

**ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ**

На правах рукописи

УДК: 549.282

ББК: 24.121

К-88

КУДРАТУЛЛОЕВ ЁКУБ КУДРАТУЛЛОЕВИЧ

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СЕРЕБРА (I) С ТИОПИРИНОМ
И N,N'-ДИЭТИЛТИОМОЧЕВИНОЙ В ВОДНЫХ И ВОДНО-
ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ**

Неорганическая химия - 02.00.01

Диссертация на соискание учёной
степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., доцент Мабаткадамзода К.С.

Душанбе-2024

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
----------	---

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1.	Кислотно-основные свойства некоторых амидных и тиамидных лигандов	16
1.2.	Комплексные соединения некоторых d-переходных металлов с производными пиразола и тиомочевины	21
1.3.	Комплексообразование биологически активных металлов с азот- и серусодержащими органическими лигандами в водно-органических растворах	34
1.4.	Комплексные соединения серебра с органическими и неорганическими лигандами в смешанных растворителях	39
1.5.	Аспекты применения комплексных соединения серебра	42
1.6.	Общее заключение по обзору литературы	44

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1.	Синтез исходных соединений	45
2.2.	Методика проведения эксперимента	48
2.3.	Определение констант ионизации используемых органических лигандов	49
2.4.	Расчетные формулы для обработки экспериментальных результатов	50

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СЕРЕБРА (I) В ВОДНЫХ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

3.1.	Исследование кислотно-основных свойств тиопирина в воде и водно-органических растворах	52
3.2.	Комплексообразование серебра (I) с тиопирином в водных растворах	57
3.3.	Комплексообразование серебра (I) с тиопирином в водно – органических растворах	77
3.3.1.	Комплексообразование серебра (I) с тиопирином в водно-диметилсульфоксидных и диметилформамидных растворах	77
3.3.2..	Комплексообразование серебра (I) с тиопирином в водно-спиртовых растворах	84
3.4.	Комплексообразование серебра (I) с N,N'-диэтилтиомочевинной в водно-органических растворах	90
3.4.1.	Исследование кислотно-основные свойства N,N'-диэтилтиомочевинной в водно-органических растворах	90
3.4.2.	Комплексообразование серебра (I) с N,N'-диэтилтиомочевинной в водно-диметилсульфоксидных и диметилформамидных растворах	97
3.4.3.	Комплексообразование серебра (I) с N,N'-диэтилтиомочевинной в водно-спиртовых растворах	116
	Выводы	128
	Рекомендации по практическому использованию результатов	129
	Список литературы	130
	Публикации научных работ по теме диссертации	150
	Приложения	154

Перечень сокращений

1. ТР-триазол;
2. ТП-тиопирин;
3. N,N'-ДЭТМ-N,N'-диэтилтиомочевина;
4. ДОТМ- диоксид тиомочевина;
5. ДОДМТМ–диоксид-N,N-диметилтиомочевина;
6. ДМФА-диметилфораммид;
7. ДМСО-диметилсульфоксид;
8. ДТММ –дитиопирилметилметан;
9. ДТА-дифференциально-термический анализ;
- 10.ДТПМ-дитиопирилметан;
- 11.ПДТПМ-пропилдитиопирилметан;
- 12.ДТМ –дитиопирилметан;
- 13.ФДПТ- 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион;
- 14.Hdmpz-3,5-диметилпиразол;
- 15.РРН-трифенилфосфин;
- 16.МЭА –моноэтаноламин;
- 17.ДАФМ-диантипирилфенилметан;
- 18.ПАВ-поверхностно-активные вещества;
- 19.Thio-тиомочевина;
- 20.АПТП- 1-аллил-3-пиридин-2-ил-тиомочевина;
- 21.ИК-инфракрасная спектроскопия;
- 22.ЯМР-ядерно-магнитный резонанс;
- 23.ЭСП-электронная спектроскопия;
- 24.Phtu -N-фенилтиомочевина;
- 25.Bphtu -N,N-дифенилтиомочевина;
- 26.Atu -N- ацетилтиомочевина;
- 27.Phz-феназин;
- 28.МДП-2-меркапто-4-6-диокси-5(4-метоксибензил)пиримидин;
- 29.ДП-диэлектрическая проницаемость.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Химия комплексных соединений металлов, содержащих производные гетероциклических молекул в качестве лигандов, в последнее время получила развитие в теоретическом и прикладном отношении. Это с одной стороны обусловлено важной ролью координационных соединений в исследовании строения и механизма действия биохимических молекул, а с другой стороны применением координационных соединений в промышленности, катализе, фармакологии, аналитической химии и новых областях современной электроники. Тиосодержащие лиганды и их комплексные соединения с различными ионами металлов проявляют биологическую активность (противоопухолевую, противогрибковую, противовирусную и др.).

В литературе имеются работы посвященные изучению комплексообразования ряда металлов с тиаамидными лигандами как в водных так и неводных растворах. Имеются сведения о влиянии природы и состава неводного растворителя на процесс комплексообразования этих металлов с тиаамидными лигандами.

Тиопирин(1-фенил-2,3-диметилпиразолинтион-5) и N,N'-диэтилтиомочевина, которые выбраны в качестве органических лигандов из-за присутствия в их составе донорных атомов активно участвуют в реакциях комплексообразования. Имея в своем составе донорные атомы серы, эти органические лиганды нашли широкое применение в координационной химии. При этом сообщается о некоторых свойствах биологической активности производных тиопирина и тиомочевины (антибактериальное, противоопухолевое, противотуберкулезное, противогрибковое и противомикробное). Тиопирин и его производные применяют в качестве жаропонижающих и болеутоляющих средств в медицинской практике. Нужно отметить, что расширению областей применения серосодержащих органических реагентов препятствует отсутствие дополнительных сведений о термодинамических характеристиках реакций, констант устойчивости и

ионизации (кислотно-основные свойства), степеней протекания реакций, влияния различных факторов на их кислотно-основные свойства. Наиболее важной термодинамической характеристикой комплекса металла с органическим лигандом является константа устойчивости. Её величину можно применять для установления взаимосвязи термодинамической устойчивости комплексов с их составом, структурой и реакционной способностью.

В литературе имеются некоторые сведения о комплексообразовании серебра с производными пиразолона (метилдитиопирилметаном, этилдитиопирилметаном) и тиомочевины (N-фенилтиомочевинной, N,N-дифенилтиомочевинной, N-ацетилтиомочевинной и др.). При этом определены константы устойчивости образующихся комплексов в кислых и нейтральных растворах. Предложены составы и закономерности влияния природы и концентрации иона комплексообразователя на количественное взаимодействие ионов металлов с тиопиразолами и тиомочевинами. Наряду с этим в литературе отсутствуют данные об исследовании комплексообразования серебра (I) с тиопирином и N,N'-диэтилтиомочевинной в водных и водно органических растворах переменного состава.

Из литературных данных известно, что тиопирин и N,N'-диэтилтиомочевинной являются устойчивым как в водных растворах неорганических кислот, так и водно-органических растворах, образуя стабильные комплексные соединения с ионами металлов. Одна из областей применения устойчивых комплексных соединений Ag(I) с тиосодержащими органическими лигандами является промышленная технология извлечения различных металлов. Наряду с этим очень важным является также установление воздействия состав и природы растворителя на химическое равновесие, которая представляет собой важнейшую проблему физической химии растворов.

В этой связи исследование комплексообразования серебра (I) с тиопирином и N,N'-диэтилтиомочевинной, способствующих образованию

стабильных комплексов как водных так и водно-органических растворов является актуальной и практической важной задачей.

Диссертационная работа посвящена исследованию процесса комплексообразования Ag(I) с тиопирином(ТП) и N,N' -диэтилтиомочевиной(N,N' -ДЭТМ) в водных и водно-органических растворах, установлению состава и устойчивости образующихся комплексов, влияния природы органического лиганда и растворителя на комплексообразования.

Степень изученности научной проблемы, теоретические и методологические основы исследования. Исследованию кислотно-основных и комплексообразующих свойств некоторых производных имидазола, пиразола, тиомочевины в растворах различных растворителей посвящены работы Некрасова Л.П., Волянского О.В., Яковлева М.А., Сальникова Д.С., Девяткова Ф.Б., Юсупова З.Н., Сафармамадзода С.М., Раджабова У.Р. и др. Показано, влияние состава и природы растворителя на константы ионизации органических лигандов. Исследованию процесса комплексообразования ионов металлов с производными пиразолона и тиомочевины посвящены работы Домина Г.А., Долгорева А.В., Никовского И.А., Петрова Б.И., Акимова В.К. Алиновской Л.А. Бимиша Ф., Чеботарева В.К. Горичева И.Г., Миронова И.В., Нечаевой Е.М., Лобанова Ф.И. и др. В отечественной литературе в работах Аминджанова А.А., Азизкуловой О.А., Бекназаровой Н.С. отражены результаты комплексообразование ряда металлов с тиопирином в водных и водно-кислотных растворах переменного состава. Этими авторами с использованием окислительно-восстановительного электрода на основе тиопирина и его окисленной формы изучены процессы комплексообразования разных металлов(Re(V) , Mo(V) , Cu(II) , Hg(II)) с данным органическим лигандом. Аминджановым А.А. и Сафармамадзода С.М. исследованы комплексообразования Re(V) , Cu(II) , Fe(III) , Ag(I) с некоторыми производными тиомочевины(N,N' -диэтилтиомочевины, N -ацетилтиомочевины и др.). В результате проведенных исследований установлены состав и термодинамика

образования комплексов в растворах. Наряду с этим анализ литературы показал, что комплексообразование серебра (I) с тиопирином и N,N'-диэтилтиомочевиной в воде и водно-органических (вода-этиловый (метиловый) спирт, вода-ДМФА, вода-ДМСО) растворах, остается неизученным.

Связь исследования с научно - исследовательской темы

Работа выполнена в рамках научно-исследовательской работы НИИ ТНУ ГР №0114ТJ00360.

Общая характеристика работы.

Цель работы состояла в исследовании процесса комплексообразования Ag(I) с тиопирином (ТП) и N,N'-диэтилтиомочевиной (N,N'-ДЭТМ) в водных и водно-органических растворах, определение энергии Гиббса образования комплексов, установление влияния содержания органических растворителей (вода- спирт, вода-ДМФА, вода-ДМСО) на состав и устойчивость комплексов.

Задачи исследования:

Для достижения цели были решены следующие задачи:

- рН-метрическим методом исследовать кислотно-основные равновесия тиопирина и N,N'-диэтилтиомочевины в водных и водно-органических растворах (вода-этанол, вода-метанол, вода-ДМФА, вода-ДМСО). Выявить влияние природы растворителя на величины констант ионизации органических лигандов.

-построить диаграммы распределения ионизированных и молекулярных форм тиопирина и N,N'-диэтилтиомочевины в водных и водно-органических растворах в широком интервале рН и определить область их доминирования.

-с применением серебряного электрода исследовать процесс комплексообразования Ag(I) с тиопирином в водном растворе при разных температурах. Объяснить изменение устойчивости тиопириновых комплексов серебра в зависимости от температуры. Определить термодинамические функции образования комплексов.

-исследовать процесс комплексообразования Ag(I) с тиопирином и N,N' -диэтилтиомочевиной в воде и водно-органических растворах(вода-этанол, вода-метанол, вода-ДМФА, вода-ДМСО). Выявить влияние природы органического растворителя на устойчивость образующихся комплексов серебра.

-обобщить анализа собственных и литературных данных о влиянии разных факторов на состав и устойчивость образующихся комплексов серебра (I).

Объект исследования: система Ag(I) –тиопирин–R(вода-этиловый(метиловый) спирт, вода-ДМФА, вода-ДМСО); система Ag(I) – N,N' -диэтилтиомочевина–R(вода-этиловый(метиловый) спирт, вода-ДМФА, вода-ДМСО).

Предмет исследования: выявления закономерности протекания комплексообразования серебра (I) с тиопирином и N,N' -диэтилтиомочевиной в водных и водно-органических растворах.

Методы исследования: методологической основой исследования является эксперимент, обработка, анализ и сравнения. Для изучения кислотно-основных свойств тиопирина, N,N' -диэтилтиомочевины и процесса комплексообразования серебра (I) с тиопирином и N,N' -диэтилтиомочевины использованы методы препаративной координационной химии, рН-метрии, потенциометрии, метод Фридмана, Ледена, Кларка и Глю и современные методы статистической обработки экспериментальных результатов для выявления достоверности полученных данных компьютерные программы на языке программирования «Excel», «BorlandDelhi» и «KEV».

Отрасль исследования: неорганическая и физическая химии.

Основная информационно-экспериментальная база. Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории «Синтез и испытание координационных соединений» им. член-корр. НАНТ, д.х.н., профессора

Аминджанова А.А., Научно-исследовательского института Таджикского национального университета.

Научная новизна

Впервые рН-метрическим методом титрования исследован кислотно-основное равновесия тиопирина и N,N'-диэтилтиомочевины в водных и водно-органических растворах (вода-этанол, вода-метанол, вода-ДМФА, вода-ДМСО) переменного состава. Установлено, что возрастание содержания неводного растворителя приводит к увеличению основности изученных органических лигандов.

Выявлены закономерности влияние природы органического лиганда и растворителя на устойчивость образующихся комплексов серебра (I). Установлено, что серебро (I) как в водном, так и водно-органических растворах не зависимо от содержания неводного растворителя присоединяет сразу три молекулы тиопирина по уравнению $Ag^+ + 3L = AgL_3^+$. Показано, что с увеличением температуры величина общей константы образования тиопиринового комплекса Ag(I) уменьшается. Выявлено, что образование комплексной частицы серебра с ТП (AgL_3^+) сопровождается выделением тепла. Величина ΔS имеет положительное значение. При этом величина энергия Гиббса принимает отрицательное значение, свидетельствующее в пользу самопроизвольного протекания процесса комплексообразования. Выявлено, что увеличение содержания органического растворителя в растворе не оказывает существенного влияния на устойчивость трехзамещенного тиопиринового комплекса серебра. С увеличением концентрации органического растворителя устойчивость комплекса незначительно уменьшается.

Предложена схематическая модель образования комплексов серебра в растворе. Установлено, что Ag(I) с N,N'-диэтилтиомочевинной реагирует ступенчато с образованием трех комплексных форм составов $[Ag(N,N'\text{-ДЭТМ})]^+$, $[Ag(N,N'\text{-ДЭТМ})_2]^+$ и $[Ag(N,N'\text{-ДЭТМ})_3]^+$ соответственно. Выявлено, что увеличение содержание растворителя сопровождается увеличением

констант устойчивости образующихся N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов серебра (I).

Теоретическая и практическая значимость

Полученные новые экспериментальные данные об кислотно-основных свойствах тиопирина, N,N'-диэтилтиомочевины в водно-органических растворах, влияния природы органического лиганда и растворителя на устойчивость их комплексов с серебром как биологически активных объектов, имеют практическое значение для решения прикладных задач медицины, фармакологии и сельского хозяйства. Полученные данные вносят существенный вклад в развитие протекание комплексообразования при смене растворителя и позволяют понять механизм протекающих процессов. Точность полученных экспериментальных данных позволяет использовать их в качестве справочного материала. Температурные зависимости констант устойчивости образующихся комплексов дают возможность предсказывать образования комплексов серебра с другими органическими лигандами в широком температурном интервале.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты по кислотно-основным свойствам(pK) тиопирина и N,N'-диэтилтиомочевины в водных и водно-органических растворах. Диаграммы формирования разных форм(протонированных, молекулярных, депротонированных) используемых органических лигандов в широком диапазоне pH раствора;
- экспериментальные данные по определению состава, устойчивости образующихся комплексов серебра (I) с тиопирином и N,N'-диэтилтиомочевиной в водных и водно-органических растворах переменного состава;
- численные значения общих констант устойчивости тиопириновых и N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов Ag(I) в зависимости от природы органического лиганда и растворителя;

-результаты по выявлению закономерности влияния температуры, природы органического лиганда, неводного растворителя(содержание неводного растворителя), на константы образования образующихся комплексов серебра (I) с изученными лигандами;

-термодинамические функции(ΔH , ΔG , ΔS) процесса комплексообразования серебра (I).

Достоверность результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена надежностью работы аппаратуры(работоспособность научного оборудования проверялась по результатам калибровок); воспроизводимостью результатов экспериментов, сходимостью ряда значений с имеющимися в литературе данными; публикации основного экспериментального материала и обсуждения результатов в журналах перечня рецензируемых научных изданий, обоснована применением современных физико-химических методов исследований, статистической обработкой результатов.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01-неорганическая химия:

-процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений;

-взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений;

-фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе.

Личный вклад автора состоит в подборе и анализе научной литературы по теме диссертации, постановке целей и задач, планировании исследования, проведение экспериментов, интерпретации(обработки) результатов и написании публикаций по теме исследования.

Апробация работы

Основные положения работы докладывались на международных и республиканских научно–практических конференциях и опубликовались в материалах:

а) Международные: материалы второй Международной конференции на тему «Химия алифатических и циклических соединений глицерина и области их использования», посвященной 75-летию д.х.н., члена-корреспондента АН РТ, профессора Кимсанова Бури Хакимовича (Душанбе, 2016 г.); материалы Международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 2018 г.); «Современные проблемы и перспективные направления инновационного развития науки»; материалы XV Международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов, посвящённой «Годам развития села, туризма и народных ремесел(2019-2021)» ГОУ «Таджикский государственный медицинский университет им. Абуали ибни Сино» (Душанбе, 2020 г.); Актуальные вопросы современных научных исследований. Материалы XVII научно-практической конференции молодых ученых и студентов ГОУ «ТГМУ им. Абуали ибни Сино» с международным участием (Душанбе, 2022 г.); Сборник статей VI Международной научной конференции на тему: «Вопросы физической и координационной химий», посвященную «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере образования», 90-летию доктора химических наук, профессора Якубова Хамида Мухсиновича и памяти доктора химических наук, профессора Юсуфова Зухуриддина Нуриддиновича, 75-летию и 53-летию научно-педагогической деятельности доктора химических наук, профессора Рахимовой Мубаширхон (Душанбе, 2024).

б) Республиканские: материалы Республиканской научно-теоретической профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «20-ой годовщине Дня национального единства» и «Году молодёжи» (Душанбе, 2017 г.); материалы Республиканской научно-теоретической конференции

профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной Международному десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», «Году развития туризма и народных ремесел», «140-ой годовщине со дня рождения Героя Таджикистана Садриддина Айни» и «70-ой годовщине со дня создания Таджикского национального университета» (Душанбе, 2018 г.); сборник статей Республиканской научно-теоретической конференции на тему «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан», посвящено 60-летию химического факультета и памяти д.х.н., профессора, академика АН РТ Нуманова Ишанкула Усмановича (Душанбе, 2020 г.); материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященная празднованию «5500-летию древнего Саразма», «700-летию выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования(2020-2040 годы) (Душанбе, 2020 г.).

Публикации

По результатам исследований опубликовано 16 работ, в том числе 5 статьей опубликованных в рецензируемых научных изданиях-журналах, рекомендуемых Высшей аттестационной комиссией Республики Таджикистан и Российской Федерации, а также 11 в материалах международных и республиканских конференций.

Структура и объем работы

Диссертационная работа изложена на 159 страницах компьютерного набора, состоит из введения, 3 глав, литературного обзора, экспериментальной части, выводов и списка литературы содержит 58 таблиц и 18 рисунков. Библиографический список литературы включает 157 наименований и приложения.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Кислотно-основные свойства некоторых амидных и тиоамидных лигандов

Исследование кислотно-основных равновесий в растворах, содержащие азот- и серосодержащие органические лиганды представляет научный и практический интерес, так как эти вещества принимают активное участие во многих процессах жизнедеятельности. Известно, что тиосодержащие органические лиганды и их комплексные соединения с различными ионами металлов проявляют биологическую активность в том числе противоопухолевую, противогрибковую, противовирусную и др.[1]. Имеются определенные сведения о некоторых свойствах биологической активности производных тиопирина и тиомочевины (антибактериальное, противоопухолевое, противотуберкулезное, противогрибковое и противомикробное)[2-6]. В литературе имеются определенные сведения относительно исследования кислотно-основных свойствах некоторых производных пиразолона и тиомочевины.

Нужно знать, что овладеть оценкой кислотно-основных свойств означает понять сущность химической реакции и возможность управлять ею [7].

В работе [8] представлены результаты кислотно-основных равновесия арил- и гетарилазопроизводных пиразолона. Приведены результаты электронные спектры поглощения при ионизации и констант кислотной диссоциации(pK_a) изученных соединений(табл. 1).

На основании анализ изменения электронных спектров поглощения замещенных азопиразолонов-5 установлено, что добавление щелочи к растворам арилазопиразолона(а также содержащие гетероциклический заместитель в пиразолоновом цикле) приводит к появлению в спектрах изобестических точек и значительному батохромному смещению длиновольновых полос поглощения. При этом выявлено, что добавление

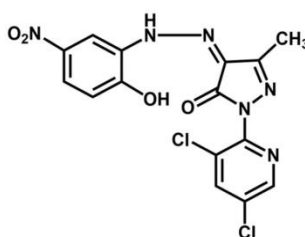
кислоты к растворам арил- и гетапроизводных азиопиразолонa не приводит к значительному изменению положения длинноволновых полос поглощения.

Таблица 1. Положение полос в электронных спектрах поглощения некоторых арил- и гетарилпроизводных пиразолонa-5 и величины констант кислотной диссоциации

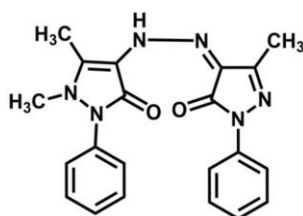
Соединение	Нейтральные этанольные растворы		Щелочные этанольные растворы		pK _a
	$\lambda_{max.}$, нм	$lg \epsilon$	$\lambda_{max.}$, нм	$lg \epsilon$	
H ₂ L ¹³	427,0	4,12	496,0	4,81	7,49±0,17
HL ¹⁴	423,0	4,31	414,0 376,0	4,26 4,13	7,93±0,06
HL ¹⁶	404,0	4,24	428,0	4,82	7,93±0,16
HL ¹⁷	394,0	4,07	392,0	5,18	7,14±0,26

где в качестве органических лигандов использованы:

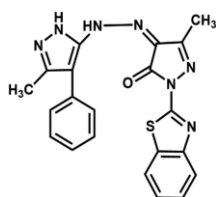
H₂L¹³

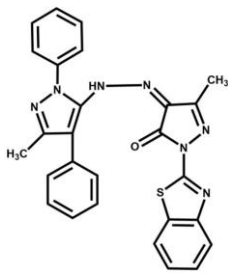


HL¹⁴



HL¹⁶





Авторами установлено, что введение заместителей в состав азопиразолонового фрагмента приводит к изменению кислотно-основных свойств. В результате определения величин констант основных свойств изученных органических соединений выявлено, что введение в азопиразолоновый молекул гетероциклических заместителей приводит к усилению их основных свойств относительно арилпроизводных на порядок. Авторами отмечается, что данный экспериментальный факт связан с высокой основностью гетероциклического атома азота.

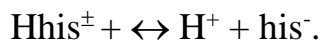
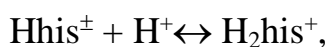
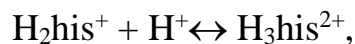
Яковлевым М.А. и др. [9] исследованы реакции депротонирования пиразола и его аналогов с использованием водного ацетата меди в растворе бензола при комнатной температуре (в присутствии триэтиламина).

В литературе имеются данные об исследовании кислотно-основных свойств органических лигандов в водных водно-органических растворах [10-20].

Работа [10] посвящена изучению кислотно-основным свойствам сульфокислоты и диоксидов тиомочевина и их реакционной способности в редокс-процессах. На основании проведенных исследований изучены кислотно-основные свойства тио и N,N'-диэтилтиомочевина в водных растворах. Показано, что значения рК для диоксида тиомочевина (ДОТМ) и диоксида N,N-диэтилтиомочевина (ДОДМТМ) соответственно равны $9,50 \pm 0,01$ и $10,47 \pm 0,01$ ($J=0.1$). Автором выявлено, что введение в амидогруппу ДОТМ электродонорных метильных групп приводит к уменьшению кислотных свойств этих органических соединений.

В [11] отмечается о результатах кислотно-основных свойствах L-гистидина в водно-ацетонитрильных и водно-диметилформамидных растворах

переменного состава. Кислотно-основные свойства изученного лиганда представлено равновесиями:



По экспериментальным результатам рН-метрического титрования построены зависимости функции Бьеррума от рН растворов. Показано, что по мере введения диполярного апротонного растворителя меняются соответствующие константы равновесия. На основании изучения влияния концентрации органического компонента на кислотно-основные свойства лиганда показано, что с ростом концентрации растворенной аминокислоты и увеличением содержания органического компонента наблюдается преобладание димеризованных форм L-гистидина над мономерными. Увеличение содержания органической компонента способствует дополнительных димерных форм лиганда, которая отличается повышенной степенью протонизации.

Кислотно-основным свойствам протонирования диаминов бензимидазольного ряда посвящена работа Некрасовой Л.П. [12]. Выявлено, что в кислой среде имеет место протонирование аминогрупп. Для оценки pK_a и нахождения областей доминирующего существования равновесных частиц построена зависимость оптической плотности от рН раствора. Из данных полученных по изучению спектров поглощения и зависимости D от рН оценено (приблизительно) интервал протонирования атома азота имидазольных циклов в бисбензимидазолах. В [13] приводятся результаты кислотно-основных свойств бис(гидразинокарбонилметил)сульфоксида.

В работах [14-18] представлены кислотно-основные свойства некоторых производных меркаптосоединений имидазолов в водных и водно-органических растворах переменного состава. Авторами [14-16] исследованы кислотно-основные свойства 1-метил-2-меркаптоимидазола в водных растворах. Определен величина констант ионизации этого органического лиганда и

построены диаграммы распределения протонированных, молекулярных и депротонированных форм 1-метил-2-меркаптоимидазола в широком интервале рН. При этом выявлено, что при $pH \leq 2$ в изученном растворе в основном образуется протонированная форма 1-метил-2-меркаптоимидазола, а при $pH = 4-10$ лиганд находится в виде нейтральной молекулы.

Сафармамадовым С.М. и др. [17] определены констант кислотной ионизации (pK_a) 2-меркаптобензимидазола (МБ) в водно-метанольных растворах переменного состава. На основании собственных и литературных данных представлена таблица значений pK_a 2-меркаптобензимидазола в водно-метанольных растворах при 298 К.

Таблица 2. Величины кислотной констант ионизации 2-меркаптобензимидазола в воде и водно-метанольных растворах

pK_a						
Конц., об. %	0	10	25	35	45	55
Метанол	9,6	11,50±0,02	11,55±0,05	11,59±0,01	11,65±0,05	11,69±0,02

Установлено, что константа ионизации 2-меркаптобензимидазола при переходе от воды к водно-метанольным растворам уменьшается. Для определения области доминирования разных форм органического лиганда построен диаграмма долевого распределения.

В работе [18] константа ионизации 2-меркаптобензимидазола исследован в водно-этанольном растворе переменного состава. При этом выявлено, что природа органического растворителя влияет на кислотно-основные свойства 2-меркаптобензимидазола ($pK_a = 10,24-10$ об. %; $pK_a = 10,38-25$ об. %; $pK_a = 10,57-35$ об. % и т.д.). Выявлено, что 2-меркаптобензимидазол способен к присоединению протона. При этом констант кислотной ионизации этой

молекулы равна $4,45 \pm 0,05$, т.е. присоединение меркаптогруппы к фрагменту бензимидазола приводит к уменьшению его основных свойств.

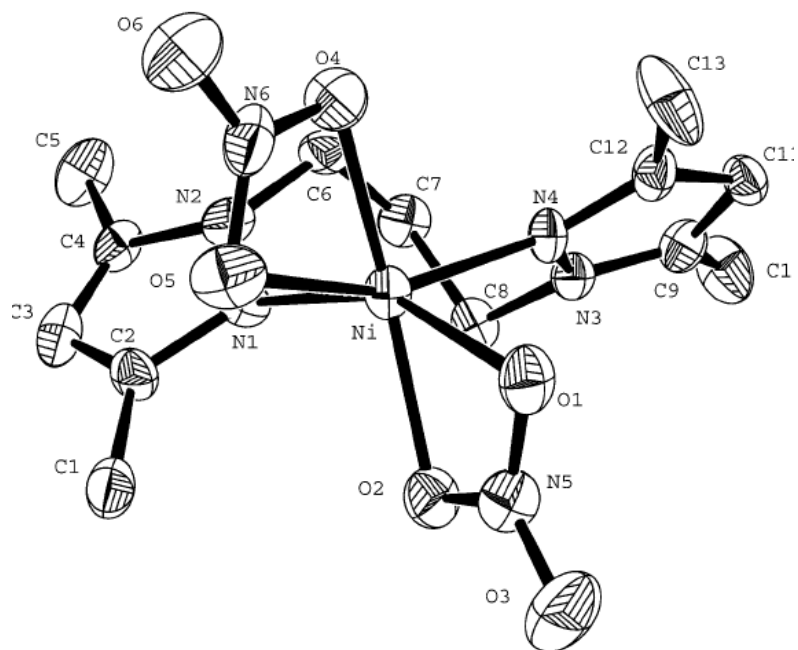
Авторами работы [19, 20] исследованы кислотно-основные свойства 1-метил-2-меркаптоимидазола в водно-органических растворах переменного состава. При этом выявлено закономерность влияния состава водно-органического растворителя на констант ионизации 1-метил-2-меркаптоимидазола.

Таким образом, анализ литературы по кислотно-основным свойствам некоторых органических лигандов показало, что в зависимости от природы лиганда они проявляют как слабо основные, так и кислотные свойства. Исследование диаграмм распределения различных форм органических лигандов в широком интервале рН тиаамидных лигандов дал возможность авторам исследовать комплексообразования с различными металлами в соответствующей рН раствора.

1.2. Комплексные соединения некоторых d-переходных металлов с производными пиразола и тиомочевины

Серосодержащие производные пиразола активно применяются в аналитической химии. Тиопирин, их серосодержащий аналог а также его производные используются в процессе экстракционного выделения мягких катионов или экстракционно-фотометрического определения [21-31].

Домнина Г.А. и др. синтезировали координационные соединения ряда металлов(медь, кобальт и никель)с 1,3-бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)пропаном. При этом с применением различных физико-химических методов (ИК-спектроскопия, кондуктометрия) установлено, что оба нитрат ионов входят в состав внутренней координационной сферы комплекса [32]. В результате проведенных исследований представлены результаты по рентгеноструктурному анализу комплекса никеля:



Выявлено, что данное комплексное соединение кристаллизуется в моноклинной системе, при этом элементарная ячейка содержит четыре формульных единиц.

В работах [33-45] представлены результаты по изучению комплексных соединений ряда переходных металлов с производными пиразола при различных условиях. Результаты по синтезу и исследованию моно-, биядерных (трехядерных), мостиковые и другие виды комплексных соединений кобальта (II), меди (II), цинка (II) с бис(3,5-диметил-1H-пиразол-1-ил)метаном, ацилгидразами 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразолом изложены в [34-39]. Также изучены образование и строение трехядерных пиразолат-мостиковых ацетатов и биядерные пиразолат-мостиковые комплексы цинка.

Исследованию образований комплексов Hg(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом(тиопирином) в азотнокислых растворах(0,1 моль/л HNO₃) и разных температурах посвящена [40]. При этом установлен состав и вычислены величины констант устойчивости моно-, двух-, трех- и четырехзамещенных 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов ртути. Авторами работы [41] изучены образование координационных соединений меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. В [42] представлены результаты исследования комплексообразования Fe(III) с 1-

фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионном в солянокислом растворе при различных температурах. На основании проведенных исследований изучен характер протекания комплексообразования и устойчивость образующихся комплексов. На основании проведенных исследований по изучению процесса комплексообразования, установлено, что железа (III) с этим органическим лигандом в растворе ступенчато образует пять комплексных форм, для которых определены их константы образования. При этом оцененные величины константы устойчивости комплексов железа оказались (при 298 К): $pK_1=5,48$; $pK_2=4,05$; $pK_3=3,50$; $pK_4=3,27$; $pK_5=3,12$ соответственно. С использованием найденных(затем уточненных) величин констант устойчивости построены кривые распределения и определены области доминирования каждой комплексной формы Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом(L) в растворе(рис. 1).

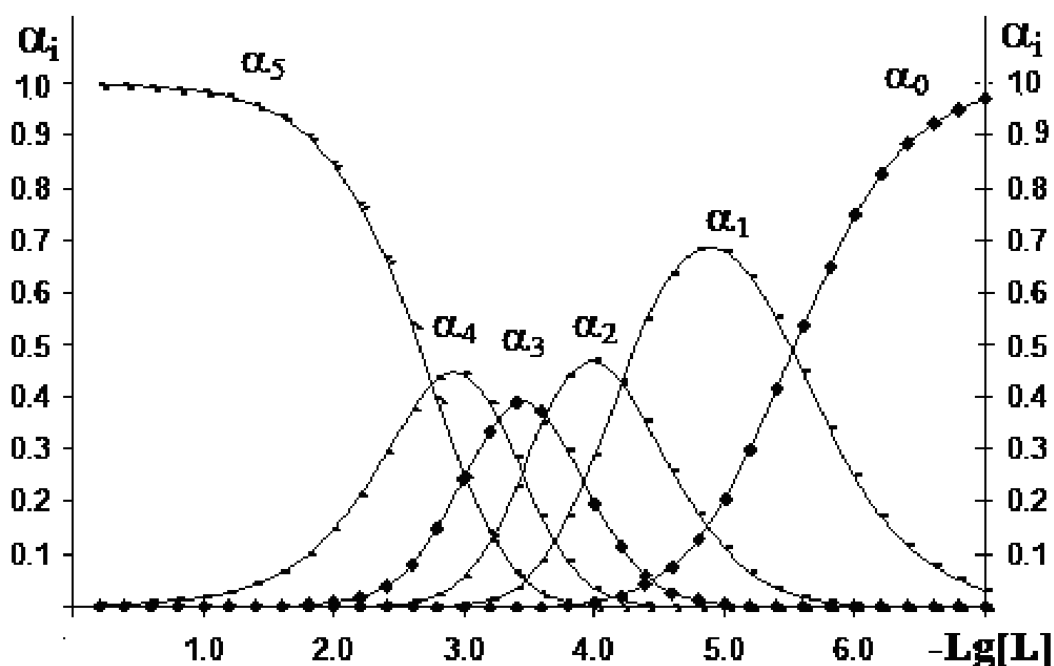


Рисунок 1. Кривые формирования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексных форм Fe(III) в растворе 6 моль/л хлороводородной кислоты (298 К): α_0 -[Fe(H₂O)₆]³⁺; α_1 -[FeL(H₂O)₅]³⁺; α_2 -[FeL₂(H₂O)₄]³⁺; α_3 -[FeL₃(H₂O)₃]³⁺; α_4 -[FeL₄(H₂O)₂]³⁺ и α_5 -[FeL₅(H₂O)]³⁺

Анализ диаграмм позволил авторам определить оптимальные условия выделения комплексов в твердом виде.

Щербаковой Л.В. [43] определены физико-химические параметры координационных соединений ионов различных металлов с тиопроизводными пиразола и определены константы равновесия. В результате проведенных исследований автору удалось установить зависимости термодинамической устойчивости растворимых комплексных соединений в зависимости от природы металла-комплексообразователя и органического лиганда. В результате предложены состав и структура координационных соединений серебра и других металлов с дипирилметаном, основанные на мольных соотношениях в точке стехиометричности. Определены зависимости устойчивости от параметров жёсткости катионов комплексообразователей и функции квадрата и радиуса ионов металлов, позволившим автору оценить реакционную способность данного органического лиганда.

