

**ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**УДК: 546.57**

**ББК: 24.121**

**Б-72**

**На правах рукописи**

**СУРАЙЁ САИДУМАРИ БОБОСАИДЗОДА**

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ  
СЕРЕБРА(I) С 2-МЕРКАПТОИМИДАЗОЛОМ**

**Диссертация на соискание ученой степени  
доктора философии (PhD) – доктор по специальности  
6D060600 -«Химия» (6D060601-Неорганическая химия)**

**Научный руководитель доктор  
химических наук, профессор  
Сафармамадзода С.М.**

**Душанбе 2024**

<b>Введение .....</b>	<b>5</b>
-----------------------	----------

## **ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**

1.1. Краткая характеристика неводных растворителей.....	12
1.2. Сольватационно-термодинамический подход и его использование для установления влияния растворителя на равновесия химических реакций.....	13
1.3. Влияние растворителя на кислотно-основные равновесия органических соединений.....	14
1.4. Влияние растворителя на равновесие комплексообразования d-переходных металлов с азот-, серу- и кислородсодержащими лигандами.....	25

## **ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

2.1. рН-метрическое исследование кислотно-основных свойств 2-меркаптоимидазола .....	38
2.2. Потенциометрическое титрование серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом в воде и водно-органических растворителях.....	51
2.3. Определение энергии Гиббса переноса 2-меркаптоимидазола из воды в водно-этанольный и водно-DMSO растворителях методом межфазного распределения.....	62
2.4. Реактивы и растворители, используемые в работе.....	64

## **ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СЕРЕБРА(I) С 2-МЕРКАПТОИМИДАЗОЛОМ**

3.1. Термодинамика сольватации 2-меркаптоимидазола в растворителях вода-этанол и вода- DMSO.....	65
3.2. Влияние растворителя на кислотно-основное равновесие 2-меркаптоимидазола.....	69
3.3. Сольватационные вклады реагентов в изменение энергии Гиббса переноса реакции протонирования 2-меркаптоимидазола.....	73

3.4. Комплексообразование серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом в водном растворе при 273-318К.....	77
3.5. Термодинамика комплексообразования серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом в водно-DMSO растворителях.....	94
3.6. Термодинамика комплексообразования серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом в водно-этанольном растворителях.....	106
<b>Выводы.....</b>	<b>117</b>
<b>Рекомендации по применению результатов.....</b>	<b>119</b>
<b>Литература.....</b>	<b>120</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ .....</b>	<b>139</b>

## Перечень сокращений

2МИ –2-меркаптоимидазол

DMSO – диметилсульфоксид

DMФА – диметилформамид

EtOH –этиловый спирт

S –неводный растворитель

L–лиганд

Pу-пиридин

1МИ – 1-метил-2-меркаптоимидазол

2МБ-2 – меркаптобензимидазол

ДП–диэлектрическая проницаемость

18К6-18-краун-6

АН-ацетонитрил

Gly-глицин

ХСЭ- хлорсеребряный электрод

## Введение

**Актуальность темы.** К настоящему времени как имидазол, так и его меркапто производные широко применяются в медицине, химической технологии органических соединений и аналитическом определении ионов металлов. В соответствии с литературными данными биологическая активность координированных лигандов часто превышает их свободной формы [1-5].

В научной литературе всё чаще появляются исследования, связанные с поиском новых сенсоров для определения ионов переходных металлов как водных, так и неводных растворах. Одними из перспективных сенсоров для определения тяжелых металлов являются производные имидазола.

Известно, что растворитель при протекании химических реакций одновременно служит средой и реагентом, а также может быть использован для смещения химического равновесия. Универсальный комплексный подход к выявлению природы растворителя в химических реакциях основан на термодинамической характеристике сольватации (переносе) всех реагентов реакций в растворах [6]. С позиции сольватационно-термодинамического подхода в [7] обобщены результаты научных исследований влияния растворителя на равновесия комплексообразования некоторых переходных металлов с азот и кислородсодержащими органическими лигандами. Для этого класса органических лигандов выявлены ряд закономерностей ранее не описанных в литературе.

В связи с тем, что в научной литературе отсутствуют данные о влиянии природы растворителя на равновесия комплексообразования серебра(I) с тиамидами лигандами, определенный интерес представлял исследовать комплексообразования этого металла с тиамидами лигандами в водно-органических растворителях и показать применимость ранее выявленных закономерностей смещение химического равновесия под влиянием растворителя.

## **Степень изученности проблемы, теоретические и методологические основы исследований.**

В научной литературе имеются отдельные данные о комплексообразовании некоторых переходных металлов с 2-меркаптоимидазолом и его производными в водных растворах [8-12]. Попытки объяснить и прогнозировать влияние растворителя на состояние химического равновесия предпринимались неоднократно [13-20]. Г.А. Крестову [6] принадлежит заслуга в формировании целого научного направления по интерпретации экспериментальных данных по термодинамическим характеристикам координационных и протолитических равновесий в бинарных растворителях с помощью сольватационно-термодинамического подхода. Профессором В.А. Шарниным исследована взаимосвязь параметров сольватации и комплексообразования и на основе этого сформулированы наиболее общие закономерности. Они позволяют по изменению сольватного состояния реагентов прогнозировать изменение устойчивости координационных соединений и энергетику реакций при замене одного растворителя на другой [7].

Вместе с тем работы, раскрывающие влияние природы и состава растворителя на равновесия комплексообразования  $\text{Ag(I)}$  с тиамидными лигандами, учитывающие роль сольватационных вкладов реагентов в научной литературе отсутствуют.

При обобщении результатов исследования использовались координационная теория Вернера и положения сольватационно-термодинамического подхода, основанное на термодинамической характеристике сольватации (переносе) всех реагентов реакций в растворах.

## **Общая характеристика работы.**

### **Цель исследования**

Цель работы состояла в установление влияния природы и состава растворителя ( $\text{H}_2\text{O}$ -DMSO,  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) на равновесия взаимодействия  $\text{Ag}(\text{I})$  с 2-меркаптоимидазолом и константы ионизации (рКа) 2-меркаптоимидазола.

### **Объект исследования:**

Кисотно-основные равновесия 2-меркаптоимидазола. Комплексообразования серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом в воде и растворителях  $\text{H}_2\text{O}$ -DMSO и  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

**Предмет исследования.** Влияние растворителя вода-DMSO, вода- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  на комплексообразование серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом и кислотно-основное равновесие лиганда.

### **Задачи исследования.**

-методом межфазного распределения определить энергию Гиббса переноса ( $\Delta_{\text{tr}}G$ ) 2-меркаптоимидазола из воды в растворители  $\text{H}_2\text{O}$ -DMSO и  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Показать, как влияет природа растворителя на изменение сольватного состояния 2-меркаптоимидазола.

- рН-метрически в водных и водно-органических растворителях исследовать кислотно-основные свойства 2-меркаптоимидазола. С применением сольватационно-термодинамического подхода дать оценку влияния  $\text{H}_2\text{O}$ -DMSO и  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  растворителя на значения рКа 2-меркаптоимидазола.

- с использованием серебряного электрода потенциометрическим методом исследовать взаимодействие серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом в воде и широком диапазоне растворителей  $\text{H}_2\text{O}$ -DMSO и  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

- выявить влияние температуры и природы растворителя на равновесие комплексообразования и показать взаимосвязь между сольватацией реагентов в смешанных растворителях и изменением термодинамических характеристик реакций комплексообразования.

**Методы исследования.** В работе были использованы методы потенциометрии, спектрофотометрии, межфазного распределения, а также программа KEV:Constant Evaluator и современные методы статистической обработки экспериментальных результатов.

**Отрасль исследования.** Координационная химия, физическая химия растворов.

**Этапы исследования.** На первом этапе (2020-2021) проведён анализ литературы по теме работы, определена проблема, цель и задачи исследования. рН-метрическим методом исследованы кислотно-основные свойства 2-меркаптоимидазола в воде и водно-органических растворителях переменного состава.

**На втором этапе (2022-2023)** методом потенциометрического титрования исследован процесс комплексообразования  $\text{Ag(I)}$  с 2-меркаптоимидазолом в широком диапазоне температур в воде и водно-органических растворителях. Результаты исследования обобщены и опубликованы в виде научных статей и тезисов докладов.

**На третьем этапе (2023-2024)** обобщены результаты исследования и выявлена взаимосвязь между сольватацией реагентов в смешанных растворителях и изменением термодинамических характеристик реакций кислотно-основного равновесия 2-меркаптоимидазола и комплексообразования его с серебром (I). По результатам проведённых исследований опубликованы научные статьи и подготовлена диссертация.

**Основная информационная база и экспериментальные исследования.** Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Таджикского национального университета в рамках кафедральной темы “Комплексообразование d-переходных металлов с участием амидных и тиоамидных лигандов в водных и водно-органических растворах”.

**Достоверность результатов.** Достоверность полученных результатов обеспечена использованием современного оборудования, работоспособность которого обеспечена стандартными методиками и статистической обработкой результатов. Полученные экспериментальные данные воспроизводимы, а результаты исследования опубликованы в рецензируемых научных журналах.

**Научная новизна.** Установлено, что в водно-DMSO растворителе ослабление протонирования 2МИ связано с компенсационным вкладом от ( $H^+$ ,  $H_2MI^+$ ) и незначительной сольватацией 2МИ. В растворителе  $H_2O-C_2H_5OH$  ослабление реакции присоединения протона связано с пересольватацией протона.

Показано, что независимо от температуры и природы растворителя комплексообразование между серебром(I) и 2МИ протекает ступенчато. Энергии Гиббса переноса реакций ( $\Delta_{tr}G_{ri}$ ) от содержания этанола для моно, би и трёхамещённого комплексов имеют экстремальный характер. При этом изменения сольватного состояния комплексных частиц ( $[Ag(2MI)]^+$ ,  $[Ag(2MI)_2]^+$   $[Ag(2MI)_3]^+$  определяют  $\Delta_{tr}G_r$  образования комплексов.

Зависимости констант устойчивости комплексов от состава водно-DMSO растворителя имеют экстремальный характер. В целом для моно и бизамещённого комплекса при переходе от воды к водно-DMSO растворителю устойчивость комплексов уменьшается. Показано, что стабилизация иона серебра при переходе от воды к водно-DMSO-растворителям вносит отрицательный вклад в равновесие комплексообразования при незначительном вкладе изменения сольватного состояния 2МИ. Изменения сольватного состояния комплексной частицы аналогичны изменениям иона серебра. В результате значения энергии Гиббса переноса незначительно увеличиваются до 5 кДж/моль при 0,5 моль.дол. DMSO.

### **Теоретическая и практическая значимость исследования.**

Экспериментальные результаты и их обобщение, сделанные по работе, вносят вклад в развитие теории и практики координационной и физической химии растворов. Величины констант устойчивости, термодинамические параметры, полученные в работе, могут применяться в качестве справочного материала, а также рекомендованы в базы термодинамических данных.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- значение энергии Гиббса переноса 2-меркаптоимидазола из воды в водно-DMSO и водно-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH растворители переменного состава, рассчитанные методом межфазного распределения.

- выявленные закономерности влияния растворителя на кислотно-основные свойства 2-меркаптоимидазола.

- вычисление значения констант устойчивости и термодинамические функции реакции комплексообразования серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом в воде и водно-органических растворителях.

- обсуждения собственных и литературных данных о влиянии сольватации исходных веществ и продуктов реакции на изменение кислотно-основных характеристик 2-меркаптоимидазола и равновесия комплексообразования серебра(I) с ним.

**Личный вклад автора** состоял в сборе и анализе литературы, непосредственном участии при постановке экспериментов, интерпретации полученных результатов, формулировании выводов.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на Республиканских научно-теоретических конференциях профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. Душанбе 2021, 2023 годы.

Материалы республиканской конференции с международным участием на тему «Комплексные соединения и аспекты их применения»,

посвященной 70-летию памяти член – корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Аминджанова Азимджона Алимовича Душанбе 20-21 октября 2021г;

Сборник статей первой международной научно-практической конференции «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений и аспекты их применения». Душанбе 2022г.

Материалы республиканской конференции. «Роль современных методов анализа в развитие науки и производства». Душанбе 2022г.

Материалы республиканской научно – практической конференции на тему «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа» Душанбе 2023г.

**Опубликованные результаты диссертации.** По результатам исследований опубликованы 3 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК Республики Таджикистан, а также 7 тезисов докладов на научных конференциях различного уровня.

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, трёх глав, изложена на 145 странице основного текста и включает 29 рисунков и 28 таблиц. Список использованных источников включает 128 наименований.

# I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1. Краткая характеристика неводных растворителей

«К неводным растворителям обычно относят индивидуальные растворители (кроме воды), смешанные растворители включая как безводные, так и водосодержащие системы. Количество неводных растворителей практически неограниченно». При этом эти растворители характеризуются широкой областью разнообразных свойств, которые связаны с разным характером внутримолекулярных и межмолекулярных взаимодействий. Данные взаимодействия характеризуют их специфические свойства как растворителей. Роль неводных растворов значительна как в практическом, так и теоретическом отношении. Для неводных растворов в результате особенностей межчастичных взаимодействий значительна роль процессов ассоциации, специфической сольватации и комплексообразования.

Большое значение имеет распределение неводных растворителей по группам. Как правило растворителей группируют согласно классам химических соединений (спирты, кетоны, эфиры и т.д.). Вместе с тем данный подход не позволяет понять аналогию и различие растворителей, которые относятся к разным классам. В этой связи существует много попыток группировок (классификация) растворителей на основе тех или иных физических или химических свойств. При этом нужно учитывать, что подобная классификация не может быть универсальной, поскольку выдвигает на первый план только отдельные количественные или качественные признаки. Наряду с этим во многих случаях она полезна.

С учетом наличие или отсутствие у молекул растворителя постоянного дипольного момента всех растворителей классифицируют на полярные и неполярные. При этом одной из важных характеристик растворителя считается диэлектрическая проницаемость (ДП или  $\epsilon$ ), согласно

диэлектрической проницаемости растворители делятся на несколько групп:

- растворители с высокой ДП (ДП>50)
- средней ДП (ДП=12-50)
- низкой (ДП <12).

С возрастанием ДП как правило растворитель становится более полярным [21]. J. N. Brensted и A.J Parker изучали «Химическая классификация растворителей чаще основывается на их кислотно-основных свойствах. С этих позиций они подразделяются на апротонные и протолитические. К первой группе относятся растворители, не способные вступать в кислотно – основное взаимодействие, связанное с переносом протона (углеводороды, галогенпроизводные и др.). К второй группе относятся растворители, которые способны к переносу протона и проявляют по отношению к растворенному веществу протонно-донорную или протонно-акцепторную функции. В зависимости от этого растворители подразделяются на протогенные (кислые), прототфильные (основные) и амфипротные (в одинаковой степени проявляющие кислотную и основную функции)» [22,23].

## **1.2.Сольватационный термодинамический подход и его использование для установления влияния растворителя на равновесие химических реакций**

Влиянию растворителя на равновесия химических реакций посвящены работы [24-29]. Влияние ДП растворителя на константы комплексообразования при изменении водно-органического растворителя рассматривается в работе [24]. В результате проведенных исследований авторами работы [25] показано, как влияет вода на количественные характеристики образования ионных пар. А авторы работы [26] большое внимание отводили факту влияния концентрации воды на равновесие комплексообразования. Авторы работы [27] пришли к заключению, что

при описании равновесия комплексообразования в бинарных растворителях нужно учитывать комплексообразующие свойства обоих растворителей. Впервые определены константы гидратации некоторых ионов и их сольватация.

Фёдоров В.А. с научным коллективом изучали «равновесие химических реакций в водно-органических растворах, предложено уравнение, учитывающее фактор разбавления водой для расчета констант равновесия, которое выглядит следующим образом:

$$\lg K_1 = \lg K + \lg [H_2O]$$

уравнение предложено в соответствии с тем, что реакция комплексообразования является процессом замещения координированных молекул воды лигандом» [29].

Крестову Г.А. и его научной школе принадлежит огромная заслуга в разработке сольватационно-термодинамического подхода для интерпретации влияния растворителя на протолитическое равновесие органических соединений и реакции комплексообразования [6,7]. В работах [30,31] на очень доступном для исследователей научном языке описан термодинамический цикл протекания химической реакции и уравнения для расчёта энергии Гиббса реакции ( $\Delta G_r$ ), энергии Гиббса переноса реакции ( $\Delta_{tr}G_r$ ) и энергии Гиббса переноса комплексной частицы ( $\Delta_{tr}G_{MeL}^0$ ). Зная термодинамические характеристики участников химического процесса, можно дать оценку влияния растворителя на равновесия комплексообразования.

### **1.3. Влияние растворителя на кислотно-основные равновесия органических соединений**

Начиная с 50-ых годов двадцатого столетия ученые занимающиеся органической и физической химией большое внимание уделяют изучению кислотно-основных равновесий органических соединений. Знание численных значений констант протонизации органических соединений

даёт возможность предсказать или с точностью рассчитать термодинамических характеристик реакции комплексообразования.

Работа [32] посвящена: «исследованию кислотно-основных свойств  $C_6H_5NO_2$  в водно-этанольных растворах переменного состава изучено кислотно-основных свойств  $C_6H_5NO_2$  и определены константы ионизации никотиновой кислоты и никатинат-иона, а также определены величины энтальпии процесса при переносе из воды в водно- $C_2H_5OH$  и водно-DMSO растворителем». Н.Н.Куранова, С.В.Душина, В.А. Шарнин определили «константу протонизации никотина-иона в водно-этанольном растворе потенциометрическим методом при разных соотношениях. В таблице приведены константы протонизации иона никотина, а также  $C_6H_5NO_2$  в водно-спиртовом растворе переменного состава:

Процесс	$\omega_{EtOH}$ , мол.доли				
	0,00	0,10	0,30	0,50	0,75
$H^+ + L^- = HL$	$4,86 \pm 0,06$	$4,80 \pm 0,02$	$5,08 \pm 0,02$	$5,42 \pm 0,02$	$5,45 \pm 0,04$
$H^+ + HL = H_2L^+$	$2,86 \pm 0,11$	$2,90 \pm 0,14$	$3,51 \pm 0,12$	$3,24 \pm 0,13$	$3,08 \pm 0,05$

Видно, что при добавлении этанола к водному раствору константа ионизации уменьшается, а затем увеличивается. Авторы объясняют, этот экспериментальный факт химической организацией растворителя при малом содержании органического компонента» [33].

Авторам работы [34] определили «констант протолотических равновесий glycyl-glicyl-glicyl в водно-спиртовых растворителе (0,1; 0,3; 0,50 мол.доли) при 25°C ( $J=0.1$  моль/л перхлората натрия) приведены в работе [34]. установлено влияние концентрации неводного органического растворителя (этанола) на кислотно-основные свойства триглицина. Выявлено, что протонизация протекает посредством аминогруппы».

Авторам работы [35] удалось калориметрическим методом при температуре 298К и ионной силе 0,1 М исследовать изменения энтальпия

реакции протонирования глицил-иона, установлено экзотермичность этой реакции.

В [36] с применением рН-метрического титрования исследован процесс ионизации 2МИ (2-метилимидазола) в растворителях вода- $C_2H_5OH$  ( $CH_3OH$ ). Показано, что увеличением состав  $C_2H_5OH$  ( $CH_3OH$ ) от 15% до 96% приводит к уменьшению константы ионизации этого лиганда. Если  $pK_a$  2МИ в отсутствие спирта составляет 8,80, то при переходе в водно-этанольный растворитель (15%) эта величина составляет 8,36 лог.ед. При дальнейшем увеличении содержания этилового спирта от 35% до 55 и 75% эта величина имеет значение соответственно 8,14, 7,99 и 7,76 лог.ед. Установлено, что величина  $pK_a$  для 2-метилимидазола в водно-этанольных растворах имеет большее значение, чем в водно-метанольных. На основании полученных экспериментальных данных авторами построены диаграммы распределения различных форм органического лиганда (протонированных, депротонированных и молекулярных).

В работе В.И. Исаевой и В.А. Шарнина исследовано влияние состава водно-этанольного раствора на константы протонирования криптана [37]. При этом установлено, что содержание неводного растворителя (0,1-0,6 мол.доли) влияет на величины констант протонирования. Если при содержании этанола в растворе 0,1 мол.доли величина  $lgK_1$  имеет значение равное 9,87, то при увеличении до 0,6 мол.доли этанола это величина составляет 9,12, а  $lgK_2$  при этих концентрациях изменяется от 7,23 до 5,46 лог.ед.

В [38] установлены константы кислотности  $RC_6H_4C(NH_2)N^+(Me)OH$  при  $25^{\circ}C$  в смеси этанол-вода при соотношении 5:95. Найдена линейная корреляция  $lg(k_R/k_H)$  с константами детерминации ( $\sigma_p$ ) и вычислен параметр  $\rho^{298}_{(\sigma_p)}$ , равный 0,635.

Для ряда органических аминов в работе [39] определены: «константы присоединения протона в водно-органических растворителях.

Органический лиганд	Вода	50%-этанол	50%-пропанол	50%-ацетон
Пиридин	5,41	4,28	4,46	4,53
4-метилпиридин	6,16	5,12	5,12	5,31
2-аминопиридин	6,82	6,30	6,43	6,42
4-аминопиридин	9,26	8,68	8,59	8,60

Из результатов видно, что в целом способность присоединение протона производными пиридина при замене воды на молекулы органических растворителей уменьшается». Величины  $pK_a$  глицина «в смеси вода-изопропанол определены авторами работы [40]. В таблице приведены константы кислотно-основных равновесий глицина и глициний-иона при 298К и различных содержаниях изопропанола в смесях с водой:

$\omega\%$	$pK_1 \pm 0,03$	$pK_2 \pm 0,04$	$\omega\%$	$pK_1 \pm 0,03$	$pK_2 \pm 0,04$
0,0	2,36	9,55	0,3	2,77	9,23
0,1	2,47	9,41	0,4	2,89	9,21
0,2	2,64	9,31	0,5	2,99	9,18

показано, что с увеличением содержания растворителя увеличивается первая константа протонирования и уменьшается вторая, в водных растворах глицин диссоциирует по аминогруппе».

Об исследовании протолитических свойств 10-карбоксиметил-9-акридон в бинарных растворителях сообщается в [41]. С использованием метода экстраполяции на нулевое содержание органического растворителя получены значения концентрационных констант протонизации  $\lg K_{HL} = 3,11$ . Черкасовым с коллегами определены константы ионизации  $\alpha$  – аминометилфосфиноксидов и их аминов прекурсоров, а также изоструктурных им аминофосфонатов в воде и водно-2-пропанольной среде. Установлены закономерности влияния фосфорильной группировки на протолитические равновесия с участием моно-и бисфосфорилированных

аминов и диаминов [42]. Показано, влияние среды на константы ионизации гидрофильных аминифосфорильных соединений и аминов. Выявлено, что при переходе из воды в водно-органические растворители (50% пропанол-2) протонированная форма аминифосфорильных соединений несколько стабилизируется относительно нейтральной ( $[\Delta_{tr}G^0(\text{HA}^+) - \Delta_{tr}G^0(\text{A})] < 0$ ). Полученные результаты показывают, что значения ( $[\Delta_{tr}G^0(\text{HA}^+) - \Delta_{tr}G^0(\text{A})] < 0$ ) для разных по строению аминов и аминифосфорильных соединений является близкими. Этот экспериментальный факт свидетельствует об однотипности специфической, а также универсальной сольватации веществ. Ю.Б. Ивановой и др. в работе [43] изучены кислотно-основные свойства 5-(4-нитрофенил)-10,15,20-трифенилпорфирина, 5,10,15-три-(4-нитрофенил)-20-фенилпорфирина и их бета-октабромзамещённых порфиринов в ацетонитриле. Рассчитаны константы кислотности и основности порфирин-лигандов и установлены концентрационные интервалы существования ионизированных форм.

Ю.И. Сальников с коллегами «методом рН-метрии изучали кислотно-основные свойства 2,2-бис [2,4-дигидрокси-3-метил-арил) этил] метиламина в водно-органическом растворителе (вода-изопропил). Установлено, что мономерные депротонированные формы накапливаются только в сильнощелочных растворах» [44]. В.А.Исаева изучали «кислотно-основных свойств никотинамида в водно-ацетоновых растворах разного состава. Авторы этой работы пришли к выводу, что повышение содержания ацетона в смешанном растворителе приводит к уменьшению константы протонирования никотинамида. Установлено, что аналогичное изменение основных свойств никотинамида происходит при добавлении в водные растворы других органических соразтворителей (рис 1)» [45].

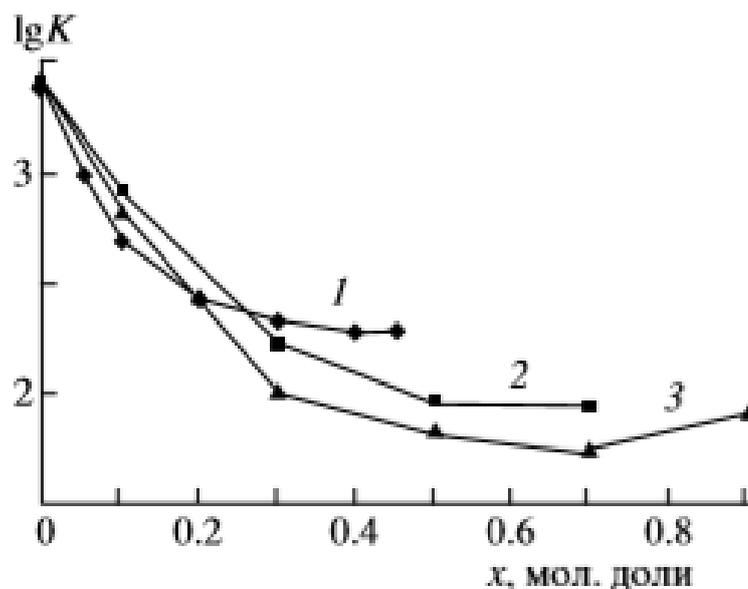


Рис.1. Влияние содержания 1-ацетона, 2-этанола, 3-диметилсульфоксида на константу протонирования никотинамида.

Граждан К.В. с коллегами показали, что « в растворах вода-этанол эндотермический максимум на начальном участке зависимости энтальпии переноса никотинамида от состава неводного растворителя соответствует области структурной стабилизации водно-этанольного растворителя. Выявлено, что увеличение концентрации этанола в растворе (смешанном растворителе) приводит к росту экзотермичности процесса протонирования. Установлено, что в случае малой концентрации этанола большой вклад в изменении  $\Delta trG^{\circ}$  реакции протонирования вносит энтропийная составляющая» [46] .

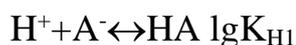
В работе [47] «приведены процесс переноса гистидина из воды водно-органических растворителях разных концентрации:

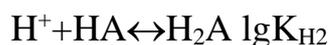
Форма L	Стехиометрия*			lg $\beta$ , $\delta \leq 0.1$ ( $[\alpha_n]_{406}^{298} \cdot 10^{-2}$ , град·моль <sup>-1</sup> ·м <sup>2</sup> )	
	L	Solv(x)	H <sub>2</sub> O(y)	ацетонитрил	диметилформамид
Hhis <sup>±</sup>	1	0	0	0.00 (-18)	0.00 (-18)
	1	1	1	0.66 (-17)	2.86 (-15)
	1	1	-1	-	3.95 (-83)
	1	2	-2	3.85 (-20)	-
(Hhis) <sub>2</sub>	1	0	0	0.00 (-5)	0.00 (-5)
	1	0	-2	4.61 (-0.1)	5.33 (-13)
	1	2	-2	6.35 (-0.3)	9.95 (-3.4)
his <sup>-</sup>	1	0	0	0 (-5.5)	0 (-5.5)
	1	1	-1	2.85 (-0.04)	3.99 (-6.6)
	1	2	-2	4.48 (-7.2)	6.88 (-8.7)

Представлен ряд в изменении  $\Delta trG^\circ$  сольватации протонодонорных групп: вода < АЦ < DMFA » .

Авторы [48] с использованием современных физико-химических методов исследования определили «перенос никотинамида из H<sub>2</sub>O в H<sub>2</sub>O – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и H<sub>2</sub>O-DMSO. Рассчитаны изменения  $\Delta_i G^\circ$  никотинамида и даны объяснения процессам сольватации». Авторы [49] определяли ступенчатый характер диссоциации малеиновой и янтарной кислот и их комплексообразующие свойства с ионами меди в водно-этанольных растворах переменного состава. В результате проведенных исследований определены величины  $pK_1$  и  $pK_2$  при 298,15K и ионной силе равной 0,1 моль/л. Показано влияние состава неводного компонента на численные значения  $pK_1$  и  $pK_2$  в области концентрации 0,1-0,7 мол.доли этанола.

Автором [50] изучено влияние водно- DMSO-ого и водно-этанольного растворителей на кислотно-основные свойства никотиновой кислоты и никотинамида. Предложены вероятные реакции протонирования исследуемых органических лигандов:





Согласно данным этой работы увеличение концентрации органического растворителя приводит к снижению величин  $\lg K_{\text{H}^+}$ . Если при содержании этанола 0,0 мол.доли (водном растворе) величина  $\lg K_{\text{H}^+}$  составляет 3,40 то при переходе на 0,10 мол.доли спирта эта величина снижается до 2,92 мол.доли. В работе [51] приводятся результаты экспериментальной исследований и их обобщение по определению энтальпии растворения и сольватации никотинамида.

V.A Sharnin, с коллегами и Naizi, M.S.K исследовали «кислотно-основные свойства никотиновой, уксусной и бензойной кислоты, а также анилина в водно-органических растворителях. Проведенными исследованиями показано, что с ростом содержания органического растворителя в растворе наблюдается монотонное изменение величин констант протонирования» [52-54]. Исследование протолитические свойства ряда аминов в том числе: «пиридина, этилендиамина и аммиака выявили, что состав неводного растворителя по-разному влияет на константы ионизации изученных органических соединений» [55-59].

