

На правах рукописи

Назарова Хуморби Давламадовна

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РЕАКЦИЙ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Fe(III)-Fe(II)-
БЕНЗИМИДАЗОЛ-ВОДА**

(02.00.04 - физическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук



Душанбе – 2006 г

Работа выполнена в научно-исследовательском институте естественных наук
Таджикского государственного национального университета

Научные руководители:

доктор химических наук,
Юсупов Зухуриддин Нуриддинович,
кандидат химических наук, доцент
Раджабов Умарали

Официальные оппоненты:

доктор геолого-минералогических наук,
профессор, академик АН РТ
Пачаджанов Далср Набиджанович

доктор химических наук, профессор
Джураев Тухтасун Джураевич

Ведущая организация:

Таджикский государственный педагогический
университет им. К. Джураева, кафедра общей и
неорганической химии

Защита состоится « 15 » декабря 2006г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного
совета Д 047. 003. 01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан
по адресу 734063, г. Душанбе-63, ул. Айни, 299/2. E-mail: gulchera@list.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И. Никитина
АН Республики Таджикистан

Автореферат разослан « 15 » ноября 2006 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Касымова Г. Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы: В современной координационной химии расширяются исследования, посвященные синтезу координационных соединений в твердом состоянии, изучению реакций комплексообразования в растворах и накоплен значительный материал о процессах замещения лигандов, механизме реакций образования комплексов, а также кинетической лабильности соединений в растворах. Так как комплексные частицы в растворах находятся в состоянии сложного динамического равновесия, сведения о структуре и строении комплексов представлены в основном для координационных соединений в кристаллическом состоянии. Закономерности протекания реакций комплексообразования переходных металлов в твердой фазе изучены мало.

Синтез, исследование процессов образования координационных соединений и выделение их в твердой фазе, а также определение характера взаимодействия между ион-комплексобразователь-лиганд, ион-комплексобразователь-растворитель и лиганд - растворитель представляет большой теоретический и практический интерес. Координационные соединения ионов переходных металлов с карбоновыми кислотами, являющимися биологически активными веществами, нашли широкое применение в различных областях науки, техники, народного хозяйства и медицины. В частности, координационные соединения железа(III) и железа(II), с различными органическими лигандами и их производными являются донорами микроэлементов, жизненно необходимых для нормального роста и развития сельскохозяйственных культур. Исследования в этом направлении показали, что подобные соединения при применении их в виде корневого и некорневого подкормок намного эффективнее для растений по сравнению с минеральными солями. Микроэлементы, находящиеся в виде комплексных форм, лучше усваиваются растениями, а за счет активности лиганда они оказывают дополнительный стимулирующий эффект на рост, развитие и плодообразование сельскохозяйственной продукции.

В настоящее время сведения о составе координационных соединений Fe(III) и Fe(II), образующихся в водных растворах бензимидазола немногочисленны. Они относятся к ограниченному интервалу концентрационных условий, а данные о полиядерных комплексных соединениях железа практически отсутствуют.

Термодинамическое исследование реакций, сопровождающихся образованием моно- и полиядерных, смешанных по лигандам и гетеровалентных координационных соединений расширяет общие представления о многообразии взаимодействий между растворенным веществом и растворителем и имеет большое значение при решении многих вопросов, представляющих не только научный, но и практический интерес.

Настоящее исследование выполнено в соответствии с планом научно-исследовательской работы кафедры физической и коллоидной химии и научно-исследовательской лаборатории «Координационная химия» им. Х. М. Якубова, (номер государственной регистрации № 0103 ТД 006) научно-исследовательском институте естественных наук Таджикского государственного национального университета.

Цель работы заключается в определении оптимальных условий выделения из растворов координационных соединений, образующихся в системе железа (III) и железа (II) – бензимидазол-вода и термодинамической характеристике процесса образования полиядерных и гомо- гетеровалентных комплексов железа в степенях окисления два и три.

Для достижения поставленной цели были выполнены следующие задачи:

- определить численные значения констант ионизации бензимидазола;
- дать термодинамическую характеристику протолитическому равновесию водного раствора бензимидазола;
- исследовать процессы комплексообразования в системах Fe(III)-Fe(II)– бензимидазол-вода при температурах 288; 298; 308; 318 К и ионных силах 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 (NaClO₄, моль/л) методами оксредметрии и спектрофотометрии;
- установить состав и области доминирования координационных соединений железа (III) и железа (II) в водных растворах бензимидазола в области pH от 1,0 до 8,5;
- определить константы образования бензимидазольных координационных соединений железа (II), железа (III) в водных растворах;
- установить влияние ионной силы на реакции образования координационных соединений;
- установить влияние температуры на состав и устойчивость образующихся координационных соединений;
- дать термодинамическую характеристику реакциям образования комплексов.

Методы исследования. В качестве основного метода была использована оксредметрия, которая позволила определить состав, рассчитать константы образования и области доминирования установленных комплексных форм в исследованных растворах. Независимым, дополнительным спектрофотометрическим методом был подтвержден состав координационных частиц, а pH-метрическим титрованием была определена константа ионизации катиона бензимидазола. Все расчеты, связанные с определением констант образования координационных соединений и констант ионизации были выполнены на компьютере по программе Excel.

Научная новизна работы:

-впервые определены величины констант ионизации катиона бензимидазола при различных температурах и ионных силах методом рН-метрического титрования.

-показана возможность применения окислительной функции к расчету ионных равновесий, протекающих при образовании гомо- и гетеровалентных, а также полиядерных координационных соединений в системе железа(III)-железа(II)-бензимидазол-вода;

-выявлены закономерности влияния температуры и ионной силы на процессы комплексообразования в изученной системе; показано, что в выбранных экспериментальных и концентрационных условиях температура не оказывает влияния на состав образующихся соединений, но изменяются области доминирования и константы образования координационных соединений, а также подтвержден факт формирования гетеровалентного координационного соединения;

-выведены эмпирические уравнения зависимостей логарифмов констант образования координационных соединений от ионной силы, постоянный коэффициент которых, в зависимости от природы лигандов и характера их координации, принимает как положительные, так и отрицательные значения;

Практическая ценность работы состоит в том, что полученные впервые сведения о составе, константах образования координационных соединений железа с бензимидазолом, составляющие количественную оценку критерия самопроизвольности процесса образования изозарядных частиц, пополнят имеющийся пробел в справочной литературе, а также могут быть применены при различных физико-химических и инженерно-технологических расчетах. Кроме того, система железо(III)-железо(II)-бензимидазол-вода может быть использована как химическая модель при получении и изучении гетеровалентных комплексов железа с другими гетероциклическими лигандами. Гетеровалентные координационные соединения являются эффективными катализаторами процессов окисления серосодержащих веществ, и являются одним из основных компонентов при получении препаратов с заданными фармакологическими свойствами.