В результате проведенных исследований автором изучено процесс комплексообразования ряда ионов металлов (Ag^+ , Au^{3+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{7+} , Pt^{4+} , Sb^{3+}) с дитиопирилметаном. Представлены интервалы кислотности границы, концентраций иона металла-комплексообразователя (табл. 3)

Таблица 3. Интервалы кислотности границы, концентраций иона комплексообразователя

Определяемый элемент	Интервал кислотности по H_2SO_4 , моль/л	Количественный интервал иона комплексообразователя, моль	Соотношение [M]:[ДТМ]
Sb(III)	0,8-3,3	13,2-79,3	1:2
Bi(III)	0,8-4,2	9,5-33,0	1:2, 1:3
Cu(II)	0,3-3,5	31,5-130,0	1:2
Ag(I)	0,8-1,5	9,7-60,0	1:1
Te(IV)	0,8-3,8	12,0-47,0	1:3
Se(IV)	pH=0,96-4,05M	2,0-5,1	1:3

Tl(III)	1,1-1,53	3,9-16,0	1:2
Pd(II)	0,9-6,1	9,9-60,0	1:2
Hg(I)	5,1-10,3	3,5-35,0	2:1
Hg(II)	3,7-17,9	0,8-16,0	1:1
Pt(IV)	3,7-18,9	0,3-26,0	1:2
Sn(II)	3,6-11,4	7,9-35,0	1:1
Fe(III)	1,1-12,5	1,4-19,0	2:3
Os(VIII)	6,4-18,5	9,9-74,0	1:2
Cr(VI)	5,1-18,0	0,9-20,0	-
Mn(VII)	2,7-13,7	9,8-120,0	-
Au(III)	pH=3-2,2M	11,0-53,0	1:3

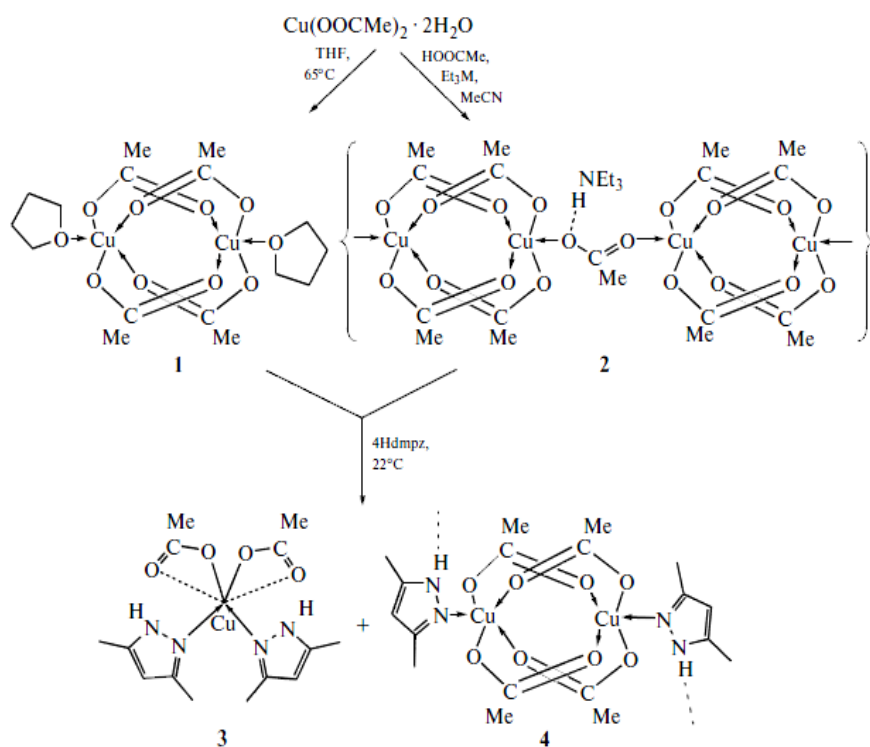
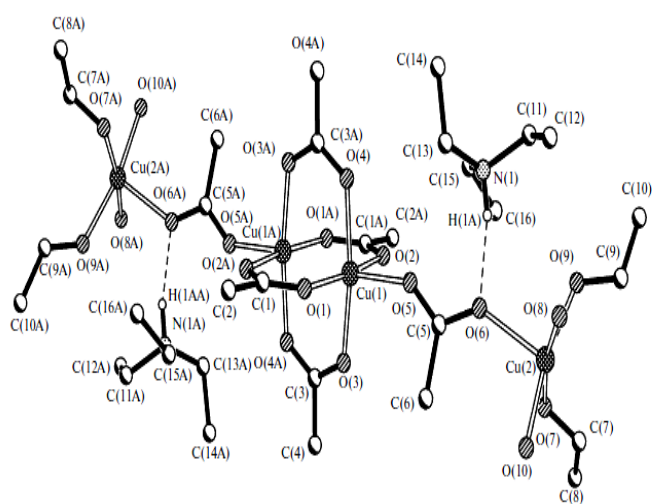
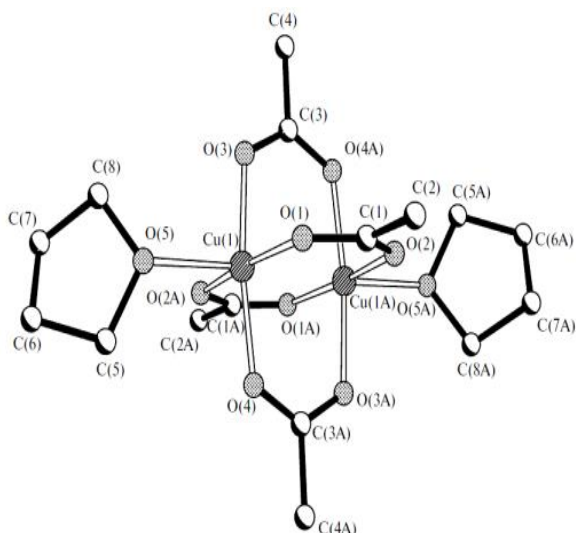
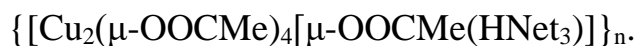
Дитиопирилметан проявляет способность соединяться с ионами металлов как бидентатный органический лиганд(катионные комплексы):



В целом автором установлено влияние природы индикаторных электродов составленных на основе благородных металлов(Ag, Au, Pd, Pt) природы и содержания иона комплексообразователя и лиганда, ионов водорода на количественное взаимодействие ряда ионов металлов с тиопиразолами.

В работе [44] приводятся исследования посвященные реакции водного ацетата меди с триэтиламино и 3,5-диметилпиразолом. На основании полученных данных выявлено, что при растворение водного ацетата меди в тетрагидрофуране получается комплекс состава $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{thf})_2(1)$, а его реакция с триэтиламино в присутствии CH_3COOH приводит к образованию полимера $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4[\mu\text{-OOCMe}(\text{HNet}_3)]]\}_n$ (2). Вместе с тем составы $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{thf})_2$ и $\{[\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4[\mu\text{-OOCMe}(\text{HNet}_3)]]\}_n$ реагируют с 3,5-

диметилпиразолом с образованием $\text{Cu}(\text{Hdmpz})_2 (\text{OOCMe})_2$ (3) и $\text{Cu}_2(\mu\text{-OOCMe})_4(\text{Hdmpz})_2$ (4). Структура полученных координационных соединений установлены на основе рентгеноструктурного анализа (РСА):

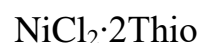
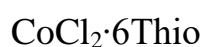
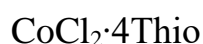


Согласно данным рентгеноструктурных анализов установлено, что в моноядерном комплексном соединении (3) атом меди находится в

плоскоквдратном окружении двух атомов кислорода, которые принадлежат к ацетат-анионам и двух атомов азота молекул Hdmpz . Атомы водорода NH-группы координированного пиразола одной молекулы комплекса 3 образуют водородные связи с атомом кислорода ацетат-аниона другой молекулы комплекса, приводящее к формированию линейного полимера.

В литературе имеются ряд работ, которые посвящены изучению комплексообразования различных металлов с тиомочевинной и её производными. Как известно, тиомочевина и её производные широко применяются как противоопухолевые, антибактериальные, противовирусные и антитуберкулезные агенты. При этом важно отметить, что соединения из этого класса обладают высокой координирующей способности к различным металлом с образованием стабильных комплексов.

Авторами работы изучены образование комплексных соединений Co(II) и Ni(II) с тиомочевинной [45]. Выявлено, что полученные комплексные соединения Co(II) и Ni(II) с тиомочевинной представляют собой устойчивые на воздухе желтые кристаллы, а хлорида кобальта с тиомочевинной – устойчивые синие кристаллы. По данным рентгенофазового анализа установлено, что кобальт и никель образуют соединения состава:



В результате гравиметрических исследований комплексных соединений, найден процентный состав комплексов. Состав полученных комплексов также установлены на основе ИК-спектроскопических анализов.

В работе [46] Сафармамадовым С.М. и Содатдиновой А.С. изучены образования комплексных соединений серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной. При этом установлено, что при взаимодействии исходных реагентов (AgCl ,

AgBr, Ag₂SO₄.) с N,N-этилентииомочевинной при соотношении 1:1 не приводит к изменениям реакционной среды. При увеличении соотношения исходных реагентов(до 1:5) происходит растворение AgCl, AgBr и Ag₂SO₄, после которого(30 мин) наблюдается образование осадки белого цвета.

Этими же авторами в работах [47, 48] потенциометрически исследованы процессы комплексообразования Ag(I) с N,N-этилентииомочевинной в водных растворах при различных температурах. При этом установлено, что комплексообразования между N,N'-этилентииомочевинной и Ag(I) при данных условиях протекает ступенчато.

Изучение равновесий комплексообразования Ag(I) с N-фенилтиомочевинной было выполнено в работе [49]. Комплексообразования Ag(I) с N-фенилтиомочевинной проведено методом потенциометрического титрования в широкой области концентраций Ag(I) при 25 °С. Авторами предполагается, что при низких концентрациях серебра($C_{Ag^+} < 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) образуются преимущественно моноядерные, а при более высоких концентрациях($C_{Ag^+} \leq 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) биядерные комплексные соединения. Согласно полученным авторами данные во всех случаях для $C_{Ag^+} \leq 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л наблюдается скачок при соотношении $C_L/C_{Ag^+} \sim 1.5$. По выводам сделанным авторами в данной системе присутствует устойчивый комплекс состава Ag₂L₂²⁺. Для образующихся комплексных форм определены логарифмы констант устойчивости(табл. 4) при 25 °С и I=0.11M(0,1M NaNO₃+0,01M HNO₃).

Таблица 4. Величины константы устойчивости моно- и биядерных комплексных соединений серебра с N-фенилтиомочевинной

$\lg\beta_{11}$	$\lg\beta_{12}$	$\lg\beta_{21}$	$\lg\beta_{22}$	$\lg\beta_{23}$	$\lg\beta_{24}$	$\lg\beta_{25}^*$
5,58	10,75	10,1	17,1	23,2	25,9	(29,2)

Форма Ag₂L₅²⁺ имеет малый вклад в материальный баланс системы, и вероятно, что приведенная оценка β_{25} учитывает влияние всех форм с $L/Ag^+ > 2$.

В результате проведенных исследований построены также долевые распределение по формам в подсистеме биядерных комплексных соединений серебра.

В работе [50] представлены данные по синтезу и спектральной характеристики комплексных соединений палладия двухвалентного с 1-аллил-3-пиридин-2-ил-тиомочевиной(АПТП). На основании проведенных исследований синтезированы и с применением различным современных методов(методами ЭСП, ИК, ЯМР¹H спектроскопии) исследованы полученные координационные соединения Pd(II) с -аллил-3-пиридин-2-ил-тиомочевиной.

По данным работы [51] определены закономерности образования разнолигандных комплексных соединений двухвалентных металлов(свинца, кадмия и цинка), координированных на поверхности серосодержащих химически модифицированных кремнеземов, с такими аналитическими реагентами как 4-(2-пиридилазо)-резорцином и другими реагентами.

С применением метода электронной спектроскопии диффузного отражения исследовано строение разнолигандных комплексных соединений. Выявлено и показано их использования в сорбционно-фотометрическом анализе этих металлов.

В ряде публикаций представлены результаты комплексообразования некоторых металлов(Re, Fe, Cu, Ag, Au) с производными тиомочевины [52-75]. Исследованию комплексообразования Re(V) с производными тиомочевины посвящена работа [52]. С использованием потенциметрического титрования исследованы процессы комплексообразования Re(V) с некоторыми производными тиомочевины, установлено характер и количество комплексных форм в кислых растворах в широком интервале температуры. В работах [53-58] излагаются результаты исследования по изучению комплексообразования Re(V) с N-ацетилтиомочевинной, N,N-этилентиомочевинной и др. в кислых средах в широком интервале температур опыта. Выявлены влияния природы органического лиганда, растворителя и температуры на процесс

комплексообразования Re(V) . Методом температурного коэффициента определены термодинамические функции процесса комплексообразования Re(V) с N, N- диэтилентиомочевинной в растворах 5 и 6 моль/л HCl. Изучению взаимодействие газообразного аммиака на комплексных соединений Re(V) с N, N-этилентиомочевинны представлен в работе [56]. Котеговым К.В. и другими в [57] исследовали образования комплексов рения(V) с тиомочевинной и N,N-этилентиомочевинной. Разработке методик синтеза комплексных соединений рения(V) с тиомочевинной и её производными(тиомочевина, 2-пиридилтиомочевинны, диантипирилтиомочевина) посвящена работа [58]. С применением наборов физико-химических методов подтверждены состав и строение полученных тиомочевинных комплексных соединений Re(V) . Выявлено, что молекула 2-пиридилтиомочевинны с комплексообразователем координируется бидентатно посредством атома серы тионной группы и атома азотапиридинового фрагмента. При этом координация диантипирилтиомочевинны протекает трехдентатно по атому серы тионной группы и атомов кислорода карбонильных групп данного органического лиганда. Наличие молекул воды в составе полученных координационных соединений доказано термогравиметрическим методом. Выявлено, что молекулы газообразного аммиака легко замещают координированные молекулы ацидолиганда. В работах [59-75] изложены результаты изучения комплексообразования серебра, кадмия, меди (I) и золото (I) и некоторых p- и d-элементов с тиомочевинной и рядом его производных(цианотиомочевинны, алкилпроизводные тиомочевинны). Исследования посвященные комплексообразованию Ag(I) и Cu(I, II) с тиомочевинной и её производными (тиомочевина (Thio), N-фенилтиомочевина(Phtu), N,N-дифенилтиомочевина(Bphtu), N- ацетилтиомочевина (Atu) и др.) в водном растворе обобщены в работах [69, 70]. Исследовано влияние температуры на устойчивость образующихся комплексов серебра с тиомочевинной и её N-и N, N-замещенными(табл. 5).

Таблица 5. Величины константы моно- и биядерных комплексов серебра (I) с тиомочевинной и N-фенилтиомочевинной при различных температурах

T, K	*278,16	*318,16	**278,16	**318,16
$\lg\beta_{11}$	5,85±0,10	5,14±0,09	5,80±0,10	5,13±0,08
$\lg\beta_{12}$	11,68±0,08	9,85±0,03	11,86±0,15	9,94±0,06
$\lg\beta_{21}$	10,70±0,40	9,20±0,30	11,10±0,30	9,40±0,40
$\lg\beta_{22}$	17,30±0,80	14,60±0,50	17,70±0,60	14,60±0,40
$\lg\beta_{23}$	23,10±0,60	19,40±0,50	23,60±0,60	19,50±0,40
$\lg\beta_{24}$	27,30±0,30	22,20±0,30	28,40±0,50	23,10±0,30
$\lg\beta_{25}$	30,40±0,30	25,90±0,50	^{a)} 32,70±0,30	^{b)} 26,60±0,40

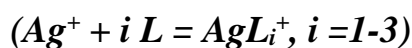
*Констант устойчивости для тиомочевинных комплексов

**Константа устойчивости для N-фенилтиомочевинных комплексов

^{a)}форма $\text{Ag}_2\text{Phtu}_5^{2+}$ имеет малый вклад в материальный баланс системы

Определены термодинамические характеристики образования комплексов и выявлены закономерности влияния термодинамических функций на процесс комплексообразования серебра в зависимости от природы органического лиганда.

Таблица 6. Термодинамические характеристики реакции комплексообразования серебра с тиомочевинной и её производными



Лиганд	AgL_i^+	$\lg\beta_i$	$\Delta_r G^0$, кДж/моль	$\Delta_r H^0$, кДж/моль	$\Delta_r S^0$, Дж/моль·К
Tu	1	5,51	-31,45	-30,17	4,31
	2	10,66	-74,59	-76,31	-51,79
	3	13,07	-28,40	-95,92	-71,54

Atu	1	4,97	-51,43	-28,59	-0,63
	2	9,01	-63,31	-72,59	-70,97
	3	11,09	-31,32	-102,30	-130,77
Phtu	1	5,49	-61,71	-29,30	6,79
	2	10,81	-29,30	-82,18	-68,64
	3	14,22	-81,17	-130,84	-166,58
Bphtu	1	5,56	-31,75	-27,71	13,55
	2	11,29	-64,47	-78,23	-46,17

Автором выявлено, что в зависимости от природы органического лиганда энтропия принимает как отрицательные значения, так и положительные значения. При этом установлено, что энтальпийно-энтропийная зависимость для всех органических лигандов имеет монотонный характер.

В работах [71-73] исследованы процесс окисления N,N'-диэтилтиомочевины и комплексообразования Fe(III) с N,N'-диэтилтиомочевинной в растворе HCl (при 298 К). По результатам исследования установлена обратимость окислительно-восстановительной системы на основе N,N'-диэтилтиомочевины и окисленной формы на платиновом электроде. Оценены значения реального потенциала системы в широком интервале температур. При изучении комплексообразования, показано, что при титровании системы Fe(III)-N,N'-диэтилтиомочевины-6 моль/л HCl при 298 К электродный потенциал системы закономерно возрастает. Этот экспериментальный факт свидетельствует в пользу процесса комплексообразования Fe(III) и N,N'-диэтилтиомочевины. При этом установлено, что максимальная величина функции Бьеррума приблизительно равна 5, что указывает на образование пяти комплексных форм в растворе. Для каждой комплексной формы найдены константы их устойчивости, которые оказались $pK_1=3,45$; $pK_2=2,88$; $pK_3=2,63$; $pK_4=2,43$; $pK_5=2,40$

Применяя величин ступенчатых констант устойчивости рассчитаны кривые распределения комплексных форм, образующихся при взаимодействии Fe(III) с N,N'-диэтилтиомочевинами в растворах хлороводородной кислоты. Представлены результаты по определению (табл. 7.) максимумы выхода комплексных форм Fe(III) с N,N'-диэтилтиомочевинами (L).

Таблица 7. Максимумы выхода комплексных форм комплексов Fe(III) и N,N'-диэтилтиомочевинами при 298 К в среде HCl

Комплексные соединения	$\alpha_{i, \max.}$	$-\lg[L]$
$[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$	0,48	3,4
$[\text{FeL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	0,36	3,0
$[\text{FeL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{3+}$	0,34	2,6
$[\text{FeL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$	0,41	2,2

Выявлено выход комплексов в зависимости от количества координированных молекул N,N'-диэтилтиомочевинами во внутренней координационной сфере комплексного соединения.

В [74, 75] изложены результаты исследования комплексообразования Re(V) с N,N-этилтиомочевинами в солянокислых растворах. Определены количество комплексных форм и величины их константы устойчивости.

Анализ литературы показал, что комплексообразование разных металлов с производными пиразола и тиомочевинами исследован как в растворе, так и в твердом виде. При этом выявлены закономерности образования комплексов в зависимости от природы металла и органического лиганда. Имеются ограниченные сведения изучения комплексообразования пиразолона, тиомочевинами и их производные в водно-органических растворах переменного состава.

1.3. Комплексообразование биологически активных металлов с азот- и серусодержащими органическими лигандами в водно-органических растворах

Выявление состояние ионов металлов в водных растворах является актуальной фундаментальной проблемой. При этом нужно отметить, что важное значение в химии и технологии d-металлов играют органические лиганды, содержащие S-донорные атомы: тионы-C=S; тиолы(-SH) и их дисульфиды. Их комплексообразование в водных растворах применяется в материаловедении(при получении нанопорошков, пленок, сульфидов разных металлов), в гомогенном катализе, гидрометаллургии, аналитической химии, а также в биохимии и медицине.

Значение комплексных соединений в биологических системах очень велика, в связи с тем, что они лежат в основе живой природы. Начиная с того, что два вещества без которых не возможна жизнь(гемоглобин, хлорофилл) являются координационные соединения. Ряд ферментов для проявления своей максимальной активности требовали или добавления иона металла или они уже содержали ион металлат.е являлись металлоферментами. Активным центром в металлоферментах, которые также являются комплексными соединениями – это ион металла-комплексообразователя. К таким активным металлам комплексообразователям относятся ионы железа, марганец, цинк, медь, молибден, серебра и др.

В литературе имеются многочисленные работы посвященные комплексообразованию биологически активных металлов с разными азот-, серу-, кислородсодержащими органическими лигандами.

Самарина Н.В. и др. исследовали процесс комплексообразования Cu^{2+} с полиидентатными лигандами, содержащие пиразолы [76]. С применением спектрофотометрического метода изучен комплексообразования Cu(II) с производными пиразола-лигандами, которые содержат два пиразольных

цикла. С целью определения констант нестойкости образующихся комплексов использован метод молярных отношений. Установлено, что константа нестойкости для комплекса состава CuL^2Cl_2 (L^2 -пиразолсодержащий органический лиганд) соответственно равна $6,8 \cdot 10^{-4}$.

В работе [77] приведены результаты потенциометрического исследования процесса комплексообразования меди (II) и кадмия (II) с рядом производных тиомочевины в водно-органических (формамид, диметилсульфоксид) растворах переменного состава. На основании проведенных исследований авторами выявлен существенный вклад растворителя на процесс комплексообразования. При этом установлено, что с возрастанием концентрации диметилсульфоксида в растворе, стабильность как медных, так и кадмиевых комплексных форм увеличивается.

Белеванцев В.И. и др. в [78] исследовали процессы образование тиомочевинных комплексов Au(I) в водном растворе.

Результаты процесса комплексообразования серебра с тиомочевинной в водно-спиртовых растворах приведены в работе [79]. Установлено влияние состава водно-спиртового раствора на стабильность образующихся комплексов. По результатам исследований показано, что стабильность комплексной формы состава $[\text{Ag}(\text{Thio})_3]^+$ при возрастании содержания неводного компонента (спирта) увеличивается. При этом выявлено, что в зависимости от природы органического лиганда (от замещающей группы в молекулы тиомочевины) изменение концентрации неводного растворителя по разному влияет на устойчивость комплексов.

Взаимодействие серебра, цинка, кадмия, висмута, индия и свинца с тиомочевинной и некоторыми его производными в водных и водно-органических растворах переменного состава приведены в работах [80-85]. На основании проведенных исследований представлен ряд в изменение

устойчивости тиомочевинных комплексов в зависимости от природы заместителя в составе органического лиганда:



где Thio – тиомочевина, MeThio-метилтиомочевина, EtThio-этилтиомочевина, i-PrThio-изопропилтиомочевина, BuThio-бутилтиомочевина.

Из приведенного ряда видно, что природа заместителя оказывает влияние на устойчивость образующихся комплексов в растворе. При этом на устойчивость комплексных соединений определенное влияние оказывает и природы растворителя.

Анализируя влияние состава растворителя на процесс комплексообразования, важно отметить, что в процессе комплексообразования в растворах происходит замещение молекул растворителя на лиганд внутренней координационной сфере центрального иона-комплексообразователя. Вместе с тем содержание растворителя во много раз превышает концентрацию лиганда, который в значительной степени нивелировать разницу в донорной способности органического лиганда и растворителя. В этой связи растворитель является средой а также непосредственным участником химического процесса. На этом и базируется концепция о двойственной роли растворителя в процессе комплексообразования [86-88].

Смещение химического равновесия реакции в зависимости от концентрации растворителя определяется влиянием растворителя на термодинамические функции(параметры) сольватации реагентов. Вместе с тем нужно отметить, что в результате исследования комплексообразования с участием ионов d-металлов долгое время изменение сольватации разных лигандов не учитывалось, исходя из того, что абсолютные значения энергии сольватации лиганда значительно меньше, чем металл-комплексообразователя.

При исследовании образования комплексов иона Ag^+ с 18К6 в бинарных водно-органических растворах представлена прогнозирования изменений энергетики образования коронатов по изменению сольватном состоянии 18К6 [90-92].

В [93, 94] с применением методов потенциометрии и калориметрии в широком интервале концентраций водно-органических растворителей(вода-этанол, вода-диметилсульфоксид) определены константы протонирования никотиновой кислоты и устойчивость комплексов ионов меди (II) с этим органическим лигандом. Выявлено, что в условиях проведенного эксперимента наблюдалось образование только монолигандного комплекса меди состава $[CuL]^{2+}$, для которой найдены константы устойчивости в широком диапазоне концентраций водно-этанольных и водно-диметилсульфоксидных растворителей.

Приводятся величины констант устойчивости(табл. 8) монолигандного комплекса меди (II).

Таблица 8. Констант устойчивости($\lg K \pm 0,05$) монолигандного комплекса меди (II) в водно-органических растворах($\mu-0,25$) при 298 К

Растворитель	X_2 , мол., доли				
	0,0	0,1	0,3	0,5	0,7
Вода-этанол	1,55	1,49	1,42	1,30	1,61
Вода-ДМСО	1,55	1,57	1,66	1,56	1,44

Автором установлено, что природа водно-органических растворителей (водно-этанольные, водно-диметилсульфоксидные) оказывают противоположное влияние на устойчивость, образующихся комплексов меди с никотинамидам. Возрастание содержания диметилсульфоксида до 0,3 мол. доли приводит к незначительному увеличению устойчивости комплексов. При этом

в водно-этанольных растворителях устойчивость комплекса в начале снижается с увеличением концентрации этанола, а при дальнейшем увеличении его концентрации, снова возрастает.

В результате проведенных исследований определены термодинамические функции образования комплексов меди с никотиномидом. Для определения $\Delta_r H^0$ комплексообразования измерены тепловые эффекты смешения растворов никотиномидом в водно-органическими растворами $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ и теплоты разведения растворов никотиномидом в тех же условиях. По результатам проведенных исследований показано, что с увеличением содержания этанола в растворе(смешанном растворителе) экзотермичность реакции увеличивается. В процессы малых добавках этанола(ДМСО) происходит увеличение энтальпии сольватации, никотиномидом, который объясняет значительным влиянием стабилизации структуры растворителя. Неклюдов В.В. и другими в [95] изучены кислотно-основные свойства бис(гидразинокрбонилметил)сульфоксида и его комплексообразующая способность в отношении $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$.

В работах [96-98] представлены комплексообразования $\text{Ag}(\text{I})$ с глицинат-ионом, и результаты кислотно-основных свойств глицина в водно-органических растворах. Определены константы устойчивости глицинатных комплексов серебра (I) с глицинат-ионом в водно-этанольных, водно-изопропаноловых, водно-ацетоновых и водно-диметилсульфоксидных растворах переменного состава. Изучен влияние состава и природы смешанных растворителей на экзотермичность реакции комплексообразования серебра (I) с глицинат ионом.

Комплексообразованию $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Ag}(\text{I})$ с никотиномидом в водно-органических растворителях посвящены работы [99-101]. Выявлено, что в области 0,1-0,5 м.д. спирта усиливается влияние различий в сольватации комплексообразователя и его никотиномидного комплексного соединения. При этом установлено, что для водно-диметилсульфоксидного растворителя ионная

составляющая доминирует при любом содержании органического растворителя.

Изучению устойчивости комплексов цинка (II) и меди (II) посвящены работы [102, 103]. По результатам исследований установлен влияние состава водно-органического компонента на термодинамику образования комплексов. Авторами [104] исследована влияние сольватации реагентов на изменение энергии Гиббса реакция образования комплекса серебра в водно-органических растворах переменного состава. В результате проведенных исследований авторам удалось выявить влияние сольватации реагентов на изменение энергии Гиббса процесса образования комплекса состава $[Ag_18C_6]^+$ в смешанных растворителях метанол-ацетонитрил.

1.4. Комплексные соединения серебра с органическими и неорганическими лигандами в смешанных растворителях

Серебро является хорошим комплексообразователем как с органическими, так и неорганическими лигандами. При этом в своих соединениях серебро проявляет наиболее характерную степень окисления +1. Данный комплексообразователь образует комплексные соединения с разным координационным числом. Если координационное число равняется двум, то такие комплексные соединения являются линейными [105, 106]. При этом строение координационных соединений зависит от способа координации лиганда к центральному иону (комплексообразователю).

Серебро активно образует комплексные соединения с неорганическими лигандами. Аммиакаты серебра $[AgNH_3]^+$, $[Ag(NH_3)_2]^+$ образуются при добавлении раствора аммиака к растворам солей серебра или к некоторым нерастворимым солям ($AgBr$, $AgCN$, Ag_2PO_4 и др.) Общие и ступенчатые константы образования данных комплексов определены разными методами в зависимости от ионной силы и температуры [106]. При этом установлено, что константы устойчивости изменяются в зависимости от температуры (табл. 9).

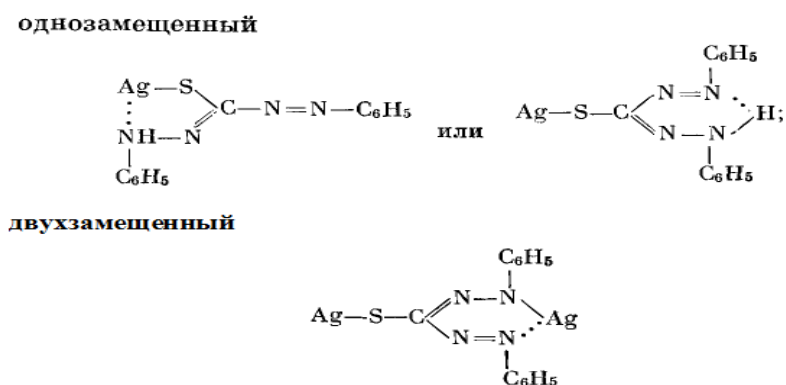
Таблица 9. Константы устойчивости комплексов серебра с аммиаком при 25 °С

Реакция	lgK
$\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	7,22
$\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 = [\text{AgNH}_3]^+$	3,32
$[\text{AgNH}_3]^+ + \text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	3,92

Также известны смешанные аммиачно-хлоридные комплексные соединения серебра.

В водных растворах ионы серебра преимущественно находятся в виде аквакомплексов $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$. Эти ионы способны к ступенчатому отщеплению двух протонов и переходу в щелочных растворах в дигидроксионы [107].

Серебро с дитизоном образует комплексные соединения однозамещенные и двухзамещенные дитизонаты. При этом структуры этих комплексов изображается следующим образом:



Нужно отметить, что однозамещенный дитизонат серебра имеет большее значение, чем его двухзамещенный. При этом образуется он при экстракции из водного раствора солей серебра.

В работе [108] приводятся результаты исследования комплексообразования серебра с 1,2,4-триазолом в водно-спиртовых растворах переменного состава. При этом установлено, что увеличение содержания

спирта приводит к уменьшению, затем увеличению констант устойчивости образующихся 1,2,4-триазольных комплексов серебра. Комплексообразования Ag(I) с тиокарбондразидом и N,N-ацетилтиомочевинной в водных и водно-спиртовых растворах переменного состава исследован в [109].

Выявлено влияние состава растворителя на величины общих констант устойчивости, образующихся комплексов (табл. 10).

Таблица 10. Величины константы устойчивости N,N-ацетилтиомочевинных комплексов серебра (I) в водно-этанольных растворах при 298 К

Объёмное содержание этанола, %	lgβ _i		
	lgβ ₂₁ [Ag ₂ Atc] ²⁺	lgβ ₁ [AgAtc] ⁺	lgβ ₂ [Ag(Atc) ₂] ⁺
0	14,02±0,12	8,71±0,12	11,71±0,57
25	16,00±0,15	8,63±0,42	-
50	16,65±0,07	8,85±0,20	-
75	18,40±0,17	10,54±0,21	-

Выявлено, что при переходе от воды к водно-спиртовому раствору для монозамещенного комплекса серебра вначале уменьшается константа устойчивости, затем при дальнейшем добавлении спирта к раствору величина констант устойчивости возрастает.

Авторами [110, 111] изучены закономерности образования комплексов серебра в водно-ацетоновых и водно-диоксановых растворах.

В литературе известны комплексные соединения серебра как с неорганическими, так и органическими лигандами. При этом выявлено, что серебро образует достаточно устойчивые комплексные соединения.

1.5. Аспекты применения комплексных соединений серебра

Координационные соединения нашли широкое применение во многих областях науки и техники. Известно, что препараты на основе соединений серебра востребованы в медицинской практике. Неорганические комплексы серебра используют для определения органических соединений (альдегиды и др.). Ряд комплексных соединений применяются в качестве красителей и пигментов. Особенно термочувствительные пигменты в технике являются те пигменты, которые меняют окраску при определенной температуре, сигнализируя о перегревании аппаратуры. В качестве примера термочувствительного обратимого пигмента является комплексное соединение серебра $\text{Ag}_2[\text{HgI}_4]$, который меняет окраску при $45\text{ }^\circ\text{C}$ [112, 113].

Комплексные соединения серебра и золото с азот- и серосодержащими лигандами обладают фармакологическое действие [114-133]. Так комплексные соединения и коллоидное серебро благодаря уникальным антимикробным свойствам активно применяются при создании покрытий на приборах (диагностических, протезах). В настоящее время активно проводится фармакологический скрининг для исследования антимикробной активности координационных соединений серебра с некоторыми органическими лигандами (аминокислоты, производные имидазола, салициловой, тиосалициловой, 2-меркпатоникотиновой кислотами и др.).

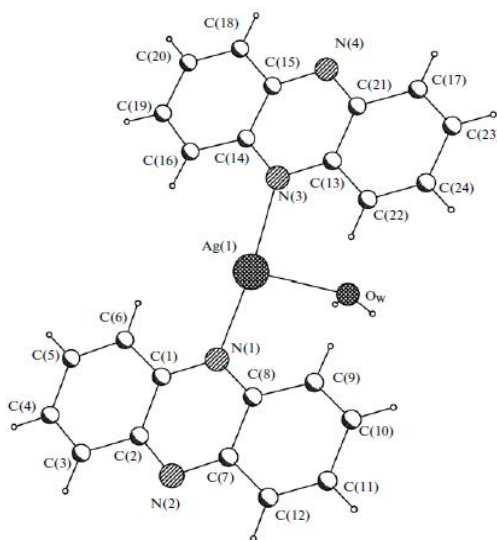
В связи с тем, что препараты на основе серебра чувствительны к воздействию различных внешних факторов, то поиск путей повышения их стабильности является актуальным. Комплексообразование Ag(I) с разными органическими соединениями позволяет повысить устойчивость образующихся веществ. В последние годы выявлено, что координационные соединения серебра с рядом органических лигандов (полиакриловой, глутаминовой, фенилаланином и др.) обладают проивомикробным и гемостатическим действием. В работе [134] исследованы биологические свойства координационных соединений серебра и триптофана. Показано, что в

терапевтических дозах образующиеся комплексные соединения серебра с триптофаном являются нетоксичными, оказывая при этом антимикробное взаимодействие. Это соответствует механизму действию серебра на кишечную палочку, приводящему к ингибированию активности клеточных ферментов.

В работе [135] исследованы спектральные характеристики и антибактериальные эффекты комплексных соединений серебра и других переходных металлов с 2-метил-6-5-Н-метил-хлоро/нитро-1Н-бензимидазоло-2-ил-фенолом. Установлено, что комплексное соединение серебра (I) оказывает антибактериальное действие практически на всех бактерий.

Авторами [136] выявлены люминесцентные свойства координационного соединения перрената серебра с феназином. При этом в работе представлен данные о синтезе комплексного соединения серебра с феназином, определению его кристаллической структуры. Синтезированное комплексное соединение серебра имеет состав $[Ag(Phz)_2(H_2O)]ReO_4$ где Phz- $C_{12}H_8N_2$ (феназин). В качестве исходного соединения серебра использован $AgReO_4$.

Катион полученного комплексного соединения серебра, которое имеет люминесцентные свойства имеет следующую структуру:



Установлено, что характерной особенностью спектров являются практически неизменные положения пиков.

В литературе имеются работы посвященные использованию комплексных соединений для серебрения [137].

1.6. Общее заключение по обзору литературы

Исходя из краткого литературного обзора по комплексообразованию d-переходных металлов с производными пиразола и тиомочевины, можно сделать вывод, что координационная химия пиразолов и тиомочевины многообразно. Имеются определенные сведения об исследовании комплексообразования ряда металлов с производными пиразола и тиомочевины в водных растворах. При этом выявлено, что малоизученным остается исследование кислотно-основных свойств пиразолов и производных тиомочевины в водных и водно-органических растворах. Вместе с тем, малое внимание уделяется влиянию природы и состава растворителя на комплексообразование серебра с амидными лигандами. Анализ литературы показал, что комплексные соединения серебра с азот- и серосодержащими лигандами обладают фармакологическим действием, повысить устойчивость образующихся веществ. В последние годы выявлено, что координационные соединения серебра с рядом органических лигандов обладают противомикробным и гемостатическим действием. Использование координационных соединений серебра, обладающими активными фармакологическими свойствами с каждым годом растет.

В связи с вышеизложенным исследование кислотно-основных свойств тиопирина, N,N'-диэтилтиомочевины и исследование комплексообразование Ag(I) с этими органическими лигандами в водных и водно-органических растворах переменного состава, выявление закономерностей в изменении устойчивости комплексов серебра с ТП и N,N'-ДЭТМ является важной и актуальной задачей, решению которой посвящена настоящая работа.

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения

В процессе экспериментальных исследований в качестве исходных соединений использованы тиопирин(ТП) или 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион, N,N'-диэтилтиомочевина(N,N'-ДЭТМ) и нитрат серебра(AgNO₃) марки «ч.д.а.».

В таблице 11 представлены объекты исследования при используемые при изучение комплексообразования серебра с этими органическими лигандами в водных и водно-органических растворах.

