

ДОНИШГОҲИ МИЛЛИИ ТОҶИКИСТОН

ВБД: 544.478+546.57+547.792

ТКБ: 24.233

С-57

Бо ҳуқуқи дастнавис



СОДАТДИНОВА АНЧУМАН САДРИДИНОВНА

**КОМПЛЕКСҲОСИЛКУНИИ НУҚРА (I) БО ҲОСИЛАҲОИ
ИМИДАЗОЛ ДАР ОБ ВА ҲАЛКУНАНДАҲОИ ОБИ-ОРГАНИКӢ**

АВТОРЕФЕРАТИ

дессертатсия барои дарёфти дараҷаи илмӣ
доктори илмҳои химия аз рӯйи ихтисосҳои
1.4.2. Химияи ғайриорганикӣ ва 1.4.5. Химияи физикӣ

Душанбе – 2026

Кор дар кафедраи химияи ғайриорганикӣ ва Институти илмӣ-таҳқиқотии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон иҷро шудааст.

Мушовири илмӣ: **Сафармамадзода Сафармамад Муборакшо**, доктори илмҳои химия, профессори кафедраи химияи ғайриорганикии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон;

Муқарризони расмӣ:

Бадалов Абдулхайр, доктори илмҳои химия, профессор, узви вобастаи АМИТ, профессори кафедраи химияи умумӣ ва ғайриорганикии Донишгоҳи техникийи Тоҷикистон ба номи М.С. Осимӣ;

Раҷабов Умаралӣ, доктори илмҳои химия, профессори кафедраи химияи фармасевтӣ ва захршиносии МДТ Донишгоҳи давлатии тиббии Тоҷикистон ба номи Абӯалӣ ибни Сино;

Қурбонов Амиршо Соҳибназарович, доктори илмҳои химия, директори филиали Агентии амнияти химиявӣ, биологӣ ва ядроии АМИТ дар вилояти Хатлон.

Муассисаи пешбар:

Институти химия ба номи В.И. Никитини Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон

Химояи диссертатсия санаи 08.12.2026, соати 13⁰⁰ дар ҷаласаи Шурои диссертатсионии 6D. КОА-136-и назди Донишгоҳи миллии Тоҷикистон баргузор мегардад.

Суроға: 734025, ш. Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ, 17 Донишгоҳи миллии Тоҷикистон, бинои асосӣ, толори Шурои диссертатсионӣ, ошёнаи 2-юм. **E-mail:** tojiddin_8989@mail.ru, телефон: (992)936002805, **факс:** (992-37)22117711.

Бо диссертатсия двр китобхонаи Донишгоҳи миллии Тоҷикистон ва сомонаи www.tnu.tj шинос шудан мумкин аст.

Автореферат «_____» _____ соли 2026 фиристода шуд.

Котиби Шурои диссертатсионӣ,
н.и.х., дотсент



Бобокалонов Т.Б.

Муқаддима

Мубрамии мавзуи таҳқиқот. Фаъолияти зиддимикробии нуқра(I) ва пайвастаҳои комплекси он имкон медиҳад, ки дар асоси онҳо доруворӣ, рӯйпушҳо барои асбобҳои ташхисӣ, протезҳо, маводҳо барои духтан ва бастанӣ захмҳо коркард карда шаванд. Имидазолҳо дар фармокология ба таври васеъ истифода мешаванд. Аз ҷумла, 2-метилимидазол ҳамчун моддаи ибтидоӣ ҳангоми ҳосил намудани як қатор доруҳои зидди сироятӣ истифода мешавад, 1-метил-2-меркаптоимидазол бошад дорои таъсири зиддитиреодӣ буда, дар фармакотерапия ба таври васеъ истифода мебаранд.

Маълум аст, ки комплексҳосилшавии моддаҳои доруворӣ бо ионҳои металлҳо метавонад ҳосиятҳои физикӣ-химиявии онҳоро нисбат ба муҳитҳои гидрофобӣ ва хусусиятҳои тақсимшавии онҳо тағйир диҳад. Дар натиҷа фаъолияти биологӣ шакли комплексӣ метавонад аз фаъолияти пайвастагии дорувории озод фарқ кунад.

Истифодаи пайвастаҳои координатсионии нуқра(I) бо лигандҳои сулфурдор дар электрохимия имконият медиҳад, ки дар асоси онҳо рӯйпушҳои ҳамвор ва ҷиллдор ба даст оварда шаванд.

Таҳлили адабиёт нишон дод, ки химияи координатсионии нуқра(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ то ҳол нопурра омукта нашудааст. Масалан, барои имидазол дар адабиёт танҳо маълумот барои зинаи дуҷуми комплексҳосилшавӣ бо нуқра(I) мавҷуд буда, дар бораи таъсири ҳарорат ва қувваи ионии маҳлул ба мувозинати реаксияи комплексҳосилшавӣ таҳқиқи маълумот хеле кам мебошад. Ҳамчунин, таъсири табиати ҷойивазкунанда дар молекулаи имидазол ба устувории пайвастаҳои комплекси нуқра (I) то ҳол омукта нашудааст, ки ин имконият на медиҳад қонуниятҳои умумии реаксияи комплексҳосилшавӣ муайян карда шаванд. Мушкилии ҷойдоштаро дар химияи пайвастаҳои координатсионии Ag(I) бо имидазолҳо метавон танҳо тавассути бо ба роҳ мондани таҳқиқотҳои мақсаднок ва ҷалби ҳосилаҳои бештари имидазол ҳал кард.

Фаъолияти реаксионии моддаҳо, тавсифи энергетикӣ ва кинетикӣ равандҳои химиявӣ на танҳо аз табиати зарраҳо, балки ба ҳосияти солвататсияшавии онҳо низ вобаста мебошад. Барои тавсифи ҳолати солватии ионҳо ва молекулаҳо дар маҳлул параметрҳои термодинамикӣ солвататсия, аз қабилӣ энергияи Гиббс, энталпия ва энтропия истифода мешаванд. Таҳлили тағйирёбии ин бузургӣҳо имкон медиҳад, ки таъсири мутақобилаи байни зарраҳо баҳо дода шуда, мавҷуд будан ё набудани асосиатҳо

муайян карда шавад, инчунин, таъсири ҳалкунанда ба равандҳои комплексҳосилшавӣ пайгирӣ гардад. Дар натиҷаи таҳқиқи раванди комплексҳосилшавии d–металлҳо бо аминҳо, кислотаҳои карбонӣ, аминокислотаҳо ва краун-эфирҳо бо иони металлҳо дар омехтаҳои об бо ҳалкунандаҳои органикӣ як қатор қонуниятҳо кашф карда шуданд, ки таъсири солвататсияшавии реагентҳоро ба термодинамикаи мувозинати гузариши реаксияҳо нишон дод. Аз ин рӯ, татбиқшавии қонуниятҳои барои ин гуна лигандҳо муайянгардида нисбат ба системаҳои дорои лигандҳои амидӣ ва тиоамидӣ, инчунин, имконияти танзими мақсадноки мувозинатҳои химиявӣ бо истифода аз ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ аҳаммияти махсуси илмӣ дорад.

Яке аз самтҳои мубрами таҳқиқот ин омӯзиши қонуниятҳои таъсири маутақобилаи иони нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ, инчунин муайян намудани таъсири таркиби ҳалкунандаҳои банарии об-этанол ва об-ДМСО ба солвататсияи пайвасҳои имидазолӣ, ҳосиятҳои протолитии онҳо ва устувории пайвастҳои координатсионии нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол мебошад. Натиҷаҳои бадастомада метавонанд ба рушди минбаъдаи химияи пайвастҳои координатсионии нукра(I), химияи физикии маҳлулҳо ва дигар таҳқиқотҳои фарамакологӣ мусоидат менамояд.

Дарачаи коркарди илмӣ проблемаи мавриди омӯзиш. Химияи ғайриорганикии нукраи(I) ба туфайли пайвастаҳои координатсионӣ босуръат рушд меёбад. Иони нукра дорои конфигуратсияи d^{10} буда, радиуси нисбатан калони ионӣ ва қобилияти баланди поляризатсияшавӣ дорад ва бо имидазолҳо пайвастаҳои комплекси хаттӣ ва тригоналиро ҳосил менамояд, ки дорои фаъолияти баланди реаксионӣ ва ҳосияти ҷолиби амалӣ мебошанд [1,2]. Муддати тулонӣ диққати мутахассисони соҳаи химияи координатсионии ватанӣ ва хориҷӣ аз ҷумла Сафармамадзода С.М., Мабаткадамзода К.С., Abuskhuna S. Nomiya, К.Т., Логинова, Н.В., Миронов, И.В. ба ҷудо намудани пайвастҳои комплекси нукра(I) бо лигандҳои сулфурдор дар ҳолати саҳт ва омӯзиши ҳосиятҳои физикӣ-химиявии онҳо равона шуда буд [3, 4, 5, 6]. Аз ин рӯ пайвастҳои $Ag(I)$, геометрияи пайвасткунии лигандҳо, қобилияти координатсияшавӣ, инчунин ҳосияти термикӣ ва магнитиҳои онҳо хуб омӯхта шудааст.

Дар баробари ин, таҳлили адабиёт нишон дод, ки мувозинати реаксияи комплексҳосилшавии ҳосилаҳои имидазол дар об ва

ҳалқунандаҳои обӣ-органикӣ бо нукра(I) камтар омӯхта шудаанд. Инчунин, комплексҳосилшавии зинагӣ бештар дар як ҳарорат, қувваи ионии гуногун, бе назардошти хосияти кислотагӣ-асосии лигандҳо омӯхта шудаанд, ки ин имкон наменидаҳад, то муқоисаи дурусти раванди комплексҳосилшавӣ анҷом дода шавад. Илова бар ин, масъалаи таъсири ҷойивазкуанда дар ҳалқаи имидазол (гуруҳи алкилӣ ва ё меркапто) ба устувории ҳосилшавии комплексҳо ва механизми ҳосилшавии онҳо кам омӯхта шудааст. Бо ҳамин хотир, мо дар адабиёт қаторҳое, ки устувории комплексҳои нукраро вобаста ба табиати ҷойивазкуанда дар молекулаи имидазол тавсиф мекунанд, дарёфт накардем. Ҳамчунин, таҳқиқотҳо оид ба масъалаи зоҳир намудани адади координатсионӣ аз тарафи Ag(I) дар маҳлул ва тағйирёбии он вобаста ба табиати ҷойивазкуанда ва атоми донорӣ дар молекулаи имидазол то ҳол кам ба назар мерасанд. Қайд кардан ба маврид аст, ки дар адабиёти илмӣ маълумот оид ба солвататсияи реагентҳо ва таъсири он ба мувозинати раванди комплексҳосилшавии Ag(I) бо алкил ва меркаптоҳосилаҳои имидазол амалан мавҷуд нест. Набудани чунин татқиқот баровардани хулосаҳои муътамади умумиро оид ба таъсири ҳалқунанда ба раванди комплексҳосилкунӣ душвор мегардонад.

Ҳамин тавр, дар асоси маълумоти адабиёт ва натиҷаҳои таҳқиқоти анҷомдодаи мо ба хулоса омадан мумкин аст, ки новобаста ба мавҷуд будани шумораи муайяни корҳои илмӣ оид ба пайвастаҳои координатсионии Ag(I) бо лигандҳои нитроген ва сулфурдор, масъалаи татқиқоти мукамал ва системавии мувозинати комплексҳосилшавии Ag(I) бо иштироки алкил ва меркаптоҳосилаҳои имидазол то ҳол ҳалли худро наёфтааст. Аз ҷумла, таъсири табиати лиганд, адади координатсионии амалишавандаи Ag(I) ва таъсири солвататсияи реагентҳо ба мувозинати комплексҳосилшавӣ ба таври кофӣ омӯхта нашудааст. Рисолаи мазкур ба таҳқиқи масъалаҳои дар болозикргардида бахшида шуда, ба муқоисаи тавсифҳои термодинамикӣ, ки дар маҳлул ба даст оварда шудаанд, бо натиҷаҳои барои пайвастҳои комплексӣ дар ҳолати саҳт ҳосилшуда асос ёфтааст.

Асоси методологии кори илмиро таҳқиқотҳои дар таҷриба ба даст овардашуда, таҳияи равишҳои илмӣ, таҳлил ва муқоисаи натиҷаҳои ба дастоварда ташкил медиҳанд. Ҷамъбасти натиҷаҳои кори мазкур бо истифода аз назарияи химияи координатсионӣ, термодинамикаи химиявӣ ва назарияи солвататсионӣ-

термодинамикӣ анҷом дода шудааст.

Робитаи таҳқиқот бо барномаҳо (лоиҳаҳо) ва мавзӯҳои илмӣ. Кори диссертатсионӣ дар доираи самтҳои афзалиятноки таҳқиқоти илмӣ ва илмιο-техникӣ дар Ҷумҳурии Тоҷикистон барои солҳои 2021-2025, ҳадафи чоруми Стратегияи миллии рушд – саноатикунории босуръати мамалакат, супориши давлатии Ҷумҳурии Тоҷикистон (лоиҳаи № ГР0119ТJ00981), инчунин мавзӯи илмӣ кафедраи химияи ғайриорганикии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон “Комплексҳосилкунии d-металлҳои интиқоли бо иштироки лигандҳои амидӣ ва тιοамидӣ дар маҳлули обӣ ва обӣ-органикӣ иҷро шудааст.

ТАВСИФИ УМУМИИ ТАҲҚИҚОТ

Мақсади таҳқиқот. Кори мазкур ба таҳқиқи раванди комплексҳосилшавии нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ бахшида шудааст. Дар чараёни таҳқиқот таъсири табиати лиганди органикӣ, инчунин равандҳои кислотагӣ-асосӣ ва солватсионӣ ба механизм ва хусусияти ҳосилшавии комплексҳо таҳлил карда шуданд. Ҳамчунин ба муайян намудани имкониятҳои истифодаи амалии баъзе аз пайвастаҳои комплекси ҳосилшуда диққати махсус дода шуд.

Вазифаҳои таҳқиқот. Барои ба мақсади дар пеш гузошташуда расидан чунин корхоро анҷом додан лозим омад:

-ба таври таҷрибавӣ омӯхтани параметрҳои термодинамикии солвататсияи баъзе аз ҳосилаҳои имидазол, аз ҷумла 2-метилимидазол (2МИМ), 2-этилимидазол (2ЭИМ), 2-меркаптоимидазол (2МИ) ва 1-метил-2-меркаптоимидазол (1МИ) ҳангоми гузаштан аз муҳити обӣ ба ҳалкунандаи обӣ-органикӣ. Ҳамчун ҳалкунанда системаҳои об-этанол ($H_2O-C_2H_5OH$) ва об-диметилсулфоксид ($H_2O-DMCO$) бо таносуби гуногуни ҷузъҳо баррасӣ карда шаванд. Дар асоси маълумоти таҷрибавии бадастомада таъсири табиати ҳалкунанда ва таркиби он ба хусусиятҳои солвататсияи пайвастаҳои органикии зикршуда таҳлил гардида, қонуниятҳои мувофиқи ин раванд муайян карда шаванд;

-бо ситифода аз усули титронии потенциометрӣ (pH-метрӣ) муайян намудани бузургҳои pKa барои 2МИМ, 2ЭИМ, 2МИ ва 1МИ дар муҳити обӣ ва обӣ-органикии таркибашон гуногун. Натиҷаҳои бадастовардашударо бо назардошти солвататсияшавии зарраҳо шарҳ додан. Дар асоси назарияи солвататсионӣ-термодинамикӣ ба тағйирёбии ҳосияти кислотагӣ-асосии ҳосилаҳои имидазол ҳангоми

гузаштан аз об ба системаҳои $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ва $\text{H}_2\text{O}-\text{DMCO}$ баҳо додан;

-муайян кардани собитаҳои устувории пайвастаҳои комплекси нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар об ва ҳалқунандаҳои обӣ-органикӣ. Дар асоси натиҷаҳои таҷрибавии бадастомада ҳисоб кардани қимати энергияи Гиббси раванди комплексҳосилшавро дар ҳалқунандаҳои номбурда;

-омӯзиши таъсири эффекти солвататсияшавии реагентҳо ба тағйирёбии параметрҳои термодинамикии реаксияи комплексҳосилшавии Ag(I) бо ҳосилаҳои имидазол. Ба таҳлили саҳми солвататсияшавии реагентҳо дар тағйирёбии энергияи Гиббси раванди додашуда ҳангоми гузаштан аз муҳити обӣ ба ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ ($\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ва обӣ-диметилсулфоксидӣ ($\text{H}_2\text{O}-\text{DMCO}$) таваҷҷуҳи махсус кардан;

-бо мақсади тасдиқ кардани зинагӣ гузаштани реаксияи комплексҳосилшавӣ, кокарди методикаи оптималии синтези пайвастаҳои комплекси нукра (I) бо ҳосилаҳои имидазол. Дар асоси таҳқиқоти таҷрибавӣ таркиби стехиометрии комплексҳо, сохт ва структураи онҳоро муайян кардан. Дар баробари ин, ба роҳ мондани таҳқиқотҳо оид ба ҳосиятҳои биологӣ ва электрохимиявии пайваستҳои комплекси нукра(I) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол.

Объекти таҳқиқот. Омӯзиши раванди кислотагӣ-асосӣ ва солвататсияшавии алкил ва меркаптоҳосилаҳои имидазол, комплексҳосилкунии нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар об ва ҳалқунандаҳои обӣ-органикӣ.

Мавзӯи (предмет) таҳқиқот. Таъсири ҳосияти солвататсияшавӣ ва ҳосиятҳои кислотагӣ-асосии ҳосилаҳои имидазол ба мувозинати реаксияи комплексҳосилшавии нукра(I) бо 2МИМ, 2ЭИМ, 2МИ ва 1МИ дар об ва ҳалқунандаҳои обӣ-органикӣ. Омӯзиши ҳосиятҳои физикӣ -химиявӣ ва биологӣ пайвастаҳои комплекси нукра(I) бо 2МИМ ва 2МИ.

Навгониҳои илмӣ таҳқиқот:

Бори аввал бо усули тақсимшавии байни фазаӣ байни ду фазаи омехтанашаванда, коэффитсенти тақсимшавӣ ва тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши 2МИМ, 2ЭИМ, 2МИ ва 1МИ аз об ба ҳалқунандаҳои обӣ-спиртӣ ва обӣ-диметилсулфоксидӣ ҳисоб карда шуданд. Нишон дода шуд, ки тағйирёбӣ ҳолати солвататсияшавии ҳосилаҳои имидазол ($\Delta_r G^0$) на танҳо ба таркиби ҳалқунандаи бинарӣ,

инчунин, аз табиати ҷойивазкунанда дар молекулаи имидазол низ вобаста мебошад;

-таъсири ҷойгиршавии радикалҳои алкилӣ ва меркапто гурӯҳ дар молекулаи имидазол ба хосиятҳои кислотагӣ-асосии он нишон дода шуд. Муайян гардид, ки пайваستшавии радикали алкилӣ бо атоми нитроген хосияти асосии молекуларо кам намуда, баръакс пайвастшави бо атоми карбони ҳалқа хосияти асосии онро зиёд менамояд. Сабаби суҷуд шудани хосияти асосии 2-меркаптоимидазолҳо ин мавҷуд будани онҳо дар маҳлул дар шакли имидо-тионӣ мебошад. Дар ин ҳолат атоми гидроген аз атоми сулфур канда шуда, ба атоми нитроген мегузарад. Дар натиҷа пайвасткунии протони беруна суҷуд мешавад;

Гузариш аз об ба омехтаи он бо этанол ба хосияти кислотагӣ - асосии 2-меркаптоимидазолҳо кам таъсир мерасонад. Барои 1МИ нишон дода шудааст, ки тағйирёбии энергияи Гиббси пересовататсияи $H1MI^+$ ва H^+ вобаста аз таркиби ҳалқунандаи об-этанолӣ ба таври ҳамсамт (симбатӣ) тағйир меёбад ва фарқияти қиматҳои адабии онҳо қариб пурра бо тағйирёбии саҳми солватсионии протон ҷуброн карда мешавад;

Таҳлили саҳми солватасияшавии реагентҳо дар тағйирёбии энергияи Гиббси протонизатсияи 1МИ нишон дод, ки қимати нулии тағйирёбии энергияи Гибси гузариши реаксия аз об ба ҳалқунандае, ки 0,1 ҳиссаи молии диметилсулфоксид дорад, аз ҳисоби эффекти ҷубронии пурраи саҳми солвататсияи шакли протонизатсияшудаи 1МИ ва протон бо назардошти хеле суҷуд солвататсияшавии 1МИ ба вуҷуд меояд.

Бори аввал раванди комплексҳосилшавии $Ag(I)$ бо алкил ва меркаптоҳосилаҳои имидазол дар об ва ҳалқунандаҳои H_2O - CH_3OH , H_2O – C_2H_5OH , H_2O -ДМСО ва H_2O -ДМФА-и таркибашон тағйирёбанда таҳқиқ карда шуд. Таркиб, сохт ва устувории термодинамикии пайвастаҳои комплекси ҳосилшуда ($lg\beta$, ΔH^0 , ΔS^0 ва ΔG^0) муайян карда шуданд;

Аз рӯи натиҷаҳои таҳқиқоти гузаронидашуда чунин хулосаҳо бароварда шуд:

- нукраи(I) бо алкилҳосилаҳои имидазол пайвастаҳои комплекси хаттии мономерӣ, ки адади координатсионииаш ду ва бо меркаптоҳосилаҳо бошад, комплексҳои тригоналии семарказӣ бо адади координатсионии се ҳосил мекунад;

- дар координатсияи алкилҳосилаҳои имидазол бо $Ag(I)$ ҳамчун маркази донорӣ атоми нитрогени пиридинӣ, ки гурӯҳи ($-C=N$)

доранд, иштрок менамояд. Дар мавриди меркаптоҳосилаҳо координатсионияшавӣ асосан тавассути гурӯҳи тиокарбонилӣ ($C=S$) -и ҳалқаи имидазол амалӣ мегардад. Иони нитрат дар пайвасти комплекси трис-ивазшудаи таркибаш $[Ag(1MI)_3]NO_3$ дар сфераи беруна ҷойгир буда, бо молекулаи 1-метил-2-меркаптоимидазол банди гидрогениро ҳосил менамояд;

- устувории пайвастиҳои комплекси нукра(I) бо меркаптоҳосилаҳои имидазол нисбат ба алкилҳосилаҳои он ду маротиба зиёд мебошад. Дар таҳлили термодинамикӣ ташаккули ин комплексо омили асосӣ ҷузъи энталпия ба ҳисоб меравад;

- аз нуқтаи назари усули солвататсионӣ-термодинамикӣ таъсири табиати ҳалқунанда ба мувозинати гузариши реаксияи комплексҳосилшавӣ баҳо дода шуд. Таҳқиқи таъсири ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ ба энергия Гиббси гузариши реаксияи ҳосилшави пайвасти комплекси $Ag(I)$ бо 1-метил-2-меркаптоимидазол ва 2-меркаптоимидазол нишон дод, ки дар тамоми таносубҳои ҳалқунандаи обӣ-спиртӣ эффекти компенсатсияшавии саҳми солвататсияи иони марказӣ ва лиганд мушоҳида мешавад. Дар натиҷа тағйирёбии ҳолати солватии зарраҳои комплекси равиши реаксияи ҳосилшавии онҳоро муайян менамояд.

Аҳамияти назариявӣ ва амалии таҳқиқот. Кори диссертатсионии анҷомдодашуда характери фундаменталӣ ва амалӣ дорад. Муқаррар намудани қонуниятҳои ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол метавонанд барои пешгӯии таркиб ва устувории комплексиҳои дигар металлҳои интиқоли бо имидазолҳо истифода шаванд. Натиҷаҳои таҳқиқот дар маҳсулҳои ғайриобӣ имконият фароҳам меоранд, ки ҳалқунандаҳои обӣ-органикӣ барои ҳосил намудани пайвастиҳои устувортари лигандҳои тиоамидӣ бо иони нукра(I) нисбат ба маҳсули обӣ истифода гарданд, ки махсусан барои муайянкунии иони металлҳо дар обҳои партовӣ, ки дорои ҳалқунандаҳои органикӣ мебошанд, аҳамияти амалӣ дорад. Қиматҳои бадастовардаи собитҳои тақсимшавӣ, тавсифҳои миқдорӣ мувозинати кислотагӣ-асосӣ, инчунин функцияҳои термодинамикӣ реаксияи комплексҳосилшавӣ дар об ва ҳалқунандаи обӣ-органикӣ метавонанд ҳамчун маълумотнома барои ҳисоби мувозинатаи реаксияи комплексҳосилшавӣ истифода гарданд.

Нуктаҳои ба ҳимоя пешниҳодшаванда:

- қонуниятҳои тағйирёбии солвататсияи 2-меркаптоимидазол, 1-метил-2-меркаптоимидазол ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалқунандаи об-этанолӣ ва обӣ-диметилсулфоксидӣ муқаррар карда шуданд. Нишон дода шуд, ки таъсири таркиби ҳалқунанда ба солвататсияи ин павастҳо дар муҳити обӣ-этанолӣ аз сохтори молекула ва мавҷудияти гурӯҳи метилӣ вобаста буда дар муҳити обӣ-диметилсулфоксидӣ солвататсияи ҳар ду пайвастагӣ пурзӯр мешавад;

-қонуниятҳои таъсири сохти молекулавӣ ба ҳосиятҳои асосии ҳосилаҳои имидазол муайян карда шуд. Нишон дода шуд, ки пайваст шудани гурӯҳи алкилӣ ба атоми карбони ҳалқаи имидазол асоснокӣ молекуларо зиёд намуда, дар вақти ҷойгиршавӣ дар назди атоми нитроген асоснокӣ онро коҳиш медиҳад. Мавҷудияти гурӯҳи меркапто ва бартарии шакли имидотионӣ низ қобилияти ин павастҳоро ба пайваст кардани протон суст мекунад;

-барои ҳосилаҳои таҳқиқшудаи имидазол собитаҳои протонизатсия дар маҳлулҳои обӣ-этанолӣ ва обӣ-диметилсулфоксидии таркибашон гуногун муайян карда шуданд. Ҳудуди таркиби ҳалқунандаҳо, ки дар онҳо тағйирёбии қиматҳои pK_a характери ғайримонотонӣ дорад, муайян гардиданд. Дар асоси энергияи Гиббсӣ гузариш таъсири солвататсияи шаклиҳои молекулавӣ ва протонизатсияшудаи лиганд, инчунин иони гидроген ба ҳолати мувозинати протонизатсияшавӣ муқоиса гардид;

-қонуниятҳои комплексҳосилкунии нукра(I) бо алкил ва меркатоҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ муқаррар карда шуданд. Нишон дода шуд, ки комплексҳосилкунӣ зина ба зина сурат мегирад, таркиб ва устувории зарраҳои комплекси ҳосилшаванда аз табитаи гурӯҳҳои функционалии лиганд вобастаанд. Мавҷудияти меркапто гурӯҳ устувории комплексҳои нукра(I) –ро зиёд намуда дар термодинамикаи ҳосилшавии онҳо саҳми энталпия нақши асосӣ дорад;

-барои пайвастҳои комплекси нукра(I) бо ҳосилаҳои таҳқиқшудаи имидазол вобастагии собитаҳои устуворӣ аз таркиби ҳалқунандаҳои обӣ-этанолӣ ва обӣ-диметилсулфоксидӣ муқаррар карда шуд. Дар асоси тавсифҳои термодинамикии гузариши иони нукра(I), лиганд, ва зарраҳои комплекси ҳосилшуда саҳми тағйирёбии солвататсияи онҳо дар ҷойивазкунии мувозинатҳои комплексҳосилкунӣ муайян гардид. Дар системаҳои обӣ-этанолӣ ва обӣ-диметилсулфоксидӣ саҳми реагентҳо қисман ҳамдигарро ҷуброн мекунанд, дар тағйирёбии солвататсияи зарраи комплексӣ равиши мувозинати комплексҳолишавӣ нақши муҳим дорад;

-вобастагии тақриб ва сохти пайвастиҳои комплекси нукра(I) аз табиати ҷойивазкунанда дар молекулаи имидазол муқаррар карда шуд. Барои ҳосилаҳои алкилӣ ҳосилшавии комплекси мономерӣ бо адади координатсионии ду ва барои меркаптоҳосилаҳо адади координатсионии се муқаррар карда шуд. Натиҷаҳои таҳқиқот дар маҳлӯл бо маълумоти омӯзиши пайвастиҳои ҷудокардашуда дар ҳолати саҳт мувофиқат мекунад. Имконияти истифодаи пайвасти комплекси нукра(I) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол дар ду самти амалӣ нишон дода шуд: барои омӯзиши минбаъдаи таъсири антитиреодии он ва ҳамчун навъи электролит барои нукрапушкунӣ электрохимиявӣ.

Дарачаи эътимоднокии натиҷаҳо. Эътимоднокии натиҷаҳои илмӣ бадастомада бо истифодаи усулҳои муносири физикию химиявӣ таҳлил, истифодаи усулҳои стандартӣ ва кокарди омории натиҷаҳои таҷрибавӣ тасдиқ карда шудааст. Такроршавандагии натиҷаҳои бадастовардашуда далели бозътимоднокии онҳо мебошад. Нуктаҳои асосӣ ва хулосаҳои муҳими таҳқиқот дар маҷаллаҳои тақризшавада ба таъри расиданд.

Мутобиқати диссертатсия ба шиносномаи ихтисоси илмӣ. Кори диссертатсионӣ ба бандҳои шиносномаи ихтисосҳои зерин мувофиқат мекунад:

1.4.2. Химияи ғайриорганикӣ: Банди 2. Коркарди усулҳои синтези моддаҳои ғайриорганикӣ. Банди 3. Синтез ва омӯзиши структура ва хосияти мавод дар асоси пайвастиҳои ғайриорганикӣ. Банди 6. Химияи пайвастиҳои координатсионӣ.

1.4.5. Химияи физикӣ: Банди 2. Бо усули таҷрибавӣ муайян кардани хосиятҳои термодинамикии моддаҳо, ҳисобкунии функсияҳои термодинамикии системаҳои соддаю мураккаб, аз ҷумла дар асоси усулҳои термодинамикаи статистикӣ, омӯзиши термодинамикаи тағдилёбии фазаҳо ва гузаришҳои фазаӣ. Банди 4. Назарияи маҳлӯлҳо, таъсири мутақобилаи байномолекулавӣ ва байни зарраҳо. Банди 10. Алоқамандии қобилияти реаксионии реагентҳо бо сохтҳои онҳо ва шароитҳои гузаронидани реаксияи химиявӣ.

Саҳми шахсии доктарабӣ дарачаи илмӣ дар таҳқиқот. Саҳми муаллиф дар гузоштани масъалаҳои илмӣ, таҳияи стратегияҳо ва интихоби усулҳои таҳқиқот, инчунин дар ташкил ва гузаронидани таҳқиқоти таҷрибавӣ назаррас аст. Ҳамчунин муаллиф дар шарҳу тафсири маълумотҳои бадастоварда, таҳлил ва ҷамъбасти натиҷаҳои таҷрибаҳои гузаронидашуда, таҳияи хулосаҳои кори диссертатсионӣ ва асоснокии натиҷаҳои кор саҳми назаррас дорад.

Тасвир ва амалисозии натиҷаҳои диссертатсия. Натиҷаҳои

асосии кори диссертатсионӣ дар конференсияҳои сатҳи ҷумҳуриявӣ ва байналмилалӣ зерин пешниҳод гардиданд:

Конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-назариявии “Асосҳои рушди дурнамои илми химия баҳшида ба 60-солагии факултети химия ва хотираи д.и.х., профессор, академик Нумонов Ишанкул Усмонович”, (Душанбе, 2020); Конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-назариявии ҳайати устодону кормандон ва донишҷӯёни ДМТ. (Душанбе, 2020); Конференсияи ҷумҳуриявӣ бо иштироки олимони хорҷӣ дар мавзӯи “Пайваستҳои комплексӣ ва ҷанбаҳои истифодабарии онҳо”, баҳшида ба 70-солагии хотираи узви вобастаи АИЧТ, доктори илмҳои химия, профессор Аминҷонов А.О. (Душанбе 2021); Конференсияи байналмилалӣ илмӣ-назариявии “Дурнамои рушди таҳқиқот дар соҳаи химияи пайвастҳои координатсионӣ ва ҷанбаҳои истифодабарии онҳо (Душанбе 2022); Конференсияи ҷумҳуриявӣ дар мавзӯи “Нақши усулҳои ҳозиразамони таҳлил дар рушди илм ва техника” (Душанбе, 2022); Конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-амалӣ дар мавзӯи «Вазъи кунунӣ ва дурнамои таҳлили физикӣ-химиявӣ», баҳшида ба эълон гардидани ҳадафи чоруми стратегӣ – саноатикунории кишвар, солҳои 2022-2026 – “Солҳои рушди саноат” 65-солагии кафедраи химияи умумӣ ва ғайриорганикӣ ва гиромидошти хотири арбоби илм ва техникаи тоҷикистон, доктори илмҳои химия, профессор Лутфулло Солиев, (Душанбе, 2023); Конференсияи байналмилалӣ илмӣ-амалӣ баҳшида ба 75-солагии таъсисёбии ДМТ. (Душанбе 2023); VI-умин конференсияи байналмилалӣ илмӣ: «Проблемаҳои кимиёи физикӣ ва координатсионӣ» (Душанбе, 2024); Конференсияи Байналмилалӣ оид ба “Термодинамикаи химиявӣ”, (Иванова 2024); Конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-амалӣ дар мавзӯи “Вазъи кунунӣ ва дурнамои таҳлили физикӣ-химиявӣ (Душанбе, 2025); Конференсияи байналмилалӣ Чугаев дар мавзӯи “Химияи пайвастҳои координатсионӣ” (Қазон, 2025); Конференсияи байналмилалӣ илмию амалӣ дар мавзӯи: “Химияи таҳлиلى ва аҳаммияти он дар рушди илмҳои табиатшиносӣ ва техникаӣ” (Душанбе, 2025); Конференсияи байналмилалӣ илмию амалӣ дар мавзӯи “Пайвастаҳои комплексӣ ва ҷанбаҳои истифодабарии онҳо” (Душанбе, 2025).

Интишорот аз рӯйи мавзӯи диссертатсия. Дар асоси кори диссертатсионӣ 36 маводи илмӣ нашр шудааст, ки аз ин теъдод: 1 нахустпатент, 1 санади татбиқ, 15 мақола дар маҷаллаҳои

тақризшавадаи Комиссияи олии аттестатсионии назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ва Федератсияи Россия, 19 фишурдаи мақола дар конференсияҳои байналхалқӣ ва ҷумҳуриявӣ мебошад.

Соҳтор ва ҳаҷми диссертатсия. Диссертатсия аз муқаддима, 5 боб, 280 саҳифаи чопи компютерӣ, 52 расм, 58 ҷадвал, хулосаҳои умумӣ, тавсия ва замимаҳо иборат аст.

МУНДАРИҶАИ АСОСИИ ДИССЕРТАТСИЯ

Муқаддимаи кори диссертатсионӣ иҷрогардида аз мубрамияти мавзӯ, дараҷаи омӯзиши масъалаҳо ва асосҳои методологӣ иборат аст. Дар характерситикаи умумии он мақсади кор, наwgониҳои кори иҷрошуда, аҳаммияти назариявӣ ва амалии, эътимоднокии натиҷаҳои бадастоварда, нуқтаҳои асосие, ки ба ҳимоя пешниҳод мешаванд, инчунин саҳми шахсии муаллиф инъикос мегарданд.

Дар боби якум (шарҳи адабиёт) панҷ зербоб мавҷуд аст, ки ба пайвастаҳои нуқра ва истифодабарии онҳо, мувозинати кислотагӣ-асосии пайвастаҳои органикӣ ва таъсири ҳалкунанда ба ин мувозинат, пайвастаҳои комплекси металлҳои интиқоли бо лигандҳои сулфур, нитроген ва оксигендор, назарияи солвататсионӣ –термодинамикӣ ва истифодаи он барои муайян кардани таъсири ҳалкунанда ба мувозинати реаксияи комплексҳосилшавӣ, ҳосияти электрохимиявии электролитҳо ва руйпушкунӣ дар асоси пайвастаҳои комплексӣ бахшида шудааст.

Таҳлил ва ҷамъбасти сарчашмаҳои илмӣ дар адабиёти нашршуда нишон дод, ки пайвастаҳои нуқра дар соҳаҳои гуногуни илм ва техника, аз ҷумла дар химияи аналитикӣ, электрохимияи саноати электронӣ, фармасевтика ва дигар соҳаҳо васеъ истифода мешавад. Омӯзиши маълумоти мавҷда нишон медиҳад, ки хусусиятҳои кислотагӣ-асосии ҳосилаҳои синфҳои гуногуни пайвастаҳои органикӣ ҳам дар муҳити обӣ ва ҳам дар ҳалкунандаҳои обию органикӣ ба таври кофӣ муфассал таҳқиқ шудаанд.

