

РАЗНЫЕ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА (III) И ЖЕЛЕЗА (II)
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДИБАЗОЛА

У.Р. Раджабов, З.Н. Юсупов, С.Г. Ёрмамадова, Р.Б. Имомов
Кафедра фармацевтической и токсикологической химии ТГМУ

Актуальность. В настоящее время достижения координационной химии являются объединяющим звеном между различными отраслями химической науки. В частности, различные препараты, полученные на основе координационных соединений, которые являются биологически активными веществами, играют огромную роль для процессов жизнедеятельности человека, животных и растений. Соединение этого класса широко используются как катализаторы многих промышленно важных процессов. Большинство биологических катализаторов относятся к комплексным соединениям. Например, препарат “Ферамид”, представляющий собой комплекс железа (III) с амидом никотиновой кислоты, используется для лечения железодефицитной анемии. Иммунотропная и противомикробная активность обнаружена и у других азолов, используемых в качестве противопаразитарных, антигельментных и гипотензивных препаратов (тинидазол, тиабендазол и дибазол).

Цель исследования: установление состава и определение термодинамических характеристик соединений, образующихся в водно-перхлоратных растворах дибазола.

Материалы и методы исследования. Работа выполнена методом окислительного потенциала [1-4] в интервале температур 288 – 318К и ионных силах 0,1 – 1,0 моль/л. Данный метод позволил нам при совместном анализе экспериментально полученных зависимостей φ от активности ионов водорода, концентрации дибазола и концентрации ионов железа установить число и тип соединений, образующихся в системе, содержащей одновременно окисленную и восстановленную формы иона комплексообразователя. Состав и констант устойчивости уточнены также с помощью окислительной функции дибазола. По рассчитанным значениям констант образования комплексов методом температурного коэффициента при ионных силах 0,1; 1,0 моль/л были определены значения изменения стандартной энтальпии (ΔH^0) для следующих координационных соединений: FeL^{2+} , FeL_2^{2+} , $Fe^{III}Fe^{II}L_2(OH)_4^+$, FeL^{3+} , $FeLOH^{2+}$, $FeL(OH)_2$, $Fe_2L_2(OH)_4^{2+}$, $FeOH^{2+}$, $Fe(OH)_2^{2+}$, $Fe(OH)_3$ [3 - 6].

Результаты и их обсуждение. Исследования процессов комплексообразования ионов железа (III) и железа (II) в водных растворах дибазола в интервале температур 288:318К позволили получить достоверные сведения о составе и устойчивости координационных соединений. Концентрационные константы устойчивости позволяют получить значения свободной энергии образования комплексных соединений, когда в качестве стандартного состояния выбрано состояние солевого раствора ионной силы. Константа устойчивости, свободная энергия, энтальпия и энтропия образования комплекса составляют термодинамическую характеристику этого процесса. Знание этих величин позволяет подойти к оценке факторов, определяющих устойчивость комплексов. Истинные константы устойчивости связаны со свободной энергией образования комплексных соединений

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = R T \ln \beta \quad (1)$$

Стандартные изменения энтропии, энтальпии и свободной энергии (табл.1) рассчитаны согласно приведенным ниже уравнениям:

$$\Delta H^0 = -4,576 \cdot \text{tg} \alpha \quad (2)$$

$$\Delta G^0 = -R T \ln K = -2,303 R T \lg K = -4,576 T \lg K \quad (3)$$

$$\Delta S^0 = (\Delta H^0 - \Delta G^0) / T \quad (4)$$

Рассчитанные с помощью уравнений (1-4) значения термодинамических функций реакций образования координационных соединений приведены в таблице 1.

Таблица 1

Термодинамические функции реакций образования координационных соединений в системе Fe(II)– Fe(III)-дибазол-вода при различных ионных силах и 308 К