Таблица 11. Объекты исследования при используемые при изучение комплексообразования в водных и водно-органических растворах переменного состава

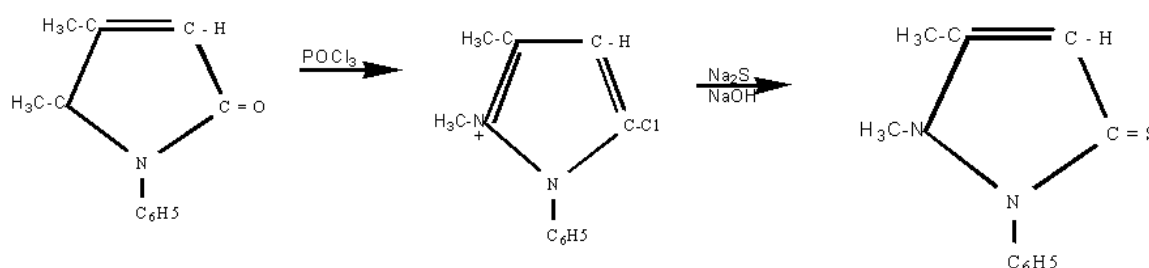
Комплексообразователь	Органические лиганды (названия)	Структурная формула используемых органических лигандов
Ag(I)	Тиопирин (ТП) (1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион)	
	N,N'-диэтилтиомочевина (N,N'-ДЭТМ)	

2.1. Синтез исходных соединений

Используемый органический лиганд тиопирин(ТП) (1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион) было синтезировано согласно методике [138]. В

соответствие сданной методике 20 грамм антипирин кипятили с 0,22 моль (40 мл) хлорокиси фосфора. Затем к полученному реакционному массу при постоянном перемешивании прибавили (по каплям) 150 г сульфида натрия, 150 мл.дистиллированной воды и 50 мл. гидроксида натрия (40 %). Выпавший осадок фильтровали через стеклянный фильтрующий тигель и промывали теплой водой. Выход полученного продукта составило 72 % от теоретического. $T_{пл.}=165-167\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Реакция образования тиопирина протекает согласно схеме:



Тиопирин в воде хорошо растворяется. Из литературных данных известно, что в растворах NaCl при pH=1 наблюдается незначительное уменьшение интенсивности полосы поглощения связи C=S с максимумом при 288 нм. Для тиопирина и его производных характерна такая функциональная группа N-C=S. Наличие данной группы подтверждается данными ИК-спектров в области 1300 см^{-1} .

Ниже в таблице 12 представлены некоторые характеристики используемого органического лиганда(тиопирина).

Таблица 12. Некоторые характеристики используемого органического лиганда тиопирина

Брутто-формула	Молярная масса	$t_{пл.},\text{ }^{\circ}\text{C}$
$C_{11}H_{12}N_2S$	204,296	166,0-166,5

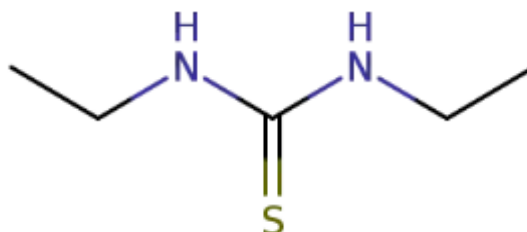
Растворимость тиопирина ($S \cdot 10^4$), моль/л

Вода	660
Ацетон	380
Изопропиловый спирт	280
Бензол	94
Хлороформ	760
Диметилформамид	540

Тиопирин(ТП) является эффективным тиосодержащий реагент с избыточным отрицательным зарядом на атоме серы находящегося в гетероцикле и соответственно электродонорными свойствами.

Другой соединением, которое нами использовано в качестве органического лиганда является N,N'-диэтилтиомочевина.

N,N'-диэтилтиомочевина($C_5H_{12}N_2S$) имеет структурную формулу:



Является твердым веществом. Имеет от желтовато до желтого цвета. Молярная масса 132,22 г/моль.

В таблице 13 представлены некоторые характеристики N,N'-диэтилтиомочевины.

Таблица 13. Некоторые характеристики N,N'-диэтилтиомочевины

Брутто-формула	$t_{пл.}, ^\circ C$	$t_{кип.}, ^\circ C$	Плотность, г/см ³	Растворимость в воде, г/л
$C_5H_{12}N_2S$	76-86	163,2 (при 760 мм.рт.ст.)	0,989	38 (при 20 $^\circ C$)

N,N'-диэтилтиомочевина используется в качестве реагента в процессе получения различных органических веществ. Является ингибитором коррозии в растворах для сбора металлов, используется как ускоритель получения меркаптан-модифицированного хлорпреного каучука, антидеградант для натуральных видов каучуков(бутадиеннитрильных, бутадиенстирольных и др.).

Синтез AgNO₃

Синтез нитрата серебра проводилось следующим образом: к 10 грамм серебра при постоянном нагревании добавили 43 мл HNO₃. После полного растворения серебра полученного раствора фильтровали, фильтрат упаривали до получения кристаллической пленки, после чего охлаждали (при постоянном перемешивании). Кристаллы нитрата серебра, которые образовались отсасывали на воронке Бюхнера, промывая несколько раз ледяным бидистиллированной водой и с промывными водами упаривали и кристаллизовали. Полученное кристаллическое нитрат серебра несколько раз подвергался перекристаллизацию.

2.2. Методика проведения эксперимента

Процесс комплексообразования серебра (I) изучено в водных и водно-органических растворах переменного состава потенциометрическим методом. В качестве исходных веществ использовали AgNO₃ марки «ч.д.а.» и тиопирин (1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион), N,N'-диэтилтиомочевины, который был синтезирован согласно методикой, описана в [138]. При исследовании комплексообразования начальные концентрации исходных реагентов были равны $C_{AgNO_3}=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л для ТП и N,N'-ДЭТМ. В качестве индикаторного электрода использовали пластинку из серебра. При этом электродом сравнения служил хлорсеребряный.

Экспериментально установлено обратимость серебряного электрода. Показано, что угол наклона электрода при 298 К составляет 57,8 мВ, что соответствует нернстовскому углу.

Потенциометрическое титрование раствора серебра (I) проведена, как в водном, так и водно-органических растворов переменного состава. Ионную силу при потенциометрическом титрованием создавали раствором NaClO_4 . Используемые в работе HCl и KOH имели марки «ч.д.а». Используемые органические растворители очищали перегонкой при атмосферном давлении. Электродный потенциал системы при потенциометрическом титровании измеряли с помощью рН-метра марки 150МП(с точностью $\pm 0,1\text{мВ}$), а также компаратора напряжения Р-3003. Потенциометрическое и рН-метрическое титрование проводилось 5-6 раз при каждой температуре и разное содержание неводного растворителя. В термостатируемой ячейки температура поддерживалась $\pm 0,1$ °С. Используемые растворы для исследования комплексообразования готовили из бидистиллированной воды. В процессе потенциометрического титрования равновесное значение электродного потенциала на индикаторном электроде устанавливалось в течение 15-20 минут. Для титрования использовали гальванический элемент ячейку с переносом. Калибровку потенциометрической установки проводили буферным раствором, а также элементом Вестона.

2.3. Определение констант ионизации используемых органических лигандов

Для определения констант ионизации используемых органических лигандов(ТП, $\text{N,N}'$ -ДЭТМ) в водных и водно-органических растворах использовали комбинированный электрод из стеклянного и хлорсеребряного электродов. В качестве титранта использовали водный и водно-органические растворы HCl и KOH с концентрацией 0,1 моль/л.

Комплексообразование изучали в водных, водно-спиртовых, водно-диметилформамидных и водно-диметилсульфоксидных растворах переменного состава. Титрантом являлся водно-спиртовый, водно-диметилформамидный или водно-диметилсульфоксидный раствор тиопирина($\text{N,N}'$ -

диэтилтиомочевина). рК используемых лигандов(ТП, N,N'-ДЭТМ) в водных и водно-органических растворах изучали при $25 \pm 0,1$ °С ($J=0,1$ моль/л). Для определения констант ионизации тиопирина и N,N'-диэтилтиомочевины использовали усредненных из несколько опытов значения рН и объема титранта.

2.4. Расчётные формулы для обработки экспериментальных результатов

Для определения равновесной концентрации $Ag(I)$ при потенциометрическом титрования использовали уравнение Нернста.

С использованием уравнения (I) определяли равновесную концентрацию серебра (I) в каждой точке титрования:

$$\lg[Ag^+] = \lg C_{Ag^+} - \frac{\Delta E}{1,985 \cdot 10^{-4} \cdot T}. \quad (1)$$

$[Ag^+]$ -равновесная концентрация иона Ag^+ в каждой точке потенциометрического титрования, C_{Ag^+} -концентрация ионов серебра в каждой точке титрования с учетом разбавления, T -температура в Кельвинах)

ΔE -изменение потенциала в каждой точке титрования, которая вычислена по формуле:

$$\Delta E = E_1 - E_i$$

где E_1 -начальный потенциал системы Ag^+/Ag^0 , E_i -потенциал системы в каждой точке титрования.

Равновесную концентрацию тиопирина (по данным потенциометрического титрования) определяли согласно уравнению:

$$\lg[L] = C_{ТП} - n(C_{Ag^+} - [Ag^+]) \quad (2),$$

где $[TII]$ - равновесная концентрация тиопирина в каждой точке титрования, C_{TII} -концентрация тиопирина в каждой точке титрования; n -число молекул тиопирина, присоединенных к серебра (I).

Константы ионизации тиопирина и N,N' -диэтилтиомочевины определяли рН-метрическим методом титрованием, согласно рекомендациям [139].

Константы ионизация тиопирина и N,N' -диэтилтиомочевины рассчитаны по уравнению:

$$pK_a = [L] \cdot [H^+] / [HL^+]$$

Функцию Ледена рассчитывали согласно уравнению представленной в [140]:

$$F_0 = [Ag^+]_T - [Ag^+] / [Ag^+] \cdot [L]$$

С использованием величин констант устойчивости определены термодинамические функции процесса комплексообразования серебра (I) с тиопирином и N,N' -диэтилтиомочевинной. При этом использован уравнение Кларка и Глю [141], с помощью которого графически найдены ΔG , ΔH образования комплексов:

$$\lg K = - \frac{\Delta_r G^0}{R \cdot 298,15 \cdot 2,3} + \frac{\Delta H}{R \cdot 2,3} \left[\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right]$$

Величину ΔS определяли с помощью уравнения Гиббса.

Расчеты по определению и уточнению констант устойчивости, констант ионизации органических лигандов, термодинамических функций процесса комплексообразования в растворе проводились на компьютере с использованием программ «Excel», «BorlanDelphi», «KEV» [142] и рН-метр.

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СЕРЕБРА (I) В ВОДНЫХ И ВОДНО–ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

3.1. Исследование кислотно-основных свойств тиопирина в воде и водно-органических растворах

При изучение комплексообразования соответствующих органических соединений, которые используются в качестве лигандов очень важно знать кислотно-основные свойства данных соединений в тех условиях, в которых исследуется их процесс комплексообразования. Наряду с этим очень важно знать форму нахождения органических лигандов в растворе в зависимости от рН. В этой связи в начале нами было исследовано кислотно-основные свойства используемых органических лигандов в водных и водно-органических растворах.

Согласно работы [143] тиопирин в неводных растворах проявляет свойства слабых оснований. В соответствие с данной работой этот лиганд титрован потенциометрическим методом с помощью стеклянного и проточного электрода раствором HClO_4 . Выявлено, что во всех изученных растворителях этот органический лиганд ведет себя как однокислотное основание. Методом потенциометрического титрования определена константа ионизация в диметилкетоне, которая равняется $\text{pK}_a=13,64$.

В настоящем разделе с использованием рН –метрического титрования исследован кислотно-основные свойства тиопирина в водном растворе. В таблицах 14 в качестве иллюстрации представлены результаты рН-метрического титрования тиопирина при 298 К.

Таблица 14. Результаты рН-метрического титрования и определение константы ионизации(pK_b) тиопирина в нейтральной среде, при 298 К. $C_{\text{ТП}}=0,01$ моль/л

Титрант 0,1 н. раствор HCl, мл	рН	$C_{\text{ТП}}$, моль/л	pK_b
0,0	6,41	0,01	0,00
0,1	3,57	0,00996	2,172
0,2	3,16	0,00992	2,063
0,3	2,98	0,00988	2,059
0,4	2,85	0,00984	2,054
0,5	2,77	0,00980	2,071
0,6	2,68	0,00976	2,060
0,7	2,62	0,00972	2,067
0,8	2,58	0,00969	2,085
0,9	2,53	0,00965	2,086
1,0	2,48	0,00961	2,082
1,1	2,44	0,00957	2,083
1,2	2,41	0,00954	2,091
1,3	2,39	0,00950	2,106
1,4	2,36	0,00947	2,108
1,5	2,33	0,00943	2,108
1,6	2,31	0,00939	2,116
1,7	2,29	0,00936	2,122
1,8	2,27	0,00932	2,127
1,9	2,25	0,00929	2,130
			$pK_{\text{ср.}}=2,10\pm 0,02$

По результатам рН-метрического титрования определена константа ионизация тиопирина как в водном, так и водно-органических растворах переменного состава.

Как известно, между значением pK_a и pK_b (при 20 °С) существует выражение. Зная величину pK_a можно вычислить величину pK_b .

В таблице 15 (а, б, в, г) приведены величины констант ионизации тиопирина в водном в водно-спиртовых растворах.

Таблица 15. Значения констант ионизации тиопирина в водном растворе при 298 К

а)

pK_b	pK_a	Области накопления тиопирина в зависимости от рН		
		HL^+	L	L^-
$2,1 \pm 0,02$	$10,11 \pm 0,53$	0-1,0	1,0-8,5	8,5-12,00

б)

Значения констант ионизации тиопирина в водно-этанольных растворах при 298 К

№ п/п	Об. % этанол	pK_b	pK_a	Область накопления ТП в зависимости от рН		
				HL^+	L	L^-
1	25	$2,09 \pm 0,29$	$9,89 \pm 0,88$	0-1,0	1,0-8,5	8,5-12,0
2	50	$2,19 \pm 0,03$	$10,16 \pm 0,93$	0-1,0	1,0-9,0	9,0-12,5
3	75	$2,29 \pm 0,32$	$10,26 \pm 1,16$	0-1,5	1,5-9,5	9,5-13,0

в)

Значения констант ионизации тиопирина в водно-метанольных
растворах при 298 К

№ п/п	Об. % метанол	pK _b	pK _a	Область накопления ТП в зависимости от pH		
				HL ⁺	L	L ⁻
1	25	2,19±0,04	9,77±0,87	0-1,0	1,0-9,0	9,0-12,0
2	50	2,28±0,02	9,90±0,81	0-1,0	1,0-8,5	8,5-12,5
3	75	2,32±0,03	9,65±1,02	0-1,5	1,5-9,0	9,0-12,5

г)

Значения констант ионизации тиопирина в водно-диметилформамидных
растворах при 298 К

№ п/п	Об. % ДМФА	pK _b	pK _a	Область накопления ТП в зависимости от pH		
				HL ⁺	L	L ⁻
1	25	2,51±0,07	8,83±1,51	0-1,0	1,0-7,5	7,5-11,5
2	50	2,75±0,40	9,01±1,67	0-1,5	1,5-8,0	8,0-12,0
3	75	3,32±0,25	8,56±1,50	0-2,0	2,0-7,5	9,0-11,0

Значение pK_b найденное для тиопирина дают основание отнести его к очень слабым основаниям. При увеличении содержания спирта и ДМФА в растворе в целом наблюдается увеличение значения pK_b не зависимо от природы растворителя. В целом рост содержания неводного растворителя в растворе приводит к увеличению основных свойств органического лиганда, который вероятно связан с пересольватации реагентов.

С использованием экспериментальных данных pH-метрического титрования построена диаграмма распределения протонированных, депротонированных и молекулярных форм тиопирина в широком интервале pH в водных и водно-спиртовых растворах (рис. 2 а, б).

а)

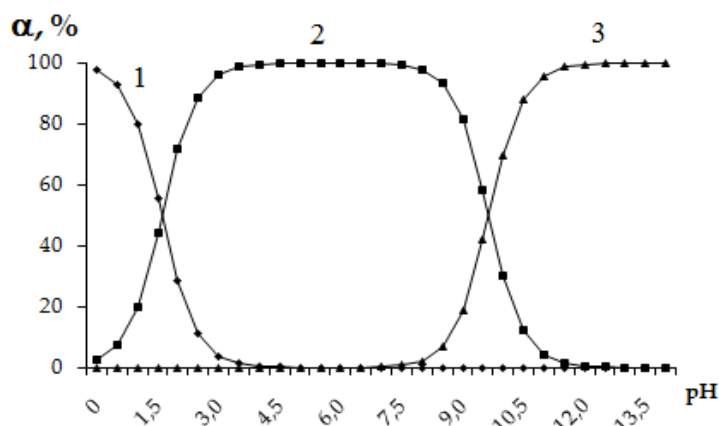


Диаграмма распределения 1-протонированных, 2- молекулярных и 3-депротонированных форм тиопирина при 298 К в водном растворе

б)

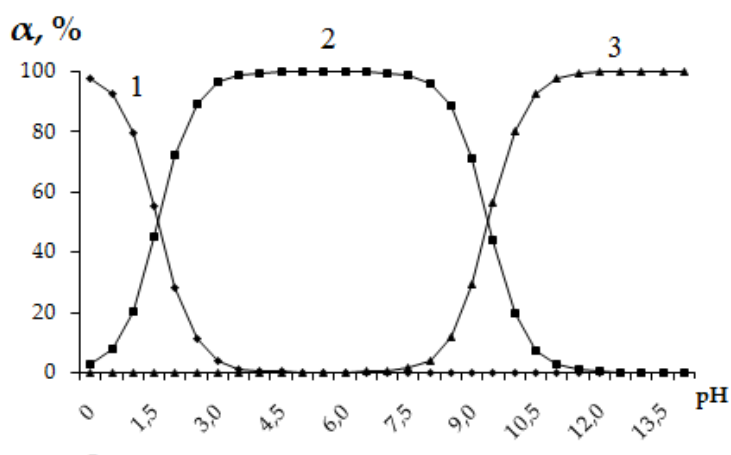


Диаграмма распределения 1-протонированных, 2- молекулярных и 3-депротонированных форм тиопирина при 298 К в водно-этанольном растворе (25 об. %).

Как видно из данного рисунка в области pH 1,5-3,5 доминирует в основном протонированная форма лиганда. Начиная с pH-4,0 заканчивая почти до pH- 10 в растворе находится молекулярная форма тиопирина.

С учетом того, что комплексообразования серебра (I) с ТП исследуется в области рН от 4,0-8,5, то можно сделать вывод, что в реакции комплексообразования участвует молекулярная форма тиопирина.

Нужно отметить, что тиопирин имеет ярко выраженными свойствами ароматических веществ. Данные свойства в гетероцикле объясняется существованием в её составе р-электронов. В составе этого органического лиганда неподеленные р-электроны атома азота включаются в общую р-электронную систему цикла. На основании данного явления атомы N теряют свои электродонорные свойства, в результате этого атом сера получить значительный отрицательный заряд. Учитывая данный факт донорным атомом служит сера, содержащегося в составе гетероцикла.

Полученные экспериментальные результаты по кислотно-основным свойствам тиопирина были применены при исследовании комплексообразования серебра (I).

3.2. Комплексообразование серебра (I) с тиопирином в водных растворах

Благодаря большой практической значимости, серебро является одним из наиболее исследуемых комплексообразователей, который позволяет синтезировать много количество комплексных соединений, как в растворах, так и в твердом состоянии. В настоящее время имеются определенные сведения о комплексообразования серебра с разными серусодержащими органическими лигандами в водных и водно-органических растворах. При этом практически отсутствуют данные об исследовании комплексообразования серебра с тиопирином в водно-органических растворах переменного состава. Тиопирин является монодентатным органическим лигандом.

Щербаковой Л.В. исследованы комплексообразование ряда металлов (золото (III), серебро (I), висмута (III), меди (II), хром (IV) и др. металлов) с тиопирином и его производными в сернокислых растворах [43]. Выявлено, что на кривых титрования изученных металлов появляется один скачок. Опираясь

на полученных экспериментальных результатов автором о дентантности лиганда тиопирин относится к монодентатным лигандам. На основании полученных данных сделан вывод о формировании единственной комплексной формы металлов с тиопирозолонами.

Автором установлено, что тиопирин с ионом комплексообразователя образует комплексы, которые имеют следующие предполагаемые составы: $[AgL]$, $[PdR_2(H_2O)_2]^{2+}$ и т.д. Т.е. автору удается при изученных условиях в кислой среде (H_2SO_4) получить только монозамещенный комплекс серебра.

Наряду с этим сведения относительно процесса комплексообразования серебра с тиопирином в воде (при разных температурах), водно-органических растворах переменного состава отсутствуют, что не даёт возможность установить влияние природы органического растворителя, температуры, и состава смешанного растворителя на процесс комплексообразования серебра.

В настоящем разделе диссертационной работы представлены результаты по исследованию комплексообразования серебра (I) в водных и водно-органических растворах.

В таблице 16 представлены результаты потенциометрического титрования по измерению электродного потенциала системы при титровании нитрата серебра тиопирином в широком интервале температур в водном растворе.

Таблица 16. Результаты экспериментальной определения изменения потенциала системы $Ag^+ - TP - H_2O$ раствором тиопирина при 278-318 К,

$$C_{AgNO_3} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}, C_L = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}, J = 0,1 \text{ моль/л}$$

E, В				
278 К	288 К	298 К	308 К	318 К
0,3075	0,3055	0,3042	0,2875	0,2740
0,2937	0,2875	0,2920	0,2802	0,2612
0,2827	0,2707	0,2810	0,2750	0,1350
0,2530	0,2280	0,2733	0,2681	0,1245

0,2422	0,2065	0,2420	0,2270	0,1133
0,2052	0,1390	0,2276	0,1581	0,1063
0,1815	0,0934	0,1941	0,1202	0,1010
0,1354	0,0870	0,1064	0,1190	0,0940
0,1181	0,0645	0,0817	0,0890	0,0934
0,1040	0,0590	0,0615	0,0672	0,0783
0,0914	0,0541	0,0543	0,0573	0,0764
0,0870	0,0517	0,0473	0,0512	0,0562
0,0700	0,0354	0,0425	0,0446	0,0537
0,0460	0,0290	0,0401	0,0415	0,0500
0,0300	0,0262	0,0320	0,0381	0,0410
0,0174	0,0201	0,0260	0,0320	0,0400
0,0119	0,0116	0,0204	0,0256	0,0360
0,0044	0,0100	0,0114	0,0221	0,0335
-0,0092	-0,0072	-0,0016	0,0220	0,0230
-0,0150	-0,0127	-0,0084	0,0101	0,0187
-0,0239	-0,0201	-0,0123	0,0040	0,0126
-0,0247	-0,0282	-0,0155	0,0017	0,0068
-0,0367	-0,0308	-0,0180	-0,0039	-0,0043
-0,0385	-0,0426	-0,0204	-0,0065	-0,0078
-0,0426	-0,0493	-0,0231	-0,0107	-0,0114
-0,0488	-0,0518	-0,0240	-0,0199	-0,0172
-0,0543	-0,0568	-0,0255	-0,0250	-0,0243

Нами при потенциометрическом титровании серебра тиопирином не зависимо от изменения температуры наблюдалось скачок потенциала. Такую же закономерность автор работы [43] наблюдала при исследовании комплексообразования разных металлов с тиопроизводными тиопирина. Проведенными исследованиями показано, что с увеличением концентрации

тиопирина в растворе потенциал индикаторного электрода уменьшается. Этот экспериментальный факт подтверждает процесса комплексообразования серебра (I) с тиопирином. Установлено, что при исследовании комплексообразования Ag(I) с тиопирином в нейтральной среде более высокие концентрации исходных соединений ($C_{\text{ТП}}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{\text{Ag}^+}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) приводят к образованию малорастворимого соединения в виде осадка. В связи с чем, концентрацию уменьшали. При уменьшении концентрации исходных веществ ($C_{\text{ТП}}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{Ag}^+}=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) образование осадка до конца потенциометрического титрования не наблюдался. Раствор оставался прозрачным от начала до конца титрования.

В таблицах 17-21 представлены экспериментальные результаты потенциометрического титрования в системе $\text{Ag}^+ - \text{тиопирин} - \text{H}_2\text{O}$ при 278-318 К и рассчитанные на их основе равновесные концентрации серебра.

Таблица 17. Результаты потенциометрического титрования системы $\text{Ag}^+ - \text{ТП} - \text{H}_2\text{O}$ для комплексообразования серебра (I) с тиопирином при 278 К; $C_{\text{ТП}}=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{Ag}^+}=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $J=0,1$ моль/л NaClO_4

Е, В	ΔE , В	$[\text{Ag}^+] \cdot 10^6$, моль/л
0,3075		
0,2937	0,0138	5,599
0,2827	0,0248	3,524
0,2530	0,0545	1,016
0,2422	0,0653	0,645
0,2052	0,1023	0,137
0,1815	0,1260	0,508
0,1354	0,1721	0,007
0,1181	0,1894	0,003
0,1040	0,2035	0,0019
0,0914	0,2161	0,0011

0,0870	0,2205	0,0009
0,0700	0,2375	0,0004
0,0460	0,2615	0,0001
0,0300	0,2775	0,00008
0,0174	0,2901	0,00005
0,0119	0,2956	0,00004
0,0044	0,3031	0,00002
-0,0092	0,3167	0,000016
-0,0150	0,3225	0,000012
-0,0239	0,3314	0,0000085
-0,0247	0,3322	0,0000081
-0,0367	0,3442	0,0000048
-0,0385	0,3460	0,0000043
-0,0426	0,3501	0,0000036
-0,0488	0,3563	0,0000027
-0,0543	0,3618	0,0000021
-0,0549	0,3624	0,0000020

Таблица 18. Результаты потенциометрического титрования системы $\text{Ag}^+ - \text{ТП} - \text{H}_2\text{O}$ для комплексообразования серебра (I) с тиопирином при 288 К; $C_{\text{ТП}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{Ag}^+} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $J = 0,1$ моль/л NaClO_4

E, В	ΔE , В	$[\text{Ag}^+] \cdot 10^6$, моль/л
0,3055		
0,2875	0,0180	4,825
0,2707	0,0348	2,444
0,2280	0,0775	0,436
0,2065	0,0990	0,183
0,1390	0,1665	0,0120

0,0934	0,2121	0,0019
0,0870	0,2185	0,0014
0,0645	0,2410	0,0005
0,0590	0,2465	0,0004
0,0541	0,2514	0,00038
0,0517	0,2538	0,00034
0,0354	0,2701	0,00018
0,0290	0,2765	0,00013
0,0262	0,2793	0,00012
0,0201	0,2854	0,00009
0,0116	0,2939	0,000066
0,0100	0,2955	0,000061
-0,0072	0,3127	0,000030
-0,0127	0,3182	0,000024
-0,0201	0,3256	0,000017
-0,0282	0,3337	0,000012
-0,0308	0,3363	0,000011
-0,0426	0,3481	0,000006
-0,0493	0,3548	0,000005
-0,0518	0,3573	0,000004
-0,0568	0,3623	0,000003
-0,0610	0,3665	0,000002

Таблица 19. Результаты потенциометрического титрования системы $\text{Ag}^+ - \text{ТП} - \text{H}_2\text{O}$ для комплексообразования серебра (I) с тиопирином при 298 К; $C_{\text{ТП}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{Ag}^+} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $J = 0,1$ моль/л NaClO_4

Е, В	ΔE , В	$[\text{Ag}^+] \cdot 10^6$, моль/л
0,3042		

0,2920	0,0122	6,195
0,2810	0,0232	4,021
0,2733	0,0309	2,968
0,2420	0,0622	0,874
0,2276	0,0766	0,497
0,1941	0,1101	0,134
0,1064	0,1978	0,004
0,0817	0,2225	0,001
0,0615	0,2427	0,0007
0,0543	0,2499	0,0005
0,0473	0,2569	0,0004
0,0425	0,2617	0,00035
0,0401	0,2641	0,00032
0,0320	0,2722	0,00023
0,0260	0,2782	0,00018
0,0204	0,2838	0,00014
0,0114	0,2928	0,00010
-0,0016	0,3058	0,00006
-0,0084	0,3126	0,000047
-0,0123	0,3165	0,000040
-0,0155	0,3197	0,000035
-0,0180	0,3222	0,000031
-0,0204	0,3246	0,000028
-0,0231	0,3273	0,000025
-0,0240	0,3282	0,000024
-0,0255	0,3297	0,000023

Таблица 20. Результаты потенциометрического титрования системы $\text{Ag}^+ - \text{ТП} - \text{H}_2\text{O}$ для комплексообразования серебра (I) с тиопирином при 308 К;
 $C_{\text{ТП}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{Ag}^+} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $J = 0,1$ моль/л NaClO_4

Е, В	ΔE , В	$[\text{Ag}^+] \cdot 10^6$, моль/л
0,2875		
0,2802	0,0073	7,566
0,2750	0,0125	6,196
0,2681	0,0194	4,760
0,2270	0,0605	1,009
0,1581	0,1294	0,075
0,1202	0,1673	0,0179
0,1190	0,1685	0,0170
0,0890	0,1985	0,0055
0,0672	0,2203	0,0024
0,0573	0,2302	0,0016
0,0512	0,2363	0,0013
0,0446	0,2429	0,0010
0,0415	0,2460	0,0009
0,0381	0,2494	0,0007
0,0320	0,2555	0,0006
0,0256	0,0073	0,00049
0,0221	0,0125	0,000428
0,0220	0,0194	0,000425
0,0101	0,0605	0,000269
0,0040	0,1294	0,000212
0,0017	0,1673	0,000193
-0,0039	0,1685	0,000155
-0,0065	0,1985	0,000140

-0,0107	0,2203	0,000118
-0,0199	0,2302	0,000082
-0,0250	0,2363	0,000067
-0,0261	0,2429	0,000063
-0,0290	0,2460	0,000056
-0,0320	0,2494	0,000049
-0,0331	0,2555	0,000047
-0,0387	0,2619	0,000037

Таблица 21. Результаты потенциометрического титрования системы $\text{Ag}^+ - \text{ТП} - \text{H}_2\text{O}$ для комплексообразования серебра (I) с тиопирином при 318 К; $C_{\text{ТП}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{Ag}^+} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $J = 0,1$ моль/л NaClO_4

E, В	ΔE , В	$[\text{Ag}^+] \cdot 10^6$, моль/л
0,2740		
0,2612	0,0128	6,245
0,1350	0,1390	0,062
0,1245	0,1495	0,042
0,1133	0,1607	0,028
0,1063	0,1677	0,021
0,1010	0,1730	0,017
0,0940	0,1800	0,0137
0,0934	0,1806	0,0133
0,0783	0,1957	0,0076
0,0764	0,1976	0,0071
0,0562	0,2178	0,0033
0,0537	0,2203	0,0030
0,0500	0,2240	0,0026
0,0410	0,2330	0,0019

0,0400	0,2340	0,0018
0,0360	0,2380	0,0015
0,0335	0,2405	0,0014
0,0230	0,2510	0,0009
0,0187	0,2553	0,0008
0,0126	0,2614	0,0006
0,0068	0,2672	0,0005
-0,0043	0,2783	0,0003
-0,0078	0,2818	0,00029
-0,0114	0,2854	0,00025
-0,0172	0,2912	0,00020
-0,0243	0,2983	0,00015
-0,0316	0,3056	0,00011
-0,0345	0,3085	0,00010
-0,0363	0,3103	0,00008

Не зависимо от температуры по мере добавления ТП к раствору системе Ag^+/Ag электродный потенциал серебряного электрода снижается. Этот экспериментальный факт свидетельствует о комплексообразовании между комплексообразователем (Ag^+) и ТП. Нужно отметить, что потенциал системы в зависимости от температуры опыта изменяются от 260 до 377 мВ, что говорит об образовании достаточно устойчивых комплексов серебра и ТП в растворе. С использованием полученных данных потенциометрического титрование нами построен график зависимости ΔE от концентрации тиопирина (L) в каждой точке титрования. Показано, что в процессе титрования наблюдается скачок потенциала не зависимо от температуры. В качестве примера на рисунке 3 представлен зависимости изменение потенциала системы Ag^+ -тиопирин- H_2O при 298 К в водном растворе.

При потенциометрическом титровании установлено, что в начале добавления титранта к раствору наблюдается резкое изменение потенциала. На кривой потенциометрического титрования (зависимость ΔE от концентрации ТП) при соотношении $Ag:ТП = 1:3$ наблюдается скачок потенциала (рис. 3). При дальнейшем добавлении ТП к раствору нитрата серебра образование второго скачка не наблюдается.

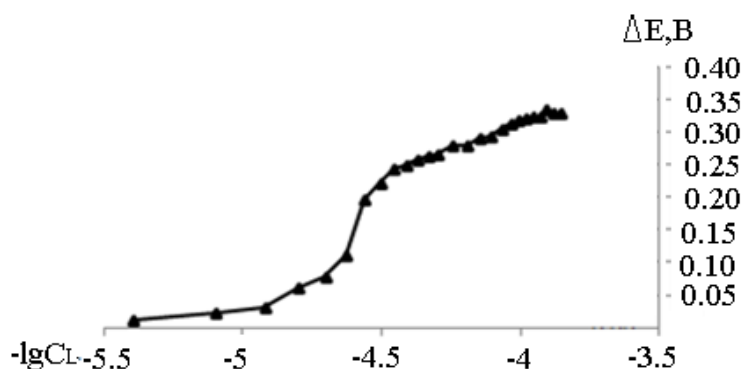
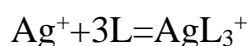


Рисунок 3. Зависимость ΔE от $-lgCl_L$ для процесса комплексообразования $Ag(I)$ с ТП при 298 К ($J = 0,1$ моль/л)

Полученные экспериментальные данные показывают, что $Ag(I)$ с ТП присоединяет сразу три молекулы тиопирина (L) по уравнению



Анализ литературы показало, что образование скачок при потенциометрическом титровании в процессе комплексообразования наблюдается при использовании некоторых серосодержащих органических лигандов. Например, в работах [144-145] при исследовании взаимодействия золота (III) с серосодержащими органическими лигандами (производные димеркаптопириона, 2-меркапто-4-6-диокси-5(4-метоксибензил)пиримидин, рубеановодородная кислота) авторами также обнаружено скачок потенциала. Установлено, что при потенциометрическом титровании $Au(III)$ на платиновом электроде в области pH 2,0-4,0 наблюдается образование четкого скачка потенциала, который соответствует соотношению реагирующих веществ 1:1. В

работе [145] авторами выявлено, что в процессе потенциометрического титрования золото (III) 2-меркапто-4-6-диокси-5(4-метоксибензил)пиримидином(МДП) отмечается четкий скачок, соответствующий соотношению реагирующих веществ 1:3. При этом отмечается, что дальнейшее добавление органического лиганда нового скачка потенциала не вызывает(рис. 4).

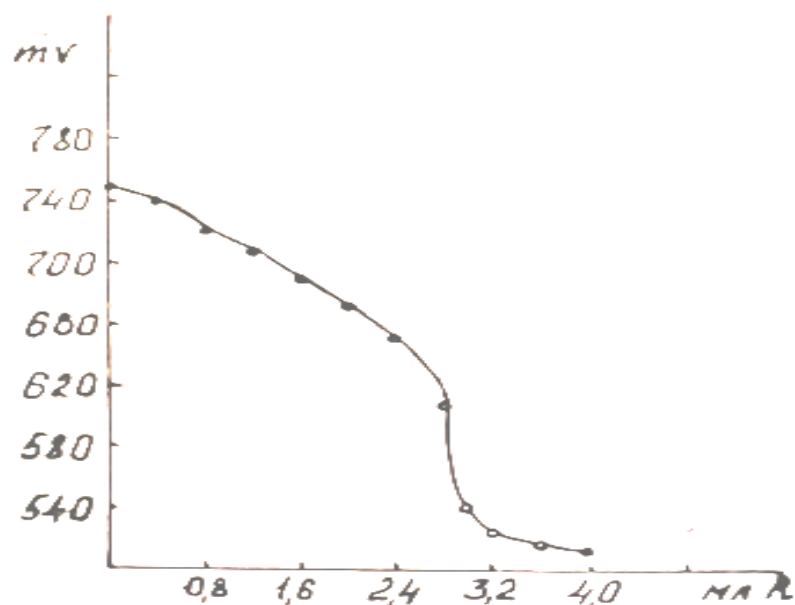


Рисунок 4. Потенциометрическое титрование золота (III) 2-меркапто-4-6-диокси-5(4-метоксибензил)пиримидином

Для подтверждения вышеприведенной стехиометрии реакции система золото(III)-МДП изучена также кондуктометрическим методом. Проведенными исследованиями установлено подтверждение объективности данных потенциометрического титрования.

Для определения общей констант устойчивости комплексного соединения Ag(I) с ТП была использована разработанная программа pH-METR [147] (Приложение). В таблице 22 представлены величины констант общей устойчивости тиопиринового комплекса серебра при 278-318 К [1-А].

