}$ / А.А.Иванкин, Э.М. Варонова // Журн. неорган. химии.-1969-Т.14, №6- с. 1557-1562

36. Шивахаре, Г.К. Исследование концентрации ванадат-иона в кислой среде методом высокочастотного титрования / Г.К. Шивахаре, Н.Д. Джоши //Журн. неорган. химии. С.603-604.

37. Золотавин, В.Л. Состав и константа нестойкости щавелевокислого комплекса ванадила/ В.Л.Золотавин // Журн. неорган. химии.-1959-Т.4, №12-С. 2713-2715.

38. Шнайдерман, С.Я. Исследование в системе ванадия (IV)- пирокатехин-пиридин/ С.Я. Шнайдерман, А.Н. Демидовская, Е.Н. Князева // Журн. неорган. химии.-1969-Т.14, №4- С. 976-980.

39. Кузнецова, А.А. Комплексные гексахлороплатенаты ванадила/ А.А.Кузнецова, В.В.Ковалев, Э.А.Кравченко, Т.А. Токтомаатов //Журн. неорган. химии.-1976-Т.2, №10- С. 1406-1409.

40. Маров, И.Н. Исследование смешанных тиооксинанодикетонатных комплексов V^{IV} методом ЭПР/ И.Н. Маров, В.К. Беляева, Н.В. Мельчакова, В.М. Пешкова // Журн. неорган. химии.-1975-Т.20, №10- С. 2710-2713.

41. Паварова, Н.В. Магнитные и спектроскопические свойства оксалатов ванадила и их комплексных соединений с гидразином/ Н.В.Паварова, В.А. Переляев, В. А. Шаров, Е.И. Крылов, Б.В. Жаданов // Журн. неорган. химии-1977-Т.22, №4- С. 972-976.

42. Николов, Г.С. Корреляция между потенциалами полуволн и электронными спектрами некоторых низкосимметричных комплексов ванадия (IV) и ванадия (V)/ Г.С. Николов, Б.М. Николова // Журн. неорганической химии.-1971 – Т.16, №2-С. 383-386.

43. Ларин, Г.М. Механизм делокализации неспаренного электрона на атомах фосфора в комплексных соединениях ванадила и меди/ Г.М. Ларин // Журн. неорганической химии.-1972-Т.17, №10- С. 2662-2665.

44. Шевчук, И.А. Различное поведение пирофосфатных и оксолатных комплексов ванадия (V) и ванадия (IV) при экстракции алкиламинами/ И.А. Шевчук, В.А. Сочнева, Ю.В. Барабаш //Журн. неорганической химии.-1973-Т.18, №4- С. 1007-1010.

45. Жуков, В.В. Исследование взаимодействия купфероната оксованадия (IV) с органическими основаниями методом ЭПР/ В.В. Жуков, И.Н. Маров, Н.Б. Калиниченко, О.М. Петрушкин, А.Н. Ермаков // Журн. неорганической химии.-1974-Т.19, №12- С. 3279-3282.

46. Гербелэу, Н.В. Продукты взаимодействия солей оксованадия(IV) с селеносемикарбазонами салицилового альдегида и пировиноградной кислоты/ Н.В. Гербелэу, М.Д. Ревенко, А.В. Аблов // Журн. неорганической химии.-1972-Т.17, №1- С. 136-141.

47. Евтушенко, Н.П. ИК спектры аскорбиновой кислоты и ее комплексов с цинком (II) и ванадием (IV)/ Н.П. Евтушенко, К.Б. Яцимирский, Е.Е. Крисс, Г.Т. Курбатова //Журн. неорганической химии.-1977-Т.22, №6- С. 1543-1549.

48. Крисс, Е.Е. Изучение реакции восстановления ванадата аскорбиновой кислотой методом ЭПР./ Е.Е. Крисс, К.Б. Яцимирский, Г.Т. Курбатова, А.С. Григорьева //Журн. неорганической химии.-1975-Т.20, №1- С. 101-104.