На защиту выносятся:

-результаты исследований по установлению состава и областей доминирования координационных соединений железа (III) и железа (II) с бензимидазолом в области рН от 1,0 до 8,0 при ионных силах 0,10; 0,25; 0,50; 1,0 и температурах 288; 298; 308; 318 К;

-численные значения констант образования координационных соединений железа (III) и железа (II) с бензимидазолом во всем выбранном интервале температур и ионных сил, рассчитанных с помощью окислительной функции;

-результаты изучения влияния ионной силы и температуры на процессы комплексообразования и уравнения эмпирических зависимостей констант образования от ионной силы;

-значения стандартных изменений термодинамических функций (изменение свободной энергии Гиббса - ΔG^0 , изменение энтальпии - ΔH^0 и изменение энтропии ΔS^0) при различных температурах и ионных силах;

-эмпирические уравнения зависимостей логарифмов констант образования установленных комплексов от ионной силы;

-численные значения констант ионизации катиона бензимидазола при различных температурах и ионных силах.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов, посвященной Дню науки (Душанбе, 2001г.); первой научной конференции молодых ученых и студентов (Душанбе, 2001г.); научно-практической конференции «Актуальные проблемы болезней животных в современных условиях» (Душанбе, 2003г.); республ. конф. “Экологические проблемы и контроль качества воды” (Душанбе, 2003г.); третьей научной конференции молодых ученых и студентов (Душанбе, 2003г.); второй Международной научной конференции «Мониторинг распространения и предотвращения особо опасных болезней животных» (Самарканд, 2004г.); научно-практич. конференции, посвященной 70 – летию агрономического факультета ТАУ и 80– летию г.Душанбе (Душанбе,2004г.); научно-теоретической конференции профессорского–преподавательского состава и студентов, посвященной 60-летию победы в Великой Отечественной Войне «Во имя мира и счастья на земле». (Душанбе, 2005г.); седьмой научной конференции молодых ученых, (Душанбе, 2005г.); научно–теоретической конференции профессорского–преподавательского состава и студентов, посвященной 15-й годовщине независимости Республики Таджикистан (Душанбе, 2006г.); научно-практической конференции «Основные достижения и перспективы развития фармацевтического сектора Таджикистана» с международным участием, (Душанбе, 2006г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 19 работ, в том числе 9 научных статей, 10 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3-х глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 100 наименований, изложена на 131 страницах компьютерного набора, содержит 42 рисунка и 28 таблиц и приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, цель, задачи и основные проблемы исследования, раскрыто основное содержание диссертации.

В первом разделе рассмотрены физико-химические свойства имидазола и бензимидазола, как лигандов в реакциях комплексообразования железа(III) и железа(II). Здесь же рассматривается влияние ионной силы и температуры на процессы комплексообразования, а также возможности применения метода оксредметрии к изучению моно- и полиядерного, а также гомо- и гетеровалентного комплексообразования в растворах окислительно-восстановительных систем. Даются способы расчета констант образования комплексов с помощью окислительной функции.

Во втором разделе изложена методика эксперимента, описываются способы проведения оксредметрических измерений. Состав координационных соединений установлен из экспериментальных зависимостей окислительного потенциала (φ) от показателей концентрации окисленной ($p_{\text{Fe(III)}}$) и восстановленной ($p_{\text{Fe(II)}}$) форм железа, а также бензимидазола (p_{HbM}) и активностей ионов водорода ($p\text{H}$). Измерения проводились на специальной оксредметрической установке в атмосфере предварительно очищенного азота при строгом термостатировании. Измерение окислительного потенциала проводилось в гальваническом элементе с переносом, сочетанием трех электродов: платинового, стеклянного и хлорсеребряного. Постоянство диффузионного потенциала достигалось применением электролитического мостика заполненного насыщенным раствором хлорида калия в агар-агаре.

В третьем разделе дана термодинамическая характеристика координационных соединений, образующихся в растворах с различной ионной силой. Необходимость изучения процесса комплексообразования при постоянной ионной силе связана с тем, что данные, полученные разными авторами между собой количественно несопоставимы, т.к. этот параметр задается в зависимости от цели и задачи исследования. При этом выбор фона (фонового электролита) также, отличается, в зависимости от характера эксперимента исследователи чаще всего применяют нитраты или перхлораты, а иногда хлориды и сульфаты натрия или калия.

Подробные оксредметрические измерения и расчет равновесия образования координационных соединений в системе железо(III)-железо(II)-бензимидазол-вода с помощью окислительной функции позволили заключить, что в исследованных растворах в равновесии находятся следующие комплексные частицы ионов железа:

- а) соединения железа (II): $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$; $[\text{FeHbM}]^{2+}$; $[\text{Fe}(\text{HbM})_2]^{2+}$;

б) соединения железа (III): $\{Fe(H_2O)_6\}^{3+}$; $FeOH^{2+}$; $[FeNBm]^{3+}$; $[FeNBmOH]^{2+}$; $[FeNBm(OH)_2]^+$; $[Fe_2(NBm)_2(OH)_4]^{2+}$;
 в) гетеровалентное соединение железа: $[Fe^{III}Fe^{II}(NBm)_2(OH)_4]^+$.

Исследования для установления состава координационных соединений железа (III) и железа (II) в водно-перхлоратных растворах бензимидазола в широкой области pH методом оксидметрии выполнены в области концентраций железа (III) и железа(II) $= 1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$, ионных силах 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 моль/л и в интервале температур $288 + 318$ К при варьировании pH растворов от 1,0 до 8,5.

Ядерность координационных соединений железа (III) была установлена рассмотрением зависимостей окислительного потенциала ϕ от концентрации ионов железа (III), а ядерность комплексов двухвалентного железа совместным рассмотрением теоретических и экспериментальных зависимостей окислительного потенциала ϕ от концентрации $Fe(II)$. Число лигандов, т.е. молекул бензимидазола, входящих в координационные соединения, было установлено на основании совместного рассмотрения зависимости $\phi - r_{NBm}$.

Теоретическая зависимость частного производного окислительного потенциала ϕ от $r_{Fe(III)}$, $r_{Fe(II)}$ и r_{NBm} выражается следующими уравнениями:

$$[\partial\phi/\partial r_{Fe(III)}]_{pH, r_{NBm}, r_{Fe(II)}} = -u/q \quad (1)$$

$$[\partial\phi/\partial r_{Fe(II)}]_{pH, r_{NBm}, r_{Fe(III)}} = u/p \quad (2)$$

$$[\partial\phi/\partial r_{NBm}]_{pH, r_{Fe(II)}, r_{Fe(III)}} = u/n \cdot (x/q - u/p) \quad (3)$$

Экспериментальная зависимость окислительного потенциала ϕ от $r_{Fe(III)}$ имеет наклон, равный $-u/2$, сопоставив с уравнением (1) получим $-u/q = -u/2$ и $q=2$. Следовательно, при концентрациях железа(II) больше $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л в растворе происходит образование биядерного координационного соединения железа(III). На зависимостях $\phi - r_{Fe(III)}$ формируется также нулевой наклон, т.е. с увеличением концентрации трехвалентного железа окислительный потенциал не изменяется (рис.1). Такой ход зависимости окислительного потенциала от $r_{Fe(III)}$ можно объяснить следующими обстоятельствами:

- при этих условиях эксперимента происходит одинаковое изменение активности ионов железа (III) и железа (II);
- возможно, что идет разрушение ранее образовавшихся в растворе биядерных координационных соединений трехвалентного железа в результате вхождения в их состав ионов $Fe(II)$;
- с ростом концентрации окисленной формы железа не исключается образование полимерных соединений.

Сопоставив уравнение (2) с экспериментально полученной зависимостью ϕ от $r_{Fe(II)}$, находим число p в исследуемой системе: $u/p = u$ и

$p=1$: $v/p= v/2$ и $p=2$. Следует заметить, что формирование наклона $v/2$ становится преобладающим при увеличении концентрации железа, ионной силы и температуры. При pH 5,0-6,5 (рис.2) на зависимости $\varphi-pC_{Fe(II)}$, можно наблюдать наклон с отрицательным угловым коэффициентом. Такой аномальный ход кривых свидетельствует о разрушении, как было отмечено выше, ранее образовавшегося биядерного комплекса $Fe(III)$ и вхождения ионов $Fe(II)$ в состав комплекса. В данном случае происходит образование гетеровалентного координационного соединения. Аналогичные изменения на зависимости окислительного потенциала от обратных логарифмов концентраций $Fe(III)$ и $Fe(II)$ наблюдаются при увеличении температуры и ионной силы исследованных растворов.