В работе [55] изложен зависимость констант диссоциации кислот и оснований и их способности к комплексообразованию в зависимости от состава смешанного растворителя. Выявлено, что протонирование аминов карбоновыми кислотами становится все более сложным по увеличению содержания органических веществ в смесях растворителей. При этом установлено, что константы равновесия для протонирования в растворителе с концентрацией 60 мас. % обычно уменьшается на 3 порядка по сравнению с константами в воде. Авторами [56] для иона пиридиния в ацетонитриле и её водном растворе рассчитаны величины константы кислотной диссоциации. Для Ni(II) авторы [57] в растворителе H<sub>2</sub>O-DMSO определили константы равновесия комплексообразования. A.V. Nevsky и другие авторы для NH<sub>4</sub><sup>+</sup> «рассчитывали  $\Delta_{\text{r}}G^0$  при переносе из воды в

водно-С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН растворители и показали, что увеличение содержание этанола в бинарном растворителе влияет на протолитические свойства NH<sub>4</sub><sup>+</sup>» [58].

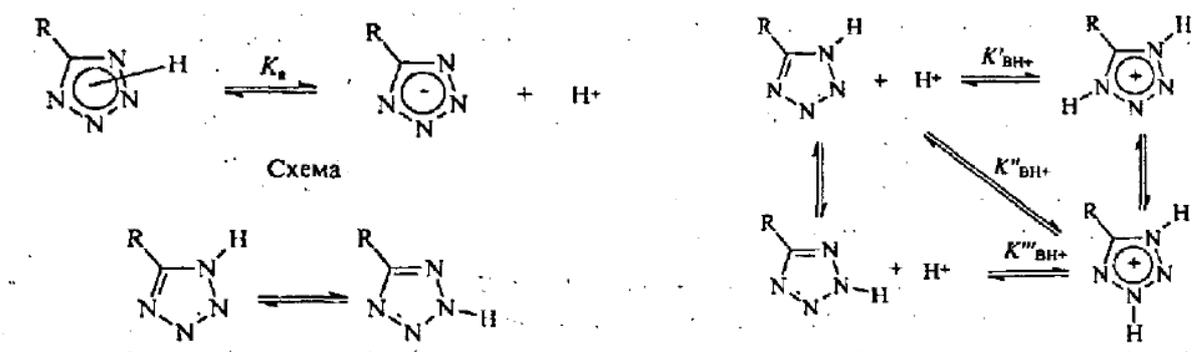
Сольватация этилендиамина (С<sub>2</sub>Н<sub>8</sub>Н<sub>2</sub>) при переносе из воды в водно-ацетоновый растворитель и её влияния на протолитические свойства приведены в работы [59]. Выявлены изменения термодинамических функций в зависимости от концентрации органического растворителя.

Р.Е.Трифонов сообщают: «об исследовании протолитических свойств тетразолов, триазолов и оксадиазолов в растворах и газовой фазе с применением современных физико-химических методов исследования. При этом значения рK<sub>ВН+</sub> изученных органических соединений рассчитаны из зависимости ионизированных отношений от кислотности среды в шкалах рН и Н<sub>0</sub> с использованием уравнений» [60]:

$$\lg I = -m \cdot H_0 + pK'_{ВН+}, \quad pK_{ВН+} = pK'_{ВН+} / m$$

$$\lg I = -x \cdot pH + pK'_{ВН+}, \quad pK_{ВН+} = pK'_{ВН+} / x$$

Отмечается, что 1,2,3-триазолы как основания занимают промежуточное место между 1,2,4-триазолами и тетразолами. С применением неэмпериметрического метода DFT в базисе V<sub>3</sub>LYP/6-31G автором проведено теоретическое влияние заместителя в положении 5 тетразольного цикла на его электронную структуру и кислотно-основные свойства. Представлены возможные протолитические равновесия с участием прототропных форм изученных органических лигандов:



По проведенным экспериментальным результатам установлено, что геометрия цикла меняется в зависимости от природы заместителей в положении 5, которая характерна для тетразолат-анионов. Таким образом автором установлено, что введение заместителей в состав гетероциклов существенно оказывает влияние на их кислотно-основные свойства. В работе [61] авторы определили тепловые эффекты протонирования никотинамида и никотиновой кислоты в водно-DMSO растворителе в широком интервале содержания диметилсульфоксида.

Л.П. Некрасова обсуждает, что «данные о константах ионизации имидазола и некоторых его аминопроизводных. Известно, что среди некоторых азотсодержащих органических соединений в том числе имидазол относится к одним из сильных оснований. Например, величина константы ионизации ( $pK_a$ ) бензимидазола равняется 5,53, а для имидазола это значение равняется 6,95. Можно предполагать, что введение радикала в молекулы имидазола основность уменьшается. При этом 2-фенилбензимидазол является более слабым основанием, а введение аминогрупп в составе имидазола основность возрастает. Этот факт связан с увеличением электронной плотности на третичном атоме азота. Для 5-аминобензимидазола величина  $pK_a$  равна 6,11» [62].

О.В. Харитонов изучали «кислотно-основные свойства азотсодержащих гетероциклических соединений в водно-ацетонитрильных растворах переменного состава посвящена работа. Полученные экспериментальные результаты представлены в таблице:

Вещество	pH			
	0.005 M	0.0025 M	0.001 M	0.0001 M
Ацетонитрил – вода (1:1)				
1-(4-Метилфенилсульфонил)-1 <i>H</i> -1,2,3-бензтриазол	2.22	2.55	3.16	7.75
2-Метил-1 <i>H</i> -имидазол	7.38	7.45	7.76	7.87
Бензтриазол	9.00	8.92	8.72	8.14
4-((1 <i>H</i> -Имидазол-1-ил)метил)бензогидразид	7.83	7.92	7.82	7.68
2-((1 <i>H</i> -Имидазол-1-ил)метил)бензогидразид	7.85	7.81	7.86	7.66
Ацетонитрил – вода (9:7)				
1-(4-Метилфенилсульфонил)-1 <i>H</i> -1,2,3-бензтриазол	2.13	2.60	3.15	5.67
2-Метил-1 <i>H</i> -имидазол	9.02	8.45	8.20	7.16
Бензтриазол	8.82	8.47	8.11	7.24
4-((1 <i>H</i> -Имидазол-1-ил)метил)бензогидразид	7.85	7.64	7.43	6.73
2-((1 <i>H</i> -Имидазол-1-ил)метил)бензогидразид	7.95	7.89	7.53	6.81
Ацетонитрил – вода (5:3)				
1-(4-Метилфенилсульфонил)-1 <i>H</i> -1,2,3-бензтриазол	1.91	2.28	2.80	6.30
2-Метил-1 <i>H</i> -имидазол	7.21	7.50	7.55	7.59
Бензтриазол	9.51	9.23	8.83	8.05
4-((1 <i>H</i> -Имидазол-1-ил)метил)бензогидразид	6.91	7.80	7.96	8.24
2-((1 <i>H</i> -Имидазол-1-ил)метил)бензогидразид	7.98	7.95	8.21	8.20
Ацетонитрил – вода (3:1)				
1-(4-Метилфенилсульфонил)-1 <i>H</i> -1,2,3-бензтриазол	1.49	1.73	2.27	4.93
2-Метил-1 <i>H</i> -имидазол	7.25	7.38	7.63	7.95
Бензтриазол	9.40	8.84	8.61	8.35
4-((1 <i>H</i> -Имидазол-1-ил)метил)бензогидразид	8.20	7.82	8.09	7.95
2-((1 <i>H</i> -Имидазол-1-ил)метил)бензогидразид	7.84	7.85	7.73	8.12

Показано, что с увеличением содержания ацетонитрила в воде наблюдается уменьшение величин констант ионизации изученных азолов» [63].

С.М.Сафармамадов с коллегами пришли к выводу, что «при переходе от воды к водно-этанольным растворителям константы кислотной ионизации 2-меркаптобензимидазола уменьшаются. Содержания неводного растворителя (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) представлены величины рK<sub>a</sub> 2-меркаптобензимидазола, которые оказались: 10,24 (10 об.%); 10,38 (25об.%); 10,57 (35 об.%); 10,61 (45 об.%) и 10,80(55 об.%) соответственно. Авторами отмечается, что «лигнад способен к присоединению протона и её константа кислотной ионизации как основания равна 4,45. Для сопоставления протолитических свойств 2-меркаптобензимидазола полученные экспериментальные величины констант ионизации использованы для построения диаграмм долевого распределения разных форм в широком интервале рН этого органического лиганда. Выявлено, что молекула 2-меркаптобензимидазола в области рН 0,5-2,5 полностью

протонирована. При этом в области рН 7-8 большая часть (99,72%) этого соединения находится в молекулярной форме» [64,65].

#### 1.4. Влияние растворителя на равновесие комплексообразования d-переходных металлов с азот, серу- и кислородсодержащими лигандами

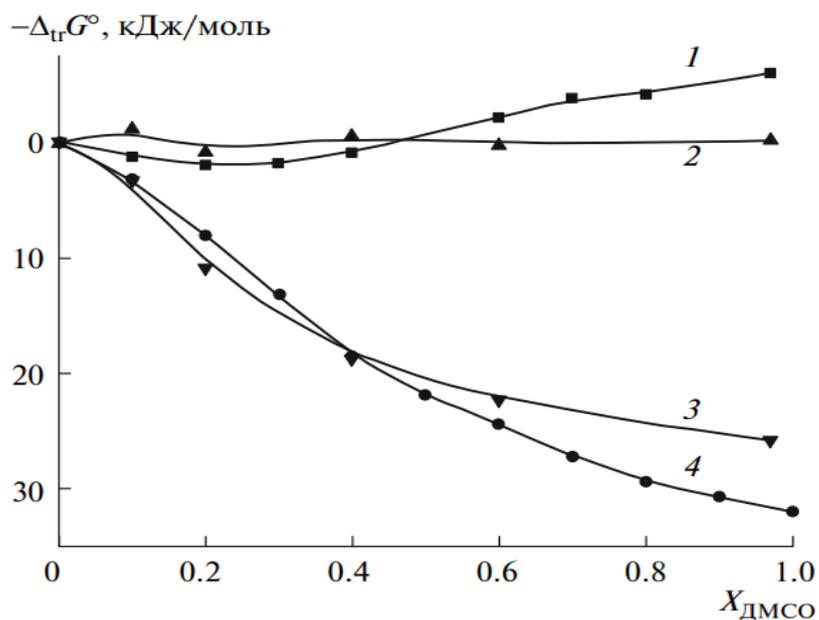
Проблемам комплексообразования в неводных средах посвящено много работ, но фундаментальной считается работа [6]. В этой работе большое внимание уделено влиянию растворителя на кислотно-основное равновесие и процессы комплексообразования. Рассмотрены общие проблемы сольватации и комплексообразования. Дается объяснение влиянию растворителя на равновесие химических процессов с позиции сольватационно-термодинамического подхода. На ряду с этой работой в последние годы появилось большое количество публикаций в которых рассматривается влияния растворителя на равновесие комплексообразования с участием различного класса органических соединений [50,65].

Автор [50] изучала взаимодействие меди (II) с никотинамидом в растворителях H<sub>2</sub>O-ДМСО и H<sub>2</sub>O-ЕтОН переменного состава. Определены термодинамические характеристики реакции образования [CuL]<sup>2+</sup>, которые приведены ниже в виде таблице:

X <sub>2</sub> , мол. доли	0,00	0,10	0,30	0,50	0,70	0,85	0,90
Система H <sub>2</sub> O-ЕтОН							
-Δ <sub>r</sub> G° ± 0,3 кДж/моль	8,9	8,5	8,1	7,4	9,2	10,4	-
-Δ <sub>r</sub> H° ± 1,0 кДж/моль	13,6	18,2	16,4	22,0	20,7	24,4	-
-TΔ <sub>r</sub> S° ± 1,1 кДж/(моль·град)	4,7	9,7	8,3	14,6	11,5	14,0	-
Система H <sub>2</sub> O-ДМСО							
-Δ <sub>r</sub> G° ± 0,3 кДж/моль	8,9	9,0	9,5	8,9	8,2	-	8,5
-Δ <sub>r</sub> H° ± 1,0 кДж/моль	13,6	16,8	14,6	12,0	11,4	-	8,2
-TΔ <sub>r</sub> S° ± 1,1 кДж/(моль·град)	4,7	7,9	5,1	3,0	3,2	-	0,2

Т.Р.Усачёва и другие авторы изучали «комплексообразования рутина и кварцетина с гидрокопропил-β. Установлено, что комплексообразования Rut с HP-β-CD в воде и водно-эталонных растворителях энтальпийно

стабилизирован. В работе отмечается, что как в воде, так и смешанном растворителе, содержащем 0,033 мол. доля этанола энтропийная составляющая изменения энергии Гиббса комплексообразования имеет отрицательное значение» [66]. И.А. Кузьмина с коллегами «исследовали термодинамику сольватации  $\beta$ -циклодекстрина в водно-диметилсульфоксидных растворах переменного состава» [67]. Т.Р.Усачёва с другими коллегами изучали «влиянию сольватации на комплексообразования ионов серебра (I) с 18-краун-6 эфиром в растворах вода-ДМСО. Авторами отмечается, что различие в сольватации комплексообразователя (центрального атома) и комплексных ионов обуславливает общее снижение устойчивости образуемого монокомплекса серебра состава  $[Ag18K6]^+$ . Данный экспериментальный факт иллюстрируется в виде графика на рисунке:

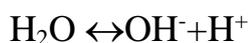
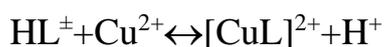
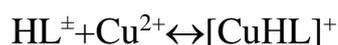


Динамика сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса процесса комплексообразования иона серебра(I) с 18-краун-6-эфиром (1-  $\Delta_{tr}Gr^{\circ}$ , 2-  $\Delta_{tr}G^{\circ}$  (18K6), 3-  $\Delta_{tr}G^{\circ}[Ag18K6]^+$ , 4-  $\Delta_{tr}Gr^{\circ}(Ag^+)$ )

При этом отмечается, что сольватационные эффекты ионов в растворе изменяются симбатно. Ослабление сольватации комплексной формы серебра относительно иона комплексообразователя авторы работы

[68] объясняют тем, что «при образовании коронатов металлов металл-комплексообразователь входит в уже сформированную циклической молекулой 18К6 координационную сферу и в значительной степени лишен возможности образовывать устойчивые сольватоконплексы с молекулой органического растворителя (ДМСО)». Показано, что изменение состава водно-органического растворителя не приводит к заметным изменениям в устойчивости сольватоконплексов 18-краун-6. В области составов растворителя с высокими концентрациями ДМСО динамика роста устойчивости сольватоконплекса серебра(I) превышает изменения в сольватном состоянии комплексного иона» [68].

И.А. Кзумина, В.А. Шарнин, А.Н. Голиков и Л.Тхи Фам изучали «процесс комплексообразования медь(II) и Ag(I) с трипептидом (триглицином) и 18-краун-6 эфиром в сложных растворителях бинарного состава CH<sub>3</sub>OH - DMFA и H<sub>2</sub>O - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Для меди (II) с учетом протолитических свойств триглицина и гидролиза меди возможны протекания следующих химических реакций:



По результатам калориметрических данных для выше описанных реакций определены величины  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta G$ . На основании результатов авторов доказано, что процесс экзотермичность реакции за счёт ослабление сольватации триглицина при переносе и воды в водно-этанольный растворители возрастает» [69-70].

Гомовым Г.А. и др. «исследовали сольватации реагентов в координационном равновесии серебра(I)-никотинамид в водно-этанольных растворах переменного состава». Сольватации изученных реагентов исследовано согласно данным ядерно-магнитного резонанса.

Комплексообразование серебра с никотиномидом с позиции сольватационно-термодинамического подхода обсуждается в работе» [71]. Методом ядерной магнитной релаксации определена граница пересольватации иона серебра(I). Показана связь структурных и термодинамических характеристик сольватации никотинамида и иона серебра(I) на равновесие комплексообразования.

Авторами работы [72] изучен термодинамика образования комплексов двухвалентного никеля с глицинат ионом в водно-этанолных растворах, который содержит 0,5 мол. доли этанола.

В ряде работ [73-90] «представлены результаты исследования комплексообразования ряда переходных металлов в водно-органических растворах переменного состава». «Возрастание устойчивости комплексов Cu (II) с триглицином и глицинат ионом при переносе из воды в водно-этанольный и водно-DMSO растворитель связано с пересольватацией лиганда согласно [73]». В [74] показано, что рост содержания этанола в растворе приводит к стабилизации комплексных соединений Cu(II) с аланин-эфир 18К6.

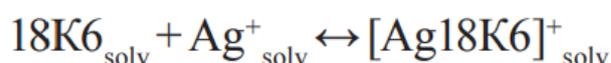
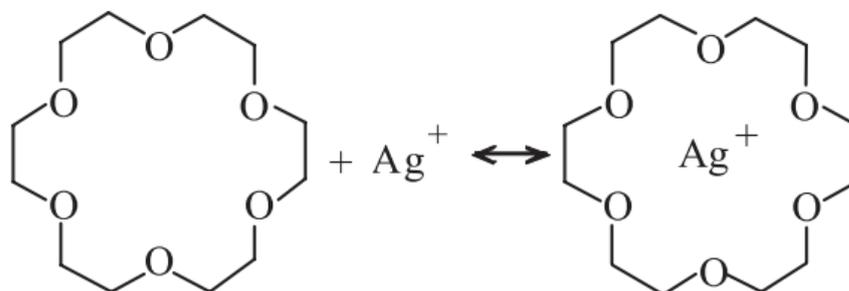
Определения устойчивости комплексов медь с (II) с анионами янтарной и малениновой кислот приведены в работе [75]. На основании проведённых исследований и квантово - химических расчётов авторы объясняют: «большую устойчивости малеинатных комплексов по сравнению с сункцинатными». В [76] приводятся данные о комплексообразовании Ni(II) и Co(II) с анионами янтарной кислоты в смешанном растворителе H<sub>2</sub>O-этанол. Граждан К.В. с применением потенциометрического метода изучал устойчивость никатинатных комплексов Cu(II) в водно-этанолных растворителях примерного состава [77]. Влияние изменения рН на 5,10,15,20 тетраакис (4-гидроксифенил)-21Н23Н-порфин(ТНРР) изучалось с помощью УФ-видимого, флуоресцентного, романовского и вычислительного анализа приведены в работе [78]. Авторы работ изучали комплексообразование при рН от 2 до

6,22 в этаноле. Рассчитаны константа агрегации и концентрация димеров. Показано, что при кислом pH, за счёт двух атомов водорода в порфириновые кольца, порфирин изменил свою геометрию и с деформацией кольца, подтверждённой смещением спектра в красную область. При щелочном pH, достигаемом гидроксида аммония, порфин способен реагировать со щелочными металлами с образованием комплекса ( $M_2THPP$ ).

В.А.Исаева, Т.Р.Усачева определили «констант устойчивости комплексов серебра и мед с три глицином в водно-органических растворах переменного состава. Показано, что в зависимости от разной сольватации комплексов глицина увеличивается его экзотермичность. Авторы доказали, что изменение энергии Гиббса реакции  $3Gly_{solv}+18K6_{solv} \rightarrow [3Gly18K6]_{solv}$  определяется различиями в изменении в сольватном состоянии комплекса и пептида  $(\Delta G^0([3Gly18K6])-\Delta G^0(3Gly))$ » [79,80]. Т.Р.Усачёва, Т.Л.Фам, В.А. Шарнин изучали «термодинамика реакции образования молекулярного комплекса 18-краун-6-триглицин в растворителях вода-ДМСО. Установлено, что переход от воды к её смеси с ДМСО состава  $X(ДМСО) = 0.30$  мол. доли сопровождается монотонным увеличением устойчивости  $[3Gly18K6]$  от  $\lg K^0=1.10$  до  $\lg K^0= 2.44$  и ростом экзотермичности реакции его образования от  $-5.9$  кДж/моль до  $-16.9$  кДж/моль. Показано, что комплекс  $[3Gly18K6]$  является энтальпийно стабилизированным с отрицательными значениями энтальпии и энтропии во всем исследованном диапазоне растворителей  $H_2O$ -ДМСО» [81].

И.А Кузьмина «исследовали влияние серебра с 18-краун эфира и образования монокомплекса состава  $[Ag18K6]^+$  в растворители  $CH_3OH$ -АЦ. На основании результатов определены влияние метанол-ацетонитрил на термодинамику сольватации эфира 18К6, которые использованы для оценки сольватационных вкладов реагирующих компонентов в изменение

термодинамических характеристик реакции образования короната Ag(I) в бинарной смеси метанол-ацетонитрил:



На основании данных результатов показано, что с увеличением концентрации неводного компонента в бинарные растворители процесс экзотермичность сольватнокомплексов краун-эфира увеличивается» [82].

И.М Семенов и Т.Р.Усачёва для 2,2,-дипиридила определены «термодинамические характеристики сольватации в растворителях ацетонитрил-DMSO-Нex и CH<sub>3</sub>OH- DMSO. Авторы установлено, что переход от одного растворителя к другому то есть из диметисульфоксида к ацетонитрилу и метанолу происходит ослаблением сольватации 2,2-дипиридила» [83,84]. В.В. Наумов, с коллегами изучали «комплексообразование никеля (II) с глицилглицинатом в водно-диметилсульфоксидных растворителях изучено в работе. Показано, что комплексообразование протекает ступенчато. Возрастание концентрации DMSO в водно-органическом растворителе приводит к росту экзотермичности процесса комплексообразования на первой стадии и одновременное её уменьшение для трёхзамещенного комплекса. Авторами [85] показано: «стабилизации монокомплекса при переходе от воды к растворителю вода-DMSO связано как с энтальпийной, так и энтропийной составляющей, совместное действие которых приводит к экстремальному изменению константы устойчивости, образующихся комплексов. Только

образование трислигандных комплексов связано с энтропийным вкладом и может быть обусловлено структурными изменениями, происходящими при координации третьего лиганда и полным вытеснением молекул растворителя из координационной сферы комплекса».

В работах [86-89] приведены термодинамические характеристики образования комплексов аланина-эфир 18К6 в бинарных растворителях разного состава. Усачевой Т.Р. с коллегами в работе [86,87] представлены результаты по определению термодинамических характеристик процесса образования комплексов аланин-эфир в бинарных растворителях  $H_2O$ -АЦ и вода- $C_2H_5OH$ . Анализ энтальпийных характеристик показал, что росту экзотермичности реакции с увеличением концентрации растворителя в смешанном растворителе способствует усиление десольватации макроцикла. Семеновым И.М. с коллегами представлены «зависимости энтальпий образования этилендиаминовых комплексов серебра от состава диметилсульфоксид-ацетонитрильного растворителя. Выявлены закономерности изменения  $\Delta H$  в зависимости от содержания бинарного растворителя» [89].

Г.А.Гамов, С.В. Душина, В.А. Шарнин и Г.В.Мошорин, Г.И.Репкин, В.А.Шарнин определяли «констант устойчивости двухвалентного никеля с никотинамидом в растворе вода- $C_2H_5OH$  и изучен комплексобразование серебра с пиридином» [90-91]. Так в [91] исследован процесс комплексобразования  $Ag(I)$  с пиридином в растворителе  $CH_3OH$ -DMSO переменного состава. Калориметрически определены энтальпия и энтропия реакции комплексобразования. Показано, что состав растворителя оказывает влияние на экзотермичность реакции. При этом при возрастании ДМФА в смешанном растворителе  $\Delta_r Gr^0_1$  растет и основной вклад в изменение энергии Гиббса переноса реакции оказывает энтальпийная составляющая. Полученные результаты по влиянию состава бинарного растворителя(метанол-диметилформамид) на

термодинамические характеристики реакции образования представлены в таблице:

$X_{DMFA}$ , мол.д.	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$Ag^+ + Dipy \rightleftharpoons [AgDipy]^+$						
$\Delta_r H_1^0 \pm 1,0$	-27,0	-27,0	-27,0	-26,0	-25,0	-24,0
$\Delta_r G_1^0 \pm 0,3$	-26,2	-23,9	-23,1	-21,6	-21,2	-20,7
$T\Delta_r S_1^0 \pm 1,1$	-0,8	-3,1	-3,9	-4,4	-3,8	-3,3
$[AgDipy]^+ + Dipy \rightleftharpoons [AgDipy_2]^+$						
$\Delta_r H_2^0 \pm 2,0$	-31,0	-30,0	-27,0	-27,0	-27,0	-25,0
$\Delta_r G_2^0 \pm 0,3$	-25,3	-23,3	-21,4	-20,4	-19,2	-18,9
$T\Delta_r S_2^0 \pm 2,1$	-5,7	-6,7	-5,6	-6,6	-7,8	-6,1

С.В. Михеев с сотрудниками «с использованием методом калориметрического титрования определили «энтальпии реакций комплексообразования меди(II) с ионом глицинат в разных смешанном растворителе вода-DMSO, содержащих 0,9 мол.доли органического компонента при 25<sup>0</sup>С. Показано, что с ростом содержания растворитель диметилсульфоксида экзотермичность реакция комплексообразования возрастает на первой и второй ступени координации. По данным этой работы основной причиной возрастания экзотермичности является ослабления сольватации органической лиганда при возрастании в растворе содержания DMSO» [92]. В [93] излагаются результаты апмерометрического титрования ионов вольфрама (VI), олова (IV) и сурьмы (III) в неводных растворах смешанного состава.

Т. Р. Усачева И. А. Кузьмина, В. А. Шарнин, И.В. Чернов, Е. Маттеоли с применением калориметрического метода изучали «процесс комплексообразования 18К6 с D,L- аланином в органических растворителя смешанного состава. В результате проведенных исследований авторами рассчитаны энтальпия, энтропия и энергия Гиббса реакции» [93].

Н.В. Бондаревым с коллегами представлен «характер количественный анализ (сравнительный) влияние водно-органических растворителей вода-метанол и вода-пропанол при присоединении катионов  $K^+$ ,  $Na^+$  и  $NH_4^+$  к краун эфирами на основе термодинамического и

эмпирического подходов». На основании данных экспериментов авторы показали, в растворах с краун эфиров образуется комплексные соединения и их устойчивости определяются как энтальпийными, так и энтропийными факторами. «Показаны вклады структурно-чувствительных характеристик реакции комплексообразования. При этом выявлено влияние энтальпии и энтропии сольватации реагирующих веществ в изменение устойчивости коронатов калия в водно-метанольных растворах». В результате рассчитаны изменения конформационной составляющей энергии Гиббса сольватации 18-краун-6 и идициклогексил 18-краун-6» [95]. На основании данных спектрофотометрии авторы [96] пришли к заключению, что  $\text{Co}^{2+}$  с тиокарбамидсульфенамидами в водно-ацетонитрильных растворителях образует комплексы общего состава  $\text{CoX}_2\text{L}$ . Показано, что устойчивость комплексов лежат в пределах от 2,65 до 3,53 лог. ед.

И.Г. Сима колориметрическим методом исследовали «процесс взаимодействия  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ , и  $\text{Ag(I)}$  с 1,7,10,16-тетраокса-4,13-диазациклооктадеканом в ацетонитриле, этилацетате, метаноле и их состав бинарных смесях. Рассматривается изменение нелинейный характер изменений  $\lg K_0$  комплексов при соотношении 1:1 в зависимости от состав бинарных растворов ацетонитрил-этилацетат. Выявлено, что при 298К в бинарной системе растворителей ацетонитрил-этилацетат комплексы 1:1 можно расположить в порядке убывания устойчивости следующим образом:  $\text{AgL}^+ > \text{NiL}^{2+} > \text{CdL}^{2+}$ . Установлено, что в большинстве бинарных систем растворителей ацетонитрил –этилацетат реакции комплексообразования 1:1 являются энтропийно-стабилизированными, а с точки зрения энтальпии они являются экзотермическими или атермическими, в зависимости от природы и состава смешанных растворителей» [97].

Данные о комплексообразовании 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3Н)-она с  $\text{Cu}^{2+}$  в неводных растворах приведены в

работе [98]. Методом спектрофотометрии определены состав комплексов. Выявлены донорные центры в молекуле лиганда, участвующего в координации с ионом  $\text{Cu}^{2+}$  и рассчитаны константы комплексообразования. Зайцев И.С. изучал термодинамику комплексообразования дициклогексил-18-краун-6-эфира с ионом калия в смесях вода-пропанол-2 потенциометрическим методом при разных температурах [99]. Определены термодинамических функции и влияние эффект растворитель на устойчивости короната калия. Показано, что увеличение устойчивости коронатов калия в смесях вода-пропанол-2 обусловлено синергическим сольватационным эффектом. Выявлено, что с химической точки зрения рост устойчивости короната калия с ростом концентрации пропанол-2 в смешанном растворителе обусловлен нуклеофильными свойствами растворителя по отношению к ДЦГ 18 краун-6-эфиру.

Г.В. Мошорин с коллегами приведены «сведения о энтальпии реакций комплексообразования серебра(I) с этилендиамином и сольватации реагентов в бинарном растворителе метанол-ДМФА приводятся в работе» [100]. Обсуждается вопрос стабилизации образующихся комплексов и сделано заключение о том, что как на первой, так и на второй ступенях изменение энтропийной составляющей при неблагоприятном влиянии энтальпийной определяет характер протекания реакций.

В работе [101] с применением потенциометрического титрования исследовано комплексообразование никеля (II) с янтарной кислотой в водно-спиртовых растворителях. Доказано, что с увеличением концентрации этилового спирта в растворе образуются устойчивые комплексы. Т.И. Бычкова с коллегами [102] исследовали комплексообразование никеля(II) с дигидразидам адипиной в водно-диоксановых растворах. Доказано, что устойчивость комплексов никеля с гидразидом зависит от химического свойства лиганда. Главную роль в

устойчивости комплексов в водно-диоксановых растворах играет фактор разбавления. Тагер А.А., и Сафронов А.П., методом калориметрии исследовали взаимодействие поли-1-винилазолов с водой и водно-органическими растворителями в [103]. «При смешивании полимера с органическими растворителями обладающие сильнодонорными и сильноакцепторными свойствами наблюдается сильное тепловыделение, что с точки зрения авторов — это связано с образованием электродонорно-акцепторных связей в растворе. Балыкинов В.П., с коллегами исследовали реакции комплексообразования в системах Ge(IV) - триоксифлуорон-органический растворитель [104]. На основании результатов установлено, что присоотношение Me-L 1:4 методом спектрофотометрии в воде образуется соединения типа аддукта.