Аминджанов А.А. бо ҳамкоронаш бо истифода аз «аз системаи оксиду-барқароршавӣ $RSSR/RS$, ки дар ин ҷо $RS\ N,N$ -этилентиомочевина раванди комплексҳосилшавии рений(V)-ро бо N,N -этилентиомочевина дар 7 мол/л HCl ва ҳарорати 273K омехтанд. Нишон дода шуд, ки бо зиёдшавии консентратсия аз 5 то 7 мол/л HCl қимати собитаҳои зинагии устуворӣ пайвастҳои комплекси дар маҳлул ҳосилшуда кам мешаванд» [7]. Скорим Н.А. «дар асоси синтези малатҳои кобальт(II), мис(II), ва рух $MMalat3H\ 20$ дар ҳудуди pH 6,5-7,8 имидазолмалатҳои таркибашон $MIm\ x\ MalatnH\ 20(x=1,3; n=0-3)$. ба даст оварданд. Таҳлилҳои химиявӣ, таҳлили СИ намакҳо дар муқоисаи спектри лигандҳо гузаронида шуда аз

ҳосилшавии намакҳои омехталигандро шаҳодат медиҳад. Бо усули фото ва спектрофотометрӣ дар маҳлули обӣ бо pH 6,5-7,3 барои Co^{2+} ва Cu^{2+} таркиби комплексҳои монолигандии $[\text{MIm}_2]^{2+}$, $[\text{MMalat}]$ муқаррар карда шудааст. Устувории комплексҳои билигандии имидазолмалатҳо муайян гардидааст» [8]. С.М.Сафармамадов бо ҳамуаллифонашон «бо усули титронии потенсиометрӣ раванди комплексҳосилшавии нукраҳо бо 2-меркаптобензимидазол (МБ) дар маҳлул бо таркиби гуногуни спирти этил таҳқиқ намуданд. Дар ин шароит ҳосияти кислотагӣ-асосӣ 2-меркаптобензимидазол омӯхта шуд. Нишон доданд, ки «молекулаи 2-меркаптобензимидазол дар ҳудуди pH 0,5-2,5 протонизатсия мешавад, ва дар pH 7-8 молекулаи МБ дар шакли молекулавӣ (99,72%) ва аз pH 11 боло дар шакли заряди манфӣ қарор дорад. Муқаррар карда шудааст, ки ҳангоми баҳамтаъсиркунии нукра бо МБ ду зарраи комплекси ҳосил мешавад. Собитаҳои умумии устувории пайваستҳои моно- ва бис комплекси нукра дар таркиби гуногуни этанол ҳисоб карда шудаанд. Нишон дода шуд, ки бо зиёдшавии ҳиссаи этанол дар маҳлул ба афзудани устувории пайвастҳои комплекси нукра(I) бо 2МБ оварда мерасонад» [9]. Усачёва Т.Р. ва дигарон «бо усули таҷсимшавии байнифазавӣ энергияи Гиббси гузариши эфири 18-краун-6 ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалқунандаи обӣ-диметилсулфоксиди (ДМСО = 0.0 -0.97 ҳисс.моли.) дар 298,15K муайян карданд. Нишон доданд, ки тағйирёбии таркиби ҳалқунандаи обӣ-органикӣ дар устувории солватоконкомплексҳои 18-краун-6 оварда намерасонад. Таҳлили солвататсияи реагентҳо дар омехтаи мувозинати реаксияи комплексҳосилшавии нукра (I) бо эфири 18-краун-6 дар ҷойивазкунии об ба диметилсулфоксид гузаронида шуд» [10]. Д.М.Буров, С.Ф. Леденков ва В.Н. Вандишев «термодинамикаи комплексҳосилшавии миси(II) бо 1-фенилаланин дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ омӯхта собитаи диссотсиатсияро дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ, ки аз 0 то 0,7 ҳисс.молии спирт дорад, муайян карданд. Тағйирёбии энергияи Гиббс барои раванди гузариш аз об ба ҳалқунандаи бинарии фенилаланин, аниони Phe^- ва пайвасти комплекси ҳисоб карда шудааст $[\text{CuPhe}]^+$. Муайян карда шуд, ки солвататсияи сусти гуруҳи донории лиганд дар ҳалқунанда дар концентратсияи баланди этанол бо зиёдшавии устувории комплекси $[\text{CuPhe}]^+$, ҳамроҳӣ карда мешавад» [11]. М.А.Волков, И.А.Кузмина, Т.Р.Усачева «таъсири таркиби ҳалқунандаи этано-диметилсулфоксид ба устувории пайвасти комплекси иони нукра (I) бо эфири 18-краун-6 омӯхта, муқаррар намуданд, ки бо зиёдшавии концентратсияи диметилсулфоксид дар омехтаи устувории каронатҳои нукра кам мешаванд. Пешниҳод шудааст, ки омилҳои муайянкунанда дар

чойивазкунии мувозинати комплексҳосилшавӣ тағйир ёфтани ҳолати солватии иони марказӣ мебошад» [12]. Некрасова Л.П. «собитаҳои ионизатсия ва эффектҳои спектралӣи протонизатсияи диаминҳои симетрии қатори бисбензимидазолӣ муайян намудаанд. Нишон дода шудааст, ки мавҷудияти пули метилени дар молекулаи бисбензимидазол боиси зиёд шудани қимати собитаи якуми ионизатсия ва фарқияти назарраси асосиятнокии атомҳои нитрогени ҳалқаи бензимидазол мегардад» [13]. Литкин А.И. «энталпияҳои реаксияҳои кислотагӣ-асосии метилглитсинро дар маҳлулҳои оби кислотаи нитрат ва гидроксиди калий дар ҳарорати 298,15K ва қувваи ионии 0,25; 0,50 ва 0,75 дар ҳузури KNO_3 муайян намуданд. Тавсифҳои стандартӣи термодинамикии реаксияҳои кислотагӣ-асосии N-метилглитсин ҳисоб карда шуданд. Ҳамчунин таъсири консентратсияи электролити фон ба энталпияи диссоциатсияи саркозин мавриди баррасӣ қарор гирифтааст» [14]. Усачева Т.Р. вамҳамкоронашон бо усули калориметрия эффекти гармии кислотаи малеинатро муайян намуданд. Нишон дода шудааст, ки «дар ҳалқунандаи омехтаи об-этанол афзоиши хусусияти экзотермии солвататсияи кислотаи малеинат ҳангоми тағйир ёфтани таркиби ҳалқунанда H_2O -EtOH бо ҳади ақал дар $\sim 0,2$ хиссаи молии EtOH мушоҳида мегардад. Минбаъд зиёд шудани миқдори этанол дар омехтаи бинарӣ ба пурзӯр шудани хусусияти экзотермии ҳалшавии кислотаи малеинат оварда мерасонад» [15]. «Термодинамикаи реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳои Ag(I) бо 2,2-дипиридил дар ҳалқунандаҳои H_2O -ДМСО таҳқиқ карда шудааст. Аз маълумоти калоримерӣ энталпияҳои реаксияҳои ташаккули комплексҳои $[\text{AgDipy}]^+$ ва $[\text{AgDipy}_2]^+$ дар ҳалқунандаҳои обӣ-диметилсулфоксидӣ, ки аз 0,0 то 0,8 хиссаи молии ДМСО доштанд, ҳисоб карда шуданд. Таҳлили саҳми солватасионии ҳамаи реагентҳо дар тағйирёбии устувории комплексҳои $[\text{AgDipy}]^+$ ва $[\text{AgDipy}_2]^+$ гузаронида шуд. Муайян гардид, ки зиёдшавии консентратсияи диметилсулфоксид дар ҳалқунанда ба энергетикаи реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳои яклигандӣ ва билигандии Ag^+ бо Dipy таъсири муқобил мерасонад» [16]. Н.В.Тукумова «бо усули титрикунии потенциометрӣ собитаҳои устувории пайвастҳои координатсионии ионҳои никел ва кобалтро бо аниони кислотаи янтрат дар ҳалқунандаҳои обӣ-этанолӣ ҳангоми қувваи ионии 0,1 ва $T=298,15\text{K}$ муайян намуд. Муқаррар карда шуд, ки бо зиёд шудани миқдори этанол дар маҳлул қимати $\lg \beta$ –и комплексҳои монолигандии ионҳои таҳқиқшаванда бо аниони кислотаи янтрат меафзояд. Дар асоси таҳлили тавсифҳои термодинамикӣ раванди солвататсияи реагентҳои иштироккунанда дар комплексҳосилшавӣ муайян гардид, ки афзоиши

устувории комплексҳои суксианитии ионҳои никел ва кобальт дар ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ асосан бо сустшавии солвататсияи аниони кислотаи янтарат вобаста мебошад» [17]. Баҳром Дилшод ва ҳаммуаллифонаш раванди комплексҳосилшавии $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ -ро бо 2-метилимидазол мавриди омӯзиш қарор додаанд. Нишон дода шуд, ки «дар изофаи зиёди 2-метилимидазол дар маҳлул се иони хлорид аз таркиби $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ иваз карда мешаванд. Собитаҳои устувории пайвастҳои комплексӣ дар доираи васеи ҳарорат ва қувваи ионии маҳлул собитаҳои умумии устувории комплексҳо меафзоянд. Собитаҳои термодинамикии ҳамаи шаклиҳои комплексӣ низ ҳисоб карда шудаанд. Муайян гардид, ки ташаққули ҳамаи шаклиҳои комплексӣ бо фрубарии энергия чараён мегирад. Афзоиши энтропия ҳангоми комплексҳосилшавӣ эҳтимолан натиҷаи пайдо шудани об яхғудохта аз қабатҳои гидратии ионҳо дар натиҷаи реаксияҳо мебошад. Қимати энергияи Гиббс дар ҳамаи марҳилаҳои комплексҳосилшавӣ манфӣ аст. Худ бахудгузари реаксияи комплексҳосилшавӣ асосан аз ҳисоби саҳми энтропия таъмин мегардад» [18].

Дар адабиёти илмӣ маълумот дар бораи таъсири солвататсияшавии реагентҳо дар раванди комплексҳосилшавии нуқра (I) бо алкил ва меркаптаҳосилаҳои имидазол вучуд надорад. Набудани чунин маълумот имконияти таҳлили амиқ ва хулосабарории умумиро оид ба раванди комплексҳосилшавӣ ба таври назаррас маҳдуд мегардонад.

Дар боби дуюм натиҷаҳои омӯзиши рафтори сольватсияи ҳосилаҳои имидазол ва хусусиятҳои кислотагӣ-асосии онҳо дар муҳитҳои обию органикӣ чамъбаст карда шудаанд. Мазмуни боб ба се фасли ба ҳам алоқаманд муттаҳид шудааст. Зербоби аввал ба омӯзиши тағйирёбии хосиятҳои солватсионии 2-метилимидазол, 2-меркаптоимидазол ва 1-метил-2-меркаптоимидазол ҳангоми гузариш аз об ба ҳалкунандаҳои омехта дар асоси этанол ва диметилсулфоксид бахшида шудааст. Дарачаи таъсири мутақобилаи пайвастаҳои таҳқиқшаванда бо чузъҳои ҳалкунанда тавассути параметрҳои термодинамикии интиқоли онҳо байни муҳитҳои гуногун арзёбӣ карда шуд. Ҳамчун меъёри асосии миқдорӣ тағйирёбии энергияи Гиббс ҳангоми интиқоли истифода гардид, ки қиматҳои он аз рӯи коэффисиентҳои тақсимшавии моддаҳо дар системаи дуфазавии H_2O –гексан муайян карда шуданд.

Қиматҳои бадастомадаи параметрҳои термодинамикии гузариши 2-метилимидазол, 2-этилимидазол, 2-меркаптоимидазол ва 1-метил-2-меркаптоимидазол дар омехтаи обӣ-этанолӣ дар чадвали 1 оварда шудаанд.

Чадвали 1. – Қиматҳои параметрҳои термодинамикии гузариши 2-метилимидазол, 2-этилимидазол, 2-меркаптоимидазол ва 1-метил-2-меркаптоимидазол дар омехтаҳои обӣ-этанолӣ

Лигандҳо	χ, ҳисс.молӣ, спирти этил		
	0,1	0,25	0,5
	$\Delta_{tr}G^0$		
2МИ	0,71	0,84	2,88
1МИ	2,29	1,10	0,78
2МИМ	2,16	-1,53	-3,87
2ЭИМ	2,09	-1,10	-3,79

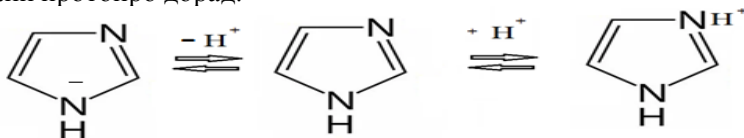
Аз чадвали 1 дидан мумкин аст, ки барои алкилҳосилаҳои имидазол энергияи Гиббси гузариш ($\Delta_{tr}G^0$) аз об ба ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ дар концентратсияи пасти ҳалқунандаи ғайриобӣ қимати мусбат қабул мекунад. Баъдан бо зиёдшавии ҳалқунандаи ғайриобӣ дар маҳлул қиматаш манфӣ мешавад. Муайян карда шуд, ки табиати радикалҳои алкилӣ ба солвататсияшавии ҳосилаҳои имидазол таъсири кам мерасонад. Ворид намудани меркаптогурӯҳ ба қобилияти солвататсияшавии молекулаи имидазол таъсири калон мерасонад. Барои 2-меркапто ва 1-метил-2-меркаптоимидазол энергияи Гиббси гузариш бо зиёдшавии концентратсияи этанол дар маҳлул қимати мусбат қабул мекунад, ки нишонаи сусти шудани солвататсияи ин молекулаҳо аст. Мавҷудияти экстремумҳо дар вобастагии тағйирёбии функсияҳои термодинамикии солвататсия аз таркиби ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ дар концентратсияҳои пасти этанол метавонад эҳтимолан бо зоҳиршавии эффекти солвофоби алоқаманд бошад, ки тағйирёбии сохтори ҳалқунандаи обӣ-этанолро дар бар мегирад.

Таҳлили маълумотҳое, ки дар чадвали 2 оварда шудааст, нишон медиҳад, ки барои меркаптоҳосилаҳои имидазол ҳангоми гузаштан аз об ба маҳлули обӣ-ДМСО солвататсияшавӣ пурзӯр мегардад, ки далели он қимати манфӣ қабул кардани энергияи Гиббси гузариш мебошад.

Чадвали 2. - Тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши 2МИ ва 1МИ аз об ба ҳалқунандаи обӣ-ДМСО. T=298,15 К

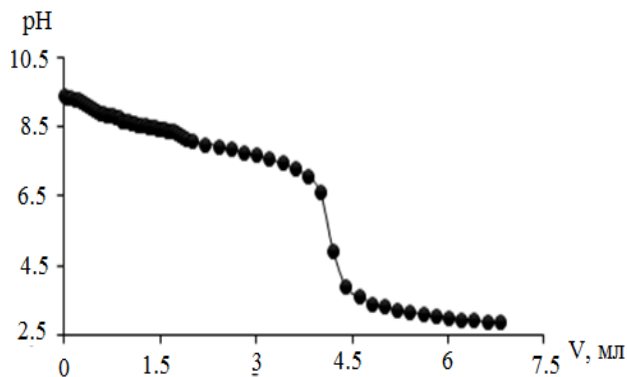
Лиганд	χ, ҳисс.молӣ, ДМСО		
	$\Delta_{tr}G^0$		
	1	2	3
	0,1	0,25	0,5
2МИ	-2,38	-4,0	-1,55
1МИ	-0,23	-2,32	-3,53

Боби дуҷуми рисола ба таҳқиқи хосияти кислотагӣ-асосии ҳосилаҳои имидазол дар об ва ҳалқунандаҳои обӣ-органикӣ бахшида шудааст. Имидазол ҳамчун пайвасти амфотерӣ қобилияти пайваст ва додани протонро дорад:

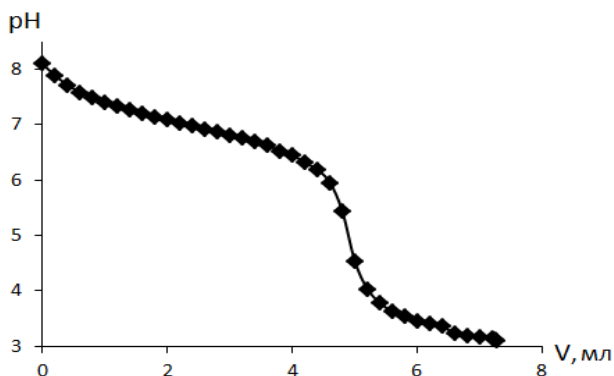


Протонизатсияи молекулаи имидазол аз ҳисоби атоми нитрогени сеюми ҳалқа ва депротонизатсия бошад, аз ҳисоби атоми нитрогени якуми ҳалқа ба амал меояд. Мавҷудияти радикалҳо ва ғуруҳҳои функционалӣ дар ҳалқаи имидазолӣ ба хосиятҳои кислотагӣ - асосии он таъсири муайян расонда метавонанд. Дар баробари ин табиати ҳалқунанда низ ба хосияти кислотагӣ-асосии ин пайвастҳо таъсир мерасонад.

Барои муайян кардани хосияти кислотагӣ-асосии 2-метилимидазол, 2-этилимидазол, 2-меркаптоимидазол ва 1-метил-2-меркаптоимидазол усули потенциометрӣ ва pH-метрӣ истифода шуд. Дар расми 1,2 вобастагии pH аз $V_{\text{НС}}$ барои 2-этилимидазол оварда шудааст.



Расми 1. - Вобастагии pH аз $V_{\text{НС}}$ барои маҳлули обии 2-этилимидазол. $T = 298,15\text{K}$



**Расми 2. - Вобастагии рН аз $V_{НС}$ дар ҳалқунандаи ДМФА 2-этилимидазол
T= 298,15K**

Аз расми 1 дидан мумкин аст, ки дар қачхаттаи титронии 2ЭИМ аз ҳаҷми титрнат як ҷаҳиши рН мавҷуд аст. Ҳамин қонуниятро дар вобастагии функсияи Беррум аз рН низ барои ҳосилаҳои имидазол мушоҳида кардан мумкин аст. Ҳангоми титронидани рН-метрӣ функсияи Беррум ($\bar{n}$) аз 0,49 то 0,962 тағйир меёбад, ки аз як зина протонизатсияшавии 1МИ шаҳодат медиҳад. Дар ҷадвали 3 собатаҳои протонпайвасткунии ҳосилаҳои имидазол дар маҳлули обӣ оварда шудааст.

Ҷадвали 3. - Собатаҳои протонпайвасткунии ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ дар ҳароратҳои 298,15 ва 308,15K

Лигандҳо	pK _a	
	298,1K	308,1K
2-этилимидазол	7,93±0,06	7,89±0,04
2-метиylimидазол	7,81±0,04	7,78±0,02
Имидазол	7,05±0,02	-
2-меркаптоимидазол	2,97±0,05	2,90±0,03
1-метил-2-меркаптоимидазол	2,11±0,04	2,08±0,02

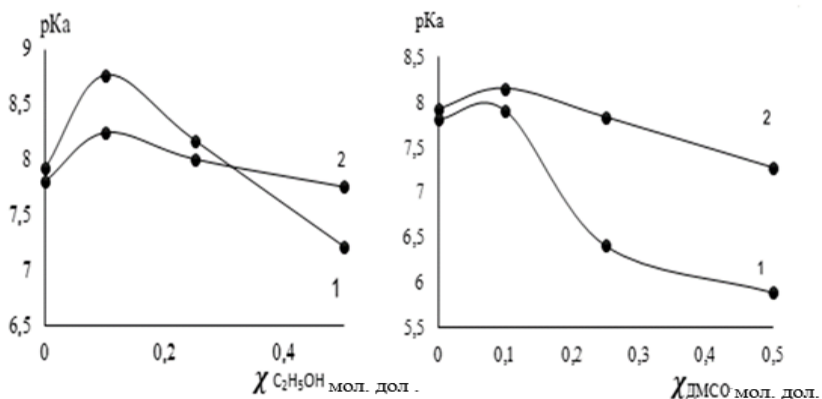
Таҳлили адабиёт ва натиҷаҳои бадастовардаи мо нишон дод, ки ворид намудани радикалҳои алкилӣ ба ҳалқали имидазолӣ дар ҳолати 2 асоснокии онро зиёд мекунад (ҷадвали 3). Дар асоси таҳқиқотҳои гузаронидашуда ва адабиёти илмӣ мо қатори тағйирёбии ҳосияти кислотагӣ-асосии алкилҳосилаҳои имидазолро вобаста ба ҷойгиршавии гурӯҳҳои алкилӣ дар ҳалқаи имидазолӣ ба тарзи зерин пешниҳод менамоем: 1-метил-2-меркаптоимидазол (2,11)

<2-меркаптоимидазол (2,97) <2-меркаптобензимидазол (5,13) <N-метилимидазол (6,66) <N-этилимидазол (6,70) <имидазол (7,05) <4-метилимидазол (7,54) <2-метилимидазол (7,80) <2-этилимидазол (7,93). Дар қаторе, ки пешниҳод шудааст, дидан мумкин аст, ки пайваст шудани радикали алкилӣ ба атоми нитрогени ҳалқа асоснокии молекуларо кам ва бо атоми карбони ҳалқа бошад зиёд менамояд. Сабаби чунин тағирёби он аст, вақте, ки радикалӣ алкилӣ бо атоми нитрогени пиролӣ пайваст аст нишондиҳандаи дараҷаи ароматнокии молекула кам мешавад ва атоми нитрогени пиридинӣ барои протонпайвасткунӣ дастраснотар мешавад. Дар ҳолати пайваст шудани радикали метилӣ ба атоми карбон, зичии абри электронӣ аз ҳисоби эффекти индуктивӣ +J дар болои атоми нитрогени пиридинӣ зиёд мегардад.

Мувофиқи натиҷаҳои бадастомада (ҷадвали 3), қимати pK_a барои 2МИ ва 1МИ дар муҳити обӣ ба 2,97 ва 2,11 воҳиди логорифми ва барои имидазол бошад, мувофиқи адабиёт ба 7,05 баробар аст. Ин далел аз пастшавии назарраси хосияти асосии меркаптоҳосилаҳо нисбат ба имидазоли озод мебошад. Сабабаи коҳиш ёфтани хосияти асосии 2-меркаптоимидазол дар он аст, ки ин пайваста дар маҳлул, асосан, дар шакли тионӣ мавҷуд буда, гузариши атоми гидроген аз атоми сулфур ба атоми нитрогени пиридини қобилияти пайвасшавии протони берунаро суст мекунад.

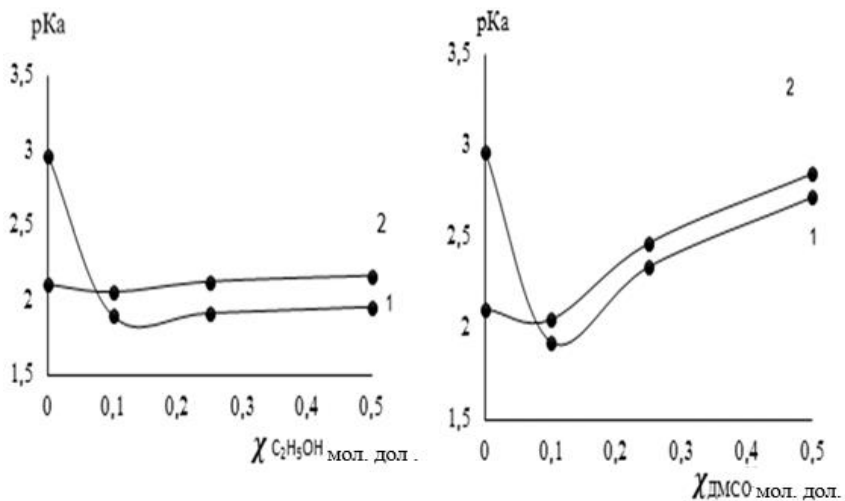
Ҳарчанд дар адабиёти муосир маълумоти алоҳида оид ба хосияти кислотагӣ-асосии имидазол ва ҳосилаҳои он мавҷуд бошад ҳам, он асосан, ба муҳити обӣ тааллуқ дорад. Аммо дар муҳити обӣ-органикӣ чунин татқиқот қариб анҷом дода нашудааст. Натиҷаҳо оид ба хосиятҳои кислотагӣ-асосии ҳосилаҳои имидазол дар ҳалқунандаҳои обӣ-спритӣ, обӣ-ДМСО, обӣ-ДФА аз тарафи мо омукта шуда, дар нашрияҳои илмӣ дарҷ гардидаанд.

Дар расми 3 вобастагии $pK_a = f(\chi_{\text{ҳалқунанда}})$ барои 2-метилимидазол ва 2-этилимидазол дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ ва обӣ-ДМСО оварда шудааст. Натиҷагирӣ аз таҳқиқотҳои гузаронидашуда нишон дод, ки барои алкилҳосилаҳои имидазол максимум дар вобастагии $pK_a = f(\chi_{\text{ҳалқ.}})$ ҳангоми консентратсияи ҳалқунандаи органикӣ ба 0,1 мол/л баробар будан, мушоҳида мегардад.



Расми 3. - Вобастагии $pK_a = f(\chi_{\text{халк.}})$: 2-метилимидазол (1), 2-этилимидазол (2)

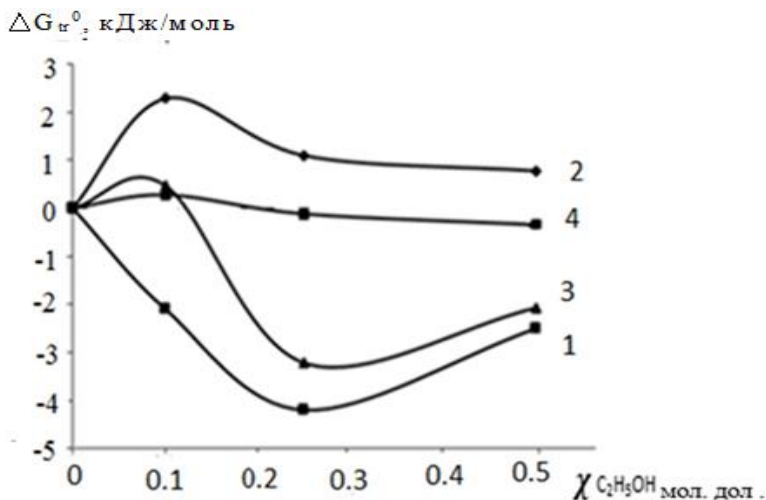
Барои меркаптохосилаҳои имидазол вобастагии $pK_a = f(\chi_{\text{халк.}})$ экстермалӣ аст. Вале барои ин гуруҳи лигандҳо бо афзудани консентратсияи ҳалкунандаи ғайриобӣ аввал хосияти асосӣ кам шуда, баъдан меафзояд (расми 4). Минимум дар ин вобастагӣ ҳангоми 0,1 ҳисс.молӣ будани консентратсияи ҳалкунандаи ғайриобӣ мушоҳида мешавад.



Расми 4. - Вобастагии $pK_a = f(\chi_{\text{халк.}})$: 2-меркаптоимидазол (1), 1-метил-2-меркаптоимидазол (2)

Дар зербоби сеюм натиҷаи татқиқотҳо оид ба таъсири ҳалкунанда ба термодинамики раванди протонизатсияи ҳосилаҳои имидазол оварда шудааст. Барои таҳлили таъсири ҳалкунанда ба термодинамикаи раванди протонизатсияи лигандҳои органикӣ, бо назардошти маълумот дар бораи солвататсияшавии онҳо ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалкунандаи обӣ-органикӣ, назарияи солвататсионӣ-термодинамикиро, ки аз тарафи олими совети Крестов Г.М. пешниҳод шудааст, истифода намудем. Барои таҳлили таъсири ҳалкунанда ба раванди протонизатсияи лигандҳои органикӣ солвататсияи ҳамаи иштирокчиёни мувозинати кислотагӣ-асосиро ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ доништан зарур буд. Бояд қайд кард, ки энергияи Гиббси солвататсияи ҳосилаҳои имидазол аз об ба ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ ба таври таҷрибавӣ аз тарафи мо муайян карда шуда, натиҷаҳои он дар зербоби 2.1-и автореферат натиҷагири шудааст. Тағйирёбии энергияи Гиббси протон ($\Delta_{tr}G^0H^+$) аз об ба ҳалкунандаи обӣ-органикӣ бошад, аз адабиёти илмӣ гирифта шуд.

Дар расми 5 динамикаи солвататсияшавии реагентҳо ва тағйирёбии энергияи Гиббси протонпайваستкунии 1-метил-2-меркаптоимидазол дар ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ оварда шудааст.

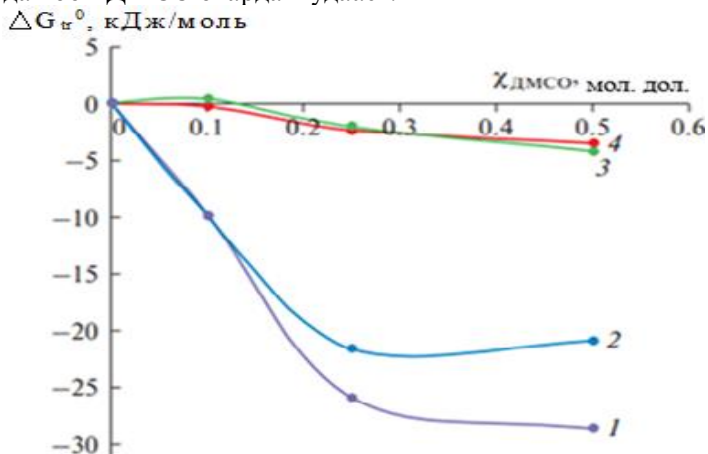


Расми 5. - Тағйирёбии энергияи Гиббси гузариш аз об ба ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ барои: 1- $\Delta_{tr}G^0H^+$; 2- $\Delta_{tr}G^0_{1MI}$; 3- $\Delta_{tr}G^0_{[1MI]^+}$; 4- $\Delta_{tr}G^0_I$

Гузариш аз об ба ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ ба ҳосиятҳои кислотагӣ-асосии 1-метил-2-меркаптоимидазол таъсири калон намерасонад. Сабаб дар он аст, ки бузургии энергияи Гиббси солвататсияи $[H1MI]^+$ ва H^+ вобаста ба таркиби ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ ба таври симбатӣ тағйир меёбад ва фарқият дар байни ин бузургиҳо пурра бо тағйирёбии саҳми солвататсияшавии 1МИ қариб ҷуброн карда мешаванд. Ҳамин тариқ, тағйироти ками энергияи Гиббси гузариши реаксияи протонпайвастунии 1МИ-ро бо фарқияти байни $\{\Delta_{tr}G^0_{H1MI^+} - \Delta_{tr}G^0_{H^+}\}$ ва шакли молекулавии 1МИ ($\Delta_{tr}G^0_{1MI}$) фаҳмондан мумкин аст.

Диметилсулфоксид ба фарқият аз спирти этил ҳосияти баландтари донорӣ дорад ва ин метавонад ба қобилияти солватҳосилкуниаш бо пайвастуни органикӣ таъсири муайян расонад. Дар зербоби 2.1. дар натиҷаи таҳқиқоти гузаронидаамон исбот кардем, ки барои молекулаи 1МИ энергияи Гиббси гузариш аз об ба ҳалқунандаи обӣ-спиртӣ қимати мусбат дошта, баръакс барои ҳалқунандаи обӣ-ДМСО қимати манфӣ дорад.

Дар расми 6 саҳми реагентҳо дар тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши протонпайвастунии 1-метил-2-меркаптоимидазол аз об ба ҳалқунандаи обӣ-ДМСО оварда шудааст.



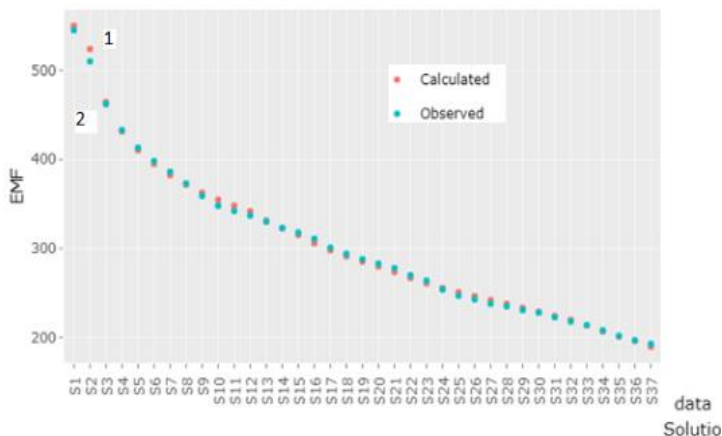
Расми 6. -Тағйирёбии энергияи Гиббси гузариш аз об ба ҳалқунандаи обӣ-ДМСО барои: 1- $\Delta_{tr}G^0_{[H1MI]^+}$; 2- $\Delta_{tr}G^0_{H^+}$; 3- $\Delta_{tr}G^0$; 4- $\Delta_{tr}G^0_{1MI}$

Таҳлили саҳми солвататсияшавии реагентҳо дар тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши протонпайвастунии 1МИ нишон дод, ки ҳеле кам тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксия аз об ба ҳалқунандаи обӣ-ДМСО, ки ба 0,1 ҳиссаи. мол. ДМСО рост меояд,

асосан аз ҷуброншавии саҳми солвататсияшавии шакли протонидашудаи 1-метил-2-меркаптоимидазол ва протон, инчунин тағйироти ночиз дар ҳолати сольватии 1МИ вобаста аст. Иловаҳои минбаъдаи ДМСО ба таркиби ҳалкунандаи обӣ-органикӣ то 0,5 ҳиссаи. моли ба он оварда мерасонад, ки саҳми солвататсияшавии зарраи протонизатсияшуда (H1MI^+) бар саҳми сольвататсияшавии протон (H^+) зиёд гашта дар баробари ин солвататсияи 1-метил-2-меркаптоимидазол низ меафзояд. Дар натиҷа, қимати $\Delta_{\text{H}}G^0$, сарфи назар аз саҳми манфии солвататсияшавии протон ва 1МИ қимати манфӣ мегирад. Дигар ҳел карда гуем, қимати манфӣ қабул кардани $\Delta_{\text{H}}G^0$ аз бехтар сураат гирифтани солвататсияшавии заррачаи протонизатсияшуда вобаста аст.

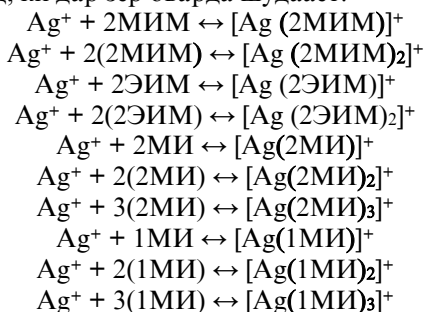
Дар **боби сеюм** маълумоти таҷрибавӣ ва таҳлили он оид ба комплексҳосилшавии нуқра (I) бо 2-метилимидазол, 2-этилимидазол, 2-меркаптоимидазол ва 1-метил-2-меркаптоимидазол дар об ва ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ оварда шудаанд. Раванди комплексҳосилшавии нуқра (I) бо ҳосилаҳои имидазол бо истифода аз усули потенсиметрии таҳлил дар асоси электродҳои навъи якум Ag^+/Ag (**зербоби 3.1**) мавриди омузиш қарор гирифтааст. Шумораи зарраҳои комплексӣ ва собитаҳои устувории онҳо бо истифода аз барномаи онлайн компютерии Constant Evaluator ҳисоб карда шуданд.

Барои муайян намудани шумораи зарраҳои комплексӣ ва ҳисоби кардани собитаҳои умумии устувории онҳо ба барнома қимати потенциали стандартӣ электродии системаи Ag^+/Ag ва кунчи майли он, тағйирёбии потенциал дар раванди титронидан, собитаи протонизатсияи лиганди органикӣ, концентратсияи реагентҳо дар ҳар як нуқтаи титронӣ ва эҳтимолияти гузариши реаксияҳои комплексҳосилшавии нуқра (I) бо ҳосилаҳои имидазол (бо дарназардошти адади координатсионии максималӣ, ва қобилияти ҳосилшавии шакли димерии комплексҳо) ворид карда шуданд. Дар расми 6 вобастагии потенциали система Ag^+/Ag аз рақами тартибӣ дар ҳар як нуқтаи титронӣ, ки дар он концентратсияи 2-меркаптоимидазол ҳангоми комплексҳосилшавии нуқраи (I) бо ин лиганд рост меояд, оварда шудааст. Мувофиқати маълумотҳои таҷрибавӣ (Екс) бо натиҷаҳои моделсозии назариявӣ (Етеор.) ба дурустии схемаи интиҳобшудаи комплексҳосилшавӣ ишора мекунад.

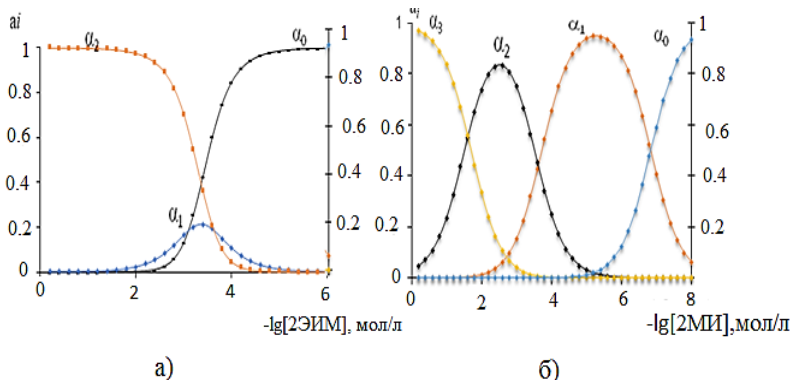


Расми 7. - Вобастагии потенциали системаи Ag^+/Ag^0 аз концентратсияи 2-меркаптоимидазол ҳангоми комплексҳосилшавии нуқра (I) бо ин лиганд. 1- $E_{\text{таҷр.}}$; 2- $E_{\text{назар.}}$

Таҳқиқотҳои гузаронидашудаи мо нишон доданд, ки нуқра(I) метавонад бо ҳосилаҳои имидазол ду ва ё зиёда пайвасти комплексиرو ҳосил кунад. Муйян карда шуд, ки таркиби стехиометрии комплексҳои ҳосилшаванда аз табиат ва сохтори гуруҳҳои функсионалии дар молекулаи лигандҳо мавҷудбуда вобаста бошад. Дар асоси маълумоти таҷрибавӣ схемаи реаксияҳои мувозинатии комплексҳосилшавии нуқра(I) бо ҳосилаҳои имидазол пешниҳод карда шуд, ки дар зер оварда шудааст:



Дар расми 8 (а,б) барои исботи зинагӣ гузаштани реаксияҳои комплексҳосилшавӣ диаграммаҳои тақсимшавии комплексҳои нуқра(I) бо 2-этилимидазол ва 2-меркаптоимидазол дар ҳарорати 298,15K ва қувваи ионии 0,1 мол/л оварда шудааст.



Расми 8. - Диаграммаи тақсимшавии пайвастиҳои комплекси нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар 298,15K:

а) $\alpha_0 - [\text{Ag}]^+$; $\alpha_1 - [\text{Ag}2\text{ЭИМ}]^+$; $\alpha_2 - [\text{Ag}(2\text{ЭИМ})_2]^+$

б) $\alpha_0 - [\text{Ag}]^+$; $\alpha_1 - [\text{Ag}(2\text{МИ})]^+$; $\alpha_2 - [\text{Ag}(2\text{МИ})_2]^+$; $\alpha_3 - [\text{Ag}(2\text{МИ})_3]^+$

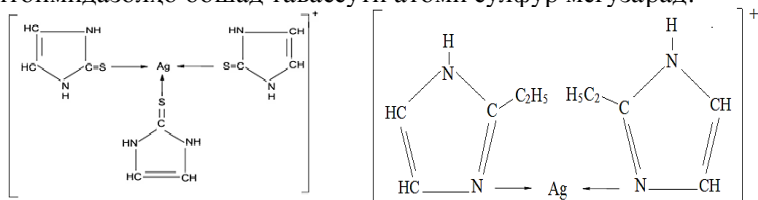
Аз диаграммаҳои тақсимшавӣ дидан мумкин аст, ки ҳангоми ба ҳамтаъсирунии нукра (I) бо 2-этилимидазол ва 2-меркаптоимидазол комплексҳосилшавии зинагӣ меғузарад ва ҳар як комплекс вобаста аз консентратсияи лиганд ҳудуди муайяни ҳосилшавӣ ва ба дигар шакл табдилёбиро дорад.

Дар ҷадвали 4 собатаҳои устувори пайвастиҳои комплекси нукраи (I) бо ҳосилаҳои имидазол, ки бо истифода аз барномаи KEV ҳисоб гардиданд, оварда шудааст.

Ҷадвали 4. - Собатаҳои умумии устувори зарраҳои комплекси нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол. T= 298,15K. J=0,1 мол/л

Мувозинати реаксияи комплексҳосилшавӣ	Собатаҳои устуворӣ
$\text{Ag}^+ + 2\text{МИМ} \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИМ})]^+$	$\lg\beta_1 = 3,92 \pm 0,03$
$\text{Ag}^+ + 2(2\text{МИМ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИМ})_2]^+$	$\lg\beta_2 = 7,01 \pm 0,02$
$\text{Ag}^+ + 2\text{ЭИМ} \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{ЭИМ})]^+$	$\lg\beta_1 = 3,01 \pm 0,05$
$\text{Ag}^+ + 2(\text{ЭИМ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{ЭИМ})_2]^+$	$\lg\beta_2 = 6,73 \pm 0,03$
$\text{Ag}^+ + 2\text{МИ} \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИ})]^+$	$\lg\beta_1 = 6,84 \pm 0,03$
$\text{Ag}^+ + 2(2\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИ})_2]^+$	$\lg\beta_2 = 10,56 \pm 0,03$
$\text{Ag}^+ + 3(2\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИ})_3]^+$	$\lg\beta_3 = 12,27 \pm 0,41$
$\text{Ag}^+ + 1\text{МИ} \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})]^+$	$\lg\beta_1 = 6,34 \pm 0,02$
$\text{Ag}^+ + 2(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_2]^+$	$\lg\beta_2 = 9,77 \pm 0,03$
$\text{Ag}^+ + 3(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_3]^+$	$\lg\beta_3 = 12,38 \pm 0,03$

Аз ҷадвал дидан мумкин аст, ки стехиометрия ва устувории пайвастагиҳои комплекси нукра (I) бо ҳосилаҳои имидазол, аз таркиб ва сохти ин лигандҳои органикӣ вобастагии калон дорад. Мисол собитаҳои устувории меркапто ҳосилаҳои имидазол ба якдигар наздик буда, аз собитаҳои устувории имидазол ва алкил ҳосилаҳои он ба таври назаррас калон мебошанд. Ин фарқият эҳтимолан аз тарзи координатсияшавии лигандҳо бо иони нукра(I) вобаста аст. Координатсияшавии нукра(I) бо имидазол, 2-этилимидазол ва 2-метиличидазол тавассути атоми нитроген ва дар меркаптоимидазолҳо бошад тавассути атоми сулфур мегузарад:



Дар асоси таҷқиқотҳои гузарондаи худ ва маълумотҳои дар адабиёт ҷамъовардашуда ба мо муяссар шуд, ки як қатореро оид ба тағйирёбии устувории пайвастҳои комплекси нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол пешниҳод намоем:

$$[Ag(2ЭИМ)_2]^+ (lg\beta_2 = 6,73) < [Ag(ИМ)_2]^+ (lg\beta_2 = 6,96) < [Ag(МИМ)_2]^+ (lg\beta_2 = 7,01) < [Ag(МБ)_2]^+ (lg\beta_2 = 9,25) < [Ag(1МИ)_2]^+ (lg\beta_2 = 9,77) < [Ag(2МИ)_2]^+ (lg\beta_2 = 10,56).$$

Бояд қайд кард, ки комплексҳосилшавии нукра бо ҳосилаҳои имидазол аз тарафи мо дар маҳлулҳои бисёр сероб омехта шудааст. Собитаҳои устувории концентратсионие, ки барои ин системаҳо ҳисоб карда шудаанд, ба собитаҳои термодинамикӣ хеле наздиканд ва онҳоро тақрибан баробар ҳисоб кардан мумкин аст. Бо истифода аз собитаҳои устувории термодинамикӣ, аз тарафи мо энергияи Гиббси реаксияи комплексҳосилшавӣ аз рӯи муодилаи $\Delta G^0 = -2,3RTlg\beta^0$ барои ҳамаи системаҳо ҳисоб карда шуд.