КОМПЛЕКС	ТФ	0,1	0,25	0,5	1,0
FeL ²⁺	ΔH^0 (кДж/моль)	83,29	-19,14	-19,14	9,57
	ΔS^0 (Дж/моль·К)	34,71	28	86,75	69,1
	ΔG^0 (кДж/моль)	-27,59	-27,76	-28,65	-28,95
FeL ₂ ²⁺	ΔH^0 (кДж/моль)	-38,29	-95,72	-57,44	-134
	ΔS^0 (Дж/моль·К)	35,35	85,4	14,7	120
	ΔG^0 (кДж/моль)	-49,18	-49,41	-12,03	-50,36
Fe ^{III} Fe ^{II} L ₂ (OH) ₄	ΔH^0 (кДж/моль)	153,1	-134,01	-158,5	-15,89
	ΔS^0 (Дж/моль·К)	100	111	17,63	90,95
	ΔG^0 (кДж/моль)	-47,11	-47,88	-10,41	-50,12
FeL ³⁺	ΔH^0 (кДж/моль)	-38,29	-38,29	-3,83	-57,44
	ΔS^0 (Дж/моль·К)	32,03	31,27	80,9	91,24
	ΔG^0 (кДж/моль)	-28,42	-28,65	-28,77	-29,42
FeLOH ²⁺	ΔH^0 (кДж/моль)	-137,9	-11,44	38,29	19,14
	ΔS^0 (Дж/моль·К)	48,09	7,65	95,2	86,4
	ΔG^0 (кДж/моль)	-14,41	-9,081	-8,963	-8,963
FeL(OH) ₂	ΔH^0 (кДж/моль)	63,2	127,5	19,14	11,296
	ΔS^0 (Дж/моль·К)	243	95,19	114,6	17,3
	ΔG^0 (кДж/моль)	-11,68	16,57	-16,15	-15,33
Fe ₂ L ₂ (OH) ₄ ²	ΔH^0 (кДж/моль)	-45,76	44,035	-153,1	76,58
	ΔS^0 (Дж/моль·К)	87,1	79,2	9,68	35,3
	ΔG^0 (кДж/моль)	-18,92	-19,63	-21,22	-23,11
Fe ^{III} Fe ^{II} L ₂ OH ₄ ⁺	ΔH^0 (кДж/моль)	-153,1	-134,01	-158	-158,9
	ΔS^0 (Дж/моль·К)	34,4	22,5	19,22	81,6
	ΔG^0 (кДж/моль)	-47,11	-47,88	-10,41	-50,12
FeOH ²⁺	ΔH^0 (кДж/моль)	-38,29	59,35	7,14	3,83
	ΔS^0 (Дж/моль·К)	58,84	253	89,8	81,7
	ΔG^0 (кДж/моль)	-20,16	-20,40	-20,52	-5,102
Fe(OH) ₂ ²⁺	ΔH^0 (кДж/моль)	76,5	82,32	36,4	6,37
	ΔS^0 (Дж/моль·К)	280	293	118	34,5
	ΔG^0 (кДж/моль)	-10,00	-10,06	-10,10	-4,251
Fe(OH) ₃	ΔH^0 (кДж/моль)	48,3	15,42	22,6	4,32
	ΔS^0 (Дж/моль·К)	124	85,98	133	112
	ΔG^0 (кДж/моль)	-10,0	-11,05	-10,14	-32,54

Термодинамические функции выражены в следующих единицах измерения: ΔH^0 и ΔG^0 в кДж/моль, а ΔS^0 в э.е, т.е. энтропийных единицах из данных таблицы 1 следует, что в реакциях комплексообразования наблюдаются как эндотермические, так и экзотермические эффекты. Эндотермический эффект ($\Delta H > 0$) образования координационных соединений Fe(II) и Fe(III) в интервале температур от 288 до 318 К свидетельствует о том, что для разрушения старых связей тратится больше энергии, чем выделяется при образовании новых. Отрицательное изменение энтальпии ($\Delta H < 0$), указывает на определяющую роль эффекта гидратации комплексных частиц. При других температурах и с увеличением ионной силы для координационных соединений трёхвалентного железа величина ΔH^0 имеет также отрицательный знак.

При образовании двудерных и гетеровалентных координационных соединений значительную роль могут играть размеры лигандов. Поскольку гетероциклические соединения, выступающие в качестве лигандов, значительно крупнее молекул воды, то процесс комплексообразования может вызывать отщепление более, чем одной молекулы воды. Это может приводить к положительному изменению величины состояния энтропии. Таким образом, отрицательный знак изменения энтальпии и большой положительный знак изменения энтропии вносят большой вклад в отрицательное значение свободной энергии. Большое отрицательное изменение свободной энергии Гиббса указывает на самопроизвольность протекания реакции образования координационных соединений. Поэтому вероятность образования полиядерного и гетеровалентного комплексов по сравнению с моноядерными соединениями возрастает.