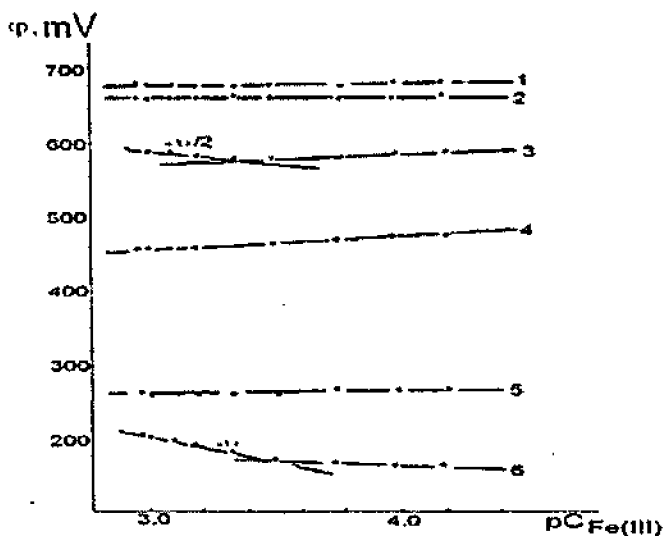


Рис.1. Зависимость окислительного потенциала φ от $pC_{Fe(III)}$ в системе: $Fe(III)-Fe(II)-HbM-H_2O$. $T=308$ К, $J=0,1$, $C_{HbM}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. pH : 1 - 3,0; 2 - 3,5; 3 - 4,5; 4 - 5,5; 5 - 6,5; 6 - 7,0.

С возрастанием концентрации железа(II) происходит уменьшение окислительного потенциала системы, и формирование линейного участка с угловым коэффициентом равным, v и $v/2$. Согласно теории оксрэдметрии, это свидетельствует об образовании моно- и биядерного комплексов $Fe(II)$ в растворе.

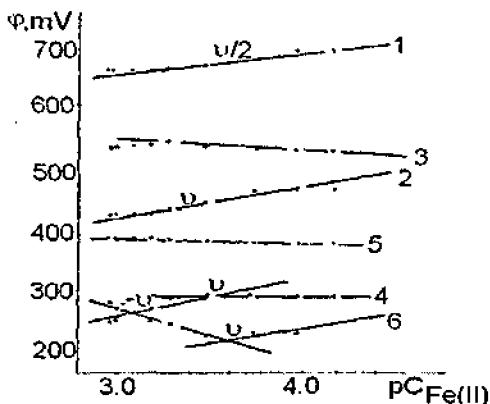


Рис.2. Зависимость окислительного потенциала ϕ от $pC_{Fe(II)}$ в системе: Fe(III)-Fe(II)-HВm-H₂O. T=308 K, J=0,25, C_{HВm} = 1·10⁻² моль/л. pH: 1-3,0; 2-4,0; 3-5,0; 4-5,5; 5-6,0; 6-6,5.

Экспериментальная зависимость ϕ от $pC_{HВm}$ имеет угловой коэффициент, равный u . Установлено, что в кислых областях в основном образуются моноядерные комплексы, т.е. $q=1$. Если в растворах отсутствует комплексообразование восстановленной формы, тогда правая часть уравнения (3) равна $u(x/q)$, где x - число лигандов. Приравнявая теоретическое выражение к экспериментальному, т.е. $u(x/q) = u$, находим, $x=1$, т.е. к иону комплексообразователю присоединяется один бензимидазольный лиганд, а когда угловой коэффициент равен $2u$, тогда $x=2$, т.е. к ионам железа(III) присоединяется еще одна молекула бензимидазола.

Как видно из рис. 3, ионная сила раствора оказывает существенное влияние на состав комплекса в зависимости от величины pH среды. Заметные изменения на зависимостях ϕ - $pC_{HВm}$ происходят при $pH \geq 7,0$. При ионной силе от 0,1 до 1,0 на графике зависимости ϕ от $pC_{HВm}$ формируются наклоны с угловыми коэффициентами равными u и $2u$. Как было отмечено выше, это свидетельствует о постепенном связывании с ионами металла одного или двух молекул бензимидазола в качестве лиганда.

Таким образом, анализ зависимостей ϕ - $pC_{Fe(III)}$, ϕ - $pC_{Fe(II)}$, ϕ - $pC_{HВm}$ позволил заключить, что в кислой области в водно-перхлоратных растворах бензимидазола до $pH = 6,0$ преимущественно образуются моноядерные координационные соединения железа (III), а при больших pH-двухвалентного железа (таблица 1).

В таблице 1 приведен приближенный состав установленных координационных соединений на основании качественного анализа экспериментальных и теоретических зависимостей φ - $pC_{Fe(III)}$, φ - $pC_{Fe(II)}$, φ - pC_{H_2M} и φ - pH . Состав и численные значения констант образования комплексов были уточнены расчетом теоретической окислительной функции, путем ее приближения к экспериментальной методом итерации.

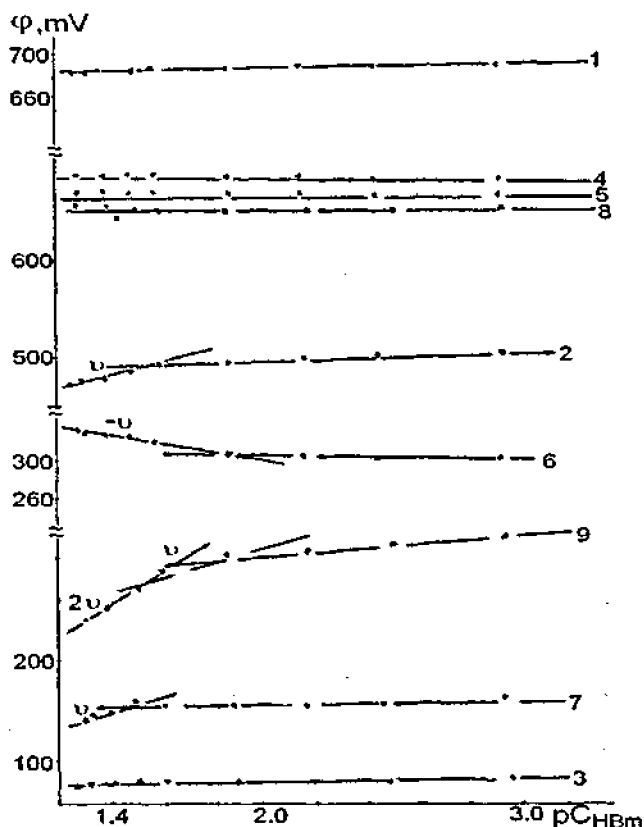


Рис.3. Зависимость окислительного потенциала φ от pC_{H_2M} системы Fe(III)-Fe(II)-H₂M-H₂O; T=298 K, $C_{Fe(III)}=C_{Fe(II)}=1 \cdot 10^{-3}$ (моль/л); J=0,1 (кривые 1-3), J=0,25 (кривые 4-7), J=1,0 (кривые 8-9), pH: 1-4,0; 2-5,0; 3-7,0; 4-3,0; 5-4,0; 6-6,0; 7-7,0; 8-4,0; 9-7,0.