Ҷадвали 5.- Қимати энергияи Гиббси реаксияи комплексҳосилшавии нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар маҳлули обӣ

Мувозирати реаксияҳои комплексҳосилшавӣ	ΔG^0 , кҶ/мол
1	2
$Ag^+ + 2МИМ \leftrightarrow [Ag(2МИМ)]^+$	$-21,48 \pm 0,17$
$Ag^+ + 2(2МИМ) \leftrightarrow [Ag(2МИМ)_2]^+$	$-40,08 \pm 0,11$
$Ag^+ + 2ЭИМ \leftrightarrow [Ag(2ЭИМ)]^+$	$-16,22 \pm 0,29$

Идомаи ҷадвал 5	
1	2
$\text{Ag}^+ + 2(2\text{ЭИМ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{ЭИМ})_2]^+$	$-37,89 \pm 0,17$
$\text{Ag}^+ + 2\text{МИ} \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИ})]^+$	$-39,01 \pm 0,17$
$\text{Ag}^+ + 2(2\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИ})_2]^+$	$-59,50 \pm 0,17$
$\text{Ag}^+ + 3(2\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИ})_3]^+$	$-73,77 \pm 2,34$
$\text{Ag}^+ + 1\text{МИ} \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})]^+$	$-35,50 \pm 0,11$
$\text{Ag}^+ + 2(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_2]^+$	$-55,56 \pm 0,17$
$\text{Ag}^+ + 3(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_3]^+$	$-70,26 \pm 0,17$

Дар **зербоби 3.1.** қонуниятҳои гузариши реаксияи комплексҳосилшавии Ag(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ оварда шуда, инчунин омилҳои, ки устувории пайвастҳои комплекси ҳосилшударо муайян мекунанд, ошкор карда шуданд. Барои мукамал намудани таҳқиқотҳо дар давоми корҳои анҷомдодашуда, инчунин вазифа гузошта шуд, ки таъсири таркиби ҳалкунанда низ ба мувозинати комплексҳосилшавии нуқтаи (I) бо ҳосилаҳои имидазол дар омехтаи ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ омехта шавад. Натиҷаи ин таҳқиқотҳо дар **зербоби 3.2.** пешниҳод гардиданд. Интиҳоби ҳалкунандаҳои омехта ба он асоснок карда мешавад, ки тағйирёбии таркиби онҳо боиси тағйирёбии гузаронандагии диэлектрикии муҳит, сохт ва дараҷаи солвататсияи реагентҳо, инчунин фаъолияти зарраҳои реаксионӣ мегардад. Ин омилҳо ба параметрҳои термодинамикии раванди комплексҳосилшавӣ таъсир мерасонанд. Таҳқиқи таъсири табиат ва таркиби ҳалкунандаи обӣ-органикӣ имконият медиҳад, ки нақши эффекти солвататсияшавӣ ва таъсири байни молекулавӣ дар раванди комплексҳосилшавӣ амиқтар дарк карда шавад.

Барои муайян кардани стехиометри ва собитаҳои умумии устувории пайвастаҳои комплекси Ag(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ (обӣ-этанол, обӣ-ДМСО ва обӣ-ДМФА) натиҷаҳои титркунии потенциометрӣ бо истифода аз барномаи KEV коркард карда шуд.

Таҳқиқотҳои гузаронидаи мо нишон дод, ки ҳангоми гузариш аз маҳлули обӣ ба маҳлули оби-этанолӣ, новобаста ба концентратсияи ҳалкунандаи ғайриобӣ дар системаи $\text{Ag}^+ - 1\text{-метил-2-меркаптоимидазол}$, се зарраи комплексӣ ҳосил мешавад (ҷадвали 6). Дар маҳлули обӣ низ шумораи зарраҳои комплекси ҳосилшаванда дар ин система ба се баробар буд (**зербоби 3.1**). Ҳамин қонуният

ҳангоми ҳосилшавии пайвастаҳои комплекси нукра(I) бо дигар ҳосилаҳои имидазол низ дар ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ мушоҳида мешавад, яъне, шумораи зарраҳои комплекси ҳосилшаванда ба таркиби омехтаи ҳалкунандаҳо вобастагӣ надорад.

Ҷадвали 6. - Собитаҳои умумии устувории термодинамикии комплексҳои нукра (I) бо ҳосилаҳои имидазол дар ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ таркибашон тағйирёбанда. T=298,15K

а) 2-метилимидазол

ҲЕОН, ҲИС. МОЛӢ	$\lg\beta_1^0$ [Ag2МИМ] ⁺	$\lg\beta_2^0$ [Ag(2МИМ) ₂] ⁺
0,00	3,92±0,05	7,01±0,02
0,10	4,29±0,07	7,72±0,02
0,25	4,47±0,04	7,96±0,01
0,50	4,58±0,01	8,11±0,01

б) 2-этилимидазол

ҲЕОН, ҲИС. МОЛӢ	$\lg\beta_1^0$ [Ag(2ЭИМ)] ⁺	$\lg\beta_2^0$ [Ag(2ЭИМ) ₂] ⁺
0,00	3,01±0,05	6,73±0,03
0,10	3,57±0,06	7,37±0,04
0,25	3,99±0,03	7,50±0,01
0,50	4,01±0,04	7,53±0,01

в) 2-меркаптоимидазол

ҲЕОН, ҲИС. МОЛӢ	$\lg\beta_1^0$ [Ag2МИ] ⁺	$\lg\beta_2^0$ [Ag(2МИ) ₂] ⁺	$\lg\beta_3^0$ [Ag(2МИ) ₃] ⁺
0,00	7,34±0,06	10,58±0,02	13,25±0,02
0,10	6,99±0,07	10,16±0,02	13,19±0,01
0,25	7,30±0,01	10,31±0,08	13,36±0,05
0,50	7,35±0,09	11,04±0,02	13,69±0,04

г) 1-метил-2-меркаптоимидазол

ҲЕОН, ҲИС. МОЛӢ	$\lg\beta_1^0$ [Ag1МИ] ⁺	$\lg\beta_2^0$ [Ag(1МИ) ₂] ⁺	$\lg\beta_3^0$ [Ag(1МИ) ₃] ⁺
0,00	6,27±0,02	9,71±0,03	12,31±0,03
0,10	5,38±0,04	8,73±0,11	11,82±0,06
0,25	6,64±0,17	9,90±0,41	12,88±0,30
0,50	7,83±0,21	10,19±0,04	12,95±0,15

Аз ҷадвали 6 (а,б) дидан мумкин аст, ки барои алкил ҳосилаҳои имидазол бо зиёдшавии консентратсияи ҳалкунандаи ғайриобӣ дар система собитаҳои устувории пайвастаҳои координатсионӣ бо

нукра(I) меафзоад. Вале ин қонуният барои меркапто ҳосилаҳои имидазол риоя намешавад. Барои ин намуди пайвастиҳо дар вобастагии $\lg\beta_1^0$ аз концентратсияи спирт минимум мушоҳида мешавад, яъне ҳангоми гузаштан аз маҳлули обӣ ба маҳлули обӣ-спиртӣ собитҳои устуворӣ аввал кам шуда баъд меафзоянд (ҷадвали 6 (в, г)).

Таҳлили адабиёт нишон дод, ки комплексҳосилшавии нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ-ДМСО нокифоя омукта шудааст. Инчунин таъсири солвататсияшавии моддаҳои ба реаксия дохилшаванда ва баъд аз реаксия ҳосилшаванда ба мувозинати реаксияи комплексҳосилшавии нукра(I) бо ин намуди лигандҳо низ омӯхта нашудааст. Вобаста ба ин, дар идомаи тадқиқоти худ тасмим гирифтем, ки таъсири ҳалкунандаи обӣ-ДМСО-ро ба мувозинати комплексҳосилшавии ҳосилаҳои имидазол бо иони нукра(I) омӯзем. Диққати махсус ба баҳодиҳии саҳми эффектҳои солвататсионӣ дар тағйирёбии параметрҳои реаксия дода шуд. Қиматҳои адабии собитҳои умумии термодинамикии устувори пайвастиҳои комплекси нукра бо ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ-ДМСО дар ҷадвали 7 (а-г) оварда шудааст.

Ҷадвали 7. – Собитаҳои умумии устувори пайвастиҳои комплекси нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ-ДМСО. T = 298,15 K
а) 2-метилимидазол

Х _{ДМСО} , ҳис. моӣ	$\lg\beta_1^0$ [Ag2МИМ] ⁺	$\lg\beta_2^0$ [Ag(2МИМ) ₂] ⁺
0.00	3,92±0,05	7,01±0,02
0.10	5,28±0,06	8,50±0,03
0.25	6,11±0,07	9,15±0,05
0.50	7,44±0,30	9,99±0,1

б) 2-этилимидазол

Х _{ДМСО} , ҳис. моӣ	$\lg\beta_1^0$ [Ag2ЭИМ] ⁺	$\lg\beta_2^0$ [Ag(2ЭИМ) ₂] ⁺
0,00	3,01±0,05	6,73±0,03
0,10	3,34±0,6	6,93±0,03
0,25	3,53±0,1	7,44±0,02
0,50	4,77±0,04	7,67±0,03

в) 2-меркаптоимидазол

Х _{ДМСО} , хис. молӣ	298,15K		
	$\lg\beta_1^0$ [Ag2МИ] ⁺	$\lg\beta_2^0$ [Ag(2МИ) ₂] ⁺	$\lg\beta_3^0$ [Ag(2МИ) ₃] ⁺
1	2	3	
0,00	6,84±0,03	10,56±0,03	12,27±0,04
0,10	7,18±0,04	10,49±0,09	12,64±0,3
0,25	6,58±0,01	10,46±0,01	-
0,50	5,86±0,01	10,17±0,01	-
308,15K			
0,0	6,79±0,03	10,36±0,03	11,93±0,4
0,10	6,88±0,01	9,96±0,02	11,60±0,2
0,25	6,42±0,01	9,72±0,01	-
0,50	5,62±0,01	9,81±0,05	-

г) 1-метил-2-меркаптоимидазол

Х _{ДМСО} , хис. молӣ	$\lg\beta_1^0$ [Ag1МИ] ⁺	$\lg\beta_2^0$ [Ag(1МИ) ₂] ⁺	$\lg\beta_3^0$ [Ag(1МИ) ₃] ⁺
0,00	6,34±0,02	9,77±0,03	12,38±0,03
0,10	6,72±0,13	9,92±0,10	12,65±0,10
0,25	7,53±0,06	10,57±0,19	13,18±0,15
0,50	7,96±0,30	11,02±0,20	13,38±0,20

Аз ҷадвали 7 дидан мумкин аст, ки барои 2-метилимидазол, 2-этилимидазол инчунин барои 1-метил-2-меркаптоимидазол бо зиёд шудани консентратсияи ДМСО дар ҳалқунандаи обӣ-органикӣ собатаҳои умумии термодинамикии устуворӣ бо як қонуниятӣ муайян меафзоянд. Вале барои 2-меркаптоимидазол ин қонуният ғайри намешавад (ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалқунандаи обӣ-ДМСО дар консентратсияҳои пасти ДМСО собатаи устуворӣ зиёд гардида, баъдан бо зиёдшавии консентратсияи ДМСО дар ҳалқунанда кам мешавад). Чунин таъсири ҳалқунандаи ғайриобиро ба мувозинати реаксия бо солвататсияшавии моддаҳои ба реаксия дохилшаванда ва маҳсули реаксия ҳангоми аз маҳдули обӣ ба ғайриобӣ гузаштани он фаҳмонидан мумкин аст.

Боби чорум ба таҳқиқи таъсири солвататсияшавии реагентҳо ба раванди комплексҳосилшавии нуқра (I) бо ҳосилаҳои имидазол бахшида шудааст. Барои таҳлили ин таъсир усули солвататсионӣ термодинамикӣ истифода шуд, ки имкон медиҳад саҳми солвататсияшавиро дар тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши раванди комплексҳосилшавӣ дар ҳалқунандаҳои обӣ органикӣ ба таври миқдорӣ баҳо дода шавад.

Тағйирёбии энергияи Гиббси реаксияи комплекссозилшавии нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар ҳалқунандаҳои обӣ –этанолӣ дар ҷадвали 8 ҳамчун намуна оварда шудааст.

Ҷадвали 8. - Қимати энергияи Гиббси реаксияи комплекссозилшавии нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ-этанолӣ

Ҳиссаи молии, этанол	Мувозинати реаксияҳои комплекссозилшавии нукра(I) бо 2-метилимидазол	ΔG^0 , кҶ/мол
1	2	3
10%	$Ag^+ + 2МИМ \leftrightarrow [Ag(2МИМ)]^+$	-24,46±0,40
	$Ag^+ + 2(2МИМ) \leftrightarrow [Ag(2МИМ)_2]^+$	-44,01±0,11
25%	$Ag^+ + 2МИМ \leftrightarrow [Ag(2МИМ)]^+$	-25,48±0,23
	$Ag^+ + 2(2МИМ) \leftrightarrow [Ag(2МИМ)_2]^+$	-45,38±0,06
50%	$Ag^+ + 2МИМ \leftrightarrow [Ag(2МИМ)]^+$	-26,11±0,06
	$Ag^+ + 2(2МИМ) \leftrightarrow [Ag(2МИМ)_2]^+$	-46,24±0,06
Ҳиссаи молии, этанол	Мувозинати реаксияҳои комплекссозилшавии нукра(I) бо 2-этилимидазол	ΔG^0 , кҶ/мол
10%	$Ag^+ + 2ЭИМ \leftrightarrow [Ag(2ЭИМ)]^+$	-20,35±0,34
	$Ag^+ + 2(2ЭИМ) \leftrightarrow [Ag(2ЭИМ)_2]^+$	-42,02±0,23
25%	$Ag^+ + 2ЭИМ \leftrightarrow [Ag(2ЭИМ)]^+$	-22,75±0,17
	$Ag^+ + 2(2ЭИМ) \leftrightarrow [Ag(2ЭИМ)_2]^+$	-42,76±0,06
50%	$Ag^+ + 2ЭИМ \leftrightarrow [Ag(2ЭИМ)]^+$	-22,86±0,23
	$Ag^+ + 2(2ЭИМ) \leftrightarrow [Ag(2ЭИМ)_2]^+$	-42,93±0,06
Ҳиссаи молии, этанол	Мувозинати реаксияҳои комплекссозилшавии нукра(I) бо 2-меркаптоимидазол	ΔG^0 , кҶ/мол
10%	$Ag^+ + 2МИ \leftrightarrow [Ag(2МИ)]^+$	-39,85±0,40
	$Ag^+ + 2(2МИ) \leftrightarrow [Ag(2МИ)_2]^+$	-57,93±0,11
25%	$Ag^+ + 3(2МИ) \leftrightarrow [Ag(2МИ)_3]^+$	-75,20±0,06
	$Ag^+ + 2МИ \leftrightarrow [Ag(2МИ)]^+$	-41,62±0,06
	$Ag^+ + 2(2МИ) \leftrightarrow [Ag(2МИ)_2]^+$	-58,78±0,46
	$Ag^+ + 3(2МИ) \leftrightarrow [Ag(2МИ)_3]^+$	-76,17±0,29
50%	$Ag^+ + 2МИ \leftrightarrow [Ag(2МИ)]^+$	-41,90±0,51
	$Ag^+ + 2(2МИ) \leftrightarrow [Ag(2МИ)_2]^+$	-62,94±0,11
	$Ag^+ + 3(2МИ) \leftrightarrow [Ag(2МИ)_3]^+$	-78,05±0,23

Идомаи ҷадвали 8		
1	2	3
Ҳиссаи молии, этанол	Мувожинати реаксияҳои комплексҳосилшавии нукра(I) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол	ΔG^0 , кҶ/мол
10%	$Ag^+ + 1MI \leftrightarrow [Ag(1MI)]^+$	-30,67±0,23
	$Ag^+ + 2(1MI) \leftrightarrow [Ag(1MI)_2]^+$	-49,77±0,63
	$Ag^+ + 3(1MI) \leftrightarrow [Ag(1MI)_3]^+$	-67,39±0,34
25%	$Ag^+ + 1MI \leftrightarrow [Ag(1MI)]^+$	-37,86±0,97
	$Ag^+ + 2(1MI) \leftrightarrow [Ag(1MI)_2]^+$	-56,44±2,34
	$Ag^+ + 3(1MI) \leftrightarrow [Ag(1MI)_3]^+$	-73,43±1,71
50%	$Ag^+ + 1MI \leftrightarrow [Ag(1MI)]^+$	-44,64±1,20
	$Ag^+ + 2(1MI) \leftrightarrow [Ag(1MI)_2]^+$	-58,10±0,23
	$Ag^+ + 3(1MI) \leftrightarrow [Ag(1MI)_3]^+$	-73,83±0,86

Таҳлили динамикаи саҳми солвататсияшавии реагентҳо дар тағйирбии энергияи Гиббси гузариши раексияи комплексҳосилшавии нукра (I) бо 2-меркаптоимидазол ва 1-метил-2-меркаптоимидазол дар асоси муодилаҳои зерин гузаронида шуд:

$$\Delta_{tr}G_r^0 = \Delta_{tr}G_{AgL^+}^0 - \Delta_{tr}G_{Ag^+}^0 - \Delta_{tr}G_L^0 \quad (1)$$

$$\Delta_{tr}G_r^0 = \Delta_{tr}G_{AgL_2^+}^0 - \Delta_{tr}G_{Ag^+}^0 - 2\Delta_{tr}G_L^0 \quad (2)$$

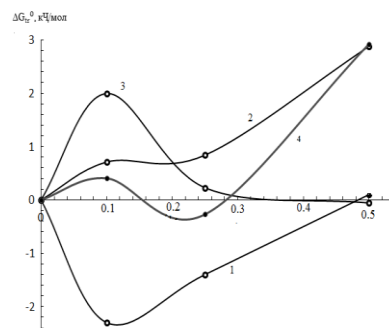
$$\Delta_{tr}G_r^0 = \Delta_{tr}G_{AgL_3^+}^0 - \Delta_{tr}G_{Ag^+}^0 - 3\Delta_{tr}G_L^0 \quad (3)$$

Қайд кардан ба маврид аст аст, ки қиматҳои ададии $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^0$ дар адабиёт мавҷуд буда мо онро барои ҳисобҳо истифода бурдем. Бузургии $\Delta_{tr}G_L^0$ аз тарафи мо ба таври эксперименталӣ муайян карда шуда, қиматҳои он дар боби 2 оварда шудаанд. $\Delta_{tr}G_r^0$ -гузариши реаксия аз маҳлули обӣ ба маҳлули обӣ-органикӣ аз рӯи муодилаи зерин ҳисоб карда шуд.

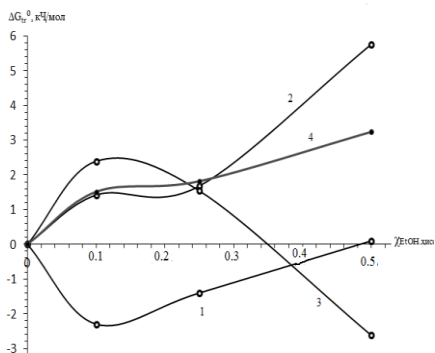
$$\Delta_{tr}G_r^0 = \Delta G_{H_2O-хал} - \Delta G_{H_2O} \quad (4)$$

Қиматҳои ададии $\Delta_{tr}G_{AgL^+}^0$, $\Delta_{tr}G_{AgL_2^+}^0$ ва $\Delta_{tr}G_{AgL_3^+}^0$ аз рӯи муодилаҳои 1-3 бароварда шуданд.

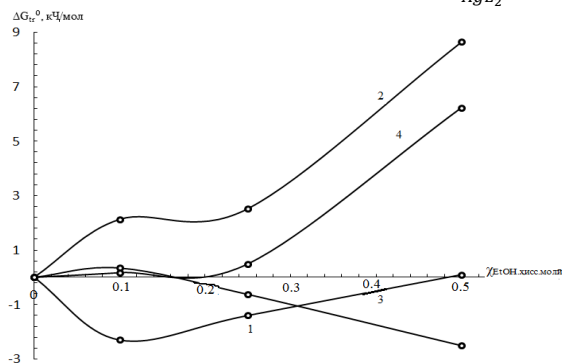
Дар расми 9 (а-в) саҳми таносуби солвататсияшавии реагентҳо ба тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳои нукра(I) бо 2МИ дар маҳлулҳои обӣ-этанолӣ оварда шудааст.



а) 1 - $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^0$; 2 - $\Delta_{tr}G_L^0$; 3 - $\Delta_{tr}G_r^0$;
4 - $\Delta_{tr}G_{AgL^+}^0$



б) 1 - $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^0$; 2 - $\Delta_{tr}G_L^0$; 3 - $\Delta_{tr}G_r^0$;
4 - $\Delta_{tr}G_{AgL_2^+}^0$



в) 1 - $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^0$; 2 - $\Delta_{tr}G_L^0$; 3 - $\Delta_{tr}G_r^0$; 4 - $\Delta_{tr}G_{AgL_3^+}^0$

Расми 9. (а- в). - Саҳми солвататсияи реагентҳо дар тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияи комплексҳосилшавии нуқра (I) бо 2МИ дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ

Барои ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ, ки 0,1 ҳисс. молӣ этанол дорад, камшавии устувории комплексҳои як ва ду молекулаи 2-меркаптоимидазолдошта, асосан, аз ҳисоби афзоиши солвататсияи иони марказӣ ба вуҷуд меояд, зеро фарқият дар солвататсияшавии зарраи комплексӣ ва 2-меркаптоимидазол дар ин таносуби об ва этанол на он қадар назаррас аст.

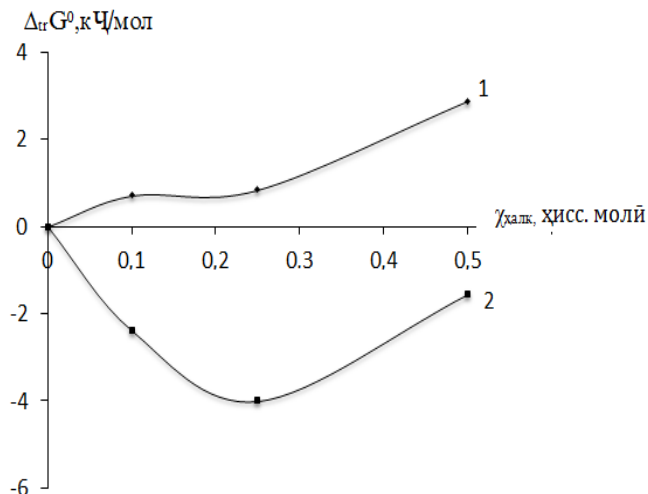
Таъсири солвататсияшавии реагентҳо ба устувории комплексе, ки дар таркибаш се молекулаи 2-меркаптоимидазол дорад, дар ин таносуби об ва этанол дигар ҳел сурат мегирад. Барои ин зарраи

комплексӣ компенсатсияи мутақобилаи ҳиссаи солвататсияи иони марказӣ ва 2-меркаптоимидазол мушоҳида мешавад. Дар натиҷа, тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксия бо тағйирёбии ҳолати солвататсияшавии зарраи комплексӣ муайян карда мешавад.

Бо зиёдшавии концентратсияи этанол дар маҳлули обӣ-этанолӣ саҳми солвататсияи реагентҳо дар тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияи комплексҳосилшавии нуқра(I) бо 2-меркаптоимидазол дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ мураккаб мегардад.

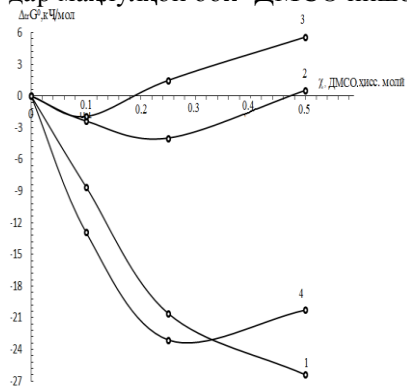
Аз ин рӯ, таъсири ҳалқунандаро ба устувории ҳар як зарраи комплексӣ дар алоҳидагӣ дида мебароем. Устувории комплекси монолигандӣ дар ҳалқунандае, ки ҳиссаи молии этанол дар он ба 0,25 баробар аст, аз маҳлули обӣ кам фарқ мекунад ва сабабаш ба андешаи мо ин сурат, гирифтани суштшавии солвататсияи 2-меркаптоимидазол мебошад. Дар концентратсияи 0,5 ҳиссаи молии этанол дар ҳалқунандаи бинарӣ аз ҳисоби фарқияти байни ($\Delta_{tr}G_{AgL}^0 - \Delta_{tr}G_L^0$) ва таъсири бисёр ками солвататсияшавии иони нуқра вобастагии $\lg\beta^0=f(\chi_{EtOH})$ хаттӣ мешавад.

Ба фарқ аз комплекси монолигандии таркибаш $[Ag(2MI)]^+$ ҳангоми ҳосилшавии бис- ва трис комплексҳо дар комплексҳосилшавӣ бо иони марказӣ ду ва се молекулаи 2МИ иштирок мекунад. Ҳангоми ҳисобкуниҳо солвататсияшавии ҳамин миқдори 2МИ ба инобат гирифта шуд. Бо зиёд шудани концентратсияи этанол дар ҳалқунандаи бинарӣ барои ин комплексҳо фарқият дар энергияи Гиббси гузаришии 2МИ назар ба энергияи Гиббси гузариши зарраҳои комплексӣ меафзояд. Дар баробари, ин солвататсияи атоми марказӣ низ бо зиёд шудани концентратсияи этанол дар ҳалқунандаи бинарӣ сушт мешавад. Дар натиҷа, омили муайянкунанда дар афзудани устувории ҳосилшавии пайваستҳои комплекси бис- ва трис молекулаи 2МИ дошта, суштшавии солвататсияи 2МИ ҳангоми гузаштан об ба маҳлули обию спиртӣ ба ҳисоб меравад. Солвататсияи молекулаи 2-меркаптоимидазол ҳангоми гузаштан аз об ба маҳлули обӣ-этанолӣ ва обӣ – ДМСО аз якдигар куллан фарқ мекунад (рас. 10).

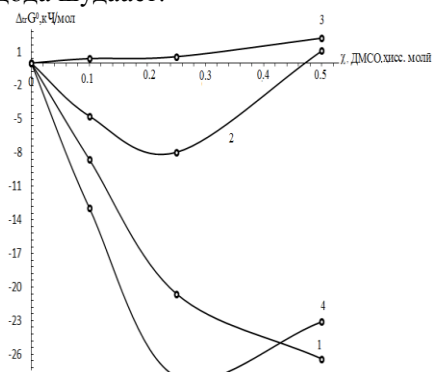


Расми 10. -Солвататсияи 2МИ дар ҳалқунандаи 1-обӣ-этанолӣ; 2-обӣ-ДМСО

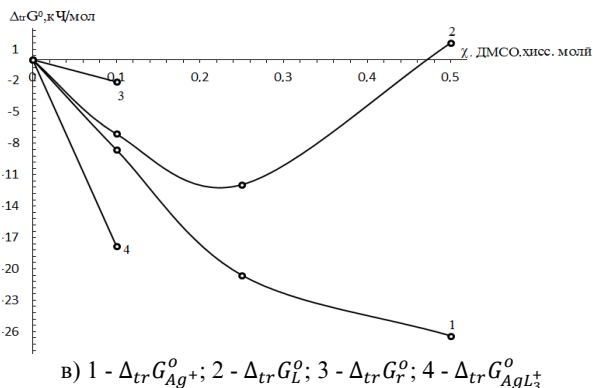
Дар расми 10. (а-в) саҳми таносуби солвататсияшавии реагентҳо ба тағйирёбии устувории комплексҳои нуқра(I) бо 2МИ дар маҳлулҳои обӣ- ДМСО нишон дода шудааст.



а) 1 - $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^o$; 2 - $\Delta_{tr}G_L^o$;
3 - $\Delta_{tr}G_R^o$; 4 - $\Delta_{tr}G_{AgL^+}^o$



б) 1 - $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^o$; 2 - $\Delta_{tr}G_L^o$;
3 - $\Delta_{tr}G_R^o$; 4 - $\Delta_{tr}G_{AgL_2^+}^o$

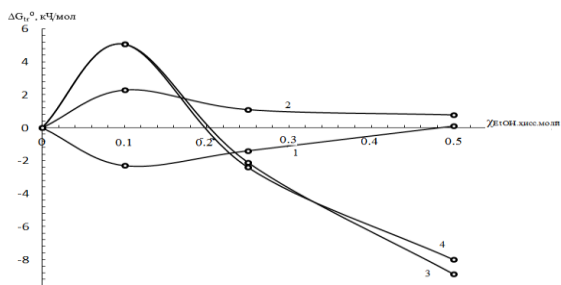


Расми 11. (а- в) - Саҳми солвататсияи реагентҳо дар тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияи комплексҳосилшавии нукра (I) бо 2МИ дар ҳалқунандаи обӣ-ДМСО

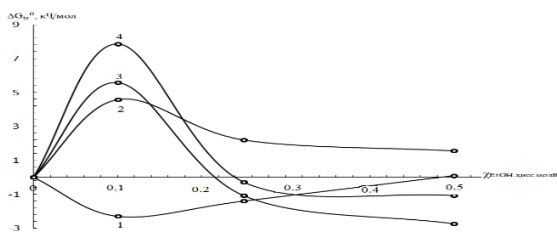
Барои системаи монолигандии нукра бо 2-меркаптоимидазол муқаррар карда шуд, ки тағйирёбии ҳолати солвататсияи чузъҳои реаксия ҳангоми гузриш аз об ба муҳитҳои обӣ-ДМСО ба мувозинати комплексҳосилшавӣ таъсири гуногун мерасонад. Афзоиши солвататсияи иони нукра ба ҷойивазкунии мувозинат ба самти чузъҳои ибтидоӣ мусоидат намуда, ба раванди ҳосилшавии комплекс таъсири назаррас намерасонад. Таъсири тағйирёбии ҳолати солвататсияи 2-меркаптоимидазол дар ин ҳолат хеле суст зоҳир мегардад (расми 4). Тағйирёбии ҳолати солвататсияи зарраи комплексӣ, баръакс, ба мувозинати комплексҳосилшавӣ таъсири мусбат мерасонад. Дар натиҷа таъсири умумии омилҳои солвататсионӣ дар каме зиёд шудани энергияи Гиббс, ки барои гузариши рақсия зоҳир мешавад ҳангоми ҳиссаи молии ДМСО ба 0,5 расидан тақрибан 5кҶмол-ро ташкил медиҳад. Ҳамин қонунӣ барои ҳосилшавии бискомплекс низ ҷой дорад (расми 11 б).

Таҳлили расми 11 (в) нишон медиҳад, ки дар концентратсияҳои баланди ДМСО дар ҳалқунандаи обӣ-ДМСО солвататсияи 2-меркаптоимидазол дучанд зиёд шуда, сабаби асосии ҳосил нашудани трикомплекс ба ҳисоб меравад.

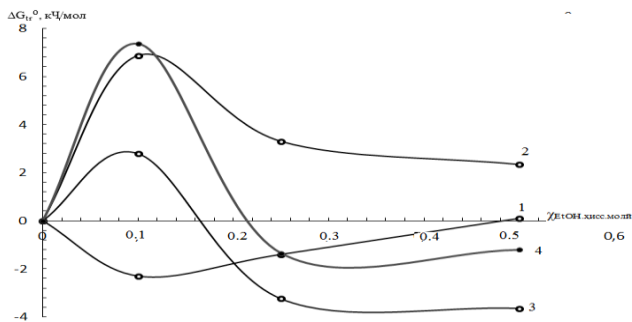
Дар расми 12 (а-в) таҳлили таъсири ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ ба тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияи ҳосилшавии монокомплексии иони нукра бо 1МИ ва ба тағйирёбии энергияи Гиббси солвататсияи иштирокчиёни комплексҳосилшавӣ оварда шудааст.



а) 1- $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^0$; 2- $\Delta_{tr}G_L^0$; 3- $\Delta_{tr}G_r^0$; 4- $\Delta_{tr}G_{AgL^+}^0$



б) 1- $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^0$; 2- $\Delta_{tr}G_L^0$; 3- $\Delta_{tr}G_r^0$; 4- $\Delta_{tr}G_{AgL_2^+}^0$



в) 1- $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^0$; 2- $\Delta_{tr}G_L^0$; 3- $\Delta_{tr}G_r^0$; 4- $\Delta_{tr}G_{AgL_3^+}^0$

Расми 12. (а- в). - Таъсири ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ ба энергияи Гиббси гузариши реаксияи ҳосилшавии комплекси нукра (I) бо 1МИ ва реагентҳои дар реаксия иштироккунанда

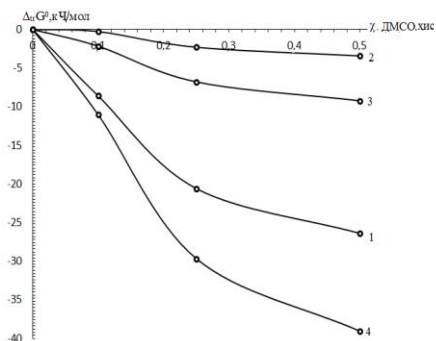
Таҳлили маълумоти дар расми 11 (а) овардашуда нишон медиҳад, ки дар тамоми фосилаи омӯхташудаи таркиби муҳити обӣ-этанолӣ байни саҳмҳои сольвататсионии иони марказӣ ва лиганд ҳангоми ташаккули

устувории монокомплекс таъсири мутақобилан ҷубронкунанда ба мушоҳида мерасад. Дар чунин шароит омили асосие, ки тағйирёбии устувории комплексро муайян мекунад, тағйирёбии ҳолати сольвататсионии зарраи комплекси $[Ag(1MI)]^+$ мебошад.

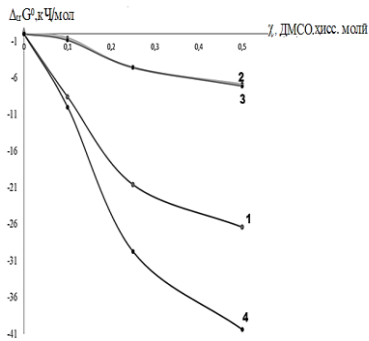
Саҳми сольвататсияшавии реагентҳо дар ҳосилшавии бис- ва трискомплекс аз монокомплекс фарқ мекунад (расми 12 б, в). Барои зарраҳои комплекси дар устувории ҳосилшавиашон тағйирёбии ҳолати сольватии зарраи комплекси муайянкунанда ба ҳисоб меравад, вале аз сабаби сусти шудани сольвататсияи бис- ва трис- зарраҳои комплекси дар ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ энергияи Гиббси гузариши бис- ва трискомплекс аз монокомплекс фарқ мекунад, аниқтараш қимати мусбаттар мегирад. Ин нишон медиҳад, ки устувории чунин комплексо дар ҳалкунандаҳои омехта аз ҷиҳати термодинамика нисбат ба шакли монолигандӣ камтар мусоидат мекунад.

Таносуби мазкури саҳми сольвататсионӣ аз қонуниятҳое, ки ҳангоми омузиши таъсири таркиб ва табиати ҳалкунандаи обӣ-органикӣ ба термодинамикаи реаксияҳои комплексҳосилшавии ионҳои d-металлҳои интиқоли бо лигандҳои навъи аминию карбоксилати ва краунэфирҳо муайян гардидаанд, ба таври назаррас фарқ мекунад.

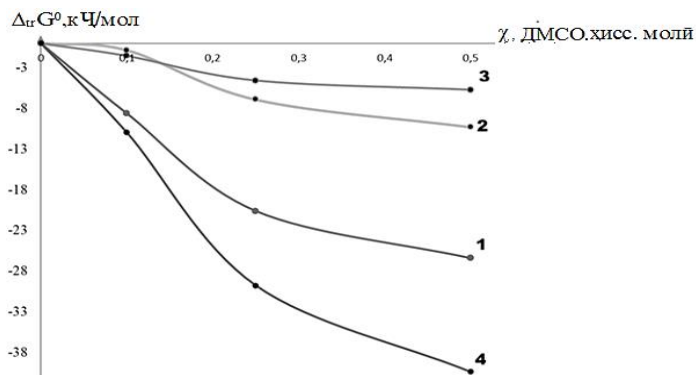
Тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияи ҳосилшавии комплексҳои нуқра(I) бо 1МИ ва сольвататсияшавии реагентҳо дар ҳалкунандаи обӣ-диметилсулфоксидӣ дар расми 13 (а, б, в) нишон дода шудааст.



а) 1- $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^0$; 2- $\Delta_{tr}G_L^0$; 3- $\Delta_{tr}G_r^0$;
4- $\Delta_{tr}G_{AgL^+}^0$



б) 1- $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^0$; 2- $\Delta_{tr}G_L^0$; 3- $\Delta_{tr}G_r^0$;
4- $\Delta_{tr}G_{AgL_2^+}^0$



Расми 13. (а-в) -Таъсири ҳалқунандаи обӣ-диметилсулфоксидӣ ба энергияи Гиббси гузариши реаксияи ҳосилшавии комплексҳои иони нуқра (I) бо 1МИ ва реагентҳои дар реаксия иштирокунонда

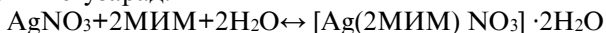
Ҳангоми гузариши реаксияи ҳосилшавии монокомплексӣ нуқра(I), афзоиши қиматҳои манфӣи энергияи Гиббси гузариши реаксия ($\Delta_r G^0$) мушоҳида мешавад. Афзудани солвататсияи иони нуқра (I) ба тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксия таъсири манфӣ мерасонад. Тағйирот дар ҳолати солвататсияшавии 1МИ назаррас нест. Қиматҳои ададии $\Delta_r G^0[\text{Ag}(1\text{МИ})]^+$ аз $\Delta_r G^0\text{Ag}^+$ бештар манфӣ буда, саҳми солвататсияшавии зарраи комплексӣ, пеш аз ҳама, тағйирёбии энергияи Гиббсро дар ҷараёни гузариши реаксия муайян мекунад.

Барои системаи $\text{Ag(I)}-1\text{МИ}$ дар ҳалқунандаҳои оби-диметилсулфоксиди бо зиёд шудани консентратсияи ДМСО устувории комплексҳо меафзояд. Ин ҳолат ба тағйирёбии ҳолати солвататсионии зарраи комплексӣ вобаста буда, ҳамзамон бо пурзӯр гардидани солвататсияи иони металл ва лиганд ба амал меояд.