Авторами работы [105] представлены результаты по исследованию термодинамической устойчивости комплексов. Определены энтальпийные параметры процесса комплексообразования в растворах, содержащий органический растворители. При этом выявлено, что изменение в сольватном состоянии органического лиганда и металла определяют энтальпию процесса образования и устойчивость в неводном растворителе. Показано, что при образовании координационной связи L - ион металла-комплексообразователя происходит десольватация образующейся комплексной формы. Установлено, что наиболее заметный вклад в вызванное растворителем изменение энтропии вносит пересольватация донорного атома органического лиганда.

Влияние добавок ацетона на процессы комплексообразования в системе никеля(II) – этилендиаминотетрацетат – вода – ацетон спектрофотометрическим и рН-метрическим методами приведены в работе [106]. Наблюдается возможность прогнозирования термодинамических параметров реакций в неводных растворах на основе сольватационных представлений. Выявлено, что «в смешанном растворителе образуются те же комплексные частицы, что и в водном растворе. Отмечается, что при

переносе реакции из воды в водно-ацетоновый растворитель наблюдается возрастание устойчивости комплексов, что связано с диэлектрической проницаемостью смешанного растворителя» [106].

Работы [107-111] посвящены: «взаимодействию серебра (I) с 18-краун-6 и пиридином в бинарных растворителях (метанол-ацетонитрил и этанол- диметилсульфоксид) переменного состава. Определены константы устойчивости и энтальпии образования комплексов. Представлены результаты по определению стандартных термодинамических характеристик переноса иона серебра из этанола и его смеси с диметилсульфоксидом (298К) в интервале 0,2-1,0 мол.д растворителя»:

Растворители	$\chi_{S_2}$ , мол. д.	$\Delta_{tr}G^0(Ag^+) \pm 0.2$	$\Delta_{tr}H^0(Ag^+)$	$-T\Delta_{tr}S^0(Ag^+)$
EtOH→(EtOH-DMSO)	0.2	-13.0	-	-
	0.4	-20.4		
	0.6	-25.6		
	0.8	-28.8		
	1.0	-30.2		

Выявлено, что смена растворителя влияет на сольватацию иона металла-комплексобразования. Установлено, что замена этанол на ДМСО приводит к росту сольватации иона комплексобразователя. Вместе с тем, преобладающим вкладом в изменение  $\Delta_{tr}G^0(Ag^+)$  является энтальпийный вклад. Установлено, что рост содержания ацетонитрила и диметилсульфоксида в бинарном растворителе приводит к дестабилизации комплексов [107].

И.А. Кузьмина, В.А. Шарнин обсуждают, что «влияние смешанного растворителя CH<sub>3</sub>ОН-АЦ (метанол-ацетонитрил) на сольватацию пиридина» [108], а «данные по определению изменение  $\Delta G^0$  при переносе эфира 18К6 из CH<sub>3</sub>ОН в смеси CH<sub>3</sub>ОН-АЦ при температуре 25<sup>0</sup>С» [109].

Авторы в работе [110] дают объяснение о сольватации всех реагентов при комплексобразование серебра с краун эфиров в растворителях метанол-ацетонитрил.

В работе [111] приведены сольватационный вклад каждый пиридиновых групп функциональных групп в перенос энтальпии амина из  $\text{CH}_3\text{OH}$  в АЦ (ацетонитрил), DMSO и DMFA растворах.

Проведённый литературный обзор показал, что влиянию растворителя на протолитические равновесия органических лигандов и реакции комплексообразования дается объяснение с позиции сольватационно-термодинамического подхода. Наряду с этим в научной литературе имеется ограниченное сведения о сольватации серусодержащих производных имидазола, а также отсутствуют данные о влиянии растворителя на процесс образования 2-меркаптоимидазольных комплексов серебра, чему и посвящена настоящая диссертационная работа.

## ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. pH-метрическое исследование кислотно-основных свойств

#### 2-меркаптоимидазола

pH-метрическое титрования остаётся одним из наиболее современных методов определения констант ионизации органических соединений. При pH-метрическом титровании измеряют изменение концентрации ионов водорода в растворе. Для измерения изменения концентрации ионов водорода в растворе содержащим 2МИ использовали комбинированный стеклянный электрод (рис.1).

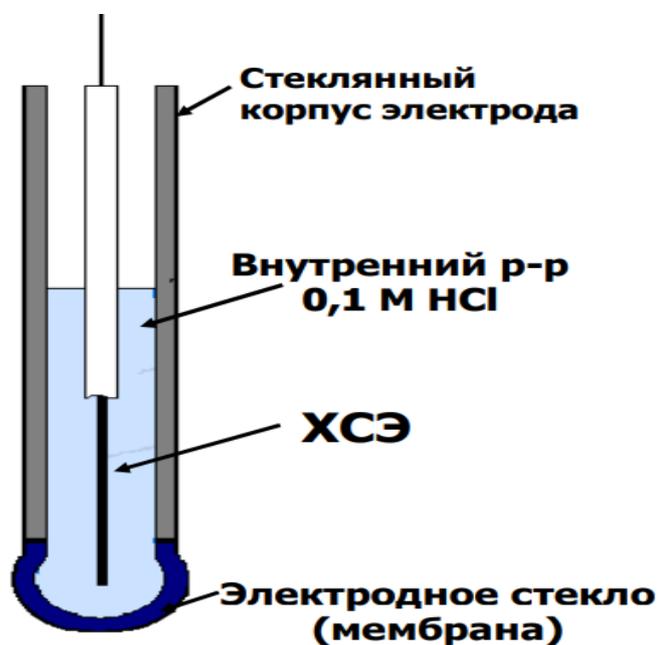
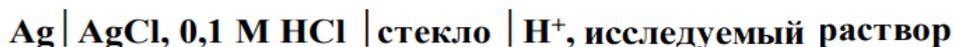


Рисунок 1. Комбинированный стеклянный электрод

Схема pH-метрической установки для определения констант протоизации ( $pK_a$ ) 2-меркаптоимидазола в водных и водно-органических растворителях ( $H_2O-C_2H_5OH$ ,  $H_2O-DMSO$ ) была следующей:



pH-метрического титрования 2-меркаптоимидазола в воде и водно-органических растворителях проводилось в термостатируемой ячейке в соответствии [112]: «температуру в ячейке поддерживали с точностью

$\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ . Концентрация 2МИ была равна 0,01 моль/л. Ионную силу создавали перхлоратом натрия. Методика рН-метрического титрования 2-меркаптоимидазола в водно-органических растворителях была разработана таким образом, что при титровании соляную кислоту до нужной концентрации разводили соответствующим органическим растворителем».

В качестве иллюстрации в табл. 1-9 приведены результаты наших исследований по рН – метрическому титрованию 2-меркаптоимидазола в воде и водном растворе содержащее 0,1 мол. доли  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  и  $\text{DMSO}$ .

Таблица 1

Результаты рН-метрического титрования 2МИ при 298,15;  $J=0.1$

мол/л  $\text{NaClO}_4$   $\text{C}_{2\text{МИ}}=0,01$  моль/л.  $V_{\text{общ.}} = 50$  мл

Титрант: 0.01н раствор $\text{HCl}$	рН	$[\text{H}_2\text{МИ}^+] \cdot 10^3$ , моль/л	$[\text{2МИ}]10^4$ , моль//л	рКа
0	6,94	0	10,00	
0,1	6,27	0,1996	9,960	3,572
0,2	5,67	0,3984	9,920	3,274
0,3	5,52	0,59642	9,881	3,301
0,4	5,2	0,7937	9,841	3,107
0,5	5,04	0,9901	9,802	3,044
0,6	4,93	1,186	9,763	3,014
0,7	4,86	1,381	9,724	3,012
0,8	4,79	1,575	9,685	3,001
0,9	4,72	1,768	9,646	2,983
1,0	4,67	1,961	9,608	2,980
1,1	4,62	2,153	9,569	2,972
1,2	4,58	2,344	9,531	2,971
1,3	4,56	2,534	9,493	2,986
1,4	4,5	2,724	9,455	2,959

Продолжение таблица 1				
1,5	4,52	2,913	9,417	3,010
1,6	4,45	3,101	9,380	2,969
1,7	4,42	3,288	9,342	2,967
1,8	4,38	3,475	9,305	2,952
1,9	4,34	3,661	9,268	2,937
2,0	4,3	3,846	9,231	2,920
2,1	4,28	4,031	9,194	2,922
2,2	4,24	4,215	9,157	2,903
2,3	4,22	4,398	9,120	2,903
2,4	4,19	4,580	9,084	2,893
2,5	4,17	4,762	9,048	2,891
2,6	4,15	4,943	9,011	2,889
2,7	4,14	5,123	8,975	2,897
2,8	4,11	5,303	8,939	2,883
2,9	4,09	5,482	8,904	2,879
3	4,06	5,660	8,868	2,865
3,1	4,05	5,838	8,832	2,870
3,2	4,04	6,015	8,797	2,875
3,4	4	6,367	8,727	2,863
3,6	3,96	6,716	8,657	2,850
3,8	3,93	7,063	8,587	2,845
4,1	3,88	7,579	8,484	2,831

Таблица 2

Результаты рН-метрического титрования 2МИ в растворителе H<sub>2</sub>O-EtOH состава  $\chi_{\text{EtOH}}=0.1$  мол.доли,  $C_{1\text{МИ}}=0.01$  моль/л.  $V_{\text{общ.}} = 50$ мл

Титрант: 0.01н раствор HCl	рН	[H <sub>2</sub> МИ <sup>+</sup> ] ·10 <sup>4</sup> , моль/л	[2МИ]·10 <sup>3</sup> , моль//л	рКа

Продолжение таблица 2

0	6,91	0	10,00	
0,05	4,26	0,999	9,890	2,264
0,1	3,78	2,00	9,780	2,090
0,15	3,65	2,99	9,671	2,140
0,2	3,48	3,98	9,562	2,100
0,25	3,45	4,98	9,453	2,171
0,3	3,14	5,96	9,344	1,945
0,35	3,00	6,95	9,235	1,877
0,4	2,88	7,94	9,127	1,819
0,45	2,8	8,92	9,019	1,795
0,5	2,75	9,99	8,911	1,796
0,55	2,7	10,88	8,803	1,792
0,6	2,66	11,86	8,696	1,795
0,65	2,63	12,83	8,588	1,804
0,7	2,6	13,81	8,481	1,812
0,75	2,56	14,78	8,374	1,807
0,8	2,54	15,75	8,268	1,820
0,85	2,51	16,72	8,161	1,821
0,9	2,48	17,68	8,055	1,821
0,95	2,46	18,65	7,949	1,830
1,0	2,44	19,61	7,843	1,838
1,05	2,41	20,57	7,738	1,835
1,1	2,39	21,53	7,632	1,840
1,15	2,37	22,48	7,527	1,845
1,2	2,36	23,44	7,422	1,859
1,25	2,34	24,39	7,317	1,863
1,3	2,32	25,34	7,212	1,866
1,35	2,31	26,29	7,108	1,878

Продолжение таблица 2				
1,4	2,29	27,24	7,004	1,880
1,45	2,28	28,18	6,901	1,891
1,5	2,27	29,13	6,796	1,902
1,55	2,25	30,07	6,693	1,903
1,6	2,23	31,01	6,589	1,903
1,65	2,21	31,95	6,486	1,902
1,7	2,2	32,88	6,383	1,912
1,75	2,19	33,82	6,28	1,921

Таблица 3

рН-метрического титрования 2МИ в растворителе  $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  состава  
 $\chi \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=0,25$  мол.доли,  $\text{C}_{2\text{МИ}}=0,01$  моль/л.  $V_{\text{общ.}} = 25$  мл

Титрант: 0,01н раствор HCl	рН	$[\text{H}_2\text{МИ}^+]$ $\cdot 10^4$ , моль/л	$[\text{2МИ}] \cdot 10^3$ , моль/л	рКа
0	6,33	0	0,01	
0,05	4,04	1,00	9,89	2,044
0,1	3,62	2,00	9,78	1,930
0,15	3,39	2,99	9,671	1,880
0,2	3,26	3,980	9,562	1,880
0,25	3,16	4,980	9,453	1,881
0,3	3,08	5,960	9,344	1,885
0,35	3	6,950	9,235	1,877
0,4	2,94	7,940	9,127	1,879
0,45	2,89	8,920	9,019	1,885
0,5	2,84	9,900	8,911	1,886
0,55	2,8	10,88	8,803	1,892
0,6	2,76	11,86	8,696	1,895

Продолжение таблица 3				
0,65	2,72	12,83	8,588	1,894
0,7	2,69	13,81	8,481	1,902
0,75	2,66	14,78	8,374	1,907
0,8	2,63	15,75	8,268	1,910
0,85	2,61	16,72	8,161	1,921
0,9	2,59	17,68	8,055	1,931
0,95	2,56	18,65	7,949	1,930
1	2,53	19,61	7,843	1,928
1,05	2,51	20,057	7,738	1,935
1,1	2,49	21,530	7,632	1,940
1,15	2,47	0,002248	7,527	1,945
1,2	2,45	0,002344	7,422	1,949
1,25	2,43	0,002439	7,317	1,953
1,3	2,41	0,002534	7,212	1,956
1,35	2,4	0,002629	7,108	1,968

Таблица 4

рН-метрического титрования 2МИ в растворителе  $H_2O-C_2H_5OH$  состава

$\chi C_2H_5OH=0,5$  мол.доли,  $C_{2MI}=0,01$  моль/л.  $V_{общ.} = 25$  мл

Титрант: 0.01н раствор HCl	рН	$[H_2MI^+]$ $\cdot 10^4$ , моль/л	$[2MI] \cdot 10^3$ , моль/л	рКа
0	3,88	0	0,01	-
0,05	3,65	1,00	9,89	1,654
0,1	3,48	2,00	9,78	1,790
0,15	3,32	3,00	9,671	1,810
0,2	3,26	4,00	9,562	1,880

Продолжение таблица 4

0,25	3,2	5,00	9,453	1,921
0,3	3,13	6,00	9,344	1,935
0,35	3,08	7,00	9,235	1,957
0,4	3,03	7,90	9,127	1,969
0,45	2,99	8,90	9,019	1,985
0,5	2,94	9,90	8,911	1,986
0,55	2,9	10,90	8,803	1,992
0,6	2,86	11,90	8,696	1,995
0,65	2,83	12,80	8,588	2,004
0,7	2,79	13,80	8,481	2,002
0,75	2,71	14,80	8,374	1,957
0,8	2,66	15,70	,268	1,940
0,85	2,63	16,70	8,161	1,941
0,9	2,61	17,70	8,055	1,951
0,95	2,6	18,6	7,949	1,970
1	2,59	19,6	7,843	1,988
1,05	2,58	20,6	7,738	2,005
1,1	2,56	21,5	7,632	2,010
1,15	2,54	22,5	7,527	2,015
1,2	2,53	23,4	7,422	2,029
1,25	2,52	24,4	7,317	2,043
1,3	2,51	25,3	7,212	2,056
1,35	2,5	26,3	7,108	2,068
1,4	2,48	27,2	7,004	2,070

рН-метрического титрования 2МИ в растворителе  
 $\text{H}_2\text{O-DMSO}$  состава  $\chi_{\text{DMSO}}=0.1$  мол.доли,  $C_{2\text{МИ}}=0.01$  моль/л.

$$V_{\text{общ.}} = 25\text{мл}$$

Титрант: 0.01н. раствор HCl	рН	$[\text{H}_2\text{МИ}^+]$ $\cdot 10^4$ , моль/л	$[\text{2МИ}] \cdot 10^3$ , моль/л	$\text{pK}_a$
0	5,82	0	10,00	
0,05	3,58	2,000	9,780	1,890
0,1	3,22	4,000	9,562	1,840
0,15	3,02	6,000	9,344	1,825
0,2	2,88	7,900	9,127	1,819
0,25	2,78	9,900	8,913	1,826
0,3	2,7	11,90	8,700	1,835
0,35	2,63	13,81	8,481	1,842
0,4	2,56	15,71	8,270	1,840
0,45	2,51	17,72	8,060	1,851
0,5	2,47	19,63	7,843	1,868
0,55	2,43	21,54	7,632	1,880
0,6	2,39	23,41	7,422	1,889
0,65	2,35	25,30	7,212	1,896
0,7	2,32	27,20	7,004	1,910
0,75	2,29	29,10	6,800	1,922
0,8	2,26	31,00	6,590	1,933
0,85	2,23	32,90	6,383	1,942
0,9	2,21	34,70	6,180	1,960
0,95	2,19	36,60	5,97	1,977
1,0	2,17	38,50	5,770	1,994
1,05	2,15	40,30	5,570	2,010
1,1	2,13	42,10	5,364	2,025

1,15	2,11	44,00	5,163	2,040
1,2	2,09	45,80	4,962	2,055
1,25	2,07	47,60	4,762	2,070
1,3	2,06	49,40	4,563	2,095
1,35	2,05	51,20	4,364	2,120

Таблица 6

рН-метрического титрования 2МИ в растворителе H<sub>2</sub>O-DMSO состава  $\chi$

$\chi_{\text{DMSO}}=0.25$  мол.доли,  $C_{2\text{МИ}}=0.01$  моль/л.  $V_{\text{общ.}} = 25$  мл

Титрант: 0.01н. раствор HCl	рН	[H <sub>2</sub> МИ <sup>+</sup> ] ·10 <sup>4</sup> , моль/л	[2МИ]·10 <sup>3</sup> , моль/л	рK <sub>a</sub>
0	6,33	0	0,01	
0,05	4,04	2,00	9,78	2,350
0,1	3,67	4,00	9,562	2,290
0,15	3,46	6,00	9,9344	2,265
0,2	3,3	8,01	9,127	2,239
0,25	3,21	10,02	8,911	2,256
0,3	3,11	12,00	8,696	2,245
0,35	3,04	14,00	8,481	2,252
0,4	2,99	16,1	8,268	2,270
0,45	2,94	18,00	8,055	2,281
0,5	2,89	20,1	7,843	2,288
0,55	2,86	22,00	7,632	2,310
0,6	2,82	23,00	7,422	2,319
0,65	2,78	25,00	7,212	2,326
0,7	2,75	27,00	7,004	2,340
0,75	2,72	29,00	6,796	2,352

Продолжение таблица 6				
0,8	2,68	31,00	6,589	2,353
0,85	2,66	33,00	6,383	2,372
0,9	2,63	35,00	6,178	2,380
0,95	2,61	37,00	5,973	2,397
1	2,59	38,00	5,769	2,414
1,05	2,57	40,00	5,566	2,430
1,1	2,55	42,00	5,364	2,445
1,15	2,54	44,00	5,163	2,470
1,2	2,53	46,00	4,962	2,495

Таблица 7

рН-метрического титрования 2МИ в растворителе H<sub>2</sub>O-DMSO состава  $\chi$

дмсо=0. 25мол.доли, C<sub>2МИ</sub>=0.01моль/л. V<sub>общ.</sub> = 25мл

Титрант: 0.01н. раствор НС1	рН	[H <sub>2</sub> МИ <sup>+</sup> ] ·10 <sup>4</sup> , моль/л	[2МИ]·10 <sup>3</sup> , моль/л	рK <sub>a</sub>
0	6,92	0	0,01	
0,05	4,66	2,000	9,78	2,970
0,1	4,17	4,00	9,562	2,790
0,15	3,92	6,00	9,344	2,725
0,2	3,76	8,01	9,127	2,699
0,25	3,67	10,01	8,911	2,716
0,3	3,59	12,02	8,696	2,725
0,35	3,51	14,03	8,481	2,722
0,4	3,45	16,00	8,268	2,730
0,45	3,4	18,00	8,055	2,741
0,5	3,34	20,10	7,843	2,738
0,55	3,29	22,01	7,632	2,740
0,6	3,26	23,00	7,422	2,759

Продолжение таблица 7				
0,65	3,23	25,01	7,212	2,776
0,7	3,19	27,01	7,004	2,780
0,75	3,17	29,04	6,796	2,802
0,8	3,14	31,01	6,589	2,813
0,85	3,11	33,00	6,383	2,822
0,9	3,09	35,00	6,178	2,840
0,95	3,06	37,00	5,973	2,847
1	3,04	0,0038	5,769	2,864
1,05	3,02	40,10	5,566	2,880
1,1	3	42,00	5,364	2,895
1,15	2,98	44,01	5,163	2,910
1,2	2,94	46,01	4,962	2,905
1,25	2,92	48,12	4,762	2,920
1,3	2,91	49,00	4,563	2,945
1,35	2,9	51,00	4,364	2,970

Константа протонирования определяли при 318,15К в воде и водно-органических растворителях переменного состава. Данные рН-метрического титрования при 318,15К приведены в таблицах:

Таблица 8

рН-метрического титрования 2МИ в растворителе  $H_2O-C_2H_5OH$  состава  $\chi$

$c_{C_2H_5OH}=0.1$  мол.доли,  $C_{2MI}=0.01$  моль/л.  $V_{общ.} = 25$  мл.  $T=308,15$  К

Титрант: 0.01н. раствор HCl	рН	$[H_2MI^+] \cdot 10^4,$ моль/л	$[2MI] \cdot 10^3,$ моль/л	$pK_a$
0	5,51	0	0,01	
0,05	3,69	0,900	9,89	1,694
0,1	3,61	2,00	9,78	1,920
0,15	3,3	3,00	9,671	1,790

Продолжение таблица 8

0,2	3,13	4,00	9,562	1,750
0,25	3	5,00	9,453	1,721
0,3	2,93	6,00	9,344	1,735
0,35	2,89	7,00	9,235	1,767
0,4	2,87	8,00	9,127	1,809
0,45	2,74	9,00	9,019	1,735
0,5	2,72	10,01	8,911	1,766
0,55	2,69	110,1	8,803	1,782
0,6	2,59	12,02	8,696	1,725
0,65	2,58	13,02	8,588	1,754
0,7	2,55	14,01	8,481	1,762
0,75	2,52	15,00	8,374	1,767
0,8	2,5	16,00	8,268	1,780
0,85	2,45	17,00	8,161	1,761
0,9	2,42	18,00	8,055	1,761
0,95	2,4	19,00	7,949	1,770
1	2,39	20,00	7,843	1,788
1,05	2,35	21,00	7,738	1,775
1,1	2,33	21,06	7,632	1,780
1,15	2,32	22,00	7,527	1,795
1,2	2,3	23,00	7,422	1,799
1,25	2,29	24,00	7,317	1,813
1,3	2,25	25,00	7,212	1,796
1,35	2,24	26,00	7,108	1,808
1,4	2,23	27,00	7,004	1,820
1,45	2,21	28,00	6,900	1,821
1,5	2,19	29,00	6,796	1,822
1,55	2,18	30,00	6,693	1,833
1,6	2,16	31,00	6,589	1,833

Продолжение таблица 8				
1,65	2,15	32,00	6,486	1,842
1,7	2,14	33,00	6,383	1,852
1,75	2,13	34,00	6,28	1,861

Таблица 9

рН-метрического титрования 2МИ в растворителе H<sub>2</sub>O-DMSO состава  $\chi$

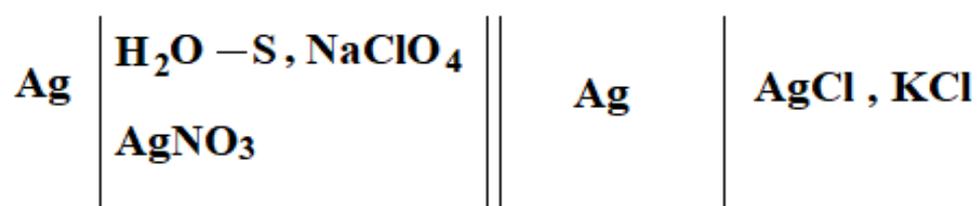
дмсо=0. 1мол.доли, C<sub>2МИ</sub>=0.01моль/л. V<sub>общ.</sub> = 25мл. T=308,15К

Титрант: 0.01н. раствор НСI	рН	[H <sub>2</sub> МИ <sup>+</sup> ] ·10 <sup>4</sup> , моль/л	[2МИ]·10 <sup>3</sup> , моль/л	рK <sub>a</sub>
0	5,67	0	0,01	
0,05	3,35	2,00	9,78	1,660
0,1	3,05	4,00	9,562	1,670
0,15	2,87	6,00	9,344	1,675
0,2	2,71	8,00	9,127	1,649
0,25	2,6	10,00	8,911	1,646
0,3	2,52	12,01	8,696	1,655
0,35	2,45	14,01	8,481	1,662
0,4	2,39	16,01	8,268	1,670
0,45	2,34	18,01	8,055	1,681
0,5	2,31	20,00	7,843	1,708
0,55	2,28	22,01	7,632	1,730
0,6	2,25	23,10	7,422	1,749
0,65	2,22	25,00	7,212	1,766
0,7	2,19	27,00	7,004	1,780
0,75	2,16	29,00	6,796	1,792
0,8	2,13	31,00	6,589	1,803
0,85	2,1	33,00	6,383	1,812
0,9	2,08	35,01	6,178	1,830

Продолжение таблица 9				
0,95	2,06	37,00	5,973	1,847
1	2,04	38,00	5,769	1,864
1,05	2,03	40,00	5,566	1,890
1,1	2,01	42,00	5,364	1,905
1,15	2	44,01	5,163	1,930

## 2.2. Потенциометрическое титрование серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом в воде и водно-органических растворителях

Потенциометрический метод исследования основан на измерение ЭДС гальванических элементов. Среди многообразия электродов для исследования комплексообразования в растворах широкое применение находят электроды первого рода. Эти электроды в большинстве случаев обратимы относительно определяемого иона металла как в водных, так и водно-органических растворителях. Для исследования комплексообразование  $Ag^+$  с 2-меркаптоимидазолом в воде и водно – органических растворителях использовали гальванический элемент которой выглядел следующим образом:



где S- органический растворитель,  $C_{Ag^+}=0,0001$  моль/л,  $C_{2-ми} = 0,01$  моль/л.

Методика потенциометрического титрования описана в работе [112]: «с помощью рН-метра марки РН-150МИ измеряли потенциал гальванического элемента. Температуру в ячейке поддерживали постоянной при помощи водяного термостата ( $\pm 0.1^\circ C$ )». Концентрации исходных веществ и продуктов реакции, и константы устойчивости определяли по программе KEV [113]. В качестве примера в таблицах 10-12

в приведены экспериментальные данные потенциметрического титрования 2МИ в воде и водно-органических растворителях содержащих 0,1 мол.доли органического соразтворителя.

Таблица 10

Результаты потенциметрического титрования, аналитические и равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции комплексообразования серебра с 2МИ

$C_{2\text{МИ}} = 0.01$  моль/л;  $C_{\text{Ag}} = 0.0001$  моль/л;  $T = 298\text{K}$ ;  $J = 0.1$  моль/л  $\text{NaClO}_4$

E, мВ	$C_{\text{Ag}^+} \cdot 10^5$ , моль/л	$C_{2\text{МИ}} \cdot 10^4$ , моль/л	$[\text{Ag}^+] \cdot 10^{10}$ , моль/л	$[2\text{МИ}] \cdot 10^5$ , моль/л	$[\text{AgL}]^+ \cdot 10^6$ , моль/л	$[\text{AgL}_2]^+ \cdot 10^6$ , моль/л	$[\text{AgL}_3]^+ \cdot 10^6$ , моль/л
545	9,96	0,398	600617,749	0,017	39,448	0,090	0,00000029244
510	9,92	0,794	216671,653	0,092	76,588	0,945	0,00001645
462	9,88	1,190	21171,995	1,045	84,818	11,862	0,00234
433	9,84	1,570	5893,034	3,069	69,324	28,470	0,01649
413	9,80	1,960	2586,623	5,622	55,750	41,947	0,04451
398	9,77	2,340	1411,288	8,453	45,735	51,741	0,0825
386	9,73	2,720	860,515	11,557	38,123	58,962	0,1286
373	9,69	3,100	568,4428	14,849	32,359	64,304	0,1802
359	9,65	3,470	401,925	18,187	28,022	68,204	0,2341
348	9,62	3,850	295,381	21,693	24,564	71,314	0,2920

## Продолжение таблица 10

0342	9,58	4,210	227,532	25,099	21,893	73,536	0,3483
337	9,54	4,580	178,906	28,648	19,648	75,327	0,4072
330	9,47	5,300	119,442	35,642	16,320	77,845	0,5236
323	9,40	6,020	84,834	42,727	13,895	79,455	0,6407
318	9,33	6,720	63,538	49,676	12,100	80,440	0,7541
311	9,23	7,750	44,049	59,961	10,125	81,251	0,9194
301	9,12	8,760	32,285	70,121	8,679	81,441	1,0777
294	9,03	9,750	24,763	80,078	7,602	81,465	1,2311
288	8,93	10,700	19,671	89,679	6,763	81,162	1,3736
283	8,83	11,700	15,802	99,793	6,045	80,733	1,5204
278	8,71	12,892	12,471	111,866	5,348	80,061	1,6902
270	8,56	14,384	9,555	126,991	4,652	79,053	1,8946
264	8,42	15,825	7,581	141,612	4,116	77,999	2,0845
254	8,28	17,219	6,174	155,768	3,687	76,853	2,2592
247	8,14	18,567	5,133	169,479	3,335	75,645	2,4194
243	8,01	19,872	4,347	182,746	3,046	74,485	2,5688
238	7,86	21,384	3,631	198,119	2,757	73,109	2,7334

Продолжение таблица 10							
235	7,72	22,840	3,087	212,919	2,520	71,795	2,8849
231	7,55	24,471	2,596	229,538	2,284	70,175	3,0399
228	7,37	26,254	2,174	247,684	2,065	68,436	3,1989
223	7,18	28,161	1,819	267,100	1,863	66,581	3,3561
218	6,98	30,168	1,523	287,533	1,679	64,615	3,5062
214	6,70	32,976	1,206	316,136	1,462	61,848	3,6899
208	6,36	36,387	0,926	350,885	1,245	58,482	3,8726
202	6,05	39,467	0,739	382,282	1,083	55,419	3,9981
197	5,77	42,263	0,608	410,780	0,958	52,660	4,0823
193	5,40	46,004	0,4742	448,909	0,816	49,030	4,1537

Таблица 11

Результаты потенциометрического титрования, аналитические концентрации исходных веществ и продуктов реакции при 298,15, в водно-С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН растворителе, содержащем 0,1 мол.доли С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН.