Таблица 22. Величина констант общей устойчивости тиопиринового комплекса серебра (I) ($J=0.1$ моль/л)

T, K	$\lg\beta_3$
278	$25,23\pm 0,04$
288	$24,14\pm 0,04$
298	$25,12\pm 0,01$
308	$24,08\pm 0,04$
318	$23,45\pm 0,03$

Данные таблицы 22 показывают, что с увеличением температуры величина общей констант комплекса серебра (I) с ТП уменьшается.

Сравнение полученных нами данные с литературными показало, что в растворе образуется устойчивый тиопириновый комплекс серебра. В работах [17-20, 108, 109] исследовано комплексообразование серебра с амидными и тиоамидными лигандами (2-меркаптобензимидазол, 1-метил-2-меркаптоимидазол, 1,2,4-триазол, 1,2,4-триазолтиол, тиокарбогидразид, N,N-этилентиомочевина, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазид,) в водных и водно-органических растворах [156].

В качестве примера приводятся устойчивость комплексов, образующихся при взаимодействии 1,2,4-триазола(L) с серебром при разных температурах опыта (табл. 23).

Таблица 23. Величины константы устойчивости 1,2,4-триазольных комплексов серебра (I)

T, K	$\lg\beta_1([AgL^+])$	$\lg\beta_2([AgL_2^+])$	$\lg\beta_3([AgL_3^+])$
288	$3,65\pm 0,08$	$5,72\pm 0,01$	$7,72\pm 0,12$
298	$3,41\pm 0,08$	$5,55\pm 0,09$	$7,34\pm 0,09$

308	3,27±0,09	5,20±0,08	7,12±0,02
318	3,10±0,05	5,08±0,01	6,91±0,08

При этом сравнение полученных нами данные с литературными данными показывают что, тенденция уменьшения устойчивости комплексов наблюдаются также для 1,2,4-триазольных комплексов. Если для комплексов серебра с 1,2,4-триазолом устойчивость комплекса при увеличении температуры от 288 до 318 К уменьшается в 0,81 раз, то для полученных нами тиопириновых комплексов при переходе от 288 до 318 К эта величина составляет 2. Установлено, что при взаимодействии Ag(I) с ТП в удаётся обнаружить образование трехзамещенного комплекса, а комплексообразование 1,2,4-триазола с серебром протекает ступенчато. При этом последовательно образуются три комплексные формы в растворе. Нужно отметить, что от природы органического лиганда также зависит количество образующихся комплексов. Так если 1,2,4-триазол с серебром образует три комплексные формы, то при введение меркаптогруппы количество комплексных форм от трех возрастает до четырех. Причем устойчивость 1,2,4-триазольных комплексов почти в два раза меньше чем 1,2,4-триазолтиольных (табл. 24) [156].

Таблица 24. Величины константы устойчивости 1,2,4-триазолтиольных комплексов серебра (I)

T, K	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$
288	6,94±0,08	9,88±0,09	12,54±0,10	14,99±0,09
298	6,73±0,08	9,60±0,09	12,17±0,10	14,37±0,10
308	6,53±0,10	9,32±0,10	11,82±0,09	13,79±0,11
318	6,34±0,11	9,07±0,10	11,49±0,11	13,24±0,12

Если устойчивость монозамещенного комплекса серебра с 1,2,4-триазолом составляет 3,41 то для 1,2,4-триазолтиольного комплекса эта величина

составляет 6,73. То есть введение серусодержащего заместителя влияет как на количество, образующихся комплексов так и на их устойчивость.

Показано, величина трехзамещенного комплекса серебра (I) с тиопирином во всех случаях превосходить таковых для тиокарбогидразидных ($\lg\beta_3=13,87$), N,N-этилентиомочевинных ($\lg\beta_3=12,63$), 1,2,4-триазолтиольных ($\lg\beta_3=12,17$), 1-формил-3-тиосемикарбазидных ($\lg\beta_3=11,94$), 1-ацетил-3-тиосемикарбазидных ($\lg\beta_3=11,42$) и 1,2,4-триазольных ($\lg\beta_3=7,34$) комплексов данного металла.

Опираясь на собственных исследований литературных нами предложен ряд в изменение величин констант устойчивости трехзамещенного комплекса серебра с амидными и тиоамидными органическими лигандами. В качестве иллюстрации приведены значения $\lg\beta_3$ для комплексов серебра (I) при 298 К:

Тиопирин($\lg\beta_3=25,12$)>тиокарбогидразид($\lg\beta_3=13,87$)>N,N-этилентиомочевина($\lg\beta_3=12,63$)>1,2,4-триазолтиол($\lg\beta_3=12,17$)>1-формил-3-тиосемикарбазид($\lg\beta_3=11,94$)>1-ацетил-3-тиосемикарбазид($\lg\beta_3=11,42$)>1,2,4-триазол($\lg\beta_3=7,34$).

Как видно первым в ряду стоять тиопириновый комплекс, а далее тиокарбогидразид, N,N-этилентиомочевина и другие органические лиганды. Этот экспериментальный факт показывает, что природа органического лиганда сильно влияет на устойчивости образующихся комплексов. С другой стороны можно заметить, что тиосодержащие органические лиганды образуют более устойчивые комплексы чем амидные лиганды. Этот экспериментальный факт свидетельствует о большей прочности связи Ag-S, чем Ag-N. Наряду с этим большей устойчивости по сравнению с другими органическими лигандами обладает тиопириновый комплекс. Способность тиопирина образовывать устойчивые комплексные соединения со многими другими элементами обеспечила его широкое применение в аналитической химии. Основное применение тиопирина в области аналитической химии является фотометрия, экстракция, экстракционно-фотометрические методы анализа.

Тиопирин и его производные применяются для определения например мышьяка, осмия, теллура, висмута, свинца, сурьмы, молибдена, палладия, платины, рения, олова и т.д. Возможность избирательного или группового концентрирования различных металлов с использованием тиопирина и его производных позволяет применять этих соединений в экстракционно-фотометрических и других гибридных методах определения разных объектах анализа. Определение различных элементов объектах с использованием тиопирина(реагента) основано на его комплексообразующими свойствами с металлами-комплексообразователями. В работе [148-150] приводятся фотометрические определения различных элементов с использованием ТП (табл. 25).

Таблица 25. Результаты фотометрические определения различных элементов с использованием тиопирина

Определяемый элемент	Реагент	Условия определения	Сопутствующие элементы
1	2	3	4
Осмий	ТП	0,2-0,4 н. по HCl C _R =0,5 % в CH ₃ COOH (1:1) $\epsilon_{735}=(8,6-8,7) \cdot 10^3$ $\epsilon_{330}=14,0 \cdot 10^3$	Co ⁺² , Mn ⁺² , Zn ⁺² , Mg ⁺² , Cd ⁺² , Al ⁺³ , Cr ⁺³ , Ga, Ti(IV), NO ₃ ⁻ , небольшие количество Fe, Ru(IV), Rh(III), Pd(II), Pt(IV), Hg(II)
Палладий	ТП	[Pb(R) ₄] ⁴⁺ 0,2-1,0 М по HCl C _R =1,1 % в CH ₃ COOH (1:1) C _{Pd} =25-80 мкг.,	Zn, Al, Mn(II), Co, Ni, Ga(15000); Cd(5000); Ti(2500)

		определяемый min. 0,1-3 мкг/мл $\epsilon_{330}=3,7 \cdot 10^4$ Pd: R = 1:4 0,3-1 н. по HCl 10-кратный избыток R $C_{Pd}=0,1-3$ мкг/мл $\epsilon_{330}=(3665-3670) \cdot 10^4$	Zn, Al, Cd Ga(1000); Co, Ni, Ti
Платина(IV)	ТП	Pt : R = 1:6 $C_R=0,1$ % в CH_3COOH (1:1) $C_{Pt}=0,8-14$ мкг/мл Нагревают до кипения $\epsilon_{330}=1636 \cdot 10^4$	Щ. и щ. з. э.: Zn, Al(400); Cd, Mn(II), Ga(2000); Co, Ni(400); Ti(IV)(100); Cu(2)

Для реакции комплексообразования термодинамической характеристики служить константа устойчивости. Известно, что существования комплексных соединений в заданных температурных и концентрационных условиях при присутствии динамического равновесия определяется термодинамическими характеристиками. При этом уравнение, которое связывает термодинамическую константу равновесия процесса образования комплекса и изменение стандартной свободной энергии в ходе процесса комплексообразования следующее:

$$\Delta G^0 = 2,302 \cdot R \cdot T \cdot \lg K(2)$$

Из данного уравнения можно сделать общий вывод, что чем выше значение константа устойчивости, тем больше отрицательная величина стандартной величины энергии (ΔG^0) и тем больше движущая сила реакции комплексообразования. Изменение ΔG^0 определяется выражением:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2)$$

Реакция комплексообразования в водных растворах является фактически реакцией замещения лигандов на молекулу растворителя (H_2O).

С применением величину констант устойчивости трехзамещенного тиопиринового комплекса при разных температурах рассчитаны термодинамические функции процесса комплексообразования серебра (I).

Для определения величин термодинамических характеристик процесса комплексообразования серебра (I) использован метод Кларк и Глю [141], результаты, которые незначительно отличаются от значений рассчитанные с помощью уравнения (2).

При этом с использованием данных уравнений графически (рис. 5) были найдены ΔG^0 и ΔH^0 процесса комплексообразования. Величину ΔS^0 определяли по уравнению Гиббса (2).

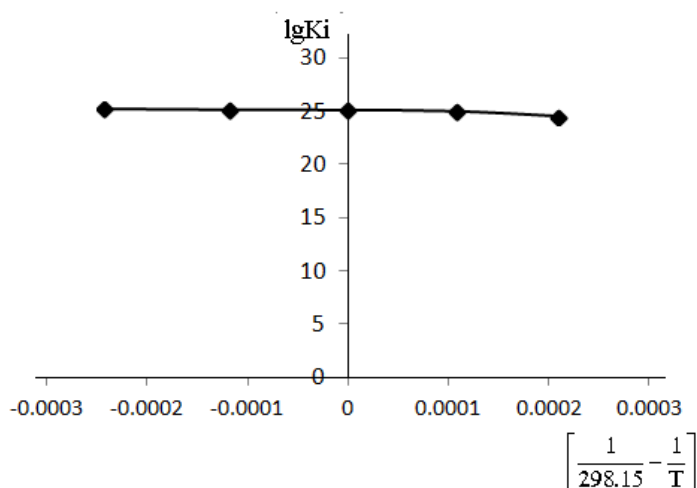


Рисунок 5. Зависимость lgK_i от $\left[\frac{1}{298.15} - \frac{1}{T} \right]$ для комплекса серебра (I) с

тиопирином при ионной силе раствора 0,1 моль/л

Как видно из рисунка при образования трехзамещенного комплекса серебра и ТП зависимость lgK_i от $\left[\frac{1}{298.15} - \frac{1}{T} \right]$ имеет линейный характер.

Найденные величины термодинамические функции процесса образования комплексов серебра (I) с ТП представлены в таблице 26.

Таблица 26. Величины термодинамических характеристик процесса комплексообразования серебра (I) с ТП ($J=0,1$ моль/л) в водном растворе

Реакция образования комплекса	$\Delta H,$ кДж/моль	$\Delta G,$ кДж/моль	$\Delta S,$ Дж/(моль·К)
$Ag^+ + 3L = [AgL_3]^+$	-76,93	-140,21	212,46

При анализе полученных термодинамических величин установлено, что образование комплексной частицы серебра с ТП сопровождается выделением тепла. Величина ΔS имеет положительное значение. Известно, что для серебра (I) характерны несколько координационных чисел. При образовании трехзамещенного комплекса т.е. вхождение трех органических лигандов NO_3^- -ион переходить на внешнюю координационную сферу в результате диссоциации комплекса число заряженных частиц увеличивается, в итоге энтропия приобретает положительное значение. Данный процесс будет протекать с благоприятным энтропийным эффектом. Известно, что энтропия системы является мерой беспорядка и её изменение имеет большое значение в устойчивости комплекса. Большой беспорядок относительно исходных веществ обусловленный образованием продуктов реакции, приводит к увеличению ΔS при реакции комплексообразования и к большей устойчивости конечных продуктов. Большое изменение энтропии возникает главным образом вследствие того, что каждый заряженный реагент имеет упорядоченную сольватную оболочку. При этом факторы увеличивающие энтропию, являются те же что и повышающие устойчивость комплексов с электростатической точки зрения. При этом величина энергии Гиббса принимает отрицательное значение, свидетельствующее в пользу самопроизвольного протекания процесса комплексообразования.

В литературе имеются данные по термодинамике образования комплексов серебра с амидными и тиамидами лигандами (1,2,4-триазолом, N,N-этилентииомочевина). В качестве примера в таблице 27 (а, б) приведены результаты изучения термодинамика образования комплексов серебра с 1,2,4-триазолом(ТР) и N,N-этилентииомочевинной [156, 157].]

Таблица 27. Термодинамика образования комплексов серебра (I) с 1,2,4-триазолом

а)

Реакция образования комплексов	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
$Ag^+ + TP = [AgTP]^+$	$-26 \pm 5,1$	$-19 \pm 0,68$	$-24 \pm 0,99$
$Ag^+ + 2TP = [AgTP_2]^+$	$-29 \pm 5,4$	$-31 \pm 0,26$	$4,0 \pm 1,21$
$Ag^+ + 3TP = [AgTP_3]^+$	$-41 \pm 6,2$	$-43 \pm 0,8$	$7,0 \pm 1,06$

Термодинамика образования комплексов серебра (I) с N,N-этилентииомочевинной

б)

Уравнение реакции	ΔH , кДж/мол	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
$Ag^+ + L = AgL^+$	-59	-34	-82
$AgL^+ + L = AgL_2^+$	-47	-49	9,6
$AgL_2^+ + L = AgL_3^+$	-92	-68	-81

Несмотря на природу органического лиганда энтальпия и энергия Гиббса для процесса комплексообразования серебра (I) имеют отрицательные значения. Такое изменение данных величин наблюдается для образование

тиопириного комплекса серебра в водных растворах. Вместе с тем величина энтропия имеет как отрицательное, так и положительные величины.

С целью влияния растворителя на процесс комплексообразование серебра (I) с тиопирином дальнейшие исследования были направлены на изучение комплексообразования в водно-органических растворах.

3.3. Комплексообразование серебра (I) с тиопирином в водно-органических растворах

3.3.1. Комплексообразование серебра (I) с тиопирином в водно-диметилсульфоксидных и диметилформаидных растворах

Одно из важнейших проблем химии растворов является установление механизма воздействия растворителя на смещение химического равновесия. Изучение влияние природы и состава(концентрации) растворителя на реакции комплексообразования представляет интерес не только для неорганической, но и для физической и биологической науки. Это прежде всего предопределено важностью координационных соединений в водных и неводных средах, который представляет также и теоретический интерес в процессе установление причинно-следственной связи процессов комплексообразования. В результате анализ источников литературы установлено, что изучению комплексообразования серебра с амидными и тиоамидными лигандами в водных растворах состава уделяется большое внимание. При этом в литературе остается малоизученным влияние природы и состава водно-органических растворов на процесс комплексообразования серебра. Учитывая вышеизложенное исследование комплексообразования серебра (I) с тиопирином в водно-органических растворах переменного состава остается неизученным.

В данном разделе представлены результаты комплексообразования серебра (I) с ТП в водно-диметилформаидных и диметилсульфоксидных

растворов переменного состава. В таблице 28 представлены изменение потенциала системы Ag^+/Ag в отсутствие тиопирина в растворах, содержащих разные процентные объёмы ДМФА и ДМСО [2-А].

Таблица 28. Изменение потенциала системы Ag^+/Ag в отсутствие тиопирина в растворах, содержащих разные процентные объёмы ДМФА и ДМСО при 298 К

ДМСО(ДМФА) об. %	25,0	50,0	75,0
Е, мВ	273,40 (287,40)	227,00 (257,60)	189,80 (164,90)

Из таблицы 28 видно, что потенциал системы Ag^+/Ag с возрастанием процентного содержания ДМФА и ДМСО в растворе уменьшается. Этот экспериментальный факт указывает на то, что в растворе протекает комплексообразование между $\text{Ag}(\text{I})$ и молекулами ДМФА (ДМСО). Детально этот процесс изучен в работе [151] авторами, которым удалось установить, что при взаимодействии $\text{Ag}(\text{I})$ с ДМСО образуются комплексные частицы состава $[\text{AgДМСО}]^+$ и $[\text{Ag}(\text{ДМСО})_2]^+$. Следовательно, ДМСО(ДМФА) являются серьёзными конкурентами воды и тиопирина за координационное место в сфере Ag^+ .

Полученные экспериментальные данные по изменению потенциала системы Ag^+/Ag –ТП-ДМФА– H_2O и определенные на их основе равновесные концентрации ТП в растворах, содержащий 25, 50 и 75 об.% ДМФА при 298 К представлен в таблице 29.

Таблица 29. Результаты потенциометрического титрования системы Ag^+/Ag тиопирином и рассчитанные на их основе равновесные концентрации ТП в растворе, содержащем 25, 50 и 75 об. % ДМФА

ДМФА, об. %					
25,0		50,0		75,0	
[ТП]·10 ⁴ моль/л	ΔE, мВ	[ТП]·10 ⁴ моль/л	ΔE, мВ	[ТП]·10 ⁴ , моль/л	ΔE, мВ
0,10000	110,90	0,10995	78,10	0,12269	61,30
0,20922	204,30	0,21316	109,40	0,22053	82,70
0,31960	218,90	0,32191	122,80	0,32308	112,50
0,42753	236,40	0,42840	147,60	0,42898	134,70
0,56778	244,90	0,56815	168,40	0,56837	157,10
0,70398	251,70	0,70409	197,70	0,70428	173,40
0,83630	261,20	0,83635	216,30	0,83642	197,40
0,99651	269,40	0,99652	236,40	0,99657	210,30
1,15120	276,60	1,15121	254,20	1,15124	222,20
1,30068	278,30	1,30068	261,90	1,30070	231,80
1,47351	289,80	1,47351	274,70	1,47351	270,30
1,63961	298,00	1,63961	278,10	1,63961	274,80
1,79936	304,00	1,79936	282,10	1,79936	279,40
1,97819	308,80	1,97819	292,10	1,97819	285,00
2,14939	311,70	2,14939	297,30	2,14939	289,80
2,31343	320,10	2,31343	302,60	2,31343	293,30
2,49271	322,30	2,49271	308,60	2,49271	296,90
2,66381	324,60	2,66381	311,30	2,66381	302,90
2,84722	325,50	2,84722	313,00	2,84722	303,90
3,04054	330,60	3,04054	314,70	3,04054	305,50

На основании полученных экспериментальных данных построена зависимость изменения потенциала от равновесной концентрации ТП. На рисунке 6 приведена зависимость ΔE от $-\lg[ТП]$ для тиопиринового комплекса, содержащего 25, 50 и 75 об. % ДМФА при температуре 298 К.

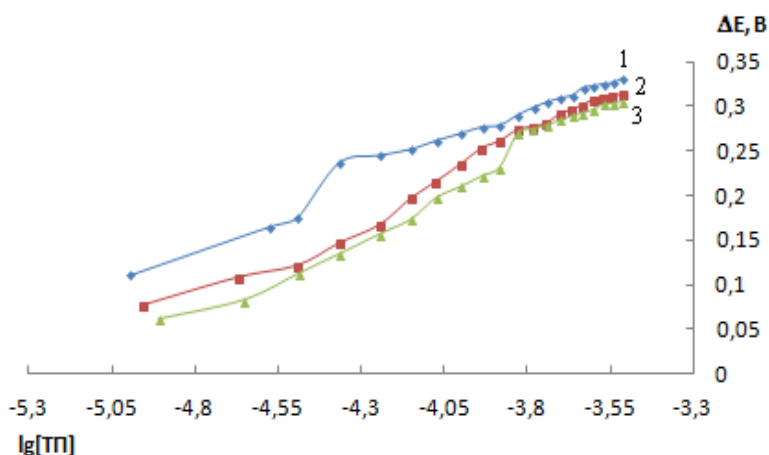


Рисунок 6. Зависимость ΔE от $-\lg[ТП]$ для тиопиринового комплекса, содержащего 1-25, 1-50 и 2-75 об % ДМФА при температуре 298 К

На кривой потенциометрического титрования раствора, содержащего 25 об. % ДМФА, скачок потенциала наблюдается при соотношении $Ag:тиопирин = 1:3$. То же самое мы наблюдали при изучении комплексообразования $Ag(I)$ с тиопирином в водном растворе [152]. Вместе с тем, при увеличении концентрации ДМФА в растворе скачок потенциала становится размытым (рис. 6).

С использованием метода Яцимирского нами был определен количество и состав комплексных форм, образующихся при взаимодействии $Ag(I)$ с ТП в водно-диметилформамидных и водно-диметилсульфоксидных растворах. Проведённые экспериментальные исследования показали, что комплексообразование серебра (I) с тиопирином в водно-диметилформамидных и водно-диметилсульфоксидных растворах, как и в водном растворе протекает с образованием комплексной формы $[Ag(ТП)_3]^+$.

По полученным экспериментальным данным нами был определен величина общей констант устойчивости (табл. 30) комплексного соединения

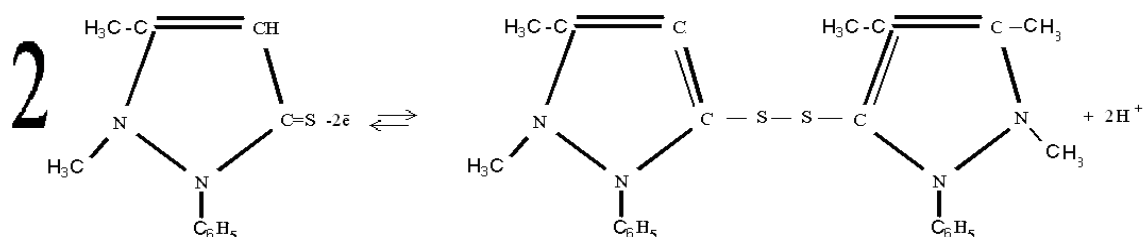
серебра с ТП при разных содержаниях ДМФА и ДМСО с использованием программы рН-METR.

Таблица 30. Величина общей константы устойчивости комплекса серебра с ТП при разных содержаниях ДМФА и ДМСО

$\lg\beta$ [Ag(ТП) ₃] ⁺	ДМФА (ДМСО), об. %			
	0,0	25,0	50,0	75,0
	25,12±0,01 [10]	20,80±0,36 (21,38±0,27)	20,52±0,17 (20,45±0,57)	20,31±0,14 (20,04±0,14)

Как видно из таблицы 30, при переход из воды [135] в водно-органический раствор вначале (25 об. %) ДМФА (ДМСО) сопровождается значительным изменением константы устойчивости комплекса [Ag(ТП)₃]⁺. Полученный экспериментальный факт отличается от данных, полученных в работах [137-141]. По-видимому, дестабилизация тиопирина в водно-органическом растворе вносит основной вклад в столь существенном уменьшении устойчивости комплекса. Дальнейшее увеличение содержание органического растворителя в растворе не оказывает существенного влияния на устойчивость комплексов, хотя значения K_i с возрастанием содержания ДМФА(ДМСО) в растворе уменьшаются.

Авторами [41, 42] исследовано комплексообразование железа (II), железа (III), (II) и меди (II) с тиопирином(1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом) как в солянокислых, так и в сернокислых растворах. Комплексообразование исследовано с применением окислительно-восстановительного электрода на основе тиопирина и его окисленной формы:



Установлено, что процесс комплексообразование независимо от природы растворителя имеет ступенчатый характер.

В таблице 31 (а, б, в) для сравнения приведены ступенчатые константы устойчивости тиопириновых комплексов железа в водно-кислых (HCl) и смешанных растворах [42].

Таблица 31. Величины ступенчатых констант устойчивости комплексов железа (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при 273-328 К в растворе HCl

а) 3 моль/л HCl

T, K	$\lg K_1$ [Fe(II)] ²⁺	$\lg K_2$ [Fe(II) ₂] ²⁺	$\lg K_3$ [Fe(II) ₃] ²⁺	$\lg K_4$ [Fe(II) ₄] ²⁺	$\lg K_5$ [Fe(II) ₅] ²⁺
298	3,23±0,2	2,66±0,1	2,33±0,01	2,01±0,1	1,48±0,2

б) 4 моль/л HCl

T, K	$\lg K_1$ [Fe(II)] ²⁺	$\lg K_2$ [Fe(II) ₂] ²⁺	$\lg K_3$ [Fe(II) ₃] ²⁺	$\lg K_4$ [Fe(II) ₄] ²⁺	$\lg K_5$ [Fe(II) ₅] ²⁺
298	3,33±0,01	2,87±1,4	2,62±1	2,36±1,4	1,93±1

в) 6 моль/л HCl+ацетон=1:1

T, K	$\lg K_1$ [Fe(II)] ²⁺	$\lg K_2$ [Fe(II) ₂] ²⁺	$\lg K_3$ [Fe(II) ₃] ²⁺	$\lg K_4$ [Fe(II) ₄] ²⁺
298	4,98±0,14	4,30±0,08	4,15±0,05	3,90±0,05

Показано, что увеличение содержание неорганических кислот в растворе приводит в целом к увеличению тиопириновых комплексов. При этом природа растворителя влияет как на состав, так и на устойчивость образующихся комплексов. Если в растворе 3 и 4 моль/л HCl ступенчато образуются пять комплексных форм, то при введении в состав раствора органического

растворителя [73] количество комплексных форм уменьшается до четырех. В работах [153-154] исследованы процессы комплексообразования молибдена с тиопирином в солянокислых растворах переменного состава.

Сравнение полученных нами данные с комплексами железа показало, что природа металла-комплексообразователя оказывает влияние на характер комплексообразования. Если тиопирин с железом (II), (III) и меди (II) ступенчато образует последовательно пять комплексных форм, то с серебром при исследуемых условиях удастся получить трехзамещенное комплексное соединение. Показано, что природа металла-комплексообразователя влияет как на характер, так и на устойчивости образующихся комплексов тиопирина.

Нами также проведены исследования комплексообразования тиопирина с серебром (I) в органических растворителях переменного состава и определен термодинамика образования комплекса.

Найденная констант устойчивости тиопиринового комплекса при разных содержаниях неводных растворителей(диметилсульфоксида и диметилформамида) использована для определения величины энергии Гиббса образования данного комплекса.

В таблице 32 представлены величины свободной энергии Гиббса(ΔG) образования $[AgL_3]^+$ при различных концентрациях ДМФА и ДМСО при 298 К.

Таблица 32. Величины свободной энергии Гиббса (ΔG) образования $[AgL_3]^+$ при различных объемных процентах ДМФА и ДМСО при 298 К

ΔG , кДж/моль		
$Ag^+ + 3L = [AgL_3]^+$		
ДМФА(ДМСО), об. %		
25	50	75
-118,74 (-122,05)	-117,14 (-116,74)	-115,94 (-114,40)

Полученные результаты (табл. 32) показали, что образование трёхзамещённого комплекса серебра (I) с ТП сопровождается отрицательным значением величины ΔG . Увеличение содержания органического растворителя в растворе приводит к возрастанию величины энергии Гиббса.

Установлено, что независимо от природы неводного компонента характер комплексообразования не меняется. Если в водном растворе образуется одна комплексная форма, то в растворе диметилформамида и диметилсульфоксида не зависимо от их содержание в растворе также образуется трехзамещенный комплекс серебра с тиопирином. Вместе с тем нужно отметить, что концентрация и природы неорганического компонента оказывают влияние на устойчивость образующегося комплекса. Выявлено, что переход из воды в водно-органический раствор вода-ДМФА(вода-ДМСО) вначале (25 об. %) сопровождается значительным изменением константы устойчивости комплекса $[AgL_3]^+$. При дальнейшем увеличении концентрации неводных растворителей константа устойчивости комплекса закономерно уменьшается.

3.3.2. Комплексообразование серебра (I) с тиопирином в водно-спиртовых растворах

Исследование протекания реакции комплексообразования различных металлов в растворе и влияние содержание растворителя на устойчивость образующихся комплексов в координационной химии имеет особое значение. Изучение влияния растворителя на координационные равновесия имеет особую актуальность для физической и координационной химии.

Из литературных источников выявлено, что отсутствуют сведения о комплексообразовании $Ag(I)$ с тиопирином в водно-спиртовых растворах. В данном разделе приводятся результаты исследования комплексообразования серебра с ТП в водно-спиртовых растворах смешанного состава (при 298 К).

Как было указано выше серебро (I) с тиопирином в водных и водно-органических растворах реагирует с образованием устойчивого комплекса состава $[AgL_3]^+$. При этом в результате исследования комплексообразования в водных растворах установлено, что с повышением температуры в системе Ag^+ —тиопирин— H_2O величина общей константы устойчивости комплекса серебра закономерно уменьшается. В этом разделе будет представлен и обсужден влияние состава водно-этанольного и водно-метанольного раствора на изменение потенциала Ag^+/Ag и комплексообразования серебра с тиопирином в зависимости от состава и природы органического компонента. Изменение потенциала в системе Ag^+/Ag в отсутствие тиопирина, содержащий разные объёмные проценты метанола и этанола, приведены в табл. 33.

Таблица 33. Изменение потенциала в системе Ag^+/Ag в растворах, содержащих 25, 50 и 75 об. % метанола и этанола.

Растворитель метанол (этанол)	Объёмные проценты растворителя, %		
	25	50	75
Е, мВ	307,0(307,4)	240,2(258,4)	226,8(236,9)

Как видно из данных (табл. 33) в зависимости от природы и процентного содержания органических растворителей (метанола и этанола) электродный потенциал серебра подвергается изменению. Установлено, что с возрастанием процентного содержания этанола и метанола потенциал системы Ag^+/Ag снижается. Такое же изменение наблюдается независимо от природы органического растворителя в изученном температурном диапазоне.

В таблице 34 в качестве иллюстрации представлены экспериментальные результаты по потенциометрическому титрованию системы Ag^+/Ag тиопирином в растворе, содержащем метанол и этанол (25 об. %) при 298 К.

Таблица 34. Изменение потенциала системы Ag^+/Ag —тиопирин в метанольном и этанольном растворе(25 об. %) при 298 К

Метанол, об. %		Этанол, об. %	
25		25	
$[\text{ТП}] \cdot 10^4$, моль/л	ΔE , мВ	$[\text{ТП}] \cdot 10^4$, моль/л	ΔE , мВ
0,00124	130,00	0,02521	104,40
0,07815	163,90	0,09667	162,50
0,54510	203,70	0,17201	180,40
0,26722	215,00	0,28314	198,00
0,37738	228,70	0,39543	219,20
0,52045	249,90	0,49817	243,90
0,65934	263,50	0,60220	255,30
0,82734	273,30	0,73741	268,20
0,98940	277,70	0,86880	269,70
1,17647	291,30	0,99650	276,40
1,35593	298,70	1,12069	282,00
1,55629	312,80	1,27119	292,00
1,74757	319,00	1,41667	298,00
2,15385	319,50	1,55738	303,70
2,36527	323,40	1,69355	306,20
2,58721	332,10	1,85127	311,60
2,79661	333,30	2,00311	315,00

С применением результатов потенциометрического титрования построена график зависимости ΔE от $-\lg C_{\text{ТП}}$ для комплексов серебра с ТП в зависимости от содержания неводного растворителя.

На рис. 7 приведена зависимость ΔE от $-\lg C_{\text{ТП}}$ для тиопиринового комплекса, содержащих 25, 50 и 75,0 об. % метанол при температуре 298 К. На кривой потенциометрического титрования раствора, содержащего 25 об. % метанола при соотношении $\text{Ag}:\text{тиопирин}=1:2,8$ наблюдается скачок потенциала. При увеличении об. % метанола в растворе скачок потенциала становится размытым. Такое резкое изменение потенциала мы наблюдали также при изучении комплексообразования серебра (I) с тиопирином в водном [135] и водно-диметилформамидном [142] среде при 298 К.

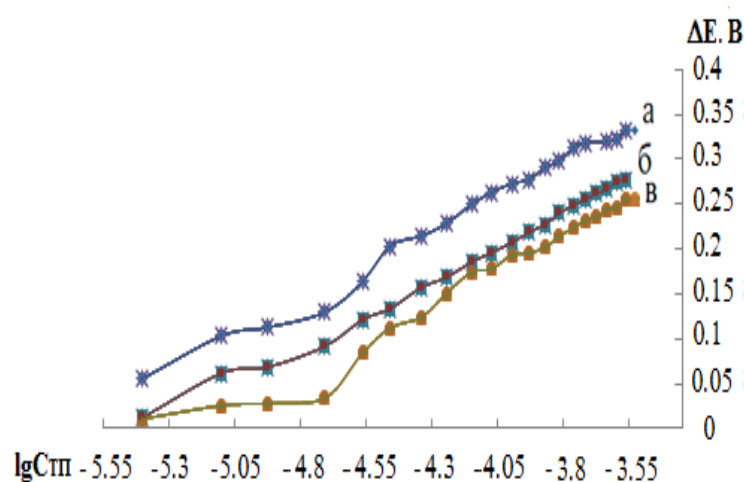


Рисунок 7. Зависимость $\Delta E=f(-\lg C_{\text{ТП}})$ для комплексов серебра (I) с ТП в водно-метанольных растворах переменного состава (а-25; б-50 и в-75 об. %) при 298 К ($J=0,1$ моль/л)

Применяя метод Яцимирского нами определены количество и состав комплексных форм, которые образуются при взаимодействии серебра (I) с ТП в водно-спиртовых растворах.

На основании экспериментальных данных выявлено, что серебро (I) с тиопирином как в водных, так и водно-органических растворах (этанол, метанол, ДМФА, ДМСО) образуют устойчивую комплексную форму состава $[\text{Ag}(\text{ТП})_3]^+$. При этом установлено, что природы растворителей не влияет на состав и характер комплексообразования, однако оказывает влияние на устойчивость комплекса (табл. 35).

Таблица 35. Значение общей констант устойчивости образования $[Ag(TP)_3]^+$ в водно-метанольных и водно-этанольных растворах

$lg\beta$	Метанол(этанол), об. %			
	0.0	25	50	75
$[Ag(TP)_3]^+$	25,12±0,01[152]	21,855±0,45 (21,100±0,25)	20,733±0,37 (20,389±0,16)	20,139±0,31 (19,561±0,11)

Применяя полученный констант устойчивости нами рассчитан значение энергии Гиббса образования комплекса серебра (I) с ТП при 298 К(табл. 36).

Таблица 36. Величина энергии Гиббса образования комплекса серебра (I) с ТП при 298 К

ΔG , кДж/моль		
$Ag^+ + 3TP = [Ag(TP)_3]^+$		
Метанол(этанол), об. %		
25	50	75
-124,70 (-120,83)	-118,30 (-116,76)	-114,91 (-112,02)

Из табл. 36 следует, что образование трёхзамещенного комплекса серебра (I) сопровождается отрицательным значением величины ΔG . При возрастании объёмного процента, как метанола, так и этанола в растворе значение свободной энергии Гиббса образования комплекса $[Ag(TP)_3]^+$ увеличивается.

Таким образом, установлено, что серебро (I) с тиопирином образует комплекс состава $[Ag(TP)_3]^+$. Показано, что с увеличением температуры устойчивость комплекса уменьшается. При этом изменение температуры не влияет на характер комплексообразования тиопирина с серебром. Комплексообразования в водно-органических растворах исследовано в

зависимости от содержания неводного компонента. Выявлено, что при переходе из воды в водно-органический раствор (ДМФА, ДМСО) вначале сопровождается значительным изменением константы устойчивости комплекса $[Ag(TP)_3]^+$. Выявлено, что с увеличением процентного содержания метанола и этанола потенциал системы Ag^+/Ag в растворе уменьшается.

Проведенными исследованиями показано, что природы органического растворителя не влияет на характер комплексообразования серебра. Другими словами, как в растворе спирта, диметилформамида так и диметилсульфоксида серебро соединяет три молекулы тиопирина. При этом показано, что величина $lg\beta_i$ комплекса имеет большее значение по сравнению с комплексными соединениями $Ag(I)$ с производными триазола и тиосемикарбазида (1,2,4-триазол, 1,2,4-триазолтиол, 1-формил-3-тиосемикарбазид, тиокарбогидразид) как в водных, так и водно-органических растворах переменного состава.

На основании проведенных исследований нужно отметить, что при титровании нитрата серебра тиопирином как в водных так и водно-органических растворах наблюдается уменьшение потенциала от 300 до 40 мВ, что свидетельствует в пользу взаимодействия серебра с ТП. При этом наблюдаемое скачок потенциала соответствует присоединению трех молекул тиопирина во внутреннюю координационную сферу комплекса. С использованием величин констант устойчивости при разных температурах и состава раствора рассчитаны термодинамические функции процесс комплексообразования серебра с ТП. Установлено влияние энтальпийного и энтропийного фактора на самопроизвольное протекание реакции комплексообразования.

Величина ΔS имеет положительное значение и образование трёхзамещенного комплекса серебра (I) сопровождается отрицательным значением величины ΔG . При возрастании объёмного процента как метанола,

так и этанола в растворе значение свободной энергии Гиббса образования комплекса $[Ag(TII)_3]^+$ увеличивается.