49. Клименко, Е.П. Физико-химическое исследование комплексообразования в системе ванадий (V,IV)- пирокатехин - пирамидон. / Е.П. Клименко, С.Я. Шнайдерман // Журн. неорганической химии.-1972-Т.17, №9- С. 2443-2447.

50. Гербелэу, Н.В. Индричан К.Н. Синтез и строение координационных соединений оксованадия (IV) и цинка (II) с несимметричными N¹,N⁶-изотиосемикарбазидами/ Н.В.Гербелэу, В.Б.Арион, Ю.А.Симонов, П.Н. Боурош, А.А.Дворкин // Журн. неорган. химии.-1990-Т.35, №4- С. 918-925.
51. Глебов, А.Н. Гетероядерные тартраты железа (III) и ванадия (IV,V)/ А.Н. Глебов, Р.С. Мавляутдинов, О.Ю. Тарасов //Журн. неорган. химии.-1993-Т.38, №8- С. 1320-1322.
52. Leden, J. Potentiometrisk Under sokning anagram kadmium salters complexitet/ J. Leden//J.Phys.chem. 1941.-A.188,P/16
53. Никольский, Б.П. Оксореометрия. / Б.П.Никольский, В.В.Польчевский, А.А.Пендин, Х.М.Якубов //-Ленинград.: Химия, 1975.-304 С.
54. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах. Отв. Редактор- академик АН СССР Б.П. Никольский -Душанбе-ТГУ,1972.-159 с.
55. Полиядерные координационные соединения: Об.науч. тр. /Тадж. гос. Университет.-Душанбе,1986.-118С.
56. Аминджанов, А.А. Лигандные электроды и их использование для изучения процессов комплексообразования. Межчастичные взаимодействия в растворах./ А.А. Аминджанов // Душанбе. 1991. 6-17с.
57. Каковский, И. А./ И.А. Каковский, Б.М.Степанов, О. Ф. Рязанова, Н. В. Серебрякова //Журн. физич. химии. 1959. –Т. 33. С. 1830.
58. Ларионов, С. В. Взаимодействие диэтилдитиофосфат-иона с Ni¹¹ и Cd¹¹ в смешанных растворителях / С. В. Ларионов, В. М. Шульман, Л. А. Подольская //Журн. неорган. химии. 1967. –Т. 12, №9. С. 2456-2461.
59. Улахович, Н. А. Влияние заместителей на устойчивость комплексов металлов с 8-меркаптохинолином в диметилформаиде/ Н. А. Улахович, Г. К. Будников, Т. С. Горбунова, А. П. Стурис //Журн. неорган. химии. 1986. –Т. 31, №1.С. 111-114.

60. By Paul, W. Preisler. Oxidation-Reduction Potentials of Thiol-Disulfide systems.t. Substituted Thioureas and Compounds Containing two Thioureido Yroups/ By Paul W.Preisler // Journ of the American Chemical Society.1949.- V.71,NS,P-2849-2852.

61.Аминджанов, А.А. Комплексные соединения рения (V) с амидными и тиоамидными лигандами: автореф. дис. док.хим. наук./ А.А. Аминджанов // Иваново,1992.–42С.

62 .Котегов, К.В. Исследование комплексообразования рения (V) с N,N'-этилентиомочевинной./ К.В. Котегов, Т.В. Зегжда, Н.В. Фадеева, Ю.Н. Кукушкин // Журн. неорган. химии.-1974.-Т19, Вып. 8.С 2118-2123.

63. Фадеева, Н.В. Исследование комплексообразования рения(V) с тиомочевинной и её производными/ Н.В. Фадеева //Автореф. дисс.канд.хим.наук.- Ленинград, 1973.15 С.

64. Аминджанов, А. А. Исследование комплексообразования рения (V) с 1,2,4-триазолтиолом-5 при различных температурах. / А. А .Аминджанов, К.У.Ахмедов, С.М. Баситова, К.В. Котегов //Журн. неорган. химии.-1986. С. 2283-2286.

65. Аминджанов, А. А. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с 1,2,4-триазолтиолом-3.5 в среде 6 моль/л HCl спектрофотометрическим методом./ А.А. Аминджанов, К.У. Ахмедов // Коомплексообразование в растворах. Душанбе, 1991.С. 58-65.