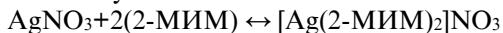
Дар **боби панҷум** натиҷаҳои таҷрибавӣ ва таҳлили онҳо оид ба синтез, реаксияи ҳосилшавӣ, инчунин омузиши хосияти пайвастаҳои комплексии нуқра (I) бо ҳосилаҳои имидазол оварда шудааст.

Барои исботи зинагӣ гузаштани раванди комплексҳосилшавӣ, дар баробари таҳқиқотҳо дар маҳлул дар бисёр маврид лозим мешавад, ки комплексҳои дар маҳлул ҳосилшударо дар намуди саҳт ҷудо намуда, таркиб ва сохти онҳоро муайян намоянд. Дар натиҷаи таҳқиқотҳои гузаронидашуда муайян гардид, ки нуқраи (I) бо 2-метилимидазол дар таносуби молии 1:1 ва аз ин хурд пайвасти комплексие ҳосил мекунад, ки дар он ба 1 моли иони нуқра 1 мол

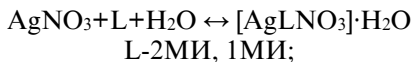
молекулаи 2-метилимидазол рост меояд. Бо назардошти таҳлили элементӣ формулаи ин пайвастро - $[Ag(2МИМ)NO_3]_2 \cdot 2H_2O$ навиштан мумкин аст. Реаксияи ҳосилшавии ин пайвасти комплексӣ аз рӯи муодилаи зерин мегузарад:



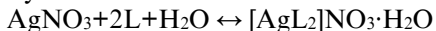
Ҳангоми зиёд кардани таносуби 2-метилимидазол нисбат ба иони нуқра ($Ag:2-МИМ = 1 \leq 2$) дар таркиби пайвасти комплекси ҷудокардашуда, бо назардошти таҳлили элементӣ он, ба 1 мол. иони нуқра 2 мол. молекулаи 2-метилимидазол рост меояд. Ба ин пайвасти комплексӣ формулаи $[Ag(2-МИМ)_2]NO_3$ мувофиқ буда, муодилаи реаксияи ҳосилшавии он чунин аст:



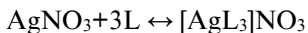
Таҳқиқотҳои гузаронидашуда нишон додаан, ки нуқра(I) бо 2-меркаптоимидазол ва 1-метил-2-меркаптоимидазол низ ба комплексҳои шавии зинагӣ дохил мешавад, аммо бар ҳилофи алкил ҳосилаҳои имидазол се зарраи комплекси ҳосил мекунад. Ҳангоми таносуби молии $Ag : L = 1:1$ дар натиҷаи реаксия аз маҳлул таҳшини зард ҳосил мешавад. Мувофиқи гатиҷаҳои элементӣ, тақриби он ба мавҷудияти як мол иони нуқра ва як мол лиганд (2МИ ва 1МИ) рост меояд. Дар асоси маълумоти таҳлили элементӣ муқарар карда шуд, ки пайвасти комплекси синтезшуда таркиби $[AgLNO_3] \cdot H_2O$ дорад:



Агар концентратсияи лиганд (L) дар маҳлул зиёд карда шавад ва таносуби компонентҳои ба реаксия дохилшаванда то 1:3 расонида шавад, таҳшини пахтамонанд ҳосил мешавад, ки дар он, мувофиқи маълумоти таҳлили элементӣ ба 1 мол нуқра 2 мол лиганд рост меояд. Реаксияи ҳосилшавии ин намуд комплексо бо муодилаи зерин ифода кардан мумкин аст:



Дар ҳолати бисёр зиёд будани таносуби лиганд бар иони нуқра дар маҳлул (1:5), сараввал таҳшини зарди равшан ҳосил шуда, баъдан ин тақсон пурра ҳал шуда, ба маҳлул мегузарад. Баъд аз нигоҳ доштани маҳлул дар муддати ду шабонарӯз аз он кристалҳо ҷудо мешаванд. Мувофиқи маълумоти таҳлили элементӣ, дар комплекси ҳосилшуда ба 1 моли нуқра 3 мол лиганд рост меояд. Реаксияи ҳосилшавии ин намуди комплекс бо муодилаи зерин ифода карда мешавад:



Барои муайян кардани координатсияшавии ҳосилаҳои имидазол бо нуқра (I) усули спектроскопияи инфрасурхро (СИ) истифода намудем. Тағйиротҳое, ки дар фурубарии гурӯҳи $\nu(\text{C}=\text{N})$ дар спектри комплексиҳои $[\text{Ag}(\text{2-МИМ})\text{NO}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ag}(\text{2-МИМ})_2]\text{NO}_3$ дар муқоиса бо 2-метилимидазол мушоҳида мешавад, бо назардошти бе тағйир мондани фурубарии гурӯҳи $\nu(\text{N-H})$, аз координатсияшавии 2-метилимидазол бо нуқра (I) тариқи атоми нитрогени пиридини шаҳодат медиҳанд.

Дар фарқият аз 2-метилимидазол молекулаи 2-меркаптоимидазол дар таркибаш ба ғайр аз атоми нитрогени пиридинӣ инчунин атоми сулфур дорад, ки фарогири хосиятҳои донорӣ аст. Таҳлилҳои дар маҳлул гузаронидаамон нишон дод, ки пайдошавии атоми сулфур дар ҳалқаи имидазолӣ ба қобилияти реаксионии он таъсири назаррас мерасонад. Далели ин гуфтаҳо шумораи зарраҳои комплекси ҳосилшуда ва устувории онҳо ба шумор меравад. Аз ҳамин сабаб муайян кардани тарзи пайваستшавии молекулаи 2-меркаптоимидазол ба нуқраи (I) бисёр муҳим аст.

Ҳангоми муқоиса намудани спектри 2-меркаптоимидазол бо спектри пайвастаҳои координатсионии таркибашон $[\text{Ag}(\text{2МИ})\text{NO}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ag}(\text{2МИ})_2]\text{NO}_3$ муайян гардид, ки фурубарӣҳое, ки ба $\nu(\text{C}=\text{S})$ дахл доранд, дар спектри комплексо ба тарафи басомадҳои паст мелағжанд. Мисол, фурубарии 2-меркаптоимидазол дар дарозии мавҷи 825 см^{-1} дар спектри комплекси таркибаш $[\text{Ag}(\text{2МИ})\text{NO}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ интинсивнокиашро ду маротиба кам карда, дар дарозии мавҷи 800 см^{-1} пайдо мешавад. Дар спектри ИС-и комплекси таркибаш $[\text{Ag}(\text{2МИ})_2]\text{NO}_3$ бошад, ин фурубарӣ дар дарозии мавҷи 805 см^{-1} мушоҳида шуд. Лағжиши фурубарӣҳои $\nu(\text{C}=\text{S})$ ба тарафи басомадҳои паст аз иштироки атоми сулфури молекулаи 2-меркаптоимидазол дар координатсия бо Ag(I) шаҳодат медиҳад.

Молекулаи 2-меркаптоимидазол дар ҳудуди $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ дар дарозииҳои мавҷи 1597 см^{-1} ва 1502 см^{-1} ду фурубарӣ дорад, ки ба лапишҳои HNC ва HNH таалуқ доранд. Ин фурубарӣҳо дар спектрҳои комплексиҳои синтезкардашуда қариб, ки бетағйир мемонанд. Дар баробари ин, фурубарӣҳое, ки ба лапишҳои валентии гурӯҳи NH ($3250\text{--}3350\text{ см}^{-1}$) мансубанд, дар спектри ИС-и комплексо тағйироти ҷиддӣ камёбанд. Ин мушоҳидаҳои эксперименталӣ далели онанд, ки атомҳои нитрогени ҳалқаи имидазолӣ дар бандҳосилкунӣ бо нуқра (I) иштирок намеkunанд. Дар ҷадвали 9 басомадҳои хоси

фурубари спектри инфрасурхи 1-метил-2-меркаптоимидазол ва комплексои он бо нукра (I) дар дарозии мавҷи 4000-400 см^{-1} оварда шудааст.

Ҷадвали 9. - Басомадҳои хоси фурубари спектри инфрасурхи 1-метил-2-меркаптоимидазол ва комплексои он бо нукра (I) дар дарозии мавҷи 4000-400 см^{-1}

Мансубкунӣ, см^{-1}	1-метил-2-меркаптоимидазол	Пайвастиҳои комплекси	
		$\text{Ag}(\text{1MI})_2[\text{NO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ag}(\text{1MI})_3[\text{NO}_3]$
$\nu(\text{C}=\text{S})$	1086	1099	1096
$\nu(\text{SH})$	-	-	-
$\nu(-\text{N}(\text{H})-\text{C}=\text{S})$	1246, 1276	1283	1277
$\nu(-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}=\text{S})$	1464	1467, 1425	1462, 1454, 1470
$\nu(\text{NH})$	3107	3113	3116
$\nu(\text{CH})$	3016	3018	3016
$\nu(\text{NO}_3)$	-	1386	1354

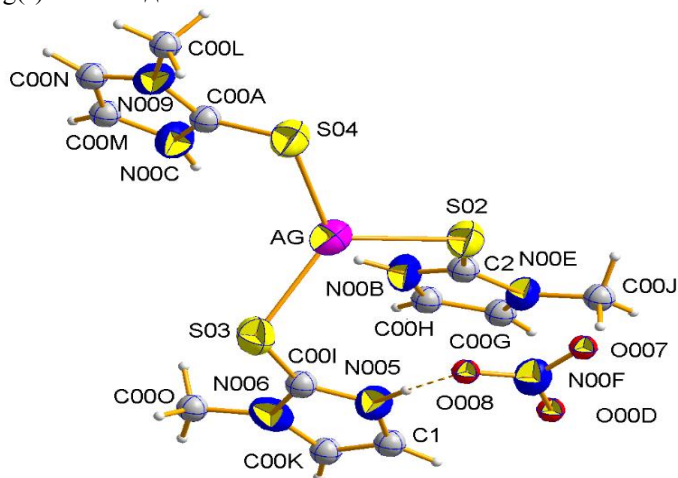
Исботи координатсияшавии 1-метил-2-меркаптоимидазол бо нукраи (I) тариқи атоми сулфур аз рӯи спектрҳои ИС инҳоянд: дар спектрҳои ИС-и $[\text{Ag}(\text{1MI})_2[\text{NO}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ва $[\text{Ag}(\text{1MI})_3[\text{NO}_3]]$ лағжиши фурубарие, ки ба $\text{C}=\text{S}$ дахл дорад, ба тарафи басомадҳои баланд ба 10-13 см^{-1} мушоҳида мешавад (ҷадвали 9). Ба ғайр аз ин, фурубарӣҳое, ки ба гурӯҳи $\nu(-\text{N}(\text{H})-\text{C}=\text{S})$ тааллуқ доранд, тағйироти муайян мебинанд. Мисол фурубарие, ки дар дарозии мавҷи 1246 см^{-1} мушоҳида мешавад ва ба гурӯҳи $\nu(-\text{N}(\text{H})-\text{C}=\text{S})$ тааллуқ дорад, дар спектри комплексои умуман пайдо намешавад. Фурубарӣҳое, ки ба $\nu(-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}=\text{S})$ дахл доранд дар спектри комплексои ба тарафи басомадҳои баланд мелағжанд (ҷадвали 9).

Дар фурубарӣҳои марбут ба лапиши гурӯҳи νNH (3107 см^{-1}) дар спектрҳои комплексои синтезшуда тағйироти ночиз дида мешавад (ҷадвали 9), ки аз иштирок накардани атоми нитрогени гурӯҳи NH дар координатсияшавӣ бо нукра шаҳодат медиҳад.

Мавҷудияти иони нитрат дар таркиби комплексои синтезшуда, зоҳиршавии фурубарии марбут ба $\nu_3(\text{NO}_3)$ дар спектрҳои инфрасурхи комплексои синтезшуда мебошад (ҷадвали 9).

Дар адабиёти илмӣ маълумот дар бораи сохтори кристалли пайвасти комплекси таркибаш $[\text{Ag}(\text{1MI})_3[\text{NO}_3]]$ оварда шудааст, ки онро аз атсетон ҷудо карда, барои таҳқиқотҳои рентгеноструктурӣ истифода мебаранд. Дар натиҷа, тариқи кадом атом координатсияшавии 1-метил-2-меркаптоимидазол бо иони нукра,

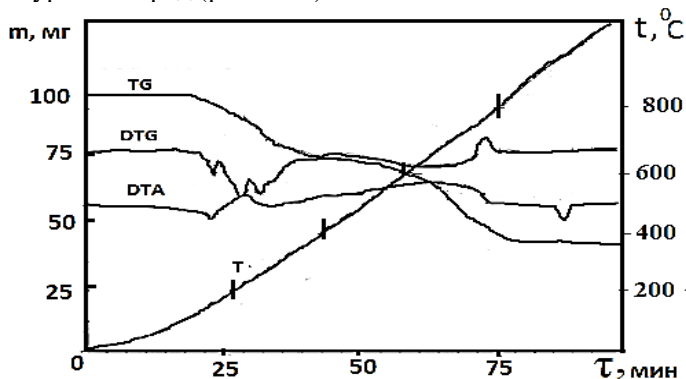
Мо дар таҳқиқотҳои худ монокристалли пайвасти комплекси, ки дар таркибаш ба як атоми металл се молекула 1-метил-2-меркаптоимидазол ва як иони нитрат рост меомад аз маҳлули обӣ ҷудо кардем. Боназардошти корҳои илмӣ қаблан нашршуда, ҳадафи таҳқиқоти мо муайян кардани таъсири табиати ҳалкунанда ба сохти моддаи кристаллизатсияшавада ва муайянкунии координатсияи 1MI бо Ag(I) мебошад.



Дар расми 13 сохти кристаллини $[Ag(1MI)_3]NO_3$ дар яқоягӣ бо схемаи рақамгузорӣ нишон дода шудааст. Дидан мумкин аст, ки иони нуқра бо 1-метил-2-меркаптоимидазол тригоналӣ тариқи атоми сулфур координатсия мешавад. Ду банди Ag-S баробарқимат буда, банди сеюм каме дарозтар аст. Адади координатсионии нуқра ба се баробар аст. Ҳамин тавр таҳқиқотҳои мо нишон дод, ки табиати молекуллаи ҳалкунанда, ки аз он пайвасти комплексӣ кристаллизатсия мешавад, ба сохти пайвастагӣ таъсир намерасонд.

44

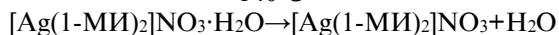
тариқ, термодегидрататсияи комплекси $[Ag(1MI)_2]NO_3 \cdot H_2O$ дар атмосфераи ҳаво дар фосилаи 100-140°C бо камшавии массаи модда ба 3,9% сурат мегирад (расми 14).



Расми 15. – Термогравиграммаи пайвасти комплекси таркибаш $[Ag(1-МИ)_2]NO_3 \cdot H_2O$

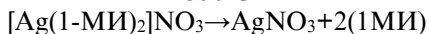
Дар қачхаттаи DTA-и комплекс дар ин ҳудуд эндоэффлект мавҷуд аст. Ҳангоми гарм кардани ин пайвасти комплекси дар ҳарорати 140°C, дар шароити изотермикӣ, камшавии массаи он 3,5% - ро ташкил дод. Чунин камшавии масса аз ҷиҳати назариявӣ ба ҳориҷ шудани як моли об аз таркиби комплекс мувофиқат мекунад:

$$140^{\circ}C$$



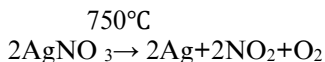
Марҳилаи дуҷоми термолизи комплекс дар 180-350°C сурат мегирад. Дар ин ҳудуди ҳарорат, мувофиқи маълумоти қачхаттаи TG, массаи комплекс 60,1% кам мешавад. Дар қачхаттаи DTA дар ин ҳудуди ҳарорат ду экзоэффлект мавҷуд аст. Бо назардошти камшавии массаи комплекс, маълумоти таҳлили элементӣ ва спектроскопияи инфрасурх (набудани хатҳои хос барои 1-метил-2-меркаптоимидазол) метавон тахмин кард, ки дар ҳудуди ҳарорати 180-350°C таҷзияи пурраи молекулаҳои 1-метил-2-меркаптоимидазол ва ҳосилшавии нитрати нукра мувофиқи схемаи зерин сурат мегирад:

$$350^{\circ}C$$



Марҳилаи сеҷоми термолиз дар ҳудуди ҳарорати 400-750°C бо камшавии массаи модда ба 18%, мувофиқи қачхаттаи TG сурат мегирад. Дар қачхатаи DTA дар ин ҳудуди ҳарорат экзоэффлект мушоҳида мешавад. Маҳсулоти реаксия, мувофиқи маълумоти

таҳлили элементӣ, аз нуқраи металлӣ иборат аст. Дар марҳилаи сеюми термолиз ҳосилшавии нуқраи металлӣ мувофиқи муодилаи зерин сурат мегирад:



Дар ҳудуди ҳарорати $750\text{--}1000^{\circ}\text{C}$ дар қачхатаи ДТА эндоэффект бидуни камшавии масса дар қачхаттаи ТГ мушоҳида мешавад, ки ба ғудохташавии нуқраи металлӣ мувофиқат мекунад.

Таҳқиқотҳои мо нишон дод, ки собитҳои устувории нитротрис(1-метил-2-меркаптоимидазол)нуқра(I) $[\text{Ag}(\text{МИ})_3]\text{NO}_3$ ба 12,38 воҳ. Лог. Баробар аст. Бо назардошти устувории баланд ва ҳалшавии хуби ин комплекс дар об, мо дар назди худ мақсад гузоштем, ки дар асоси он электролити баландсамараи нуқрапушкуниро коркард намоем.

Ба таркиби электролите, ки мо коркард намудаем, моддаҳои зерин дохил мешаванд: $[\text{Ag}(\text{МИ})_3]\text{NO}_3$ – пайвасти дар об ҳалшавандаи нуқра, H_2SO_4 – барои электрогузаронии маҳлуло ба баланд кардан. Миқдори моддаҳо: $[\text{Ag}(\text{МИ})_3]\text{NO}_3$ – 7 г/л; кислотаи сулфат – 20 мл; pH – 3. Анод – лавҳаи нуқрагин. Реҷаи таҳшинкунии электрохимиявӣ чунин аст: зичии ҷараёни катодӣ дар ҳарорати $25\text{--}30^{\circ}\text{C}$ ба 2 A/дм^2 ; дар ҳарорати хона (на камтар аз 20°C) бо омехтакунии электролит зичии ҷараён $-0,5\text{--}1\text{ A/дм}^2$. Таҳшинҳои нуқрагине, ки дар натиҷаи таҳшинкунии электрохимиявӣ ба даст оварда шуданд, зич, кристаллокишон баланд ва дурахшон мебошанд. Электролит дорои устувории баланд буда, захрнокиаш паст аст ва метавонад барои нуқрапӯшони маснуоти мисин дар ваннаҳои навъи статсионари истифода бурда шавад.

Ҳамчунин, аз тарафи мо захрноқӣ ва ҳосияти антитероидии пайвасти комплекси таркибаш $[\text{Ag}(\text{МИ})_3]\text{NO}_3$ мавриди омузиш қарор гирифт. Дар асоси коркарди маълумоти таҷрибавии бадастовардашуда, миқдори миёнаи марговар (LD_{50})-и нитрати трис(1-метил-2-меркаптоимидазол) нуқра (I) ҳангоми ворид кардани он ба дохили меъдаи каламушҳои лабораторӣ ҳисоб карда шуд, ки $1750,5\text{ мг/кг}$ -и вазни баданро ташкил дод. Аз руи қимати LD_{50} нитрати трис(1-метил-2-меркаптоимидазол) нуқра (I)-ро ба категорияи моддаҳои захрнокиашон паст мансуб донистан мумкин аст.

Таҳлили биохимиявӣ нишон дод, ки барои каламушҳое, ки $45\text{--}рӯз$ миқдоран 20 мг/кг нитрати трис(1-метил-2-меркаптоимидазол) нуқра (I) қабул карданд сатҳи гормонҳои ғадуди сипаршакл коҳиш меёбад (ҷад. 10).

Чадвали 10. – Кохиш ёфтани сатҳи гармонҳои ғадуди сипаршакл дар каламушҳое, ки нитрати трис(1-метил-2-меркаптоимидазол) нуқра (I)-ро дар миқдори 20 мг/кг дар тӯли 45 рӯз қабул карданд

Гурӯҳи ҳайвонот	Трийодти ронин (Т ₃), Нмол/л	Тироксин (Т ₄), Нмол/л
Солим	1.9 ± 0.01 100%	85.8 ± 0.01 100%
Назоратӣ	3.5 ± 0.04 73,6%	157 ± 0.03 +82,9%
Нитрати трис(1-метил-2-меркаптоимидазол) нуқра(I) – қабул кард	2.5 ± 0.04 -28,4%	112.5 ± 0.02 -28,3

Солим- ҳайвоноти солим;
назоратӣ-ҳайвоноти бемор.

Аз маълумоти чадвал бармеояд, ки истифодаи нитрати трис(1-метил-2-меркаптоимидазол) нуқра (I) боиси коҳиши сатҳи гармонҳои асосии ғадуди сипаршакл-трийодтиронин (Т₃) ва тироксин (Т₄) мегардад, ки он дар танзими равандҳои мубодилавии организм нақши калидӣ дорад. Ҳамин тариқ, коҳиши сатҳи гормони Т₃ нисбат ба гурӯҳи назоратӣ ва доруи муқоисавӣ 28,4%-ро ташкил дод, ки аз қобилияти пайвастагии таҳқиқшаванда барои боздории самараноки синтез ё хоричшавии гармонҳои фаъол шаҳодат медиҳад. Тағйироти боз ҳам бештар дар мавриди сатҳи тироксин (Т₄) ба мушоҳида расид, ки коҳиши он то 28,3% расид, ки ин низ дар муқоиса бо гурӯҳи муқоисавӣ ҳисоб карда шудааст. Бо назардошти он ки Т₄ гормони асосии синтезшаванда дар ғадуди сипаршакл буда, пешгузаштаи гормони фаъолтари Т₃ махсуб мешавад, коҳиши консентратсияи он метавонад аз таъсири амиқ ва дарозмуддати антитиреоидии пайвастагии омехташаванда дарак диҳад. Аз нуктаи назари клиникӣ, натиҷаҳои бадастомада аҳамияти хос дошта, имконияти эҳтимолии истифодаи нитрати трис(1-метил-2-меркаптоимидазол) нуқра (I)-ро барои ислоҳи номутавозунии гармонҳо ҳангоми бемориҳои ғадуди сипаршакл нишон медиҳанд.

ХУЛОСАҲОИ УМУМӢ

1. Дар доираи таҳқиқоти мазкур бо истифода аз усули тақсимшавии байнифазавӣ бори аввал тависфҳои термодинамикии гузариши 2-меркаптоимидазол ва 1-метил-2-меркаптоимидазол аз муҳити обӣ ба омехтаи ҳалқунандаҳои обӣ-органикии таркибашон гуногун дар асоси системаҳои H₂O-C₂H₅OH ва H₂O-DMCO муайян карда шуданд. Барои

алкилҳосилаҳои имидазол таҳқиқоти мувофиқдао системаи $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ гузаронида шуданд. Муайян карда шуд, ки бо зиёдшавии миқдори этанол дар маҳлул солватасияи 2-меркаптоимидазол ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ кам мегардад. Қонуниятӣ мушоҳидашуда, пеш аз ҳама ба кам шудани саҳми таъсири мутақобилаи моддаи ҳалшуда бо чузъҳои ҳалқунанда алоқаманд мебошад. Барои 1-метил-2-меркаптоимидазол дар муқоиса ба 2-меркаптоимидазол ҳангоми миқдори ками этанол аввал сустшавии солвататсия мушоҳида гардида, сипас бо зиёд шудани ҳиссаи молии этанол дар маҳлул меафзояд, бо вучуди ин, сатҳи солвататсияи он аз солвататсия дар муҳити обӣ зиёд намегардад. Чунин рафтор бо таъсири солвофобӣ, ки дар натиҷаи тағйирёбии таркиби ҳалқунандаи бинарӣ ба вучуд меояд, шарҳ дода мешавад. Барои меркаптоҳосилаҳои имидазол ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалқунандаи обӣ-ДМСО солвататсияшавӣ пурзӯр мегардад, ки ин эҳтимолан бо баҳамтаъсиркунии гурӯҳи тионии молекулаи имидазол бо ДМСО мебошад. Қонуниятҳои ба дастовардаи мо барои тавзеҳи хосиятҳои кислотагӣ-асосӣ ва мувозинати реаксияи комплексҳосилшавӣ бо иштироки ҳосилаҳои имидазол ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалқунандаҳои обӣ-органикӣ истифода карда шуданд [5.-М; 6.-М; 7.-М; 8.-М; 9.-М; 11.-М].

2. Бо усули титронидани рН-ӣ бо кислотаи қавӣ хосияти кислотагӣ-асосии (рКа) ҳосилаҳои имидазол муайян карда шуд. Дар асоси маълумотҳои таҷрибавӣ ва натиҷаҳои адабиёти илмӣ қатори тағйирёбии хосияти асосии як қатор ҳосилаҳои имидазол дар маҳлули обӣ пешниҳод гардид: 1-метил-2-меркаптоимидазол (2,11) < 2-меркаптоимидазол (2,97) < 2-меркаптобензимидазол (5,13) < N-метилимидазол (6,66) < N-этилимидазол (6,70) < имидазол (7,03) < 4-метилимидазол (7,54) < 2-метилимидазол (7,80) < 2-этилимидазол (7,93). Дар баробари ин, таъсири ҳолати ҷойгиршавии радикали алкилӣ ва меркаптогурӯҳ ба асоснокии имидазол муайян карда шуд. Нишон дода шуд, ки пайваст шудани радикали алкилӣ ба атоми нитроген асоснокии молекуларо кам менамояд, аммо ба атоми карбон баръакс зиёд мегарданад. Вақте, ки радикали алкилӣ дар назди атоми нитрогени пиролӣ ҷойгир мешавад, дараҷаи устуворшавии ароматии молекула кам шуда, ва атоми нитрогени пиридинӣ барои протонизатсияшавӣ камтар дастрас мегардад. Дар ҳолати пайваст шудани радикали метилӣ ба атоми карбон бошад, зичии абри электронӣ дар болои атоми нитрогени пиридинӣ аз ҳисоби эффекти индуксионӣ $+J$ зиёд

мегардад. Сабаби сушт шудани хосияти асосии 2-меркаптоимидазолҳо дар он аст, ки ин пайвастиҳо дар маҳлул дар шакли имида-тионӣ мавҷуданд. Дар ин шакл гузариши атоми гидроген аз сулфур ба атоми нитрогени пиридинӣ ба амал меояд, ки ин пайвастишавии протони берунаро сушт мекунад [3.-М; 7.-М; 21.-М].

3. Бори аввал таъсири ҳалкунанда ба хосияти кислотагӣ-асосии ҳосилаҳои имидазол омукта шуд. Муқарар карда шуд, ки ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалкунандаҳои обӣ – CH_3OH , обӣ- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, обӣ – DMCO ва обӣ – DMFA қимати pK_a -и онҳо асосан ба таври экстремалӣ тағйир меёбад. Чунин тағйирёбии хосиятҳои кислотагӣ-асосии ҳосилаҳои имидазол дар асоси назарияи солвататсионӣ-термодинамикӣ шарҳ дода шуд. Барои 1МИ вобастагии $\text{pK}_a=f(\chi_{\text{EtOH}})$ дар ҳудуди 0,1 ҳис.молии этанол тариқи минимум мегузарад, ки аз қобилияти солвататсияшавии зарраҳо дар ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ вобастагӣ дорад. Нишон дода шуд, ки энергияи Гиббси солвататсияи $[\text{H1MI}]^+$ ва H^+ вобаста аз таркиби ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ ба таври симбатӣ тағйир меёбад ва фарқият дар ин бузургӣҳо қариб пурра бо тағйирёбии сахми солвататсияшавии 1МИ чуброн карда мешаванд. Ҳамин тариқ, тағйироти ками энергияи Гиббси гузариши реаксияи протонпайвастунии 1МИ-ро бо фарқияти байни $\{\Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{H1MI}^+} - \Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{H}^+}\}$ ва шакли молекулавии 1МИ ($\Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{1MI}}$) фаҳмондан мумкин аст [19.-М; 20.-М; 21.-М; 22.-М; 27.-М; 31.-М; 32.-М].

4. Таҳқиқотҳои мақсаднок оид ба раванди комплексошавии Ag (I) бо алкил ва меркаптоҳонислаҳои имидазол дар маҳлули обӣ гузаронида шуда, қонуниятҳои гузариши реаксияҳо ва таъсири гурӯҳҳои функционалӣ ба механизми гузариши реаксия ва устувории ҳосилшавии комплексҳо нишон дода шуд. Таҳлили диаграммаи тақсимшавӣ нишон медиҳад, ки ҳангоми баҳамтаъсиркунии нукра (I) бо ҳосилаҳои имидазол комплексошавии зинагӣ мегузарад ва ҳар як шакли комплекс вобаста аз консентратсияи лиганди органикӣ ҳудуди муайяни ҳосилшавӣ дорад. Функсияҳои термодинамикӣ барои ҳамаи зинаҳои комплексошавӣ ($\lg\beta$, ΔH^0 , ΔS^0 ва ΔG^0) ҳисоб карда шуданд. Барои комплекси монолигандии нукра бо 1-метил-2-меркаптоимидазол бошад, қимати ΔH^0 , ҳам бо усули коэффитсенти ҳароратӣ ва ҳам калориметрияи рост, муайян карда шуд. Муқаррар гардид, ки қиматҳои ададии ΔH^0 , ки бо усулҳои гуногун муайян шудаанд, бо ҳам хеле наздиканд. Дар асоси маълумотҳои ба

дасовардашуда ва адабиёти илмӣ қаторе пешниҳод гардид, ки тағйирёбии устувории пайвастиҳои комплекси нукраҳо вобаста ба табиати ҷойивазкунанда дар молекулаи имидазол нишон медиҳад: $[Ag(2ЭИМ)_2]^+(lg\beta = 6,93) \approx [Ag(ИМ)_2]^+(lg\beta = 6,96) < [Ag(МИМ)_2]^+(lg\beta = 7,01) < [Ag(МБ)_2]^+(lg\beta = 9,25) < [Ag(1МИ)_2]^+(lg\beta = 9,77) < [Ag(2МИ)_2]^+(lg\beta = 10,56)$. Нишон дода шудааст, ки қаробати нукра ба асосҳои мулоим устувории комплекси ҳосилшударо муайян мекунад. Дар термодинамикаи ҳосилшавии комплекси сахми энталпия муайянкунанда мебошад [1.-М; 3.-М; 13.-М; 16.-М; 17.-М; 18.-М; 23.-М; 14.-М; 31.-М].

5. Бори аввал раванди комплексошавии ҳосилаҳои имидазол бо нукра (I) дар ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ, обӣ-метанолӣ, обӣ –диметилсулфоксидӣ ва обӣ-диметилформамидӣ омукта шуд. Бо истифода аз назарияи солвататсионӣ-термодинамикӣ таъсири табиати ҳалкунанда ба устувории комплекси ҳосилшаванда шарҳ дода шуд; - барои пайвастиҳои комплекси нукра(I) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол дар ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ вобастагии $lg\beta^0 = f(\chi_{EON})$ экстремалӣ буда, ҳангоми ҳиссаи молии ҳалкунандаи ғайриобӣ 0,1 будан тариқи минимум мегузарад. Дар умум барои ҳамаи комплекси ҳосилшаванда ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ устуворӣ меафзояд. Таҳлили таъсири ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ ба тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияи ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси нукра(I) бо 1МИ ва тағйирёбии энергияи Гиббси солвататсияи иштироки реаксияи комплексошавӣ нишон дод, ки дар ҳамаи таносубҳои таркиби ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ таъсири ҷуброншавии сахми солвататсионии иони марказӣ ва лиганд дар тағйирёбии устуворӣ мушоҳида мешавад. Дар натиҷа, тағйирёбии ҳолати солвататсионии зарраи комплекси устувории ҳосилшавии комплексоҳоро муайян мекунад. Реаксияи комплексошавии нукра (I) бо 1МИ ҳангоми аз об ба ҳалкунандаи обӣ-диметилсулфоксидӣ гузаштан бо зиёдшавии қимати манфии $\Delta_{tr}G^0$, сурат мегардад. Стабилизатсияи (афзудани солвататсияи) 1МИ ва иони нукра(I) ба тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияи сахми манфӣ мегузарад. Тағйирот дар ҳолати солвататсияи 1МИ ночиз мебошад. Дар натиҷа, қиматҳои бештар манфии $\Delta_{tr}G^0$ зарраҳои комплекси, асосан, тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияро муайян мекунад. Таносубҳои номбаршудаи сахмҳои солвататсияи моддаҳои дар реаксияи комплексошавӣ номбаршуда ба таври назаррас аз қонуниятҳои, ки ҳангоми

омузиши таъсири таркиб ва табиати ҳалқунандаҳои обӣ-органикӣ ба термодинамикаи реаксияҳои комплексҳосилшавии ионҳои d-металлҳои интиқоли бо лигандҳои навъи аминию-карбоксилатӣ ва краун-эфирҳо муқаррар шудаанд, фарқ мекунад. Эҳтимол чунин фарқиятҳо бо табиати лиганд алоқаманданд, зеро координатсияи молекулаи 1МИ бо иони Ag(I) тавассути атоми сулфур мегузарад [7.-М; 9.-М; 11.-М; 12.-М; 15.-М].

6. Синтези пайвастаҳои нави координатсионии нукра(I) бо алкил ва меркаптоҳосилаҳои имидазол ба роҳ монда шуда, бо истифода аз усулҳои муосир сохт ва таркиби онҳо муайян карда шуд. Муқаррар гардид, ки ҳосилшавии пайвастҳои комплексӣ аз сохти электронии нукра(I) ва табиати ҷойивазкунанда дар молекулаи имидазол вобаста мебошад. Барои алкилҳосилаҳои имидазол ҳосилшавии комплексҳои мономерии хаттӣ бо адади максималии координатсионии ду ва барои меркаптоҳосилаҳо бошад, ҳосилшавии комплексҳои устувор бо адади координатсионии се муайян гардид. Ин натиҷаҳо бо таҳқиқотҳо дар маҳлул ва инчунин бо маълумоти бадастоварда дар фазаи сахт тасдиқ гардиданд [2.-М].

7. Бо мақсади муайян намудани ҷанбаҳои амалии истифодаи натиҷаҳои бадастовардашуда таҳқиқотҳои биологӣ ва озмоишҳо оид ба руйпушкунии электррохимиявӣ бо нукра дар асоси пайвасти комплекси нукра(I) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол анҷом дода шуданд. Муайян гардид, ки ин пайвасти комплексӣ дорои хосияти антитероидӣ буда, метавонад барои тайёр намудани электролит ҷиҳати руйпушкунии нукра истифода шавад [34.-М].

Тавсияҳо оид ба истифодаи амалии натиҷаи таҳқиқот

Кори диссертатсионии анҷомдодашуда ба таҳқиқоти фундаменталӣ-таҷрибӣ дар соҳаҳои химияи ғайриорганикӣ ва физикӣ мансуб мебошад. Натиҷаҳои бадастомада оид ба гузариши зинагии комплексҳосилшавии нукра (I), адади координатсионӣ дар пайвастҳои комплексӣ, хосияти кислотагӣ-асосӣ, донорӣ-акцепторӣ олкил ва меркаптоҳосилаҳои имидазол, бо дарназардошти таъсири табиати ҳалқунанда ба мувозинати комплексҳосилшавӣ, метавонанд барои рушди минбаъдаи тавсифҳои термодинамикии раванди комплексҳосилшавии d –металлҳои интиқолӣ, ки ба синфи “кислотаҳои мулоим” мансубанд, истифода шаванд.

Қонуниятҳои дар ин таҳқиқот муайяншуда вобаста ба солвататсияи лигандҳо, хосияти кислотагӣ-асосӣ онҳо ва устувории пайвастҳои комплекси нукра (I) имкон медиҳанд, ки таркиб ва сохти ин

комплексҳо пешгӯӣ карда шаванд.

Муайян намудани қонуниятҳои тағйирёбии таркиб ва устувории комплексҳои нукра (I) бо алкил ва меркаптоҳосилаҳои имидазол, бо дар назардошти тавсифҳои солвататсионии онҳо ва сохти координатсионии Ag^+ дар маҳлул хизмат намояд. Ин натиҷаҳо барои таҳияи равиши мақсаднок ҷиҳати ба даст овардани пайвастаҳои нави координатсионии нукра (I) бо лигандҳои мазкур аҳамияти муҳим доранд.

Муқоисаи ҳамаҷонибаи маълумот оид ба таркиби стехиометрӣ ва устувории комплексҳои дар маҳлул ҳосилшаванда бо параметрҳои физикӣ-химиявии онҳо дар ҳолати кристаллӣ имкон медиҳад, ки қонуниятҳои ташаккули сохти координатсионӣ аниқтар муайян карда шавад. Чунин таҳқиқотҳо инчунин барои интиҳоби синтези пайваستҳои комплекси нукра, ки барои ба даст овардани пайвастаҳои дорон ҳосиятҳои зарурӣ муҳим мебошанд, мусоидат мекунад.

Таҳқиқотҳои гузаронидашуда барои ба даст овардани моддаҳои аз ҷиҳати биологӣ фаъол дар асоси пайвастҳои комплекси нукра (I) бо алкил ва меркаптоҳосилаҳои имидазол, инчунин электролитҳо барои таҳшинкунии электрохимиявии руйпушҳои нукрагӣ имкониятҳои нав фароҳам меоваранд.

Маҷмӯи васеи тавсифҳои термодинамикии лигандҳои органикӣ ва пайвастаҳои комплекси дар рафти таҳқиқот бадастомада метавонад дар химияи аналитикӣ, инчунин дар раванди таълим ҳангоми омӯзиши курсҳои химияи координатсионӣ ва химияи физикӣ истифода шавад. Ин маълумотҳо ҳамчунин метавонанд ҳангоми иҷрои корҳои илмӣ-таҳқиқотӣ аз ҷониби магистрантҳо ва аспирантҳо мавриди истифода қарор гиранд.