3.4. Комплексообразование серебра (I) с N,N'-диэтилтиомочевинной в водно-органических растворах

Известно, что на устойчивость, образующихся комплексов влияют различные факторы. Например, устойчивость комплексов зависит от природы металлы комплексообразователя. При этом в отношении иона металла важными являются заряд центрального иона (размер и заряд), по распределению на металлы класса а и б, эффект кристаллического поля и т.д.

При этом одним из важных факторов является влияние природы органического лиганда на состав и устойчивость образующихся комплексов.

Исследуя роль лиганда на устойчивости образующихся комплексов, очень важно иметь в виду следующие факторы: сила основности, хелатный эффект, размер лиганда, стерические напряжения и т.д. Как известно кислотно-основные факторы лиганда являются одним из важных параметров в процессе их комплексообразования.

Для исследования комплексообразования N,N'-диэтилтиомочевинной в водно-органических растворах было исследованы кислотно-основные свойства этого органического лиганда в водно-органических растворах.

3.4.1. Исследование кислотно-основные свойства N,N'-диэтилтиомочевинной в водно-органических растворах

В литературе имеются ограниченные сведения об кислотно-основных свойств N,N'-диэтилтиомочевинной. Отсутствует сведения об изучения кислотно-основных свойств N,N'-диэтилтиомочевинной в водно-органических растворах переменного состава.

В настоящем разделе представлены результаты экспериментальной работы по изучению кислотно-основных свойств и определению величины констант ионизации (рК) N,N'-диэтилтиомочевины в водных и водно-органических растворах. Методика изучения кислотно-основного свойства N,N'-диэтилтиомочевины не отличалась от метод, который использован при исследования свойств тиопирина.

В качестве примера в таблице 37 представлены данные по рН-метрическому титрования и определению констант ионизации N,N'-диэтилтиомочевины в водно-диметилформамидном (25 об. % ДМФА) растворе.

Таблица 37. Результаты рН-метрического титрования и определение константы ионизации (рК_a) N,N'-диэтилтиомочевины в растворе, содержащем 25 об. % ДМФА при 298 К. С_{N,N'-дЭТМ}=0,01 моль/л

Титрант 0,1N раствор КОН, мл	рН	С _{N,N'-дЭТМ} , моль/л	рК _a
0,00	6,04	0,01	0,00
0,1	7,20	0,0003	5,802
0,2	8,88	0,0007	7,783
0,3	10,09	0,0011	9,169
0,4	10,62	0,0015	9,824
0,5	10,87	0,0019	10,171
0,6	11,00	0,0023	10,380
0,7	11,09	0,0027	10,537
0,8	11,14	0,0031	10,645
0,9	11,19	0,0034	10,746
1,0	11,24	0,0038	10,842
1,1	11,27	0,0042	10,913
1,2	11,29	0,0045	10,971

1,3	11,31	0,0049	11,026
1,4	11,32	0,0053	11,068
1,5	11,34	0,0057	11,118
1,6	11,36	0,0060	11,166
1,7	11,38	0,0064	11,212
1,8	11,39	0,0067	11,247
1,9	11,40	0,0070	11,280
2,0	11,42	0,0074	11,323
			$pK_a=10,36\pm 0,78$

Проведенные исследования показали, что по мере добавления раствора гидроксида калия наблюдается изменение концентрации N,N'-ДЭТМ закономерно. Используя данные рН метрического титрования в растворах, содержащих разное количество органического растворителя нами определены величины констант ионизации органического лиганда.

В таблицах 38-42 представлены величины констант ионизации и область накопления N,N'-диэтилтиомочевины в зависимости от изменения рН при 298 К.

Таблица 38. Значения констант ионизации N,N'-диэтилтиомочевины в растворе, содержащее разное количество метанола

№ п/п	Об. % метанол	pK _b	pK _a	Область накопления N,N'- ДЭТМ в зависимости от рН		
				HL ⁺	L	L ⁻
1	25	2,19±0,02	10,30±0,45	0-1,5	1,5-9,5	9,5-13,50
2	50	2,33±0,08	10,41±0,51	0-1,5	1,5-9,5	9,5-14,0
3	75	2,35±0,06	10,42±0,59	0-1,0	1,0-9,5	9,5-14,0

Таблица 39. Значения констант ионизации N,N'-диэтилтиомочевины в растворе, содержащее разное количество этанола

№ п/п	Об. % этанол	pK _b	pK _a	Область накопления N,N'- ДЭТМ в зависимости от pH		
				HL ⁺	L	L ⁻
1	25	2,27±0,08	10,64±0,54	0-1,0	1,0-9,0	9,0-13,00
2	50	2,39±0,02	10,94±0,60	0-1,5	1,5-10,0	10,0-13,5
3	75	2,47±0,07	11,09±0,78	0-1,0	1,0-9,5	9,5-14,0

Таблица 40. Значения констант ионизации N,N'-диэтилтиомочевины в растворе, содержащее разное количество ДМСО

№ п/п	Об. % ДМСО	pK _b	pK _a	Область накопления N,N'- ДЭТМ в зависимости от pH		
				HL ⁺	L	L ⁻
1	25	2,39±0,01	11,02±0,56	0-1,0	1,0-9,0	9,0-13,50
2	50	2,85±0,14	11,68±0,83	0-2,0	2,0-10,0	10,0-14,0
3	75	3,19±0,27	12,62±1,27	0-2,0	2,0-11,5	11,5-14,5

Таблица 41. Значения констант ионизации N,N'-диэтилтиомочевины в растворе, содержащее разное содержание ДМФА

№ п/п	Об. % ДМФА	pK _b	pK _a	Область накопления N,N'- ДЭТМ в зависимости от pH		
				HL ⁺	L	L ⁻
1	25,0	2,62±0,11	10,36±0,78	0-2,0	2,0-9,5	9,5-13,50
2	50,0	3,44±0,26	10,77±0,73	0-2,5	2,5-10,0	10,0-13,5
3	75,0	3,27±0,38	10,85±0,87	0-2,5	2,5-10,0	10,0-13,5

Проведенные исследования показали, что величина констант ионизации N,N'-диэтилтиомочевины в зависимости от природы растворителя изменяет свое значение. Если в растворе метанола(25 об. %) величина pK_b составляет 2,19, то при переходе на раствор этанола(25 об. %) эта величина составляет 2,27. Нужно отметить, что природы органического растворителя влияет на равновесие. Это зависит от типов классификаций, в основе которых лежит учет двух категорий свойств: физических и химических. Если учесть физический, то важнейшим из них является диэлектрические свойства и вязкость. Свойства веществ в данных растворителях зависит от диэлектрической проницаемости (ДП). Значительная величина ДП должна повысить силу кислот в этом растворителе по сравнению с водой($ДП_{\text{воды}}=78$). Учет ДП оказывается весьма полезным при выборе растворителя для химических веществ разной природы. Также с учетом кислотно-основных свойств растворители делятся также на протолитические и апротонные, которые также оказывают влияние на величину констант ионизации лигандов. Например, ионные вещества лучше растворимы в высокополярных растворителях. Констант ионизация также зависит от сольватация реагентов. Вероятно, при переходе от метанола к диметилформамиду усиливается сольватация реагентов.

Наряду с этим на констант ионизации влияет различное содержание неводного растворителя. При увеличении концентрации органических растворителей в целом наблюдается тенденция увеличения pK органического лиганда.

Получение экспериментальные данные pH -метрического титрования использовали для построения диаграмм распределения возможных форм N,N'-диэтилтиомочевины в широком интервале pH .

В качестве иллюстрации на рисунках 8-11 представлены диаграммы распределения N,N'-диэтилтиомочевины в растворе, содержащем 25 об. % неводного растворителя.

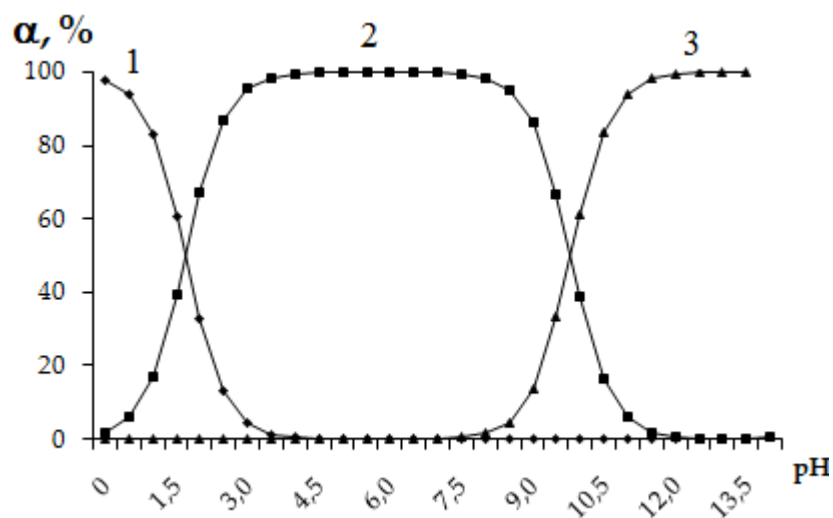


Рисунок 8. Диаграмма распределения N,N'-диэтилтиомочевины в растворе, содержащем 25 об. % метанола в зависимости от pH при 298 К: 1-протонированная, 2-нейтральная, 3-депротонированная форма лиганда

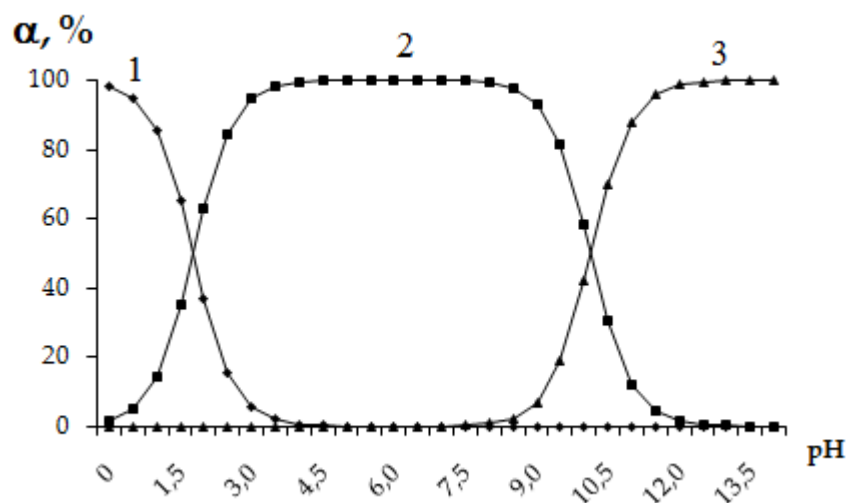


Рисунок 9. Диаграмма распределения N,N'-диэтилтиомочевины в растворе, содержащем 25 об. % этанола в зависимости от pH при 298 К: 1-протонированная, 2-нейтральная, 3-депротонированная форма лиганда

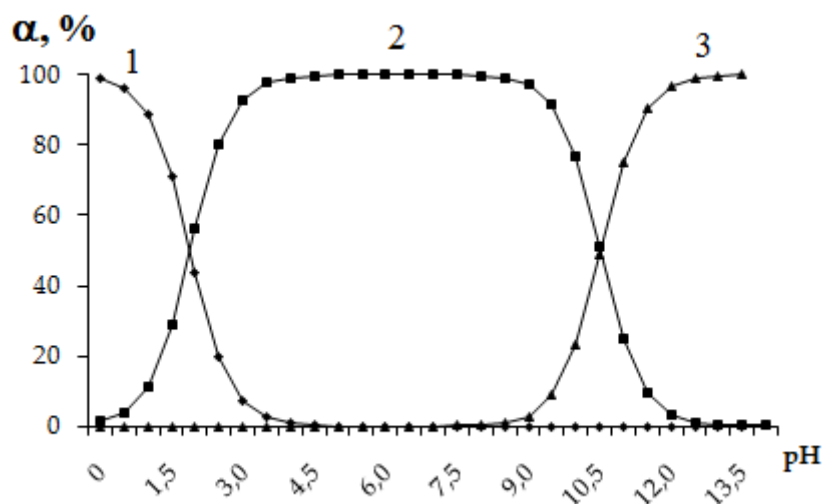


Рисунок 10. Диаграмма распределения N,N'-диэтилтиомочевины в растворе, содержащем 25 об. % ДМСО в зависимости от рН при 298 К: 1-протонированная, 2-нейтральная, 3-депротонированная форма лиганда

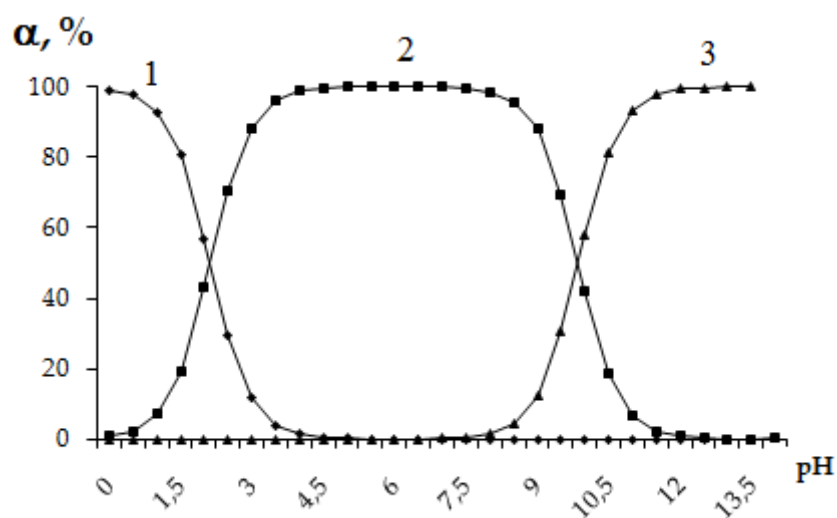


Рисунок 11. Диаграмма распределения N,N'-диэтилтиомочевины в растворе, содержащем 25 об. % ДМФА в зависимости от рН при 298 К: 1-протонированная, 2-нейтральная, 3-депротонированная форма лиганда

Из представленных диаграмм видно, что при $\text{pH} < 3$ в растворе формируется протонированная форма лиганда, начиная с $\text{pH} > 4,5$ до $\text{pH} = 10$ в растворе в основном доминирует нейтральная форма N,N'-диэтилтиомочевины.

При этом природа органического растворителя мало влияет на доминирование различных форм используемого лиганда.

С использованием полученных экспериментальных данных по кислотно-основным свойствам N,N'-диэтилтиомочевины дальнейшее исследование была направлена на изучение процесса комплексообразования серебра (I) с N,N'-диэтилтиомочевиной в водно-органических растворах переменного состава.

3.4.2. Комплексообразование серебра (I) с N,N'-диэтилтиомочевиной в водно-диметилсульфоксидных и водно-диметилформамидных растворах

При комплексообразовании серебра (I) с N,N'-диэтилтиомочевиной в водно-диметилформамидных растворах начальная концентрация AgNO_3 была равна $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а для N,N'-диэтилтиомочевиной $1 \cdot 10^{-3}$. В процессе потенциометрического титрования использовали ячейку с переносом. Равновесное значение потенциала на индикаторном электроде установилось в течение 7-10 мин. Методика проведения исследования комплексообразования серебра (I) с N,N'-диэтилтиомочевиной не отличалась от исследования комплексообразования серебра с тиопирином.

В таблице 42 приведены экспериментальные результаты потенциометрического титрования системы $\text{Ag}^+/\text{Ag}-\text{N,N}'$ -диэтилтиомочевинном рассчитанные на их основе равновесные концентрации N,N'-ДЭТМ в растворе, содержащий разное количество(об. %) ДМСО

Таблица 42. Результаты потенциометрического титрования системы $\text{Ag}^+/\text{Ag}-\text{N,N}'$ -диэтилтиомочевина рассчитанные на их основе равновесные концентрации $\text{N,N}'$ -ДЭТМ в растворе, содержащих 25, 50 и 75 об. % ДМСО

ДМСО, об. %					
25		50		75	
$[\text{N,N}'\text{-ДЭТМ}] \cdot 10^4$, моль/л	ΔE , В	$[\text{N,N}'\text{-ДЭТМ}] \cdot 10^4$, моль/л	ΔE , В	$[\text{N,N}'\text{-ДЭТМ}] \cdot 10^4$, моль/л	ΔE , В
0,00515	0,011	0,03238	0,002	0,01319	0,008
0,03135	0,017	0,05870	0,006	0,03549	0,015
0,05859	0,024	0,09214	0,008	0,06173	0,022
0,12625	0,032	0,16447	0,010	0,13368	0,026
0,19641	0,039	0,22529	0,017	0,20656	0,029
0,26907	0,043	0,29196	0,022	0,26587	0,048
0,37622	0,050	0,39595	0,027	0,37339	0,056
0,47699	0,074	0,48872	0,044	0,48083	0,060
0,58139	0,088	0,59068	0,052	0,58523	0,067
0,71928	0,094	0,72483	0,063	0,72115	0,079
0,85303	0,104	0,85673	0,073	0,85439	0,088
0,98342	0,109	0,98595	0,081	0,98453	0,093
1,14120	0,119	1,14289	0,091	1,14182	0,105
1,29379	0,124	1,29486	0,100	1,29439	0,108
1,44121	0,13	1,44210	0,105	1,44172	0,113
1,61168	0,138	1,61240	0,111	1,61214	0,118
1,77554	0,144	1,77601	0,120	1,77595	0,122
1,93312	0,152	1,93355	0,124	1,93343	0,129
2,10953	0,16	2,10983	0,132	2,10979	0,134
2,78407	0,166	2,27862	0,140	2,27865	0,137
2,44021	0,172	2,44037	0,146	2,44044	0,140
2,61703	0,179	2,61717	0,150	2,61723	0,143

2,78577	0,184	2,78589	0,153	2,78594	0,148
2,94697	0,187	2,94708	0,158	2,94712	0,151
3,11992	0,196	3,12002	0,161	3,12006	0,154
3,28460	0,2	3,28469	0,164	3,28473	0,156
3,44158	0,204	3,44164	0,170	3,44169	0,160
3,60761	0,208	3,60767	0,173	3,60770	0,164
3,76545	0,211	3,76550	0,175	3,76552	0,167
3,91568	0,213	3,91572	0,176	3,91574	0,170
4,12792	0,215	4,12796	0,178	4,12798	0,171
4,32585	0,217	4,32589	0,179	4,32591	0,173
4,51088	0,220	4,51091	0,180	4,51093	0,175

Проведенные исследования показали, что электродный потенциал изменяется в зависимости от содержания неводного растворителя.

Полученные экспериментальные данные были использованы для построения график зависимости электродного потенциала от концентрации N,N'-диэтилтиомочевинной в водно-диметилсульфоксидных растворах(рис. 12).

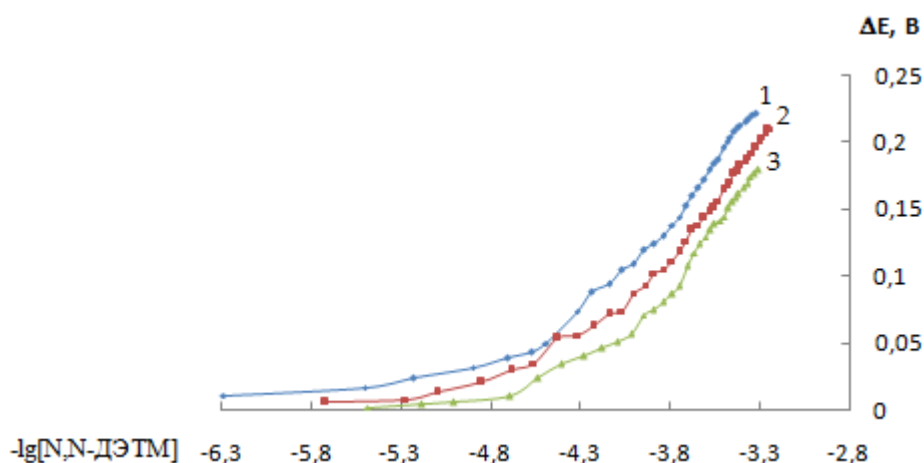


Рисунок 12. Зависимость ΔE от $-\lg[N,N'\text{-ДЭТМ}]$ в системе $\text{Ag}^+\text{-N,N'\text{-ДЭТМ-ДМСО-Н}_2\text{О}$. 1- 25; 2-50 и 3- 75 об. % ДМСО

Проведёнными исследованиями установлено, что зависимость электродного потенциала от концентрации N,N'-диэтилтиомочевинной имеет нелинейный характер. Согласно с литературными данными зависимость между ΔE , [L] и константами устойчивости комплексов описывается уравнением:

$$\Delta E_{\text{теор.}} = 2,3 \cdot R \cdot T / n \cdot F \cdot \lg(1 + \beta_1 \cdot [L] + \beta_2 \cdot [L]^2 + \beta_3 \cdot [L]^3)$$

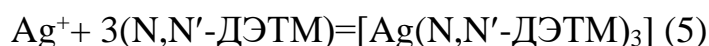
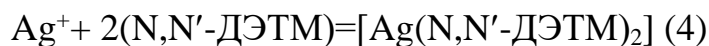
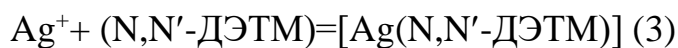
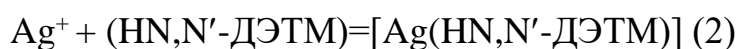
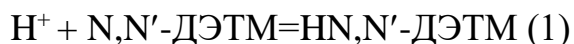
В соответствии с данным уравнением, если в системе образуется одна комплексная форма, зависимость ΔE от [L] будет линейна. Если комплексообразования протекает ступенчато, то эта зависимость становится нелинейной. Полученные нами экспериментальные результаты свидетельствует о ступенчатом характере комплексообразования серебра и N,N'-диэтилтиомочевинной.

Для определения количество и констант устойчивости комплексов, которые образуются в системе $\text{Ag}^+ - \text{N,N}'\text{-ДЭТМ} - (\text{H}_2\text{O}) - \text{R}$ (R-органический растворитель) нами использован программа KEV [142].

Программа KEV: Constant Evaluator(Online optimizer of the equilibrium constant of chemical reaction) является программное обеспечение, разработанное для решения классов задач теории химического равновесия. Равновесные концентрации-расчет равновесного состава смеси соединений с использованием стехиометрической схемы, суммарных или равновесных концентраций реагентов и известных констант равновесия. Оценка констант равновесия по экспериментальным данным(УФ-спектроскопия и потенциометрические измерения).

Для расчета равновесных констант в программу вводили электродный потенциал системы Ag^+/Ag в каждой точке титрования, его угол наклона, концентрации ионов серебра (I) и N,N'-диэтилтиомочевинной(N,N'-ДЭТМ) в каждой точке титрования, реакции ионизации N,N'-диэтилтиомочевинной,

констант ионизации и возможные реакции комплексообразования при взаимодействии серебра с используемым органическим лигандом:



На основании указанных реакций создаётся матрица (табл. 43).

Таблица 43. Матрица образования комплексов серебра и N,N'-диэтилтиомочевины

Ag ⁺	N,N'-ДЭТМ	HN,N'-ДЭТМ	H	Name
0	0	1	1	HN,N'-ДЭТМ
1	0	1	1	[Ag(HN,N'-ДЭТМ)]
1	1	0	0	[Ag(N,N'-ДЭТМ)]
1	2	0	0	[Ag(N,N'-ДЭТМ) ₂]
1	3	0	0	[Ag(N,N'-ДЭТМ) ₃]
0	1	0	-1	H ₂ O
0	0	0	0	HOHD

Нужно отметить, что после обработки полученных экспериментальных данных, программа KEV дал удовлетворительные результаты для образование комплексов согласно реакциям (3), (4) и (5).

В таблице 44 представлены изменения потенциала системы Ag⁺/Ag при потенциометрическом титровании и расчетные равновесные концентрации комплексных форм, которые образуются при взаимодействии серебра (I) с N,N'-ДЭТМ.

Таблица 44. Результаты потенциметрического титрования серебра (I) с N,N'-ДЭТМ в растворе, содержащем 25 об. % ДМСО при 298 К. $C_L=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{Ag^+}=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $J=0,1$ моль/л($NaClO_4$)

$\Delta E, В$	$E, В$	$C_{N,N'-ДЭТМ} \cdot 10^4,$ моль/л	$[N,N'-ДЭТМ] \cdot 10^4,$ моль/л	$[Ag^+] \cdot 10^6,$ моль/л
0,011	0,254	0,039	0,0051	6,4912
0,017	0,248	0,079	0,0313	5,1189
0,024	0,241	0,119	0,0586	3,8827
0,032	0,233	0,196	0,1262	2,8215
0,039	0,226	0,272	0,1964	2,1319
0,043	0,222	0,347	0,2691	1,8104
0,05	0,215	0,458	0,3762	1,3629
0,074	0,191	0,566	0,4769	0,5294
0,088	0,177	0,672	0,5813	0,3036
0,094	0,171	0,809	0,7193	0,2368
0,104	0,161	0,942	0,8530	0,1581
0,109	0,156	1,07	0,9834	0,1283
0,119	0,146	1,23	1,1412	0,0854
0,124	0,141	1,38	1,2937	0,0691
0,13	0,135	1,53	1,4412	0,0537
0,138	0,127	1,69	1,6116	0,0386
0,144	0,121	1,86	1,7755	0,0299
0,152	0,113	2,01	1,9331	0,0215
0,16	0,105	2,19	2,1095	0,0154
0,166	0,099	2,35	2,2784	0,0119
0,172	0,093	2,51	2,4402	0,0092
0,179	0,086	2,69	2,6170	0,0068
0,184	0,081	2,86	2,7857	0,0055

0,187	0,078	3,02	2,9469	0,0048
0,196	0,069	3,19	3,1199	0,0033
0,200	0,065	3,35	3,2846	0,0027
0,204	0,061	3,51	3,4415	0,0023
0,208	0,057	3,67	3,6076	0,0019
0,211	0,054	3,83	3,7654	0,0016
0,213	0,052	3,98	3,9157	0,0015
0,215	0,05	4,19	4,1279	0,0013
0,217	0,048	4,38	4,3258	0,0012
0,220	0,045	4,57	4,5108	0,0010
0,221	0,044	4,79	4,7396	0,0009

Таблица 45. Результаты потенциметрического титрования серебра (I) с N,N'-ДЭТМ в растворе, содержащем 50 об. % ДМСО при 298 К. $C_L=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{Ag^+}=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $J=0,1$ моль/л($NaClO_4$)

$\Delta E, B$	E, B	$C_{N,N'-ДЭТМ} \cdot 10^4,$ моль/л	$[N,N'-ДЭТМ] \cdot 10^4,$ моль/л	$[Ag^+] \cdot 10^6,$ моль/л
0,002	0,227	0,039	0,0323	9,2142
0,006	0,223	0,079	0,0587	7,8545
0,008	0,221	0,119	0,0921	7,2375
0,010	0,219	0,196	0,1644	6,6430
0,017	0,212	0,272	0,2252	5,0193
0,022	0,207	0,347	0,2919	4,0998
0,027	0,202	0,458	0,3959	3,3361
0,044	0,185	0,566	0,4887	1,7019
0,052	0,177	0,672	0,5906	1,2326
0,063	0,166	0,809	0,7248	0,7915
0,073	0,156	0,942	0,8567	0,5285

0,081	0,148	1,07	0,9859	0,3816
0,091	0,138	1,23	1,1428	0,2540
0,100	0,129	1,38	1,2948	0,1758
0,105	0,124	1,53	1,4421	0,1423
0,111	0,118	1,69	1,6124	0,1104
0,120	0,109	1,86	1,7760	0,0762
0,124	0,105	2,01	1,9335	0,0640
0,132	0,097	2,19	2,1098	0,0458
0,140	0,089	2,35	2,2786	0,0328
0,146	0,083	2,51	2,4403	0,0254
0,150	0,079	2,69	2,6171	0,0213
0,153	0,076	2,86	2,7858	0,0185
0,158	0,071	3,02	2,9470	0,0149
0,161	0,068	3,19	3,1200	0,0129
0,164	0,065	3,35	3,2846	0,0112
0,170	0,059	3,51	3,4416	0,0086
0,173	0,056	3,67	3,6076	0,0075
0,175	0,054	3,83	3,7655	0,0067
0,176	0,053	3,98	3,9157	0,0063
0,178	0,051	4,19	4,1279	0,0056
0,179	0,05	4,38	4,3258	0,0052
0,180	0,049	4,57	4,5109	0,0049

Таблица 46. Результаты потенциометрического титрования серебра (I) с N,N'-ДЭТМ в растворе, содержащем 75 об. % ДМСО при 298 К. $C_L=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{Ag^+}=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $J=0,1$ моль/л ($NaClO_4$)

$\Delta E, В$	$E, В$	$C_{N,N'-ДЭТМ} \cdot 10^4,$ моль/л	$[N,N'-ДЭТМ] \cdot 10^4,$ моль/л	$[Ag^+] \cdot 10^6,$ моль/л
0,008	0,179	0,039	0,0132	7,2952
0,015	0,172	0,079	0,0355	5,5333
0,022	0,165	0,119	0,0617	4,1970
0,026	0,161	0,196	0,1337	3,5638
0,029	0,158	0,272	0,2065	3,1463
0,048	0,139	0,347	0,2658	1,4903
0,056	0,131	0,458	0,3733	1,0790
0,060	0,127	0,566	0,4808	0,9130
0,067	0,12	0,672	0,5852	0,6875
0,079	0,108	0,809	0,7211	0,4246
0,088	0,099	0,942	0,8543	0,2948
0,093	0,094	1,07	0,9845	0,2392
0,105	0,082	1,23	1,1418	0,1473
0,108	0,079	1,38	1,2943	0,1288
0,113	0,074	1,53	1,4417	0,1042
0,118	0,069	1,69	1,6121	0,0840
0,122	0,065	1,86	1,7759	0,0705
0,129	0,058	2,01	1,9334	0,0527
0,134	0,053	2,19	2,1097	0,0424
0,137	0,05	2,35	2,2786	0,0369
0,140	0,047	2,51	2,4404	0,0321
0,143	0,044	2,69	2,6172	0,0279
0,148	0,039	2,86	2,7859	0,0225

0,151	0,036	3,02	2,9471	0,0195
0,154	0,033	3,19	3,1200	0,0169
0,156	0,031	3,35	3,2847	0,0153
0,160	0,027	3,51	3,4416	0,0128
0,164	0,023	3,67	3,6077	0,0106
0,167	0,02	3,83	3,7655	0,0092
0,170	0,017	3,98	3,9157	0,0080
0,171	0,016	4,19	4,1279	0,0074
0,173	0,014	4,38	4,3259	0,0066
0,175	0,012	4,57	4,5109	0,0059
0,176	0,011	4,79	4,7396	0,0055

По результатам обработки программа KEV рассчитывает и сопоставляет экспериментально полученные величины и теоретические ($E_{\text{экс.}}$ и $E_{\text{теор.}}$). В случае удовлетворительном совпадении данных величин программа находит возможные величины константы устойчивости и их доверительные интервалы.

Нужно отметить, что для упрощения анализа ошибок(эксперимента)на программе KEV реализована возможность построения графика(plot) экспериментальных и расчетных результатов в зависимости от номера точки титрования/номера раствора.

В качестве примера на рисунке 13 приведена зависимость точки титрования от $E_{\text{экс.}}$ и $E_{\text{теор.}}$.

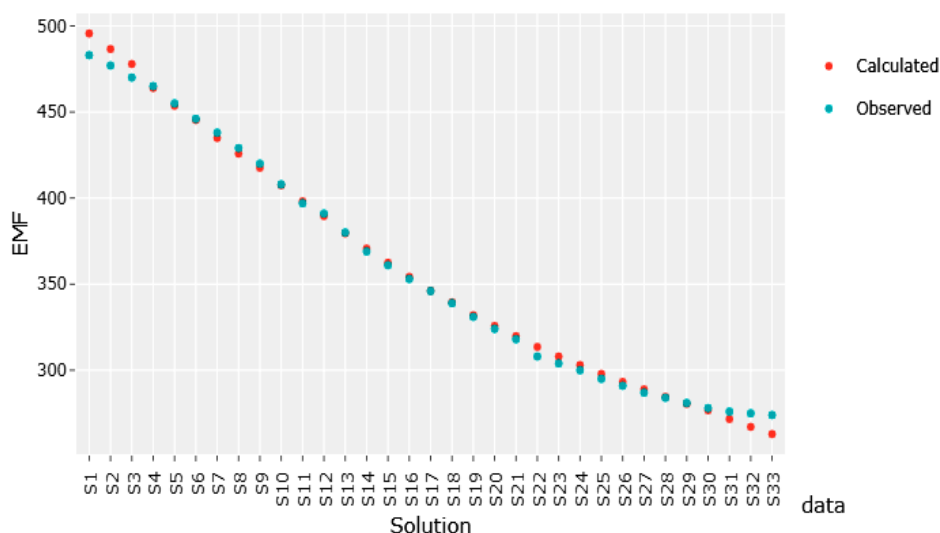


Рисунок 13. Зависимость точки титрования при комплексообразования серебра от $E_{\text{экс.}}$ и $E_{\text{теор.}}$ в растворе содержащем 25 об. % ДМСО.

Как показывает сравнение экспериментальных и теоретических определений из графика то они не отличаются друг от друга. Надежность образования мономерных комплексных частиц подтверждает удовлетворительное совпадение комплексных $E_{\text{экс.}}$ и $E_{\text{теор.}}$. Если ввести другие комплексные формы, то расхождение кривых становится довольно большой. В этой связи выявлено, что при изученных нами условиях (концентрационных, состав неводного растворителя и др.) в растворе образуются мономерные комплексные формы AgL , AgL_2 и AgL_3 соответственно. Для каждой комплексной формы определены их величины общих константы устойчивости.

В таблице 47 приведены значения общих констант устойчивости серебра (I) с N,N'-ДЭТМ(L) в растворе с разным содержанием неводного растворителя (ДМСО).

Таблица 47. Величины общих констант устойчивости комплексов серебра (I) с N,N'-ДЭТМ(L), T=298 К, J=0,1 моль/л

Содержание ДМСО, Д об. %	$\lg\beta[\text{AgL}]^+$	$\lg\beta[\text{AgL}_2]^+$	$\lg\beta[\text{AgL}_3]^+$
25	$5,65\pm 0,07$	$9,54\pm 0,29$	$13,84\pm 0,06$
50	$5,79\pm 0,15$	$10,35\pm 0,06$	$13,90\pm 0,14$
75	$7,01\pm 0,15$	$10,89\pm 0,14$	$14,16\pm 0,71$

Для достоверности полученных результатов по определению констант устойчивости образующихся комплексов нами построена зависимость экспериментальной и теоретической зависимости электродного потенциала от точки титрования (рис. 13).

Установлено, что величины константы устойчивости N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов серебра (I) с увеличением содержания неводного растворителя возрастают. На устойчивость моно- и бис-N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов серебра изменение состава диметилсульфоксида оказывает определенное влияние. Данный экспериментальный факт свидетельствует в пользу того, что связь Ag-H₂O более прочна, чем, связь в диметилсульфоксиде в сольватной оболочке, и в результате молекулы ДМСО легче замещаются молекулами органического лиганда (N,N'-диэтилтиомочевины).

В процессе комплексообразования пространственные затруднения при вхождение последующего лиганда во внутренней координационной сфере могут быть оценены отношением ступенчатых констант устойчивости. Выявлено, что вхождение органического лиганда во внутренней координационной сфере приводит к уменьшению ступенчатых констант устойчивости образующихся комплексов.

Общие константы N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов серебра (I) определенные при разных содержаниях неводного растворителя, были использованы для определения энергии Гиббса образования комплексо(табл. 48).

Таблица 48. Величины энергии Гиббса образования N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов серебра в среде вода-ДМСО (25, 50 и 75 об. % ДМСО при 298 К

ΔG , кДж/моль	ДМСО, 25 об. %		
	$[\text{Ag}(\text{N,N}'\text{-ДЭТМ})]^+$	$[\text{Ag}(\text{N,N}'\text{-ДЭТМ})_2]^+$	$[\text{Ag}(\text{N,N}'\text{-ДЭТМ})_3]^+$
	-32,21	-54,39	-78,90
	ДМСО, 50 об. %		
	-33,01	-59,00	-79,24
	ДМСО, 75 об. %		
-39,96	-62,08	-80,73	

Из данных таблиц выявлено, что процесс комплексообразования серебра с N,N'-диэтилтиомочевинной сопровождается отрицательным значением ΔG , что характеризует самопроизвольное протекание реакции комплексообразования. При этом при переходе от 25 до 75 об. % ДМСО величина энергии Гиббса принимает более отрицательные значения. Изменение величины ΔG в среде вода-ДМСО вероятно приводит к преобладанию сольватационных характеристик лиганда или металла-комплексообразователя в среде вода-ДМСО.

Дальнейшее исследование было направлено на влияние природы неводного растворителя на процесс комплексообразования N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов серебра. В качестве иллюстрации в таблице 49 приведены результаты потенциометрического титрования комплексообразования серебра с N,N'-диэтилтиомочевинной в диметилформамидных растворах.