Таблица 1

Экспериментальные значения угловых коэффициентов зависимости φ от концентрационных переменных и соответствующий им состав комплексных соединений, образующихся в системе Fe(III)-Fe(II)-бензимидазол-вода при температуре 288 К, $J=0,1$, $C_{Fe(III)}=C_{Fe(II)}=1 \cdot 10^{-3}$, $C_{HBM}=0,01$ моль/л

рН	Тангенсы углов наклона зависимостей				Состав комплексов
	φ -рН	φ - $pC_{Fe(III)}$	φ - $pC_{Fe(II)}$	φ - pC_{HBM}	
1,0-4,2	0	0	ν	0	$Fe(H_2O)_6^{3+}$; $Fe(H_2O)_6^{2+}$
4,2-4,6	$-\nu$	$-\nu$	$\nu/2$	-2ν	$FeOH^{2+}$; $Fe(OH)_2^+$; $Fe(OH)_3$
4,6-5,0	-2ν	$-\nu/2$	ν	$-\nu$	$FeHBM^{3+}$; $FeHBMOH^{2+}$
5,0-6,0	-3ν	0	0	-2ν	$FeHBM(OH)_2^+$; $FeHBM^{2+}$
6,0-6,6	-3ν	$-\nu$	0	0	$Fe_2(HBM)_2(OH)_4^{2+}$
6,6-7,4	-2ν	0	ν	-2ν	$Fe(HBM)_2^{2+}$
7,4-7,8	$-\nu$	$-\nu$	0	$-\nu$	$Fe^{III}Fe^{II}(HBM)_2(OH)_4^+$

Расчет равновесия комплексообразования с помощью окислительной функции предусматривает учет всех возможных равновесий и составление стехиометрической матрицы, образующихся форм. В последнем столбце таблицы 1 приведен состав комплексов, образующихся в системе Fe(III)-Fe(II)-HBM-вода, которые используются далее для составления стехиометрической матрицы (табл.2). Данные табл.2 необходимы для вывода общего теоретического уравнения окислительной функции, которую можно применять для расчета ионных равновесий, протекающих в исследованной системе.

Для расчета теоретической окислительной функции определяются численные значения экспериментальной окислительной функции, которая вычисляется по результатам окредметрических измерений из зависимости φ от рН, согласно уравнению:

$$f_s^0 = \exp(\varphi - \varphi^0)/\nu, \quad (4)$$

Значения экспериментальной окислительной функции, вычисленные согласно уравнению (4), позволили построить графики зависимости окислительной функции f_s^0 от рН при различных ионных силах и температурах. В качестве примера на рис. 4 представлен график зависимости логарифма окислительной функции f_s^0 от рН, на котором можно выделить 12 прямолинейных участков, которые с точностью ± 1 равны общему числу образующихся координационных соединений. Из таблицы 2 следует, что из 12 равновесий 7 являются реакциями образования координационных соединений, а остальные протолитическими равновесиями, гидролиза железа (III) и аквакомплексами железа (III) и железа (II). Константы образования аквакомплексов ионов железа $\lg \beta_{10000}$ и $\lg \beta_{01000}$ приняты равными единице.

Расчеты констант образования комплексов с учетом констант гидролиза $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ показали, что эти формы в исследованной системе образуются в количестве менее 0,5,% поэтому они в таблицу 2 не были включены, соответственно не был учтен вклад их констант в общее уравнение материального баланса. Однако следует отметить, что вычисленная нами вторая и третья ступени константы гидролиза железа(III) в пределах погрешностей эксперимента и расчетов находятся в удовлетворительном согласии.

Таблица 2
Стехиометрия, состав и обозначения констант образования координационных соединений, образующихся в системе Fe (III) - Fe(II) – бензимидазол – вода

№	Fe(III)	Fe(II)	H	L	OH	СОСТАВ	$\lg\beta_{\text{опск}}$
	q	p	s	l	k		
1	1	0	0	0	0	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\lg\beta_{10020}$
2	0	1	0	0	0	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	$\lg\beta_{01000}$
3	1	0	0	0	1	FeOH^{2+}	$\lg\beta_{10001}$
4	1	0	0	1	0	FeHBm^{3+}	$\lg\beta_{10010}$
5	1	0	0	1	1	FeHBmOH^{2+}	$\lg\beta_{10011}$
6	1	0	0	1	2	$\text{FeHBm}(\text{OH})_2^+$	$\lg\beta_{10012}$
7	2	0	0	2	4	$\text{Fe}_2(\text{HBm})_2(\text{OH})_4^{2+}$	$\lg\beta_{20024}$
8	1	1	0	2	4	$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HBm})_2(\text{OH})_4^+$	$\lg\beta_{11024}$
9	0	1	0	1	0	FeHBm^{2+}	$\lg\beta_{01010}$
10	0	1	0	2	0	$\text{Fe}(\text{HBm})_2^{2+}$	$\lg\beta_{01020}$
11	0	0	2	1	0	$\text{H}_2\text{Bm}^+ \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HBm}$	$\lg\beta_{00210}$
12	0	0	1	1	0	$\text{HBm} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Bm}^-$	$\lg\beta_{00110}$

Значения окислительного потенциала ϕ , измеренные методом оксидметрии, были использованы для вычисления экспериментальной окислительной функции f_3^0 . Из графика зависимости окислительного потенциала от pH были определены кажущиеся значения стандартного окислительного потенциала экстраполяцией на нулевое значение pH. Для каждой температуры и ионной силы раствора были определены соответствующие значения кажущегося стандартного окислительного потенциала.

Для вывода теоретической окислительной функции исследуемой системы было использовано общее уравнение окислительной функции для расчета ионных равновесий в окислительно-восстановительных системах (уравнение 5). Нахождение теоретических уравнений из выражения (5) описана в патенте РТ (Юсулов З.Н. Способ определения состава и констант образования координационных соединений. Патент РТ, № ТУ 295. Заявка № 37000501. Оpubл. в бюллетене № 21, 2001г.).

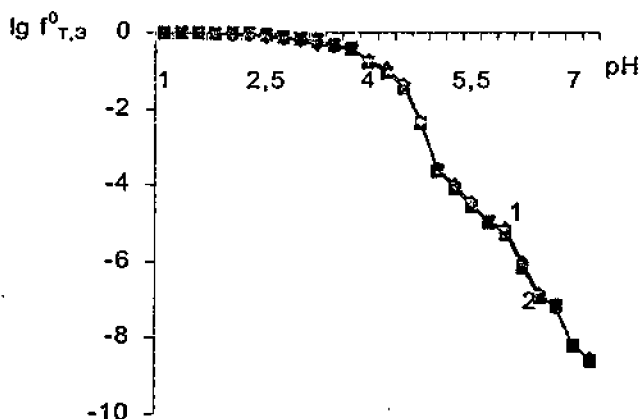


Рис.4. Зависимость логарифмов экспериментальной ($\lg f_T^0$) и теоретической ($\lg f_T^0$) окислительной функций от pH в системе: Fe(III)-Fe(II)-NH₄M-H₂O. T=298 K, J=0,1, C_{Fe(III)}=C_{Fe(II)}=1·10⁻³, C_{NH₄M}=1·10⁻² моль/л. Кривые: 1 - $\lg f_T^0$, 2 - $\lg f_T^0$.