Рӯйхати адабиёт

1. Abuskhuna, S. Synthesis, structure and anti-fungal activity of dimeric Ag (I) complexes containing bis-imidazole ligands / S.Abuskhuna, J.Briody // Polyhedron. –2004. –Vol. 23. – Pp. 1249-1255.
2. Nomiya, K.T. Ag (I)- N bond-containing compound showing wide spectra in effective antimicrobial activities: Polymeric silver (I) imidazolate / K.Nomiya, Tsuda K., T. Sudoh et al. //J. Inorg. Biochem. –1997. –Vol. 68. –P. 39.
3. Loginova, N.V. Silver (I) interaction and complexation with sterically hindered sulfur-containing diphenol derivatives / N.V.Loginova A.A. Chernyavskaya, G.I. Polozov et al. // Polyhedron. – 2005. – Vol. 24. – Pp. 611-618.
4. Логинова, Н.В. Биоактивные комплексы серебра с серосодержащими производными пирокатехина – новое

- направление для создания препаратов комбинированной терапии смешанных инфекций / Н.В.Логинова // Вестник БГУ. – 2012. – Сер. 2. – № 3. – С.1-13.
5. Миронов, И.В. Комплексообразование серебра (I) с тиосульфатом и тиомочевинной в водном растворе 298,2К / И.В. Миронов // Журн. неорганической химии. –1989. –Том 34. – Вып.7. – С.1769.
 6. Содатдинова, А.С. Комплексные соединения серебра с 1-метил-2-меркаптоимидазолом: устойчивость, термодинамические свойства, практическое приложение / А.С.Содатдинова, С.М. Сафармамадзода //Журн. Изв. НАНТ. Отд. Физ. мат. Хим. геол. И тех. Наук. –2021. –№1 (182). –С. 90- 99.
 7. Аминджанов, А.А Исследование комплексообразования в системе рении (V) с N,N'- этилентииомочевина 7 моль/л HCl при 273 / С.М. Сафармамадов, Э.Д. Гозиев // Вестник ТНУ. Серия естест. Наук. – 2016. – 1/3(200). С – 168-172.
 8. Скорик, Н.А. Соединения кобальта(II), меди(II) и цинка с яблочной кислотой и имидазолом / Н.А. Скорик, Е.И. Бухольцева, М.М. Филиппова // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2015. – вып.2. – С.87-100.
 9. Сафармамадзода, С.М. Комплексообразование серебра(I) с 2-меркаптобензимидазолом в водноэтанольных растворах / С.М. Сафармамадзода, З.И. Каримова и др. // Журн. физической химии. – 2020. – Т.94. – № 6. – С. 844-849.
 10. Усачева, Т.Р. Влияние сольватации на образование комплексов Ag^+ с 18-краун-6-эфиром в водно-диметилсульфоксидных растворителях / Т. Р. Усачева, И. А. Кузьмина, В.А. Шарнин, Н. С. Сидоренко, С.И. Воронина//Журн. Физи. Химии.- 2011. –Том 85. - № 6. –С. 1047–1049.
 11. Буров, Д.М. Термодинамика образования комплекса меди(II) с l-фенилаланином в водно-этанольных растворителя / Д.М.Буров , С.Ф.Леденков, В.Н.Вандышев // Журн.физ.химии. -2013. –Том 87. - №5.- С.766-769.
 12. Волкова, М.А. Влияние состава растворителя этанол-диметилсульфоксид на устойчивость комплексов ионов серебра(I) с эфиром 18-краун-6. / М. А. Волкова, И. А. Кузьмина, Т. Р. Усачева, В. А. Шарнин, Д. Арена// Журн. Неорганической Химии. -2018. –Том 63. -№ 5. – С. 655–658.
 13. Некрасов, Л.П. Кислотно-основные свойства и спектральные эффекты протонирования диаминов бисбензимидазольного ряда /Л.П. Некрасова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2017. – №8. – С.231-236.

14. Лыткина, А.И. Термодинамика кислотно-основных реакций N-метилглицина в водных растворах HNO_3 и KOH / А. И. Лыткина, В. В. Черникова, О.Н. Крутова, В. Г. Баделин, П. Д. Крутова // Журн. Физ. Химии. -2018. –Том 92. -№ 11. –С. 1716–1719.
15. Усачева, Т.Р. Сольватация малеиновой кислоты в смешанных растворителях вода–этанол / Т.Р. Усачева, И. А. Кузьмина, В. А. Шарнин, И. Р. Тукумова // Журнал физической химии. -2012/ Nom 86. -№ 4. –С. 656–658.
16. Усачёва, Т.Р. Термодинамические параметры комплексообразования ион серебра с 2,2-дипиридилем в водно-диметилсульфоксидных растворителях / Т.Р.Усачёва, И.А.Кузьмина, В.А.Шарнин // Журн. Физ. химии. -2006. –Том 80, №5. С.860-863.
17. Тукумова, Н.В. Устойчивость координационных соединений ионов Ni^{2+} и Co^{2+} с анионом янтарной кислоты в водно-этанольных растворителях / Н.В. Тукумова, Чан Тхи Зьеу Тхуан, Т.Р. Усачева, Н. Е. Корышев, В. А. Шарнин //Журн. Физ. Химии. –2017. –Том 91, №4. –С.639–643.
18. Бахром, Д. Комплексообразование $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ с 2-метилимидазолом при 288К / Д.Бахром, Д.Р. Мубораккадамов//Журн. неорганической химии. -2021. –Том 66. –№6. – С.721-728.

**Мақолаҳои илмие, ки дар маҷаллаҳои тақризшаванда ва
дигар маҷаллаҳо аз ҷои бармаданд:**

- [1-М]. Содатдинова, А.С. Термодинамикаи комплексҳосилкунии Ag(I) бо 1-метил-2- меркаптоимидазол / А.С.Содатдинова, Б.Ф. Абдурахмонов // Паёми ДМТ. Баҳши илмҳои табиӣ. – 2020. – №4. – С. 301-310.
- [2-М]. Содатдинова, А.С. Комплексные соединения серебра с 1-метил-2- меркаптоимидазолом: устойчивость, термодинамические свойства, практическое приложение / А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадзода //Журн. Изв. НАНТ. Отд. Физ. мат. Хим. геол. И тех. Наук. –2021. – №1 (182). – С. 90- 99.
- [3-М]. Сурайё, С.Б. Устойчивость комплексов серебра с 2- меркаптоимидазолом/ С.Б. Сурайё, А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадзода // Доклад НАН Академии наук РТ. – Душанбе, 2021. –Том.46. – №11-12. – С. 687-693.
- [4-М]. Содатдинова, А.С. Хосиятҳои кислотагӣ-асосии 1-метил-2- меркаптоимидазол/А.С.Содатдинова, С.М.Сафармамадзода//Паёми ДМТ баҳши илмҳои табиӣ. – 2021. – № 1. – С. 145-157.

- [5-М]. Содатдинова, А.С. Термодинамика сольватации 1-метил-2-меркаптоимидазола в водно-этанольном растворителе / А.С.Содатдинова//Журн.извест.нац.акад.наук РТ.-2022.-№2187)-С.83-89.
- [6-М]. Содатдинова, А.С. Влияние состава растворителя на термодинамику сольватации 2-метилимидазола/ А.С.Содатдинова // Вест.политех.универ. –2022. – №3. – С.62-66.
- [7-М]. Сурайё, С.Б. Влияние состава растворителя на кислотно-основные и комплексообразующие свойства 2-меркаптоимидазола / С.Б. Сурайё, А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадзода // Вест. Тадж. Нац.университета. – 2022. – №3. – С.327-339.
- [8-М]. Содатдинова, А.С. Сольватация 1-метил-2-меркаптоимидазола в водно-диметилсульфоксидном растворителе / А.С. Содатдинова // Вест. Педагог. Университета (ТГПУ). Душанбе, – 2022. –С.120-125.
- [9-М]. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра (I) с 1- метил-2-меркаптоимидазолом в растворителе вода-этанол / А.С.Содатдинова, Т.Р. Усачёва С.М.Сафармамадзода // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. –2022. – Том. 65. – №8. – С.22-31.
- [10-М]. Содатдинова, А.С.Омузиши раванди комплексхосилшавии нуқра (I) бо 2-метилимидазол / А.С. Содатдинова, Х.А. Акимбекова, С.М. Сафармамадзода // вестн. Хорог.Гос. универ. -2022.-№3(23).-С.71-76.
- [11-М]. Bobosaidzoda, S. Thermodynamics of Ag(I) Complex Formations with 2-Mercaptoimidazole in Water–Dimethyl Sulfoxide Solvents / S. Bobosaidzoda, A.S. Sodatdinova, Kh. Akimbekova, E. Molchanov, T.R. Usacheva, S.M. Safarmamadzoda. // Inorganics. –2023. –11 (199).
- [12-М]. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра (I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-диметилформамидном растворителе / А.С. Содатдинова // Журн. вест. Хорог. Универ. – 2023. – №2(26). – С.94-101.
- [13-М]. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра (I) с 2-этилимидазолом / А.С.Содатдинова, Х.А.Акимбекова, С.М.Сафармамадов // Вестн. ТНУ. – 2024. – №2. – С.124-134.
- [14-М]. Sodatdinova, A.S. Calorimetric determination of the enthalpy of the reaction of formation of a silver(I) monocomplex with 1-methyl-2-mercaptoimidazole / A.S. Sodatdinova, T.R. Usacheva, D.N Kabirzoda, S.M. Safarmamadzoda // Russian journal of Physical chemistry. – 2024. – Т. 98. – N14. –pP.3389-3393.
- [15-М]. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра (I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-диметилсульфоксидном

растворителе / А.С.Содатдинова, С.М. Сафармамадзода, Т.Р. Усачёва
К.С. Мабаткадамзода // Журн.физ. химии, Москва. – 2024. – Том 98. –
4.-С.24-30.

**Фишурдаи мақолаҳои, ки дар конференсияҳои гунгун ба
табъ расиданд:**

- [16-М]. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра с 1-метил-2-меркаптоимидазолом / А.С.Содатдинова, С.М. Сафармамадзода // Сборник статей республиканской научно-теоретической конференции на тему «основы развития перспективы химической науки посвященной 60-летию химического факультета. – Душанбе, 2020. – С.13-16.
- [17-М]. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра с 1-метил-2-меркаптоимидазолом / А.С.Содатдинова, С.М. Сафармамадзода, К.С.мабаткадамзода // Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников и студентов ТНУ, посвященной «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)» – Том1. – С. 795
- [18-М]. Содатдинова, А.С. Комплек[осилкунии нуқра (I) бо 2-метилимидазол дар [арорати 298К/ А.С Содатдинова// Материалы республиканской конференции на тему: Роль современных методов анализа в развитие науки и производства, посвященной 20 летию развития естественно-научных, точных и математических дисциплин в области науки и образования (2020-2040 годы). 2022. – С .59-61.
- [19-М]. Содатдинова, А.С. Влияние растворителя на на термодинамику кислотно-основного равновесия 1-метил-2-меркаптоимидазола и его комплексообразование с серебром(I)/ А.С Содатдинова, С.М.Сафармамадзода// Материалы республиканской конференции на тему: Роль современных методов анализа в развитие науки и производства, посвященной 20 летию развития естественно-научных, точных и математических дисциплин в области науки и образования (2020-2040 годы).2022. – С.106-109.
- [20-М]. Содатдинова, А.С. Омӯзиши ҳосияти кислотагӣ-асосии 2-меркаптоимидазол дар маҳлулҳои обӣ-ДМСО / А.С Содатдинова, С.Б.Сурайё, Н. Ниёзов // Материалы республиканской конференции с международным участием на тему «Комплексные соединения и аспекты их применения», посвященной 70-летию памяти член – корреспондента АН РТ, доктора химических наук,

профессора Аминджанова Азимджона Алимовича. Душанбе, 2021. – С. 36-38

- [21-М]. Содатдинова, А.С. Омузиши хосияти кислотатагӣ- асосии 2- меркаптоимидазол / С.Б.Сурайё, С.М. Сафармамадзода, А.С.Содатдинова // Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной “30-летию Государственной независимости Республики Таджикистан” и “20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования” (2020-2040 годы)” – Том I. Душанбе–2021. – С.830-831
- [22-М]. Содатдинова, А.С. Протонирование 2-меркаптоимидазола в водно – этанольных растворах / А.С.Содатдинова, С.М.Сафармамадзода, С.Б.Сурайё // Материалы республиканской конференции с международным участием на тему “Комплексные соединения и аспекты их применения”. Душанбе, 2021. – С. 17-19.
- [23-М]. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра (I) с 2- меркаптоимидазолом при 298К/ С.Б. Сурайё, С.М. Сафармамадзода, А.С. Содатдинова // Сборник статей первой международной научно практической конференции “Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений и аспекты их применения”. – Душанбе, 2022. – С. 66-68.
- [24-М]. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра (I) с 2- меркаптоимидазолом при 308К / А.С. Содатдинова, С.Б. Сурайё, С.М. Сафармамадзода // Материалы республиканской конференции. На тему: “Роль современных методов анализа в развитие науки и производства”, посвященной 20 летию развития естественно-научных, точных и математических дисциплин в области наука и образования. – Душанбе, 2022. – С.150-153.
- [25-М]. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра (I) с 2- меркаптоимидазолом при 318К/ А.С.Содатдинова, С.Б.Сурайё, Х.А.Акимбекова// Материалы республиканской научно – практической конференции на тему “Современное состояние и перспективы физико-химического анализа” – Душанбе, 2023. – С.216-219.
- [26-М]. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра (I) с 2- меркаптоимидазолом при 288К / А.С. Содатдинова, С.Б. Сурайё, Т.Б. Бобокалонов, З.А Одилова // VI Международной научной конференции: «Вопросы физической и координационной химии»,

посвященной «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования» (2020-2040 годы). – Душанбе 2024. –С. 97-104.

- [27-М]. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-диметилсульфидном растворителе / А.С.Содатдинова, С.М.Сафармамадзода // Международная конференция по химической термодинамике в россии. – Иванова, 2024. –С.301.
- [28-М]. Содатдинова, А.С. Омӯзиши ҳосияти кислотагӣ-асосии 2-этилимидазол дар маҳлули обӣ/ А.С.Содатдинова, Х.А.Акимбекова // Конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-амалӣ дар мавзӯи «Вазъи кунунӣ ва дурнамои таҳлили физико-химиявӣ», бахшида ба эълон гардидани ҳадафи чоруми стратегӣ – саноатикунонии кишвар, солҳои 2022-2026 – «Солҳои рушди саноат» ва ғиромидошти хотири Арбоби илм ва техникаи Тоҷикистон, доктори илмҳои химия, профессор Лутфулло Солиев. – Душанбе, 2026. –С.225.
- [29-М]. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра(I) с 2-этилимидазолом при 308 К/ А.С.Содатдинова, Х.А.Акимбекова,К.С.Мабаткадамзода// Республиканской научно-практической конференции на тему —современное состояние и перспективы физико – химического анализа, посвященной провозглашению четвертой стратегической цели-индустриализации страны, 2022-2026 годы «Годами развития промышленности». – Душанбе 2025. – С.215.
- [30-М]. Содатдинова, А.С. Протонирование 1-метил-2-меркаптоимидазола в водно-ДМФА растворах / А.С.Содатдинова, С.М.Сафармамадзода // Международной научно-практической конференции на тему: “Аналитическая химия её значение в развитии естественных и технических наук”. Душанбе. – 2025.С.113-115.
- [31-М]. Содатдинова, А.С. Меркаптоимидазолы: сольватация, кислотно-основные и комплексообразующие свойства при переносе из воды в водно-этанольные растворы / А.С.Содатдинова, С.М.Сафармамадзода // Сборник материалов Международной научно-практической конференции на тему “Комплексные соединения и аспекты их применения”. – Душанбе, 2025. – С.3-7.
- [32-М]. Содатдинова, А.С. Кислотно-основные свойства 2-меркаптоимидазола в водно-диметилформамидном растворителе / А.С.Содатдинова, С.Б.Сурайё, К.С.Мабатакадамзода// Сборник

материалов Международной научно-практической конференции на тему “Комплексные соединения и аспекты их применения”. – 2025. –С.28-30.

[33-М]. Содатдинова, А.С. Сольватация 2-этилимидазола в растворителе вода-этанол / А.С.Содатдинова, С.М.Сафармамадзода, Х.Акимбеков // XXIX Международная Чугаевская конференция по координационной химии. – Казань, 2025. – С.413.

[34-М]. Сафармамадзода, С.М., Омӯзиши захрнокӣ ва ҳосияти антителиоди нитрати трис(1-метил-2 меркаптоимидазол)нукра (I) / С.М. Сафармамадзода, А.С. Содатдинова, Э.Ю. Самандарзода. // Маводи конфренсияи III байналмилалии илмию амалӣ дар мавзуи “Масъалаҳои муосири химия, татбиқ ва ва дурнамои онҳо”, бахшида ба солҳои 2020-2040 “Бистсолаи омузиш ва рушди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф”, 65-солагии кафедраи химияи органикӣ ва гиромидошти хотираи д.и.х., профессор Холиков Ширинбек Холикович. – Душанбе-2026. – С. 653.

Нахустпатент ба ихтироот:

[35-А]. Малый патент №ТJ 157 РТ. Электролит серебрения / А.С. Содатдинова, К.С. Мабаткадамзода, С.М. Сафармамадзода, М.М. Сангов; патентообладатель Содатдинова А.С. -2001421. Дата подачи заявки 04.04.2020. Зарегистрировано 07.05.2021.

ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК: 544.478+546.57+547.792

На правах рукописи

ББК: 24.233

С – 57



СОДАТДИНОВА АНДЖУМАН САДРИДИНОВНА

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СЕРЕБРА (I) С
ПРОИЗВОДНЫМИ ИМИДАЗОЛАМИ В ВОДЕ И ВОДНО-
ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук по специальностям:
1.4.2. Неорганическая химия и 1.4.5. Физическая химия

Душанбе – 2026

Работа выполнена на кафедре неорганической химии и в научно-исследовательском Институте Таджикского национального университета.

**Научный
консультант:**

Сафармамадзода Муборакшо доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Таджикского национального университета

Сафармамад

**Официальные
оппоненты:**

Бадалов Абдулхайр, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент НАНТ, профессор кафедры общей и неорганической химии Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими;

Раджабов Умарали, доктор химических наук, профессор кафедры фармацевтической химии и токсикологии Таджикского государственного медицинского университета им. Абуали ибн Сино;

Курбонов Амиршо Сохибназарович, доктор химических наук, директор филиала Агентства химической, биологической и ядерной безопасности НАНТ в Хатлонской области.

**Ведущая
организация:**

Институт химии им. В.И. Никитина Национальной академии наук Таджикистана.

Защита состоится 08.12.2026 года в 13:00 часов на заседании Диссертационного совета 6D.KOA-136- при Таджикском национальном университете.

Адрес: 734025, г.Душанбе, проспект Рудаки, 17 Таджикский национальный университет, главный корпус, зал диссертационного совета, 2 этаж. **E-mail:** tojiddin_8989@mail.ru, телефон: (992)936002805, **факс:** (992-372)217711.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной библиотеки Таджикского национального университетана и сайте www.tnu.tj

Автореферат разослан « ____ » _____ 2026 г.

Учёный секретарь,
к.х.н., доцент



Бобокалонов Т.Б.

Введение

Актуальность темы. Антимикробная активность серебра и его комплексных соединений позволяет создавать на их основе лекарственные препараты, покрытия на диагностических приборах и протезах, шовные и перевязочные материалы. Имидазолы широко применяют в фармакологии. В частности, 2-метилимидазол рассматривается как исходный компонент при получении ряда противoinфекционных лекарственных веществ, тогда как 1-метил-2-меркаптоимидазол характеризуется антитиреоидным действием и используется фармакотерапии.

Известно, что комплексобразование лекарственных веществ с ионами металлов может изменять их физико-химические свойства, сродство к гидрофобным средам и характер биораспределения. Вследствие этого биологическая активность комплексной формы может отличаться от активности свободного лекарственного соединения.

Применение в электрохимии координационных соединений серебра с серосодержащими лигандами позволяет получать на их основе равновесные и блестящие покрытия.

Анализ литературных источников показал, что координационная химия серебра с производными имидазола в водных растворах изучена недостаточно. Например, для имидазола в литературе имеются сведения только об устойчивости второй ступени комплексобразования с серебром (I). Очень мало сведений о влиянии температуры и ионной силы раствора на равновесие образования комплексов. Остаётся неизученным также влияние природы заместителя в молекуле имидазола на устойчивость комплексов серебра (I), что не даёт возможность выявить общие закономерности реакции комплексобразования. Имеющийся пробел в координационной химии серебра с производными имидазола можно решить только комплексным подходом с использованием ряда его производных.

Реакционная активность веществ, энергетические характеристики и кинетика химических процессов определяются не только природной взаимодействующих частиц, но и особенностями их сольватации. Для описания сольватного состояния ионов и молекул в растворах применяют термодинамические параметры сольватации, такие как энергия Гиббса, энтальпия и энтропия. Анализ этих величин позволяет оценить интенсивность межчастичных взаимодействий, установить наличие или отсутствие ассоциатов, а также проследить влияние растворителя на процессы комплексобразования. Исследования комплексобразования d-металлов с аминами, карбоновыми кислотами, аминокислотами и краун-эфирами в смесях воды с органическими растворителями выявили ряд общих закономерностей, касающихся термодинамики реакций и сольватационных эффектов. В этой связи представляет интерес оценка

применимости ранее установленных закономерностей к системам с амидными и тиомидными лигандами, а также возможность целенаправленного регулирования химических равновесий с использованием водно-органических растворителей.

Одним из актуальных направлений исследования является изучение закономерностей взаимодействия ионов серебра(I) с производными имидазола в водных растворах, а также установление влияния состава бинарных растворителей вода-этанол и вода-ДМСО на сольватацию имидазольных соединений, их протолитические свойства и устойчивость формирующихся координационных соединений серебра(I). Полученные результаты могут способствовать дальнейшему развитию координационной химии серебра, физической химии растворов и фармакологических исследований.

Степень научной разработанности проблемы. Неорганическая химия серебра активно развивается благодаря его координационным соединениям. Ион серебра(I) обладая d^{10} -электронной конфигурацией, большим радиусом иона и высокой поляризуемостью образует низкокоординационные линейные и тригональные комплексы с имидазолами, обладающими высокой реакционной способностью и полезными практическими свойствами [1,2]. В течение длительного времени внимания отечественных и зарубежных специалистов в области координационной химии Сафармамадзода С.М., Мабаткадамзода К.С., Abuskhuna S. Nomiya, K.T., Логинова, Н.В., Миронов, И.В. было приковано к выделению комплексов $Ag(I)$ с серусодержащими лигандами в твердом состоянии и изучению их физико-химических свойств [3, 4, 5, 6]. Для этих соединений хорошо изучена геометрия ближайшего окружения Ag^+ , способ координации, а также термические и магнитные свойства.

Вместе с тем анализ литературы показал, что равновесия комплексообразования Ag^+ с участием производных имидазола в водных и водно-органических растворителях изучено намного слабее. Данные о ступенчатом комплексообразовании зачастую относятся к отдельно взятым лигандам, а значения констант получены при одной температуре, разных ионных силах и в большинстве случаев не учитывают кислотно – основные свойства лигандов, что не позволяет провести корректное сравнение. Кроме того, слабо изучен вопрос влияния заместителя в имидазольном кольце (алкильная или меркапто группы) на устойчивость комплексов и последовательное их образование. Мы не нашли ряды, которые бы характеризовали устойчивость комплексов серебра в зависимости от природы заместителя в молекуле имидазола. Мало исследованным так же остаётся вопрос о реализуемом серебре (I) координационных чисел в растворах и его изменение в зависимости от природы заместителя в молекуле имидазола и природы донорных атомов.

В научной литературе отсутствуют данные о влиянии сольватации реагентов в процессах комплексообразования Ag(I) с алкил и меркаптопроизводными имидазола. Отсутствие таких данных существенно затрудняет формирование обобщающих выводов о процессе комплексообразования.

Таким образом, на основании литературных и собственных данных можем сказать, что несмотря на наличие значительного числа работ по координационным соединениям Ag(I) с азот и серосодержащими лигандами, остаётся нерешенным вопрос, комплексного и систематического исследования равновесия комплексообразования серебра (I) с участием алкил и меркаптопроизводных имидазола с учетом природы лиганда, реализуемого координационного числа Ag(I) и влияния сольватации реагентов на равновесие комплексообразования. Настоящая диссертационная работа посвящена исследованию вышеуказанных вопросов и основана на сопоставлении термодинамических характеристик, полученных в растворах с результатами, полученными для комплексов в твёрдом состоянии.

Методологической основой научной работы являются экспериментальные исследования, разработка подходов, анализ и сравнение полученных данных. Обобщения результатов работы проведено с использованием теории координационной химии, химической термодинамики и сольватационно-термодинамического подхода.

Связь исследования с программы (проектами) и научными тематиками. Диссертационная работа выполнена в соответствии с приоритетными направлениями научных и научно-технических исследований в Республике Таджикистан на 2021-2025 годы, четвертой целью Национальной стратегии развития Республики Таджикистана – ускоренной индустриализацией страны, государственным заказом Республики Таджикистан (проект № ГР0119ТJ00981), а также в рамках научной темы кафедры неорганической химии Таджикского национального университета «Комплексообразование d-переходных металлов с участием амидных и тиаамидных лигандов в водных и водно-органических растворах».

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Цель работы. Данная работа посвящена исследованию комплексообразования серебра (I) с производными имидазола в водных и водно-органических растворителях. В ходе исследования анализировалось влияние природы органического лиганда, а также кислотно-основных и сольватационных процессов на механизм и особенности образования комплексов. Отдельное внимание уделялось поиску возможных областей практического применения некоторых из полученных соединений.

Задача исследования. Для достижения поставленной цели необходимо выполнить следующие задачи:

-экспериментально исследовать термодинамические параметры сольватации ряда производных имидазола, в то числе 2-метилимидазол, 2-этилимидазол, 2-меркаптоимидазол и 1-метил-2-меркаптоимидазола, при их переезде из водно среды в водно-органические растворители. В качестве растворяющих систем использовать смеси вода-этанол и вода диметилсульфоксид с различным соотношением компонентов. На основании полученных экспериментальных данных провести сравнительный анализ влияния природы растворителя и его состава на сольватацию исследуемых органических соединений, а также установить основные закономерности изменения термодинамических характеристик сольватации в зависимости от состава растворяющей среды;

-с помощью потенциометрического метода, основанного на рН-метрии, предполагается определить значения констант диссоциации рК_а для 2МИМ, 2ЭИМ, 2МИ и 1МИ в водной среде, а также в водно-органических растворителях различного состава. Провести интерпретацию полученных результатов провести с учетом процессов сольватации исследуемых частиц. На основе сольватационно-термодинамического подхода, оценить изменение кислотно-основные свойств производных имидазола при переходе от водной среды к водно – этанольным $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и водно $\text{H}_2\text{O}-\text{DMCO}$ системам;

- установить значение общих констант устойчивости комплексов Ag(I) с производными имидазола в водной и водно-органических средах различного состава. На основе экспериментальных данных рассчитать значения энергии Гиббса, характеризующие процесс комплексообразования в указанных растворителях;

- исследовать влияние сольватационных эффектов на изменение термодинамических параметров реакций протонирования производных имидазола, а также их взаимодействия с ионом серебра(I). Оценить влияние сольватационных эффектов реагирующих частиц на изменение энергии Гиббса рассматриваемых процессов при замене водной среды на смешанные растворители различного состава вода-этанол ($\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) и вода-диметилсульфоксид ($\text{H}_2\text{O}-\text{DMCO}$);

- с целью подтверждения ступенчатого характера образования комплексов разработать и оптимизировать методики синтеза комплексных соединений серебра (I) с производными имидазола. На основании экспериментальных исследований определить их стехиометрический состав, установить особенности строения и охарактеризовать структуру ряда полученных комплексов. Дополнительно провести исследование биологической активности и

электрохимических свойств комплекса серебра (I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом.

Объект исследования. Сольватационные и кислотно-основные характеристики алкил и меркапто производных имидазола. Комплексообразования серебра(I) с производными имидазола в воде и водно-органических растворителях.

Предмет исследования. Влияние сольватации и кислотно-основных свойств производных имидазола на равновесие комплексообразования серебра (I) с 2МИМ, 2ЭИМ, 2МИ и 1МИ в воде и водно-органических растворителях. Изучение физико-химических и биологических свойств комплексов серебра (I) с 2МИМ и 2МИ.

Научная новизна:

Впервые методом межфазного распределения рассчитаны коэффициенты распределения и изменения энергии Гиббса переноса 2МИМ, 2ЭИМ, 2МИ и 1МИ из воды в водно-этанольные и водно-диметилсульфоксидные растворители. Показано, что изменение в сольватном состоянии производных имидазола ($\Delta_r G_{1MI}$) зависит не только от состава бинарного растворителя, но и от природы заместителя в молекуле имидазола.

Определено влияние положения алкильного радикала и меркапто группы на основность имидазолов. Присоединение алкильного радикала к атому азота уменьшает, а к атому углерода, наоборот, усиливает основность молекулы. Причиной ослабления основных свойств 2-меркаптоимидазолов является нахождение этих соединений в растворе в имидо-тионной форме, при которой происходит перенос атома водорода от серы к пиридиновому атому азота, что значительно ослабляет связывание внешнего протона.

Переход от воды к её смесям с этанолом мало влияет на кислотно-основные свойства 2-меркаптоимидазолов. Для 1МИ установлено, что величины энергии Гиббса пересольватации $H1MI^+$ и H^+ в зависимости от состава водно-этанольного растворителя изменяются симбатно, а различия в численных значениях этих величин практически полностью компенсируются изменением сольватного состояния 1МИ. Анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса протонирования 1МИ показал, что практически нулевые значения изменения энергии Гиббса переноса реакции из воды в растворитель состава 0,1 мол. доли ДМСО обусловлены полной компенсацией сольватационного вклада протонированного 1МИ и протона, а также незначительным изменением в сольватном состоянии 1МИ.

Впервые проведено исследование по процессам комплексообразования Ag (I) с алкильными и меркаптопроизводными имидазола в воде и растворителе H_2O - CH_3OH , H_2O – C_2H_5OH , H_2O -

ДМСО и H_2O -ДМФА при различном соотношении компонентов. Установлены состав и структурные особенности сформировавшихся комплексных соединений, а также определены их термодинамические характеристики устойчивости, включая значения $\lg\beta$, ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0 .

По результатам проведенных исследований установлено, что:

- серебро (I) с алкилпроизводными имидазола образует линейные мономерные комплексы с максимальным координационным числом два, а с меркаптопроизводными трехцентрированные тригональные комплексы с координационным числом три;

- в координации алкилпроизводных имидазола Ag(I) в качестве донорного центра вступает пиридинаподобный атом азота группы ($-\text{C}=\text{N}$). В случае меркаптопроизводных координационное взаимодействие осуществляется преимущественно через тиокарбонильную группу ($-\text{C}=\text{S}$) имидазольного фрагмента. В трисзамещённом комплексном соединении состава $[\text{Ag(1MI)}_3]\text{NO}_3$ гитрат-ион не входит во внутреннюю координационную сферу, а располагается во внешней сфере и формирует водородную связь с молекулой 1-метил-2-меркаптоимидазола;

В термодинамическом анализе формирования этих комплексов основным фактором является энтальпийная составляющая;

-с применением сольватационно-термодинамического подхода исследовано влияние природы растворителя на равновесие реакций комплексообразования. Анализ влияния водно-этанольной среды на изменение энергии Гиббса реакций комплексообразования комплексов Ag(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 2-меркаптоимидазол показал наличие компенсационного иона и лигандов во всем изученном диапазоне состава водно-спиртового растворителя. Установлено, что изменение сольватного состояния взаимодействующих частиц оказывает определяющее воздействие на направления и энергетические параметры процессов комплексообразования.

Теоретическая и практическая значимость исследования.

Выполненная диссертационная работа имеет фундаментально-прикладной характер. Установление закономерности образования комплексов серебра (I) с производными имидазола могут быть использованы для прогнозирования устойчивости и состава комплексов других переходных металлов с имидазолами. Также работа открывает возможность использования водно-органических растворителей для получения более стабильных соединений тиоамидных лигандов с ионами серебра по сравнению с водными растворами, что особенно важно для обнаружения ионов металлов, присутствующих в сточных водах, содержащих органические растворители. Полученные в работе значения констант распределения, количественные характеристики кислотно-основного равновесия, а также термодинамические характеристики

реакции комплексообразования в воде и водно-органических растворителях могут быть использованы как справочные данные при расчёте равновесий комплексообразования.

Основные положения, выносимые на защиту:

-установлены закономерности изменения сольватации 2-меркаптоимидазола и 1-метил-2-меркаптоимидазола при переходе из воды в водно-этанольные и водно-диметилсульфоксидные растворители. Показано, что влияние состава растворителя на сольватацию этих соединений различается: в водно-этанольной среде оно зависит от строения молекулы и наличия метильной группы, тогда как в водно-диметилсульфоксидной среде сольватация обоих соединений усиливается.

-установлена закономерность влияния молекулярного строения на основные свойства производных имидазола. Показано, что присоединение алкильной группы к атому углерода имидазольного кольца повышает основность молекулы, тогда как замещение у атома азота её снижает. Наличие меркаптогруппы и преобладание имидазольной формы также ослабляют способность этих соединений к присоединению протона.

-для исследованных производных имидазолов определены константы протонирования в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворах различного состава. Установлены области состава растворителей, в которых изменение pK_a имеет немонотонный характер. На основании энергии Гиббса переноса сопоставлено влияние сольватации молекулярной и протонированной форм лиганда, а также иона водорода на положение равновесия протонирования.

-установлены закономерности комплексообразования серебра (I) с алкил и меркаптопроизводными имидазола в водном растворе. Показано, что комплексообразование протекает ступенчато, а состав и устойчивость образующихся частиц зависят от природы функциональных групп лиганда. Наличие меркаптогруппы повышает устойчивость комплексов серебра (I), а в термодинамике их образования определяющую роль играет энтальпийный вклад.

- для комплексов серебра(I) с исследованными производными имидазола установлено зависимость констант устойчивости от состава водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворителей. На основании термодинамических характеристик переноса иона серебра(I), лигандов и образующихся комплексных частиц определён вклад изменения их сольватации в смещение равновесий комплексообразования. В водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных системах сольватационные вклады реагентов частично компенсируют друг друга, изменение сольватации

комплексной частицы играет существенную роль в смещении равновесия комплексообразования.

-установлена зависимость состава и строения координационных соединений серебра (I) от природы заместителя в молекуле имидазола. Для алкилпроизводных выявлено образование мономерных комплексов с координационным числом два, а для меркаптопроизводных устойчивых комплексов с координационным числом три. Результаты исследования в растворе согласуются с данными изучения выделенных соединений в твёрдом состоянии. Показана возможность применения комплекса серебра (I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в двух практических направлениях: для дальнейшего изучения его антигиперлипидного действия и в качестве компонента электролита для электрохимического серебрения.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных научных результатов подтверждена использованием современных экспериментальных методов физико-химического анализа, применением стандартных методик и статистической обработкой экспериментальных данных. Воспроизводимость полученных результатов свидетельствует об их надёжности. Основные положения и важные выводы исследования опубликованы в рецензируемых научных журналах.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертационная работа соответствует пунктам паспортов специальностей:

1.4.2. Неорганическая химия: Пункт 2. Разработка методов синтеза неорганических соединений. Пункт 3. Синтез и исследование структуры и свойств материалов на основе неорганических соединений. Пункт. 6. Химия координационных соединений.

1.4.5. Физическая химия: Пункт 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчёт термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов. Пункт 4. Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия. Пункт 10. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции.

Личный вклад автора. Автор лично принимала участие в постановке научных проблем, разработке стратегий и выборе методов исследования, организации и проведении экспериментальных исследований, интерпретации полученных данных, а также анализе и обобщении результатов проведённых экспериментов. Значимость работы автора также проявляется в формулировании основных выводов диссертации и обеспечении научной обоснованности представленных результатов.

Апробация и реализация результатов диссертации. Основные результаты диссертационной работы были представлены к обсуждению на:

Республиканской научно-теоретической конференции «Основы развития перспектив химической науки», посвященной 60-летию химического факультета и памяти д.х.н., академика Нумонова Ишанкула Усмоновича, (Душанбе, 2020); Республиканской научно-теоретической конференции преподавателей, сотрудников и студентов Государственного технического университета. (Душанбе, 2020); Республиканской научно-теоретической конференции преподавателей, сотрудников и студентов Государственного технического университета. (Душанбе, 2020); Республиканских научно-теоретических конференциях профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. Душанбе, (2021 – 2025) годы; Республиканской конференции с международным участием на тему «Комплексные соединения и аспекты их применения», посвященной 70-летию памяти члена – корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Амиджанова Азимджона Алимовича. (Душанбе, 2021); Международной научно-практической конференции «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений и аспекты их применения». (Душанбе, 2022); Республиканской конференции «Роль современных методов анализа в развитии науки и производства» (Душанбе, 2022); Республиканской научно-практической конференции «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа», посвященной индустриализации страны, 2022-2026 гг., 65-летию кафедры общей и неорганической химии и памяти доктора химических наук, профессора Солиева Л.С., (Душанбе, 2023); Международной научно-практической конференции, посвященной 75-летию основания ТНУ. 2023; VI-ой международной научной конференции «Проблемы физической и координационной химии» (Душанбе, 2024); Международной конференции «Химическая термодинамика» (Иваново, 2024); Республиканской научно-практической конференции «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа». Душанбе, 2025; Международной Чугаевской конференции «Химия координационных соединений» (г. Казань, 2025); Международной научно-практической конференции «Аналитическая химия и ее значение в развитии естественных и технических наук» (Душанбе, 2025); Международной научно-практической конференции по теме «Комплексные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 2025).

Научные публикации по теме диссертации. На основании результатов диссертационной работы опубликовано 36 научных материалов, в том числе 1 малый патент РТ, 1 акт внедрения, 15 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных Высшей аттестационной

комиссией (ВАК) при Президенте Республики Таджикистан и ВАК Российской Федерации и профильных международных, 19 тезисов докладов, представленных в материалах международных и республиканских конференций.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, 280 страниц компьютерного текста, 52 рисунков, 58 таблиц общих выводов, рекомендаций и приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Введение диссертационной работы включает обоснование актуальности темы, степени изученности проблемы и методологических основ, общей характеристики работы, анализ степени изученности рассматриваемой проблемы, а также описание методологических основ исследования. В общей характеристике работы представлены цель и задачи исследования, раскрыты научная новизна, теоретическая и практическая значимость, полученных результатов, подтверждена их достоверность, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, и личный вклад автора.

Первая глава, посвящённая обзору научной литературы, содержит пять разделов. В них рассмотрены соединения серебра и области их практического применения, особенности кислотно-основных равновесий органических соединений и влияние растворителя на данные процессы, комплексообразование переходных металлов с лигандами содержащими атомы серы, азота и кислорода, применение сольватационно-термодинамического подхода для изучения влияния среды на равновесия реакций комплексообразования, а также электрохимические свойства электролитов и покрытий на основе комплексных соединений.

Анализ и обобщение опубликованных литературных источников показал, что соединения серебра находят широкое применение в различных областях и науки и техники, в том числе в аналитической химии, электрохимии, электронной промышленности, фармацевтике и других направлениях. Изучение имеющихся данных свидетельствует о том, что кислотно-основные свойства представителей различных классов органических соединений достаточно подробно исследованы как в водной среде, так и в водно органических растворителях.

Так Аминджанов А.А. с коллегами с использованием «окислительно-восстановительной системы RSSR/RS где RS N,N-этилентииомочевина, исследован комплексообразование рения(V) с N,N-этилентииомочевина в 7моль/л HCl при 273K. Установлено, что с увеличение концентрации от 5 до 7 моль/л HCl способствует уменьшению величин ступенчатых констант образований образующихся в растворе комплексных соединений» [7]. Скориком Н.А.