66. Аминджанов, А. А. Исследование комплексообразования рения (V) с 3-метил- 1,2,4-триазолтиолом-5 при различных температурах / А. А. Аминджанов, Н.М. Курбанов //Журн. неорган. химии. 1990.№3.Т.35.С. 672-673.

67. Аминджанов, А. А. Исследование комплексообразования рения (V) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 7моль/л HCl/ А. А .Аминджанов, Н.М. Курбанов // Комплексообразование в растворах. Душанбе, 1991. С 65-73.

68. Аминджанов, А. А. Потенциометрическое исследование комплексообразования рения (V) с 1,2,4-триазолом-5 в среде 7 моль/л HCl при различных температурах./ А. А. Аминджанов, Н.М. Курбанов, // Комплексообразование в растворах. Душанбе, 1991. С. 127-135.
69. Аминджанов, А. А. Комплексообразование рения (V) с пиридинтиолом-2 в среде 6 моль/л HCl/ А. А. Аминджанов, О. Ф. Горбунова // Журн, неорганической химии.-1992. С. 1573-1577.
70. Аминджанов, А. А. Комплексные соединения рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl / А. А. Аминджанов, С. М. Сафармамадов, // Журн, неорганической химии.-1993. Т.38. №2. С. 291-395.
71. Аминджанов, А. А. Исследование комплексообразования рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl./ А. А. Аминджанов, С. М. Сафармамадов // Координационные соединения и аспекты их применения. Душанбе, 1993. С.6-19.
72. Аминджанов, А. А. Исследование процесса образования оксогалогенидо-1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов рения (V) при различных температурах/ А. А. Аминджанов, К.У. Ахмедов, К. В. Котеков // Журн. неорганической химии.-1988. Т.33. вып. 2. С. 379-384.
73. Аминджанов, А. А. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с 2-меркаптоимидазолом в среде 6 моль/л HCl/ А. А. Аминджанов // Журн, неорганической химии.-1992 С.1111-1119.
74. Баходуров, Ю.Ф. Комплексные соединения рения (V) с 1-этил-2-меркаптоимидазолом / Ю.Ф. Баходуров // Автореф. дисс. канд. хим. наук, Душанбе, 2007. С.19.
75. Сафармамадов, С.М. Комплексные соединения рения (V) с производными тиомочевины, азосодержащими лигандами и аспекты их применения. Автореф. дис. докт.хим. наук. Воронеж, 2008. -С.42.

76. Лавренова, А.Г. Комплексы металлов с 4-амино-1,2,4-триазолом/ А.Г., Лавренова, С.В. Ларионов, З.А. Гранкина //Изв. СОАН СССР. –Сер.хим. – 1979. –Т.5.–С.88.
77. Jarvis, A.I. The crystal structure of a` complexes of Cupric Chloride and 1,2,4-triazole / A.I. Jarvis //Acta Cryst. –1962. –V.63. –P.1047.
78. Raiman ,W. The crystal structure of dis-tri-1,2,4-triazolo-N¹,N²)-triagonickel nicel Hekonitrate Dihydrate, (H₂O)₃(C₂H₃N₃)-Ni₂·Ni(NO₃)₆(H₂O)₂/ W. Raiman, M. Zocohi //Acta Crust. –1971. –B.27. –P.682
79. Gupta, B.K. Buel. Chem./ B.K. Gupta, D.S. Gupta, U.C. Agarwala //Buel. Chem. Soc. Jaran, 1978. –V.59. –P. 2724-2728.
80. Singh, B./ B. Singh, U.S. Sharma, D.K. Sharma // –J. Indian Chem. Soc. 1980. –V. 57. –P.1066-1070.
81. Sengupta ,S.K., Kapoor R.N. Indian J. Chem. –1981. –V.20(A). –P.692-694.
82. Скворцова, Г.Г. Комплексные соединения ионов металлов I, II, VII и VIII групп с 3-винилтио-1,2,4-триазолами/ Г.Г.Скворцова, Б.В.Трянцинская, А.Е. Тетерина //Журн.общей химии. –1987. –Т. 57, вып. 4. –С.763-767.
83. Лавренова, А.Г. Высокотемпературный спиновый переход в координационных соединениях железа (II) с триазолами. / А.Г.Лавренова, В.Н.Икорский, И.М. Оглезнева, С.В. Ларионов //Координация.химия. –1986. –Т.12, вып.2. –С.207-215.
84. Мирошников, О.И. Взаимодействие перхлората меди (II) с азотсодержащими основаниями в неводных средах/ О.И. Мирошников, В.А. Колибабчук, А.Д. Горновский, Л.В. Глущенко //Координац.химия. –1988. – Т.14, вып.12. –С.1625-1628.
85. Леонова, Т.Г. Комплексы нитратов Ni²⁺, Cu²⁺ с 4-амино-3,5-дигидразино-1,2,4-триазолом/ Т.Г. Леонова, С.В. Ларионов, Л.А. Шалудякова //Журн.общей химии. –1987. –Т.57, вып.II. –С.2590-2594.