Общее уравнение теоретической окислительной функции имеет следующий вид:

$$f_T^0 = C^r / C^o \frac{\left\{ \sum_{q=0}^q \sum_{p=0}^p \sum_{s=0}^s \sum_{l=0}^l \sum_{k=0}^k pq \cdot \beta^{l/p} G_{qpsk}^{(p-1)/q} [H_s L^{n-}]^{l/p} \cdot h^{-k/p} \cdot [Me^{z+}]^{r/p} \right\}}{\left\{ \sum_{q=0}^q \sum_{p=0}^p \sum_{s=0}^s \sum_{l=0}^l \sum_{k=0}^k qp \cdot \beta^{l/q} G_{qpsk}^{(q-1)/p} [H_s L^{n-}]^{l/q} \cdot h^{-k/q} \cdot [Me^{(z-r)+}]^{p/q} \right\}} \quad (5)$$

В уравнении (5) приняты следующие обозначения: q и p – ядерность окисленной Me^{z+} и восстановленной Me^{(z-r)+} форм, соответственно; s-число протонов, l-число координированных лигандов, k-число координированных гидроксильных групп, [H_sLⁿ⁻]-равновесная концентрация протонированного лиганда и продуктов ее ионизации, β_{qpsk}-общая константа образования координационного соединения, G_{qpsk}-ее равновесная концентрация, а h=lg[H⁺]-активность ионов водорода.

Если в уравнении (5) вместо q, p, s, l и k подставить их численные значения из таблицы 2, то для каждого из 12 частиц (строки 1-12 табл.2) получим соответствующее выражение в виде общего уравнения (6) окислительной функции изучаемой системы. Константа образования аквакомплексов (строки 1 и 2 табл. 2) принята равной единице. Таким образом, подставляя значения q = p = 1 и s = l = k = 0 в уравнение (6) первый

член будет равняться единице; подставляя другие значения q , p , s , l , и k в уравнение (5), учитывая процесс ионизации катиона бензимидазола, получим выражение окислительной функции исследуемой системы при условии, что $C^0 = C^z$:

$$f^0 = \{ (h^6 + \alpha_{01010} \text{KaCa} \cdot h^5 + \beta_{01020} \text{Ka}^2 \text{Ca}^2 \cdot h^4 + 2 \cdot \beta_{11024} \text{Ka}^2 \text{Ca}^2 \cdot [\text{Fe}^{3+}]) / \{ (h^6 + K_{10001} \cdot h^5 + \alpha_{10010} \text{KaCa} \cdot h^5 + \beta_{10011} \text{KaCa} \cdot h^4 + \beta_{10012} \text{KaCa} \cdot h^3 + 2 \cdot \beta_{20024}^{1/2} \text{KaCa} \cdot G^{1/2} \cdot h^3 + 2 \cdot \beta_{11024} \text{Ka}^2 \text{Ca}^2 \cdot [\text{Fe}^{2+}]) \} \} \quad (6)$$

В уравнении (6) не включены выражения, относящиеся ко второй и третьей ступени гидролиза Fe(III). Это уравнение позволяет вычислить значения констант образования и определить области существования координационных соединений, образующихся в системе Fe(III)-Fe(II)-HВm-вода во всем интервале температур и различных ионных силах.

Процесс вычисления констант образования состоит из нескольких последовательных операций: нахождения приближенных значений констант; задания приближенных значений равновесных концентраций Fe(III) и Fe(II), задания равновесных концентраций полиядерных координационных соединений, вычисления констант образования комплексов; вычисления их молярных долей и расчет точных значений констант образования координационных соединений, установленных в исследуемой системе. Критерием точности определения констант образования является совпадение экспериментальной и теоретической кривых. После предварительного проведения указанных выше операций, методом итерации (последовательного приближения), после 8-10 итераций можно определить истинные значения констант образования комплексов.

Рассчитанные таким образом значения констант образования координационных соединений Fe(III) и Fe(II) с бензимидазолом, а также первая ступень гидролиза железа со степенью окисления, равной три при различных ионных силах и температуре 298 К приведены в таблице 3.

Таблица 3
Значения логарифмов констант образования координационных соединений образующихся в системе Fe(III)-Fe(II)-бензимидазол-вода при 298 К и различной ионной силе

J	$\lg \alpha_{01010}$	$\lg \beta_{01020}$	$\lg \beta_{11024}$	$\lg \alpha_{10010}$	$\lg \beta_{10011}$	$-\lg \beta_{10012}$	$\lg \beta_{20024}^{1/2}$	$-\lg K_{10001}$
0.1	3,56±0,02	8,18±0,01	5,03±0,02	3,56±0,02	1,38±0,02	2,45±0,03	4,85±0,04	3,65±0,03
0.25	3,59±0,04	8,23±0,04	5,13±0,01	3,70±0,04	1,36±0,04	2,46±0,03	5,1±0,02	3,82±0,02
0.5	3,64±0,03	8,38±0,03	5,2±0,01	3,72±0,04	1,31±0,04	2,5±0,05	5,2±0,02	3,88±0,02
1.0	3,69±0,02	8,48±0,02	5,29±0,03	3,83±0,03	1,24±0,03	2,62±0,04	5,38±0,02	3,9±0,04

Величины равновесных концентраций ионов железа и биядерных комплексов необходимы только в тех областях pH, где они доминируют и

находятся в пределе от 0 до $C_0=C_r$. Затем определяют молярные доли или степени накопления комплексных частиц, которые дают сведения не только об областях доминирования, но и позволяют определить равновесные концентрации всех существующих частиц в исследуемых растворах.

Вычисленные равновесные концентрации свободных и несвязанных в комплекс ионов железа, полиядерных и гетеровалентного соединений, представлены на рис. 5 (а, б) - зависимость α от рН. Из приведенной диаграммы видно, что по мере увеличения рН ионы железа постепенно связываются в более сложные по составу и устойчивости координационные соединения и последовательно реализуется до 12 ионных равновесий, которые отличаются составом, устойчивостью и областями доминирования комплексных форм по шкале рН. Эти данные получены по результатам последовательных приближений, после совпадения теоретической и экспериментальной окислительной функций в пределах погрешности окредметрических измерений, соответствующих $\pm 1-3$ мв.

Таким образом, на основании сравнения диаграммы распределения бензимидазола (рис. 5 а, б) можно сказать, что во всех гомо- и гетеровалентных координационных соединениях в системе Fe(III)-Fe(II)-бензимидазол-вода в качестве лигандов выступают молекулы бензимидазола, воды и гидроксильные группы.

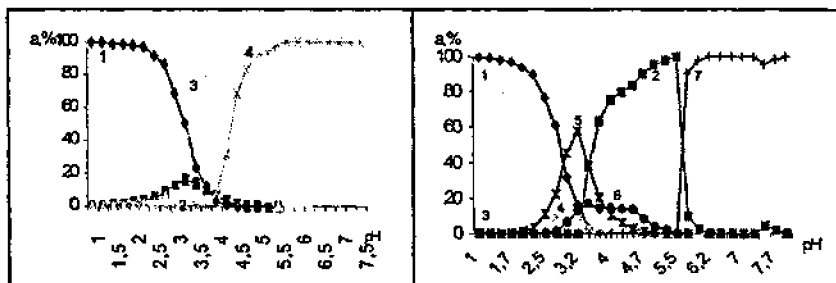


Рис. 5 (а, б). Диаграмма распределения ионов Fe(II) – Fe(III) и их комплексных форм в системе: Fe(II)-Fe(II)-HВm-H₂O при 308,16 К; J=0,5моль/л. 5 (а)– 1-Fe²⁺; 2-FeL²⁺; 3-FeL₂²⁺; 4-Fe^{III}Fe^{II}L₂(OH)₄⁺, 5 (б)– 1-Fe³⁺; 2-Fe₂L₂(OH)₄²⁺; 3-FeOH²⁺; 4-FeL³⁺; 5-FeLOH²⁺; 6-FeL(OH)₂⁺; 7-Fe^{III}Fe^{II}L₂(OH)₄⁺.