$C_{Ag^+}=10^{-4}$  моль/л.  $C_{2MI}=10^{-2}$  моль/л.  $J=0.1$  моль/л. картинка чидов

E, мВ	$C_{Ag^+} \cdot 10^5$ моль/л	$C_L \cdot 10^4$ моль/л	$[Ag^+] \cdot 10^5$ моль/л	$[L] \cdot 10^5$ моль/л	$[AgL]^+ \cdot 10^5$ моль/л	$[AgL_2]^+ \cdot 10^5$ моль/л	$[AgL_3]^+ \cdot 10^5$ моль/л
548,7	9,980	0,200	7,985	0,005137	1,994	0,0003135	0,0000000067

Продолжение таблица 11

534,5	9,960	0,398	5,995	0,01360	3,963E-05	0,001649	0,00000009
505	9,940	0,5960	4,016	0,03032	5,919	0,005491	0,0000007003
478,4	9,920	0,7941	2,076	0,07753	7,825	0,01857	0,000006056
455,6	9,900	0,9900	0,4957	0,3857	9,294	0,1097	0,0001780
439	9,880	1,190	0,1153	1,658	9,290	0,4712	0,003286
427,4	9,860	1,380	0,05887	3,123	8,936	0,8539	0,01122
421	9,840	1,570	0,03800	4,636	8,563	1,215	0,02369
414,6	9,820	1,770	0,02691	6,257	8,185	1,567	0,04125
409,5	9,801	1,960	0,02062	7,821	7,841	1,877	0,06174
405,7	9,780	2,150	0,01644	9,403	7,516	2,163	0,08554
400,1	9,770	2,340	0,01351	10,99	7,217	2,427	0,1122
396,3	9,751	2,530	0,01130	12,61	6,925	2,672	0,1417
389,7	9,731	2,720	0,009609	14,24	6,650	2,897	0,1735
384,5	9,711	2,910	0,008277	15,88	6,390	3,105	0,2074
381,1	9,690	3,100	0,007207	17,53	6,143	3,296	0,2432
368,2	9,651	3,470	0,005639	20,79	5,700	3,627	0,3173
365	9,620	3,850	0,004509	24,17	5,298	3,919	0,3984

Продолжение таблица 11

359,9	9,560	4,400	0,003371	29,14	4,776	4,259	0,5221
354,6	9,510	4,940	0,002618	34,07	4,337	4,522	0,6482
348,6	9,450	5,482	0,002077	39,10	3,948	4,723	0,7768
337,4	9,400	6,015	0,001688	44,07	3,617	4,877	0,9041
333,7	9,350	6,542	0,001396	49,02	3,328	4,992	1,029
330,4	9,280	7,236	0,001108	55,60	2,994	5,094	1,191
324,6	9,210	7,919	0,0008971	62,13	2,710	5,152	1,347
320,4	6,141	8,592	0,0007393	68,62	2,466	5,178	1,495
316,6	9,070	9,256	0,0006182	75,04	2,255	5,179	1,635
314,3	9,010	9,910	0,0005243	81,39	2,074	5,166	1,769
308,7	8,931	10,714	0,0004328	89,24	1,878	5,127	1,925
303	8,851	11,504	0,0003624	96,98	1,709	5,072	2,069
297,3	8,770	12,281	0,0003073	104,6	1,563	5,004	2,203
288,9	8,701	13,043	0,0002637	112,1	1,438	4,934	2,328
283,2	8,620	13,793	0,0002281	119,6	1,326	4,853	2,441
281,2	8,551	15,530	0,0001993	126,9	1,229	4,773	2,548
276	8,461	15,398	0,0001710	135,5	1,126	4,671	2,663

## Продолжение таблица 11

273,2	8,380	16,248	0,0001482	144,1	1,038	4,572	2,770
270,2	8,280	17,219	0,0001267	153,7	0,9469	4,454	2,879
265,4	8,171	18,300	0,0001073	164,5	0,8582	4,321	2,991
262	8,050	19,485	0,00009020	176,4	0,7736	4,177	3,100
259	7,937	20,634	0,00007684	188,0	0,7,022	4,040	3,195
255,2	7,813	21,875	0,00006512	200,5	0,6,347	3,894	3,284
251,8	7,634	23,664	0,00005193	218,5	0,5517	3,690	3,392
244,9	7,463	25,373	0,00004234	235,8	0,4854	3,503	3,475
239,9	7,299	27,0073	0,00003516	252,4	0,4314	3,331	3,537
236,7	7,143	28,571	0,00002966	268,2	0,3867	3,174	3,582
231,8	6,944	30,555	0,00002413	288,4	0,3382	2,985	3,621
228,1	6,757	32,432	0,00002002	307,5	0,2993	2,816	3,642

Таблица 12

Результаты потенциометрического титрования, аналитические концентрации исходных веществ и продуктов реакции при 298,15, в водно- DMSO растворителе, содержащем 0,1 мол.доли DMSO.

$C_{Ag^+}=10^{-4}$  моль/л.  $C_{2MI}=10^{-2}$  моль/л.  $J=0.1$  моль/л. картинка чидов

E, мВ	$C_{Ag^+} \cdot 10^5$ Моль/л	$C_L \cdot 10^5$ моль/л	$[Ag^+] \cdot 10^5$ моль/л	$[L] \cdot 10^5$ моль/л	$[AgL]^+ \cdot 10^5$ моль/л	$[AgL_2]^+ \cdot 10^5$ моль/л	$[AgL_3]^+ \cdot 10^5$ моль/л
514,4	1,996	9,980	7,980401	0,0003874	1,9996	0,000014	0,0000000000099
483,3	3,984	9,960	5,9811011	0,0010286	3,9788	0,000073	0,00000000014
427,1	5,964	9,940	3,982559	0,0023128	5,9572	0,000247	0,00000000106
399,4	7,937	9,921	1,987048	0,0061722	7,9321	0,000876	0,00000001006
389,5	9,901	9,901	0,133045	0,113	9,7472	0,01976	0,0000041635
379,3	11,858	9,881	0,008555	1,730	9,5740	0,296	0,0009540867
364,8	13,807	9,862	0,004255	3,376	9,2909	0,5613	0,0035248118
358,5	15,748	9,843	0,002769	5,035	9,0171	0,8125	0,00761
350,8	17,682	9,823	0,001989	6,792	8,7419	1,0627	0,01343
344,2	19,608	9,804	0,001549	8,473	8,4906	1,2875	0,02029
339,3	21,526	9,785	0,001255	10,164	8,2498	1,5006	0,02837
334,0	23,438	9,766	0,001047	11,853	8,0284	1,703	0,03755

Продолжение таблица 12

328,5	25,341	9,747	0,000890	13,561	7,8068	1,895	0,04779
323,0	27,237	9,728	0,000768	15,277	7,5941	2,076	0,0590
318,6	29,126	9,709	0,000672	17,000	7,3899	2,248	0,0711
315,7	31,008	9,690	0,000593	18,731	7,1939	2,411	0,0840
308,9	34,749	9,653	0,000477	22,123	6,8330	2,705	0,1113
304,3	38,462	9,615	0,000392	25,617	6,4985	2,979	0,1420
298,2	43,977	9,560	0,000304	30,735	6,0448	3,325	0,1901
292,3	49,430	9,506	0,0002440	35,790	5,6500	3,619	0,2409
286,3	54,820	9,452	0,0001997	40,912	5,2855	3,870	0,2945
281,7	60,150	9,398	0,0001670	45,967	4,9657	4,085	0,3493
276,6	65,421	9,346	0,0001418	50,993	4,6770	4,268	0,4048
273,1	70,632	9,294	0,0001217	56,002	4,4099	4,420	0,4604
267,6	77,491	9,225	0,0001012	62,597	4,1009	4,594	0,5349
262,8	84,249	9,158	0,00008547	69,143	3,8222	4,729	0,6083
258,4	90,909	9,091	0,00007306	75,622	3,5735	4,836	0,6803
254,3	99,099	9,009	0,00006105	83,612	3,3015	4,940	0,7683
249,0	108,734	8,913	0,00005011	93,061	3,0165	5,5024	0,8696

Продолжение таблица 12

243,7	118,166	8,818	0,00004190	102,333	2,7736	5,079	0,9669
239,6	127,400	8,726	0,00003554	111,442	2,5618	5,109	1,0591
234,3	137,931	8,621	0,00002975	121,877	2,3452	5,115	1,1596
232,0	148,211	8,518	0,00002528	132,077	2,1600	5,106	1,2543
228,3	159,664	8,403	0,00002128	143,485	1,9750	5,071	1,3536
223,0	172,185	8,278	0,00001784	155,968	1,7996	5,023	1,4573
217,8	184,339	8,157	0,00001516	168,117	1,6487	4,960	1,5511
213,8	196,141	8,039	0,00001303	179,943	1,5175	4,887	1,6357
210,4	208,861	7,911	0,00001116	192,712	1,3914	4,799	1,7201
206,5	221,184	7,788	0,00000967	205,090	1,2833	4,710	1,7968
202,0	238,965	7,610	0,00000793	222,995	1,1450	4,570	1,8954
198,6	255,952	7,440	0,00000663	240,125	1,0309	4,430	1,9788
193,6	277,457	7,225	0,00000535	261,833	0,9074	4,252	2,0708
189,0	297,753	7,022	0,00000441	282,379	0,8062	4,074	2,1399
184,3	316,940	6,831	0,00000370	301,809	0,7240	3,911	2,1954
180,3	343,832	6,562	0,00000293	329,084	0,6251	3,681	2,2535
176,0	368,687	6,3131	0,00000239	354,326	0,5477	3,473	2,2891

### 2.3. Определения энергии Гиббса переноса 2-меркаптоимидазола из воды в водно-этанольный и водно-DMSO растворителях методом межфазного распределения

В [114] приведены: «методика определения энергию Гиббса переноса 2-меркаптоимидазола из воды в водно-этанольные и водно-DMSO растворители определяли методом межфазного распределения». Методика проведения эксперимента нами описаны в работах [115,116].

Для определения концентрации 2МИ был использован спектрофотометрический метод. На рисунке 2 приведен УФ-спектр 2МИ в области 190-300нм.

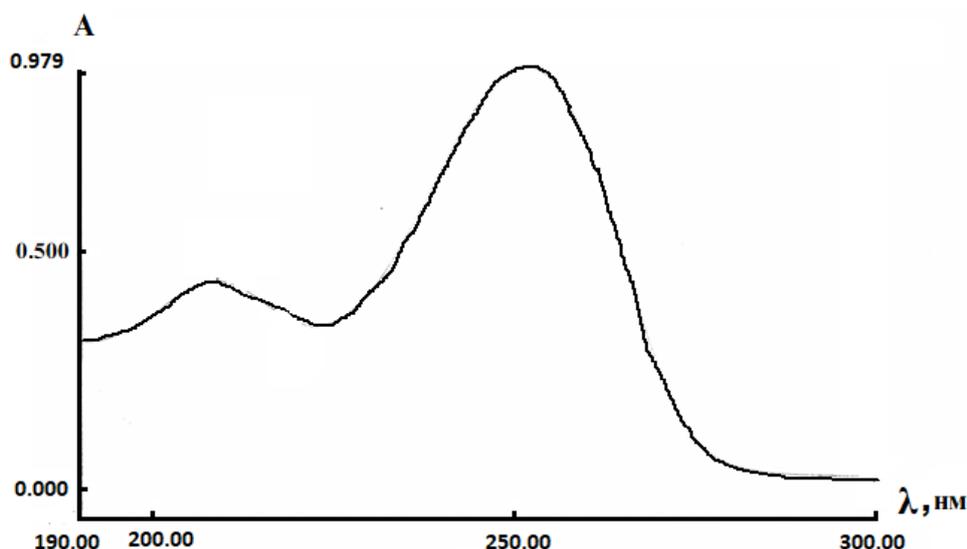


Рисунок 2. Экспериментальная кривая УФ спектра поглощения 2МИ в воде.  $C_{2\text{МИ}}=0.0001$  моль/л. рН= 6,94.

Для 2МИ при 252 нм имеется характеристическая полоса, которая была использована для определения концентрации 2МИ. В качестве примера на рисунке 3 приведена зависимость  $A=f(C_{2\text{МИ}})$ .

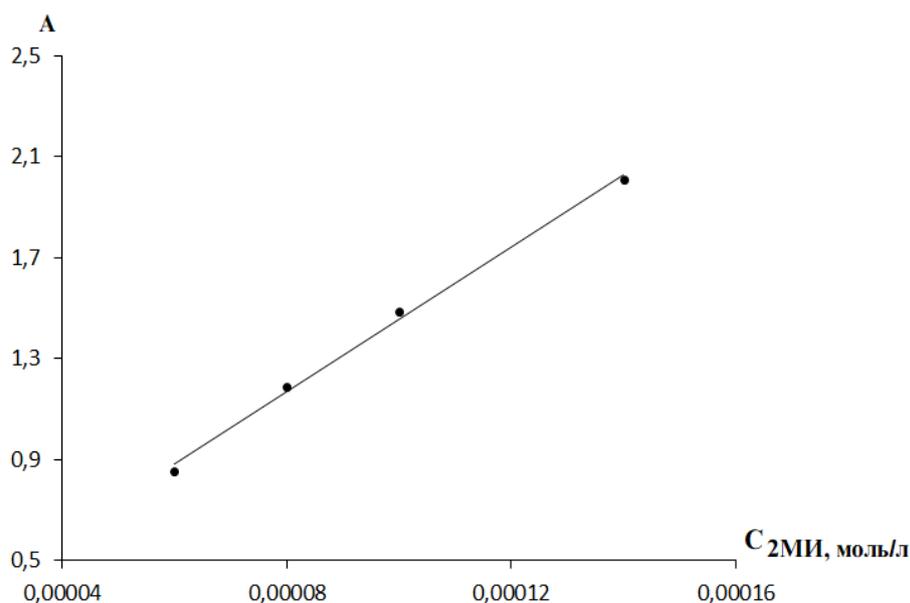


Рисунок 3. Калибровочный график для определения концентрации 2МИ в воде.  $\lambda=252\text{нм}$ .  $T=298\text{К}$ .  $\text{pH}=6.94$

Коэффициентов распределения 2МИ между несмешивающимися фазами и изменение энергии Гиббса переноса 2МИ из воды в водно- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  растворителя рассчитывали по уравнениям:

$$P_1 = -\frac{[2\text{МИ}]^{\text{гекс}}}{[2\text{МИ}]^{\text{H}_2\text{O}}}; \quad 1)$$

$$P_2 = -\frac{[2\text{МИ}]^{\text{гекс}}}{[2\text{МИ}]^{\text{H}_2\text{O}-\text{S}}}; \quad 2)$$

$$\Delta_{\text{tr}}G_{2\text{МИ}}^{\text{H}_2\text{O}-\text{S}} = RT \ln \frac{P_2}{P_1}; \quad 3)$$

$$[2\text{МИ}]^{\text{гекс}} = 2\text{МИ}^{\text{H}_2\text{O}} - [2\text{МИ}]^{\text{H}_2\text{O}-\text{S}}; \quad 4)$$

где  $\Delta_{\text{tr}}G_{2\text{МИ}}$ —энергия Гиббса переноса;  $[2\text{МИ}]^{\text{гекс}}$  —равновесная концентрация 2МИ в слое гексана моль/л;  $2\text{МИ}^{\text{H}_2\text{O}}$  — исходная концентрация 2МИ в водно-этанольном слое до образования гетерогенной

системы моль/л,  $[2\text{МИ}]^{\text{H}_2\text{O-S}}$  - равновесная концентрация 2МИ в водно-органическом слое гетерогенной системы моль/.

#### **2.4. Реактивы и растворители, используемые в работе**

Для исследования комплексообразования в качестве исходных соединений использовали  $\text{AgNO}_3$  марки х.ч., коммерческий 2-мекраптоимидазол который перекристаллизован из этилового спирта (температура плавления  $228\text{-}231^\circ\text{C}$ ). В качестве растворителей были использованы диметилсульфоксид (DMSO), этиловый спирт и гексан. Диметилсульфоксид («х.ч.») коммерческий был очищен перегонкой под пониженным давлением, гексан имел чистоту (х.ч.). Этиловый спирт - 96% имел чистоту (х.ч.).

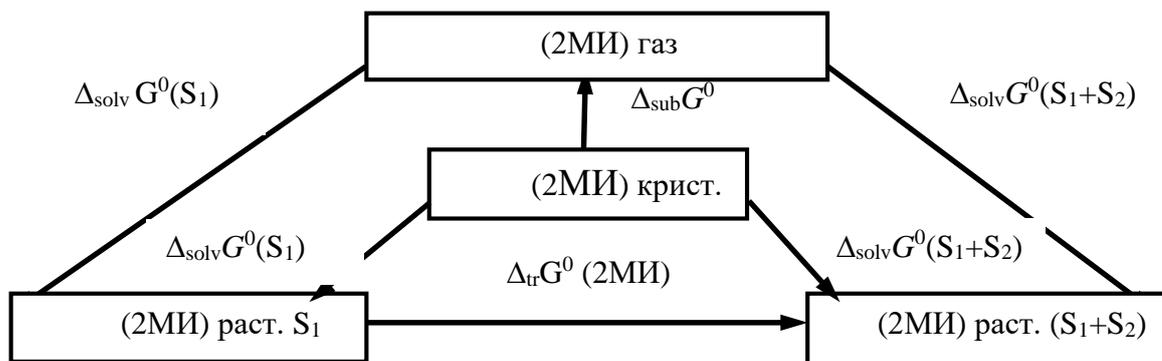
## ГЛАВА 3. ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СЕРЕБРА(I) С 2-МЕРКАПТОИМИДАЗОЛОМ

### 3.1. Термодинамика сольватации 2-меркаптоимидазола в растворителях вода-этанол и вода-DMSO

Теория сольватационно-термодинамический подход в настоящее время широко используется для определения влияние растворителя на равновесие химических процессов если под рукой имеются данные о сольватации участников химического процесса.

В обзорной статье [117] имеются данные: «об энергии Гиббса сольватации иона  $Ag^+$  при переносе из воды в водно-DMSO и водно-этанольные растворители переменного состава». В заключение по литературному обзору мы уже отмечали, что «для 2-меркаптоимидазола отсутствуют термодинамические характеристики сольватации при переносе из воды в органические растворители».

По данным теории сольватации, перенос 2МИ из воды в бинарный растворитель можно представить общей схемой:



$\Delta_{tr}G^0$  2-меркаптоимидазола из воды  $S_1$  в бинарный растворитель  $(S_1+S_2)$  определяют по разнице в растворителе  $S_1$  и  $(S_1+S_2)$  по уравнению:

$$\Delta_{tr}G^0_{2-МИ} = \Delta_{solv}G^0_{(S_1+S_2)} - \Delta G^0_{tr(S_1)} \quad (10)$$

где:  $\Delta_{tr}G^0_{(S_1)}$  и  $\Delta G^0_{(S_1+S_2)}$  – энергии Гиббса сольватации 2МИ в растворителях  $(S_1)$  и  $(S_1+S_2)$ .

Из выше приведённой схемы величину энергии Гиббса переноса 2МИ можно получить, не привлекая данные по энергии Гиббса сублимации, а используя только энергию Гиббса растворения согласно уравнению:

$$\Delta_{tr}G^0(2MI) = (\Delta_{solv}G^0_{(S1+S2)} - \Delta_{sub}G^0) - (\Delta_{solv}G^0_{(S1)} - \Delta_{sub}G^0) = \Delta_{solv}G^0_{(S1+S2)} - \Delta_{solv}G^0_{(S1)}, \quad (11)$$

где  $\Delta_{solv}G^0$  и  $\Delta_{solv}G^0_{(S1+S2)}$  энергия Гиббса растворения 2МИ в растворителях (S<sub>1</sub>) и (S<sub>1+S2</sub>),  $\Delta_{sub}G^0$  – энергия Гиббса сублимации 2МИ.

В работе [116] и настоящем подразделе нами приведены: экспериментальные данные и их результаты по определению энергии Гиббса переноса 2МИ из воды в водно-диметилсульфоксидные и водно-этанолные растворители переменного состава.

Рассчитанные методом межфазного распределения величины коэффициентов распределения, а также энергии Гиббса переноса, приведены в таблице 13».

Таблица 13

Равновесные концентрации 2МИ в воде и водно-диметилсульфоксидных растворителях; коэффициенты распределения 2МИ в системах H<sub>2</sub>O-Hex-DMSO и изменения энергии Гиббса переноса 2МИ из воды в водно-DMSO растворители, T=298,15K.

$\chi_{DMSO}$ , мол.д	$[2MI]_{H_2O}^0 \cdot 10^5$ , моль/л	$[2MI]^{Hex.}$ , 10 <sup>5</sup> , моль/л	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	$\Delta_{tr}G^0$ , кДж/моль
0.0	9,55	0,45	0,045±0,01	-	0
	9,60	0,40			
0,1	9,83	1,70	-	0,0173±0,003	-2,38±0,4
	9,84	1,60			
	9,82	1,80			
0,25	9,90	0,10	-	0,009±0,002	-4,0±0,7
	9,92	0,80			
	9,91	0,90			
0,5	9,45	5,50	-	0,056±0,004	-1,55±0,7
	9,49	5,10			
	9,46	5,40			

Данные таблицы 13 показывает, при переносе из воды в водно-DMSO растворители при концентрации 0,1 мол.доли. наблюдается минимум. Показано, что в начале сольватация 2МИ возрастает, а затем при высоких концентрациях неводного соразтворителя наблюдается медленное её ослабление.

Из литературных данных показано: «этанол в отличие от диметилсульфоксида является протонным донорным растворителем и его сольватирующие свойства выражены слабее, чем у DMSO». «Нами изучен процесс сольватации 2-меркаптоимидазола в растворителе вода-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH переменного состава при 25<sup>0</sup>C» [115] (табл.14.).

Таблица 14

Равновесные концентрации 2-меркаптоимидазола в воде и в H<sub>2</sub>O–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH растворителе, коэффициенты распределения 2-меркаптоимидазола в системах H<sub>2</sub>O–Hex и H<sub>2</sub>O–C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH–Hex и изменения энергии Гиббса переноса 2МИ из воды в водно-этанольные растворители, T=25<sup>0</sup>C.

$\chi_{C_2H_5OH}$ , мол.доли	$[2MI]_{H_2O}^{H_2O-C_2H_5OH} \cdot 10^5$ , моль/л	$[2MI]^{Hex} \cdot 10^5$ , моль/л	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	$\Delta_r G^0$ , кДж/моль
0.0	9.55	0.45	0.045±0.01	-	0
	9.60	0.40			
0.1	9.46	0.57	-	0.059±0.004	0.71±0.4
	9.45	0.58			
0.25	9.41	0.59	-	0.062±0.01	0.840±0.5
	9.43	0.57			
0.5	8.60	1.40	-	0.144±0.09	2.88±0.9
	8.90	1.10			

При анализе полученных коэффициентов распределения между водой и органический растворитель (гексаном (P<sub>1</sub>)) с таковыми для водно-этанольных растворителей и гексаном (P<sub>2</sub>) установлено, что величины P<sub>2</sub> превышает величину P<sub>1</sub>. При этом  $\Delta_r G^0$  2МИ из воды в водно-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH растворители принимают положительные значения, что показывает об ослабление сольватации 2-меркаптоимидазола.

На рисунке 4 приведены изменение энергии  $\Delta_{tr}G^0$  2МИ из воды в водно- DMSO и водно- $C_2H_5OH$  растворители при 25°C.

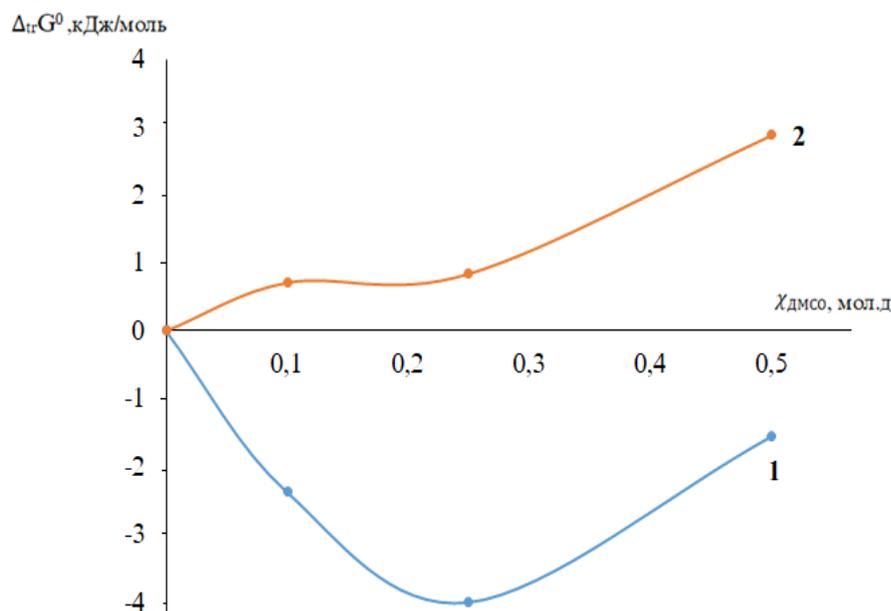


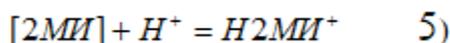
Рисунок 4. Изменение  $\Delta_{tr}G^0$  при переносе, 2-меркаптоимидазола из воды в водно- DMSO (1) и водно- $C_2H_5OH$  (2) растворители при 25°C

Из рисунка 1 видно, что при переносе 2МИ из воды в водно- $C_2H_5OH$  растворители вследствие уменьшения количество воды (2МИ находится в гидратированном состоянии) способных к образованию водородных связей наблюдается возрастание  $\Delta_{tr}G^0$ .

Из литературных данных выявлено: «органические соединения диметилсульфоксидом сольватируются не одинаково. Для некоторых органических соединение так как: 2,2-дипиридила, никотинамида, кварцетина и 1МИ [118-121] при переносе из воды в водно-DMSO растворитель энергии Гиббса сольватации ослабевает, а для глицина и некоторых её производных возрастает [122]. Уменьшение энергии Гиббса переноса 2МИ из воды в водно-DMSO растворители, по нашему мнению, скорее всего связано со специфическим взаимодействием 2МИ с DMSO, которое обладает ярко выраженными донорными свойствами».

### 3.2. Влияние растворителя на кислотно-основное равновесие 2-меркаптоимидазола

Кислотно-основные равновесия 2-меркаптоимидазола нами изучены в работах [115,116]. Протонизация 2-меркаптоимидазола протекает по уравнению:



величины рКа для этого равновесия в воде и водно-органических растворителях были определены рН-метрически по уравнению

$$pK = pH + \lg [H_2MI^+] - \lg [2MI] \quad 6)$$

где рКа-константа ионизация,  $[H_2MI^+]$ - равновесная концентрация.

Полученные результаты представлены в виде нижеследующей таблицы (табл.15).

Таблица 15

Значения рКа 2-меркаптоимидазола в воде, водно-этанольных и водно-DMSO растворителях при T=298,15 и 308,15K

T, K	$\chi$ , мол.доли, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH			
	0	0,1	0,25	0,5
298,1	2,97±0,07	1,90±0,09	1,92±0,05	1,96±0,08
308,1	2,90±0,05	1,79±0,04	1,82±0,03	1,89±0,06
	$\chi$ , мол.доли, DMSO			
	0	0,1	0,25	0,5
298,1	2,97±0,04	1,93±0,07	2,34±0,02	2,72±0,08
308,1	2,90±0,05	1,76±0,04	2,23±0,03	2,63±0,07

Данные таблицы 15 показывают, что 2-меркаптоимидазол относится к очень слабым основаниям выявлено, что «рост температуры приводит к ослаблению присоединения молекулой 2МИ протона. Как видно из данных таблицы в начальный период прибавления органического соразтворителя процесс присоединения протона уменьшается, а затем с

возрастанием содержания неводного соразтворителя плавно возрастает». С ростом концентрации органического компонента происходит уменьшение основных свойств 2МИ» [112].

На основании значения общих констант устойчивости нами удалось определить долю накопления и форма нахождения 2-меркаптоимидазол в водном растворе и органических растворителях. При этом построили диаграмму распределения в зависимости от рН -раствора. Как пример на рисунках 5-11 приведены диаграммы для воды и водно-органических растворителях при 298,15К.