86. Vos, G. Complexes of 1,2,4-triazole, Part XVI. Binuclear complexes of transition metal (II) the ocyanates with 4-Ethyl-1,2,4-triazole/ G. Vos, J.G. Haasnoot, W.L.Croeneveld //Z.Natyrforsch 36 B. –1981. –P. 802-808.
87. 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.
88. Billing, D.E. The infrareb spectra of some cobalt, nickel and copper complexes of heteroaromatic amines/ D.E. Billing //J.inors. Chem. –1969. –V.31. –P.137-143.
89. Barigelletti, F. and electrochemical properties of mononuc – lear and dinuclear ruthenium (II) complexes containing 2,2`-dipyridine and the 3,5-bis(pyridin-2-ye)-1,2,4-triazolate ion/ F. Barigelletti, L. De Cola, V. Balzani, R. Hage //Inorg.Chem. –1989. –B. 28, N 24. –P. 4344-4350.
90. Вернидуб, Т.Я. Комплексные соединения азидов металлов с карбогидразидом и 4-амино-1,2,4-триазолом/ Т.Я.Вернидуб, В.П. Синдицкий, А.Е. Фогельзанг //Тез.докл. 17 Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Минск, 1990. –Ч.2. –С. 320.
91. Фозельзанг, А.Е. Синтез и исследование координационных соединений хлоратов, броматов и нитратов металлов с 4-амино-1,2,4-триазолом/ А.Е. Фозельзанг, Т.Я. Вернидуб, В.П. Синдицкий //Тез.докл.XVII Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Минск, 1990. –Ч.2. –С. 320.
92. Юсупова, Л.С. Синтез комплексных соединений молибдена (V) с органическими соединениями пиразольного ряда/ Л.С. Юсупова, Е.Ф. Степюк, Р.Д. Юрина //Тез.докл. III Регионального совещ. Республик Средней Азии и Казахстана по химическим реактивам. –Ташкент, 1990. –С. 108.
93. Шабалдова, А.Д. Комплексы меди с N-О-содержащими лигандами, новые реактивы и биологически активные вещества/ А.Д. Шабалдова,