Таблица 49. Результаты потенциометрического титрования системы $\text{Ag}^+/\text{Ag-N,N}'$ -диэтилтиомочевинном рассчитанные на их основе равновесные концентрации $\text{N,N}'$ -ДЭТМ в растворе, содержащих 25, 50 и 75 об. % ДМФА

ДМФА, об. %					
25		50		75	
$[\text{N,N}'\text{-ДЭТМ}] \cdot 10^4$, моль/л	ΔE , В	$[\text{N,N}'\text{-ДЭТМ}] \cdot 10^4$, моль/л	ΔE , В	$[\text{N,N}'\text{-ДЭТМ}] \cdot 10^4$, моль/л	ΔE , В
0,0169	0,0067	0,0327	0,0019	0,0335	0,0017
0,0293	0,0180	0,0637	0,0044	0,0386	0,0136
0,0658	0,0196	0,0947	0,0071	0,0689	0,0179
0,1408	0,0213	0,1647	0,0099	0,1367	0,0239
0,2127	0,0244	0,2241	0,0176	0,2080	0,0278
0,2862	0,0259	0,2911	0,0225	0,2781	0,0326
0,3937	0,0288	0,3911	0,031	0,3855	0,0366
0,4977	0,0331	0,4979	0,0329	0,4919	0,0395
0,6286	0,0464	0,6351	0,0373	0,6292	0,0454
0,7627	0,0526	0,7688	0,0419	0,7618	0,0546
0,9257	0,0607	0,9327	0,0452	0,9231	0,0702
1,0843	0,0666	1,0891	0,0525	1,0812	0,0828
1,2681	0,0726	1,2699	0,0648	1,2654	0,0916
1,4436	0,0862	1,4441	0,0819	1,4422	0,1023
1,6414	0,0920	1,6411	0,095	1,6403	0,1074
1,8302	0,0985	1,8297	0,1069	1,8293	0,1157
2,0361	0,1037	2,0355	0,1158	2,0354	0,1205
2,2317	0,1119	2,2314	0,122	2,2313	0,1272
2,4408	0,1210	2,4406	0,1285	2,4405	0,1300
2,6390	0,1239	2,6389	0,1342	2,6389	0,1353
2,8475	0,1283	2,8473	0,1418	2,8473	0,1407
3,0445	0,1319	3,0443	0,1487	3,0443	0,1447

3,2670	0,1342	3,2668	0,1619	3,2669	0,1486
3,4757	0,1383	3,4755	0,1688	3,4756	0,1516
3,7191	0,1414	3,7189	0,1713	3,7190	0,1538
3,9883	0,1449	3,9881	0,1759	3,9882	0,1574
4,2615	0,1536	4,2614	0,1788	4,2614	0,1611
4,5109	0,1578	4,5109	0,1816	4,5109	0,1637
4,7397	0,1647	4,7938	0,1825	4,7938	0,1672

Как ДМСО так и состав ДМФА влияет на изменение электродного потенциала при потенциометрическом титровании системы Ag–N,N'-диэтилтиомочевина-ДМФА при 298 К.

В таблице 50 в качестве примера представлены данные потенциометрического титрования серебра (I) с N,N'-ДЭТМ в растворе, содержащем 25 об. % ДМФА.

Таблица 50. Результаты потенциометрического титрования серебра (I) с N,N'-ДЭТМ в растворе, содержащем 25 об. % ДМФА при 298 К. $C_L=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{Ag^+}=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $J=0,1$ моль/л (NaClO₄)

$\Delta E, В$	$E, В$	$C_{N,N'-ДЭТМ} \cdot 10^4,$ моль/л	$[N,N'-ДЭТМ] \cdot 10^4,$ моль/л	$[Ag^+] \cdot 10^6,$ моль/л
0,0067	0,2715	0,039	0,0169	7,6738
0,0180	0,2602	0,079	0,0294	4,9236
0,0196	0,2586	0,119	0,0658	4,6080
0,0213	0,2569	0,196	0,1408	4,2792
0,0244	0,2538	0,272	0,2127	3,7633
0,0259	0,2523	0,347	0,2862	3,5224
0,0288	0,2494	0,458	0,3937	3,1104
0,0331	0,2451	0,566	0,4977	2,6013
0,0464	0,2318	0,706	0,6286	1,5271
0,0526	0,2256	0,842	0,7627	1,1821

0,0607	0,2175	1,010	0,9257	0,8469
0,0666	0,2116	1,170	1,0843	0,6613
0,0726	0,2056	1,350	1,2681	0,5127
0,0862	0,192	1,530	1,4436	0,2958
0,0920	0,1862	1,720	1,6414	0,2306
0,0985	0,1797	1,910	1,8302	0,1749
0,1037	0,1745	2,110	2,0361	0,1393
0,1119	0,1663	2,310	2,2317	0,0987
0,1210	0,1572	2,510	2,4408	0,0674
0,1239	0,1543	2,711	2,6391	0,0586
0,1283	0,1499	2,918	2,8475	0,0480
0,1319	0,1463	3,113	3,0445	0,0406
0,1342	0,144	3,333	3,2670	0,0359
0,1383	0,1399	3,540	3,4757	0,0297
0,1414	0,1368	3,781	3,7191	0,0253
0,1449	0,1333	4,047	3,9883	0,0211
0,1536	0,1246	4,318	4,2615	0,0144
0,1578	0,1204	4,565	4,5109	0,0116
0,1647	0,1135	4,792	4,7397	0,0085
0,1678	0,1104	5,000	4,9500	0,0072
0,1689	0,1093	5,192	5,1443	0,0067

Проведенные исследования показали, что потенциал электродной системы при добавление органического лиганда к нитрат серебра закономерно уменьшается. Такое уменьшение потенциала наблюдается и при изменении концентрации ДМФА в растворе. Этот экспериментальный факт свидетельствует о комплексобразование серебра (I) с N,N'-диэтилтиомочевинной.

Полученные экспериментальные результаты были использованы для определения констант устойчивости комплексов в растворе (табл. 51).

Таблица 51. Величины общих констант устойчивости N,N'-диэтилтиомочевинных(L) комплексов серебра (I) в водно-диметилформамидных растворах при 298 К

Содержание ДМФА, об. %	$\lg\beta[\text{AgL}]^+$	$\lg\beta[\text{AgL}_2]^+$	$\lg\beta[\text{AgL}_3]^+$
25,0	4,81±0,08	8,72±0,18	12,33±0,12
50,0	5,48±0,23	10,01±0,09	13,66±0,06
75,0	6,99±0,20	10,84±0,17	14,19±0,60

Данные таблицы показывают, что увеличение содержания ДМФА в растворе приводит к стабилизации образующихся N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов серебра (I).

Для достоверности полученных результатов нами построены зависимости экспериментальной и теоретической изменения потенциал системы (рис. 14).

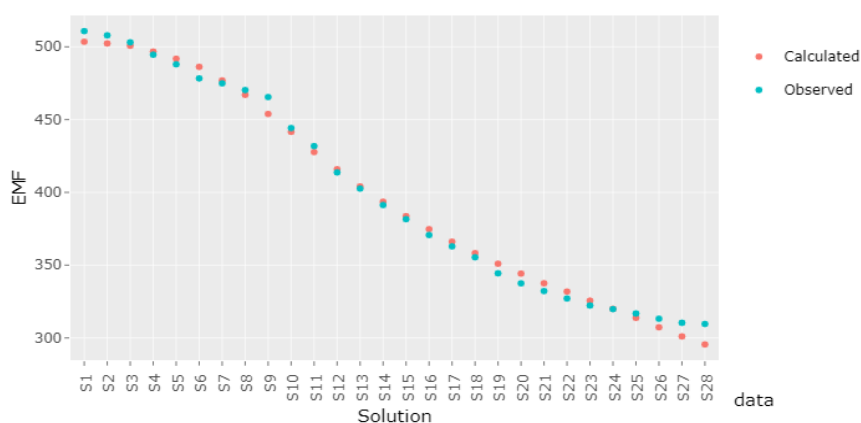


Рисунок 14. Зависимость точки титрования при комплексообразования серебра от $E_{\text{экс.}}$ и $E_{\text{теор.}}$ (Observed, Calculated) в растворе, содержащем 25 об. % ДМФА

Как видно из графика кривые $E_{\text{экс.}}$ и $E_{\text{теор.}}$ сходны между собой. Полученный результат свидетельствует об достоверности образования трех комплексных форм.

В таблице 52 представлены величины энергии Гиббса N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов серебра (I) в водно-органическом растворителе.

Таблица 52. Изменение энергии Гиббса для N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов серебра (I) в растворах, содержащих 25, 50 и 75 об. % ДМФА при 298 К

$\Delta G,$ кДж/моль	ДМФА, 25 об. %		
	$[\text{AgL}]^+$	$[\text{AgL}_2]^+$	$[\text{AgL}_3]^+$
	-27,42	-49,71	-70,29
	ДМФА, 50 об. %		
	-31,24	-57,07	-77,88
	ДМФА, 75 об. %		
-39,85	-61,80	-80,90	

Выявлено, что как в среде вода-ДМСО так и водно-диметилформамидных растворах величина энергии Гиббса принимает отрицательные значение, что свидетельствует в пользу самопроизвольного протекания реакция комплексообразования серебра и N,N'-диэтилтиомочевины.

С целью определения доминирования той или иной комплексной формы величины константы устойчивости были использованы для построения диаграмм распределения комплексных форм, образующихся в системе Ag–N,N'-диэтилтиомочевина-R(растворитель). В качестве примера на рисунке 15

представлены кривые распределения N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов серебра (I) в растворе 25 об. % ДМСО.

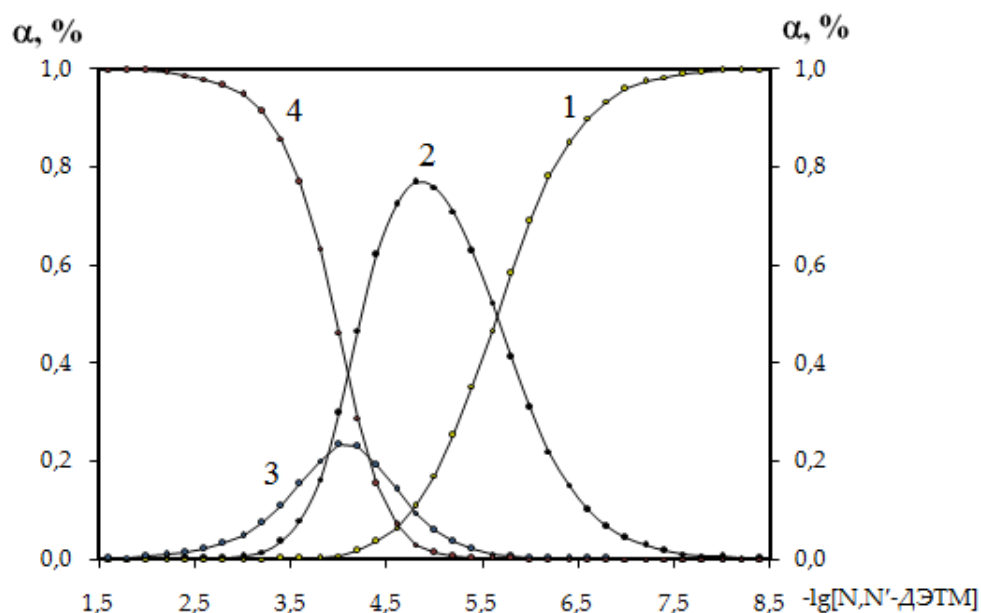
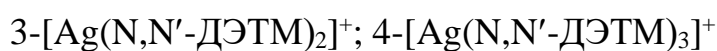


Рисунок 15. Кривые распределения N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов серебра (I) при 298 К. Кривые относятся 1-[Ag⁺]; 2-[Ag(N,N'-ДЭТМ)]⁺;



Из диаграмм распределения найдены $\alpha_{i, \max.}$ в зависимости от равновесной концентрации N,N'-диэтилтиомочевины (табл. 53).

Таблица 53. Максимумы выхода N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов серебра (I) в диметилсульфоксидном растворе (25 об.%)

Комплексные частицы	$\alpha_{i, \max.}$	$\lg[N,N'-ДЭТМ]$
$[Ag(N,N'-ДЭТМ)]^+$	0,76	-4,8
$[Ag(N,N'-ДЭТМ)_2]^+$	0,23	-4,0
$[Ag(N,N'-ДЭТМ)_3]^+$	0,98	-2,4

Как видно, из данных таблиц максимальный выход наблюдается для трехзамещенного комплексного соединения серебра с N,N'-диэтилтиомочевинной.

3.4.3. Комплексообразование серебра (I) с N,N'-диэтилтиомочевинной в водно-спиртовых растворах

В настоящем разделе представлены результаты исследования комплексообразование серебра (I) с N,N'-диэтилтиомочевинной в водно-этанольных и водно-метанольных растворах переменного состава.

В таблице 54 (а, б) в качестве иллюстрации приведены результаты потенциометрического титрования в системе Ag(I)–N,N'-ДЭТМ-метанол(этанол).

Таблица 54. Результаты потенциометрического титрования системы Ag⁺/Ag-N,N'-диэтилтиомочевинном и рассчитанные на их основе равновесные концентрации N,N'-ДЭТМ в растворе, содержащих 25, 50 и 75 об.% метанола

а)

Метанол, об.%					
25		50		75	
[N,N'-ДЭТМ]·10 ⁴ , моль/л	ΔE, В	[N,N'-ДЭТМ]·10 ⁴ , моль/л	ΔE, В	[N,N'-ДЭТМ]·10 ⁴ , моль/л	ΔE, В
0,01013	0,0091	0,02955	0,0028	0,02886	0,0030
0,03317	0,0161	0,06024	0,0055	0,05719	0,0065
0,04722	0,0329	0,09129	0,0083	0,08441	0,0109
0,11329	0,0478	0,15272	0,0150	0,15600	0,0135
0,18500	0,0587	0,21706	0,0216	0,22375	0,0178
0,25862	0,0651	0,28355	0,0279	0,32930	0,0220
0,36772	0,0751	0,38417	0,0382	0,39506	0,0277
0,47545	0,0828	0,48522	0,0499	0,49751	0,0333
0,58140	0,0879	0,58763	0,0593	0,60003	0,0375
0,71914	0,0956	0,72271	0,0710	0,73067	0,0488
0,85307	0,1034	0,85527	0,0813	0,86115	0,0574

0,98351	0,1073	0,98488	0,0895	0,98830	0,0687
1,14127	0,1171	1,14217	0,0995	1,14387	0,0826
1,29371	0,1273	1,29431	0,1096	1,29494	0,0989
1,44110	0,1357	1,44164	0,1151	1,44212	0,1047
1,61160	0,1437	1,61198	0,1230	1,61240	0,1110
1,77547	0,1507	1,77576	0,1296	1,77584	0,1262
1,93305	0,1617	1,93333	0,1347	1,93336	0,1326
2,10949	0,1674	2,10964	0,1456	2,10974	0,1377
2,27837	0,1737	2,27848	0,1536	2,27857	0,1434
2,44018	0,1802	2,44026	0,1600	2,44035	0,1490
2,61701	0,1855	2,61707	0,1653	2,61713	0,1549
2,78575	0,1902	2,78580	0,1708	2,78585	0,1598
2,94696	0,1964	2,94699	0,1770	2,94704	0,1643
3,11991	0,2028	3,11994	0,1825	3,11998	0,1697
3,28459	0,2060	3,28461	0,1883	3,28465	0,1750
3,44157	0,2113	3,44159	0,1923	3,44162	0,1780
3,60761	0,2150	3,60762	0,1964	3,60765	0,1803
3,76544	0,2195	3,76546	0,1992	3,76548	0,1831
3,91567	0,2238	3,91569	0,2011	3,91570	0,1863
4,12791	0,2263	4,12793	0,2032	4,12794	0,1913
4,32585	0,2294	4,32586	0,2044	4,32587	0,1953
4,51087	0,2320	4,51089	0,2076	4,51089	0,1984
4,73959	0,2338	4,73959	0,2112	4,73960	0,2014
4,95000	0,2356	4,95001	0,2136	4,95002	0,2040

б)

Результаты потенциометрического титрования системы $\text{Ag}^+/\text{Ag-N,N}'$ -диэтилтиомочевинном и рассчитанные на их основе равновесные концентрации $\text{N,N}'$ -ДЭТМ в растворе, содержащих 25, 50 и 75 об. % этанола

Этанол, об.%					
25		50		75	
$[\text{N,N}'\text{-ДЭТМ}] \cdot 10^4$, моль/л	ΔE , В	$[\text{N,N}'\text{-ДЭТМ}] \cdot 10^4$, моль/л	ΔE , В	$[\text{N,N}'\text{-ДЭТМ}] \cdot 10^4$, моль/л	ΔE , В
0,01914	0,0240	0,00984	0,2420	0,01909	0,0060
0,04607	0,0340	0,04410	0,2370	0,03769	0,0140
0,11151	0,0510	0,11572	0,2290	0,06513	0,0200
0,18077	0,0730	0,18698	0,2190	0,13367	0,0260
0,25597	0,0760	0,26146	0,2160	0,20202	0,0330
0,36636	0,0830	0,37148	0,2120	0,27296	0,0380
0,47515	0,0850	0,47838	0,2050	0,37915	0,0450
0,58058	0,0960	0,58380	0,2000	0,48465	0,0510
0,71839	0,1060	0,72084	0,1920	0,58932	0,0550
0,85237	0,1180	0,85489	0,1890	0,72514	0,0620
0,98288	0,1230	0,98494	0,1840	0,85787	0,0680
1,14091	0,1300	1,14261	0,1790	0,98696	0,0750
1,29355	0,1350	1,29486	0,1730	1,14356	0,0850
1,44101	0,1420	1,44189	0,1640	1,29516	0,0960
1,61155	0,1480	1,61198	0,1500	1,44189	0,1090
1,77539	0,1620	1,77570	0,1400	1,61204	0,1210
1,93302	0,1670	1,93324	0,1320	1,77578	0,1290
2,10948	0,1700	2,10961	0,1240	1,93332	0,1350
2,27838	0,1730	2,27845	0,1160	2,10971	0,1400
2,44019	0,1790	2,44026	0,1120	2,27854	0,1470

2,61701	0,1860	2,61706	0,1050	2,44031	0,1530
2,78575	0,1910	2,78579	0,1000	2,61712	0,1570
2,94696	0,1960	2,94699	0,0930	2,78584	0,1630
3,11992	0,2010	3,11994	0,0860	2,94703	0,1680
3,28459	0,2030	3,28461	0,0820	3,11997	0,1720
3,44157	0,2100	3,44159	0,0770	3,28465	0,1750
3,60761	0,2140	3,60762	0,0730	3,44162	0,1800
3,76544	0,2180	3,76545	0,0690	3,60764	0,1860
3,91567	0,2200	3,91568	0,0640	3,76547	0,1890
4,12791	0,2240	4,12792	0,0580	3,91569	0,1910
4,32585	0,2250	4,32585	0,0520	4,12794	0,1940
4,51088	0,2260	4,51087	0,0490	4,32587	0,1980

Исследования показали, что изменение состава и природы растворителя не влияет на характер комплексообразования. Этот экспериментальный результат можно видеть из построенной графика зависимости изменение потенциала от равновесной концентрации N,N'-диэтилтиомочевины(рис. 16, 17).

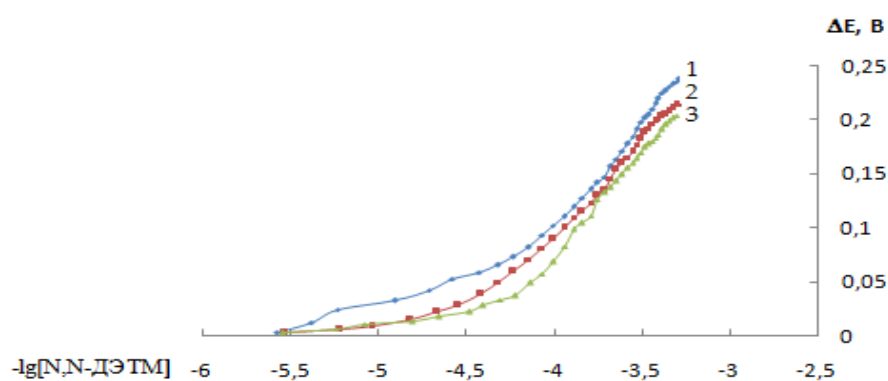


Рисунок 16. Зависимость ΔE от $-\lg[N,N'-\text{ДЭТМ}]$ для комплексов Ag(I) с N,N'-диэтилтиомочевиной в растворе, содержащих 1-25; 2-50 и 3-75 об. % метанола при 298 К

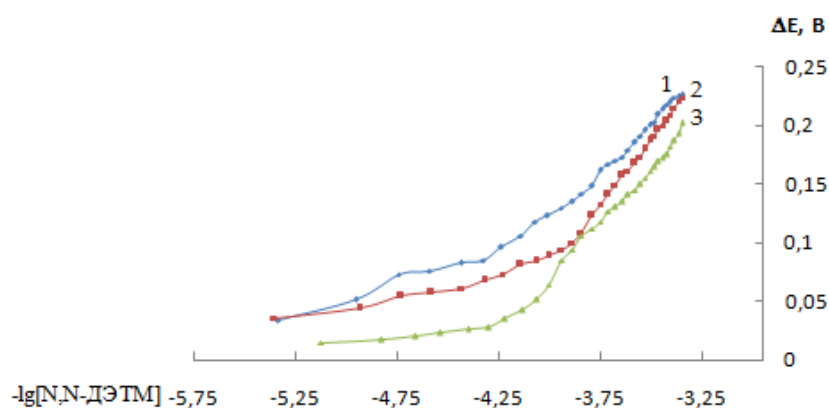


Рисунок 17. Зависимость ΔE от $-\lg[N,N'-\text{ДЭТМ}]$ для комплексов $\text{Ag}(\text{I})$ с N,N' -диэтилтиомочевинной в растворе, содержащих 1-25; 2-50 и 3-75 об. % этанола при 298 К

Изменение потенциал системы, концентрации исходных реагентов в каждой точке титрования при потенциометрическом титровании представлены в таблице 55(а, б).

Таблица 55. Результаты потенциометрического титрования серебра (I) с N,N' -ДЭТМ в растворе, содержащем 25 об. % метанол при 298 К. $C_L=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{\text{Ag}^+}=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $J=0,1$ моль/л (NaClO_4)

а)

$\Delta E, \text{В}$	$E, \text{В}$	$C_{N,N'-\text{ДЭТМ}} \cdot 10^4,$ моль/л	$[N,N'-\text{ДЭТМ}] \cdot 10^4,$ моль/л	$[\text{Ag}^+] \cdot 10^6,$ моль/л
0,0091	0,2864	0,039	0,01013	6,9895
0,0161	0,2794	0,079	0,03317	5,3014
0,0329	0,2626	0,119	0,04722	2,7460
0,0478	0,2477	0,196	0,11329	1,5255
0,0587	0,2368	0,272	0,18500	0,9903
0,0651	0,2304	0,347	0,25862	0,7660
0,0751	0,2204	0,458	0,36773	0,5130
0,0828	0,2127	0,566	0,47546	0,3759
0,0879	0,2076	0,672	0,58141	0,3048

0,0956	0,1999	0,809	0,71914	0,2225
0,1034	0,1921	0,942	0,85307	0,1618
0,1073	0,1882	1,070	0,98351	0,1371
0,1171	0,1784	1,230	1,14127	0,0919
0,1273	0,1682	1,380	1,29371	0,0608
0,1357	0,1598	1,530	1,44111	0,0431
0,1437	0,1518	1,690	1,61160	0,0309
0,1507	0,1448	1,860	1,77547	0,0230
0,1617	0,1338	2,010	1,93305	0,0147
0,1674	0,1281	2,190	2,10949	0,0116
0,1737	0,1218	2,350	2,27837	0,0088
0,1802	0,1153	2,510	2,44018	0,0067
0,1855	0,1100	2,690	2,61701	0,0053
0,1902	0,1053	2,860	2,78575	0,0043
0,1964	0,0991	3,020	2,94696	0,0033
0,2028	0,0927	3,190	3,11992	0,0025
0,2060	0,0895	3,350	3,28459	0,0021
0,2113	0,0842	3,510	3,44157	0,0017
0,2150	0,0805	3,670	3,60761	0,0015
0,2195	0,0760	3,830	3,76544	0,0012
0,2238	0,0717	3,980	3,91567	0,0009
0,2263	0,0692	4,190	4,12791	0,0008
0,2294	0,0661	4,380	4,32585	0,0007
0,2320	0,0635	4,570	4,51087	0,0006
0,2338	0,0617	4,790	4,73958	0,00058
0,2356	0,0599	5,000	4,95000	0,00052

б)

Результаты потенциметрического титрования серебра (I) с N,N'-ДЭТМ в растворе, содержащем 25 об. % этанол при 298 К. $C_L=1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{Ag^+}= 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $J=0,1$ моль/л ($NaClO_4$)

$\Delta E, B$	E, B	$C_{N,N'-ДЭТМ} \cdot 10^4,$ моль/л	$[N,N'-ДЭТМ] \cdot 10^4,$ моль/л	$[Ag^+] \cdot 10^6,$ моль/л
0,0240	0,2790	0,794	0,0191	3,8982
0,0340	0,2690	0,119	0,0461	2,6309
0,0510	0,2520	0,196	0,1115	1,3469
0,0730	0,2300	0,272	0,1807	0,5676
0,0760	0,2270	0,347	0,2559	0,5012
0,0830	0,2200	0,458	0,3664	0,3773
0,0850	0,2180	0,566	0,4751	0,3450
0,0960	0,2070	0,672	0,5806	0,2224
0,1060	0,1970	0,809	0,7184	0,1485
0,1180	0,1850	0,942	0,8524	0,0917
0,1230	0,1800	1,070	0,9829	0,0744
0,1300	0,1730	1,230	1,1409	0,0557
0,1350	0,1680	1,380	1,2935	0,0450
0,1420	0,1610	1,530	1,4410	0,0337
0,1480	0,1550	1,690	1,6115	0,0262
0,1620	0,1410	1,860	1,7754	0,0148
0,1670	0,1360	2,010	1,9330	0,0120
0,1700	0,1330	2,190	2,1095	0,0104
0,1730	0,1300	2,350	2,2784	0,0091
0,1790	0,1240	2,510	2,4402	0,0070
0,1860	0,1170	2,690	2,6170	0,0052
0,1910	0,1120	2,860	2,7857	0,0042

0,1960	0,1070	3,020	2,9469	0,0034
0,2010	0,1020	3,190	3,1199	0,0027
0,2030	0,1000	3,350	3,2846	0,0024
0,2100	0,0930	3,510	3,4416	0,0018
0,2140	0,0890	3,670	3,6076	0,0015
0,2180	0,0850	3,830	3,7655	0,0012
0,2200	0,0830	3,980	3,9156	0,0011
0,2240	0,0790	4,190	4,1279	0,0009
0,2250	0,0780	4,380	4,3258	0,00088
0,2260	0,0770	4,570	4,5108	0,00082

Установлено, что как в этанольном, так и метанольном растворе наблюдается уменьшение электродного потенциала системы при потенциометрическом титровании. Полученные результаты были использованы для определения констант устойчивости комплексов серебра (табл. 56 а, б).

Таблица 56. Величины общих констант устойчивости N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов серебра (I) в водно-метанольных растворах при 298 К

а)

Содержание метанол, об. %	$\lg\beta[\text{AgL}]^+$	$\lg\beta[\text{AgL}_2]^+$	$\lg\beta[\text{AgL}_3]^+$
25	4,60±0,44	9,93±0,03	13,53±0,01
50	5,33±0,07	9,12±0,29	13,72±0,04
75	5,62±0,08	10,29±0,06	13,94±0,04

б)

Величины общей константы устойчивости N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов серебра (I) в водно-этанольных растворах при 298 К

Содержание этанол об. %	$\lg\beta[\text{AgL}]^+$	$\lg\beta[\text{AgL}_2]^+$	$\lg\beta[\text{AgL}_3]^+$
25	5,24±0,06	9,32±0,14	13,24±0,06
50	5,53±0,06	10,03±0,06	13,62±0,03
75	6,01±0,07	10,44±0,07	14,04±0,05

Показано, что величины констант устойчивости возрастают с повышением содержания спирта в растворе. Этот экспериментальный факт показывает влияние сольватации на реагентов при комплексообразование.

Полученные результаты показывают, что определяющим фактором, влияющим на изменение устойчивости комплексов при изменение растворителя является увеличение различий в сольватном состоянии центрального атома и комплексных ионов. Вероятно, это является результатом глубокой энергетической и структурной перестройки координационной сферы центрального иона в процессе комплексообразования.

Полученные константы устойчивости N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов серебра (I) в водно-спиртовых растворах были использованы для определения энергии Гиббса образования комплексов(табл. 57).

Таблица 57. Изменение энергии Гиббса для N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов серебра (I) в растворах, содержащих 25, 50 и 75 об. % метанол при 298 К

$$\Delta G = -2,3 \cdot R \cdot T \cdot \lg \beta_i$$

$\Delta G,$ кДж/моль	Метанол, 25 об. %		
	$[\text{Ag}(\text{N},\text{N}'\text{-ДЭТМ})]^+$	$[\text{Ag}(\text{N},\text{N}'\text{-ДЭТМ})_2]^+$	$[\text{Ag}(\text{N},\text{N}'\text{-ДЭТМ})_3]^+$
	-26,23	-56,61	-77,14
	Метанол, 50 об. %		
	-30,38	-51,99	-78,22
	Метанол, 75 об. %		
-32,04	-58,67	-79,47	

Установлено, что возрастание содержания спирта приводит к уменьшению величины энергии Гиббса процесса комплексообразования серебра (I) с N,N'-диэтилтиомочевинной.

На основании численных значений констант устойчивости комплексов серебра (I) с N,N'-диэтилтиомочевинной построены дигараммы распределения комплексных форм в растворе 25 об. % этанола (рис. 18).

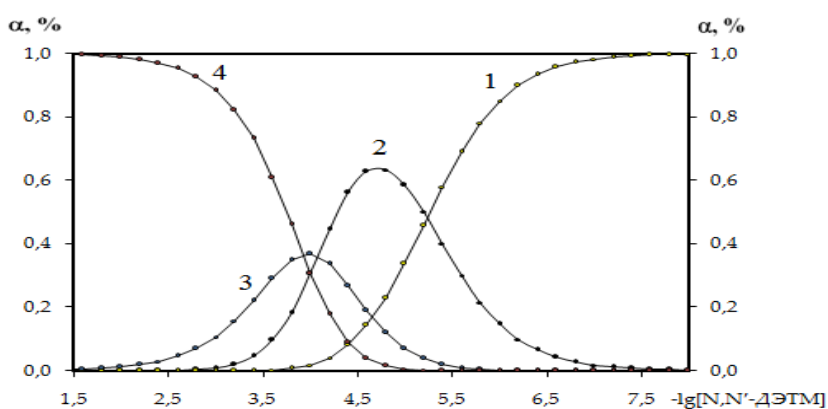


Рисунок 18. Кривые распределения N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов серебра (I) при 298 К. Кривые относятся 1- $[\text{Ag}^+]$; 2- $[\text{Ag}(\text{N},\text{N}'\text{-ДЭТМ})]^+$;

3- $[\text{Ag}(\text{N},\text{N}'\text{-ДЭТМ})_2]^+$; 4- $[\text{Ag}(\text{N},\text{N}'\text{-ДЭТМ})_3]^+$

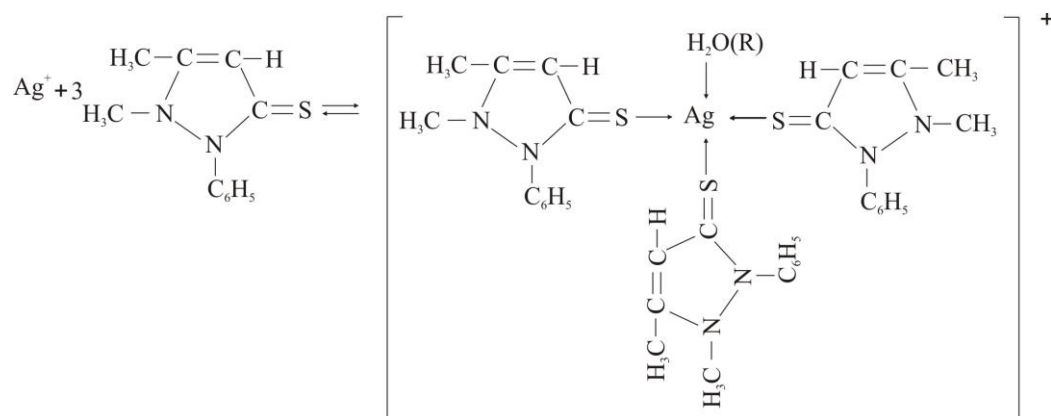
В таблице 58 представлены максимумы выхода комплексов в зависимости от концентрации органического лиганда.

Таблица 58. Максимумы выхода комплексов серебра (I) с N,N'-диэтилтиомочевиной в растворе вода-этанол(25 об.%)

Комплексные частицы	$\alpha_i^{\max.}$	$\lg[N,N'\text{-ДЭТМ}]$
$[\text{Ag}(N,N'\text{-ДЭТМ})]^+$	0,63	-4,8
$[\text{Ag}(N,N'\text{-ДЭТМ})_2]^+$	0,30	-4,0
$[\text{Ag}(N,N'\text{-ДЭТМ})_3]^+$	0,98	-2,2

Анализ кривых распределения показывает, что при переходе от монозамещенного комплекса к трехзамещенным наблюдается резкое увеличение выхода комплекса.

Согласно определенным потенциометрическим методом, мольным соотношениям, а также опираясь на значение координационных чисел и дентатность органического лиганда предложены процессы образования и составы образующихся комплексов. В качестве примера ниже приводится схема образования трехзамещенного тиопиринового комплекса серебра (I):



Таким образом, исследование кислотно-основных свойства тиопирина и N,N'-диэтилтиомочевины в водно-органических растворах переменного состава дал возможность отнести их к слабым основаниям. Построены диаграммы распределения протонированных, депротонированных и

нейтральных форм используемых органических лигандов в широком диапазоне рН в зависимости от природы растворителя и органического лиганда. Установлено влияние природы органического лиганда, растворителя и концентрации неводного компонента на характер, состава, устойчивости и термодинамических функций процесса комплексообразования серебра (I). Установлено образование трехзамещенного тиопиринового комплексного соединения серебра в воде и водно-органических растворах переменного состава. Выявлено, влияние природы и состава водно-органических растворителей на устойчивости комплексного соединения серебра с ТП. Определены термодинамические характеристики образования трехзамещенного комплексного соединения серебра. Установлено, что N,N'-диэтилтиомочевина с Ag(I) реагирует ступенчато с образованием трех комплексных форм составов $[Ag(N,N'\text{-ДЭТМ})]^+$, $[Ag(N,N'\text{-ДЭТМ})_2]^+$ и $[Ag(N,N'\text{-ДЭТМ})_3]^+$ соответственно. Установлено, что увеличение содержания органического растворителя в растворе приводит к возрастанию величина констант устойчивости.

Выводы

1. По результатам проведенных исследований определены кислотно-основные свойства тиопирина и N,N'-диэтилтиомочевины в водных и водно-органических растворах. Определены величины констант ионизации ТП и N,N'-ДЭТМ в воде и водно-органических растворах. Выявлено, что как тиопирин, так и N,N'-диэтилтиомочевина ведут себя как однокислотные слабые основания [1-А, 2-А, 5-А, 16-А].
2. Методом потенциометрического титрования впервые исследован процесс комплексообразования Ag(I) с тиопирином. На основании экспериментальных результатов сделан вывод, что серебро (I) присоединяет сразу три молекулы тиопирина по уравнению $Ag^+ + 3ТП = [Ag(ТП)_3]^+$ во всех изученных температурах. Показано, что с увеличением температуры величина общей константы образования тиопиринового комплекса Ag(I) уменьшается [1-А, 2-А, 4-А, 6-А, 7-А].
3. Впервые установлено, что Ag(I) с N,N'-диэтилтиомочевинной реагирует ступенчато с образованием трех комплексных форм составов $[Ag(N,N'-ДЭТМ)]^+$, $[Ag(N,N'-ДЭТМ)_2]^+$ и $[Ag(N,N'-ДЭТМ)_3]^+$ соответственно. Выявлено, что увеличение содержание растворителя сопровождается увеличением констант устойчивости образующихся N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов серебра (I). С целью определения доминирования комплексных форм рассчитаны кривые распределения комплексов серебра (I) в водно-органических растворах [5-А, 16-А].
4. Установлено, что потенциал системы Ag^+/Ag с возрастанием процентного содержания ДМФА и ДМСО в растворе уменьшается. Выявлено, что при переходе из воды в водно-органический раствор ДМФА(ДМСО) константа устойчивости комплекса $[Ag(ТП)_3]^+$ уменьшается [2-А, 8-А, 9-А, 15-А].