«на основе синтезированных малатов кобальта (II), меди(II) и цинка Mmalat3H 20 при pH 6,5-7,8 получены имидазолмалаты состава Mim x MalatnH 20(x=1,3; n=0-3). Проведён химический анализ, анализ ИК спектров солей в сравнении со спектрами лигандов, а также анализ процесса термического разложения солей, что подтверждает образование смешанолигандных солей. Фото и спектрофотометрически в водном растворе при pH 6,5-7,3 для Co^{2+} и Cu^{2+} установлены составы монолигандных комплексов $[\text{Mim}_2]^{2+}$, $[\text{Mmalat}]$, определена устойчивость билигандных имидазолмалатных комплексов $[\text{Mim Malat}]$, $[\text{Mim-Malat}]$, получены электронные спектры поглощения растворов, содержащие комплексообразователь и лиганды» [8]. С.М.Сафармамадов с коллегами «методом потенциометрического титрования исследован процесс комплексообразования серебра с 2-меркаптобензимидазолом (МБ) в растворе, содержащем различное количество этилового спирта. В этих же условиях изучены кислотно-основные свойства 2-меркаптобензимидазола. Показано, что молекула 2-меркаптобензимидазола в области pH-0,5-0,25 протонирована, при pH 7-8 молекула МБ преимущественно (99,72%) находится в форме нейтральной молекулы, а выше pH 11 существует в виде отрицательно заряженного иона. Установлено, что при взаимодействии Ag(I) МБ образуются две комплексные формы. Рассчитаны общие константы устойчивости моно- и бис-лигандного комплексов серебра при различном содержании этанола в растворе. Установлено, что возрастание процентного содержания этанола в растворе приводит к увеличению устойчивости комплексов серебра(I) с 2МБ» [9]. Усачева Т.Р. и др. «методом межфазного распределения определены энергии Гиббса переноса эфира 18-краун-6-эфиром из воды в водно-диметилсульфоксидные растворители ($\text{DMCO} = 0.0\text{-}0.97$ мол. доли.) при 298,15K. Установлено, что изменение состава водно-органического растворителя не приводит к заметным изменениям в устойчивости сольваток комплексов 18-краун-6. Проведён анализ сольватационных вкладов реагентов в смещение равновесия комплексообразования серебра (I) с эфиром 18-краун-6 при замене воды на диметилсульфоксид» [10]. Д.М.Буров, С.Ф. Леденков, и В.Н. Вандышев изучали «термодинамика образования комплекса меди(II) с l-фенилаланином в водно-этанольных растворителях «определяли константы кислотной диссоциации в водно-этанольных растворителях, содержащих от 0 до 0,7 мольных долей спирта. Рассчитаны изменения энергии Гиббса для процессов переноса из воды в бинарный растворитель фенилаланина, аниона Phe- и комплекса $[\text{CuPhe}]^+$. Установлено, что ослабление сольватации донорных групп лиганда в растворителях с высоким содержанием этанола сопровождается ростом устойчивости комплекса $[\text{CuPhe}]^+$ » [11]. М.А.Волков, И.А.Кузьмина,

Т.Р.Усачева «изучали влияние состава растворителя этанол-диметилсульфоксид на устойчивость комплексов ионов серебра(I) с эфиром 18-краун-6 установлено, что увеличение концентрации диметилсульфоксида в смеси вызывает значительное снижение устойчивости коронатов серебра. Выдвинуто предположение, что определяющим фактором в смещении равновесия комплексообразования является изменение сольватного состояния центрального иона» [12]. Некрасова Л.П. определены «константы ионизации и изучены спектральные эффекты протонирования симметричных диаминов бисбензимидазольного ряда. Показано, что наличие метиленового мостика в молекуле бисбензимидазола приводит к увеличению значения первой константы ионизации и существенному различию основности атомов азота бензимидазольных циклов» [13]. Лыткина А.И. «определены энтальпии кислотно-основных реакций метилглицина в водных растворах азотной кислоты и гидроксида калия при 298,15K и значениях ионной силы раствора 0,25, 0,50, и 0,75 в присутствии KNO_3 . Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики кислотно-основных реакций N-метилглицина. Рассмотрено влияние концентрации фонового электролита на энтальпии диссоциации саркозина» [14]. Усачева Т.Р. с коллегами калориметрическим методом определяли тепловые эффекты малеиновой кислоты. Показано что, «в смешанных растворителях вода-этанол обнаружен рост экзотермичности сольватации малеиновой кислоты при смене состава растворителя $\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}$ с минимумом при ~0,2мол.доли EtOH. Дальнейшее увеличение содержания этанола в бинарной смеси приводит к усилению экзотермичности растворения малеиновой кислоты» [15]. Исследована «термодинамика реакций образования комплексов Ag(I) с 2,2-дипиридилем в растворителях $\text{H}_2\text{O}-\text{DMCO}$. Из калориметрических данных рассчитаны энтальпии реакций образования комплексов $[\text{AgDipy}]^+$ и $[\text{AgDipy}_2]^+$ в водно-диметилсульфоксидных растворителях, содержащих от 0.0 до 0.8 мол.доли ДМСО. Проведён анализ сольватационных вкладов всех реагентов в изменение устойчивости комплексов $[\text{AgDipy}]^+$ и $[\text{AgDipy}_2]^+$. Установлено, что увеличение концентрации диметилсульфоксида в растворителе оказывает противоположное влияние на энергетику реакций образования моно- и билигандных комплексов Ag^+ с Dipy» [16]. Н.В.Тукумова «методом потенциометрического титрования определены константы устойчивости координационных соединений ионов никеля и кобальта с анионом янтарной кислоты в водно-этанольных растворителях при ионной силе 0,1 и $T=298,15\text{K}$. Установлено, что с ростом содержания этанола в растворе происходит увеличение значение $\lg\beta$ монолигандных комплексов исследуемых ионов с анионом янтарной кислоты. На основе

анализа термодинамических характеристик процесса сольватации реагентов, участвующих в комплексообразовании, установлено, что увеличение устойчивости сукцинатных комплексов ионов никеля и кобальта в водно-этанольных растворителях определяется в основном ослаблением сольватации аниона янтарной кислоты» [17]. Процесс комплексообразования $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ с 2-метилимидазолом был исследован Бахромом Д. и его соавторами. Показано, что «при избытке 2-метилимидазола в растворе происходит замещение трёх хлоридных ионов состава $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. Рассчитанные общие константы устойчивости образующихся комплексов в широком интервале температур. С увеличением температуры и ионной силы раствора общие константы устойчивости комплексов увеличиваются. Вычислены термодинамические константы образования комплексов. Установлено, что образование всех комплексных форм протекает с поглощением энергии. Возрастание энтропии при комплексообразовании, скорее всего, является следствием появления в растворе размороженной воды из гидратных оболочек ионов в результате реакций. Величина энергии Гиббса на всех стадиях комплексообразования отрицательна. Самопроизвольное протекание реакции комплексообразования определяется энтропийной составляющей» [18].

Таким образом по итогам литературного обзора показано, что комплексообразование ионов Ag^+ с участием производных имидазола в водных и водно-органических растворителях изучено недостаточно. Имеющиеся данные о ступенчатом образовании комплексов в основном относятся к отдельным лигандам, а значения констант устойчивости определены при одной температуре и разных значениях ионной силы.

Во второй главе обобщены результаты изучения сольватационного поведения и кислотно-основных характеристик производных имидазола в водно-органических средах. Содержание главы объединено в три взаимосвязанных раздела. Первый раздел посвящён исследованию изменения сольватационных свойств 2-метилимидазола, 2-меркаптоимидазола и 1-метил-2-меркаптоимидазола при переходе от воды к смешанным растворителям на основе этанола и диметилсульфоксида. Степень взаимодействия исследуемых соединений с компонентами растворителя оценивали посредством термодинамических характеристик их переноса между различными средами. В качестве основного количественного критерия использовали изменение энергии Гиббса переноса, значения которой определяли по коэффициентам распределения веществ в двухфазной системе H_2O -гексан.

Полученные значения термодинамических параметров переноса 2-метилимидазола, 2-этилимидазола, 2-меркаптоимидазола и 1-метил-2-меркаптоимидазола в водно-этанольных смеси представлены в таблице 1.

Таблица 1. – значения термодинамических параметров переноса 2-метилимидазола, 2-этилимидазола, 2-меркаптоимидазола и 1-метил-2-меркаптоимидазола в водно-этанольных смеси

Лиганды	χ_2 мол.дол этиловой спирт		
	0,1	0,25	0,5
	$\Delta_{tr}G^0$		
2МИ	0,71	0,84	2,88
1МИ	2,29	1,10	0,78
2МИМ	2,16	-1,53	-3,87
2ЭИМ	2,09	-1,10	-3,79

Из данных таблицы 1 следует, что для алкилпроизводных имидазола энергия Гиббса переноса из воды в водно-этанольный растворитель при низких концентрациях неводного компонента имеет положительное значение. По мере увеличения содержания этанола в растворе значение энергии Гиббса становится отрицательным. Установлено, что природа алкильных радикалов оказывает незначительное влияние на процессы сольватации производных имидазола. Введение меркаптогруппы оказывает существенное влияние на сольватационную способность молекулы имидазола. Для 2-меркапто и 1-метил-2-меркаптоимидазола энергия Гиббса переноса становится положительной с ростом концентрации C_2H_5OH в растворе, что доказывает ослабление его сольватации. Такие изменение, вероятно, связано с проявлением сольвофобного эффекта, сопровождающегося структурной перестройкой водно-этанольного растворителя.

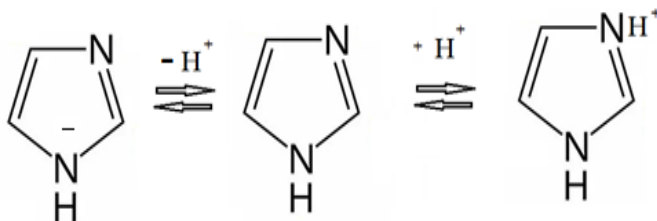
Анализ результатов, проведенных в таблице 2, свидетельствует о том, что при переходе из водной среды в водный раствор ДМСО происходит усиление процессов сольватации, что подтверждается отрицательными значениями энергии Гиббса переноса.

Таблица 2. – Изменение энергии Гиббса переноса 2МИ и 1МИ из воды в водный раствор ДМСО. T=298,15 К

Лиганды	χ_2 мол.дол, ДМСО		
	$\Delta_{tr}G^0$		
	0,1	0,25	0,5
2МИ	-2,38	-4,0	-1,55
1МИ	-0,23	-2,32	-3,53

Вторая глава диссертации посвящена изучению кислотно-основных свойств производных имидазола в воде и водно-органических растворителях.

Имидазол, как амфотерное соединение, обладает способностью связывать и отдавать протоны.



Протонирование молекулы имидазола происходит у третьего атома азота, а депротонирование у первого атома азота кольца. Присутствие радикалов и функциональных групп в имидазольном кольце может оказывать определенное влияние на его кислотно-основные свойства. В то же время природа растворителя также влияет на кислотно-основные свойства этих соединений.

Для определения кислотно-основных свойств 2-метилимидазола, 2-этилимидазола, 2-меркаптоимидазола и 1-метил-2-меркаптоимидазола был использован потенциометрический метод (рН-метрия). На рисунке 2 показана зависимость рН от V_{HCl} для 2-этилимидазола, рассчитанная на основе результатов рН-метрического титрования.

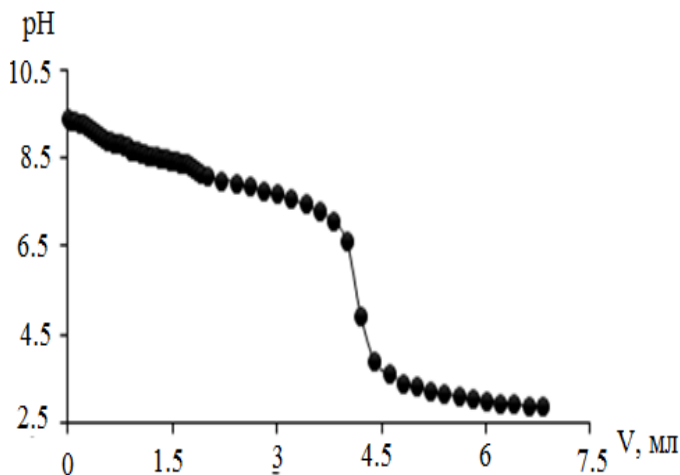


Рисунок 1. – Зависимость рН от V_{HCl} для водного раствора 2-этилимидазола. $T=298,15\text{K}$

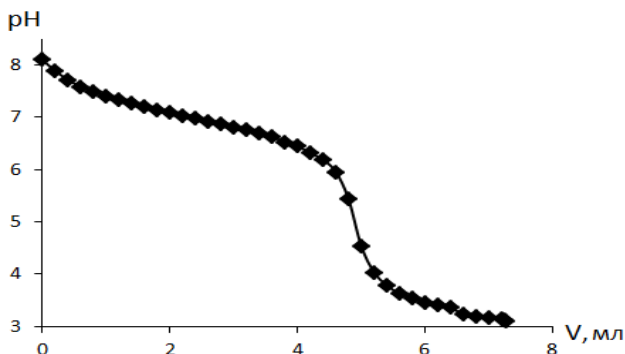


Рисунок 2. - Зависимость pH от $V_{\text{НСI}}$ для водно-ДМФА раствора 2-этил-имидазола. $T = 298,15\text{K}$

Из рисунка 1 видно, что на кривые титрования 2ЭИМ наблюдается один скачок pH в зависимости от объёма титранта. Аналогичная закономерность наблюдается и на зависимости функции Беррума от pH. В ходе pH-метрического титрования функция Беррума для 1МИ изменяется от 0,49 до 0,962, что указывает на присоединение одного протона.

В таблице 3 приведены константы протонизации производных имидазола в водном растворе.

Таблица 3. - Константы протонизации производных имидазола в водном растворе при температурах 298,15 и 308,15 K

Лиганды	pK _a	
	298,15K	308,15K
2-этилимидазол	7,93±0,06	7,89±0,04
2-метиylimидазол	7,81±0,04	7,78±0,02
Имидазол	7,05±0,02	-
2-меркаптоимидазол	2,97±0,05	2,90±0,03
1-метил-2-меркаптоимидазол	2,11±0,04	2,08±0,02

Анализ литературы и результаты наших исследований показали, что введение алкильных радикалов в положение 2 имидазольного кольца увеличивает его основные свойства (табл. 3). На основе проведённых исследований и анализа научной литературы нами предложен следующий диапазон изменения кислотно-основных свойств алкилимидазольных производных в зависимости от положения алкильных групп в имидазольном кольце: 1-метил-2-меркаптоимидазол (2,11) < 2-меркаптоимидазол (2,97) < 2-меркаптобензимидазол (5,13) < N-метиylimидазол (6,66) < N-этилимидазол (6,70) < имидазол (7,05) < 4-метиylimидазол (7,54) < 2-метиylimидазол (7,80) < 2-этилимидазол (7,93). Из предложенного ряда видно, что присоединение алкильного радикала к

атому азота уменьшает, а к атому углерода, наоборот, усиливает основность молекулы. Когда алкильный радикал находится при пиррольном атоме азота, то уменьшается степень ароматической стабилизации молекулы и пиридиновый атом азота становится менее доступным для протонирования. При введении метильного радикала к атому углерода происходит увеличение электронной плотности на пиридиновом атоме азота, обусловленное положительным за счёт индукционным $+I$ эффектом заместителя.

Согласно полученным данным (таблица 3.), значения pK_a 2МИ и 1МИ в водной среде равны 2,97 и 2,11 соответственно, тогда как для имидазола 7,05. Это показывает о значительном ослаблении основности меркаптопроизводных по сравнению с имидазолом. Причиной снижения основных свойств меркаптоимидазолов является нахождение этих соединений в растворе в имидо-тионной форме, при которой происходит перенос атома водорода от серы к пиридиновому атому азота, что значительно ослабляет связывание внешнего протона.

Стоит отметить, что в современной литературе, если и имеется отдельная информация о кислотно-основных свойствах имидазола и его производных, то она относится к водной среде, тогда как данные для водно-органических сред практически отсутствуют. Полученные результаты по исследованию кислотно-основных характеристик производных имидазола в водно-спиртовых, водно-ДМСО и водно-ДМФА растворителях систематизированы и подробно изложены в наших публикациях.

На рисунке 3 показана зависимость $pK_a = f(\chi_{\text{раст.}})$ для 2-метилимидазола и 2-этилимидазола в водно-этанольном и водно-ДМСО растворителях. Результаты проведенных исследований показали, что для алкилпроизводных имидазола максимум наблюдается на зависимостях $pK_a = f(\chi_{\text{раст.}})$ при 0,1 моль/л концентрации органического растворителя.

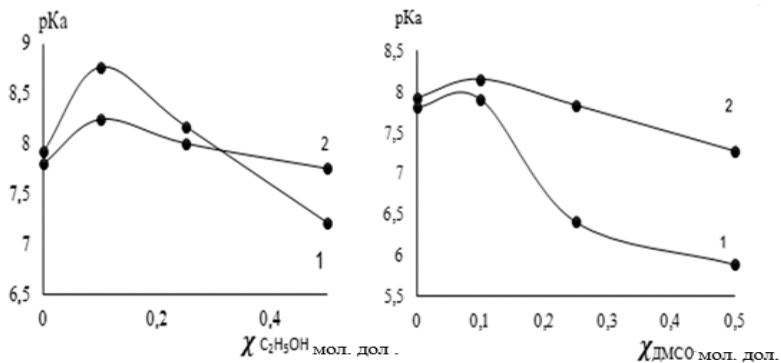


Рисунок 3. - Зависимость $pK_a = f(\chi_{\text{раст.}})$: 2-метилимидазол (1), 2-этилимидазол (2)

Для меркаптопроизводных имидазола зависимость $pK_a = f(\chi_{\text{раст.}})$ также экстремальна. Однако для этой группы лигандов с увеличением концентрации неводного растворителя основность сначала уменьшается, а затем увеличивается (рис. 4). Минимум этой зависимости наблюдается, когда концентрация неводного растворителя в растворе равна 0,1 моль/л.

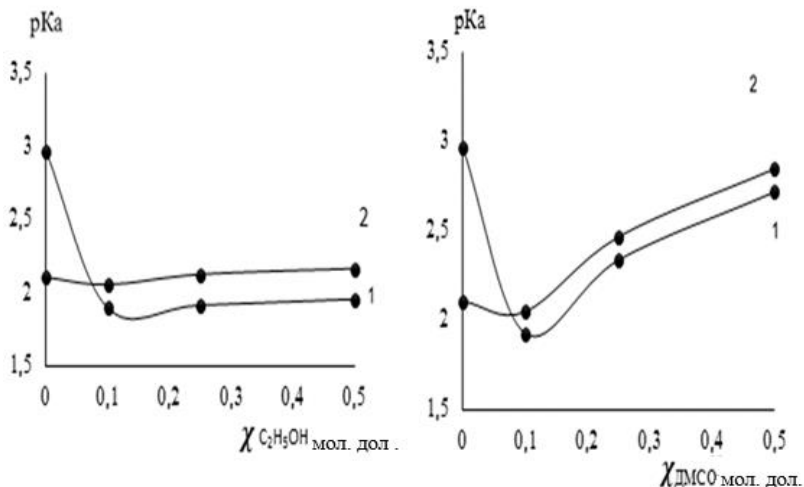


Рисунок 4. - Зависимость $pK_a = f(\text{раст.})$: 2-меркаптоимидазол (1), 1-метил-2-меркаптоимидазол (2)

Третий раздел посвящён влиянию растворителя на термодинамику процесса протонирования производных имидазола. Для объяснения влияния природы растворителя на кислотно-основные свойства производных имидазола с учетом сольватации участников кислотно-основного равновесия мы использовали сольватационно-термодинамическую теорию, предложенную известным советским ученым Крестовым Г.А. Для изучения влияния растворителя на термодинамические параметры процесса протонирования органических лигандов необходимо учитывать особенности сольватации компонентов кислотно-основного равновесия при переносе из воды в водно-органические растворители. Мы экспериментально определили величины энергии Гиббса переноса производных имидазола, результаты которых представлены в подразделе 2.1 автореферата. Энергия Гиббса переноса протона ($\Delta_{tr}G^0H^+$) была получена из научной литературы.

На рисунке 5 показана динамика сольватации реагентов и изменение энергии Гиббса в процессе протонирования 1-метил-2-меркаптоимидазола в водно-этанольном растворителе.

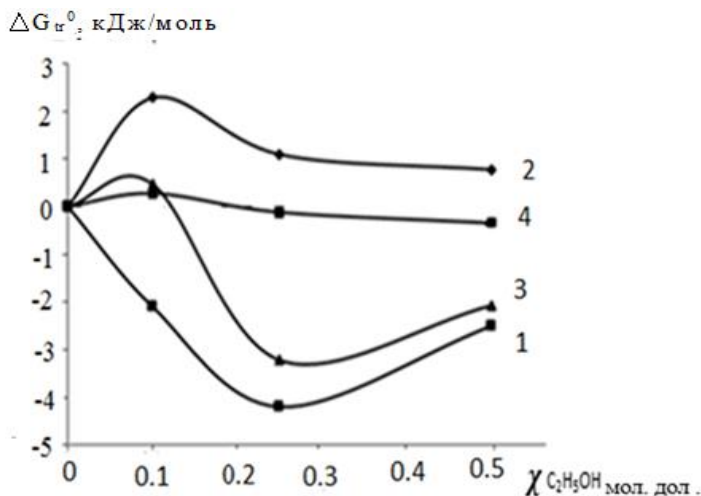


Рисунок 5. - Изменение энергии Гиббса переноса из воды в водно-этанольный растворитель для: 1- $\Delta_{tr}G^0 H^+$; 2- $\Delta_{tr}G^0 1MI$; 3- $\Delta_{tr}G^0 [H1MI]^+$; 4- $\Delta_{tr}G^0 1MI$

Переход из водной среды к водно-этанольному растворителю не оказывает существенного влияния на кислотно-основные свойства 1-метил-2-меркаптоимидазола. Причина в том, что величина энергии Гиббса сольватации $[H1MI]^+$ и H^+ изменяется симбатно в зависимости от состава водно-этанольного растворителя, а разница в этих величинах почти полностью компенсируется изменением сольватационного вклада 1МИ. Таким образом, небольшое изменение энергии Гиббса реакции протонирования 1МИ можно объяснить разницей между $\{\Delta_{tr}G^0 H1MI^+ - \Delta_{tr}G^0 H^+\}$ и $\Delta_{tr}G^0 1MI$ молекулярной формы 1МИ.

Диметилсульфоксид по сравнению с этиловым спиртом обладает более выраженными электродонорными свойствами, что определяет его более высокую способность к специфической сольватации органических молекул. В подразделе 2.1 установлено, что при переносе 1МИ из водной среды в водно-этанольный раствор его энергия Гиббса перехода имеет положительное значение. При использовании водно-ДМСО растворителя знак данного параметра изменяется на отрицательный. На рисунке 6 представлены данные л вклада отдельных реагентов в изменение энергии Гиббса реакции протонирования 1-метил-2-меркаптоимидазола при его переносе из воды в водно-ДМСО среду.

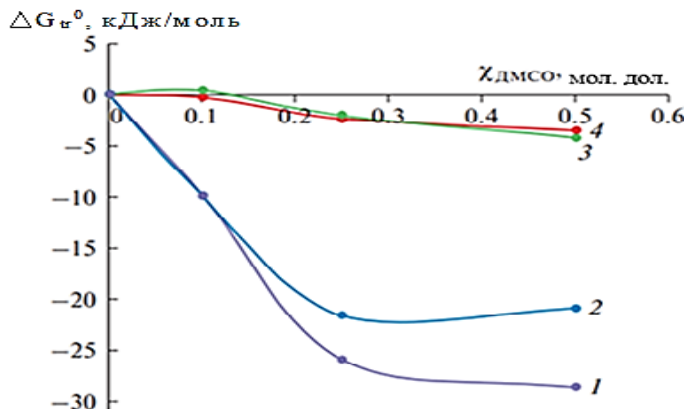


Рисунок 6. - Изменение энергии Гиббса при переносе из воды в водно-ДМСО растворитель для: 1- $\Delta_r G^0[\text{H1MI}]^+$; 2- $\Delta_r G^0\text{H}^+$; 3- $\Delta_r G^0\text{r}$; 4- $\Delta_r G^0\text{1MI}$

Анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса протонирования 1МИ показал, что практически нулевые значения изменения энергии Гиббса переноса реакции из воды в растворитель состава 0.1 мол.доли ДМСО обусловлены полной компенсацией сольватационного вклада протонированного 1-метил-2-меркаптоимидазола и протона, а также незначительным изменением в сольватном состоянии 1МИ. Последующие добавки ДМСО до 0.5 мол. доли приводят к преобладанию сольватационного вклада H1MI^+ над сольватационным вкладом H^+ и к усилению сольватации 1МИ. В результате значения $\Delta_r G_r^0$ становятся более отрицательными, несмотря на негативный вклад от пересольватации протона и 1МИ. Другими словами, принятие отрицательного значения $\Delta_r G_r^0$ связано с более эффективным протеканием сольватации протонизированной частицы.

В **третьей главе** приводятся экспериментальные данные и их обобщение результатов исследования процессов комплексообразования Ag(I) с 2-метилимидазолом, 2-этилимидазолом, 2-меркаптоимидазолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водных и водно-органических растворителях.

Изучение комплексообразования ионов серебра(I) с производными имидазола осуществлялось потенциометрическим методом с использованием электрода первого рода Ag^+/Ag (**раздел 3.1**). Число образующихся в растворе комплексных частиц и соответствующие им константы устойчивости рассчитывали с применением онлайн-программы Constant Evaluator.

Для определения количества комплексных частиц в растворе в программу Constant Evaluator в виде матрицы были введены вероятность реакций комплексообразования с максимальным координационным

числом (с учётом максимального координационного числа серебра и способности к образованию димерных соединений), стандартный электродный потенциал и угол его наклона, потенциал системы в каждый момент титрования, константа протонирования и концентрация исходных веществ. На рисунке 6 показано зависимость потенциала системы Ag^+/Ag от номера точки при различных концентрациях 2-меркаптоимидазола в процессе комплексообразования серебра с данным лигандом. Близкое соответствие между экспериментальными значениями потенциала $E_{\text{экс.}}$ и результатами теоретического моделирования $E_{\text{теор.}}$ свидетельствует о том, что предложенная схема комплексообразования адекватно описывает исследуемую систему.

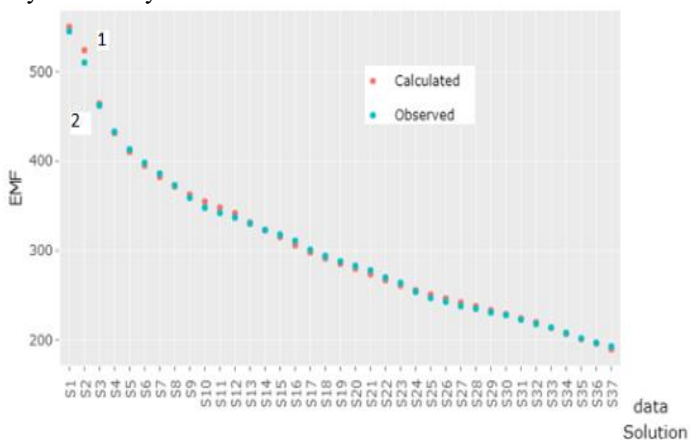
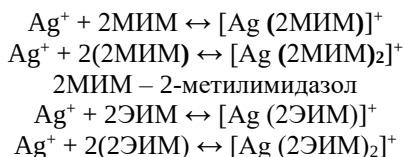
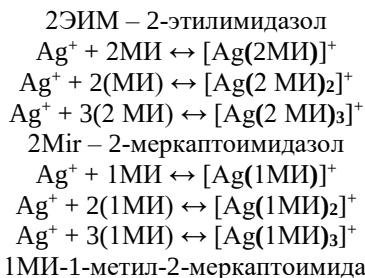


Рисунок 7. - Зависимость потенциала системы Ag^+/Ag от концентрации 2-меркаптоимидазола при комплексообразовании серебра (I) с этим лигандом: 1- $E_{\text{экс.}}$; 2- $E_{\text{теор.}}$

Наши исследования показали, что ионы серебра (I) способны образовывать с производными имидазола двух или более комплексных соединений. Установлено, что стехиометрический состав образующихся комплексов определяется природой и строением функциональных групп, присутствующих в молекулах лигандов. На основании экспериментальных данных была предложена схема равновесный реакций комплексообразования серебра (I) с производными имидазола, представленная ниже:





На рисунке 8 (а,б) приведены диаграммы распределения комплексных форм серебра с 2-этилимидазолом и 2-меркаптоимидазолом получены при температуре 298,15К и ионной силе раствора 0,1 моль/л.

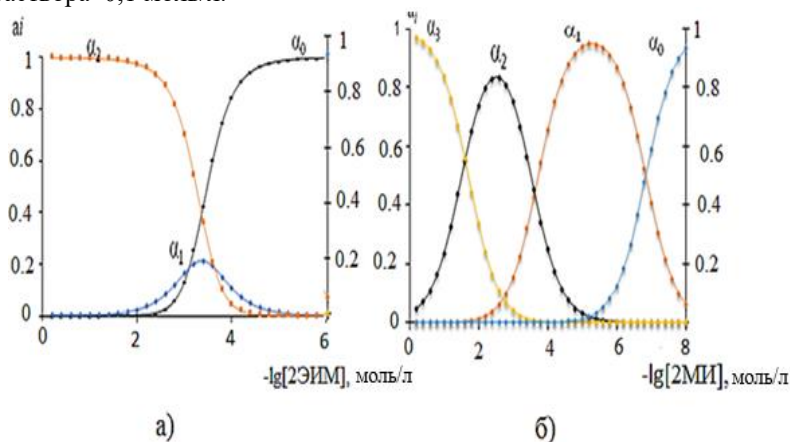


Рисунок 8. - Диаграмма распределения комплексов серебра(I) с производными имидазола при 298,15 К:

а) $\alpha^0 - [\text{Ag}]^+$; $\alpha^1 - [\text{Ag}(2\text{ЭИМ})]^+$; $\alpha^2 - [\text{Ag}(2\text{ЭИМ})_2]^+$
б) $\alpha^0 - [\text{Ag}]^+$; $\alpha^1 - [\text{Ag}(2\text{МИ})]^+$; $\alpha^2 - [\text{Ag}(2\text{МИ})_2]^+$; $\alpha^3 - [\text{Ag}(2\text{МИ})_3]^+$

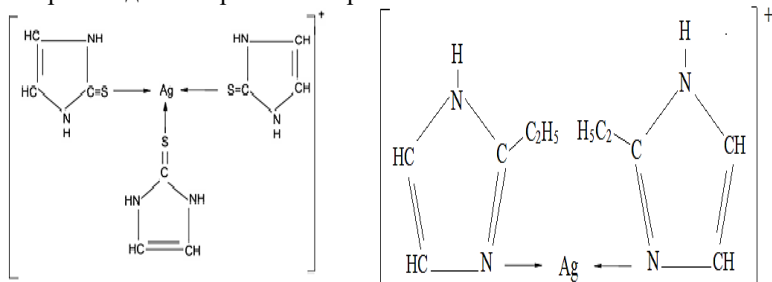
Анализ диаграмм распределения показывает, что взаимодействие ионов серебра (I) с 2-этилимидазолом и 2-меркаптоимидазолом протекает поэтапно с последовательным образованием нескольких комплексных форм. Каждая из образующихся частиц существует в определённом концентрационном интервале лиганда и при изменении его содержания постепенно переходит в другие формы.

В таблице 4 показаны общие константы устойчивости комплексов серебра (I) с производными имидазола, рассчитанные с помощью программы Constant Evaluator.

Таблица 4. - Значения общих константы устойчивости комплексов серебра(I) с производными имидазола при температуре 298,15 К. и ионной силе 0,1 моль/л. T = 298,15 К.

№	Реакции комплексообразования	Константы устойчивости
1	$\text{Ag}^+ + 2\text{МИМ} \leftrightarrow [\text{Ag} (2\text{МИМ})]^+$	$\lg\beta_1 = 3,92 \pm 0,03$
2	$\text{Ag}^+ + 2(2\text{МИМ}) \leftrightarrow [\text{Ag} (2\text{МИМ})_2]^+$	$\lg\beta_2 = 7,01 \pm 0,02$
3	$\text{Ag}^+ + 2\text{ЭИМ} \leftrightarrow [\text{Ag} (2\text{ЭИМ})]^+$	$\lg\beta_1 = 3,01 \pm 0,05$
4	$\text{Ag}^+ + 2(\text{ЭИМ}) \leftrightarrow [\text{Ag} (2\text{ЭИМ})_2]^+$	$\lg\beta_2 = 6,73 \pm 0,03$
5	$\text{Ag}^+ + 2 \text{МИ} \leftrightarrow [\text{Ag}(2 \text{МИ})]^+$	$\lg\beta_1 = 6,84 \pm 0,03$
6	$\text{Ag}^+ + 2(2 \text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2 \text{МИ})_2]^+$	$\lg\beta_2 = 10,56 \pm 0,03$
7	$\text{Ag}^+ + 3(2 \text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИ})_3]^+$	$\lg\beta_3 = 12,27 \pm 0,41$
8	$\text{Ag}^+ + 1\text{МИ} \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})]^+$	$\lg\beta_1 = 6,34 \pm 0,02$
9	$\text{Ag}^+ + 2(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_2]^+$	$\lg\beta_2 = 9,77 \pm 0,03$
10	$\text{Ag}^+ + 3(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_3]^+$	$\lg\beta_3 = 12,38 \pm 0,03$

Из таблицы видно, что стехиометрия и устойчивость комплексов серебра(I) с производными имидазола сильно зависят от состава и структуры этих органических лигандов. Например, константы устойчивости меркаптопроизводных имидазола близки друг к другу и значительно больше, чем константы устойчивости имидазола и его алкильных производных. Вероятно, это связано с координацией серебра с производными имидазола. Анализ показал, что серебро координируется с алкилпроизводными имидазола через атом азота, а с меркаптопроизводным через атом серы.



На основании собственных экспериментальных исследований и анализа литературных данных нами был установлен ряд изменений устойчивости комплексов серебра (I) с производными имидазола:

$[\text{Ag}(2\text{ЭИМ})_2]^+ (\lg\beta_2 = 6,73) < [\text{Ag}(\text{ИМ})_2]^+ (\lg\beta_2 = 6,96) < [\text{Ag}(\text{МИМ})_2]^+ (\lg\beta_2 = 7,01) < [\text{Ag}(\text{МБ})_2]^+ (\lg\beta_2 = 9,25) < [\text{Ag}(1\text{МИ})_2]^+ (\lg\beta_2 = 9,77) < [\text{Ag}(2\text{МИ})_2]^+ (\lg\beta_2 = 10,56)$.

Следует отметить, что комплексообразование серебра (I) с производными имидазола изучалось нами в сильно разбавленных растворах. В этих условиях коэффициенты активности ионов близки к единице, поэтому рассчитанные концентрационные константы

устойчивости практически совпадают с термодинамическими константами и могут рассматриваться как их приближённые значения. Используя полученные значения термодинамических констант устойчивости (β^0), нами были рассчитаны стандартные изменения энергии Гиббса реакции комплексообразования по уравнению $\Delta G^0 = -2,3RT \lg \beta^0$ для всех исследованных систем.

Таблица 5. - Энергия Гиббса реакции комплексообразования серебра(I) с производными имидазола в водном растворе

№	Равновесие реакций комплексообразования	ΔG^0 , кДж/моль
1	$Ag^+ + 2МИМ \leftrightarrow [Ag(2МИМ)]^+$	-21,48±0,17
2	$Ag^+ + 2(2МИМ) \leftrightarrow [Ag(2МИМ)_2]^+$	-40,08±0,11
3	$Ag^+ + 2ЭИМ \leftrightarrow [Ag(2ЭИМ)]^+$	-16,22±0,29
4	$Ag^+ + 2(2ЭИМ) \leftrightarrow [Ag(2ЭИМ)_2]^+$	-37,89±0,17
5	$Ag^+ + 2Mir \leftrightarrow [Ag(2MI)]^+$	-39,01±0,17
6	$Ag^+ + 2(2Mir) \leftrightarrow [Ag(2MI)_2]^+$	-59,50±0,17
7	$Ag^+ + 3(2Mir) \leftrightarrow [Ag(2MI)_3]^+$	-73,77±2,34
8	$Ag^+ + 1МИ \leftrightarrow [Ag(1МИ)]^+$	-35,50±0,11
9	$Ag^+ + 2(1МИ) \leftrightarrow [Ag(1МИ)_2]^+$	-55,56±0,17
10	$Ag^+ + 3(1МИ) \leftrightarrow [Ag(1МИ)_3]^+$	-70,26±0,17

В разделе 3.1 диссертационной работы были установлены основные закономерности комплексообразования ионов $Ag(I)$ с производными имидазола в водной среде, а также определены факторы, оказывающие влияние на устойчивость образующихся координационных соединений. Дальнейшее развитие исследования было направлено на изучение влияния состава растворителя на равновесие процессов комплексообразования серебра с производными имидазола в смешанных водно-органических системах. Полученные результаты представлены в **подразделе 3.2**. Выбор смешанных растворителей обусловлен тем, что изменения их состава приводит к варьированию диэлектрической проницаемости среды, структуры и степени сольватации реагентов, а также активности реагирующих частиц, что существенно отражается на термодинамических параметрах комплексообразования. Исследование влияния природы и состава водно-органических растворителей позволяет более глубокого понять роль сольватационных эффектов и специфических межмолекулярных взаимодействий в процессах комплексообразования.

Для определения стехиометрии и констант устойчивости комплексов Ag^+ с производными имидазола в водно-этанольных, водно-ДМСО и водно-ДМФА растворах результаты потенциометрического титрования обрабатывались с помощью программы Constant Evaluator.

Результаты исследования свидетельствует о сохранении состава комплексных форм в системе Ag^+ –1-метил-2-меркаптоимидазол при

изменении состава водно-этанольной среды. Во всем исследованном диапазоне содержания этанола идентифицировано три вида комплексных частиц (табл. 6), что согласуется с данными полученными для водной системы (**раздел 3.1**). Аналогичная закономерность выявлена при изучении взаимодействия Ag^+ с другими производными имидазол в водно-этанольных смесях. Таким образом, изменение соотношения компонентов растворителя не приводит к изменению числа устанавливаемых форм.

Таблица 6. - Термодинамические константы устойчивости комплексов серебра (I) с производными имидазола в водно-этанольном растворителе переменного состава. T = 298,15 K

а) 2-метилимидазол

χ_{EtOH} , мол. дол.	$\lg\beta_1^0$ [Ag2МИМ] ⁺	$\lg\beta_2^0$ [Ag(2МИМ) ₂] ⁺
0,00	3,92±0,05	7,01±0,02
0,10	4,29±0,07	7,72±0,02
0,25	4,47±0,04	7,96±0,01
0,50	4,58±0,01	8,11±0,01

б) 2-этилимидазол

χ_{EtOH} , мол. дол.	$\lg\beta_1^0$ [Ag(2ЭИМ)] ⁺	$\lg\beta_2^0$ [Ag(2ЭИМ) ₂] ⁺
0,00	3,01±0,05	6,73±0,03
0,10	3,57±0,06	7,37±0,04
0,25	3,99±0,03	7,50±0,01
0,50	4,01±0,04	7,53±0,01

в) 2-меркаптоимидазол

χ_{EtOH} , мол. дол.	$\lg\beta_1^0$ [Ag2МИ] ⁺	$\lg\beta_2^0$ [Ag(2МИ) ₂] ⁺	$\lg\beta_3^0$ [Ag(2МИ) ₃] ⁺
0,00	7,34±0,06	10,58±0,02	13,25±0,02
0,10	6,99±0,07	10,16±0,02	13,19±0,01
0,25	7,30±0,01	10,31±0,08	13,36±0,05
0,50	7,35±0,09	11,04±0,02	13,69±0,04

г) 1-метил-2-меркаптоимидазол

χ_{EtOH} , мол. дол.	$\lg\beta_1^0$ [Ag1МИ] ⁺	$\lg\beta_2^0$ [Ag(1МИ) ₂] ⁺	$\lg\beta_3^0$ [Ag(1МИ) ₃] ⁺
0,00	6,27±0,02	9,71±0,03	12,31±0,03
0,10	5,38±0,04	8,73±0,11	11,82±0,06
0,25	6,64±0,17	9,90±0,41	12,88±0,30
0,50	7,83±0,21	10,19±0,04	12,95±0,15

Из данных таблицы 6 (а, б) следует, что для алкил производных имидазола константы устойчивости координационных соединений с серебром(I) возрастают с увеличением содержания неводного компонента в системе. Таким образом, повышение доли спирта в водно-органическом растворителе способствует термодинамической стабилизации соответствующих комплексов. В то же время для меркаптопроизводных имидазола подобная закономерность не наблюдается. Для соединений данного типа зависимость $\lg\beta_1^0$ от концентрации спирта носит экстремальный характер: при переходе от водной среды к водно-спиртовой значения констант устойчивости первоначально уменьшаются, достигая минимума, после чего вновь возрастают (табл. 6 (в, г)).