Выводы. С повышением температуры и ионной силы наблюдается возрастание отрицательных значений ΔG^0 для координационных соединений Fe(III) и Fe(II) с дибазолом, что указывает на более вероятном образовании координационных соединений железа(II) и железа(III). Таким образом, значения ΔH , ΔS^0 и ΔG^0 показывают, что образование дибазолатных координационных соединений железа(II) и железа(III) относятся к самопроизвольным процессам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Захарьевский М.С. Оксредметрия. -Л., Химия. 1967
2. Никольский Б.П., Пальчевский В.В., Пендин А.А., Якубов Х.М. Оксредметрия.-Л., Химия. 1975
3. Раджабов.У.Р., Ёрмамадова С.Г., Юсупов З.Н. Влияние ионной силы на процесс комплексообразования в системе Fe(III) –Fe(II) – дибазол – сложный растворитель при 298 К //Доклады Академии наук Республики Таджикистан, том XLVIII.№ 8, -Душанбе, 2005.-С.101-105
4. Раджабов У.Р., Ёрмамадова С.Г., Юсупов З.Н. Влияние ионной силы на образование координационных соединений в системе железо(III) – железо (II) – дибазол – сложный растворитель при 288 К //Доклады Академии наук Республики Таджикистан том XLVIII.-№ 8.-Душанбе, 2005.-С.69-73
5. Юсупов З.Н. Применение оксредметрии к изучению гетеровалентного и гетероядерного комплексообразования.//Координационные соединения и аспекты их применения. -Душанбе, ТГНУ. 1999. -С.65
6. Якубов.Х.М. Применение оксредметрии к изучению комплексообразования. -Душанбе, Дошиш, 1966

ХУЛОСА

Функсияҳои термодинамикии реаксияи ҳосилшавии пайвастагиҳои маҷмӯии оҳан (III) ва оҳан (II) дар маҳлули обии дибазол

У.Р.Раҷабов, З.Г.Юнусов, С.Г.Ёрмамадова, Р.Б.Имомов

Бо усули иқтидори оксидкунанда ва функсияҳои оксидкунанда бузургиҳои собити устуворӣ ҳисоб карда шудаанд ва вазифаҳои термодинамикии реаксияи ҳосилшавии пайвастагиҳои маҷмӯии оҳану дибазол муайян гардидаанд. Ин имкон медиҳад, ки ҷараёни худ аз худ пайдошавии ҳосилшавии пайвастагиҳои маҷмӯӣ, ки дар тиб истифода мебаранд, муайян карда шавад.

SUMMARY
TERMODINAMIC FUNCTIONS OF REACTIONS OF FORMATION OF COORDINATION COMBINATIONS OF FERRUM (III) AND FERRUM (II) AT WATER SOLUTIONS OF DIBAZOL

U.R. Rajabov, Z.N. Yusupov, S.G. Yormamadova, R.B. Imomov

By the method of oxidation potential and oxidation functions the constants of fixity was calculated, termodinamic functions of reactions of formation of complex combinations of ferrum and dibazol were determined. This gives possibility to show the self-formation of coordination combinations used in medical practice.



АКТУАЛЬНЫЕ ОБЩЕЧЕЛОВЕЧЕСКИЕ ЦЕННОСТИ В ДИНАМИКЕ СОЦИАЛЬНЫХ ДЕЙСТВИЙ СУБЪЕКТА

М.М. Азимова, Ш.Р. Ахмадов

Кафедра философии и истории таджикского народа ТГМУ

Под «общечеловеческим» можно подразумевать некоторые общие для всех исторических эпох условия жизнедеятельности людей и форм человеческого общежития, которые отражаются во всеобщих требованиях (нравственные принципы, например). В таком понимании «общечеловеческое» приобретает реальность в виде задачи, подлежащей реализации. Общечеловеческое, - что объединяет, связывает людей в историческом пространстве и времени, отнюдь не лежит на поверхности.

Характерно, что объективно, высшей ценностью, в силу своей уникальности, является сама жизнь. А для человека (субъекта), как существо природного, высшей ценностью является здоровье.

По этому поводу справедлива слова мыслителя, «...что девять десятых нашего счастья основано на здоровье. При нём жизнь становится источником наслаждения, тогда как без него решительно никакое высшее благо не может доставить удовольствия. Даже такие субъективные блага как качества ума, души, темперамента – при болезненном состоянии ослабевают и замирают» (Шопенгауэр).

Отсюда вывод, что величайшей глупостью было бы жертвовать своим здоровьем, ради чего бы то ни было: ради богатства, карьеры, образования, славы, не говоря уже о чувственных и мимолётных наслаждениях. Вернее, всем этим стоит пожертвовать ради здоровья.

Отношение человека к своему здоровью должно быть сознательным. В понимании субъекта важно избегать двух крайностей – «биологизации», и «социализации» человеческой природы.

Более того, оно скрыто не только от обыденного, но и от теоретического сознания. Жизнь устроена так, что люди в своей повседневной житейской практике скорее склонны обращать внимание на различия между собой, нежели на момент сходства. Не так-то просто увидеть всеобщее за пёстрым разнообразием национальных, классовых, частных и т.д. интересов людей, за своеобразием исторических судеб стран, эпох и цивилизаций. В этой ситуации легко сбиться с пути и принять за всеобщее то, что в действительности им не является, хотя может таковым показаться. Например, стремление к личному обогащению, власти, к счастью, удовольствию и т.д. История, да и современная жизнь показывает, что в биологических корнях человека – заложено выжить