5. Показано, что при переходе из воды к водно-спиртовым растворам (25 об. %) метанол (этанол) в начале наблюдается резкое уменьшение константы устойчивости, а затем при увеличении концентрации органического растворителя наблюдается плавное уменьшение значения $\lg\beta[\text{Ag}(\text{ТП})_3]^+$ [3-А, 10-А, 11-А, 13-А, 14-А].

6. С использованием констант устойчивости определены термодинамические функции процесса комплексообразования. Выявлено, что образование тиопиринового трехзамещенного комплекса серебра сопровождается выделением тепла. Величина ΔS имеет положительное значение. Показано, что образование трёхзамещенного комплекса серебра (I) сопровождается отрицательным значением величины ΔG . При возрастании объёмного процента, как метанола, так и этанола в растворе значение свободной энергии Гиббса образования комплекса $[\text{Ag}(\text{ТП})_3]^+$ увеличивается [1-А, 4-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов

1. Экспериментальные полученные результаты в работе имеют как фундаментальный так и прикладной характер. Полученные новые экспериментальные данные по кислотно-основным свойствам тиопирина, N,N'-диэтилтиомочевины в водно-органических растворах, влияния природы органического лиганда и растворителя на устойчивость их комплексов с серебром как биологически активных объектов, имеют практическое значение для решения прикладных задач медицины, фармакологии и сельского хозяйства.
2. Полученные данные вносят существенный вклад в развитие протекания комплексообразования при смене растворителя и позволяют понять механизм протекающих процессов.
3. Точность полученных экспериментальных данных позволяет использовать их в качестве справочного материала.

Список литературы

1. Hernandez W., Paz Ju., Vaisberg A. et al. // Bioinorganic Chemistry and Applications. 2008. Article ID.690952. 9 pages. doi:10.1155/2008/690952.
2. Zhong Z. et al. Synthesis of acyl thiourea derivatives of chitosan and their antimicrobial activities in vitro // Carbohydrate Research. – 2008. –Т. 343. – № 3. – С. 566-570.
3. Isab A. A. et al. Synthesis, characterization and antimicrobial studies of mixed ligand silver (I) complexes of thioureas and triphenylphosphine; crystal structure of $\{[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{thiourea})(\text{NO}_3)]_2 \cdot [\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{thiourea})_2(\text{NO}_3)_2]\}$ // Polyhedron. – 2010. –Т. 29. – № 4. –С. 1251-1256.
4. Wan Zullkiplee W. S. H. et al. Bis-thiourea bearing aryl and amino acids side chains and their antibacterial activities //Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements. – 2014. –Т. 189. – № 6. –С. 832-838.
5. del Campo R. et al. N-benzoyl-N'-alkylthioureas and their complexes with Ni(II), Co(III) and Pt(II)–crystal structure of 3-benzoyl-1-butyl-1-methylthiourea: activity against fungi and yeast //Journal of Inorganic Biochemistry. – 2004. –Т. 98. – № 8. –С. 1307-1314.
6. Saeed S. et al. Synthesis, characterization and biological evaluation of some thiourea derivatives bearing benzothiazole moiety as potential antimicrobial and anticancer agents // European journal of medicinal chemistry. – 2010. – Т. 45. – № 4. – С. 1323-1331.
7. Москва, В.В. Понятие кислоты и основания в органической химии. Соревковский образовательный журнал. –№12. – 1996. – С. 34-40.
8. Волянский, О.В. Комплексные соединения переходных металлов с новыми карбо(гетеро)циклическими хелатирующими лигандами. Синтез, свойства: дис. ... д-ра. хим. наук / О.В. Волянский. – Москва, - 2017. – 278 с.

9. Яковлева, М.А. Депротонирование пиразола и его аналогов водным ацетатом меди в присутствии триэтиламина / М.А. Яковлева, Е.В. Кушан, Н.С. Болтачева, В.И. Филякова, С.Е. Нефедо // Журнал неорганической химии. – 2012. – Т. 57. – № 2. – С. 222–234.
10. Сальников, Д.С. Кислотно-основные свойства сульфоксиловой кислоты и диоксидов тиомочевинны и их реакционная способность в редокс процессах: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Сальников Д.С. – Иваново, - 2008. – 16 с.
11. Девятков, Ф.В. Кислотно-основные свойства L-гистидина в средах вода-ацетонитрил и вода-диметилформаид переменного состава / Ф.В. Девятков, К.А. Игнатъева // Учёные записки Казанского государственного университета. Естественные науки. 2005.–Т. 147. – С. 49-64.
12. Некрасова, Л.П. Кислотно-основные свойства и спектральные эффекты протонирования диаминов бензимидазольного ряда / Л.П. Некрасова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2017. - № 8. – С. 231-236.
13. Неклюдов, В.В. Кислотно-основные свойства бис(гидразинокaрбонилметил)сульфоксида и его комплексообразующая способность в отношении меди(II) и никеля(II) / В.В. Неклюдов, С.Г. Фаттахов и др. // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84. – Вып. 3. – С. 508-512.
14. Мирзохонов, Д.Ч. Комплексообразование кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в интервале 283-323 К / Д.Ч. Мирзохонов, К.С. Мабаткадамова, С.М. Сафармамадов // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук. - 2016. - №1/3 (200). - С. 138-143.
15. Мирзохонов, Д.Ч. Комплексообразование кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом при разных ионных силах / Д.Ч. Мирзохонов, К.С. Мабаткадамова, С.М. Сафармамадов // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук. - 2017. - № 1/4. - С. 146-150.

16. Мирзохонов, Д.Ч. Комплексообразование кадмия (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-спиртовых растворах / Д.Ч. Мирзохонов, К.С. Мабаткадамзода, С.М. Сафармамадов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). - 2018. - № 44(70). - С. 3-6.
17. Сафармамадов, С.М. Устойчивость 2-меркаптобензимидазольных комплексов серебра(I) в водно-метанольных растворах / С.М. Сафармамадов, З.И. Каримова, К.С. Мабаткадамзода, Ю.Ф. Баходуров, А.С. Содатдинова // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук. - 2020. - № 2. - С. 168-176.
18. Safarmamadova S.M., Karimova Z.I., Bakhodurova Yu.F., and Mabatkadanzoda K.S. Formation of Complexes of Silver (I) and 2-Mercaptobenzimidazole in Water–Ethanol Solutions. ISSN 0036-0244, Russian Journal of Physical Chemistry A, 2020, Vol. 94, No. 6, pp. 1119–1124. Pleiades Publishing, Ltd., 2020, Russian Text ©The Author(s), 2020, published in Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 2020, Vol. 94, No. 6, pp. 844–849.
19. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра (I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в растворителе вода-этанол / А.С. Содатдинова, Т.Р. Усачева, С.М. Сафармамадзода / Журнал физической химии. - 2020. - Т. 94. - № 6. - С. 22-31.
20. Surayo Bobosaidzoda, Anjuman Sodatdinova, Khazon Akimbekova, Diana Alister, Evgeniy Molchanov, Yuriy Marfin, Tatyana Usacheva and Safarmamad Safarmamadzoda, Thermodynamics of Ag(I) Complex Formations with 2-Mercaptoimidazole in Water-Dimethyl Sulfoxide Solvents/Inorganics 2023, 11, 199. P. 2-10.
21. Живописцев, В. П. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты / В.П. Живописцев, Б.И. Петров // Ученые записки ПГУ. - № 324. – Пермь. - 1974. - 284 с.

22. Петров, Б.И. Антипирин как аналитический реагент (обзор) / Б.И. Петров, С.И. Рогожников // Органические реагенты в аналитической химии: Межвуз. сб. науч. тр. – Пермь. - 1985. – С. 3-36.
23. Долгорев, А.В. Дитиопирилметан и его аналоги как аналитические реагенты. Синтез и свойства / А.В. Долгорев, Я.Г. Лысак, Ю.Ф. Зибарова, А.П. Лукоянов // ЖАХ. - 1980. - Т. 35. - № 5. – С. 854-861.
24. Долгорев, А.В. Дитиопирилметан и его аналоги как аналитические реагенты. Использование комплексообразования дитиопирилметана с золотом, висмутом, молибденом / А.В. Долгорев, Я.Г. Лысак // ЖАХ. - 1974. - Т. 29. - № 9. – С. 1766-1770.
25. Акимов, В.К. Тиопирин и его некоторые производные как аналитические реагенты на осмий / В.К. Акимов, А.И. Бусев, Л.Я. Клиот // ЖАХ. - 1977. - Т. 32. - № 5. – С. 1004-1008.
26. Долгорев, А.В. Тиопирин и тиопирилметан - новые аналитические реагенты. Синтез и свойства / А.В. Долгорев, Я.Г. Лысак, Ю.Ф. Зибарова // Применение производных пиразолона в аналитической химии; Межвуз. Сб. науч. тр. Пермь. - 1977. - С. 8-15.
27. Акимов, В. К. Комплексные соединения тиопирина с платиной и рением / В. К. Акимов, Б. Е. Зайцев, И.А. Емельянова, Л.Я. Клиот // ЖАХ. - 1976. - Т. 21. - № 12. – С. 3288-3296.
28. Долгорев, А.В. Фотометрическое определение палладия с дитиопирилметаном в сплавах на железной основе // Заводская лаборатория. - 1978. - Т. 44. - № 2. - С. 1050-1052.
29. Щербакова Л.В., Применение серосодержащих производных пиразола в потенциометрическом титровании / Л.В.Щербакова, Б.И.Петров, В.К.Чеботарёв, И.Ю. Ефремова // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2004.– Т. 47.– № 7. –С. 119-123.
30. Chebotarev, V. Possibilities of dithiopyrilmethane as the new potentiometric titrant / V. Chebotarev, B. Petrov, L. Sherbakova, I.

Voronkina // International congress on Analytical chemistry. Abstracts. Volume 1. Moscow. Russia. June 15-21. - 1997. D-21.

31. Щербакова Л.В. Потенциометрическое определение благородных металлов дитиопирилметаном / Л.В.Щербакова, Б.И. Петров, В.К. Чеботраёв // Известия Алтайского государственного университета. № 3 (17). - 2000. - С. 28-30.
32. Домина, Г.А. Синтез комплексов 1,3-бис(пиразол-1-ил)пропанов с ионами переходных металлов / Г.А. Домина, А.С. Потапов, А.И. Хлебников, Цзидэ Ван // Ползуновский вестник. - 2008. - № 3. - С. 10-13.
33. Бушуев, М.Б. Синтез и строение (бис(3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил)метан)дидиодокобальта (II) / М.Б. Бушуев, А.В. Выворец, Е.В. Пересыпкина, Д.Ю.Наумов, А.С.Потапов, А.И. Хлебников, С.Ф. Василевский, Л.Г. Лавренова // Журн. структ. химии. – 2005. – Т. 46. –№ 6. – С. 1141-1145.
34. Шульгин, В.Ф. Синтез и исследование биядерных комплексов меди(II) с ацилгидразонами 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразолов / В.Ф. Шульгин, А.И. Обух, Э.Б. Русанов, В.Я. Зуб, В.В. Минин // Журн. неорг. химия. – 2009. – Т. 54. – № 8. – С. 1288-1295.
35. Нефедов, С.Е. Синтез и строение трехъядерных пиразолат-мостиковых ацетатов $M_3([\mu\text{-dmpz}]_4(\text{Hdmpz})_2](\text{OOCMe})_2$, (M-Zn,Co; Hdmpz=3,5-диметилпиразол) / С.Е. Нефедов, И.В. Прусс, Е.В. Перова, Г.Л. Камалов // Журн. неорг. химия. – 2009. – Т. 54. – № 11. – С. 1792-1807.
36. Ананьев, И.В. Биядерные пиразолат-мостиковые комплексы цинка $Zn_2([\mu\text{-dmpz}]_4(\text{Hdmpz})_2)(\text{OOCR})_2$, (R-Me, Ph; Hdmpz–3,5-диметилпиразол) /И.В.Ананьев, Е.В.Перова, С.Е.Нефедов // Журн. неорг. химия. – 2010. – Т.55. – № 1. – С. 43-55.
37. Иванова, Т.М. Изучение комплексных соединений галогенида кобальта(II) с 2-(1Н-пиразол-1-ил)-4(3Н)-пиридином / Т.М.

- Иванова, А.В. Наумкин, Р.В. Линко, А.В. Петров, М.И. Базанов, К.М. Дюмаев // Журн. неорг. химия. – 2007. – Т. 52. – № 10. – С. 1629-1631.
38. Березовский, Г.А. Термодинамические свойства комплексного соединения нитрата железа(II) с трис(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном / Г.А. Березовский, В.А. Далецкий, Д.П. Пищур, А.Д. Стрекалова, Л.Г. Лавренова // Журн. физич. химии. – 2013. – Т. 87. – № 8. – С. 1285-1288.
39. Никовский, И.А. Новый оксокомплекс железа(III) с замещенным 2,6-бис(пиразол-3-ил)пиридином / И.А. Никовский, А.В. Полежаев, Е.К. Мельникова, Ю.В. Нелюбина // Журн. неорг. химия. – 2020. – Т. 65. – № 6. – С. 797-803.
40. Бекназарова, Н.С. Комплексообразование ртути (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 0.1 моль/л HNO_3 в интервале температур 273-338 К / Н.С. Бекназарова, Дж.О. Шоалифов., А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов // Журн. физич. химии. – 2016. – Т. 87. – № 90. – С. 1-6.
41. Хасанов, Ф.Н. Координационные соединения меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом / Ф.Н. Хасанов, С.М. Сафармамадов, Ю.Ф. Баходуров // Вестник ТНУ. – 2017. – № 1/2. – С. 201-205.
42. Рахматуллоев Б.К. Комплексообразование Fe(II) и Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Автореф. дисс. канд. хим. наук.– Душанбе, - 2020. – 21 с.
43. Щербакова, Л.В. Физико-химические параметры комплексов ионов металлов с тиопроизводными пиразола и способ определения констант равновесия: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Л.В. Щербакова. – Барнаул, 2005. - 28 с.
44. Перова, Е.В. Реакции водного ацетата меди с триэтиламином и 3,5-диметилпиразолом / Е.В. Перова, М.А. Яковлева, Е.О. Баранова, И.В.

- Ананьев, С.Е. Нефедов // Журн. неорганической химии. – 2010. – Т. 85. – № 5. – С. 768-780.
45. Тихомирова, А. В. Комплексные соединения хлоридов кобальта (II) и никеля (II) с тиомочевинной / А. В. Тихомирова, Э. С. Татарина // Вестник Кузбасского государственного технического университета. Химические технологии. – Кузбасс. – 2009. - № 2 (72). - С. 118-120.
46. Сафармамадов, С.М. Комплексные соединения серебра (I) с N,N-этилтиомочевинной / С.М. Сафармамадов, А.С. Содатдинова, // Вестник ТНУ. Сер. естеств. наук. – Душанбе, 2015. – № 1/1 – С. 123-128.
47. Сафармамадов, С.М. Комплексообразование серебра с N,N'-этилтиомочевинной при 288-328 К / С.М. Сафармамадов [и др.] // Док. Академии наук Республике Таджикистан. – Душанбе. - 2013. – Т. 56. – № 7. – С. 541.
48. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра с N,N'-этилтиомочевинной / А.С. Содатдинова [и др.] // Извест. Академии наук РТ – Душанбе. - 2012. – № 4. – С. 41.
49. Самадов, А. С. Исследование равновесий комплексообразования ионов серебра(I) с N-фенилтиомочевинной в водном растворе / А.С. Самадов, И.В. Миронов, И.Г. Горичев, А.Ф. Степнова // Журн. неорганической химии. – 2020. – Т. 65. – № 7. – С. 995-999.
50. Орысык, С.И. Синтез и спектральная характеристика комплексов палладия с 1-аллил-3-пиридин-2-ил-тиомочевинной / С.И. Орысык, Л.Н. Рыбачук, В.И. Пехньо, В.В. Орысык // Журн. неорганической химии. – 2011. – Т. 56. – № 11. – С. 1830-1834.
51. Яновская, Э.С. Образование разнолигандных комплексов свинца(II), кадмия(II) и цинка(II), сорбированных на поверхности крепнеземов с химически закрепленными N-пропил-N-аллилтиомочевинными и меркаптопропильными группами / Э.С. Яновская, Назаренко Е.В. // Журн. неорганической химии. – 2007. – Т. 52. – № 4. – С. 561-565.

52. Сафармамадов, С.М. Комплексные соединения рения(V) с производными тиомочевины, азолсодержащими лигандами и аспекты их применения: автореф. дис... докт. хим. наук / С.М. Сафармамадов. – Воронеж, - 2008. – 41 с.
53. Курбонова Ф.Ш. Комплексные соединения рения(V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Ф.Ш. Курбонова. – Душанбе, - 2015. – 21 с.
54. Категов, К.В. Исследование комплексообразование рения(V) с N,N-этилентиомочевинной / К.В. Категов, Т.В. Зегжда, Н.В. Фадеева, Ю.Н. Кукушкин // Журн. неорган. химии. - 1974. - Т. 19. - № 8. - С. 2118-2123.
55. Сафаров, С.И. Комплексные соединения рения(V) с N,N-диэтилтиомочевинной и N-ацетилтиомочевинной: автореф. дис. ... канд. хим. наук / С.И. Сафаров. – Душанбе, - 2021. – 22 с.
56. Аминджанов, А.А. Взаимодействие газообразного аммиака с N,N'-этилентиомочевинными комплексами рения(V) / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Э.Д. Гозиев // Доклады АН РТ. – 2010. – Т. 53. – № 7. – С. 522-526.
57. Котеков, К.В. Комплексные соединения рения(V) с тиомочевинной и N,N'-этилентиомочевинной / К.В. Котеков, Н.В. Фадеева, Ю.Н. Кукушкин // Журн. общей химии. - 1973. - Т. 43. - Вып. 5. - С. 1182-1184.
58. Махмуд, Мохамед Машали. Комплексные соединения рения(V) с производными тиомочевины: автореф. дис. ...канд. хим. наук / М. М. Махмуд. - Иваново, - 1992. - 22 с.
59. Сергеева, А.Н. Цианотиомочевинное соединение серебра / А.Н.Сергеева, Д.И. Семенишин // Журн. неорг. химии. – 1973. – Т. XVIII. – Вып. 8. – С. 2081-2084.
60. Федоров, В.А. Исследование комплексообразования ионов кадмия с алкилпроизводными тиомочевины в растворах / В.А. Федоров,

- А.В. Федорова, Г.Г. Нифантьева // Журн. неорг. химии. – 1975. – Т. XX. – Вып. 7. – С. 1748-1751.
61. Казаков, В.П. Окислительно-восстановительный потенциал тиомочевинного комплекса золота(I) / В. П. Казаков, А. И. Лапшин, Б. И. Пещевицкий // Журн. неорганической химии. – 1964. – Т. 9. – Вып. 5. – С. 1299-1300.
62. Лешок, А.А. Комплексообразование ионов некоторых р- и d-металлов с S-донорными лигандами и селеномочевинной: автореф. дис. ... канд. хим. наук / А.А. Лешок. – Красноярск, - 2011. – 20 с.
63. Харитонов, Ю.Я. ИК-спектры поглощения и нормальные колебания комплексов металлов с тиомочевинной / Ю.Я. Харитонов, В.Д. Брега, А.В. Аблов, Н.Н. Проскина // Журнал неорганической химии. – 1973. – Том 16. – С. 2166–2167.
64. Самадов, А.С. Исследование равновесий комплексообразования ионов серебра(I) с N-фенилтиомочевинной в водном растворе / А.С. Самадов, И.В. Миронов, И.Г. Горичев, А.Ф. Степнова // Журнал неорганической химии. – июль 2020. – Т. 65. – № 7. – С. 995 – 999 (анг. Перевод. Russian Journal of Inorganic Chemistry, – 2020, – Vol. 65, – No. 7, – pp. 1081–1084).
65. Самадов, А.С. Исследование комплексообразования серебра(I) с некоторыми производными тиомочевинной в водном растворе / А.С. Самадов, И.В. Миронов, И.Г. Горичев, О.В. Ковальчукова, А.Ф. Степнова // Журнал общей химии. – 2020. – Т. 90. – № 11. – С. 1738 – 1742 (анг. Перевод. Russian Journal of General Chemistry, – 2020, – Vol. 90, – No. 11, – pp. 2111–2114).
66. Самадов, А.С. Устойчивость моноядерных и биядерных комплексов серебра(I) с тиосемикарбазидом в водном растворе / А.С. Самадов, И.Г. Горичев, А.Н. Кузьменко, О.Н. Плахотная, А.В. Кузин, Э.Ф. Файзуллоев // Вестник московского университета, серия 2, химия. –

2021. – Т. 62. – № 2. – С. 152 – 157 (анг. Перевод. Moscow University Chemistry Bulletin, – 2021, – Vol. 76, – No. 1, – pp. 66–70.)
67. Самадов, А.С. Потенциометрическое исследование процесса комплексообразования ионов меди(II) с тиомочевинной в кислой среде / А.С. Самадов, И.Г. Горичев, Е.А. Елисеева // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия Естественные науки. – 2021. – № 2 (95). – С. 131-141. (анг. Перевод. Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences, – 2021, – No. 2 (95), – pp. 134–141.
68. Самадов, А.С. Потенциометрическое определение окислительно-восстановительных потенциалов системы: тиомочевина и некоторые ее N-замещенные / А.С. Самадов, И.В. Миронов, Г.З. Казиев, О.В. Ковальчукова, А.Ф. Степнова // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2021. – Т. 64. – Вып. 7. – С. 27-32 (анг. Перевод ChemChem. Tech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. – 2021. – V. 64. – № 7. – P. 27-32.
69. Самадов, А.С. Исследование процесса комплексообразования меди(II) с тиосемикарбазидом в водном растворе / А.С. Самадов, И.Г. Горичев, Г.З. Казиев, Э.Ф. Файзуллозода, А.Ф. Степнова // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95. – № 9. – С. 1385 – 1389.
70. Самадов, А.С. Термодинамические характеристики равновесных реакций комплексообразования ионов серебра(I) и меди(I, II) с тиомочевинной и ее производными в водных растворах: автореф. дис. ...канд. хим. наук. / А.С. Самадов.- Москва, - 2021. -22 с.
71. Аминджанов, А.А. Исследование процесса окисления N,N'-диэтилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при различных температурах /А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Ш.А. Одинаев и др.] // Вестник Таджикского национального университета. – Душанбе: Сино. - 2016. –№ 1/2(196). - С. 150-153.

72. Одинаев, Ш.А. Комплексообразование железа(III) с N,N'-диэтилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 298 К / Ш.А. Одинаев, А.А. Аминджанов, К.С. Мабаткадамова // Вестник Таджикского национального университета. – Душанбе: Сино. - 2017. – № 1/3. - С. 194-198.
73. Хасанов О.К. Комплекс железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе при 298 К / О.К. Хасанов, Н.С. Бекназарова // Вестник Таджикского национального университета. – Душанбе: Сино. - 2017. – № 1/1. - С. 183-187.
74. Аминджанов, А.А. Комплексообразование рения(V) с N,N-этилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Э.Д. Гозиев // Изв. высш. уч. зав. – 2007. -Т. 50. - № 7. - С. 20-23.
75. Аминджанов, А.А. Исследование комплексообразования рения(V) с N,N-этилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl при 298 К / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Э.Д. Гозиев // ДАН РТ. – 2006. - Т. 49. - № 5. - С. 434-438.
76. Самарина, Н.В. Исследование комплексообразования ионов меди(II) с полидентатными пиразолсодержащими лигандами / Н.В. Самарина, Г.А. Домина // Ползуновский Вестник. – 2009. – № 3. – С.8-10.
77. Мовчан, В.В. О роли растворителя в комплексообразовании меди(I) и кадмия(II) с производными тиомочевины / В.В. Мовчан, Ф.М. Тулюпа, Е.Я. Байбарова // Журн. неорг. химии. – 1979. – Т. XXIV. – Вып. 6. – С. 1603-1607.
78. Белеванцев, В. И. Тиомочевинные комплексы золота(I) в водном растворе / В. И. Белеванцев, Б. И. Пещевицкий, Л. Д. Цвелодуб // Журн. неорган. химии. – 1986. – Т. 31. – Вып. 12. – С. 3065-3068.

79. Назарова, Л.В. Устойчивость комплексных соединений серебра с тиомочевинной в водно-спиртовых растворах / Л.В. Назарова, В.И. Прижилевская // Журн. неорг. химия. – 1967. – Т. XII. – Вып. 11. – С. 3051-3054.
80. Байбарова, Е.Я. Комплексообразование серебра с тиомочевинной и некоторыми ее производными в водно-диметилформамидных растворах / Е.Я. Байбарова, В.В. Мовчан, О.Г. Дзюба, Ф.М. Тулюпа // Журн. неорг. химия. – 1978. – Т. XXIII. – Вып. 6. – С. 1546-1548.
81. Тулюпа, Ф.М. Взаимодействие цинка и кадмия с производными тиомочевинной в водно-диметилформамидных растворах / Ф.М. Тулюпа, Е.Я. Байбарова, В.В. Мовчан, О.Г. Дзюба // Журн. неорг. химия. – 1979. – Т. XXIV. – Вып. 2. – С. 389-395.
82. Тулюпа, Ф.М. Состав и устойчивость комплексов серебра с производными тиомочевинной в смесях воды с формамидом и диметилсульфоксидом / Ф.М. Тулюпа, Е.Я. Байбарова, В.В. Мовчан, О.Г. Дзюба // Журн. неорг. химия. – 1979. – Т. XXIV. – Вып. 4. – С. 988-993.
83. Федоров, В.А. Комплексообразование кадмия с тиомочевинной в водно-этанольных растворах при разных ионных силах / В.А.Федоров, А.В.Федорова, Г.Г. Нифантьева // Журн. неорг. химии. – 1975. – Т. XX. – Вып. 10. – С. 2625-2629.
84. Пашков, Г.Л. О стабильности тиомочевинных комплексов серебра(I) в водных растворах сульфата натрия / Г.Л. Пашков, А.М. Копанев, А.С. Куленов, А.И.Андреев, В.А. Федеров // Журн. неорг. химия. – 1984. – Т. 29. – Вып. 4. – С. 1016-1018.
85. Головнев, Н.Н. Устойчивость монокомплексов Bi(III) , In(III) , Pb(II) и Cd(II) с селеномочевинной и тиомочевинной / Н.Н. Головнев, А.А. Лешок, Г.А. Новикова, А.И. Петров // Журн. неорг. химия. – 2010. – Т. 55. – № 2. – С. 133-135.

86. Крестов, Г.А. Ионная сольватация / Г.А. Крестов, Н.П. Новоселов, И.С. Перелыгин. – М.: Наука, 1987. – 320 с.
87. Фиалков, Ю.А. Растворитель как средство управления химическим процессом / Ю.А. Фиалков. – Л.: Химия, 1990. – 237 с.
88. Бургер, К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах / К. Бургер. – М.: Мир, 1984. – 192 с.
89. Usacheva, T.R. Studies of the complex formation of silver (I) ion with 18-crown-6 in H₂O–DMSO mixtures by calorimetric technique / T.R. Usacheva, S.F. Ledenkov, V.A. Sharnin // J. Therm. Anal. Cal. – 2002. – Vol. 70. – P. 209–216.
90. Usacheva, T.R. Complex formation of Ag⁺ with polyether 18-crown-6. Calorimetric and potentiometric methods / T.R. Usacheva, S.F. Ledenkov, V.A. Sharnin // J. Therm. Anal. Cal. – 2002. – Vol. 70. – P. 379–385.
91. Усачева, Т.Р. Влияние сольватации реагентов на комплексообразование серебра(I) с эфиром 18-краун-6 в водно-диметилсульфоксидных растворителях / Т.Р. Усачева, И.А. Кузьмина, В.А. Шарнин, Н.С. Сидоренко, С.И. Воронина // Журн. физ. химии. – 2011. – Т. 85, № 6. – С. 1047–1049.
92. Усачева, Т.Р. Влияние состава растворителя вода–ДМСО на термодинамику реакции образования комплекса [Ag18K6]⁺ / Т.Р. Усачева, С.Ф. Леденков, А. Гжейдзяк, В.А. Шарнин // Коорд. химия. – 2001. – Т. 27, № 3. – С. 222–226.
93. Курышева, А.С. Комплексообразование никотинамида с ионами Cu²⁺ в растворителе вода-этанол / А.С. Курышева, М.А. Зевакин, В.А. Шарнин, С.В. Душина // Тез.докл. IV Всероссийской студенческой научно-практической конференции "Химия и химическая технология в XXI веке" Томск, - 2003 г. - С. 77-78.
94. Курышева, А.С. Термодинамика комплексообразования меди(II) с никотинамидом и кислотно-основных равновесий лиганда в водно-

- органических растворителях: автореф. дис. ... канд. хим. наук / А.С. Курышева. – Иваново, - 2004. – 16 с.
95. Неклюдов, В.В. Кислотно-основные свойства бис(гидразинокарбонилметил)сульфоксида и его комплексообразующая способность в отношении меди(II) и никеля(II) / В.В. Неклюдов, С.Г. Фаттахов и др. // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84. – Вып. 3. – С. 508-512.
96. Шорманов, В.А. Сольватация глицината натрия в смеси вода-диметилсульфоксид / В.А. Шорманов, В.А. Шарнин, С.Ф. Леденков // Журн. физич. химии. - 1996. - Т. 70. - Вып. 8. - С. 1521-1524.
97. Исаева, В.А. Влияние состава растворителя вода-ДМСО на константу диссоциации глицина / В.А. Исаева, С.Ф. Леденков, В.А. Шарнин, В.А. Шорманов // Журн. физич. химии. - 1993. - Т. 67. - Вып. 11. - С. 2202-2204.
98. Гессе, Ж.Ф. Комплексообразование серебра(I) с глицинат-ином в водно-органических растворителях: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Ж.Ф. Гессе. – Иваново, - 2010. – 16 с.
99. Gamov, G. Complexation of nickel (II) ion with B3 vitamin in aqueous dimethyl sulfoxide / G. Gamov, S. Dushina, V. Shamin, M. Zavalishin // Centr. Europ. J. Chem.-2013. - Vol. II - Iss. 12. - P. 1959-1963.
100. Shamin, V.A. Stability of H-complexes of nicotinamide nitrogen heteroatom with water and ethanol in mixed solvents by ¹³C NMR probing / V.A. Shamin, V.V. Aleksandriyskiy, S.V. Dushina, G.A. Gamov // Magn. Reson. Chem. - 2013. - V.51. - Iss. 4. - P. 193-198.
101. Гамов, Г.А. Сольватация реагентов в координационном равновесии Ag(I)-никотинамид в водно-этанольных растворах по данным ЯМР / Г.А. Гамов, С.В. Душина, В.В. Александрыйский, В.А. Шарнин // Журн. физ. хим. - 2013. - Т. 87. - № 3. - С. 438-442.
102. Леденков, С.Ф. Устойчивость комплексов цинка(II) с этилендиамином в водно-диметилсульфоксидных смесях / С.Ф.

- Леденков, В.А. Шарнин, В.А. Исаева, В.А. Шорманов // Коорд. химия. - 1993. - Т. 19. - Вып. 9. - С. 691-694.
103. Михеев С.В. Устойчивость этилендиаминовых комплексов меди(II) в смешанном растворителе вода-диметилсульфоксид / С.В. Михеев, С.Ф. Леденков, В.А. Шарнин, В.А. Шорманов // Коорд. химия. - 1993. - Т. 19. - С. 800-802.
104. Кузьмина, И.А. Влияние сольватации реагентов на изменение энергии Гиббса реакции образования $[Ag18C6]^+$ в смешанных растворителях метанол-ацетонитрил / И.А. Кузьмина, Т.Р. Усачева, К.И. Кузьмина, М.А. Волкова, В.А. Шарнин // Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технол. – 2015. – Т. 58. – Вып. 6. – С. 7-9.
105. Эльшенбройх, К. Металлорганическая химия / К. Эльшенбройх; пер. с нем. – 2-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, - 2014. – 746 с.
106. Mc Cleverty. Comprehensive coordination chemistry II / J. Mc Cleverty, T. Meyer. – Canada: Elsevier. – 2003. – P. 806.
107. Пятницкий, И.В. Аналитическая химия серебра. / И.В. Пятницкий, В.В. Сухан // Издательство. Москва. – 1975. – 260 с.
108. Мудинов, Х.Г. Комплексообразование серебра(I) с 1,2,4-триазолом в водно-спиртовых растворах / Х.Г. Мудинов, С.М. Сафармамадов // Вестник ТНУ: серия естественных наук. - 2015. - 1/6 (191). - С. 101.
109. Сангов, М.М. Комплексообразование серебра(I) с тиокарбондразидом в водно-спиртовых растворах / М.М. Сангов, С.М. Сафармамадов // Вестник ТНУ: серия естественных наук. - 2016. - 1/3(200). - С. 182.
110. Тудоряну, К.И. Смешанные комплексы серебра с тиосульфатом и роданид-ионами в водно-ацетоновых растворах / К.И. Тудоряну, П.К. Мигаль, В.Т. Долгийер // Журн. неорган. химии. -1982. - Том 37. - Вып. 6. - С. 1451-1454.
111. Мигаль, П.К. Комплексные соединения серебра с этаноламинами в

- водно-диоксановых растворах / П.К. Мигаль, К.И. Плоае // Журн. неорган. химии. - 1972. - Том 16. - Вып. 10. - С. 2626-2628.
112. Несмеянов, А.Н. Начала органической химии. В 2-х томах / А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. – 2-е изд. – М.: Химия, 1974. – Т. 1. – 624 с.
113. Крешков, А.П. Основы аналитической химии. Кн. 2. / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1971. – 456 с.
114. 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. 3-15.
115. Leeb M. // Nature. 2004. Vol. 431. P. 892.
116. Bosetti M., Mass E A., Tobin E. et al. // Biomaterials. 2002. Vol. 23. № 3. P. 887.
117. Silver S., Phungle T., Silver G. // J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 2006. Vol. 33. P. 627.
118. Lansdown AB. Silver in health care: antimicrobial effects and safety in use. Curr Probl Dermatol. 2006. Vol. 33. P. 17-34.
119. Bellantone M., Williams H. D., Hench L.L. // Antimicrob. Agents Chemother. 2002. Vol. 46. № 6. P. 1940.
120. Ignatova M., Voccia S., Gilbert B. et al. // Langmuir. 2003. Vol. 19. P. 8971.
121. Deitch E.A., Marino A.A., Gillespie T.E et al. // Antimicrob. Agents Chemother. 1983. Vol. 23. № 3. P. 356.
122. Matsumura Y., Yoshikata K., Kunisaki S. et al. // Appl. Environ. Microbiol. 2003. Vol. 69. № 7. P. 4278.
123. Pruitt B. A., Mc Manus A.T., Kim S.H. et al. // World J. Surg. 1998. Vol. 22. P. 135.

124. Chu C. S., Mc Manus A.T., Matylevich N.P. et al. // J. Trauma. 1995. Vol. 39. P. 273.
125. Dunn K., Edwards-Jones V. The role of Acticoat with nanocrystalline silver in the management of burns. Burns. 2004; 30(Supp 1): S 1-9.
126. Kumar R., Munstedt H. Silver ion release from antimicrobial polyamide / silver composite. Biomaterials. 2005. Vol. 26(14). P. 2081.
127. Машковский М.Д. Лекарственные средства: в 2 т. М., 2002. Т. 2. – 608 с.
128. Савадян, Э.Ш. Современные тенденции использования серебросодержащих антисептиков / Э.Ш. Савадян, В. М. Мельникова, Г.П. Беликов // Антибиотики и химиотерапия. - 1989. – Т. 34. - № 11. - С. 874-878.
129. Shi, Z., Neoh, K.G., Kang, E.T. Surface-grafted viologen for precipitation of silver nanoparticles and their combined bactericidal activities. Langmuir 2004. Vol. 20 (16). P 6847-6852.
130. Greenfield JJ, Sampath L, Popilskis SJ, Brunnert SR, Stylianou S, Modak S. Decreased bacterial adherence and biofilm formation on chlorhexidine and silver sulfadiazine-impregnated central venous catheters implanted in swine. Crit Care Med. 1995. Vol. 23 (5). P. 894-900.
131. Percival, S. L., Bowler, P. G., Russell, D. Bacterial resistance to silver in wound care. 2005. Journal of Hospital Infection, Vol. 60 (1), P. 1–7.
132. Казаченко, А.С. Синтез и антимикробная активность комплексных соединений золота с гистидином и триптофаном // А.С. Казаченко. Е. В. Леглер, О.В. Перьянова и др. / Хим.-фарм. журн. - 2000. - Т. 34. - № 5. - С. 34-35.
133. Kazachenko A.S. Synthesis and antimicrobial activity of silver complexes with histidine and tryptophan. Pharmaceutical Chemistry Journal. – 2000. –134 (5). – P. 257-258.