Анализ современной литературы показал, что процессы комплексообразования серебра(I) с производными имидазола в водных растворах ДМСО изучены недостаточно. Кроме того, практически отсутствуют сведения о влиянии сольватации исходных реагентов и образующихся комплексных частиц на равновесие данных реакций в смешанных растворителях указанного типа. В связи с этим в развитие проведённых ранее исследований была поставлена задача изучения влияния водных растворов ДМСО на равновесие комплексообразования производных имидазола с ионами серебра(I). Особое внимание уделялось оценке вклада сольватационных эффектов в изменение термодинамических параметров реакций. Численные значения общих термодинамических констант устойчивости (β^0) комплексов серебра(I) с производными имидазола в водных растворах ДМСО приведены в таблице 7 (а-г).

Таблица 7. -Общие константы устойчивости комплексов серебра(I) с производными имидазола в водных растворах ДМСО.

T = 298,15 K

а) 2-метилимидазол

$\chi_{\text{ДМСО}}$, мол. дол.	$\lg\beta_1^0$ [Ag2МИМ] ⁺	$\lg\beta_2^0$ [Ag(2МИМ) ₂] ⁺
0,00	3,92±0,05	7,01±0,02
0,10	5,28±0,06	8,50±0,03
0,25	6,11±0,07	9,15±0,05
0,50	7,44±0,30	9,99±0,1

б) 2-этилимидазол

$\chi_{\text{ДМСО}}$, мол. дол.	$\lg\beta_1^0$ [Ag2ЭИМ] ⁺	$\lg\beta_2^0$ [Ag(2ЭИМ) ₂] ⁺
0,00	3,01±0,05	6,73±0,03
0,10	3,34±0,6	6,93±0,03
0,25	3,53±0,1	7,44±0,02
0,50	4,77±0,04	7,67±0,03

в) 2-меркаптоимидазол

$\chi_{\text{ДМСО}}$, мол. дол	298,15K		
	$\lg\beta_1^0$ [Ag2МИ] ⁺	$\lg\beta_2^0$ [Ag(2 МИ) ₂] ⁺	$\lg\beta_3^0$ [Ag(2МИ) ₃] ⁺
0	6,84±0,03	10,56±0,03	12,27±0,04
0,1	7,18±0,04	10,49±0,09	12,64±0,3
0,25	6,58±0,01	10,46±0,01	-
0,50	5,86±0,01	10,17±0,01	-
308,15K			
0	6,79±0,03	10,36±0,03	11,93±0,4
0,1	6,88±0,01	9,96±0,02	11,60±0,2
0,25	6,42±0,01	9,72±0,01	-
0,50	5,62±0,01	9,81±0,05	-

г) 1-метил-2-меркаптоимидазол

$\chi_{\text{ДМСО}}$, мол. дол.	$\lg\beta_1^0$ [Ag1МИ] ⁺	$\lg\beta_2^0$ [Ag(1МИ) ₂] ⁺	$\lg\beta_3^0$ [Ag(1МИ) ₃] ⁺
0.00	6,34±0,02	9,77±0,03	12,38±0,03
0.10	6,72±0,13	9,92±0,10	12,65±0,10
0.25	7,53±0,06	10,57±0,19	13,18±0,15
0.50	7,96±0,30	11,02±0,20	13,38±0,20

Как следует из результатов, представленных в таблице 7, увеличение доли ДМСО в водно-органической среде сопровождается последовательным повышением суммарных термодинамических констант устойчивости комплексов, образованных 2-метилимидазолом и 2-этилимидазолом. Однако для 2-меркаптоимидазола этот закон не соблюдается. При добавлении небольших количеств ДМСО значение константы устойчивости сначала возрастает, однако дальнейшее увеличение доли ДМСО приводит к её снижению. Подобное изменение равновесия реакции, вероятно, связано с особенностями сольватации реагирующих частиц при переходе от водной среды к водно-ДМСО системам.

Четвёртая глава посвящена исследованию влияния сольватации реагентов на процесс комплексообразования серебра (I) с производными имидазола. Для анализа данного влияния был применён сольватационно-термодинамический подход, позволяющий количественно оценить вклад сольватационных эффектов в изменение энергии Гиббса комплексообразования в водно-органических растворителях.

Рассчитанные значения изменения энергии Гиббса для реакций комплексообразования серебра с производными имидазола в водно-органических средах представлены в таблице 8.

Таблица 8. - Значения энергии Гиббса реакции комплексообразования серебра(I) с производными имидазола в водно-этанольных растворах

Мольная доля, этанола	Равновесие реакций комплексообразования серебра(I) с 2-метилимидазолом	ΔG^0 , кДж/моль
1	2	3
10%	$Ag^+ + 2МИМ \leftrightarrow [Ag(2МИМ)]^+$	-24,46±0,40
	$Ag^+ + 2(2МИМ) \leftrightarrow [Ag(2МИМ)_2]^+$	-44,01±0,11
25%	$Ag^+ + 2МИМ \leftrightarrow [Ag(2МИМ)]^+$	-25,48±0,23
	$Ag^+ + 2(2МИМ) \leftrightarrow [Ag(2МИМ)_2]^+$	-45,38±0,06
50%	$Ag^+ + 2МИМ \leftrightarrow [Ag(2МИМ)]^+$	-26,11±0,06
	$Ag^+ + 2(2МИМ) \leftrightarrow [Ag(2МИМ)_2]^+$	-46,24±0,06
Мольная доля, этанола	Равновесные реакции комплексообразования серебра(I) с 2-этилимидазолом	ΔG^0 , кДж/моль
10%	$Ag^+ + 2ЭИМ \leftrightarrow [Ag(2ЭИМ)]^+$	-20,35±0,34
	$Ag^+ + 2(2ЭИМ) \leftrightarrow [Ag(2ЭИМ)_2]^+$	-42,02±0,23
25%	$Ag^+ + 2ЭИМ \leftrightarrow [Ag(2ЭИМ)]^+$	-22,75±0,17
	$Ag^+ + 2(2ЭИМ) \leftrightarrow [Ag(2ЭИМ)_2]^+$	-42,76±0,06
50%	$Ag^+ + 2ЭИМ \leftrightarrow [Ag(2ЭИМ)]^+$	-22,86±0,23
	$Ag^+ + 2(2ЭИМ) \leftrightarrow [Ag(2ЭИМ)_2]^+$	-42,93±0,06
Мольная доля, этанола	Равновесие реакций комплексообразования серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом	ΔG^0 , кДж/моль
10%	$Ag^+ + 2МИ \leftrightarrow [Ag(2МИ)]^+$	-39,85±0,40
	$Ag^+ + 2(2МИ) \leftrightarrow [Ag(2МИ)_2]^+$	-57,93±0,11
	$Ag^+ + 3(2МИ) \leftrightarrow [Ag(2МИ)_3]^+$	-75,20±0,06
25%	$Ag^+ + 2МИ \leftrightarrow [Ag(2МИ)]^+$	-41,62±0,06
	$Ag^+ + 2(2МИ) \leftrightarrow [Ag(2МИ)_2]^+$	-58,78±0,46
	$Ag^+ + 3(2МИ) \leftrightarrow [Ag(2МИ)_3]^+$	-76,17±0,29
50%	$Ag^+ + 2МИ \leftrightarrow [Ag(2МИ)]^+$	-41,90±0,51
	$Ag^+ + 2(2МИ) \leftrightarrow [Ag(2МИ)_2]^+$	-62,94±0,11
	$Ag^+ + 3(2МИ) \leftrightarrow [Ag(2МИ)_3]^+$	-78,05±0,23
Мольная доля, этанола	Равновесие реакций комплексообразования серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом	ΔG^0 , кДж/моль
10%	$Ag^+ + 1МИ \leftrightarrow [Ag(1МИ)]^+$	-30,67±0,23
	$Ag^+ + 2(1МИ) \leftrightarrow [Ag(1МИ)_2]^+$	-49,77±0,63
	$Ag^+ + 3(1МИ) \leftrightarrow [Ag(1МИ)_3]^+$	-67,39±0,34
25%	$Ag^+ + 1МИ \leftrightarrow [Ag(1МИ)]^+$	-37,86±0,97
	$Ag^+ + 2(1МИ) \leftrightarrow [Ag(1МИ)_2]^+$	-56,44±2,34
	$Ag^+ + 3(1МИ) \leftrightarrow [Ag(1МИ)_3]^+$	-73,43±1,71
50%	$Ag^+ + 1МИ \leftrightarrow [Ag(1МИ)]^+$	-44,64±1,20
	$Ag^+ + 2(1МИ) \leftrightarrow [Ag(1МИ)_2]^+$	-58,10±0,23
	$Ag^+ + 3(1МИ) \leftrightarrow [Ag(1МИ)_3]^+$	-73,83±0,86

Анализ динамики вклада сольватации реагентов в изменение энергии Гиббса переноса реакции образования комплексов серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом был проведён на основе следующих уравнений:

$$\Delta_{tr}G_r^0 = \Delta_{tr}G_{AgL^+}^0 - \Delta_{tr}G_{Ag^+}^0 - \Delta_{tr}G_L^0 \quad (1)$$

$$\Delta_{tr}G_r^0 = \Delta_{tr}G_{AgL_2^+}^0 - \Delta_{tr}G_{Ag^+}^0 - 2\Delta_{tr}G_L^0 \quad (2)$$

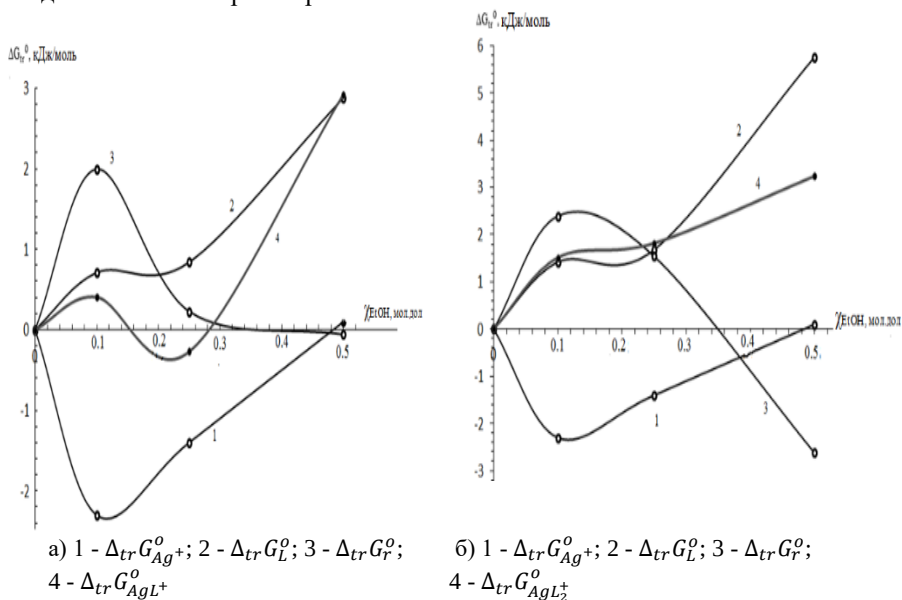
$$\Delta_{tr}G_r^0 = \Delta_{tr}G_{AgL_3^+}^0 - \Delta_{tr}G_{Ag^+}^0 - 3\Delta_{tr}G_L^0 \quad (3)$$

Следует отметить, что численные значения $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^0$ доступны в литературе и были использованы нами при проведении расчётов. Величина $\Delta_{tr}G_L^0$ была определена экспериментально, полученные значения приведены в главе 2. Энергия Гиббса переноса реакций ($\Delta_{tr}G_r^0$) из водного раствора в водно-органический растворитель рассчитывалась по уравнению:

$$\Delta_{tr}G_r^0 = \Delta G_{H_2O-рас.} - \Delta G_{H_2O} \quad (4)$$

Численные значения $\Delta_{tr}G_{AgL^+}^0$, $\Delta_{tr}G_{AgL_2^+}^0$ и $\Delta_{tr}G_{AgL_3^+}^0$ были получены из уравнений 1-3.

На рисунках 9 (а-в) показано отношение вклада сольватации реагентов в изменении устойчивости комплексов серебра(I) с 2МИ в водно-этанольных растворителях.



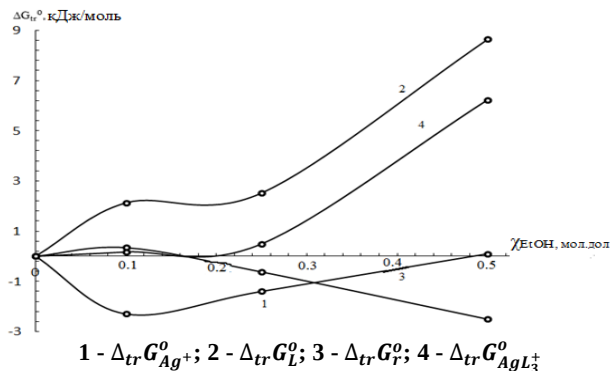


Рисунок 9.- (а-в). Вклад сольватации реагента в изменение энергии Гиббса переноса реакции комплексообразования серебра(I) с 2МИ в водно-этанольном растворителе

В водно-этанольном растворителе, содержащем 0,1 моль этанола, снижение устойчивости комплексов, содержащих одну и две молекулы 2-меркаптоимидазола, главным образом обусловлено увеличением сольватации центрального иона. Это связано с тем, что при данном соотношении воды и этанол различие в сольватации комплексных частиц и 2-меркаптоимидазола является незначительным.

Влияние сольватации реагентов на устойчивость комплекса, содержащего три молекулы 2-меркаптоимидазола, при указанном соотношении воды и этанола проявляется иначе. Для данной комплексной частицы наблюдается взаимная компенсация сольватационных вкладов центрального иона и 2-меркаптоимидазола. В результате изменения энергии Гиббса реакции определяется главным изменением сольватационного состояния самой комплексной частицы.

С увеличением концентрации этанола в водно-этанольном растворителе вклад сольватации реагентов в изменение энергии Гиббса реакции комплексообразования серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом становится более сложным. По этой причине влияние растворителя на стабильность каждой комплексной частицы рассматривается отдельно.

Стабильность монолигандного комплекса в растворителе с молярной долей этанола 0,25 незначительно отличается от его стабильности в водном растворе. По-видимому, это связано с усилением сольватации 2-меркаптоимидазола. При молярной доле этанола 0,5 в бинарном растворителе зависимость $\lg \beta_1^0 = f(\chi_{EtOH})$ становится линейной, что обусловлено разностью величин ($\Delta_{tr}G_{AgL^+}^0 - \Delta_{tr}G_L^0$) и очень малым вкладом сольватации иона серебра.

В отличие от монолигандного комплекса $[Ag(2MI)]^+$, при образовании бис- и трис-комплексов в координации с центральным ионом участвуют соответственно две и три молекулы 2-

меркаптоимидазола. В расчетах учитывалась сольватация соответствующих чисел молекул 2МИ. С увеличением концентрации этанола в бинарном растворителе для этих комплексов возрастает разница между энергии Гиббса переноса 2МИ и энергией Гиббса переноса комплексных частиц. В результате определяющим фактором повышения стабильности бис- и трис-комплексов с молекулами 2-меркаптоимидазола является ослабление сольватации 2МИ при переходе от воды к водно-спиртовому растворителю.

Сольватация молекулы 2-меркаптоимидазола в водно-ДМСО растворителе значительно отличается от водно-этанольного растворителя (рис. 10).

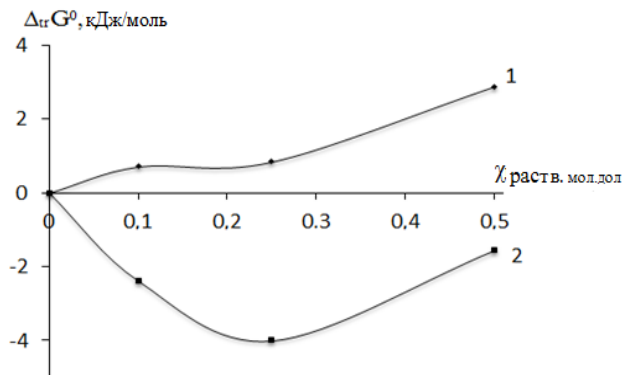
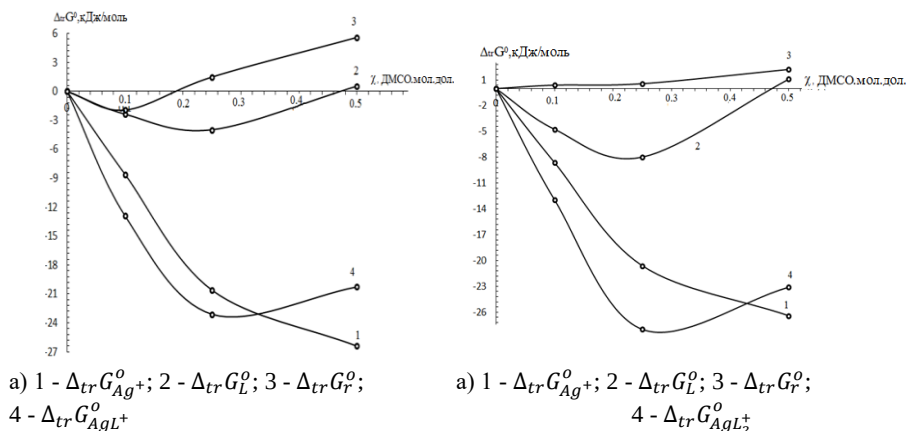
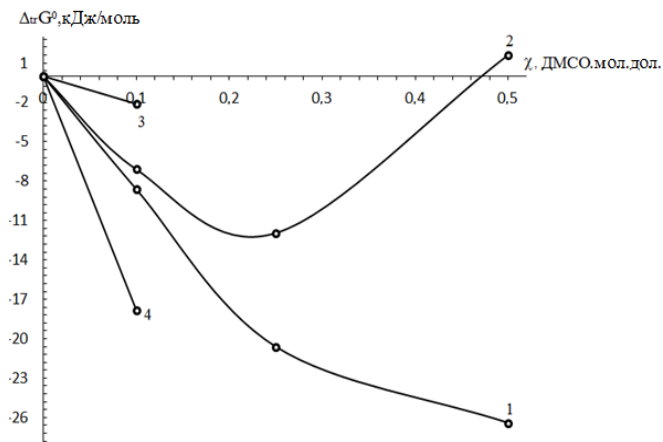


Рисунок 10. -Сольватация 2МИ в 1-водно-этанольном растворителе; 2-водно-ДМСО

На рисунке 11 (а-в) приведены отношение вклада сольватации реагентов в изменение устойчивости комплексов серебра с 2МИ в водно-ДМСО растворителях.





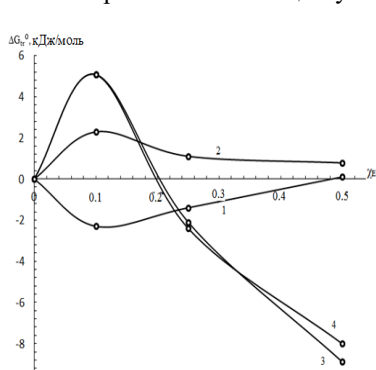
с) 1 - $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^0$; 2 - $\Delta_{tr}G_L^0$; 3 - $\Delta_{tr}G_r^0$; 4 - $\Delta_{tr}G_{AgL_3^+}^0$

Рисунок 11. - (а-в). Вклад сольватации реагента в изменение энергии Гиббса реакции перехода комплексообразования серебра(I) с 2МИ в водном растворителе ДМСО

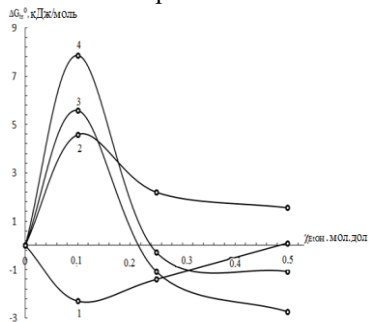
Для монолигандных систем серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом установлен, что изменение сольватации компонентов реакции при переходе от воды к водно-ДМСО средам оказывает различное влияние на равновесие комплексообразования. Усиление сольватации иона серебра способствует смещению равновесия в сторону исходных компонентов, есть оказывает неблагоприятное взаимодействие на процесс образования комплекса. Влияние изменения сольватационного состояния 2-меркаптоимидазола при это выражено значительно слабее (рис.4). Изменение сольватационного состояния комплексной частицы, напротив, оказывает положительное влияние на равновесие комплексообразования. В результате суммарный эффект сольватационных факторов проявляется в небольшом повышении энергии Гиббса переноса реакции достигает около 5 кДж/моль при 0,5 мольной доле ДМСО. Аналогичная закономерность наблюдается и при образовании бискомплекса (рис. 10 б).

Из рисунка 11 (в) видно, что трискомплекс образуется только в воде и растворителе, содержащем 0,1 мольной доли ДМСО, и не образуется при более высоких концентрациях ДМСО. Анализ данных, представленных рис. 11 (в), показывает, что при увеличении концентрации ДМСО в водно-ДМСО растворителе сольватация 2-меркаптоимидазола существенно усиливается (практически в два раза), что, по-видимому, является основной причиной отсутствия образования трискомплекса.

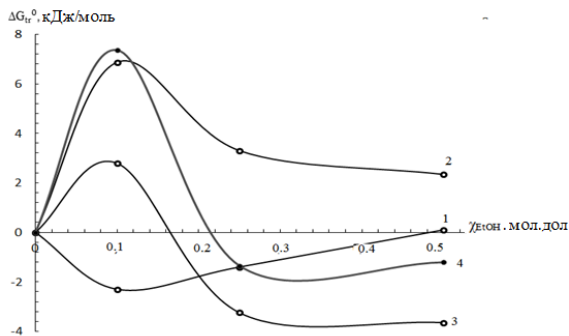
На рисунке 12 (а-в) представлен анализ влияния водно-этанольного растворителя на изменение энергии Гиббса переноса реакции образования комплексов серебра с 1МИ и на изменение энергии Гиббса переноса сольватации участников комплексообразования.



а) 1 - $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^0$; 2 - $\Delta_{tr}G_L^0$; 3 - $\Delta_{tr}G_R^0$; 4 - $\Delta_{tr}G_{AgL^+}^0$



б) 1 - $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^0$; 2 - $\Delta_{tr}G_L^0$; 3 - $\Delta_{tr}G_R^0$; 4 - $\Delta_{tr}G_{AgL_2^+}^0$



в) 1 - $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^0$; 2 - $\Delta_{tr}G_L^0$; 3 - $\Delta_{tr}G_R^0$; 4 - $\Delta_{tr}G_{AgL_3^+}^0$

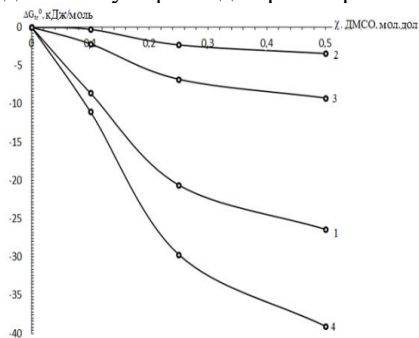
Рисунок 12. (а-в). -Влияние водно-этанольного растворителя на энергию Гиббса переноса реакции образования комплексов серебра (I) с 1МИ и реагентов участвующими в реакции

Анализ результатов, приведённых на рисунке 12(а) свидетельствует о том, что во всём рассматриваемом диапазоне состава водно-этанольной среды сольватационные вклады центрального иона и лиганда изменяются таким образом, что в значительной степени компенсируют друг друга при формировании устойчивости монокомплекса. Поэтому изменение устойчивости комплекса в исследуемых условиях определяется преимущественно не отдельными

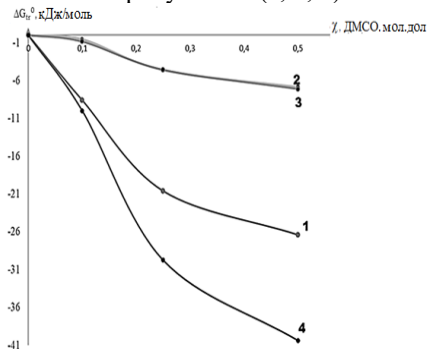
сольватационными характеристиками его компонентов, а трансформацией общего сольватного состояния комплексной частиц.

$[Ag(1MI)]^+$. Вклад сольватации реагентов в образование бис- и трис-комплексов серебра (I) отличается от такого для монокомплекса (рис. 12 б, в). Для этих комплексных форм, наряду с сольватацией исходных компонентов, определяющее значение также имеет изменение сольватационного состояния образующейся комплексной частицы. Однако вследствие ослабления сольватации бис- и трис-комплексов в водно-этанольном растворителе (рис. 12.) энергия Гиббса их переноса отличается от соответствующей величины для монокомплекса, а именно: принимает более положительные значения. Это указывает на меньшую термодинамическую благоприятность их стабилизации в смешанном растворителе по сравнению с монолигандной формой. Такое соотношение сольватационных вкладов существенно отличается от закономерностей, установленных при изучении влияния состава и природы водно-органических растворителей на термодинамику реакций комплексообразования ионов d-металлов с лигандами аминокарбоксилатного типа и краун-эфирами. Вероятно, эти отличия обусловлены природой лиганда, поскольку координация молекул 1МИ к иону серебра(I) происходит посредством атома серы.

Изменение энергии Гиббса переноса реакции образования комплексов серебра(I) с 1МИ и сольватации реагентов в водно-диметилсульфоксидно растворителя показано на рисунке 13 (а, б, в).



а) 1 - $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^0$; 2 - $\Delta_{tr}G_L^0$; 3 - $\Delta_{tr}G_R^0$;
4 - $\Delta_{tr}G_{AgL^+}^0$



б) 1 - $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^0$; 2 - $\Delta_{tr}G_L^0$; 3 - $\Delta_{tr}G_R^0$;
4 - $\Delta_{tr}G_{AgL_2^+}^0$

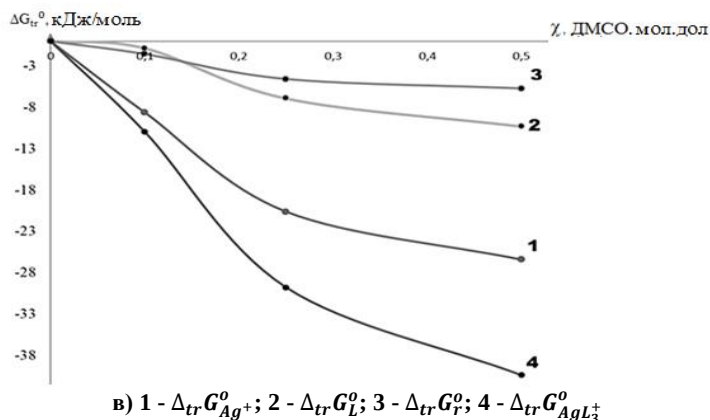


Рисунок 13. (а-в). -Влияние водного раствора диметилсульфоксида на энергию Гиббса переноса реакции образования комплексов серебра (I) с 1МИ и реагентов, участвующих в реакции при переходе реакции образования монозамещённого комплекса

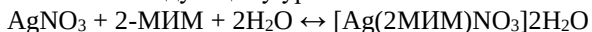
При переносе реакции образования монозамещённого комплекса серебра (I) с 1МИ из водной среды в водно-диметилсульфоксидные растворы наблюдается увеличение отрицательных значений $\Delta_{tr}G_r^0$. Отрицательный вклад в изменение энергии Гиббса переноса реакции обусловлен стабилизацией как лиганда 1МИ, так и иона серебра (I). При этом изменения в сольватном состоянии 1МИ выражены незначительно. Наиболее отрицательными являются значение $\Delta_{tr}G_{[Ag(1MI)]^+}^0$, что свидетельствует о доминирующем влиянии сольватации комплексной частицы на изменение энергии Гиббса переноса реакции.

Для системы $Ag(I)$ - 1МИ в растворителях вода-диметилсульфоксид характерно возрастание устойчивости комплексов по мере увеличения концентрации ДМСО. Это обусловлено значительной частицы, происходящей одновременно с усилением сольватации как иона металла, так и лиганда.

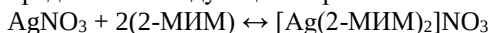
В пятой главе приведены экспериментальные данные и их обобщение по синтезу, реакциям образования и изучению свойств комплексных соединений серебра (I) с производными имидазола.

Для доказательства ступенчатого характера процесса комплексообразования, помимо исследований в растворе, во многих случаях необходимо также выделять комплексы, образовавшиеся в растворе, в твердом состоянии и определить их состав и структуру. В результате проведенных исследований было установлено, что серебро (I) образует комплексное соединение с 2-метилимидазолом в молярном соотношении 1:1, при котором одному молю иона серебра соответствует один моль 2-метилимидазола. С учетом данных элементного анализа

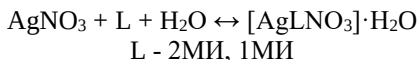
формулу данного соединения можно представить в виде: $[\text{Ag}(\text{2МИМ})\text{NO}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Реакция образования этого комплексного соединения протекает по следующему уравнению:



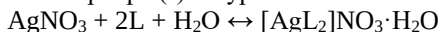
При увеличении мольного соотношения 2-метилимидазола к иону серебра ($\text{Ag}:\text{2-МИМ} = 1 \leq 2$) в составе выделенного комплексного соединения, согласно результатам элементного анализа, установлено, что на один моль серебра приходится два моля молекул 2-метилимидазола. Установлено, что образующееся комплексное имеет формулу $[\text{Ag}(\text{2-МИМ})_2]\text{NO}_3$. Уравнение реакции образования данного комплексного соединения можно представить следующим образом:



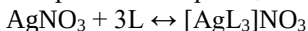
Проведённые исследования показали, что серебро(I) с 2-меркаптоимидазолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом также вступает в ступенчатое комплексообразование, но в отличие от алкилпроизводных имидазола образует три комплексные частицы. При молярном соотношении $\text{Ag}:\text{L} = 1:1$ в результате реакция из раствора формируется жёлтый осадок. Согласно результатам элементного анализа, его состав характеризуется наличием одного моля ионов серебра и одного моля лиганда 2МИ (1МИ). На основании полученных аналитических данных установлено, что синтезирование комплексные соединения имеют состав $[\text{AgLNO}_3]\cdot \text{H}_2\text{O}$.



При увеличении концентрации лиганда и достижении соотношения $\text{Ag}:\text{L} = 1:3$ наблюдается образование хлопьевидного осадка. Согласно данным элементного анализа, в этом соединении на 1 моль серебра приходится 2 моля лиганда, что указывает на образование бислигандного комплекса серебра (I) по уравнению:



При очень большом избытке лиганда в растворе (соотношение $\text{Ag}:\text{L} = 1:5$) процесс комплексообразования протекает поэтапно. Сначала образуется ярко-жёлтый осадок промежуточного комплекса серебра. При дальнейшем взаимодействии с большим избытком лиганда этот осадок растворяется, так как образуется более устойчивый растворимый комплекс. После выдерживания раствора около двух суток из него кристаллизуется новое комплексное соединение. Согласно элементному анализу, одному молю серебра соответствует, три моля лиганда. Образование этого комплекса протекает по реакции:



Для установления характера координации производных имидазола с серебром (I) использовали метод ИК-спектроскопии. Изменения, наблюдаемые в области поглощения группы $\nu(\text{C}=\text{N})$ в спектрах

комплексов $[\text{Ag}(\text{2-МИМ})\text{NO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ag}(\text{2-МИМ})_2]\text{NO}_3$ по сравнению с 2-метилимидазолом, а также неизменность полосы поглощения группы $\nu(\text{N-H})$, указывают на координацию 2-метилимидазола с серебром (I) через атом азота пиридинового типа в имидазольном кольце.

В отличие от 2-метилимидазола, молекула 2-меркаптоимидазола содержит, помимо атома азота пиридинового кольца, атом серы, обладающий донорными свойствами. Проведённые нами исследования в растворе показали, что присутствие атома серы в имидазольном кольце существенно влияет на его реакционную способность. Об этом свидетельствует количество образующихся комплексных частиц и их устойчивость. С этой точки зрения особое значение имеет установление способа координации молекулы 2-меркаптоимидазола с серебром (I).

При сравнении спектра 2-меркаптоимидазола со спектром координационных соединений, состава $[\text{Ag}(\text{2-МИМ})\text{NO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ag}(\text{2-МИМ})_2]\text{NO}_3$, было обнаружено, что полосы поглощения, связанные с $\nu(\text{C}=\text{S})$, в спектре комплексов смещаются в сторону более низких частот. Например, полоса поглощения 2-меркаптоимидазола при длине волны 825 см^{-1} в спектре комплекса, состава $[\text{Ag}(\text{2-МИМ})\text{NO}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, уменьшается вдвое по интенсивности и появляется при длине волны 800 см^{-1} , а в спектре комплекса, состава $[\text{Ag}(\text{2-МИМ})_2]\text{NO}_3$, эта полоса поглощения наблюдалась при длине волны 805 см^{-1} . Смещение полос поглощения $\nu(\text{C}=\text{S})$ в сторону низких частот указывает на участие атома серы молекулы 2-меркаптоимидазола в координации с $\text{Ag}(\text{I})$.

В ИК-спектре молекулы 2-меркаптоимидазола наблюдаются две полосы в области $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ с максимумами при 1597 см^{-1} и 1502 см^{-1} , которые относятся к колебаниям HNC и HNH имидазольного кольца. В спектрах синтезированных комплексов положение этих полос практически не изменяется. В то же время полосы, соответствующие валентным полосам группы NH ($3250\text{--}3350\text{ см}^{-1}$), также не претерпевают существенных изменений в ИК-спектрах комплексов.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что атомы азота имидазольного кольца не участвуют в координации с ионом серебра (I).

В таблице 9 показаны характерные частоты поглощения инфракрасного спектра 1-метил-2-меркаптоимидазола и его комплексов с серебром (I) в диапазоне длин волн $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

Таблица 9. - Характерные частоты поглощения инфракрасного спектра 1-метил-2-меркаптоимидазола и его комплексов с серебром (I) в диапазоне длин волн 4000-400 см⁻¹

Отнесение, см ⁻¹	1-метил-2- меркаптоимидазол	Комплексные соединения	
		[Ag(1MI) ₂]NO ₃ ·H ₂ O	[Ag(1MI) ₃]NO ₃
$\nu(\text{C}=\text{S})$	1086	1099	1096
$\nu(\text{SH})$	-	-	-
$\nu(-\text{N}(\text{H})-\text{C}=\text{S})$	1246, 1276	1283	1277
$\nu(-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}=\text{S})$	1464	1467, 1425	1462, 1454, 1470
$\nu(\text{NH})$	3107	3113	3116
$\nu(\text{CH})$	3016	3018	3016
$\nu(\text{NO}_3)$	-	1386	1354

Координация 1-метил-2-меркаптоимидазола с ионом серебра (I) через атом серы подтверждается данными ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах [Ag(1MI)₂]NO₃·H₂O и [Ag(1MI)₃]NO₃ наблюдается смещение полосы поглощения, соответствующей колебаниям связи C=S, в область более высоких частот на 10-13 см⁻¹ (табл. 9). Кроме того, изменения претерпевают полосы поглощения, относящиеся к колебаниям группы $\nu(-\text{N}(\text{H})-\text{C}=\text{S})$. Так, полоса поглощения при 1246 см⁻¹, связанная с колебаниями $\nu(-\text{N}(\text{H})-\text{C}=\text{S})$, полностью исчезает в спектрах комплексов. В то же время полосы поглощения, соответствующие колебаниям $\nu(-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}=\text{S})$, в спектрах комплексов смещаются в область более высоких частот. В спектрах синтезированных комплексов наблюдается незначительное изменение полос поглощения, связанных с поглощением группы $\nu(\text{NH})$ (3107 см⁻¹), что указывает на отсутствие участия атома азота группы NH в координации с серебром. Присутствие нитрат-иона в синтезированных комплексах подтверждается появлением полосы поглощения, связанной с $\nu_3(\text{NO}_3)$ в инфракрасных спектрах синтезированных комплексов (табл. 9).

В научной литературе сообщается о выделении монокристалла комплексного соединения [Ag(1MI)₃]NO₃ из ацетона и использовании его для рентгеноструктурного анализа. В результате были определены координационные атомы 1-метил-2-меркаптоимидазола, координирующиеся с ионом серебра, длины связей и валентные углы, а также оценены параметры кристаллической решётки данного комплекса. Согласно полученным данным, координационное число иона серебра равно трём, при этом нитрат-ион находится во внешней координационной сфере комплекса.

В ходе наших исследований монокристалл комплексного соединения, содержащего три молекулы 1-метил-2-меркаптоимидазола и

один атом серебра был выделен из водного раствора. В свете ранее опубликованных работ целью нашего исследования являлось установление влияния природы растворителя на структуру кристаллизующегося вещества.

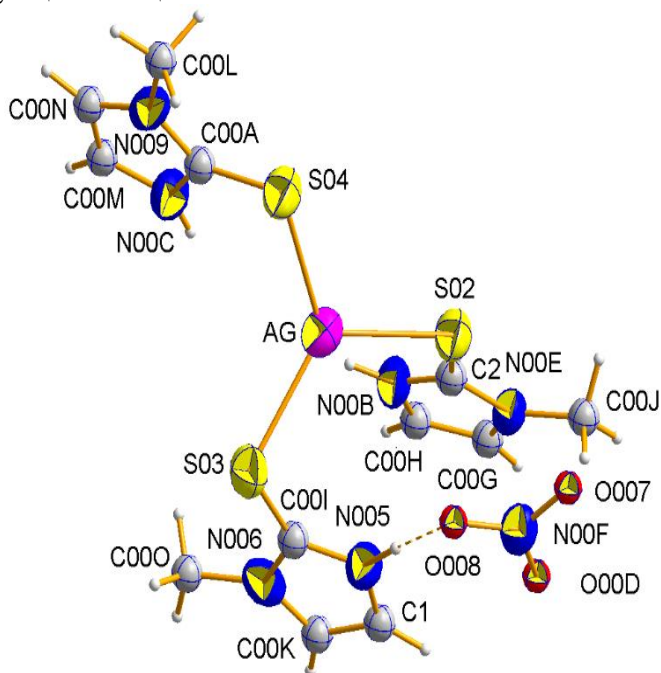


Рисунок 14. - Молекулярная структура $[Ag(1MI)_3]NO_3$ со схемой нумерации атомов

На рисунке 13 показана кристаллическая структура $[Ag(1MI)_3]NO_3$ вместе с используемой схемой нумерации атомов. Видно, что ион серебра тригонально координирован с 1-метил-2-меркаптоимидазолом через атом серы. Две связи Ag-S эквивалентны, но третья связь немного длиннее. Координационное число иона серебра при этом составляет три. Таким образом, результаты наших исследований показывали, что природа растворителя, из которого кристаллизуется комплексное соединение, не оказывает влияния на его кристаллическую структуру.

Процесс термического разложения комплексных соединений является сложным и протекает многоступенчато, сопровождаясь потерей массы, фазовыми переходами, а также поглощением и выделением тепла. Так, термодегидратация комплекса $[Ag(1MI)_2]NO_3 \cdot H_2O$ в атмосфере воздуха в диапазоне температур 100-140 °C сопровождается потерей массы равной 3,9 % (рис. 14).