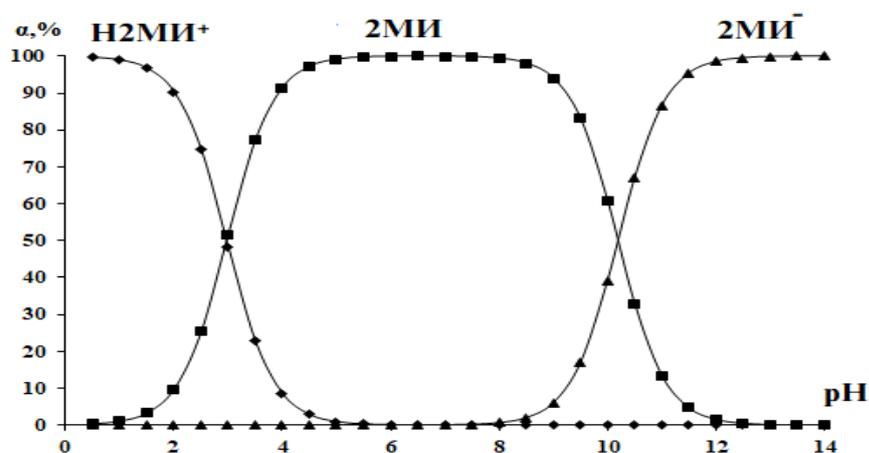


Рисунок 5. Диаграмма распределения протонированной, молекулярной и депротонированной форм 2-меркаптоимидазола в воде при 25<sup>0</sup>С

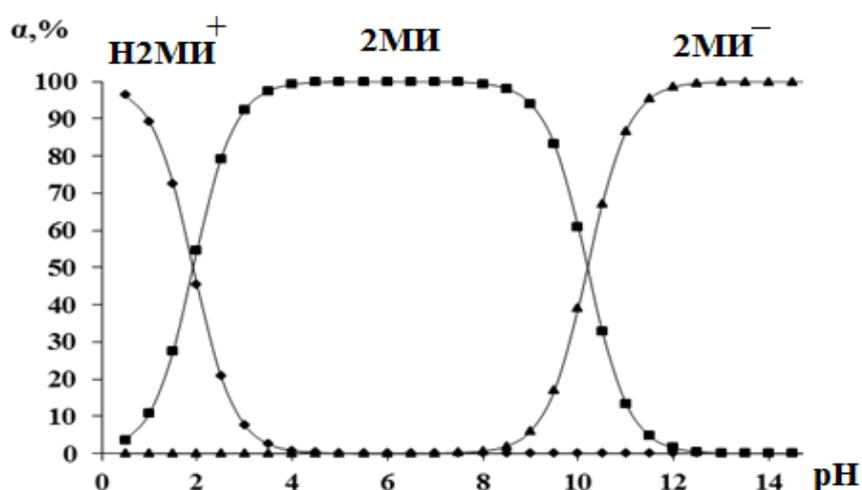


Рисунок 6. Диаграмма распределения протонированной, молекулярной и депротонированной форм 2-меркаптоимидазола в растворе, содержащем 0,1 мол.доли этанола, при 25<sup>0</sup>С

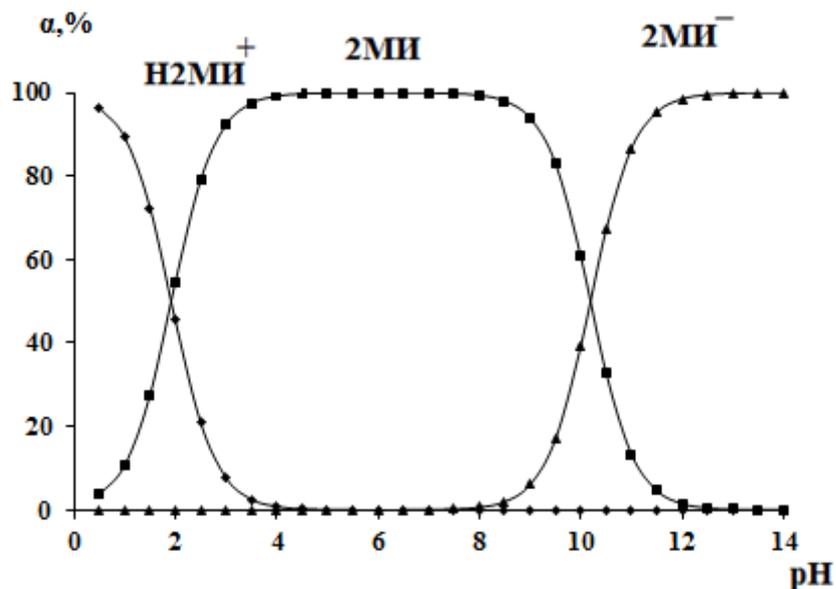


Рисунок 7. Диаграмма распределения протонированной, молекулярной и депротонированной форм 2-меркаптоимидазола в растворе, содержащем 0,25мол.доли  $C_2H_5OH$ .  $T=298,15K$

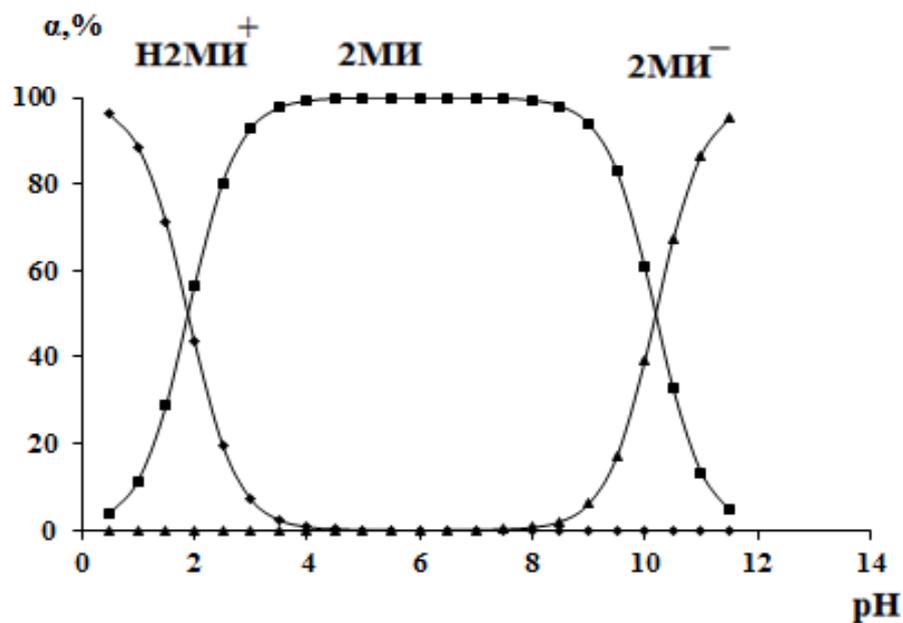


Рисунок 8. Диаграмма распределения протонированной, молекулярной и депротонированной форм 2-меркаптоимидазола в растворе, содержащем 0,5мол.доли  $C_2H_5OH$ .  $T=298,15K$

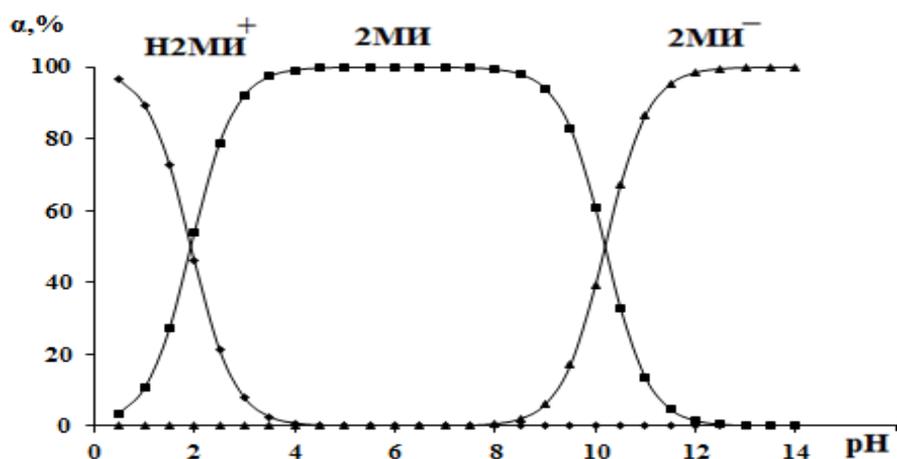


Рисунок 9. Диаграмма распределения протонированной, молекулярной и депротонированной форм 2-меркаптоимидазола в растворе, содержащем 0,1 мол.доли DMSO. T=298,15K

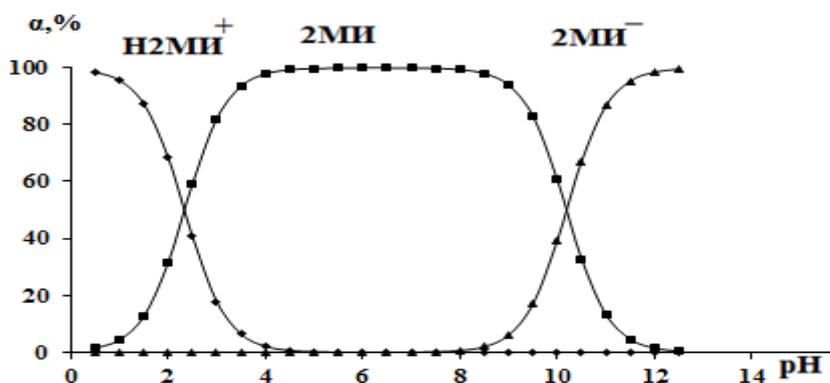


Рисунок 10. Диаграмма распределения протонированной, молекулярной и депротонированной форм 2-меркаптоимидазола в растворе, содержащем 0,25 мол.доли DMSO. T=298,15K

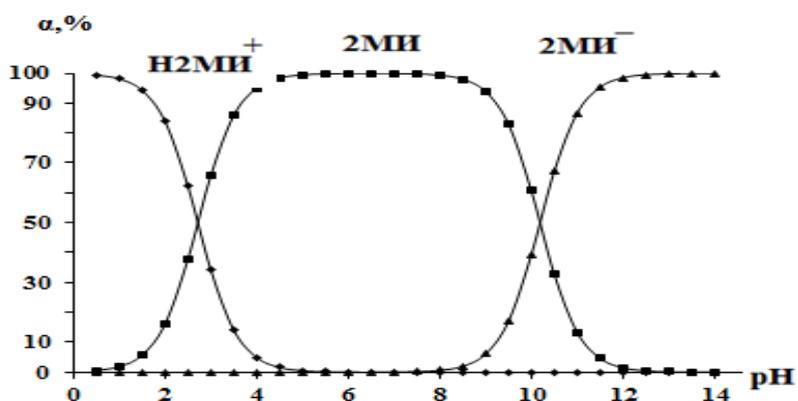


Рисунок 11. Диаграмма распределения протонированной, молекулярной и депротонированной форм 2-меркаптоимидазола в растворе, содержащем 0,5 мол.доли DMSO. T=298,15K

Не зависимо от состава водно-органических растворители, диаграмма распределения показывает концентрации и доля накопления образующихся частиц в растворе. Анализ диаграмм показывает, что 2МИ при  $pH = 3-10,5$  находится в молекулярные формы, ниже  $pH=3$  в протонированной в разных концентрациях.

### 3.3. Сольватационные вклады реагентов в изменение энергии

#### Гиббса переноса реакции протонирования 2-меркаптоимидазола

К началу проведения наших исследований данные о применении сольватационно-термодинамического подхода для объяснения кислотно-основных свойств 2МИ в литературе отсутствовали. Это было связано, с тем, что для 2-меркаптоимидазола отсутствовали данные об энергии Гиббса переноса из воды в водно-диметилсульфоксидные и водно-спиртовые растворители. В разделе 3.1 нами приведены такие данные. «В настоящем подразделе включая наши работы [115,116]: приводятся данные о динамике сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса присоединения протона 2МИ в растворителях вода-ДМСО».

С применением уравнения 9 определяли величины энергии Гиббса переноса протонированной частицы  $H_2MI^+$  ( $\Delta_{tr}G^0_{H_2MI^+}$ ).

$$\Delta G^0_r = -2,3RT \lg K \quad ; \quad 7)$$

$$\Delta_{tr}G^0_r = \Delta_{tr}G^0_{H_2O-EtOH} - \Delta_{tr}G^0_{H_2O} \quad ; \quad 8)$$

$$\Delta_{tr}G^0_r = \Delta_{tr}G^0_{H_2MI^+} - \Delta_{tr}G^0_{H^+} - \Delta_{tr}G^0_{2MI} \quad 9)$$

На рисунке 12 приведена сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса протона 2-меркаптоимимдазола в растворителях вода-ДМСО.

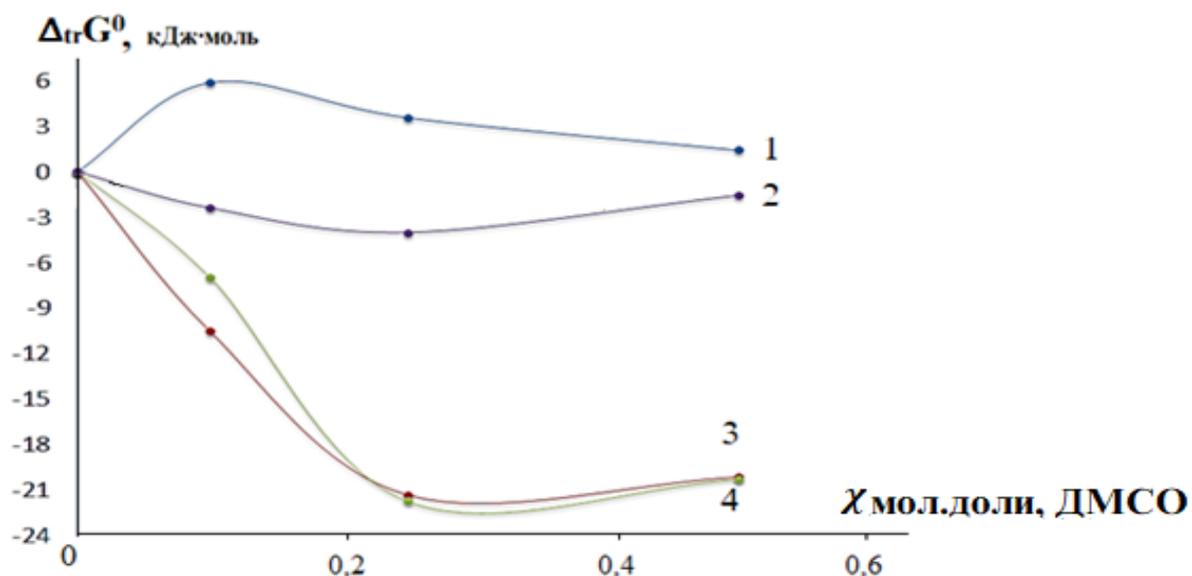


Рисунок 12. Изменение энергии Гиббса переноса при переносе протона, 2МИ, протонированной формы 2МИ и реакции протонирования 2МИ из воды в водно-ДМСО растворители:



На основании рисунка 12 показано при переносе из воды в водно-ДМСО растворители присоединение протона на молекуле 2МИ ослабевает. В водно-ДМСО растворителях сольватации  $H^+$  и  $H2MI^+$  усиливается, а 2МИ сольватируется незначительно и симбатно изменяется протонированию 2-меркаптоимидазола. На основании полученных данных можно предположить, что ослабление протонирования 2МИ связано с компенсационным вкладом от ( $H^+$ ,  $H2MI^+$ ) и незначительной сольватацией 2МИ.

На рисунке 13 как пример приведена зависимость энергии Гиббса от молн.доли этилового спирта для объяснения сольватационных вкладов всех реагентов в изменение  $\Delta_{tr}G_{2MI}$  протонирования 2МИ в растворителях вода-этанол.

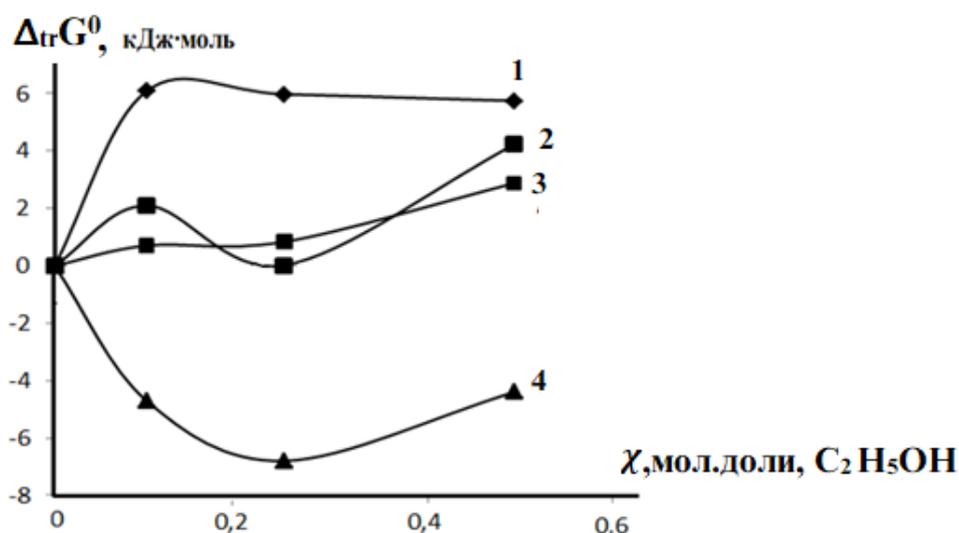


Рисунок 13. Изменение энергии Гиббса при переносе протона, 2МИ, протонированной формы 2-меркаптоимидзола и реакции протонирования 2-меркаптоимидазола из воды в водно-этанольные растворители: 1- $\Delta_{tr}G_r^0$ ; 2- $\Delta_{tr}G_{H_2MI^+}^0$ ; 3- $\Delta_{tr}G_{2MI}^0$ ; 4- $\Delta_{tr}G_{H^+}^0$ ;

Как видно из рисунка 8 для водно-этанольного растворителя преобладающим фактором в смещение равновесие реакции протонирования 2МИ является изменения энергии Гиббса переноса протона ( $\Delta_{tr}G_{H^+}$ ). Для молекулы 2МИ при переходе от воды к водно-этанольному растворителю происходит ослабление сольватации ( $\Delta_{tr}G_{2MI}$  при всех составах бинарного растворителя имеют положительные значения). Незначительное влияние на величину  $\Delta_{tr}G_r$  оказывает и ослабление сольватация протонированной формы  $H_2MI^+$ .

На рисунках 14,15 как пример приведены данные о влиянии энтальпийного и энтропийного факторов на изменение  $\Delta_{tr}G_{2MI}$  реакции протонирования 2МИ при переносе из воды в водно-этанольные и водно-ДМСО растворители.

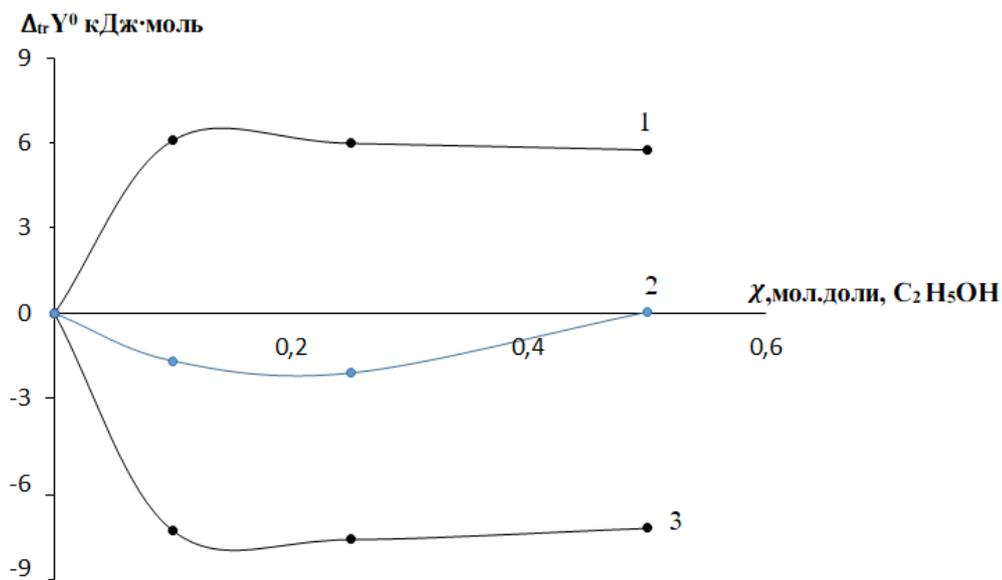


Рисунок 14. Изменение термодинамических характеристик 2МИ (1- $\Delta_{tr}G^0$ , 2- $\Delta_{tr}H^0$ , 3- $\Delta_{tr}S^0$ ) при переносе из воды в водно-этанольные растворители при 298,15К.

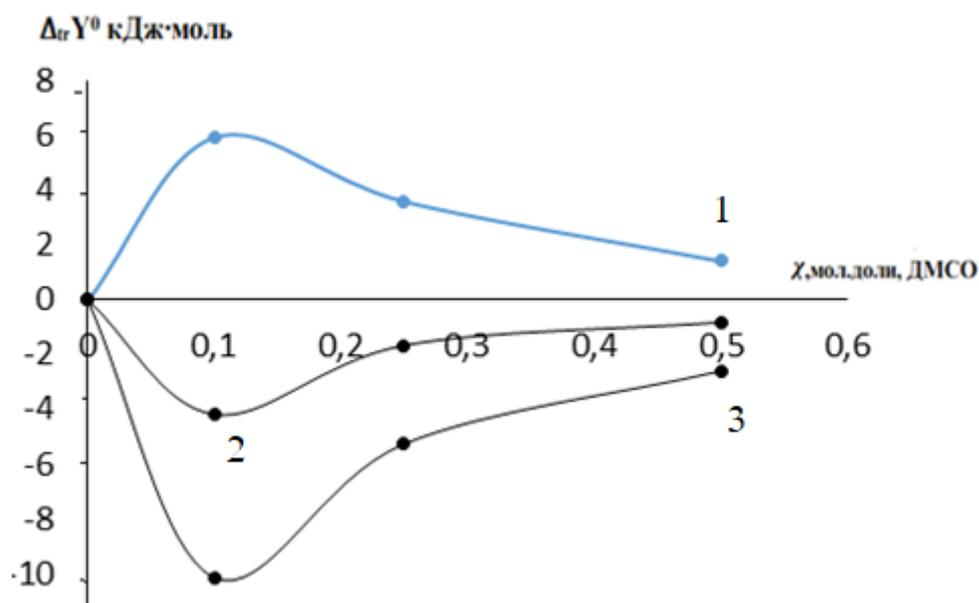
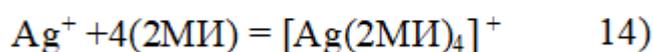
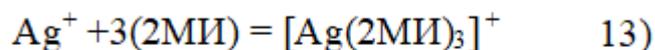
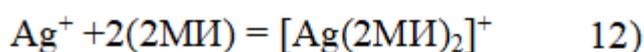
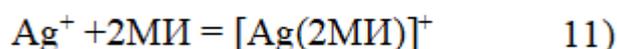
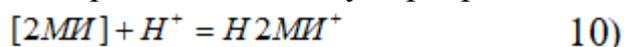


Рисунок 15. Изменение термодинамических характеристик 2МИ (1- $\Delta_{tr}G^0$ , 2- $T\Delta_{tr}S^0$ , 3- $\Delta_{tr}H^0$ ) при переносе из воды в её смеси с ДМСО

При переносе из воды в водно-этанольные и водно-ДМСО растворители наблюдается ослабление сольватации 2МИ ( $\Delta_{tr}G^0$  принимает положительное значение). Такое изменение величины  $\Delta_{tr}G^0$  в целом связано с отрицательным изменением величины  $T\Delta_{tr}S^0$ .

### 3.4. Комплексообразования серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом в водном растворе при 273-318,15К

Экспериментальные данные и их обсуждения о комплексообразовании серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом в широком диапазоне температур и ионной силы раствора нами приведены в работе [123]: В настоящее время для определения количества комплексных частиц в растворе используются разные методы. Одна из важнейших программ KEV, широко используемых сегодня для определения количество комплексных частиц и их устойчивости в растворе была разработана авторами [113]». Для определения количества комплексных частиц, константы устойчивости в программу KEV вводились значения стандартного электродного потенциала системы  $Ag/Ag^+$ , угол её наклона, потенциал системы концентрации исходных веществ в каждой точке титрования, значение константы протитрования 2МИ и предполагаемые реакции комплексообразования между серебром и 2МИ»:



Наиболее верный стехиометрический состав комплексов серебра(I) с 2МИ определяли путём варьирования стехиометрической матрицы в KEV, выбирая такую, которая давала наименьшее стандартное отклонение для константы устойчивости и значений электродных потенциалов. В таблицах 16-19 приведены рассчитанные по программе KEV равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции в каждой точке титрования.

Таблица 16

Результаты потенциометрического титрования, аналитические и равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции комплексообразования серебра с 2МИ

$C_{2\text{МИ}} = 0.01$  моль/л;  $C_{\text{Ag}} = 0.0001$  моль/л;  $T = 273\text{K}$ ;  $J = 0.1$  моль/л  $\text{NaClO}_4$

$E, \text{мВ}$	$C_L \cdot 10^5$ моль/л	$C_{\text{Ag}^+} \cdot 10^5$ Моль/л	$[\text{L}] \cdot 10^5$ моль/л	$[\text{Ag}^+] \cdot 10^5$ моль/л	$[\text{AgL}]^+ \cdot 10^5$ моль/л	$[\text{AgL}_2]^+ \cdot 10^5$ моль/л	$[\text{AgL}_3]^+ \cdot 10^5$ моль/л
585,7	1,99601	9,9800	0,00311	7,98536	1,9924	0,00,244	0,000000019
578,2	3,98406	9,9602	0,00821	5,99994	3,9483	0,01173	0,000000264
564,5	5,96421	9,9404	0,0181	4,03661	5,8649	0,03847	0,00000191
544	7,93651	9,9206	0,0445	2,1475	7,6495	0,1230	0,00001499
515,1	9,90099	9,9010	0,162	0,67244	8,7171	0,5102	0,000226
484,5	11,8577	9,8814	0,560	0,17962	8,0636	1,634	0,00251
463,4	13,8067	9,8619	1,141	0,07566	6,9189	2,856	0,00893
447,4	15,748	9,8425	1,890	0,038418	5,8117	3,969	0,0205
435,6	17,6817	9,8232	2,860	0,020934	4,7971	4,963	0,03890
428,6	19,6078	9,8039	3,960	0,012597	3,9977	5,728	0,06217
422,4	21,5264	9,7847	5,220	0,0080189	3,3527	6,329	0,0951
413,2	23,4375	9,7656	6,600	0,0053885	2,8476	6,794	1,228

Продолжение таблица 16

405,7	25,3411	9,7466	8,090	0,0037665	2,4417	7,146	1,585
401,5	27,2374	9,7276	9,670	0,002736	2,1192	7,412	1,964
393,5	31,0078	9,6899	13,00	0,001585	1,6507	7,761	2,765
382,4	34,749	9,6525	16,40	0,001022	1,3413	7,951	3,570
362,9	38,4615	9,6154	19,90	0,00069961	1,1177	8,061	4,405
349,6	42,1456	9,5785	23,40	0,00051141	0,95801	8,102	5,191
341,8	45,8015	9,5420	27,00	0,00038511	0,831676	8,109	5,990
334,7	49,4297	9,5057	30,40	0,00030155	0,73547	8,099	6,756
326,5	53,0303	9,4697	34,00	0,0002407	0,65566	8,063	7,512
321,4	56,6038	9,4340	37,50	0,00019654	0,59069	8,015	8,240
317,4	60,1504	9,3985	41,00	0,00016359	0,53730	7,967	8,951
312,3	65,4206	9,3458	46,20	0,0001270	0,47159	7,881	9,977
306,6	72,3562	9,2764	53,10	0,00009,49188	0,40363	7,749	11,270
301,3	79,1897	9,2081	59,90	0,00007324	0,35136	7,610	12,490
295,2	87,5912	9,1241	68,30	0,000055008	0,30086	7,429	13,900
290,5	95,8409	9,0416	76,50	0,000042778	0,26221	7,256	15,210
283,8	105,5456	8,9445	86,20	0,000032708	0,22597	7,048	16,660

Продолжение таблица 16

278,2	115,0442	8,8496	95,70	0,0000257958	0,1,978	6,854	17,980
272,7	124,3433	8,7566	105,10	0,0000208268	0,17535	6,665	19,190
267,2	134,9481	8,6505	115,80	0,000016608	0,15403	6,450	20,460
263,5	146,7577	8,5324	127,70	0,0000131676	0,13468	6,219	21,760
259,3	159,6639	8,4034	140,70	0,0000104218	0,11747	5,978	23,500
254,8	173,5537	8,2645	154,70	0,0000082581	0,10236	5,729	24,290
249,8	186,9919	8,1301	168,30	0,00000670318	0,090383	5,502	25,380
247,6	200,000	8,0000	181,50	0,00000554267	0,080582	5,289	26,300
241,7	218,75	7,8125	200,50	0,00000429007	0,068903	4,996	27,450
234,6	236,6412	7,6336	218,60	0,000003,1784	0,059865	4,734	28,360
230,7	253,7313	7,4627	236,00	0,00000278768	0,052703	4,498	29,090
226,2	275,3623	7,2464	257,90	0,00000218919	0,045241	4,221	29,840
223,5	305,5556	6,9444	288,70	0,00000159582	0,036909	3,854	30,490

Таблица 17

Результаты потенциометрического титрования, аналитические и равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции комплексообразования серебра с 2МИ

$C_{2\text{МИ}} = 0.01$  моль/л;  $C_{\text{Ag}} = 0.0001$  моль/л;  $T = 288,15\text{K}$ ;  $J = 0.1$  моль/л  $\text{NaClO}_4$