- Т.А.Большинкова, Г.К. Корниенко, Е.К. Трушина //Тез.докл. III Всесоюз.совещ. по химическим реактивам.–Ашхабад, 1989. –Ч.2. –С.87.
94. Ловренова, Л.Г. Координационные соединения металлов 1-го переходного ряда с 1,2,4-триазолтиолами/Л.Г.Ловренова, М.Б. Бушева, О.Г. Шакирова// Синтез, структура, свойства. //Матер. XXI межд. Чугаевской конф. по коорд.химии г.Киев, 2003, –С.87-88.
95. Чеботарев, А.Н. Координационные соединения терафтороборатов металлов с азотсодержащими органическими основаниями и концепция ЖМКО Пирсона/ А.Н. Чеботарев, М.В. Шестакова, В.Е. Кузьмин// Матер. XXI межд. Чугаевской конф. по коорд.химии г.Киев, 2003, –С.137.
96. Бушев, М.Б. Синтез и строение комплексов кобальта (II) и меди (II) с 3,5-дифенил-4-амино-1,2,4-триазолом/ М.Б.Бушев, А.В. Вировец, Д.Ю. Наумов // Матер. XXI межд. Чугаевской конф. по коорд.химии г.Киев, 2003,–С.215.
97. Шикирова, О.Г. Координационные соединения Fe(III), Co(II), Ni(II) и Cu(II) с 4-(пиридил-1,2,4-триазолом/О.Г. Шикирова, Л.Г. Лавренова, Ю.Г.Шведенко // Матер. XXI межд. Чугаевской конф. по коорд.химии г.Киев, 2003,–С.415. 416.
- 98.Шумилова,Т.А. Комплексообразующая способность 3-метил-4-амино-5-меркапто-1,2,4-триазола с Co(II), Ni(II) и Cu(II) в присутствии формальдегида и ацетона/ Т.А. Шумилова, О.В. Михайлов, Г.А. Чмутова// Матер. XXI межд. Чугаевской конф. по коорд.химии г.Киев, 2003,–С.425.
99. Дустмохаммад Самиипагале. Структура хлоро-4-метил-1,2,4-триазолтиольного комплекса ртути (II) / Дустмохаммад Самиипагале, Н.Г Кабиров. А.А. Аминджанов // Матер.междун. конф. «Синтез, выделение и изучение комплексных свойств новых биологически активных соединений». – Душанбе. 3-4 октября 2011. – С. 89-90.
100. Кабиров, Н.Г. Структура бром-4-метил-1,2,4-триазолтиольного комплекса ртути (II) / Н.Г. Кабиров, Дустмохаммад Самиипагале, А.А.

Аминджанов // Тез.докл. XXV междунар. Чугаевской конф. по координационной химии и II молодежной конференции-школы «Физико – химические методы в химии координационных соединений» – Суздаль, 6-11 июня 2011г – С. 545.

101. Дустмохаммад Самиипагале. Структура динитрато -4-метил-1,2,4-триазолтиольного комплекса ртути (II) /Дустмохаммад Самиипагале, Н.Г. Кабиров, А.А. Аминджанов, Ш.Т. Туйчиев // Матер.респ. научно-практ. конф. «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений», – Душанбе, 24 декабря 2011 – С. 86-87.

102. Аминджанов, А.А. Синтез и структура бромидного комплекса ртути (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом / А.А.Аминджанов, Дустмохаммад Самиипагале, Н.Г. Кабиров // ДАН РТ, 2012. – Т. 55, № 5. – С. 382-387.

103. Аминджанов, А.А. Синтез и структура хлоридного комплекса ртути (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом / А.А. Аминджанов, Дустмохаммад Самиипагале, Н.Г. Кабиров // Изв. АН РТ. Отд. физ. - мат., хим., геол. и техн. н., 2012. № 2 (147), – С. 65-70.

104. Дустмохаммад Самиипагале. ИК-спектроскопическое исследование 4-метил-1,2,4-триазолтиола и комплексов ртути (II) с ним /Дустмохаммад Самиипагале, А.А. Аминджанов, Н.Г.Кабиров // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук, 2012, № 1/2 (81) –С. 109-113.

105.Дустмохаммад Самиипагале. Синтез и биологическая активность комплексов Mn(II) и Zn с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом /Дустмохаммад Самиипагале, А.А.Аминджанов, Н.Г. Кабиров // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук, 2012, № 1/2 (81) – С. 139-142.

106. Дустмохаммад Самиипагале. Термолиз хлоро-4-метил-1,2,4-триазолтиольного комплекса ртути (II) / Дустмохаммад Самиипагале, А.А.Аминджанов, Н.Г. Кабиров // Сб. тез.докл. научно-теоретич. конф.

профессорско-преподавательского состава и студентов ТНУ., Душанбе, 2012 - С. 51-52.