Анализ экспериментальных зависимостей окислительного потенциала от концентрационных переменных, сравнение областей доминирования, составов комплексов и численных значений констант образования показали, что ионная сила не оказывает заметного влияния на состав, координационных соединений. Это справедливо только для выбранных в

настоящем исследовании условий эксперимента. Замечено, что состав комплексов может сильно меняться в зависимости от концентрации лиганда и металлов комплексообразователей. В то же время ионная сила оказывает сильное влияние на численные значения констант образования координационных соединений.

Расчеты равновесия комплексообразования показали, что в результате последовательного формирования приведенных выше координационных частиц с непротонированной формой бензимидазола, в интервале рН от 2,0 до 8,0, исследуемая система остается гомогенной, что объясняет устойчивость равновесного окислительного потенциала. При рН > 8,0 окислительный потенциал становится неустойчивым, в результате образования гидрооксидов железа(III) и железа(II) система становится гетерогенной и протекают необратимые процессы гидролиза и полимеризации частиц.

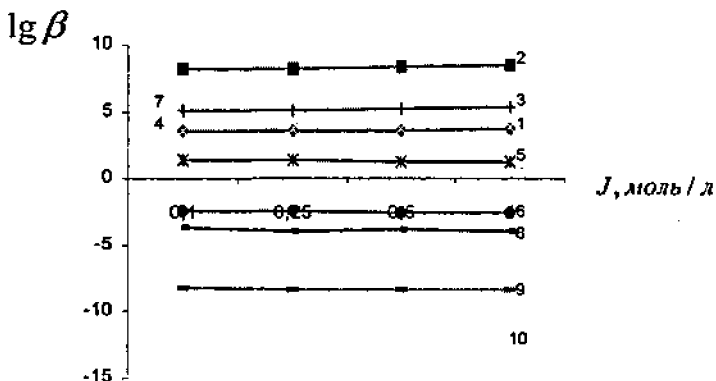


Рис.6. Зависимость констант образования комплексных соединений ($\lg \beta_{q,p,a,i,k}$) от ионной силы J (0,1+1,0; моль/л) в системе Fe(III)-Fe(II)-HBm-H₂O T=298K.

1-FeHBm²⁺; 2-Fe(HBm)₂²⁺; 3-Fe^{III}Fe^{II}(HBm)₂(OH)₄⁺;
 4-FeHBm³⁺; 5-FeHBmOH²⁺; 6-FeHBm(OH)₂⁺; 7-Fe₂(HBm)₂(OH)₄²⁺; 8-FeOH²⁺;
 9-Fe(OH)₂⁺; 10-Fe(OH)₃.

Из приведенных выше результатов о составе координационных частиц следует, что в изученной системе в равновесии находятся аквакомплексы Fe(III) и Fe(II), моно-, полиядерные, а также гетеровалентное координационное соединение. Расчет констант образования комплексов показал, что состав частиц в зависимости от ионной силы раствора в пределах 0,1+1,0 (NaClO₄) моль/л и принятых стандартных условиях, не меняется. В то же время, ионная сила оказывает сильное влияние на

численные значения констант образования координационных частиц. Это наглядно видно из графиков зависимости $\lg\beta_{\text{приск}}$ от J , которые представлены на рис. 6.

Из вышеприведенных зависимостей, построенных по данным таблицы 3 видно, что по мере увеличения ионной силы характер изменения констант образования зависит от состава комплексов. Например, устойчивость всех соединений, содержащих гидроксильные группы в качестве лиганда, с ростом ионной силы уменьшается. Наоборот, устойчивость комплексов железа(III) и железа(II), а также димера и гетеровалентного координационного соединения с бензимидазолом увеличивается. Однако для соединений FeHmOH^{2+} и FeHm(OH)_2^+ при 288; 318 К константа образования увеличивается, а при 298 и 308 К уменьшается.

Известно, что зависимость константы равновесия от ионной силы выражается уравнениями Дэвиса (7) и Васильева (8). Первое уравнение применяется в небольшом интервале ионных сил, а второе – в пределах от 0 до 3,0. Многие исследователи указанные уравнения использовали, в основном, для описания моноядерных координационных соединений, а в исследованной нами системе образуются не только моноядерные, но и смешаннолигандные, гидроксосоединения, биядерные и гетеровалентное координационные частицы. Уравнения Дэвиса и Васильева, выражаются следующим образом:

$$\lg\beta_c = \lg\beta_0 + \Delta z^2 \cdot A\gamma \cdot (J^{1/2}/1 + J^{1/2} - 0,2J) \quad (7)$$

$$\lg\beta_c = \lg\beta_0 + \Delta z^2 \cdot A\gamma \cdot J^{1/2}/1 + 1,6 \cdot J^{1/2} + bJ \quad (8)$$

$$\lg\beta_c = \lg\beta_0 + \Delta z^2 \cdot A\gamma \cdot J^{1/2}/1 + 1,6 \cdot J^{1/2} \pm bJ \quad (9)$$

где, $A\gamma$ -константа теории Дебая-Хюккеля, равная 0,508; Δz^2 - алгебраическая сумма квадратов зарядов ионов, J - ионная сила раствора, β_0 - термодинамическая константа образования, β_c - концентрационная константа образования.

Для нахождения постоянных коэффициентов, входящих в уравнение Васильева (8) необходимо построить график зависимости $\lg\beta_c - \Delta z^2 \cdot A\gamma \cdot J^{1/2}/1 + 1,6 \cdot J^{1/2}$ от ионной силы. В качестве основного уравнения нами было использовано уравнение (9). Построенные на основании вычисленных значений концентрационных констант образования зависимости $\lg\beta_c - \Delta z^2 \cdot A\gamma \cdot J^{1/2}/1 + 1,6 \cdot J^{1/2}$ от ионной силы согласно уравнению (9) приведены на рис. 7. Как видно из этих зависимостей, угловой коэффициент в уравнении (9) равен b , которая в данном случае в отличие от уравнения (8) принимает как положительное, так и отрицательное значения, а отрезок оси ординаты есть величина $\lg\beta_0$.

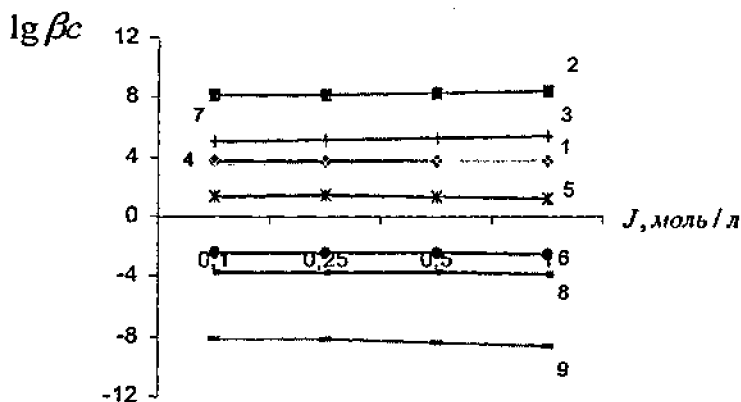


Рис.7. Зависимость $\lg \beta_c - \Delta z^2 \cdot A \gamma \cdot J^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot J^{1/2})$ от ионной силы раствора (J , моль/л) в системе Fe(III)-Fe(II)-HВm-H₂O при T=308 К, 1-FeL²⁺; 2-FeL₂²⁺; 3-Fe^{III}Fe^{II}L₂(OH)₄⁺; 4-FeL³⁺; 5-FeLOH²⁺; 6-FeL(OH)₂⁺; 7-Fe₂L₂(OH)₄²⁺; 8-FeOH²⁺; 9-Fe(OH)₂⁺.