E, мВ	$C_L \cdot 10^5$	$C_{\text{Ag}^+} \cdot 10^5$	$[\text{L}] \cdot 10^5$	$[\text{AgL}]^+ \cdot 10^5$	$[\text{AgL}_2]^+ \cdot 10^5$	$[\text{AgL}_3]^+ \cdot 10^5$
	моль/л	моль/л	моль/л	моль/л	моль/л	моль/л
550	1,996	9,98	0,00153	1,998	6,8E-05	0,0000483
535	3,9841	9,9602	0,00406	3,975	0,00036	0,000676
514	5,9642	9,9404	0,00911	5,948	0,00121	0,00510
485	7,9365	9,9206	0,0241	7,907	0,00424	0,0437
453	9,901	9,901	0,22	9,586	0,04688	0,00004778
433	11,858	9,8814	1,69	9,486	0,3572	0,0028
417	13,807	9,8619	3,27	9,165	0,6673	0,0101248
406	15,748	9,8425	4,871	8,848	0,9592	0,021672
397	17,682	9,8232	6,57	8,527	1,247	0,037982
390	19,608	9,8039	8,19	8,235	1,502	0,057081
384	21,526	9,7847	9,831	7,955	1,74	0,07936
378	23,438	9,7656	11,5	7,697	1,964	0,1045

Продолжение таблица 17

374	25,341	9,7466	13,1	7,441	2,173	0,123
367	29,126	9,7087	16,5	6,962	2,551	0,1947
361	32,882	9,6712	19,8	6,524	2,879	0,2649
356	36,609	9,6333	2,31	6,131	3,158	0,3391
349	42,146	9,5785	28,1	5,611	3,51	0,4577
343	47,619	9,5238	33,1	5,143	3,793	0,583
336	53,03	9,4697	38,1	4,739	4,02	0,7105
331	58,38	9,4162	43,1	4,378	4,201	0,8403
324	65,421	9,3458	49,7	3,96	4,38	1,01
318	72,356	9,2764	56,2	3,599	4,505	1,175
313	79,19	9,2081	62,7	3,286	4,589	1,336
308	87,591	9,1241	70,8	2,948	4,646	1,526
301	97,473	9,0253	80,3	2,614	4,674	1,741
296	107,143	8,9286	89,7	2,333	4,658	1,939
291	118,166	8,8183	100,4	2,061	4,61	2,149
286	130,435	8,6957	112,5	1,808	4,528	2,364
280	143,836	8,5616	125,7	1,576	4,411	2,573

Продолжение таблица 17

275	156,83	8,4317	138,6	1,388	4,285	2,756
268	170,813	8,2919	152,5	1,219	4,14	2,931
263	184,339	8,1566	166,1	1,082	3,998	3,08
257	203,822	7,9618	185,6	9,16	3,785	3,259
251	222,395	7,776	204,2	7,893	3,589	3,402
246	240,122	7,5988	222,1	6,882	3,404	3,508
240	262,537	7,3746	244,8	1,50	5,83	3,178
234	283,668	7,1633	266,2	1,20	5,025	2,978
227	303,621	6,9638	284,64	0,360	4,39	2,8
221	322,493	6,7751	305,6	0,777	3,885	2,643
217	340,369	6,5963	323,8	0,654	3,466	2,499
213	340,37	6,5963	349,3	0,519	2,969	2,309

Таблица 18

Результаты потенциометрического титрования, аналитические и  
равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции  
комплексообразования серебра с 2МИ

$C_{2MI} = 0.01$  моль/л;  $C_{Ag} = 0.0001$  моль/л;  $T = 308,15$  К;  $J = 0.1$  моль/л  $NaClO_4$

E, мВ	$C_L \cdot 10^5$ моль/л	$C_{Ag^+} \cdot 10^5$ моль/л	$[L] \cdot 10^5$ моль/л	$[Ag^+] \cdot 10^5$ моль/л	$[AgL]^+ \cdot 10^5$ моль/л	$[AgL_2]^+ \cdot 10^5$ моль/л	$[AgL_3]^+ \cdot 10^5$ моль/л
540	3,98406	9,96016	0,0144	5,99707	3,9602	0,00000002706	0,000000013
516,2	7,93651	9,92063	0,00811	2,09123	7,7987	0,00000030089	0,00000011
450,6	11,8577	9,88142	1,4737	0,1344	9,1072	0,00000638126	0,000194
413,4	15,7480	9,84252	4,2874	0,0413	8,1382	0,00001658996	0,001467
390,8	19,6078	9,80392	7,2964	0,0216	7,2569	0,00002517617	0,003788
380,7	23,4375	9,76563	10,4033	0,01364	6,5229	0,00003226526	0,006922
369,9	27,2374	9,72763	13,6383	0,009398	5,8901	0,00003819605	0,010743
359,2	31,0078	9,68992	16,9694	0,006861	5,3508	0,00004317252	0,015108
351,5	34,7490	9,65251	20,2896	0,005253	4,8990	0,00004726054	0,019774
343,2	388,4615	9,61538	23,7479	0,00413	4,5046	0,00005086358	0,004909
335,2	42,1456	9,57854	27,0891	0,003352	4,1725	0,00005374168	0,030022

Продолжение таблица 18

331,1	45,8015	9,54198	30,56	0,00276	3,8732	0,00005628545	0,035475
324,2	53,0303	9,46970	37,41	0,00197	3,3907	0,00006030823	0,046524
318,3	60,1504	9,39850	44,35	0,00147	3,0047	0,00006335919	0,057947
314,3	67,1642	9,32836	51,17	0,00115	2,6970	0,00006562369	0,069248
307,7	77,4908	9,22509	61,29	0,00083	2,3359	0,00006807262	0,086041
301,4	87,5912	9,12409	71,31	0,000627	2,0537	0,00006963319	1,02403
294,5	97,4729	9,02527	81,16	0,000492	1,8340	0,00007077045	1,18442
289,5	107,1429	8,92857	90,80	0,000396	1,654	0,00007141725	1,33733
283,4	119,7183	8,80282	103,43	0,000307	1,4611	0,00007185311	1,53253
276,3	131,9444	8,68056	115,72	0,000246	1,3085	0,00007199478	1,71809
270,7	143,8356	8,56164	127,71	0,0002017	1,1836	0,00007186948	1,89279
265,7	158,2492	8,41751	142,26	0,000162	1,0575	0,00007152552	2,09829
260,3	174,9175	8,25083	159,12	0,000128	0,9360	0,00007081505	2,32373
254,5	193,5484	8,06452	178,00	0,000101	0,8246	0,00006979086	2,56178
249,4	211,3565	7,88644	196,04	0,000082	0,73753	0,00006874477	2,77912
240,8	230,7692	7,69231	215,75	0,0000662	0,6565	0,00006733889	2,99599
234,8	249,2493	7,50751	234,50	0,000055	0,5918	0,00006598982	3,19120

Продолжение таблица 18							
229,4	266,8622	7,33138	252,40	0,0000464	0,5379	0,00006455967	3,36038
223,5	285,7143	7,14286	271,57	0,0000391	0,4879	0,00006299326	3,52782
218,8	305,5556	6,94444	291,75	0,0000330	0,4419	0,00006129342	3,68769
212,9	324,3243	6,75676	310,83	0,0000283	0,4042	0,00005972958	3,82858
208,3	342,1053	6,57895	328,92	0,0000246	0,3717	0,00005813871	3,94358
206,2	367,0886	6,32911	354,35	0,0000204	0,3318	0,00005589745	4,08468
202,5	397,5904	6,02410	385,42	0,0000164	0,2897	0,00005308395	4,21916

Таблица 19

Результаты потенциметрического титрования, аналитические и равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции комплексообразования серебра с 2МИ.

$$C_{2\text{МИ}} = 0.01 \text{ моль/л}; C_{\text{Ag}} = 0.0001 \text{ моль/л}; T = 318,15\text{K}; J = 0.1 \text{ моль/л NaClO}_4$$

E, мВ	$C_L \cdot 10^5$	$C_{\text{Ag}^+} \cdot 10^5$	$[\text{L}] \cdot 10^5$	$[\text{Ag}^+] \cdot 10^5$	$[\text{AgL}]^+ \cdot 10^5$	$[\text{AgL}_2]^+ \cdot 10^5$	$[\text{AgL}_3]^+ \cdot 10^5$
	моль/л	моль/л	моль/л	моль/л	моль/л	моль/л	моль/л
543	2	9,98	0,00312	7,9832	1,9967	0,0000972	0,0000000001077
529	3,98	9,9602	0,00828	5,9888	3,9707	0,0005124	0,0000000015052
463	7,94	9,9206	0,0484	2,0343	7,8798	5,94E-08	0,000000102

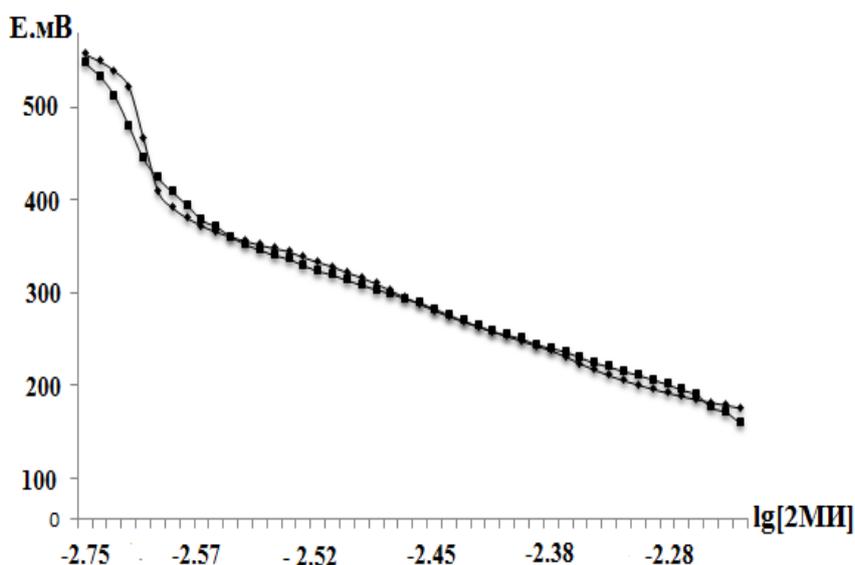
## Продолжение таблица 19

429	9,9	9,901	0,321	0,36864	9,4839	0,0475	0,000005413
411	11,9	9,8814	1,82	0,06561	9,5441	0,2701	0,000174028
398	13,8	9,8619	3,47	0,03355	9,3218	0,50406	0,000620528
386	15,7	9,8425	5,15	0,02203	9,087	0,7296	0,001333643
376	17,7	9,8232	6,93	0,01592	8,8454	0,9564	0,002354135
365	19,6	9,8039	8,64	0,01245	8,6221	1,1619	0,003564721
358	21,5	9,7847	10,4	0,01013	8,4067	1,35813	0,004995249
351	23,4	9,7656	12,1	0,00848	8,2089	1,54596	0,006628413
346	25,3	9,7466	13,8	0,00724	8,0092	1,72511	0,00845951
338	29,1	9,7087	17,301	0,0055	7,6321	2,05978	0,01265607
334	32,9	9,6712	20,803	0,004363	7,2826	2,36553	0,0174931
327	38,5	9,6154	26,101	0,003267	6,82	2,77107	0,0256335
321	40	9,5602	31,302	0,00255	6,4029	3,11993	0,03461
316	49,4	9,5057	36,402	0,00207	6,0387	3,425	0,044226
310	56,6	9,434	43,303	0,001614	5,595	3,77538	0,057999
305	63,7	9,3633	50,104	0,001298	5,2127	4,0735	0,07247
299	72,4	9,2764	58,501	0,00103	4,8048	4,3832	0,091034

## Продолжение таблица 19

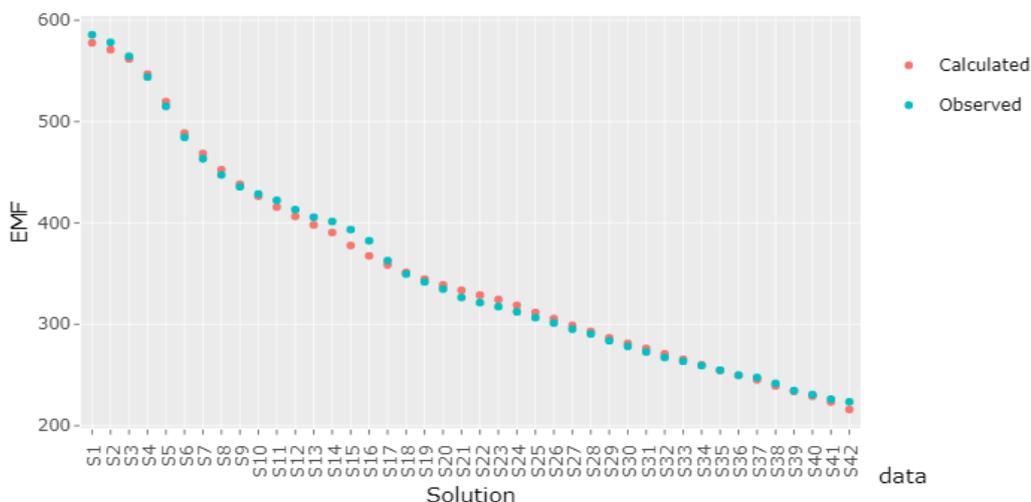
294	80,9	9,1912	66,803	0,00083	4,446	4,6332	0,10992
286	90,9	9,0909	76,701	0,000664	4,0796	4,877	0,13274
279	100,7	8,9928	86,403	0,000544	3,7652	5,0689	0,1554
273	110,3	8,8968	95,804	0,000455	3,4968	5,225	0,17775
268	119,7	8,8028	105,211	0,000387	3,2579	5,342	0,19944
260	130,4	8,6957	115,81	0,000326	3,0205	5,4549	0,22428
256	140,9	8,5911	126,302	0,000278	2,8099	5,5319	0,248
252	152,5	8,4746	137,901	0,000235	2,6015	5,5944	0,2739
248	165,3	8,3472	150,703	0,000199	2,4029	5,64495	0,30191
244	179	8,2102	164,4	0,000168	2,2108	5,6682	0,330846
240	1987	8,0128	184,301	0,000134	1,9722	5,6669	0,37072
235	2236	7,764	209,401	0,000103	1,7217	5,62048	0,417728
231	247	7,5301	233,203	0,000082	1,5264	5,5449	0,45858

Основное преимущество программы KEV заключается в том, что она теоретически рассчитывает потенциал и сравнивает их с экспериментально измеренными результатами потенциометрического титрования. Как пример на рис.16 приведены зависимости потенциал системы от концентрации 2-меркаптоимидазола в каждой точке титрования. Как видно из зависимости, теоретически найденные величины ( $E_{\text{теор}}$ ), очень хорошо согласуются с практически найденными величинами ( $E_{\text{эксп}}$ ).



а)

Рисунок 16 а,б. Изменение потенциала системы  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$  от концентрации 2МИ для 2-меркаптоимидазольных комплексов серебра (I). 1- $E_{\text{прак}}$ ; 2- $E_{\text{теор}}$ .



б)

Таким образом, обработка экспериментальных данных программой KEV показало, что в системе Ag-2МИ-Н<sub>2</sub>O образуются координационные соединения состава [Ag(2МИ)] , [Ag(2МИ)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> и [Ag(2МИ)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> по реакциям 11, 12 и 13.

На рисунках 17,18 приведены диаграммы распределения комплексов серебра (I) с 2МИ при 298,15К и ионной силе раствора 0,1моль/л.

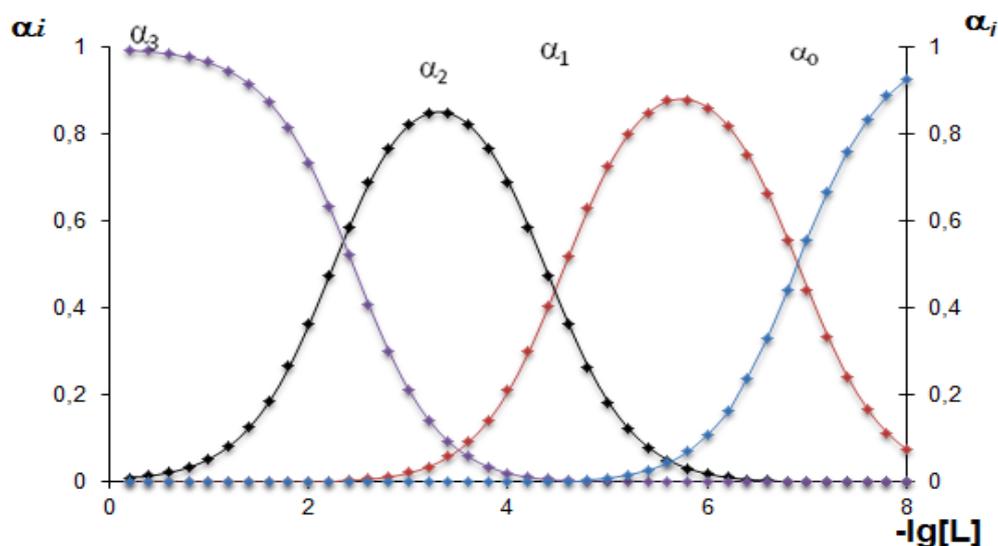


Рисунок 17. Диаграмма распределения 2МИ комплексов серебра(I) при 273К; где  $\alpha_0$ -AgNO<sub>3</sub>; 1-[Ag(2МИ)]<sup>+</sup>; 2-[Ag(2МИ)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 3-[Ag(2МИ)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

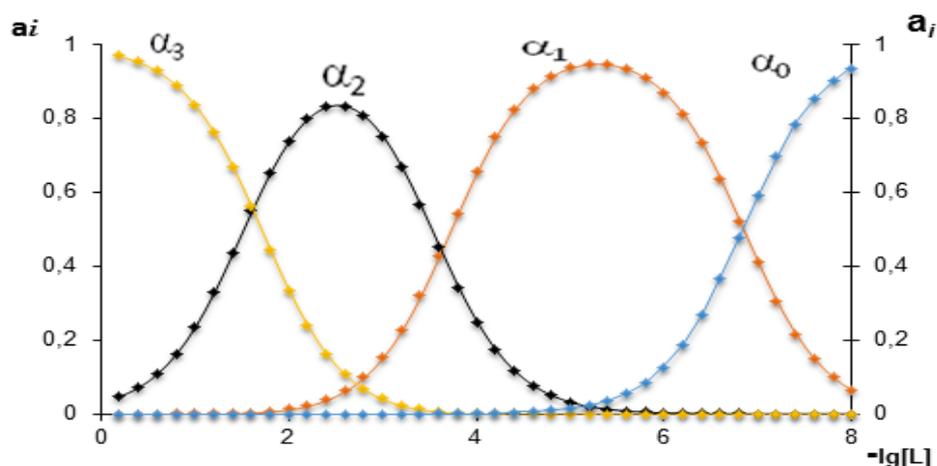


Рисунок 18. Диаграмма распределения 2МИ комплексов серебра(I) при 298К где  $\alpha_0$ -AgNO<sub>3</sub>; 1-[Ag(2МИ)]<sup>+</sup>; 2-[Ag(2МИ)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 3-[Ag(2МИ)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

Из диаграммы видно, что при взаимодействии серебра (I) с 2МИ протекает ступенчатое комплексообразование и каждая комплексная форма имеет предел своего образования в зависимости от концентрации органического лиганда (табл. 20,21).

Таблица 20

Значение общих констант устойчивости комплексов серебра(I) с 2-меркаптоимидазола при 273-318,15 К: J=0,1 моль/л

<b>T, K</b>	<b>lgβ<sub>1</sub> [Ag (2MI)]<sup>+</sup></b>	<b>lgβ<sub>2</sub> [Ag(2MI)<sub>2</sub>]<sup>+</sup></b>	<b>lgβ<sub>3</sub> [Ag(2MI)<sub>3</sub>]<sup>+</sup></b>
273	6,90±0,03	11,46±0,04	13,90±0,14
288	6,87±0,06	10,92±0,17	13,22±0,23
298	6,84±0,03	10,56±0,03	12,27±0,40
308	6,79±0,03	10,36±0,03	11,93±0,40
318	6,77±0,05	10,09±0,17	11,69±3,30

Таблица 21

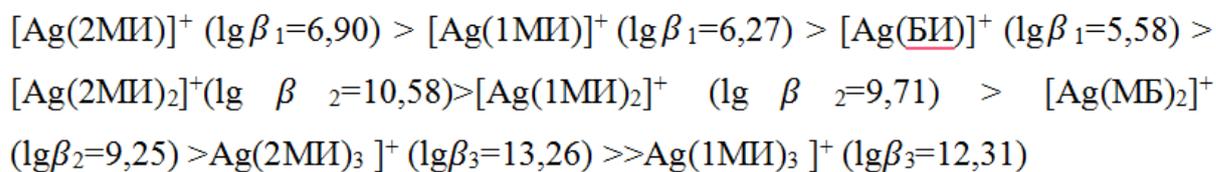
Значение общих констант устойчивости комплексов серебра(I) с 2-меркаптоимидазола при 273-318,15 К: J=0,2 моль/л

<b>T, K</b>	<b>lgβ<sub>1</sub> [Ag (2MI)]<sup>+</sup></b>	<b>lgβ<sub>2</sub> [Ag(2MI)<sub>2</sub>]<sup>+</sup></b>	<b>lgβ<sub>3</sub> [Ag(2MI)<sub>3</sub>]<sup>+</sup></b>
273	7,60±0,066	11,21±0,02	14,18±0,019
288	7,10±0,03	10,74±0,06	13,60±0,09
298	6,90±0,06	10,58±0,02	13,26±0,02
308	6,70±0,09	10,08±0,03	12,99±0,03
318	6,15±0,01	9,81±0,01	11,14±0,05

Из данных таблиц 20 и 21 следует, что на равновесие образования монозамещённого комплекса температура оказывает незначительное влияние. Для би- и тризамещённых комплексов влияния температуры

сказывается значительно. В целом с возрастанием температуры равновесия смещается в сторону диссоциации комплексов в результате чего величины констант устойчивости уменьшаются. Установлено, что с возрастанием молекул 2-меркаптоимидазол во внутренней сфере комплекса устойчивость комплексов уменьшаются ( $K_{i+1} < K_i$ ).

«При сопоставлении полученных данных по константам устойчивости 2МИ комплексов серебра с таковыми для 1-метил-2-меркаптоимидазольных (1МИ) и 2-меркаптобензимидазольных (2БИ) комплексов нами предложен ряд в изменении устойчивости комплексов» [124,125]:



Из данного ряда видно, что устойчивость 2-меркаптоимидазольных комплексов как 1МИ и 2МБ увеличиваются. Если судить по кислотно-основному свойству, то при переходе от 2-меркаптоимидазола ( $\lg K_H^+=2.97$ ) к 1-метил-2-меркаптоимидазола ( $\lg K_H^+=2.11$ ) основные свойства этих лигандов действительно уменьшаются. Вместе с тем величина  $\lg K_H^+$  для 2БИ составляет 3.41 лог.ед., что превышает таковые как для 2МИ, так и 1МИ, хотя устойчивость комплексов изменяется в обратном порядке. Меньшую устойчивость 2БИ комплексов по сравнению с 2МИ можно связать со стерическими факторами. Установлено, что серебро с 1МИ и 2МИ образует три комплексные частицы, а с 2МБ только две.

Очень многие исследователи, исследуя комплексообразование в очень разбавленных растворах получают концентрационные константы устойчивости приравнивают к термодинамическим ( $\lg \beta \approx \lg \beta^0$ ) и используют их для вычисления термодинамических функций. «Определенные при разных температурах, константы устойчивости и ионной силе 0,2 моль/л были использованы для определения термодинамических функций комплексов методами температурного коэффициента и Кларка и Глю» [125,124]. Оба

метода дают сходящие результаты для термодинамических функций  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta G$  (табл. 22). Погрешность в определение величин  $\Delta H$  составляет  $\pm 5$  кДж/моль.

Таблица 22

Величины термодинамических функций реакций образования комплексов серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом

Уравнение реакции	$-\Delta G$ кДж/моль	$-\Delta H$ кДж/моль	$\Delta S$ Дж/(моль·К)
$Ag^+ + MI = [AgMI]^+$	39,01	49,50	-35,22
$Ag^+ + 2MI = [Ag(MI)_2]^+$	59,50	51,82	25,76
$Ag^+ + 3MI = [Ag(MI)_3]^+$	73,77	97,07	-78,19

Как видно из данных таблицы 22 образование моно- и трёхзамещённого комплексов сопровождается отрицательным изменением величины  $\Delta S$ , что вполне вероятно так, как при протекании реакций их образования количество частиц в растворе уменьшается. Для двухзамещённого комплекса  $\Delta S$  положительна. Такому изменению величины  $\Delta S$  на второй стадии ступенчатого комплексообразования дать объяснение сложно. Скорее всего положительное изменение  $\Delta S$  на второй стадии комплексообразования, связано с природой образующегося комплексного соединения, а именно его сольватацией растворителем. Величина  $\Delta H$  при образовании всех трёх комплексных частиц отрицательна, что характерно для экзотермических реакции. Из данных приведённых в таблице 22 можно сделать заключение о том, что самопроизвольное протекание реакции образования моно- и трёхзамещённого комплексов связано с отрицательным изменением величины  $\Delta H$ .

Обобщение результатов исследования комплексообразования серебра(I) с 2МИ в интервале температур 273-318К показало, что серебро (I) с 2МИ реагирует ступенчато с образованием трёх комплексных частиц. С использованием онлайн програми KEV рассчитаны общие константы

устойчивости образующихся комплексов. Показано, что при возрастании температуры устойчивость комплексных частиц в растворе уменьшается.

### **3.5. Термодинамика комплексообразования серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом в водно-DMSO растворителях**

В разделе 3.4. нами были обобщены: «результаты комплексообразования серебра(I) с 2МИ в водном растворе при 273-328К. При этом было установлено, что в системе  $\text{Ag}^+$ -2МИ- $\text{H}_2\text{O}$  образуются три комплексные частицы, устойчивость которых с возрастанием во внутренней сфере числа координированных молекул лиганда уменьшаются. Известно, что на равновесие комплексообразования кроме других факторов оказывает влияние природа растворителя. Поэтому перед нами была поставлена задача исследовать комплексообразования серебра(I) с 2МИ в водно-DMSO растворителях и установить влияние природы растворителя на равновесие протекания реакции комплексообразования между  $\text{Ag}(\text{I})$  и 2-меркаптоимидазола» [115].

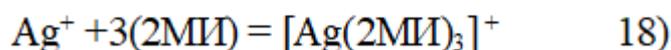
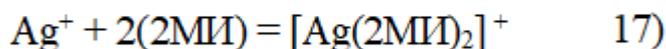
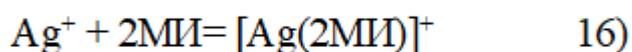
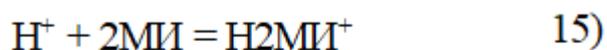
«Результаты, влияния состава бинарного растворителя вода-DMSO на изменение устойчивости координационных соединений серебра(I) с 2МИ при 298,15 нами опубликованы в работе» [115]. Необходимо отметить, что перед исследованием процесса комплексообразования потенциометрическим методом нами был изучен процесс обратимости системы  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  в растворителях вода-DMSO.

Для растворителя  $\text{H}_2\text{O}$ -DMSO содержащего 0,1мол.доли DMSO значение электродного потенциала системы  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  оказалось равной 763мВ с углом наклона 58,5мВ. Для определение константы устойчивости комплексов серебра(I) в водно-органических в программу KEV вводились экспериментально полученные величины электродного потенциала и углы наклона соответствующие составу водно-органического растворителя.

В разделе 3.4. нами установлено, что “серебро с 2-меркаптоимидазола ступенчато образует три комплексные частицы” [123]. Из литературных источник выявлено, что в “отличие от 2-метилимидазола

устойчивость последовательно образующихся комплексов золота(III) с 2-метилимидазолом возрастает” [126].

Экспериментальные данные потенциометрического титрования для анализа равновесных процессов с участием 2-меркаптоимидазола и серебра в водно-DMSO растворителях были обработаны при помощи программы KEV. Для расчёта равновесия комплексообразования в программу в виде матрицы вводились следующие равновесия:



Наиболее верный стехиометрический состав комплексов серебра(I) с МИ определяли путём варьирования стехиометрической матрицы в KEV, выбирая такую, которая давала наименьшее стандартное отклонение для константы устойчивости и значений электродных потенциалов. Проведённые исследования показали, что в системе Ag-2МИ-H<sub>2</sub>O-ДМСО при содержании в растворе 0,1 мол. доли DMSO образуются три комплексные частицы состава ДМСО содержащей 0,25 и 0,50 мол. доли ДМСО экспериментальную зависимость ЭДС от номера точки титрования можно описать при помощи стехиометрических моделей, согласно которым образуются комплексы состава [Ag(2МИ)]<sup>+</sup>, [Ag(2МИ)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [Ag(2МИ)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> и [Ag(2МИ)]<sup>+</sup>, [Ag(2МИ)<sub>2</sub>]. В таких случаях нужно выбрать оптимальную стехиометрическую схему, анализируя распределение отклонений расчётных величин физических параметров от экспериментально определенных. При использовании первой модели (рис.19) относительные отклонения выше, как указывается в [127], свидетельствует о неверном выборе набора химических реакций для описания системы.



а)

Рисунок 19. Распределение относительных отклонений расчётных величин ЭДС от экспериментальных при учёте образования комплексов состава  $[Ag(2MI)]^+$ ,  $[Ag(2MI)_2]^+$  и  $[Ag(2MI)_3]^+$  в 0,1 мол.доли DMSO

При исключении третьего комплекса, закономерность в распределении остатков исчезает, а сами они становятся меньше по величине (рис. 20 б). Таким образом в системе Ag-2МИ-Н<sub>2</sub>O-ДМСО содержащей 0,25 и 0,50 мол.доли DMSO образуются две комплексные частицы.



б)

Рисунок 20. Распределение относительных отклонений расчётных величин ЭДС от экспериментальных при учёте образования комплексов состава  $[Ag(2MI)]^+$ ,  $[Ag(2MI)_2]^+$  в 0,25 мол.доли DMSO

В таблицах 23, 24 приведены рассчитанные, аналитическая концентрация исходных веществ и равновесные концентрации образующихся комплексов в водно-DMSO растворителе содержащем 0,25 и 0,5 мол.доли DMSO.