107. Дустмохаммад Самиипагале. ЯМР-спектроскопическое исследование 4-метил-1,2,4-триазолтиола и хлоридного комплекса ртути (II) с ним /Дустмохаммад Самиипагале, А.А.Аминджанов, Н.Г. Кабиров // Сб. тез.докл. научно-теоретич. конф. профессорско-преподавательского состава и студентов ТГНУ. Душанбе, 2012 –С. 52-53.

108. Дустмохаммад Самиипагале. Синтез и рентгенографическое исследование комплекса марганца (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом / Дустмохаммад Самиипагале, А.А.Аминджанов, Н.Г. Кабиров // Комплексообразование в растворах. Душанбе, 2012 - С. 28-31.

109. Дустмохаммад Самиипагале. Синтез и рентгенографическое исследование комплекса цинка с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом / Дустмохаммад Самиипагале, А.А. Аминджанов, Н.Г. Кабиров // Комплексообразование в растворах. Душанбе, 2012.–С. 32-35.

110. Дустмохаммад Самиипагале. Синтез и биологическая активность комплекса меди (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом /Дустмохаммад Самиипагале, А.А. Аминджанов, Н.Г. Кабиров // Комплексообразование в растворах. Душанбе, 2012. –С. 37-41.

111.Мабаткадамова, К.С. Комплексные соединения рения (V) и кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 1,2,4-триазолтиолом -5 / К.С. Мабаткадамова // Автореф. дисс. канд. хим. наук, ИХАНРТ Душанбе,2011.С.23.

112 . Гамал Абделаиз Хусейн Абделрахман. Комплексные соединения рения (V) и меди (II) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом и 1,2,4-триазолтиолом/Гамал Абделаиз Хусейн Абделрахман. // Автореф. дисс. канд. хим. наук, ИХАНРТ Душанбе,2012.С.23.

113. Хартли, Ф. «Равновесия в растворах»/ Ф.Хартли, К. Бёргес, Оллок Р. // Москва 1983. 350 с

114. Васильев, В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов / В.П. Васильев// М: Высшая школа, 1982. С. 319.
115. Бьеррум, Я. Образование аминов металлов в водных растворах.- М.:Иностр. литер, 1961, С. 303
116. Котегов, К.В. Исследование комплексообразования оксобромида рения (V) с 1-метил-2-меркаптимидазолом/ К.В. Котегов, А.А. Аминджанов, Ю.Н. Кукушкин //Журн.неорг.химии. 1977. Т. XXII. Вып.10. –С. 2742-2743.
117. Ежовска-Тщебатовска, Б. Балука Н. Структура и свойства соединений технеция и рения типа $[MOX_5]^{2-}$ / Б. Ежовска-Тщебатовска, С. Вайда, Н. Балука //Журн. неорг. химии.1967.Т.8. Вып. VIII.–С.519-523.
118. Carl-Friedrich, Kroger. ie Umsetzungmethyl substituiertes Thiosemicarbazide mit aliphatischen Carbon-Sauren/ Carl-Friedrich Kroger, Wolf Sattler und Haus Beyer. //Liebigs. Ann. Chem.-1976. P.208.
119. Липсон, Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм/ Г. Липсон // М. Стиул: Мир, 1972. -384 с.
120. Аминджанов, А.А. Сафармамадов С.М. Комплексообразование рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль /л HCl// Журн. неорганической химии. 1993. Т. 38, Вып. №2.– С.291-295.
121. Сафармамадов, С.М. «Комплексные соединения рения (V) с 4-метилтиосемикарбозидом, 4-метил-1,2,4-триазолтиолом и их производными// Автореф. кан.хим. наук. Душанбе, 1994. С.18.
122. Аминджанов, А.А. «Комплексные соединения рения (V) с амидными и тиоамидными лигандами/ А.А.Аминджанов //Автореф.док.хим.наук. Иваново, 1992.С.42.
123. Евстратова, К.И. Физическая и коллоидная химия//К.И.Евстратова., Н.А.Купина., Е.Е. Малахова, //1990.

124. Кукушкин, Ю.Н. Химия координационных соединений// М.: Высшая школа, 1985.– С. 454.