Для установленных в исследованной системе моноядерных, полиядерного и гетеровалентного комплексов, были рассчитаны постоянные коэффициенты в уравнении (9), которые описывают все ионные равновесия и в зависимости от состава и температуры принимают конкретные значения. Например, для координационных соединений, образующихся при T=308 К уравнение (9) переходит в следующие зависимости:

$$\text{FeL}^{2+}: \lg \beta_c = 3,4 + 1,016 \cdot J^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot J^{1/2}) \quad (10)$$

$$\text{FeL}_2^{2+}: \lg \beta_c = 8,0 + 1,016 \cdot J^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot J^{1/2}) + 0,222 \cdot J \quad (11)$$

$$\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{L}_2(\text{OH})_4^+: \lg \beta_c = 5,1 + 0 \cdot J^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot J^{1/2}) + 0,222 \cdot J \quad (12)$$

$$\text{FeL}^{3+}: \lg \beta_c = 2,8 + 3,048 \cdot J^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot J^{1/2}) - 0,333 \cdot J \quad (13)$$

$$\text{FeLOH}^{2+}: \lg \beta_c = 1,2 + 1,016 \cdot J^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot J^{1/2}) - 0,278 \cdot J \quad (14)$$

$$\text{FeL}(\text{OH})_2^+: \lg \beta_c = -2,25 + 0 \cdot J^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot J^{1/2}) - 0,444 \cdot J \quad (15)$$

$$\text{Fe}_2\text{L}_2(\text{OH})_4^{2+}: \lg \beta_c = 4,65 + 1,016 \cdot J^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot J^{1/2}) + 0,333 \cdot J \quad (16)$$

$$\text{FeOH}^{2+}: \lg \beta_c = -3,8 + 1,016 \cdot J^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot J^{1/2}) - 0,333 \cdot J \quad (17)$$

$$\text{Fe}(\text{OH})_2^+: \lg \beta_c = -8,2 + 0 \cdot J^{1/2} / (1 + 1,6 \cdot J^{1/2}) - 0,333 \cdot J \quad (18)$$

Таблица 4.

Значения термодинамических констант и концентрационные константы образования моноядерных, полиядерного и гетеровалентного комплексов железа(III)-железа(II) с бензимидазолом при 308 К.

lgβ J	FeL ²⁺		FeL ₂ ²⁺		Fe ^{III} Fe ^{II} L ₂ (OH) ₄ ⁺		FeL ³⁺		FeLOH ²⁺		FeL(OH) ₂ ⁺		Fe ₂ L ₂ (OH) ₄ ²⁺	
	lgβ _c		lgβ _c		lgβ _c		lgβ _c		lgβ _c		lgβ _c		lgβ _c	
	ур.	экс.	ур.	экс.	ур.	экс.	ур.	экс.	ур.	экс.	ур.	экс.	ур.	экс.
0,0	3,4		8,0		5,1		2,8		1,2		-2,25		4,65	
0,1	3,61	3,62	8,24	8,24	5,12	5,08	3,41	3,47	1,39	1,45	-2,29	-2,26	4,9	4,9
0,25	3,68	3,68	8,33	8,33	5,15	5,15	3,56	3,58	1,41	1,43	-2,36	-2,41	5,02	4,96
0,5	3,74	3,71	8,44	8,41	5,21	5,24	3,64	3,68	1,4	1,4	-2,47	-2,49	5,15	5,22
1,0	3,79	3,82	8,61	8,56	5,32	5,34	3,64	3,73	1,31	1,26	-2,69	-2,65	5,37	5,27
b	0		0,222		0,222		-0,333		-0,278		-0,444		0,333	

Таблица 5.

Значения термодинамических констант и концентрационные константы образования моноядерных, полиядерного и гетеровалентного комплексов железа(III)-железа(II) с бензимидазолом при 318 К.

lgβ J	FeL ²⁺		FeL ₂ ²⁺		Fe ^{III} Fe ^{II} L ₂ (OH) ₄ ⁺		FeL ³⁺		FeLOH ²⁺		FeL(OH) ₂ ⁺		Fe ₂ L ₂ (OH) ₄ ²⁺	
	lgβ _c		lgβ _c		lgβ _c		lgβ _c		lgβ _c		lgβ _c		lgβ _c	
	ур.	экс.	ур.	экс.	ур.	экс.	ур.	экс.	ур.	экс.	ур.	экс.	ур.	экс.
0,0	3,5		8,1		5,2		3,2		2,1		-1,55		6,95	
0,1	3,71	3,69	8,31	8,36	5,23	5,16	3,84	3,85	2,34	2,45	-1,54	-1,62	7,19	7,21
0,25	3,78	3,74	8,38	8,41	5,28	5,26	4,05	4,11	2,44	2,48	-1,52	-1,63	7,29	7,32
0,5	3,83	3,82	8,44	8,48	5,37	5,38	4,21	4,24	2,55	2,58	-1,49	-1,56	7,4	7,44
1,0	3,89	3,92	8,49	8,54	5,53	5,49	4,37	4,36	2,71	2,69	-1,44	-1,47	7,56	7,58
b	0		0		0,333		0		0,222		0,111		0,222	

¹ В таблицах 4 и 5, ур.- значения констант образования, рассчитанных по уравнению, а экс.- те же значения, определенные экспериментально.

В уравнениях (10-18) величина $A\gamma=0,508$, представляющая межионное расстояние, остается постоянной во всех зависимостях, а величина Δz^2 принимает разные значения в зависимости от заряда комплексной частицы, кроме того, эти уравнения отличаются также значениями $Ig\beta_0$ и b . Концентрационные константы образования частиц, рассчитанные с помощью уравнений (10-18) обозначены кружочками (см. рис. 7). Константы, рассчитанные из экспериментальных данных (рис. 7, кривые 1-10) и теоретически вычисленные с помощью уравнения (9) находятся в хорошем согласии. Термодинамические константы, полученные экстраполяцией на нулевую ионную силу, рассчитанные концентрационные константы и определенные экспериментально константы образования комплексов при различных ионных силах, приведены в таблицах 4-5.

Таким образом, величины констант образования координационных соединений, образующихся в изученной нами системе в зависимости от ионной силы меняются следующим образом: константа образования монобензимидазола железа(III) возрастает, константы образования гидроксобензимидазол и дигидроксобензимидазола железа(III) имеют экстремальный характер, константы образования полиядерного и гетеровалентного координационных соединений возрастают, а константы образования моно- и дибензимидазола железа(II) также возрастают.

Такой характер влияния ионной силы на величину констант образования координационных частиц можно объяснить участием молекул растворителя в реакции комплексообразования. Увеличение ионной силы приводит к возрастанию числа заряженных частиц в растворе, в результате чего затормаживаются процессы, связанные с диссоциацией ассоциатов ионов или отщепления протонов в водных растворах.

ВЫВОДЫ

1. Методом pH-метрического титрования в интервале температур 288 + 318 K и ионных сил $0,10 + 1,00$ (моль/л) изучены протолитические свойства бензимидазола. Впервые определены величины константы ионизации катиона бензимидазола и дана полная термодинамическая характеристика этого процесса.