Таблица 23

Результаты потенциометрического титрования раствора  $\text{AgNO}_3$  раствором 2МИ при  $T=298.15\text{K}$ ,  $\chi_{\text{DMSO}}=0,25$  мол.доли.  $I=0.1$  моль/л  $\text{NaClO}_4$

E, мВ	$C_L \cdot 10^5$ моль/л	$C_{\text{Ag}^+} \cdot 10^5$ моль/л	$[L] \cdot 10^5$ моль/л	$[\text{Ag}^+] \cdot 10^5$ моль/л	$[\text{AgL}]^+ \cdot 10^5$ моль/л	$[\text{AgL}_2]^+ \cdot 10^5$ моль/л
491,2	9,981	2,000	7,988	0,006544	1,991	0,001002
483,9	9,962	3,980	6,003	0,01728	3,952	0,005251
473,7	9,942	5,960	4,036	0,03829	5,887	0,01733
457,0	9,920	7,940	2,132	0,09520	7,732	0,05658
423,2	9,900	9,900	0,6326	0,3738	9,009	0,2588
388,2	9,880	11,90	0,1767	1,309	8,816	0,8874
370,5	9,860	13,80	0,08734	2,469	8,214	1,559
358,7	9,840	15,70	0,05349	3,732	7,605	2,182
354,8	9,820	17,70	0,03578	5,143	7,012	2,772
346,3	9,800	19,60	0,02604	6,552	6,500	3,274
340,3	9,780	21,50	0,01977	8,018	6,038	3,722
333,7	9,770	23,40	0,01552	9,523	5,632	4,123
329,4	9,750	25,30	0,01245	11,08	5,258	4,480
319,2	9,710	29,10	0,008469	14,32	4,619	5,083
310,5	9,670	32,90	0,006087	17,67	4,098	5,566
303,4	9,630	36,60	0,004592	21,03	3,679	5,947
296,8	9,600	40,30	0,003580	24,44	3,333	6,263
290,7	9,560	44,00	0,002855	27,92	3,037	6,520

Продолжение таблица 23						
283,6	9,520	47,60	0,002336	31,35	2,791	6,727
278,7	9,490	51,20	0,001947	34,80	2,581	6,907
273,9	9,450	54,820	0,001640	38,32	2,395	7,054
270,2	9,420	58,380	0,001405	41,78	2,236	7,182
264,2	9,360	36,704	0,001134	46,98	2,029	7,329
258,5	9,310	68,9013	0,0009357	52,14	1,859	7,450
254,4	9,260	74,0741	0,0007855	57,27	1,714	7,545
249,1	9,190	80,8824	0,0006356	64,05	1,551	7,638
244	9,120	87,5912	0,0005252	70,77	1,416	7,703
238,8	9,060	94,203	0,0004422	77,39	1,304	7,756
234,4	8,990	100,719	0,0003771	83,94	1,206	7,783
229,2	8,910	108,734	0,0003148	92,02	1,104	7,806
226	8,830	116,608	0,0002670	99,96	1,017	7,813
221,4	8,740	125,874	0,0002231	109,3	9,294	7,810
216,7	8,650	134,948	0,0001895	118,5	8,556	7,794
212,2	8,560	143,836	0,0001631	127,5	7,924	7,767
209,7	8,460	153,976	0,0001390	137,8	7,298	7,730
205,6	8,350	165,276	0,0001177	149,2	6,694	7,680
201,3	8,220	177,632	0,00009923	161,8	6,117	7,608
197	8,090	190,939	0,00008366	175,3	5,588	7,531

Таблица 24

Результаты потенциметрического титрования раствора  $\text{AgNO}_3$  раствором 2МИ при

$T=298.15\text{K}$ ,  $\gamma_{\text{DMSO}}=0,5$  мол.доли.  $I=0.1$  моль/л  $\text{NaClO}_4$

$E, \text{mV}$	$C_L \cdot 10^5$ моль/л	$C_{\text{Ag}^+} \cdot 10^5$ моль/л	$[L] \cdot 10^5$ моль/л	$[\text{Ag}^+] \cdot 10^5$ моль/л	$[\text{AgL}]^+ \cdot 10^5$ моль/л	$[\text{AgL}_2]^+ \cdot 10^5$ моль/л
437,6	9,980	2,000	8,027	0,03344	1,940	0,01317

## Продолжение таблица 24

431,1	9,960	3,980	6,130	0,08498	3,765	0,06493
418,3	9,940	5,960	4,342	0,1724	5,409	0,1892
404,1	9,920	7,940	2,769	0,3346	6,696	0,4546
390,2	9,900	9,900	1,592	0,6389	7,354	0,9535
377,3	9,880	11,90	0,866	0,164	7,291	1,722
365,7	9,860	13,80	0,5023	1,869	6,785	2,573
353,5	9,840	15,70	0,3076	2,752	6,117	3,416
342,2	9,820	17,70	0,1941	3,851	5,403	4,223
330,8	9,800	19,60	0,1312	5,041	4,779	4,890
323,7	9,780	21,50	0,09212	6,355	4,231	5,457
316,5	9,770	23,40	0,06716	7,762	3,768	5,935
306,7	9,750	25,30	0,05027	9,267	3,367	6,333
299,7	9,730	27,20	0,03863	10,840	3,028	6,664
295,2	9,710	29,10	0,03038	12,480	2,740	6,940
288,6	9,690	31,00	0,02437	14,160	2,495	7,171
283	9,670	32,90	0,01999	15,880	2,285	7,365
276,3	9,650	34,70	0,01666	17,540	2,112	7,521
273,2	9,630	36,60	0,01399	19,320	1,954	7,662
266,1	9,600	40,30	0,01032	22,820	1,703	7,887
259,7	9,560	43,977	0,00789	26,370	1,504	8,048
254	9,520	47,619	0,00622	29,093	1,345	8,169
247,4	9,490	51,233	0,00503	33,480	1,217	8,268
242	9,450	54,820	0,00414	37,040	1,109	8,337
238,1	9,420	58,380	0,003479	40,560	1,020	8,397
230,6	9,360	63,670	0,002739	45,860	0,9079	8,449
224,5	9,310	68,901	0,002220	51,100	0,8186	8,489
221,3	9,260	74,074	0,001830	56,300	0,7451	8,513
214,9	9,190	80,882	0,001456	63,170	0,6649	8,524

Продолжение таблица 24

210,1	9,120	87,591	0,001187	69,950	0,6001	8,519
205	9,060	94,203	0,009883	76,630	0,5473	8,512
200,7	8,990	100,719	0,0008351	83,240	0,5024	8,487
195	8,910	108,734	0,0006904	91,370	0,4559	8,453
191,8	8,830	116,607	0,0005809	99,360	0,4172	8,412
186,4	8,740	125,874	0,0004818	108,80	0,3788	8,361
182,2	8,650	134,948	0,0004066	118,00	0,3467	8,303
177,5	8,550	145,299	0,000339	128,50	0,3157	8,234
173,4	8,450	155,405	0,0002888	138,80	0,2897	8,160
168,9	8,330	166,667	0,0002435	150,300	0,2645	8,065
164,8	8,220	177,632	0,0002087	161,400	0,2435	7,976
160,5	8,100	189,627	0,000178	173,600	0,2235	7,876
156,6	7,990	201,278	0,0001542	185,500	0,2068	7,783
153,6	7,510	249,249	0,0000913	234,40	0,1546	7,355
148,4	7,680	231,951	0,0000109	216,80	0,1707	7,509
144,5	7,508	249,249	0,0000913	234,40	0,1546	7,353
139,5	7,289	271,137	0,0000740	256,70	0,1373	7,151
135,3	7,082	291,785	0,0000615	277,70	0,1235	6,959
129,8	6,793	320,6522	0,0000483	307,20	0,1073	6,686

Проведённые исследования показали, что (рис.21) при взаимодействии серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом последовательно образуются три комплексные частицы.

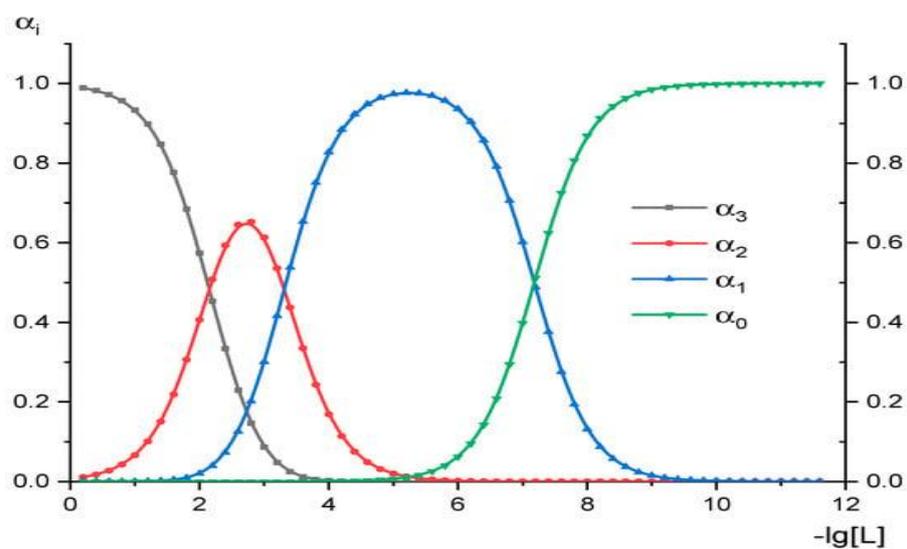


Рисунок 21. Диаграмма распределения 2-меркаптоимидазолных комплексов серебра в растворителе 0,10 мол.доли DMSO при 298,15К:

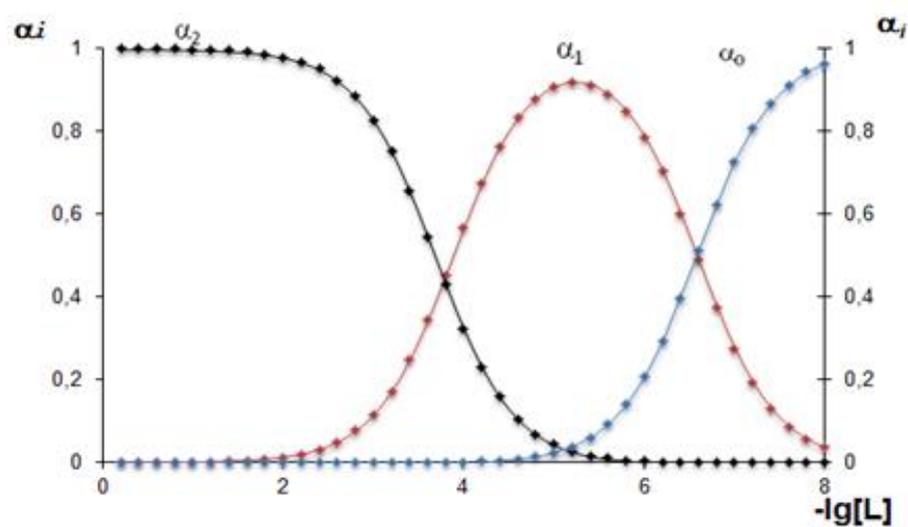
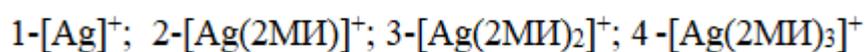


Рисунок 22. Диаграмма распределения при 0,25 мол.доли DMSO при 298,15К: 1- $[\text{Ag}]^+$ ; 2- $[\text{Ag}(\text{2MI})]^+$ ; 3- $[\text{Ag}(\text{2MI})_2]^+$ ; 4- $[\text{Ag}(\text{2MI})_3]^+$

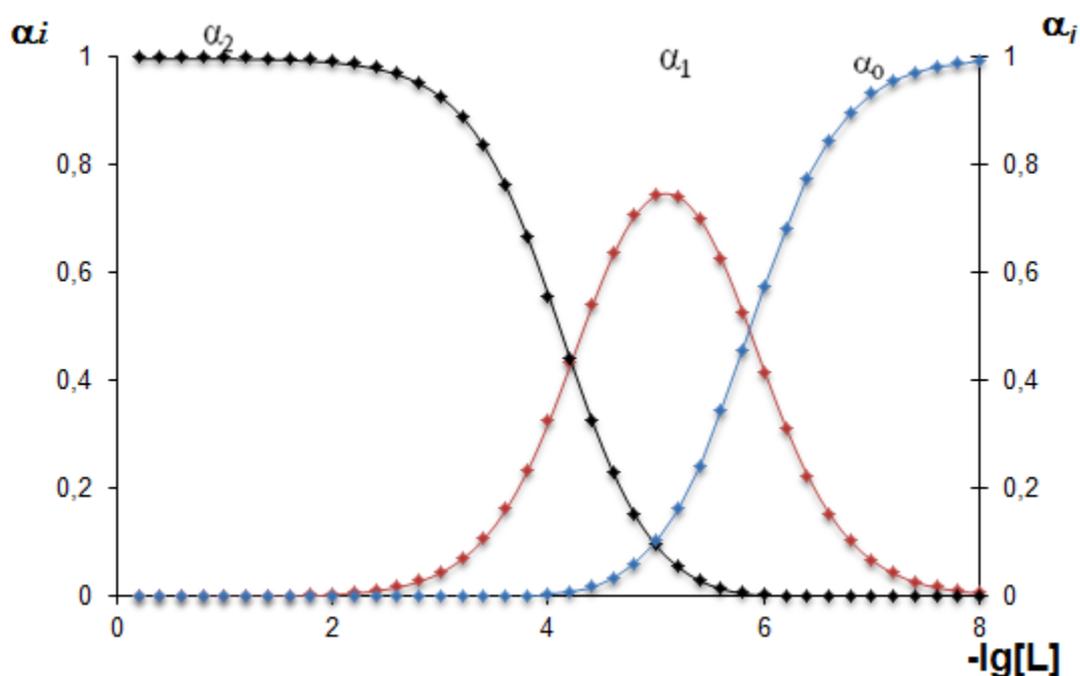
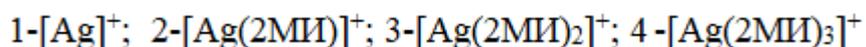
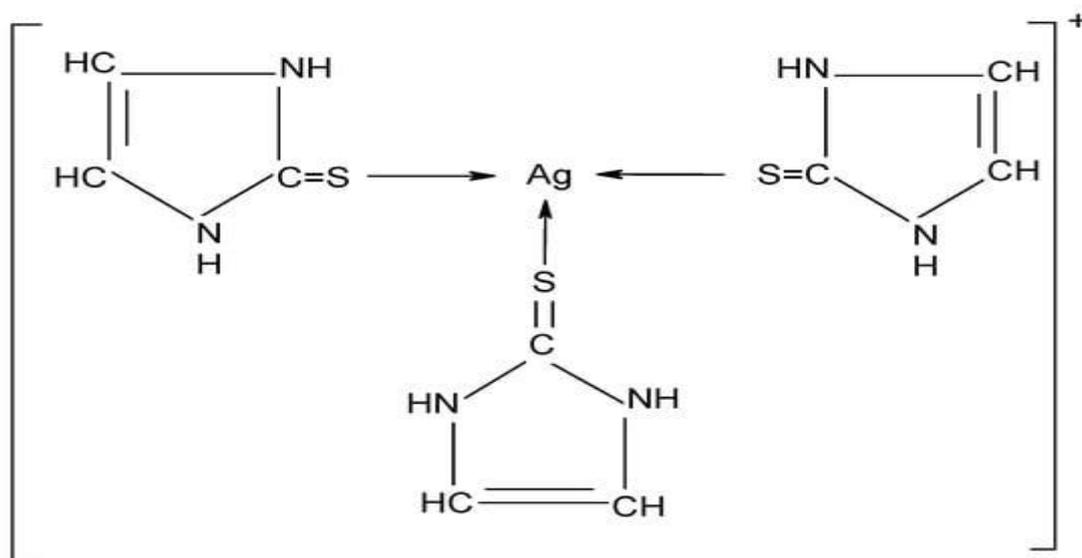


Рисунок 23. Диаграмма распределения при 0,5 мол.доли DMSO при 298,15К:



Анализ диаграмм распределения показывает, что каждая комплексная форма имеет предел своего образования в зависимости от концентрации органического лиганда.

А.С.Содатдинова, С.М. Сафармамадов, сообщают, что «1-метил-2-меркаптоимидазол координируется серебром(I) за счет атома серы тионовой группы. Можно предположить, что 2-меркаптоимидазол также координируется с серебром(I) атомом серы, образуя насыщенный трехзамещенный комплекс состава»[128]:



В таблице 25 представлены константы устойчивости комплексов серебра(I) с 2МИ в смешанном растворителе при 298,15 и 308,15.

Таблица 25

Константы устойчивости 2-меркаптаимидазольных комплексов серебра(I) в воде и водно-DMSO растворителе при 298,15К I=0.1моль/л NaClO<sub>4</sub>

X <sub>DMSO</sub> , мол.д	298,15К		
	lgβ <sub>1</sub> [Ag(2МИ)] <sup>+</sup>	lgβ <sub>2</sub> [Ag(2МИ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	lgβ <sub>3</sub> [Ag(2МИ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
0	6,84±0.03	10,56±0.03	12,27±0,04
0.1	7,18±0,04	10,49±0,09	12,64±0,3
0.25	6,58±0,01	10,46±0,01	-
0,50	5,86±0,01	10,17±0,01	-

Как показывают данные таблицы состав растворителя влияет не только на устойчивость образующихся комплексов, но и на их стехиометрию. Зависимость lgβ<sub>1</sub> от состава водно-DMSO растворителя имеет экстремальный характер при концентрации 0,1 мол.доли. Доказано, что для моно- и бизамещённого комплекса, когда переход от воды к водно-DMSO растворителю устойчивость комплексов уменьшается.

А.С.Содатдинова с коллегами считают, что «для анализа влияния водно-DMSO растворителя на отермодинамику процессов комплексообразования 2МИ необходима информация о сольватации всех участников комплексообразования» [114]. Данные о изменении энергии Гиббса переноса Ag<sup>+</sup> (Δ<sub>tr</sub>G<sup>0</sup><sub>Ag<sup>+</sup></sub>) приведены в работе в [116]. Результаты о сольватации 2МИ (Δ<sub>tr</sub>G<sup>0</sup><sub>2МИ</sub>) нами получены экспериментально (табл. 13). С использованием уравнения (1) рассчитаны энергии Гиббса реакции в воде и водно-DMSO растворителях. Из уравнения 2 найдены энергии Гиббса переноса реакции при переносе из воды в водно-органический

растворитель. По уравнению (21) находили значения энергии Гиббса переноса монокомплекса состава  $[Ag(2MI)]^+$ .

$$\Delta G_r^0 = 2.3RT \lg \beta \quad ; \quad 19)$$

$$\Delta G_r^0 = \Delta_{tr}G^0_{H_2O-DMSO} - \Delta_{tr}G^0_{H_2O}; \quad 20)$$

$$\Delta G_r^0 = \Delta_{tr}G^0_{[Ag(2MI)]^+} - \Delta_{tr}G^0_{Ag^+} - \Delta_{tr}G^0_{2MI} \quad 21)$$

Изменение энергии Гиббса реакции монолигандного комплексообразования и сольватации участников этого процесса в водно-DMSO растворителях показано на рис.24.

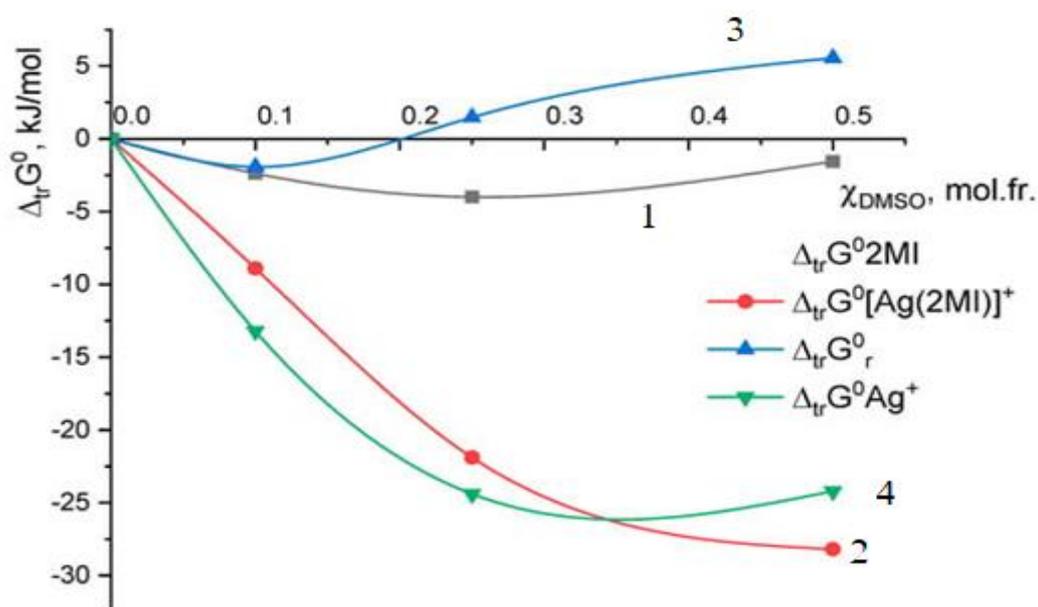


Рисунок 24. Влияние водно-DMSOрастворителя на энергию Гиббса переноса реакции образования монокомплекса серебра (I) с 2МИ:

Стабилизация иона серебра при переходе от воды к водно-DMSO-растворителям вносит отрицательный вклад в равновесие комплексообразования при незначительном вкладе изменения сольватного состояния 2МИ (рис.24). Изменения сольватного состояния комплексной частицы аналогичны изменениям иона серебра, но вносят положительный вклад в равновесие комплексообразования. В результате значения энергии

Гиббса переноса незначительно увеличиваются до 5 кДж/моль при 0,5 моль.дол. DMSO.

На рис. 25 мы приводим данные влияния состава водно-диметилсульфоксидного растворителя на термодинамические характеристики реакции образования монокомплекса состава  $[Ag(2MI)]^+$ .

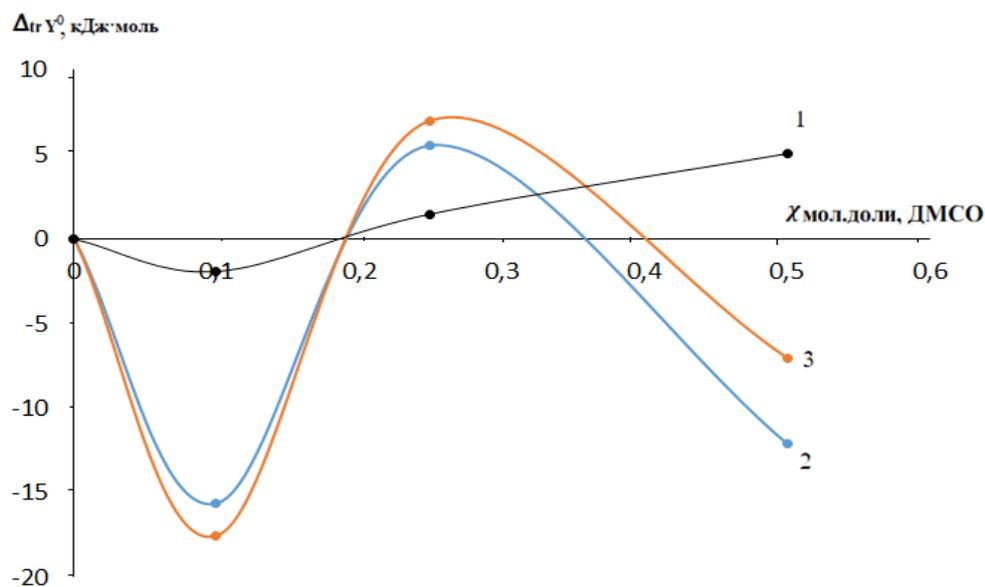


Рисунок 25. Изменение термодинамических характеристик реакции образования  $[Ag(2MI)]^+$  в растворителе  $H_2O$ -DMSO. 1- $\Delta_{tr}G^{\circ}$ , 2- $T\Delta_{tr}S^{\circ}$ , 3 - $\Delta_{tr}H^{\circ}$ .

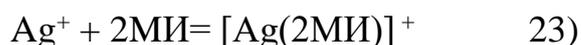
При увеличении содержания DMSO в водно-органическом растворителе до 0,1 моль/л наблюдается уменьшение  $\Delta_{tr}G^{\circ}$ , а затем её постепенное возрастание. При первых добавках DMSO мы наблюдаем отрицательное изменение в величинах как  $\Delta_{tr}H^{\circ}$ , так и  $T\Delta_{tr}S^{\circ}$ . Отрицательное изменение  $\Delta_{tr}H^{\circ}$  влияет положительно на ход протекания реакции, а такое же изменение  $T\Delta_{tr}S^{\circ}$  наоборот оказывает отрицательное влияние на равновесие образования комплекса. Разница в величинах  $\Delta_{tr}H^{\circ}$  и  $T\Delta_{tr}S^{\circ}$  даёт отрицательное значение величины  $\Delta_{tr}G^{\circ}$ . При содержании в растворе 0,25 моль.доли DMSO за счёт того, что  $\Delta_{tr}H^{\circ}$  принимает более положительное значение, чем  $T\Delta_{tr}S^{\circ}$  величина  $\Delta_{tr}G^{\circ}$  так же становится положительной. Когда в смешанном растворителе содержание DMSO

становится равной 0,5 мол.доли разница в величинах  $T\Delta_{tr}S^0$  и  $\Delta_{tr}H^0$  составляет всего 5,06 кДж·моль.

Таким образом нами методом межфазного распределения определены величины энергии Гиббса переноса 2-меркаптоимидазола. «Показано, что при переносе из воды в водно-DMSO происходит его пересольватация. Установлен ступенчатый характер комплексообразования серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом в водно-ДМСО растворителях переменного состава. Для монолигандного комплекса с позиции сольватационно-термодинамического подхода дано объяснение изменению  $\Delta_{tr}G^0_r$ . Стабилизация иона серебра и 2МИ при переходе от воды к водно-DMSO растворителю вносят отрицательный, а сольватация комплексной частицы положительный вклад в равновесие комплексообразования. В результате энергия Гиббса переноса реакции мало зависит от состава растворителя» [116].

### **3.6. Термодинамика комплексообразования серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом в водно-этанольном растворителях**

Константы устойчивости комплексов серебра с 2МИ в растворителе вода-этанол были определены по той же методике, что и в водном растворе с использованием программы KEV [121]. Необходимо отметить, что при определении констант устойчивости по вышеуказанной программе учитывались следующие равновесия которые возможно в изучаемой системе



В качестве иллюстрации в таблицах 26 и 27 приведены рассчитанные по программе KEV равновесные концентрации как исходных веществ, так и образующихся комплексов.

Таблица 26

Рассчитанные равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции в водно-этанольном растворителе, содержащем 0,25 мол.доли этанола при 298,15К.  $C_{Ag^+}=10^{-4}$  моль/л.

$C_{2MI}=10^{-4}$  моль/л.  $J=0.1$  моль/л.

E, мВ	$C_L \cdot 10^5$ моль/л	$C_{Ag^+} \cdot 10^5$ моль/л	$[L] \cdot 10^5$ моль/л	$[Ag] \cdot 10^5$ моль/л	$[AgL] \cdot 10^5$ моль/л	$[AgL_2] \cdot 10^5$ моль/л	$[AgL_3] \cdot 10^5$ моль/л
548	1,99600	9,98000	7,98239	0,00228	1,99749	0,00011281	0,000000025619
508,9	3,98400	9,96000	5,9867	0,006051	3,97276	0,0005950	0,000000035813
475,5	5,96400	9,94000	3,99556	0,01356	5,94245	0,0019947	0,00000026922
448,1	7,93700	9,92100	2,02253	0,0356	7,89052	0,0069475	0,000002,46
430,4	9,90100	9,90100	0,3275	0,26482	9,51003	0,062330	0,00016427
417	11,858	9,88100	0,05153	1,6690	9,43238	0,389616	0,00647128
408,3	13,807	9,86200	0,02591	3,200	9,09115	0,720010	0,0229296
403,2	15,7480	9,84300	0,01679	4,7511	8,74615	1,02843	0,0486265
396,3	17,6820	9,82300	0,01197	6,3943	8,39494	1,32855	0,0845427
389,5	19,6080	9,80400	0,009242	7,9655	8,07308	1,59152	0,126160
384,7	21,5260	9,78500	0,007418	9,5448	7,76422	1,83414	0,174222

## Продолжение таблица 26

378,6	23,4380	9,76600	0,006131	11,1221	7,47769	2,05835	0,227830
373,4	2,53410	9,74700	0,005158	12,7177	7,19393	2,26432	0,286582
370	27,2370	9,72800	0,004408	14,321	6,92231	2,45359	0,349696
363,8	31,0080	9,69000	0,003332	17,5535	6,41360	2,78632	0,486742
359,2	34,7490	9,65300	0,002621	20,7332	5,95882	3,05767	0,63090
351,1	38,4620	9,61500	0,002103	24,0162	5,53884	3,29221	0,786854
344,5	42,1460	9,57900	0,001734	27,1698	5,16556	3,47351	0,939200
339	45,8020	9,54200	0,001442	30,4382	4,81376	3,62633	1,09847
334,7	49,4300	9,50600	0,001221	3,36320	4,50447	3,74939	1,25492
328,7	53,0300	9,47000	0,001041	36,8922	4,21164	3,84548	1,41185
321,4	56,6040	9,43400	0,0008967	40,1265	3,94575	3,91855	1,56480
319,2	60,1500	9,39800	0,0007799	43,3437	3,70712	3,97674	1,71536
313,7	65,4210	9,34600	0,0006404	48,1713	3,38286	4,03308	1,93343
306,7	70,6320	9,29400	0,0005320	53,0055	3,09251	4,05692	2,14004
303,3	75,7860	9,24200	0,0004479	57,8088	2,83959	4,06269	2,33728
297,4	82,5690	9,17400	0,0003615	64,1916	2,54457	4,04257	2,58249
293,2	89,2530	9,10700	0,0002967	70,5180	2,29459	4,00469	2,8104

## Продолжение таблица 26

286,8	95,8410	9,04200	0,0002464	76,8200	2,07584	3,94668	3,01724
283,5	102,334	8,97700	0,0002074	83,0541	1,88868	3,88226	3,20885
277,7	110,320	8,89700	0,0001694	90,7835	1,68661	3,78953	3,42370
274,5	118,166	8,81800	0,0001403	98,4263	1,51489	3,69027	3,61470
268,5	127,40	8,72600	0,0001139	107,464	1,34221	3,56985	3,81783
263	136,44	8,63600	0,00009384	116,366	1,19746	3,44868	3,99376
258,2	145,299	8,54700	0,00007834	125,129	1,07502	3,32919	4,14571
255,1	153,976	8,46000	0,00006617	133,750	0,97058	3,21285	4,27650
250,6	163,880	8,36100	0,00005509	143,619	0,86768	3,08416	4,40811
247,4	173,554	8,26400	0,00004643	153,296	0,78056	2,96145	4,51794
243,3	184,339	8,15700	0,00003878	164,089	0,69786	2,83408	4,62802
239,7	194,847	8,05200	0,00003274	174,66	0,62711	2,71085	4,71201
235,7	206,349	7,93700	0,00002747	186,237	0,56105	2,58601	4,79292
232,3	217,520	7,82500	0,00002329	197,543	0,50450	2,46652	4,84896
228,6	229,50	7,70400	0,00001966	209,736	0,4,5226	2,34762	4,90010
225,3	241,270	7,58700	0,00001682	221,563	0,408624	2,24071	4,94065
220,5	258,160	7,41800	0,00001354	238,702	0,35432	2,09321	4,97246

Продолжение таблица 26							
216,2	274,031	7,25700	0,00001112	255,116	0,310996	1,96362	4,98538
212,3	289,77,	7,10200	0,000009273	270,870	0,275458	1,84664	4,97790

Таблица 27

Рассчитанные равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции в водно-этанольном растворителе, содержащем 0,5мол.доли этанола при 298,15К

$C_{Ag^+}=10^{-4}$  моль/л.  $C_{2MI}=10^{-4}$  моль/л.  $J=0.1$  моль/л.