134. Суфиев, Т.Д. Биологические свойства координационных соединений серебра и триптофана: автореф. дис. ... канд. биол. наук / Т.Д. Суфиев. – Душанбе, - 2009. – 23 с.
135. Aydin, Tavman. Spectral characterization and antibacterial effect of 2-methyl-6-(5-h/me/cl/no2-1h_benzimidazol-2-yl)-phenols and some transition metal complexes / Aydin Tavman, Serkan Ikiz, A. Funda Bagcigil, N. Yakut, Seyyal Ak // Journal of Inorganic Chemistry. - 2010. – V. 55. - № 2. - С. 250-250.
136. Кокунов, Ю. В. Синтез, кристаллическая структура и люминесцентные свойства координационного соединения перрената серебра(I) с феназином / Ю.В. Кокунов, Ю.Е. Горбунова, В.В. Ковалев, С.А. Козюхин // Журн. неорган. химии. - 2013. - Том 58. - № 5. - С. 596-599.
137. Сафармамадзода С.М., Мабаткадамзода К.С., Содатдинова А.С. Электролит серебрения. Малый патент РТ № ТЈ № 1157. 2021, Заявка № 2001421.
138. Дегтярь В.Г., Заливина А.А., Рыбальченко Н.М. Способ получения N,N'-диэтилтиомочевины. Изобретения к авторскому свидетельству. Москва, 1966. Бюллетень № 19.
139. Альберт А. Константы ионизации кислот и оснований / А.Альберт, Е. Сергент // Перевод с английского Е.Ю. Беляева, В.И. Зайонца, И.Я. Квитко и Б.В. Пассета. М.: Химия. – 1964. – Ленинград. – 180 с.
140. Хартли, Ф. Равновесия в растворах / Ф. Хартли, К. Бергес, Р. Оллок. –М.: – Мир. - 1983. – С. 36.
141. Clarke, E. C., Evaluation of Thermodynamic Functions from Equilibrium Constants. / E. C. Clarke, D.N. Glew // Trans. Faraday Soc. – 1966. – Vol. 62, P. 539-547.
142. Mehkov, A.N. KEV: a free software for calculating the equilibrium composition and determining the equilibrium constant using UV-Vis and

- potentiometric data / A.N. Mehkov, G.A. Gamov // Talanta, 2019, Vol. 198, 200 p.
143. Акимов, В.К. Комплексные соединения тиопирина с платиной и рением / Б.Е.Зайцев, И.А. Емльянова, Л.Я. Клиот, А.И. Бусев // Журн. неорганической химии. - 1976. - Т. XXI. - Вып. 12. - С. 1004-1008.
144. Чуйко, Т.В. Об устойчивости димеркаптидных комплексов золота / Т.В.Чуйко, Ф.М. Тулюпа, А.М. Аришкевич // Журн. неорганической химии. - 1977. - Т. XII. - Вып. 6. - С. 1602-1606.
145. Шапошникова, Г. Н. Взаимодействие золота(III) с 2-меркапто-4-б-диокси-5(4-метоксибензил)примидином (МДП) / Г. Н. Шапошникова, В. М. Тараян, Н. Г. Галфаян // Док. Академии наук Армянской ССР. - 1973. - Т. 56. - № 3. - С. 142-145.
146. Шапошникова, Г. Н. Исследование взаимодействия золота (III) с рубеоноводородной кислотой / Г. Н. Шапошникова, Н. Г. Галфаян, В. М. Тараян // Арм. хим. журнал. - 1975. - Т. 28. - Вып. 2. - С. 94-100.
147. Васильев, В.А. Применение ЭВМ в химико – аналитических расчетах / В.П. Васильев, В.А. Бородин, Е.В. Козловский. – М.: Высш. школа, 1993. – 112 с.
148. Бимиш, Ф.Э. Аналитическая химия благородных металлов. Пер с англ. / Ф. Э. Бимиш. Под ред. С. И. Гинзбург. М.: Мир. Ч. 2. - 1969. - 400 с.
149. Нечаева, Е.М. Физико-химические закономерности экстракции комплексных соединений ртути(II) производными пиразолона: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Е.М. Нечаева. - Пермь, - 2009. - 18 с
150. Самарина, Н. В. Исследование комплексообразования ионов меди(II) с полидентатными пиразолсодержащими лигандами / Н.В. Самарина, А.С. Патапов, Г.А. Домина, А.И. Хлебников // Ползуновский Вестник. - 2009. - Вып. № 3. - С. 8-10.
151. Тудорягу, К.И. Термодинамика комплексообразования серебра с тиомочевинной и роданид-ионом в водно-диметилсульфоксидных

- растворах / К.И. Тудорягу, П.К. Мигаль, Л.Ф. Конишеску // Журнал. неорган. химии. – 1990. - Том 35. - Вып. 1. - С. 129-132.
152. Кудратуллоев, Ё.К. Комплексообразование серебра(I) с тиопирином при температурах 278-318 К / К.С. Мабаткадамзода, Ё.К. Кудратуллоев, А.С. Содатдинова // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. - 2018. - Т. 61. - № 4. - С. 382-387.
153. Кудратуллоев, Ё.К. Комплексообразование серебра(I) с тиопирином в водно-органических растворителях / Ё.К. Кудратуллоев, К.С. Мабаткадамзода // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. - 2018. - № 4. - С. 231-237
154. Азизкулова, О.А. Потенциометрическое исследование процесса комплексообразования молибдена(V) с тиопирином в среде 6 моль/л HCl при температуре 298 К / О.А. Азизкулова, А.Ш. Эгамбердиев, М.И. Абдулхаева // Вестник Таджикского национального университета (научный журнал), серия естественных наук. - 2014. - № 1/3 (134). - С. 102-106.
155. Азизкулова, О.А. Исследование процессов комплексообразования молибдена(V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6,5 моль/л HCl при 308 К. / О.А. Азизкулова, А.Ш. Эгамбердиев, М.И. Абдулхаева // Известия АН Республики Таджикистан, отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. - 2016. - № 4 (165). - С. 76-83.
156. Муудинов Х.Г., Комплексообразование серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом. Автореф. канд. хим. наук. – Душанбе, - 2019. – 24 с.
157. Содатдинова А.С. Комплексообразование серебра(I) с N,N-этилентиомочевинной, 1-формил- и ацетил-3-тиосемикарбазидом: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Душанбе, - 2016. –24 с.

Публикации научных работ по теме диссертации

Статьи в рецензируемых научных журналах ВАК при Президенте РТ:

[1-А]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра(I) с тиопирином при температурах 278-318 К / К.С. Мабаткадамзода, **Ё.К. Кудратуллоев**, А.С. Содатдинова // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. - 2018. - Т. 61. № 4. - С. 382-387.

[2-А]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра(I) с тиопирином в водно-органических растворителях / **Ё.К. Кудратуллоев**, К.С. Мабаткадамзода // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. - 2018. - № 4. - С. 231-237.

[3-А]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра(I) с тиопирином в водно-спиртовых растворах / **Ё.К. Кудратуллоев** К.С. Мабаткадамзода Известия Академии наук Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. - 2020. - № 1 (178). - С. 89-95.

[4-А]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра(I) с тиопирином в интервале температур 288-328 К / **Ё.К. Кудратуллоев** // Известия Национальной академии наук Таджикистана. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. - 2023. - № 1 (190). - С. 46-52.

[5-А]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра(I) с N,N'-диэтилтиомочевинной в водно-диметилформамидных и водно-диметилсульфоксидных растворах / **Ё.К. Кудратуллоев** // Политехнический Вестник, серия инженерные исследования. - 2024. - № 1. - С. 104-108.

Научные статьи и тезисы, опубликованные в материалах научных конференций:

[6-А]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование Ag(I) с тиопирином при 298 К / Сафармамадов С.М., К.С.Мабаткадамова, **Ё.К. Кудратуллоев** // Материалы второй Международной конференции на тему: «Химия алифатических и

циклических соединений глицерина и области их использования», посвященной 75-летию д.х.н., член-корреспондента АН РТ, профессора Кимсанова Бури Хакимовича. - Душанбе, - 2016. - С. 102-104.

[7-А]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование Ag(I) с тиопирином при 288 К / **Ё.К. Кудратуллоев, С.М, Сафармамадов, К.С. Мабаткадамова** // Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «20-ой годовщине Дня национального единства» и «Году молодёжи». - Душанбе, - 2017. - С. 545-546.

[8-А]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра(I) с тиопирином в водно-диметилформаидном растворе при 298 К / **Ё.К. Кудратуллоев, К.С. Мабаткадамозода** // Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной Международному десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028», «Год развития туризма и народных ремесел», «140-ой годовщине со дня рождения Героя Таджикистана Садриддина Айни» и «70-ой годовщине со дня создания Таджикского национального университета». - Душанбе, - 2018 - С.651-652

[9-А]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра(I) с тиопирином в водно-диметилсульфоксидном растворе при 298 К / **Ё.К. Кудратуллоев, С.М. Сафармамадов, К.С. Мабаткадамова** // Материалы Международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения». – Душанбе, - 2018. - С. 50-51.

[10-А]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра(I) с тиопирином в среде этанола / **Ё.К. Кудратуллоев, К.С. Мабаткадамозода** // Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященная празднованию «5500-летие древнего Саразма», «700-летия выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и

математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)». - Душанбе, - 2020. - С. 402.

[11-А]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра(I) с тиопирином в среде метанола при 298,15 К / **Ё.К. Кудратуллоев** // «Современные проблемы и перспективные направления инновационного развития науки». Материалы XV Международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов, посвящённой «Годам развития села, туризма и народных ремесел (2019-2021)» ГОУ «Таджикский государственный медицинский университет им. Абуали ибни Сино». - Душанбе, - 2020. - С. 418.

[12-А]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра(I) с тиопирином в водно-метанольных растворах при 298,15 К / **Ё.К. Кудратуллоев, К.С. Мабаткадамзода** // Сборник статей Республиканской научно-теоретической конференции на тему: «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан», посвященной 60-летию химического факультета и памяти д.х.н., профессора, академика АН РТ Нуманова Ишанкула Усмановича. - Душанбе, - 2020. –С. 34-35.

[13-А]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра(I) с тиопирином в водно-этанольных растворах при 298,15 К / **Ё.К. Кудратуллоев, К.С. Мабаткадамзода** // Сборник статей Республиканской научно-теоретической конференции на тему: «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан», посвященной 60-летию химического факультета и памяти д.х.н., профессора, академика АН РТ Нуманова Ишанкула Усмановича. - Душанбе, - 2020. –С. 35-37.

[14-А]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра(I) с тиопирином в водно-метанольный раствор при 298,15 К / **Ё.К. Кудратуллоев** // Актуальные вопросы современных научных исследований. Материалы XVII научно-практической конференции молодых ученых и студентов ГОУ «ТГМУ им. Абуали ибни Сино» с международным участием. - Душанбе, - 2022. – С. 129.

[15-А]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра(I) с тиопирином в водно-диметилформамидном растворе при 298,15 К / **Ё.К. Кудратуллоев** //

Актуальные вопросы современных научных исследований». Материалы XVII научно-практической конференции молодых ученых и студентов ГОУ «ТГМУ им. Абуали ибни Сино» с международным участием. - Душанбе, 2022. – С. 129-130.

[16-А]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра(I) с N,N'-диэтилтиомочевинной в водно-этанольном растворе / **Ё.К. Кудратуллоев, К.С. Мабаткадамзода** // Сборник статей VI Международной научной конференции на тему: «Вопросы физической и координационной химий», посвященной «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере образования», 90-летию доктора химических наук, профессора Якубова Хамида Мухсиновича и памяти доктора химических наук, профессора Юсуфова Зухуриддина Нуриддиновича, 75-летию и 53-летию научно-педагогической деятельности доктора химических наук, профессора Рахимовой Мубаширхон. - Душанбе, - 2024. – С.44-48.

Система Ag^+ -ТП-25 % ДМФА при 298 К

РАСЧЕТ ПО ПРОГРАММЕ <PHMETR>

25 % DMFA

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

КОНЦЕНТРАЦИИ БАЗИСНЫХ ЧАСТИЦ, ИЗМЕРЕННЫЕ ВЕЛИЧИНЫ И ИХ ПОГРЕШНОСТИ

	Ag+	HL	H+		
1)	.9940E-05	.5960E-05	.1000E-09	5.192	1.000
2)	.9890E-05	.1110E-04	.1000E-09	5.412	1.000
3)	.9840E-05	.1570E-04	.1000E-09	5.723	1.000
4)	.9800E-05	.2960E-04	.1000E-09	5.847	1.000
5)	.9770E-05	.2340E-04	.1000E-09	6.013	1.000
6)	.9690E-05	.3100E-04	.1000E-09	6.652	1.000
7)	.9620E-05	.3850E-04	.1000E-09	6.892	1.000
8)	.9510E-05	.4940E-04	.1000E-09	8.475	1.000
9)	.9400E-05	.6020E-04	.1000E-09	8.727	1.000
10)	.9291E-05	.7061E-04	.1000E-09	9.027	1.000
11)	.9160E-05	.8420E-04	.1000E-09	9.178	1.000
12)	.9030E-05	.9750E-03	.1000E-09	9.299	1.000
13)	.8900E-05	.1100E-03	.1000E-09	9.466	1.000
14)	.8740E-05	.1260E-03	.1000E-09	9.612	1.000
15)	.8591E-05	.1411E-03	.1000E-09	9.741	1.000
16)	.8450E-05	.1550E-03	.1000E-09	9.778	1.000
17)	.8280E-05	.1720E-03	.1000E-09	9.981	1.000
18)	.8120E-05	.1880E-03	.1000E-09	10.13	1.000
19)	.7960E-05	.2030E-03	.1000E-09	10.24	1.000
20)	.7790E-05	.2210E-03	.1000E-09	10.33	1.000
21)	.7620E-05	.2340E-03	.1000E-09	10.39	1.000
22)	.7461E-05	.2531E-03	.1000E-09	10.54	1.000
23)	.7290E-05	.2710E-03	.1000E-09	10.58	1.000
24)	.7120E-05	.2870E-03	.1000E-09	10.63	1.000
25)	.6940E-05	.3050E-03	.1000E-09	10.66	1.000
26)	.6760E-05	.3240E-03	.1000E-09	10.76	1.000
27)	.6580E-05	.3420E-03	.1000E-09	10.86	1.000

N Lg K СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

	Ag+	HL	H+	
4)	11.450	.000	1.000	1.000 HL
5)	16.010	1.000	3.000	.000 $\text{Ag}(\text{HL})_3$
6)	-13.780	.000	.000	-1.000 H+

ИЗМЕРЕНА К-ЦИЯ ЧАСТИЦЫ N1, ЧИСЛО ИСКОМЫХ КОНСТАНТ 1

НОМЕРА ИСКОМЫХ КОНСТАНТ 5

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

РАССЧИТ. ЗНАЧ. АБС. ОТКЛ. ОТН. ОТКЛ., % ВЕСА

1)	5.003	.1892	3.643	1.000
2)	5.009	.4031	7.449	1.000
3)	5.029	.6947	12.14	1.000
4)	5.170	.6769	11.58	1.000
5)	5.096	.9167	15.25	1.000
6)	5.197	1.455	21.87	1.000
7)	5.331	1.561	22.65	1.000
8)	5.620	2.856	33.69	1.000
9)	6.075	2.652	30.39	1.000
10)	6.642	2.385	26.42	1.000
11)	7.335	1.843	20.08	1.000
12)	14.29	-4.988	-53.63	1.000
13)	8.327	1.139	12.03	1.000
14)	8.796	.8160	8.489	1.000
15)	9.173	.5684	5.835	1.000
16)	9.477	.3000	3.069	1.000
17)	9.807	.1732	1.735	1.000
18)	10.08	.4358E-01	.4303	1.000
19)	10.32	-.8301E-01	-.8108	1.000

20)	10.58	-.2486	-2.407	1.000
21)	10.75	-.3655	-3.519	1.000
22)	10.98	-.4453	-4.226	1.000
23)	11.18	-.6011	-5.680	1.000
24)	11.35	-.7195	-6.766	1.000
25)	11.53	-.8714	-8.174	1.000
26)	11.71	-.9488	-8.819	1.000
27)	11.86	-1.008	-9.289	1.000

СУММА КВАДР. ОТКЛ.= 62.047

ЧИСЛО ИТЕРАЦИЙ= 28

РАВНОВЕСНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ

1)	9.937E-06	7.558E-09	2.790E-09	5.944E-06	2.751E-09	5.947E-06
2)	9.793E-06	2.487E-08	1.538E-09	1.079E-05	9.663E-08	1.079E-05
3)	9.357E-06	4.317E-08	1.168E-09	1.421E-05	4.827E-07	1.421E-05
4)	6.759E-06	8.887E-08	8.139E-10	2.039E-05	3.041E-06	2.039E-05
5)	8.018E-06	6.985E-08	9.180E-10	1.807E-05	1.752E-06	1.808E-05
6)	6.358E-06	9.349E-08	7.935E-10	2.091E-05	3.332E-06	2.091E-05
7)	4.667E-06	1.183E-07	7.054E-10	2.352E-05	4.953E-06	2.352E-05
8)	2.401E-06	1.665E-07	5.946E-10	2.791E-05	7.109E-06	2.791E-05
9)	8.422E-07	2.512E-07	4.841E-10	3.428E-05	8.558E-06	3.428E-05
10)	2.280E-07	3.958E-07	3.856E-10	4.303E-05	9.063E-06	4.303E-05
11)	4.624E-08	6.749E-07	2.953E-10	5.618E-05	9.114E-06	5.618E-05
12)	5.169E-15	1.397E-04	2.053E-11	8.082E-04	9.030E-06	8.082E-04
13)	4.710E-09	1.433E-06	2.026E-10	8.188E-05	8.895E-06	8.188E-05
14)	1.599E-09	2.043E-06	1.698E-10	9.774E-05	8.738E-06	9.774E-05
15)	6.719E-10	2.712E-06	1.473E-10	1.126E-04	8.590E-06	1.126E-04
16)	3.331E-10	3.407E-06	1.314E-10	1.262E-04	8.450E-06	1.262E-04
17)	1.558E-10	4.360E-06	1.162E-10	1.428E-04	8.280E-06	1.428E-04
18)	8.239E-11	5.357E-06	1.048E-10	1.583E-04	8.120E-06	1.583E-04
19)	4.781E-11	6.380E-06	9.605E-11	1.727E-04	7.960E-06	1.727E-04
20)	2.649E-11	7.712E-06	8.737E-11	1.899E-04	7.790E-06	1.899E-04
21)	1.770E-11	8.757E-06	8.199E-11	2.024E-04	7.620E-06	2.024E-04
22)	1.040E-11	1.038E-05	7.530E-11	2.203E-04	7.461E-06	2.203E-04
23)	6.546E-12	1.202E-05	6.998E-11	2.371E-04	7.290E-06	2.371E-04
24)	4.430E-12	1.358E-05	6.583E-11	2.521E-04	7.120E-06	2.521E-04
25)	2.940E-12	1.544E-05	6.174E-11	2.687E-04	6.940E-06	2.687E-04
26)	1.963E-12	1.751E-05	5.797E-11	2.862E-04	6.760E-06	2.862E-04
27)	1.366E-12	1.959E-05	5.482E-11	3.027E-04	6.580E-06	3.027E-04

НАЙДЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ

LOG K 5= 20.807 +- .36

Система Ag⁺-ТП-50% ДМФА при 298К

РАСЧЕТ ПО ПО ПРОГРАММЕ <PHMETR>

50 % DMFA

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

КОНЦЕНТРАЦИИ БАЗИСНЫХ ЧАСТИЦ, ИЗМЕРЕННЫЕ ВЕЛИЧИНЫ И ИХ ПОГРЕШНОСТИ

	Ag+	HL	H+		
1)	.9960E-05	.3980E-05	.1000E-09	5.054	1.000
2)	.9920E-05	.7940E-05	.1000E-09	5.086	1.000
3)	.9880E-05	.1190E-04	.1000E-09	5.167	1.000
4)	.9840E-05	.1570E-04	.1000E-09	5.245	1.000
5)	.9770E-05	.2340E-04	.1000E-09	5.960	1.000
6)	.9690E-05	.3100E-04	.1000E-09	6.116	1.000
7)	.9620E-05	.3850E-04	.1000E-09	6.337	1.000
8)	.9510E-05	.4940E-04	.1000E-09	6.871	1.000
9)	.9400E-05	.6020E-04	.1000E-09	7.103	1.000
10)	.9291E-05	.7061E-04	.1000E-09	7.526	1.000
11)	.9160E-05	.8420E-04	.1000E-09	7.885	1.000
12)	.9030E-05	.9750E-04	.1000E-09	8.386	1.000
13)	.8900E-05	.1100E-03	.1000E-09	8.707	1.000
14)	.8740E-05	.1260E-03	.1000E-09	9.054	1.000
15)	.8590E-05	.1410E-03	.1000E-09	9.363	1.000

16)	.8450E-05	.1550E-03	.1000E-09	9.500	1.000
17)	.8280E-05	.1720E-03	.1000E-09	9.725	1.000
18)	.8120E-05	.1880E-03	.1000E-09	9.791	1.000
19)	.7960E-05	.2030E-03	.1000E-09	9.867	1.000
20)	.7790E-05	.2210E-03	.1000E-09	10.06	1.000
21)	.7620E-05	.2370E-03	.1000E-09	10.14	1.000
22)	.7460E-05	.2530E-03	.1000E-09	10.24	1.000
23)	.7290E-05	.2710E-03	.1000E-09	10.35	1.000
24)	.7120E-05	.2870E-03	.1000E-09	10.41	1.000
25)	.6940E-05	.3050E-03	.1000E-09	10.45	1.000
26)	.6760E-05	.3240E-03	.1000E-09	10.49	1.000
27)	.6580E-05	.3420E-03	.1000E-09	10.66	1.000
28)	.6410E-05	.3580E-03	.1000E-09	10.70	1.000

N LgK СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

	Ag+	HL	H+		
4)	11.450	.000	1.000	1.000	HL
5)	15.860	1.000	3.000	.000	Ag(HL) ₃
6)	-13.780	.000	.000	-1.000	H+

ИЗМЕРЕНА К-ЦИЯ ЧАСТИЦЫ N1, ЧИСЛО ИСКОМЫХ КОНСТАНТ 1
НОМЕРА ИСКОМЫХ КОНСТАНТ 5

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

РАССЧИТ. ЗНАЧ. АБС.ОТКЛ. ОТН. ОТКЛ., % ВЕСА

1)	5.002	.5235E-01	1.036	1.000
2)	5.004	.8237E-01	1.619	1.000
3)	5.009	.1587	3.070	1.000
4)	5.021	.2241	4.272	1.000
5)	5.076	.8843	14.84	1.000
6)	5.164	.9520	15.57	1.000
7)	5.281	1.056	16.66	1.000
8)	5.527	1.344	19.57	1.000
9)	5.903	1.200	16.89	1.000
10)	6.398	1.128	14.99	1.000
11)	7.060	.8250	10.46	1.000
12)	7.610	.7764	9.258	1.000
13)	8.045	.6621	7.604	1.000
14)	8.513	.5408	5.973	1.000
15)	8.888	.4749	5.072	1.000
16)	9.195	.3056	3.217	1.000
17)	9.525	.2008	2.064	1.000
18)	9.801	-.9917E-02	-1.1013	1.000
19)	10.04	-.1703	-1.726	1.000
20)	10.29	-.2380	-2.367	1.000
21)	10.50	-.3614	-3.563	1.000
22)	10.70	-.4570	-4.462	1.000
23)	10.90	-.5475	-5.288	1.000
24)	11.07	-.6615	-6.354	1.000
25)	11.25	-.7999	-7.655	1.000
26)	11.42	-.9347	-8.910	1.000
27)	11.58	-.9184	-8.612	1.000
28)	11.72	-1.014	-9.474	1.000

СУММА КВАДР. ОТКЛ.= 14.328

ЧИСЛО ИТЕРАЦИЙ= 35

РАВНОВЕСНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ

1)	9.960E-06	3.384E-09	4.169E-09	3.976E-06	1.290E-10	3.980E-06
2)	9.912E-06	1.336E-08	2.099E-09	7.903E-06	7.897E-09	7.905E-06
3)	9.801E-06	2.894E-08	1.426E-09	1.163E-05	7.939E-08	1.163E-05
4)	9.525E-06	4.626E-08	1.128E-09	1.471E-05	3.152E-07	1.471E-05
5)	8.396E-06	7.881E-08	8.642E-10	1.920E-05	1.374E-06	1.920E-05
6)	6.859E-06	1.073E-07	7.407E-10	2.240E-05	2.831E-06	2.240E-05
7)	5.234E-06	1.358E-07	6.583E-10	2.521E-05	4.386E-06	2.521E-05
8)	2.973E-06	1.874E-07	5.605E-10	2.960E-05	6.537E-06	2.960E-05
9)	1.250E-06	2.692E-07	4.676E-10	3.548E-05	8.150E-06	3.548E-05

- 10) 3.998E-07 4.052E-07 3.812E-10 4.353E-05 8.891E-06 4.353E-05
- 11) 8.715E-08 6.778E-07 2.947E-10 5.630E-05 9.073E-06 5.630E-05
- 12) 2.455E-08 1.031E-06 2.389E-10 6.945E-05 9.005E-06 6.945E-05
- 13) 9.020E-09 1.434E-06 2.026E-10 8.189E-05 8.891E-06 8.189E-05
- 14) 3.066E-09 2.043E-06 1.698E-10 9.775E-05 8.737E-06 9.775E-05
- 15) 1.295E-09 2.707E-06 1.475E-10 1.125E-04 8.589E-06 1.125E-04
- 16) 6.387E-10 3.408E-06 1.314E-10 1.262E-04 8.449E-06 1.262E-04
- 17) 2.988E-10 4.360E-06 1.162E-10 1.428E-04 8.280E-06 1.428E-04
- 18) 1.580E-10 5.357E-06 1.048E-10 1.583E-04 8.120E-06 1.583E-04
- 19) 9.168E-11 6.380E-06 9.605E-11 1.727E-04 7.960E-06 1.727E-04
- 20) 5.080E-11 7.712E-06 8.737E-11 1.899E-04 7.790E-06 1.899E-04
- 21) 3.129E-11 8.998E-06 8.088E-11 2.051E-04 7.620E-06 2.051E-04
- 22) 2.000E-11 1.037E-05 7.534E-11 2.202E-04 7.460E-06 2.202E-04
- 23) 1.255E-11 1.202E-05 6.998E-11 2.371E-04 7.290E-06 2.371E-04
- 24) 8.497E-12 1.358E-05 6.583E-11 2.521E-04 7.120E-06 2.521E-04
- 25) 5.638E-12 1.544E-05 6.174E-11 2.687E-04 6.940E-06 2.687E-04
- 26) 3.764E-12 1.751E-05 5.797E-11 2.862E-04 6.760E-06 2.862E-04
- 27) 2.619E-12 1.959E-05 5.482E-11 3.027E-04 6.580E-06 3.027E-04
- 28) 1.924E-12 2.152E-05 5.230E-11 3.173E-04 6.410E-06 3.173E-04

НАЙДЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ

LOGK 5= 20.524 +- .17

Система Ag⁺-ТП-75 % ДМФА при 298 К

РАСЧЕТ ПО ПРОГРАММЕ <PHMETR>

75 % DMFA

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

КОНЦЕНТРАЦИИ БАЗИСНЫХ ЧАСТИЦ, ИЗМЕРЕННЫЕ ВЕЛИЧИНЫ И ИХ ПОГРЕШНОСТИ

	Ag+	HL	H+		
1)	.9960E-05	.3980E-05	.1000E-09	5.059	1.000
2)	.9920E-05	.7940E-05	.1000E-09	5.127	1.000
3)	.9880E-05	.1190E-04	.1000E-09	5.154	1.000
4)	.9840E-05	.1570E-04	.1000E-09	5.189	1.000
5)	.9770E-05	.2340E-04	.1000E-09	5.328	1.000
6)	.9690E-05	.3100E-04	.1000E-09	5.412	1.000
7)	.9620E-05	.3850E-04	.1000E-09	6.053	1.000
8)	.9510E-05	.4940E-04	.1000E-09	6.420	1.000
9)	.9400E-05	.6020E-04	.1000E-09	6.929	1.000
10)	.9291E-05	.7061E-04	.1000E-09	7.308	1.000
11)	.9160E-05	.8420E-04	.1000E-09	7.694	1.000
12)	.9030E-05	.9750E-04	.1000E-09	6.976	1.000
13)	.8900E-05	.1100E-03	.1000E-09	8.387	1.000
14)	.8740E-05	.1260E-03	.1000E-09	8.613	1.000
15)	.8591E-05	.1411E-03	.1000E-09	8.821	1.000
16)	.8450E-05	.1550E-03	.1000E-09	8.991	1.000
17)	.7280E-05	.1720E-03	.1000E-09	9.651	1.000
18)	.8120E-05	.1880E-03	.1000E-09	9.736	1.000
19)	.7960E-05	.2030E-03	.1000E-09	9.822	1.000
20)	.7790E-05	.2210E-03	.1000E-09	9.926	1.000
21)	.7620E-05	.2370E-03	.1000E-09	10.02	1.000
22)	.7460E-05	.2530E-03	.1000E-09	10.08	1.000
23)	.7290E-05	.2710E-03	.1000E-09	10.16	1.000
24)	.7120E-05	.2870E-03	.1000E-09	10.27	1.000
25)	.6940E-05	.3050E-03	.1000E-09	10.30	1.000
26)	.6760E-05	.3240E-03	.1000E-09	10.33	1.000

N LgK СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

	Ag+	HL	H+		
4)	11.450	.000	1.000	1.000	HL
5)	15.970	1.000	3.000	.000	Ag(HL)3
6)	-13.780	.000	.000	-1.000	H+

ИЗМЕРЕНА К-ЦИЯ ЧАСТИЦЫ N 1, ЧИСЛО ИСКОМЫХ КОНСТАНТ 1

НОМЕРА ИСКОМЫХ КОНСТАНТ 5

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

РАССЧИТ. ЗНАЧ. АБС. ОТКЛ. ОТН.ОТКЛ., % ВЕСА

1)	5.002	.5746E-01	1.136	1.000
2)	5.004	.1231	2.401	1.000
3)	5.008	.1464	2.841	1.000
4)	5.017	.1726	3.326	1.000
5)	5.063	.2655	4.983	1.000
6)	5.141	.2718	5.021	1.000
7)	5.246	.8067	13.33	1.000
8)	5.465	.9553	14.88	1.000
9)	5.791	1.137	16.41	1.000
10)	6.230	1.078	14.75	1.000
11)	6.859	.8349	10.85	1.000
12)	7.402	-.4264	-6.113	1.000
13)	7.835	.5521	6.583	1.000
14)	8.303	.3097	3.595	1.000
15)	8.680	.1418	1.607	1.000
16)	8.984	.7079E-02	7873E-01	1.000
17)	9.421	.2297	2.380	1.000
18)	9.591	.1446	1.485	1.000
19)	9.827	-.5694E-02	-.5798E-01	1.000
20)	10.08	-.1578	-1.590	1.000
21)	10.29	-.2778	-2.774	1.000
22)	10.49	-.4039	-4.005	1.000
23)	10.69	-.5350	-5.268	1.000
24)	10.86	-.5931	-5.777	1.000
25)	11.04	-.7434	-7.220	1.000
26)	11.21	-.8799	-8.514	1.000

СУММА КВАДР.ОТКЛ.= 7.8365

ЧИСЛО ИТЕРАЦИЙ= 33

РАВНОВЕСНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ

1)	9.960E-06	3.384E-09	4.168E-09	3.976E-06	7.951E-11	3.980E-06
2)	9.915E-06	1.339E-08	2.097E-09	7.912E-06	4.901E-09	7.914E-06
3)	9.829E-06	2.936E-08	1.416E-09	1.172E-05	5.122E-08	1.172E-05
4)	9.620E-06	4.806E-08	1.107E-09	1.499E-05	2.200E-07	1.499E-05
5)	8.660E-06	8.538E-08	8.303E-10	1.998E-05	1.110E-06	1.998E-05
6)	7.232E-06	1.182E-07	7.058E-10	2.351E-05	2.458E-06	2.351E-05
7)	5.669E-06	1.501E-07	6.262E-10	2.650E-05	3.951E-06	2.650E-05
8)	3.431E-06	2.049E-07	5.360E-10	3.096E-05	6.079E-06	3.096E-05
9)	1.617E-06	2.859E-07	4.538E-10	3.657E-05	7.783E-06	3.657E-05
10)	5.886E-07	4.156E-07	3.764E-10	4.409E-05	8.702E-06	4.409E-05
11)	1.384E-07	6.814E-07	2.939E-10	5.645E-05	9.022E-06	5.645E-05
12)	3.963E-08	1.033E-06	2.388E-10	6.950E-05	8.990E-06	6.950E-05
13)	1.461E-08	1.434E-06	2.026E-10	8.191E-05	8.885E-06	8.191E-05
14)	4.973E-09	2.043E-06	1.697E-10	9.775E-05	8.735E-06	9.775E-05
15)	2.091E-09	2.712E-06	1.473E-10	1.126E-04	8.589E-06	1.126E-04
16)	1.037E-09	3.408E-06	1.314E-10	1.262E-04	8.449E-06	1.262E-04
17)	3.791E-10	4.534E-06	1.139E-10	1.456E-04	7.280E-06	1.456E-04
18)	2.564E-10	5.357E-06	1.048E-10	1.583E-04	8.120E-06	1.583E-04
19)	1.488E-10	6.380E-06	9.605E-11	1.727E-04	7.960E-06	1.727E-04
20)	8.245E-11	7.712E-06	8.737E-11	1.899E-04	7.790E-06	1.899E-04
21)	5.078E-11	8.998E-06	8.088E-11	2.051E-04	7.620E-06	2.051E-04
22)	3.246E-11	1.037E-05	7.534E-11	2.202E-04	7.460E-06	2.202E-04
23)	2.037E-11	1.202E-05	6.998E-11	2.371E-04	7.290E-06	2.371E-04
24)	1.379E-11	1.358E-05	6.583E-11	2.521E-04	7.120E-06	2.521E-04
25)	9.150E-12	1.544E-05	6.174E-11	2.687E-04	6.940E-06	2.687E-04
26)	6.109E-12	1.751E-05	5.797E-11	2.862E-04	6.760E-06	2.862E-04

НАЙДЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ

LOG K 5= 20.314 +- .14

ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ



«УТВЕРЖДАЮ»

проректор по учебной работе

д.э.н., профессор Собирзода Н.М.

«25» «04» 2024 года

АКТ

О внедрении научных работ в научно-исследовательский и учебный процесс

Мы нижеподписавшиеся директор научно-исследовательского института ТНУ, доктор химических наук, профессор Раджабзода С.И, заведующий отделом «Естественных, фармацевтических, точных и математических наук научно-исследовательского института Таджикского национального университета», канд. физ-мат. наук Акназарова Ш. заведующий лаборатории «Синтез и испытание координационных соединений» - им. член-корр. АН РТ, д.х.н., профессора Аминджанова А.А., Научно-исследовательского Института, к.х.н., Шоалифов Дж.О, ведущий научный сотрудник кандидат химических наук, доцент Эшова Г.Б., ведущий научный сотрудник к.х.н., Мубораккадамов Д.А., составили акт о внедрении результатов научно-исследовательской работы на тему «Исследование кислотно-основных свойств и комплексообразующие свойства тиопирина и N,N'-диэтилтиомочевинны с серебром(I) в водно-спиртовых растворах» в научно-исследовательский и учебный процесс, выполненной в рамках диссертационной работы соискателя НИИ ТНУ Кудратуллозода Яъкуба Кудратулло в период с 2018 года по 2024 года.

Данная работа была внедрена в лаборатории «Синтез и испытание координационных соединений» - им. член-корр. НАНТ, д.х.н., профессора Аминджанова А.А. НИИ Таджикского национального университета в виде научных работ соискателям, студентам в процессе выполнения курсовых, дипломных работ в рамках научных проектах лаборатории при комплексообразования серебра, потенциометрическим методом.

В процессе внедрения научных разработок в учебный процесс достигнуты следующие результаты:

-внедрение результатов работы позволили научным работникам и студентам, легко освоит использование величины констант ионизации

тиопирина и N,N'-диэтилтиомочевинны в водно-спиртовых растворах для расчета устойчивости, образующихся комплексов серебра;

-с учётом кислотно-основных свойств тиопирина и N,N'-диэтилтиомочевинны исследовать комплексообразования с дургими металлами водно-органических растворах;

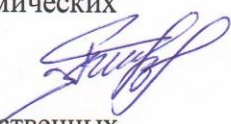
- величины констант устойчивости, термодинамические параметры, полученные в работе могут применяться в качестве справочного материала, а также рекомендованы в базы термодинамических данных;

- по результатам исследования специалисты в области аналитической химии могут использовать тиопирина для аналитического разных металлов;

Директор научно-исследовательского

института ТНУ доктор химических

наук, профессор



Раджабзода С.И

Заведующим отделом «Естественных,
фармацевтических, точных и
математических наук НИИ ТНУ

канд. физ-мат, наук



Акназарова Ш.

Члены комиссии

К.х.н.,



Шоалифов Дж.О,

К.х.н., доцент



Эшова Г.Б.

К.х.н.,



Мубораккадамов Д.А.,