2. В системе железа(III)-железа(II)-бензимидазол-вода при различных температурах 288; 298; 308; 318 K и ионных силах 0,1; 0,25; 0,5; 1,0 (моль/л.) методами окредметрии, спектрофотометрии установлено образование моно-, биядерных и гетеровалентных координационных соединений. С использованием моделирования реакций образования комплексов и окислительной функции определен их состав, рассчитаны константы образования. Выявлено, что в выбранных условиях эксперимента ионная сила и температура на состав образующихся координационных соединений не влияют,

но существенно изменяют численные значения констант образования комплексов и областей их доминирования.

3. Методом температурного коэффициента в интервале температур 288+318 К рассчитаны стандартные изменения энтальпии, изобарного потенциала и энтропии, дана полная термодинамическая характеристика процессов комплексообразования.

4. Выведены эмпирические уравнения зависимости констант образования координационных соединений от ионной силы, определена закономерность влияния природы лиганда и металла комплексообразователя на характер таких прямолинейных зависимостей.

5. Анализом экспериментальных данных определены условия образования биядерного и гетеровалентного координационных соединений, по которым можно определить оптимальные условия выделения в твёрдом виде полиядерных соединений железа(III) и железа(II), являющиеся биоактивной основой противомикробных и бактерицидных лекарственных препаратов.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах

1. Раджабов У.Р., Назарова Х.Д., Юсупов З.Н. Оксредметрическое исследование системы Fe(III) - Fe(II) – бензимидазол – вода // Материалы научно–теоретической конференции профессорского–преподавательского состава и студентов «День науки». – Душанбе: ТГНУ, 2001. – С.57.
2. Раджабов У.Р., Назарова Х.Д., Юсупов З.Н. Гомо- и гетеровалентные координационные соединения, образующиеся в системе железа(II) и железа(III)–бензимидазол–вода // Сб. научных статей. 51–ой годичной научно - практической конференции с международным участием «Вода и здоровье человека». – Душанбе, 2003. – С. 267 – 269.
3. Раджабов У.Р., Назарова Х.Д., Юсупов З.Н., Имомов Р.Б., Турдиев Ш.А. Координационные соединения, образующиеся в системе Fe(III)-Fe(II)-бензимидазол вода // Материалы Международной научно-практической конференции, «Актуальные проблемы болезней животных в современных условиях». – Душанбе: ТНИВИ, 2003. -С.145-147.
4. Назарова Х.Д., Раджабов У.Р., Юсупов З.Н. Образование координационных соединений железа в водно-перхлоратных растворах бензимидазола // Материалы Республиканской конференции “Экологические проблемы и контроль качества воды”. – Душанбе: Сино, 2003. - С.23.
5. Сатторов И.Т., Турдиев Ш.А., Раджабов У.Р., Назарова Х.Д., Юсупов З.Н. Состав координационных соединений, образующихся в системе Fe(III)-Fe(II)-бензимидазол- вода. // Вторая Международная научная конференция: «Мониторинг распространения и предотвращения особо опасных болезней животных». – Самарканд, 2004. -С.203-204.
6. Назарова Х.Д., Раджабов У.Р., Юсупов З.Н. Комплексы железа с бензимидазолом // Материалы научно–практической конференции,

- посвященной 70 – летию агрономического факультета ТАУ и 80- летию г.Душанбе. – Душанбе: изд. ТАУ, 2004. –С. 107 – 108.
7. Назарова Х.Д., Раджабов У.Р., Юсупов З.Н. Влияние ионной силы на процессы образования координационных соединений в системе Fe(III)-Fe(II)-бензимидазол-вода // Материалы научно - теоретической конференции профессорского - преподавательского состава и студентов, посвященной 60-летию победы в Великой Отечественной Войне «Во имя мира и счастья на земле». - Часть 1. – Душанбе: ТГНУ, 2005. -С.59-60.
 8. Назарова Х.Д. Равновесия комплексообразования Fe с бензимидазолом // Материалы 7 научной конференции молодых ученых. –Душанбе: Ирфон, 2005. –С.215-216.
 9. Назарова Х.Д., Раджабов У.Р., Юсупов З.Н. Антимикробная активность координационных соединений с бензимидазолом // Сб.научных трудов «Актуальные вопросы земледелия», посвященной 70-летию агрономического факультета ТАУ. –Душанбе: ТАУ, 2004. -С.145-148.
 10. Назарова Х.Д., Раджабов У.Р., Юсупов З.Н. Изучение комплексообразования в системе железа(III)-железа(II) – бензимидазол-вода при различных ионных силах // Материалы первой конференции молодых ученых ТГНУ. – Душанбе: хумо, 2001. -С.58-60.
 - 11.Раджабов У.Р., Назарова Х.Д., Юсупов З.Н., Имомов Р.Б. Комплексообразование железа(III) и железа(II) с бензимидазолом // Координационные соединения и аспекты их применения. –Душанбе: ТГНУ, 2002, вып 4. –С.107-111.
 - 12.Назарова Х.Д. Комплексообразование железа с бензимидазолом в водно-перхлоратных растворах // Материалы третьей конференции молодых ученых ТГНУ. – Душанбе: хумо, 2003. -С.55-57.
 - 13.Назарова Х.Д., Раджабов У.Р., Юсупов З.Н. Влияние ионной силы на образования координационных соединений в системе Fe(III)-Fe(II)-бензимидазол-вода при 288 К. // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2005, Том XLVIII, № 1, -С.71-78
 - 14.Раджабов У.Р., Назарова Х.Д., Юсупов З.Н. Влияние ионной силы на образования координационных соединений в системе Fe(III)-Fe(II)-бензимидазол-вода при 298 К. // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2005, Том XLVIII, № 1, -С.79-86.
 - 15.Раджабов У.Р., Юсупов З.Н., Назарова Х.Д. Зависимость констант образования координационных соединений Fe(III) и Fe(II) в водных растворах бензимидазола от ионной силы при 308 К. // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2005, Том XLVIII, № 2, -С.69-74.
 - 16.Юсупов З.Н., Назарова Х.Д., Раджабов У.Р. Значения констант образования координационных соединений Fe(III) и Fe(II) в водных растворах бензимидазола при различных ионных силах. // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2005, Том XLVIII, № 2, -С.75-80.

17. Назарова Х.Д., Раджабов У.Р., Юсупов З.Н. Влияние температуры на реакцию образования координационных соединений в системе Fe(III)-Fe(II)-бензимидазол-вода. // Материалы научно-теоретической конференции профессорского-преподавательского состава и студентов, посвященной 15-й годовщине независимости РТ, Часть I., Душанбе: ТГНУ, 2006. – С.94-95.
18. Назарова Х.Д., Юсупов З.Н., Раджабов У.Р. Зависимость константы образования координационных соединений Fe(III) и Fe(II) в водных растворах бензимидазола от температуры при ионной силе 0,1 моль/л // Материалы научно-практической конференции «Основные достижения и перспективы развития фармацевтического сектора Таджикистана» с международным участием. - Вестник Авиценны, 2006. № 1-2, -С.355-358.
19. Назарова Х.Д., Раджабов У.Р., Юсупов З.Н. Влияние температуры на образование координационных соединений в системе Fe(III)-Fe(II)-бензимидазол-вода при ионной силе 0,25 моль/л. // Материалы научно-практической конференции «Основные достижения и перспективы развития фармацевтического сектора Таджикистана» с международным участием. - Вестник Авиценны, 2006. № 1-2, -С.358-363.

Разрешено к печати 08.11.06. Сдано в печать 14.11.06.
Бумага офсетная. Формат 60 x 84 1 / 16.
Печать офсетная. Заказ 96 Тираж – 100 экз.
Отпечатано ООО «Контраст»,
пр. Рудаки, 37а