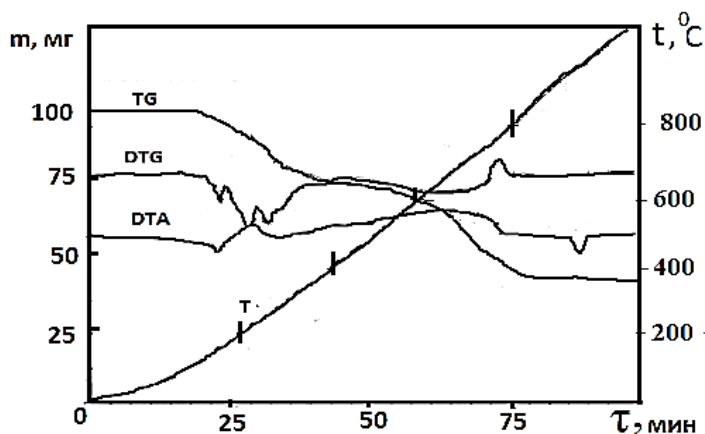
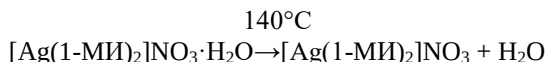
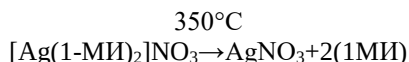


Рисунок 14. - Термогравиграмма комплексного соединения $[Ag(1-МИ)_2]NO_3 \cdot H_2O$

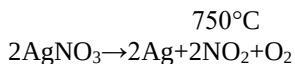
Кривая ДТА комплекса в этом диапазоне температур имеет эндозффект. При изотермическом нагревании соединения до 140°C его масса уменьшилась на 3,5%. Эти уменьшенные массы соответствуют теоретическому удалению одного моля воды из комплекса, согласно реакции:



Вторая стадия термолита комплекса протекает в диапазоне температур 180-350°C. В этом интервале, согласно ТГ, масса комплекса уменьшается на 60,1%. На кривой ДТА наблюдаются два экзозффекта. С учётом потери массы, результатов элементного анализа и ИК-спектроскопических исследований, в которых отсутствуют характерные полосы поглощения 1МИ можно сделать вывод, что в интервале 180-350°C происходит удаление молекул 1-метил-2-меркаптоимидазола из состава комплекса с последующим образованием нитрата по следующей реакции:



Третья стадия термолита протекает в диапазоне 400-750°C, сопровождаясь уменьшением массы вещества на 18%, согласно кривой ТГ. На кривой ДТА в этом интервальном диапазоне наблюдается экзозффект. Согласно данным элементного анализа, продуктом реакции является металлическое серебро. На третьей стадии термолита образование металлического серебра описывается уравнением:



В диапазоне температур 750-1000°C на кривой ДТА наблюдается эндозффект без уменьшения массы на кривой ТГ, что соответствует плавлению металлического серебра.

Наши исследования показали, что константа устойчивости нитро трис(1-метил-2-меркаптоимидазол) серебра(I) $[\text{Ag}(\text{МИ})_3]\text{NO}_3$ составляет 12,38 логарифмических единиц. Учитывая высокую устойчивость и хорошую растворимость этого комплекса в воде, мы поставили перед собой задачу разработать на его основе высокоэффективный электролит для процессов серебрения.

Состав разработанного электролита включает следующие компоненты: водорастворимое соединение серебра $[\text{Ag}(\text{МИ})_3]\text{NO}_3$ и серную кислоту для повышения проводимости раствора. Количество веществ составляет: $[\text{Ag}(\text{МИ})_3]\text{NO}_3$ - 7 г/л; H_2SO_4 - 20 мл; pH - 3. В качестве анода используется серебряная пластина. Режим электрохимического осаждения, следующий: при температуре 25-30 °C плотность катодного тока, составляет 2 А/дм²; при комнатной температуре (не ниже 20 °C) и с перемешиванием электролита плотность тока устанавливается в диапазоне 0,5-1 А/дм². Серебряные покрытия, полученные методом электрохимического осаждения, отличаются высокой плотностью, кристалличностью и блеском. Разработанный электролит характеризуется высокой стабильностью и низкой токсичностью, что позволяет его использование для серебрения медных изделий в стационарных ваннах.

Нами также изучались токсичность и антитериоидная активность комплекса состава $[\text{Ag}(\text{МИ})_3]\text{NO}_3$. На основе статистической обработки экспериментальных данных была рассчитана средняя летальная доза LD₅₀ $[\text{Ag}(\text{МИ})_3]\text{NO}_3$ при пероральном введении, которая составила 1750,5 мг/кг массы тела. Исходя из этого значения, данное соединение может быть отнесено к веществам средней токсичности.

Биохимический анализ показал снижение уровня гормонов щитовидной железы у крыс, получавших нитро трис(1-метил-2-меркаптоимидазол) серебра(I) в дозе 20 мг/кг в течение 45 дней (таб. 10)

Таблица 10. - Уровень гормонов щитовидной железы у крыс, получавших нитро трис(1-метил-2-меркаптоимидазол) серебра(I) в дозе 20 мг/кг в течение 45 дней

Группа животных	Трийодтиронин (Т₃), Нмоль/л	Тироксин (Т₄), Нмоль/л
Интактный	<u>1,9 ± 0,01</u> 100%	<u>85,8 ± 0,01</u> 100%
Контроль	<u>3,5 ± 0,04</u> 73,6%	<u>157 ± 0,03</u> 82,9%
Животные получившие Нитро трис(1-метил-2-меркаптоимидазол) серебра(I)	2,5 ± 0,04 -28,4%	<u>112,5 ± 0,02</u> -28,3

Интактный- здоровые животные;

Контроль-больные животные.

Данные, представленные в таблице, показывают, что применение нитро трис(1-метил-2-меркаптоимидазола) серебра(I) приводит к значительному снижению уровней основных гормонов щитовидной железы-трийодтиронина (Т₃) и тироксина (Т₄), играющих ключевую роль в регуляции обменных процессов организма. Так, уровень по сравнению с контрольной группой снизился на 28,4%, что указывает на способность исследуемого соединения эффективно ингибировать синтез высвобожденных активных гормонов. Ещё более значительные изменения наблюдались для тироксина (Т₄), концентрация которого снизилась на 28,3%. Учитывая, что Т₄ является основным гормоном, синтезируемым щитовидной железой, и предшественником более активного Т₃, снижение его уровня может свидетельствовать о выраженном и длительном анти tireоидном эффекте данного соединения. Этот эффект имеет значительное клиническое значение, поскольку избыточная выработка Т₄ и его периферическое превращение в Т₃ лежат в основе патогенеза тиреотоксикоза и других форм гипертиреоза. С клинической точки зрения, полученные результаты особенно важны, так как они указывают на потенциальное применение нитро трис(1-метил-2-меркаптоимидазола) серебра(I) для коррекции гормонального дисбаланса при заболеваниях щитовидной железы. Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что нитро трис(1-метил-2-меркаптоимидазола) серебра(I) является перспективным соединением для разработки новых анти tireоидных препаратов.

ВЫВОДЫ

1. В рамках настоящего исследования методом межфазного распределения впервые определены термодинамические характеристики переноса 2-меркаптоимидазола и 1-метил-2-меркаптоимидазола из водной фазы в водно-органические смеси различного состава на основе $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{H}_2\text{O}-\text{ДМСО}$. Для алкилзамещённых производных имидазола соответствующие исследования выполнены в системе $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Показано, что с увеличением содержания этанола в водно-этанольной среде сольватация 2-меркаптоимидазола при его переходе из воды постепенно снижается. Наблюдаемая закономерность связана, прежде всего с уменьшением вклада специфического взаимодействия растворённого вещества с компонентами растворителя. Сольватация 1-метил-2-меркаптоимидазола, в отличие от 2-меркаптоимидазола, при малых содержаниях этанола вначале ослабевает, а затем монотонно возрастает, однако не превышает уровень сольватации в водном растворе. Такое поведение связано с сольвофобными эффектами, обусловленными изменением структуры смешанного растворителя. Для меркаптопроизводных имидазола при переносе из воды в растворитель $\text{H}_2\text{O} - \text{ДМСО}$ наблюдается усиление сольватации, что, скорее всего, связано со специфическим взаимодействием тионной группы молекулы имидазола с ДМСО. Полученные закономерности использованы нами для объяснения кислотно-основных свойств и равновесий комплексообразования с участием производных имидазола при переносе из воды в водно-органические растворители [5.-А; 6.-А; 7.-А; 8.-А; 9.-А; 11.-А].
2. рН-метрическим титрованием сильной кислотой даны оценки основным свойствам (рКа) производных имидазола. На основании собственных и литературных данных предложен ряд изменений основных свойств имидазолов в водном растворе: 1-метил-2-меркаптоимидазол (2,11) < 2-меркаптоимидазол (2,97) < 2-меркаптобензимидазол (5,13) < N-метилимидазол (6,66) < N-этилимидазол (6,70) < имидазол (7,03) < 4-метилимидазол (7,54) < 2-метилимидазол (7,80) < 2-этилимидазол (7,93). Определено влияние положения алкильного радикала и меркапто группы на основность имидазолов. Присоединение алкильного радикала к атому азота уменьшает, а к атому углерода, наоборот, усиливает основность молекулы. Когда алкильный радикал находится при пиррольном атоме азота, то уменьшается степень ароматической стабилизации молекулы и пиридиновый атом азота становится менее доступным для протонирования. При соединении метильной группы к атому углерода сопровождается повышением электронной плотности на пиридиновом атоме азота вследствие проявления положительного индукционного

эффекта. Снижение основных свойств 2-меркаптоимидазолов связано с особенностями их состояния в растворе: соединения преимущественно существуют имидо-тионной таутомерной форме. В результате внутримолекулярного переноса протона от атома серы к пиридиновому в тому азота уменьшается способность азотного центра к связыванию внешнего протона [3.-А; 7.-А; 21. - А]

3. Исследовано влияние растворителя на кислотно-основное равновесие производных имидазола. Показано, что при переносе производных имидазола из воды в растворители вода – CH_3OH , вода – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, вода – ДМСО и вода – ДМФА величины их pK_a изменяются в основном экстремально. Для 1-метил-2-меркаптоимидазола зависимость $\text{pK}_a = f(\chi_{\text{EtOH}})$ характеризуется наличием минимума в области мольной доли этанола $\chi_{\text{EtOH}} = 0,1$, что связано с особенностями сольватации реагирующих частиц в водно - этанольных растворителях. Показано, что энергии Гиббса пересольватации H1MI^+ и H^+ изменяются симбатно при варьировании состава растворителя, вследствие чего различия в их численных значениях практически полностью компенсируются изменением сольватационного вклада 1МИ. Небольшие изменения энергии Гиббса переноса реакции протонирования 1МИ обусловлены компенсационным эффектом между сольватационными вкладами ионов $\{\Delta_{\text{tr}}G_{\text{H1MI}^+} - \Delta_{\text{tr}}G_{\text{H}^+}\}$ и молекулярной формой 1МИ. В растворителе вода-ДМСО протонирование 2МИ характеризуется значительным увеличением сольватации H^+ и H2MI^+ . Напротив, сольватация 2МИ усиливается незначительно. Можно предположить, что ослабление протонирования 2МИ связано с компенсационным вкладом между H^+ и H2MI^+ и небольшим увеличением сольватационного состояния 2МИ [19.-А; 20.-А; 21.-А; 22.-А; 27.-А; 31.-А; 32.-А].

4. Проведены исследования процесса комплексообразования Ag(I) с алкил и меркаптопроизводными имидазола в водном растворе. Рассчитаны термодинамические характеристики ($\lg\beta$, ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0) образующихся комплексов. Для монолигандного комплекса серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом величина ΔH^0 рассчитана как методом температурного коэффициента, так и прямой колориметрией. Показано, что получение разными методами величины ΔH^0 находится в удовлетворительном согласии. На основании собственных и литературных данных предложен ряд изменения устойчивости комплексов серебра в зависимости от природы заместителя в молекуле имидазола: $[\text{Ag}(\text{2ЭИМ})_2]^+ (\lg\beta_2 = 6,93) \approx [\text{Ag}(\text{ИМ})_2]^+ (\lg\beta_2 = 6,96) < [\text{Ag}(\text{МИМ})_2]^+ (\lg\beta_2 = 7,01) < [\text{Ag}(\text{МБ})_2]^+ (\lg\beta_2 = 9,25) < [\text{Ag}(\text{1МИ})_2]^+ (\lg\beta_2 = 9,77) < [\text{Ag}(\text{2МИ})_2]^+ (\lg\beta_2 = 10,56)$. Показано, что сродство серебра к мягким основаниям определяет устойчивость

- образующихся комплексов. В термодинамике образования комплексов определяющим является энтальпийная составляющая [1. - А; 3. -А; 13. -А; 16. -А; 17. -А; 18. -А; 23. -А; 14-А; 31. - А].
5. Впервые исследован процесс комплексообразования производных имидазола с серебром (I) в водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворителях. С позиции сольватационно-термодинамического подхода дано объяснение влиянию природы растворителя на устойчивость образующихся комплексов:
- Для комплексов серебра с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-этанольной среде зависимость $\lg \beta$ от мольной доли этанола имеет экстремальный характер: минимальное значение наблюдается при 0,1. При дальнейшем изменении состава растворителя устойчивость всех исследованных комплексных форм по сравнению с водной средой в целом повышается. Исследование вклада водно-этанольной среды в изменение энергии Гиббса переноса реакции комплексообразования Ag(I) с 1МИ, а также в изменение энергии Гиббса сольватации компонентов данной реакции свидетельствует о наличии во вкладах исследованном диапазоне составов растворителя компенсации сольватационных характер изменения устойчивости комплексов серебра при изменении состава водно-этанольной среды. В результате, изменение сольватного состояния комплексной частицы определяет устойчивость комплексов. При переносе реакции образования комплексов серебра (I) с 1МИ из воды в водно-диметилсульфоксидные растворители наблюдается рост отрицательных значений $\Delta_{\text{r}}G^0$. Стабилизация 1МИ и иона серебра (I) вносит отрицательный вклад в изменение энергии Гиббса переноса реакции. Изменения в сольватном состоянии 1МИ незначительны. В результате, численные значения $\Delta_{\text{r}}G^0$ комплексных частиц наиболее отрицательны и сольватационный вклад комплексной частицы, в основном, определяет изменение энергии Гиббса переноса реакции [7. -А; 9. -А; 11. -А; 12. -А; 15. -А.31].
6. Осуществлён синтез новых координационных соединений серебра (I) с алкил и меркаптопроизводными имидазола. С использованием современных методов исследования установлен состав и строение полученных комплексов. Показано, что образования комплексов определяется электронным строением серебра (I) и природой заместителя в молекуле имидазола. Для алкилпроизводных имидазола установлено образование линейных мономерных комплексов с предельным координационным числом два, а меркаптопроизводные формируют стабильные комплексы с максимальным координационным числом три, что подтверждено результатами исследования, проведенного в растворе, и данными, полученными для соединений в твердой фазе [2. -А].

7. С целью выявления практических аспектов применения полученных результатов были проведены биологические испытания и исследования, посвящённые электрохимическому нанесению серебряных покрытий на основе трисзамещённого комплекса серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. Установлено, что трискомплекс обладает антитиреоидной активностью, а также может служить основой для приготовления электролита для нанесения серебряных покрытий [34. -А].

Рекомендации по применению результатов

Выполненная диссертационная работа относится к фундаментально-прикладным исследованиям в области неорганической и физической химии. Полученные результаты, касающиеся ступенчатого характера комплексообразования Ag (I), реализуемых координационных чисел в процессе взаимодействия, а также кислотно-основных и донорно-акцепторных свойств алкил- и меркаптопроизводных имидазола, вместе с учётом влияния природы растворителя на равновесия комплексообразования, могут быть использованы для дальнейшего развития термодинамического описания процессов комплексообразования d-переходных металлов, катионы которых относятся к классу «мягких кислот».

Выявленные в работе закономерности влияния строения лиганда, их сольватация, кислотно-основные характеристики и устойчивость комплексов серебра (I) дадут возможность прогнозировать состав и строение комплексов.

Установление закономерности изменения состава и устойчивости комплексов Ag(I) с алкил и меркаптопроизводными имидазола с учётом их сольватационных характеристик могут служить основой для прогнозирования состава координационных частиц и строения координационного окружения иона Ag^+ в растворах. Это имеет существенное значение при разработке направленного подхода к получению новых координационных соединений серебра с заранее заданными свойствами.

Комплексное сопоставление сведений о стехиометрическом составе и устойчивости образующихся в растворах комплексов с их физико-химическими параметрами в кристаллическом состоянии позволяет глубже понять закономерности формирования координационных структур. Такой подход также способствует обоснованному выбору условий синтеза комплексов Ag(I), необходимых для получения соединений с требуемыми характеристиками.

Проведённые исследования открывают пути получения на основе комплексов Ag (I) с алкил и меркаптопроизводными имидазола

биологически активных веществ, а также электролитов для электрохимического осаждения серебряных покрытий.

Полученный в работе большой массив термодинамических характеристик как органических лигандов, так и комплексных соединений может быть использован в аналитической химии, а также в учебном процессе при преподавании курсов координационной и физической химии, а также выполнении научно-исследовательских работ магистрами и аспирантами.

Список литературы

1. Abuskhuna, S. Synthesis, structure and anti-fungal activity of dimeric Ag (I) complexes containing bis-imidazole ligands / S.Abuskhuna, J.Briody // *Polyhedron*. –2004. –Vol. 23. – Pp. 1249-1255.
2. Nomiya, K.T. Ag (I)- N bond-containing compound showing wide spectra in effective antimicrobial activities: Polymeric silver (I) imidazolate / K.Nomiya, Tsuda K., T. Sudoh et al. // *J. Inorg. Biochem.* –1997. –Vol. 68. –P. 39.
3. Loginova, N.V. Silver (I) interaction and complexation with sterically hindered sulfur-containing diphenol derivatives / N.V.Loginova A.A. Chernyavskaya, G.I. Polozov et al. // *Polyhedron*. – 2005. – Vol. 24. – Pp. 611-618.
4. Логинова, Н.В. Биоактивные комплексы серебра с серосодержащими производными пирокатехина – новое направление для создания препаратов комбинированной терапии смешанных инфекций / Н.В.Логинова // *Вестник БГУ*. – 2012. – Сер. 2. –№ 3. – С.1-13.
5. Миронов, И.В. Комплексообразование серебра (I) с тиосульфатом и тиомочевинной в водном растворе 298,2К / И.В. Миронов // *Журн. неорган. химии*. –1989. –Том 34. – Вып.7. – С.1769.
6. Содатдинова, А.С. Комплексные соединения серебра с 1-метил-2-меркаптоимидазолом: устойчивость, термодинамические свойства, практическое приложение / А.С.Содатдинова, С.М. Сафармамадзода // *Журн. Изв. НАНТ. Отд. физ. мат. хим. геол. и тех. наук*. –2021. –№1 (182). –С. 90- 99.
7. Аминджанов, А.А Исследование комплексообразования в системе рении (V) с N,N'- этилентиомочевина 7 моль/л HCl при 273 / С.М. Сафармамадов, Э.Д. Гозиев // *Вестник ТНУ. Серия естест. наук*. – 2016. – 1/3(200). С – 168-172.
8. Скорик, Н.А. Соединения кобальта(II), меди(II) и цинка с яблочной кислотой и имидазолом / Н.А. Скорик, Е.И. Бухольцева, М.М. Филиппова // *Вестник Томского государственного университета. Химия*. – 2015. – вып.2. – С.87-100.

9. Сафармамадзода, С.М. Комплексообразование серебра(I) с 2-меркаптобензимидазолом в водноэтанольных растворах / С.М. Сафармамадзода, З.И. Каримова и др. // Журн. физической химии. – 2020. – Т.94. – № 6. – С. 844-849.
10. Усачева, Т.Р. Влияние сольватации на образование комплексов Ag^+ с 18-краун-6-эфиром в водно-диметилсульфоксидных растворителях / Т. Р. Усачева, И. А. Кузьмина, В.А. Шарнин, Н. С. Сидоренко, С.И. Воронина//Журн. физи. Химии.- 2011. -Том 85. - № 6. -С. 1047–1049.
11. Буров, Д.М. Термодинамика образования комплекса меди(II) с l-фенилаланином в водно-этанольных растворителя / Д.М.Буров, С.Ф.Леденков, В.Н.Вандышев // Журн.физ.химии. -2013. -Том 87. - №5.- С.766-769.
12. Волкова, М.А. Влияние состава растворителя этанол-диметилсульфоксид на устойчивость комплексов ионов серебра(I) с эфиром 18-краун-6. / М. А. Волкова, И. А. Кузьмина, Т. Р. Усачева, В. А. Шарнин, Д. Арена// Журн. неорганич. химии. -2018. -Том 63. -№ 5. - С. 655–658.
13. Некрасов, Л.П. Кислотно-основные свойства и спектральные эффекты протонирования диаминов бисбензимидазольного ряда /Л.П. Некрасова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2017. – №8. – С.231-236.
14. Лыткина, А.И. Термодинамика кислотно-основных реакций N-метилглицина в водных растворах HNO_3 и KOH / А. И. Лыткина, В. В. Черникова, О.Н. Крутоваа, В. Г. Баделин, П. Д. Крутова// Журн. Физ. химии. -2018. -Том 92. -№ 11. -С. 1716–1719.
15. Усачева, Т.Р. Сольватация малеиновой кислоты в смешанных растворителях вода–этанол / Т.Р. Усачева, И. А. Кузьмина, В. А. Шарнин, И. Р. Тукумова // Журнал физической химии. -2012/ № 86. -№ 4. -С. 656–658.
16. Усачёва, Т.Р. Термодинамические параметры комплексообразования ион серебра с 2,2-дипиридилем в водно-диметилсульфоксидных растворителях / Т.Р.Усачёва, И.А.Кузьмина, В.А.Шарнин // Журн. Физ. химии. -2006. -Том 80, №5. С.860-863.
17. Тукумова, Н.В. Устойчивость координационных соединений ионов Ni^{2+} и Co^{2+} с анионом янтарной кислоты в водно-этанольных растворителях / Н.В. Тукумова, Чан Тхи Зьеу Тхуан, Т.Р. Усачева, Н. Е. Корышев, В. А. Шарнин //Журн. физ. химии. –2017. –Том 91, №4. - С.639–643.
18. Бахром, Д. Комплексообразование $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ с 2-метилимидазолом при 288К / Д.Бахром, Д.Р. Мубораккадамов//Журн. неорганич.химии. -2021. -Том 66. -№6. – С.721-728.

Научные статьи и тезисы, опубликованные в журналах и других изданиях

- [1-A]. Содатдинова, А.С. Термодинамика и комплексноосилкунии Ag(I) бо 1-метил-2- меркаптоимидазол / А.С.Содатдинова, Б.Ф. Абдураъмонов // Паёми ДМТ. Бахши илмӣи табиӣ. – 2020. – № 4. – С. 301-310.
- [2-A]. Содатдинова, А.С. Комплексные соединения серебра с 1-метил-2- меркаптоимидазолом: устойчивость, термодинамические свойства, практическое приложение / А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадзода // Журн. Изв. НАНТ. Отд. физ. мат. хим. геол. и тех. наук. – 2021, №1 (182), с. 90- 99.
- [3-A]. Сурайё, С.Б. Устойчивость комплексов серебра с 2- меркаптоимидазолом/ С.Б. Сурайё, А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадзода // Доклад НАН академии наук РТ. Душанбе, 2021. - Том.46. -№11-12. - С. 687-693.
- [4-A]. Содатдинова, А.С. Хосиятҳои кислотагӣ-асосии 1-метил-2- меркаптоимидазол/А.С.Содатдинова, С.М.Сафармамадзода // Паёми ДМТ. -2021.-№ 1. –С. 145-157.
- [5-A]. Содатдинова, А.С. Термодинамика сольватации 1-метил-2- меркаптоимидазола в водно-этанольном растворителе / А.С.Содатдинова//Журн.извест.нац.акад.наук РТ.-2022.-№2187)- С.83-89.
- [6-A]. Содатдинова, А.С.Влияние ссостава растворителя на термодинамику сольватации 2-метилимидазола/ А.С.Содатдинова // Вест.политех.универ.-2022.-№3. -С.62-66.
- [7-A]. Сурайё, С.Б. Влияние состава растворителя на кислотно-основные и комплексообразующие свойства 2-меркаптоимидазола / С.Б. Сурайё, А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадзода // Вест. Тадж. нац.университета. – 2022. – №3. – С.327-339.
- [8-A]. Содатдинова, А.С. Сольватация 1-метил-2-меркаптоимидазола в водно-диметилсульфоксидном растворителе / А.С. Содатдинова // Вест. педагог. университета (ТГПУ). Душанбе, 2022. -С.120-125.
- [9-A]. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра (I) с 1- метил-2- меркаптоимидазолом в растворителе вода-этанол / А.С.Содатдинова, Т.Р. Усачёва С.М.Сафармамадзода // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. -2022. -Том. 65.- №8. -С.22-31.
- [10-A]. Содатдинова, А.С.Оузиши раванди комплексҳосилшавии нукра (I) бо 2-метилимидазол / А.С. Содатдинова, Х.А. Акимбекова, С.М. Сафармамадзода // Вестн. Хорог.Гос. универ. -2022.-№3(23).-С.71-76.
- [11-A]. Bobosaidzoda, S. Thermodynamics of Ag(I) Complex Formations with 2-Mercaptoimidazole in Water–Dimethyl Sulfoxide Solvents / S.

- Bobosaidzoda, A.S. Sodatdinova, Kh. Akimbekova, E. Molchanov, T.R. Usacheva, S.M. Safarmamadzoda. // Inorganics. –2023. –11 (199).
- [12-A]. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра (I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-диметилфоамдном растворителе / А.С. Содатдинова // журн. Вест. Хорог. универ. -2023. -№2(26). - С.94-101.
- [13-A]. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра (I) с 2-этилимидазолом / А.С.Содатдинова, Х.А.Акимбекова, С.М.Сафармамадов // Вестн. ТНУ. -2024. 2.-С.124-134.
- [14-A]. Sodatdinova, A.S. Calorimetric determination of the enthalpy of the reaction of formation of a silver(I) monocomplex with 1-methyl-2-mercaptoimidazole / A.S. Sodatdinova, T.R. Usacheva, D.N Kabirzoda, S.M. Safarmamadzoda // Russian journal of Physical chemistry.-2024. - Том 98. -№14. -С.3389-3393.
- [15-A]. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра (I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-диметилсульфоксидном растворителе / А.С.Содатдинова, С.М. Сафармамадзода, Т.Р. Усачёва К.С. Мабаткадамзода // Журн.физ. химии, Москва.-2024.-Том 98.-4.-С.24-30.

Тезисы, опубликованные в различных конференциях

- [16-A]. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра с 1-метил-2-меркаптоимидазолом / А.С.Содатдинова, С.М. Сафармамадзода // Сборник статей республиканской научно-теоретической конференции на тему «Основы развития и перспективы химической науки, посвященной 60-летию химического факультета.Душанбе, 2020. С.13-16.
- [17-A]. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра с 1-метил-2-меркаптоимидазолом / А.С.Содатдинова, С.М. Сафармамадзода, К.С. Мабаткадамзода /Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников и студентов ТНУ, посвященной «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)» -Том1. С. 795
- [18-A]. Содатдинова, А.С. Комплексохисилкунии нукра (I) бо 2-метилимидазол дар ҳарорати 298K/ А.С Содатдинова // Материалы республиканской конференции на тему: Роль современных методов анализа в развитии науки и производства, посвященной 20- летию развития естественно-научных, точных и математических дисциплин в области науки и образования (2020-2040 годы). 2022. С .59-61.
- [19-A]. Содатдинова, А.С. Влияние растворителя на термодинамику кислотно-основного равновесия 1-метил-2-меркаптоимидазола и его комплексообразование с серебром(I)/ А.С Содатдинова,

- С.М.Сафармамдзода// Материалы республиканской конференции на тему Роль современных методов анализа в развитии науки и производства, посвященной 20- летию развития естественно-научных, точных и математических дисциплин в области науки и образования (2020-2040 годы).2022.С.106-109.
- [20-А]. Содатдинова, А.С. Омӯзиши хосияти кислотагӣ-асосии 2-меркаптоимидазол дар маҳлулҳои обӣ-ДМСО / А.С.Содатдинова, С.Б.Сурайё, Н. Ниёзов // Материалы республиканской конференции с международным участием на тему «Комплексные соединения и аспекты их применения», посвященной 70-летию памяти члена – корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Аманджанова Азимджона Алимовича. Душанбе, 2021. С. 36-38
- [21-А]. Содатдинова, А.С. Омӯзиши хосияти кислотагӣ-асосии 2-меркаптоимидазол / С.Б.Сурайё, С.М. Сафармамдзода, А.С.Содатдинова // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной “30-летию Государственной независимости Республики Таджикистан” и “20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования” (2020-2040 годы)” – Том 1. Душанбе–2021. – С.830-831
- [22-А]. Содатдинова, А.С. Протонирование 2-меркаптоимидазола в водно – этанольных растворах / А.С.Содатдинова, С.М.Сафармамдзода, С.Б.Сурайё // Материалы республиканской конференции с международным участием на тему “Комплексные соединения и аспекты их применения”. Душанбе, 2021. – С. 17-19.
- [23-А]. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом при 298K/ С.Б. Сурайё, С.М. Сафармамдзода, А.С. Содатдинова // Сборник статей первой международной научно-практической конференции “Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений и аспекты их применения”, Душанбе, 2022 – С. 66-68.
- [24-А]. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом при 308K / А.С. Содатдинова, С.Б. Сурайё, С.М. Сафармамдзода // Материалы республиканской конференции на тему “Роль современных методов анализа в развитии науки и производства”, посвященной 20- летию развития естественно-научных, точных и математических дисциплин в области науки и образования. Душанбе, 2022. – С.150-153.
- [25-А]. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом при 318K/ А.С.Содатдинова, С.Б.Сурайё, Х.А.Акимбекова// Материалы республиканской научно – практической конференции на тему “Современное состояние и

- перспективы физико-химического анализа”. Душанбе, 2023. – С.216-219.
- [26-А]. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом при 288К / А.С. Содатдинова, С.Б. Сурайё, Т.Б. Бобокалонов, З.А. Одилова // Материалы VI международной научной конференции: «Вопросы физической и координационной химии», посвященной «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования» (2020-2040 годы), Душанбе 2024. –С. 97-104.
- [27-А]. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-диметилсульфидном растворителе/ А.С.Содатдинова, С.М.Сафармамадзода // Международная конференция по химической термодинамике в России. Иваново, 2024. –С.301.
- [28-А]. Содатдинова, А.С. Омӯзиши ҳосияти кислотагӣ-асосии 2-этилимидазол дар маҳлули обӣ/ А.С.Содатдинова, Х.А.Акимбекова // Конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ-амалӣ дар мавзӯи «Вазъи кунунӣ ва дурнамои таҳлили физико-химиявӣ», бахшида ба эълон гардидани ҳадафи ҷоруми стратегӣ – саноатикунории кишвар, солҳои 2022-2026 – «солҳои рушди саноат» ва ғиромидошти хотири арбоби илм ва техникаи тоҷикистон, доктори илмҳои химия, профессор Лутфулло Солиев.Душанбе, –С.225.
- [29-А]. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра(I) с 2-этилимидазолом при 308 К/ А.С. Содатдинова, Х.А. Акимбекова, К.С. Мабаткадамзода // Материалы республиканской научно-практической конференции на тему «Современное состояние и перспективы физико - химического анализа, посвященной провозглашению четвертой стратегической цели-индустриализации страны, 2022-2026 годы «Годами развития промышленности». Душанбе, 2025. С.215.
- [30-А]. Содатдинова, А.С. Протонирование 1-метил-2-меркаптоимидазола в водно-ДМФА растворах / А.С.Содатдинова, С.М.Сафармамадзода // Материалы международной научно-практической конференции на тему “Аналитическая химия и её значение в развитии естественных и технических наук”. 2025.С.113-115.
- [31-А]. Содатдинова, А.С. Меркаптоимидазолы: сольватация, кислотно-основные и комплексообразующие свойства при переносе из воды в водно-этанольные растворы / А.С.Содатдинова, С.М.Сафармамадзода // Сборник материалов международной научно-практической конференции на тему “Комплексные соединения и аспекты их применения”. Душанбе, 2025. –С.3-7.

- [32-A]. Содатдинова, А.С. Кислотно-основные свойства 2-меркаптоимидазола в водно-диметилформамидном растворителе / А.С.Содатдинова, С.Б.Сурайё, К.С.Мабатакадамзода// Сборник материалов международной научно-практической конференции на тему “Комплексные соединения и аспекты их применения”.2025. – С.28-30.
- [33-A]. Содатдинова, А.С.Сольватация 2-этилимидазола в растворителе вода-этанол / А.С.Содатдинова, С.М.Сафармамадзода, Х.Акимбеков // XXIX Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Казань, 2025. С.413.
- [34-A]. Сафармамадзода ,С.М. Омӯзиши захрнокӣ ва ҳосияти антитериодии нитрати трис(1-метил-2 меркаптоимидазол)нукра (I) / С.М. Сафармамадзода, А.С. Содатдинова, Э.Ю. Самандарзода. // Маводи конфренсияи III байналмилалии илилмию амалӣ дар мавзуи “Масъалаҳои муосири химия, татбиқ ва ва дурнамои онҳо”, бахшида ба солҳои 2020-2040 “бистсолаи омузиш ва рушди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф”, 65-солагии кафедраи химияи органикӣ ва гиромидошти хотираи д.и.х., профессор Холиков Ширинбек Холиқович. Душанбе-2026. – С. 653.
- Малый патент на изобретение:**
- [35-A]. Малый патент №TJ 157 РТ. Электрод серебра / А.С. Содатдинова, К.С. Мабатакадамзода, С.М. Сафармамадзода, М.М. Сангов; патентообладатель Содатдинова А.С. -2001421. Дата подачи заявки 04.04.2020. Зарегистрировано 07.05.2021.

АННОТАТСИЯ

ба таҳқиқоти диссертационии Содатдинова Анчуман Садридинова дар мавзӯи “Омӯзиши раванди комплексҳосилшавии нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар ҳалқунандаҳои обӣ-органикӣ” барои дарёфти дарарчаи илмӣ доктори илмҳои химия аз рӯйи ихтисосҳои 1.4.2 Химияи ғайриорганикӣ ва 1.4.5 Химияи Физикӣ

Калимаҳои калидӣ: комплексҳосилшавӣ, термодинамика, собиҳои устуворӣ, солвататсия, нукра(I), диаграммаи тақсимшавӣ, ҳалқунандаи обӣ-органикӣ, синтез, ҳосилаҳои имидазол, коэффитсенти тақсимшавӣ, потенциометрия, рН-метр, кондуктометрия, спектрофотометрия, ҳосияти кислотагӣ-асосӣ.

Объекти таҳқиқот. Характеристикаи кислотагӣ-асосӣ ва солвататсионии алкил ва меркаптоҳосилаҳои имидазол. Комплексҳосилкунии нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар об ва ҳалқунандаҳои обӣ-органикӣ.

Мақсади таҳқиқот. Кори мазкур ба таҳқиқи раванди комплексҳосилшавии нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ бахшида шудааст. Дар чараёни таҳқиқот таъсири табиати лиганди органикӣ, инчунин равандҳои кислотагӣ-асосӣ ва солватсионӣ ба механизм ва хусусияти ҳосилшавии комплексҳо таҳлил карда шуданд. Ҳамчунин ба муайян намудани имкониятҳои истифодаи амалии баъзе аз пайвастаҳои комплекси ҳосилшуда диққати махсус дода шуд.
Усули таҳқиқот. усули тақсимшавии байнифазаӣ, спектрофотометрияи таҳлил, рН-метрӣ, барномаи муосири онлайнии KEV.

Навгониҳои илмӣ таҳқиқот:

-бори аввал бо усули тақсимшавии байнифазаӣ, коэффитсенти тақсимшавӣ ва тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши 2МММ, 2ЭИМ, 2МИ ва 1МИ аз об ба ҳалқунандаҳои обӣ-спирт ва обӣ-диметилсулфоксид ҳисоб карда шуданд;

-бори аввал раванди комплексҳосилшавии Ag(I) бо алкил ва меркаптоҳосилаҳо дар об ва ҳалқунандаҳои H₂O- CH₃OH, об – C₂H₅OH, об-ДМСО ва H₂O-ДМФА таркибашон тағйирёбанда таҳқиқ карда шуданд. Таркиб, сохт ва устувории термодинамикии пайвастаҳои комплекси ҳосилшуда ($\lg\beta$, ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0) муайян карда шуданд.

Тавсияҳо оид ба истифодаи амалии натиҷаи таҳқиқот. Маҷмӯи васеи тавсифҳои термодинамикии лигандҳои органикӣ ва пайвастаҳои комплекси дар рафти таҳқиқот бадастомада метавонад дар химияи аналитикӣ, инчунин дар раванди таълим ҳангоми омӯзиши курсҳои химияи координатсионӣ ва химияи физикӣ истифода шаванд. Ин маълумотҳо ҳамчунин метавонанд ҳангоми иҷрои корҳои илмӣ-таҳқиқотӣ аз ҷониби магистрантҳо ва аспирантҳо мавриди истифода қарор гиранд.

АННОТАЦИЯ

к диссертационному исследованию Содатдиновой Анджуман Садридиновны на тему «Изучение процесса комплексообразования серебра с производными имидазола в воде и водно-органических растворителях» на соискание учёной степени доктора химических наук по специальностям 1.4.2-Неорганическая химия и 1.4.5-Физическая химия

Ключевые слова: комплексообразование, термодинамика, константы устойчивости, сольватация, серебро (I) диаграмма распределения, водно-органический растворитель, синтез, производные имидазола, коэффициент распределения.

Объект исследования: Комплексообразования серебра(I) с производными имидазола в воде и водно-органических растворителях.

Цель работы. Данная работа посвящена исследованию комплексообразования серебра (I) с производными имидазола в водных и водно-органических растворителях. В ходе исследования анализировалось влияние природы органического лиганда, а также кислотно-основных и сольватационных процессов на механизм и особенности образования комплексов. Отдельное внимание уделялось поиску возможных областей практического применения некоторых из полученных соединений.

Методика исследования. Метод межфазного распределения, метод спектрофотометрии, метод рН-метр, современная онлайн-программа KEV.

Научная новизна.

Впервые методом межфазного распределения рассчитаны коэффициенты распределения и изменения энергии Гиббса переноса 2МИМ, 2ЭИМ, 2МИ и 1МИ из воды в водно-этанольные и водно-диметилсульфоксидные растворители.

Впервые целенаправленно исследован процесс комплексообразования Ag (I) с алкил и меркаптопроизводными имидазола в воде и растворителе H_2O - CH_3OH , H_2O – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O -ДМСО и H_2O -ДМФА переменного состава. Установлен состав, строение и термодинамическая устойчивость образующихся комплексов ($\lg\beta$, ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0).

Рекомендации по применению результатов.

Полученный в работе большой массив термодинамических характеристик как органических лигандов, так и комплексных соединений может быть использован в аналитической химии, а также в учебном процессе при преподавании курсов координационной и физической химии, а также выполнении научно-исследовательских работ магистрами и аспирантами.

ANNOTATION

to the dissertation research of Anjuman Sadridinovna Sodatdinova on the topic «Study of the process of complexation of silver with imidazole derivatives in water and aqueous-organic solvents» for the degree of Doctor of Chemical Sciences in the specialties 1.4.2-Inorganic Chemistry and 1.4.5-Physical Chemistry

Keywords: complexation, thermodynamics, stability constants, solvation, silver(I), distribution diagram, aqueous-organic solvent, synthesis, imidazole derivatives, distribution coefficient.

Object of study: Complexation of silver(I) with imidazole derivatives in water and aqueous-organic solvents.

Objective of the work: This work is dedicated to investigating the complexation of silver(I) with imidazole derivatives in aqueous and aqueous-organic solvents. The study analyzed the influence of the organic ligand's nature, as well as acid-base and solvation processes, on the mechanism and characteristics of complex formation. Particular attention was paid to identifying potential areas of practical application for some of the synthesized compounds.

Research methodology: Interphase distribution method, spectrophotometry, pH-metry, and the modern online program KEV.

Scientific novelty: For the first time, the interphase distribution method was used to calculate distribution coefficients and changes in Gibbs free energy for the transfer of 2MIM, 2EIM, 2MI, and 1MI from water into aqueous-ethanol and aqueous-dimethyl sulfoxide solvents. The complex formation process of Ag(I) with alkyl and mercapto derivatives of imidazole in water and in mixed solvents of varying composition ($\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}$, and $\text{H}_2\text{O}-\text{DMF}$) has been systematically investigated for the first time. The composition, structure, and thermodynamic stability ($\log \beta$, ΔH° , ΔS° , and ΔG°) of the resulting complexes have been determined.

Recommendations for the application of results

The extensive set of thermodynamic data obtained for both the organic ligands and the complex compounds can be utilized in analytical chemistry, as well as in the educational process for teaching coordination and physical chemistry courses and in research projects conducted by master's and PhD students.