E,мВ	$C_L \cdot 10^4$ моль/л	$C_{Ag^+} \cdot 10^5$ моль/л	$[Ag] \cdot 10^5$ моль/л	$[L] \cdot 10^5$ моль/л	$[AgL] \cdot 10^5$ моль/л	$[AgL_2] \cdot 10^5$ моль/л	$[AgL_3] \cdot 10^6$ моль/л
543,2	0,1996	9,980	7,9803	0,0003224	1,9997	0,000008863	0,0000000005916
511,2	0,3984	9,960	5,9809	0,0008560	3,9791	0,00004683	0,00000000082985
461,7	0,5964	9,940	3,9821	0,001925	5,9578	0,0001577	0,000000006284
428,4	0,7937	9,921	1,9857	0,005141	7,9337	0,00005607	0,000000005968
408,5	0,9901	9,901	0,1194	0,1053	9,7665	0,04132	0,00003079
370,1	1,186	9,881	0,006933	1,7883	9,6353	0,2369	0,008770
359,2	1,381	9,862	0,003470	3,4863	9,4026	0,4506	0,03252
354,1	1,575	9,843	0,002274	5,1931	9,1756	0,6551	0,07042

## Продолжение таблица 27

346,1	1,768	9,823	0,001645	6,9962	8,9455	0,8603	0,01246
343,3	1,961	9,804	0,001289	8,7168	8,7333	1,0465	0,01889
334,9	2,344	9,766	0,0008120	12,166	8,3393	1,3947	0,3512
314,6	2,724	9,728	0,0006547	15,647	7,9613	1,7125	0,5547
312,8	3,101	9,690	0,0005112	19,149	7,6075	2,0026	0,7939
304,2	3,661	9,634	0,0003766	24,345	7,1249	2,3846	1,2018
295,7	4,215	9,579	0,0002925	29,474	6,6995	2,7146	1,6564
288,3	4,762	9,524	0,0002341	34,647	6,3025	3,0019	2,1532
283,8	5,303	9,470	0,0001927	39,743	5,9509	3,2514	2,6752
280	5,838	9,416	1,6138E-09	44,864	5,6270	3,4705	3,2234
273,2	6,542	9,346	0,0001308	51,544	5,2404	3,7133	3,9624
267,8	7,236	9,276	0,0001080	58,258	4,8906	3,9169	4,7240
263,4	7,919	9,208	0,00009096	64,803	4,5812	4,0812	5,4752
260,7	8,592	9,141	0,00007759	71,320	4,3007	4,2167	6,2259
256,1	9,420	9,058	0,00006471	79,357	3,9908	4,3538	7,1529
252	10,23	8,977	0,00005478	87,283	3,7157	4,4586	8,0565
248,5	11,03	8,897	4,6953E-10	95,096	3,4702	4,5366	8,9314

## Продолжение таблица 27

243,8	11,97	8,803	0,00003955	104,33	3,2069	4,5996	9,9346
240,4	12,89	8,711	0,00003380	113,39	2,9781	4,6422	10,897
236	13,94	8,606	0,00002854	123,74	2,7447	4,6691	11,961
232,2	14,97	8,503	0,00002437	133,90	2,5365	4,6692	12,943
229,1	15,97	8,403	0,00002107	143,83	2,3555	4,6576	13,869
224,5	17,08	8,292	0,00001806	154,92	2,1743	4,6306	14,851
220	18,17	8,183	0,00001564	165,75	2,0146	4,5903	15,751
216,4	19,22	8,078	0,00001369	176,30	1,8755	4,5455	16,590
211,6	20,38	7,962	0,00001188	187,89	1,7351	4,4817	17,433
209,8	21,51	7,849	0,00001042	199,16	1,6130	4,4162	18,208
206	22,72	7,728	9,0919E-11	211,33	1,4933	4,3385	18,982
202,5	23,90	7,610	0,000007999	2,23,16	1,3873	4,2563	19,664
198,8	25,60	7,440	0,000006701	240,26	1,2513	4,1330	20,558
194,8	27,22	7,278	0,000005701	256,64	1,1370	4,0116	21,314
191,6	28,77	7,123	0,000004907	272,35	1,0386	3,8888	21,926
187,8	3,075	6,925	0,000004095	292,28	0,93026	3,7379	22,618
182,7	32,61	6,739	0,000003469	311,19	0,83892	3,5889	23,121

Установлено, что серебро(I) с 2МИ образует три комплексные формы (табл. 26,27), которые имеют область доминирования в зависимости от концентрации лиганда в растворе (рис.26).

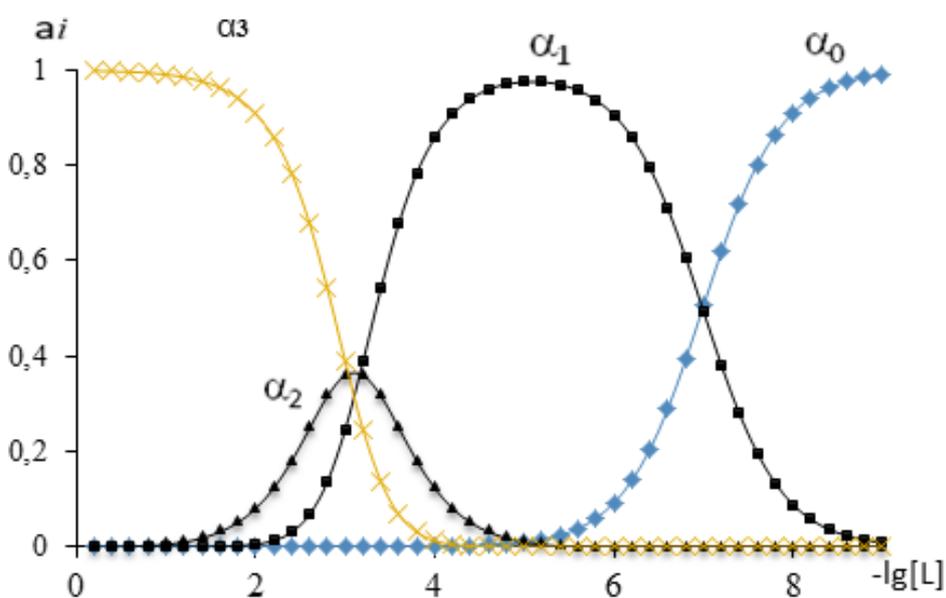


Рисунок 26. Диаграмма распределения 2-меркаптоимидазольных комплексов серебра(I) в растворителе содержащем 0,1 мол.доли  $C_2H_5OH$  при  $25^{\circ}C$ :  
 $\alpha_1-[Ag]^+$ ;  $\alpha_1-[Ag(2MI)]^+$ ;  $\alpha_2-[Ag(2MI)_2]^+$ ;  $\alpha_3-[Ag(2MI)_3]^+$

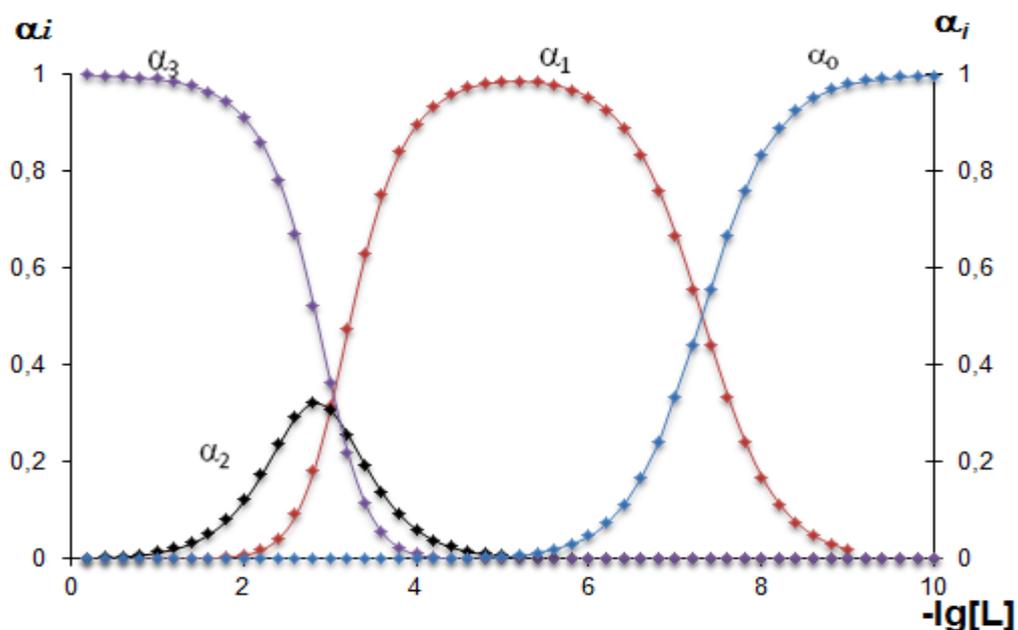


Рисунок 27. Диаграмма распределения при 0,25 мол.доли  $C_2H_5OH$  при  $25^{\circ}C$ :  
 $\alpha_1-[Ag]^+$ ;  $\alpha_1-[Ag(2MI)]^+$ ;  $\alpha_2-[Ag(2MI)_2]^+$ ;  $\alpha_3-[Ag(2MI)_3]^+$

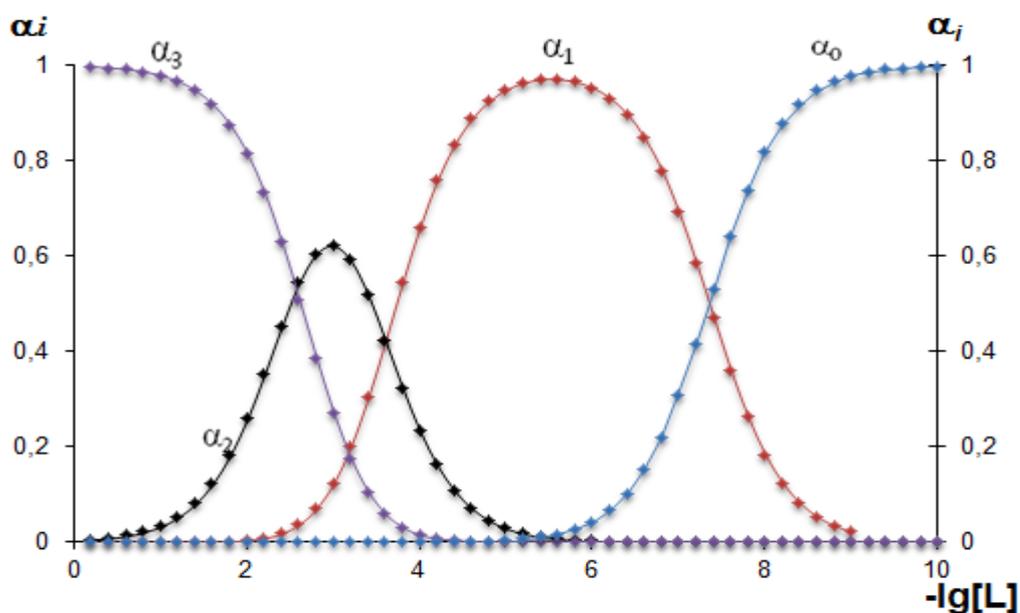


Рисунок 28. Диаграмма распределения при 0,5мол.доли  $C_2H_5OH$  при  $25^{\circ}C$ :  
 $\alpha_1-[Ag]^+$ ;  $\alpha_1-[Ag(2MI)]^+$ ;  $\alpha_2-[Ag(2MI)_2]^+$ ;  $\alpha_3-[Ag(2MI)_3]^+$

В таблице, 28 приведены значения общих констант устойчивости комплексов серебра(I) с 2МИ в водно этанольном растворителе переменного состава при ионных силах 0,2 моль/л.

Таблица 28

Констант устойчивости комплексов серебра (I) с 2МИ в водно-этанольном растворителе переменного состава при  $298,15K$ .  $J=0.2$ моль/л.

$\chi_{EtOH, \text{МОЛ.Д.}}$	$\lg\beta_1^0$ [Ag2MI] <sup>+</sup>	$\lg\beta_2^0$ [Ag(2MI) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	$\lg\beta_3^0$ [Ag(2MI) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>
0,00	7,34±0,06	10,58±0,02	13,25±0,02
0,10	6,99±0,07	10,16±0,02	13,19±0,01
0,25	7,30±0,01	10,31±0,08	13,36±0,05
0,50	7,35±0,09	11,04±0,02	13,69±0,04

Данные таблицы 28 показывают, что константы устойчивости всех комплексных форм при переносе из воды в водно-спиртовые растворители в начале прибавления к раствору неводного компонента имеют тенденцию

к уменьшению. Дальнейшее увеличение содержания неводного компонента приводит к возрастанию устойчивости образующихся комплексов. «Нами с использованием сольватационно-термодинамического подхода дано объяснение динамики влияния сольватации реагентов на реакции образования 2МИ комплексов серебра(I) при переносе из воды в водно-этанольные растворители переменного состава (рис.29 (а-с))» [114].

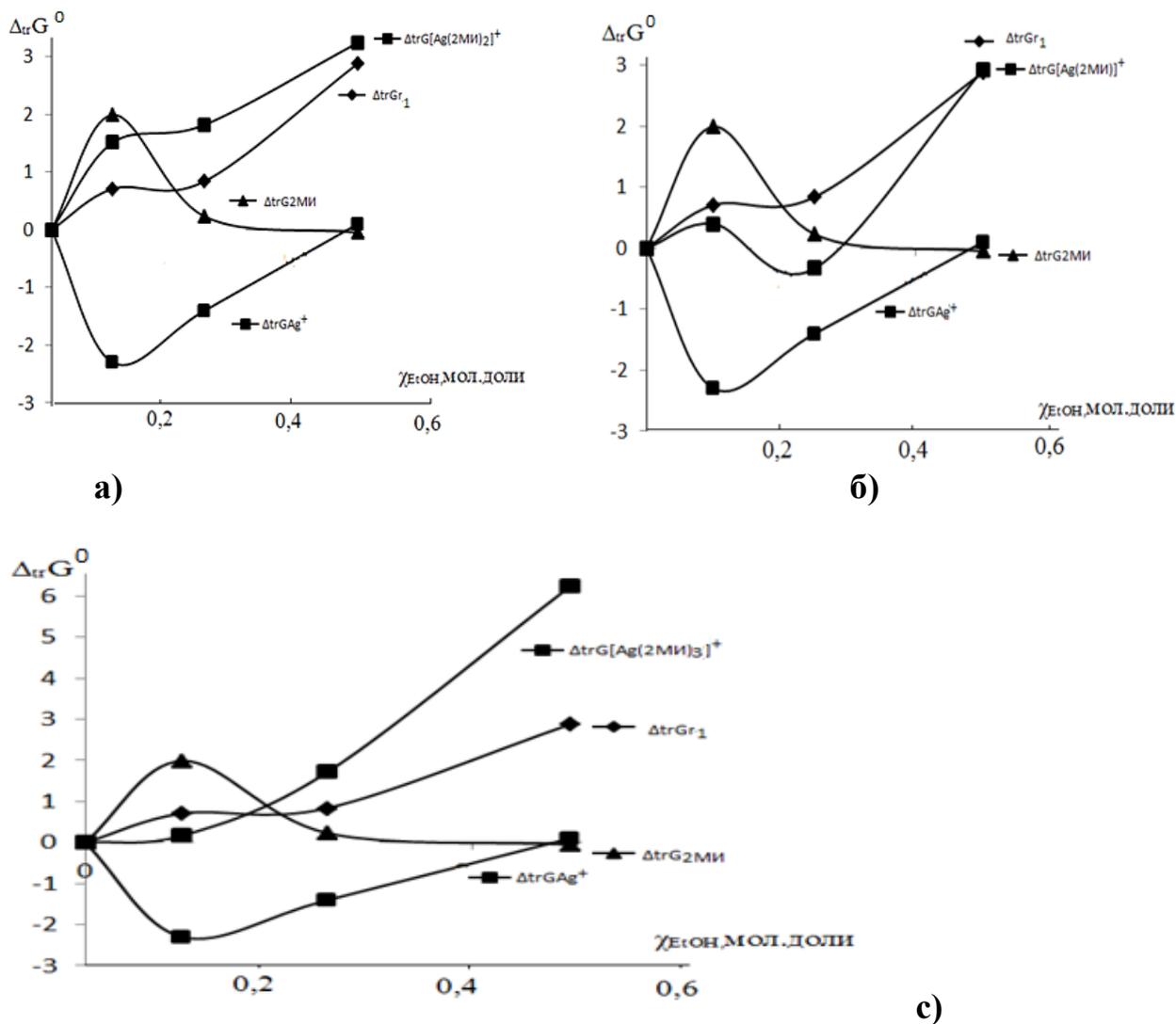


Рисунок 29 (а-с). Влияние водно-этанольного растворителя на энергии Гиббса переноса комплексообразования серебра (I) с 2МИ, а также исходных веществ и продуктов реакции

Из данных рисунка видно, для моно-, би и трёхамещённого комплексов изменения энергии Гиббса переноса реакций от состава

$C_2H_5OH$  имеют экстремальный характер. Когда переход от воды к водно-этанольным растворителям, при 0.10 мол.доли спирта, величины  $\Delta_{tr}G_r$  увеличиваются, а затем начинают уменьшаться. Такой ход зависимости  $\Delta_{tr}G_r$  от состава бинарного растворителя при малых концентрации этанола связан с усилением сольватации иона серебра. Ослабление сольватации 2-меркаптоимидазола и комплексной частицы при этой концентрации, скорее всего, оказывают незначительное влияние на изменение  $\Delta_{tr}G_r$ . При более высокой концентрации этанола в растворе величина  $\Delta_{tr}G_r$  начинает постепенно уменьшаться. В этой области составов водно-этанольного растворителя наблюдается компенсационный эффект сольватационных вкладов центрального иона и 2-меркаптоимидазола в изменение устойчивости комплексов. В результате, изменения сольватного состояния комплексных частиц  $[Ag(2MI)]^+$ ,  $[Ag(2MI)_2]^+$ ,  $[Ag(2MI)_3]^+$  определяют  $\Delta_{tr}G_r$  образования комплексов.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые для 2МИ изучен процесс сольватации при переносе из воды в водно-DMSO и водно-этанольный растворители. При переносе 2МИ из воды в водно-DMSO растворители при концентрации 0,1 мол.доли наблюдается минимум. Показано, что в начале сольватация 2МИ возрастает, а затем при возрастании концентрации DMSO в смешанном растворителе ослабевает. Этанол в отличие от DMSO является протонным растворителем и его сольватирующие свойства выражены слабее чем у DMSO [3-А, 4-А].
2. Определены величины рКа 2-метилимидазола в воде и водно-органических растворителях. При переходе от воды к водно-DMSO растворителям наблюдается небольшое ослабление реакции протонирования 2-меркаптоимидазола. В водном растворителе DMSO протонирование 2МИ характеризуется значительным увеличением сольватации  $H^+$  и  $H_2MI^+$ . Напротив, сольватация 2МИ несколько увеличивается. Можно предположить, что ослабление протонирования 2МИ связано с компенсационным вкладом между  $H^+$  и  $H_2MI^+$  и небольшим увеличением состояния сольватации 2МИ [4-А, 5-А, 6-А].
3. С помощью потенциометрического метода титрования был изучен процесс комплексообразования серебра с 2-меркаптоимидазолом при различных температурах. С использованием онлайн программы KEV обработаны данные потенциометрического титрования серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом. Изучено равновесие комплексообразования  $Ag(I)$  с 2-меркаптоимидазолом в широком интервале температур в воде и водно-органических растворителях. Было установлено, что в системе образуются три комплексные частицы состава  $[AgL]^+$ ,  $[AgL_2]^+$  и  $[AgL_3]^+$  устойчивость которых с возрастанием температуры уменьшается. [1-А, 7-А, 8-А, 9-А, 10-А].
4. Методом температурного коэффициента, Кларка и Глю определены термодинамические функции комплексов серебра (I) с 2МИ ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и

$\Delta G$ ). Установлено, что величина  $\Delta H$  при образовании всех трёх комплексных частиц отрицательна, что характерно для экзотермических реакций. Показано, что самопроизвольное протекание реакции образования моно- и трёхзамещенного комплексов связано с отрицательным изменением величины  $\Delta H$  [1-А].

5. Установлено, что энергии Гиббса переноса реакций ( $\Delta_{tr}G_{tr}$ ) от содержания этанола для моно, би и трёхамещённого комплексов имеют экстремальный характер. На основании сольватационно-термодинамического подхода сделано заключение о том, что изменения сольватного состояния комплексных частиц  $[Ag(2MI)]^+$ ,  $[Ag(2MI)_2]^+$ ,  $[Ag(2MI)_3]^+$  определяют  $\Delta_{tr}G_{tr}$  образования комплексов [3-А, 2-А].
6. Показано, что при переносе реакции комплексообразования серебра с 2МИ из воды в водно-ДМСО растворители величина  $\Delta_{tr}G_{tr}$  изменяется незначительно. Стабилизация иона серебра при переходе от воды к водно-ДМСО-растворителям вносит отрицательный вклад в равновесие комплексообразования при незначительном вкладе изменения сольватного состояния 2МИ. Изменения сольватного состояния комплексной частицы аналогичны изменениям иона серебра. В результате значения энергии Гиббса переноса незначительно увеличиваются до 5 кДж/моль при 0,5 моль.дол. ДМСО [3-А, 2-А].

## Рекомендации по применению результатов

Полученные в работе данные по энергии Гиббса сольватации 2-меркаптоимидазола из воды в водно-органические растворители будут использованы специалистами в области физической и координационной химии для установления вклада 2МИ в равновесие комплексообразования с переходными металлами. Численные значения кислотно-основного равновесия, констант устойчивости, термодинамических характеристик реакций комплексообразования серебра(I) с 2МИ пополнили справочные данные и будут полезны при написании учебных пособий и книг по координационной химии. Результаты полученных исследований дают основания предположить использование 2МИ в качестве сенсора для определения серебра в воде и водно-органических растворителях.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shaojun Huang, Chengzhang Ma, Chao Li, Chungang Min, Ping Du, Yi Xia, Chaofen Yang, Qiuling Huang. Facile Synthesis, Characterization of Poly-2-mercapto-1,3,4-thiadiazole Nanoparticles for Rapid Removal of Mercury and Silver Ions from Aqueous Solutions. *Polymers* 2018. 10. 150. DOI:10.3390/polym10020150.
2. Аминджанов, А.А. Координационные соединения ванадия(V) с амидными и тиоамидными лигандами, аспекты их применения /А.А Аминджанов, Н.С. Бекназарова. Душанбе. -2021.328с.
3. Черкасова, Т.Г. Координационные соединения металлов с никотиновой кислотой и ее производными /Т.Г. Черкасова, Е.В Черкасова, И.В.Исакова, Э.С.Татарина, В.А. Санникова, Ю.А.Мизинкина // Вестник Кузбасского государственного технического университета. - 2020. -№ 1. -С.76-84.
4. Kustov, A.V. Partition of methylphosphoribidea, dioxidine and their conjugate in the 1-octanol/phosphate saline buffer biphasic system / A.V. Kustov, D.V. Belykh, N.L. Smirnova, I.S. Khudyaeva, D.B. Berezin // *J.Chem. Thermodyn.* - 2017. -Том 115.-С. 302-306.
5. Kustov, A.V. Transurethral resection of non-muscle invasive bladder tumors combined with fluorescence diagnosis and photodynamic therapy with chlorin e<sub>6</sub>-type photosensitizers /A.V. Kustov, O.A. Privalov, A.I. Strelnikov, O.I. Koifman, A.V. Lubimtsev, Ph.K. Morshnev, T.M. Moryganova, T.V. Kustova, D.B. Berezin // *J. Clin. Med.*-2022. Вып. 11. 233с.
6. Крестов, Г.А.Комплексообразование в неводных растворах (проблемы химии растворов)/Г.А.Крестов, В.Н.Афанасьев, А.В.Агафонов. -М.: Наука. -1989.256с.
7. Шарнин, В.А. Комплексообразование в неводных средах: сольватационный подход к описанию роли растворителя / В.А.Шарнин,

- Т.Р.Усачева, И.А.Кузьмина, Г.А.Гамов, В.В.Александрыйский. -URSS: Москва. -2019. 304с.
8. Мирзохонов, Д.Ч. Комплексообразование кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в интервале 283-323К / Д.Ч. Мирзохонов, К.С. Мабаткадамова, С.М.Сафармамадов // Вестник Таджикского национального университета. Серия естеств.наук. -2016. -№ 1-3 (200). -С. 138-143.
  9. Абдулхаева, М.И. Ацидокомплексы молибдена (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом / М.И.Абдулхаева, О.А.Азизкулова // Док. Акад. Наук. Тадж. -2007. -Том. 50. -№ 11-12. -С. 852-856.
  10. Котегов, К.В. Исследование комплексообразования оксобромида рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом / К.В.Котегов, А.А.Аминджанов, Ю.Н.Кукушкин // Журн. неорган. химии. -1977. -Том XXII. -№10. -С. 2742.
  11. Ёрмамадова, С.Г. Комплексообразование железа(II) с мерказолилом при 298К и ионной силе 1,0 моль/л / С.Г. Ёрмамадова, И.У. Камолова, У. Раджабов // Док. Нац. Акад. наук Тадж.-2021. -Том. 64. -№ 11-12. -С. 694-700.
  12. Содатдинова, А.С. Комплексные соединения серебра с 1-метил-2-меркаптоимидазолом: устойчивость, термодинамические свойства, практическое приложение / А.С.Содатдинова, С.М.Сафармамадзода, М.М. Сангов, Б.Ф. Абдурахмонов, М.З. Ёдалиева // Извест. Нац. Акад. наук Тадж // Отд. Физ.-мат., хим., геол. и тех. наук. - 2021. -№ 1 (182). -С. 90-99.
  13. Bjerrum, N.Z. Der Aktivitatskoeffitient der Ionen. /N.Z. Bjerrum, // Anorg. Allgem. Chem. -1920. -V. -109. -p. 275-292.
  14. Marshall, W.L. A representation of isothermal ion-ion-pair-solvent equilibria independent of changes in dielectric constant. /W.L. Marshall, A.S. Quist // Proc. Natl. Acad. Sci. -1967. -V. -58. -P. 901.

15. Gilkerson, W.R. The importance of the effect of the solvent dielectric constant on ion-pair formation in water at high temperatures and pressures /W.R Gilkerson// J. Phys.Chem. -1970. -V.74. -p.746-750.
16. Matheson, R.A. Thermodynamics of electrolyte equilibrium in media of variable water concentration /R. A Matheson// J. Phys.Chem. -1969. -V.73. -p.3635-3642.
17. Faraglia, G. Potentiometric studies in mixed solvents, II Complexes of Nickel(II), Copper(II) and zinc(II) with pyridine, ethylenediamine and glycine /G. Faraglia, F.G. Rossotti, H.S. Rossotti //Inorg. Chim. Acta. -1970. -V.4. -p.488-492.
18. Van Uitert, C.E. Potentiometric determination of solvation numbers and hydration constants for cations/C.E.VanUitert, L.D. Spicer, L.G. Van Uitert // J. Phys.Chem. -1977. -V. 81. -p. 40-47.
19. Куранова, Н.Н. Термодинамика протолитических равновесий никотиновой кислоты в водно-этанольных растворах / Н.Н. Куранова, С.В. Душина, В.А. Шарнин // Журн. Физ. Химии. -2010. -Том 84. -№5. – С.892-895.
20. Душина, С.В. Новые возможности сольватационно-термодинамического подхода для описания роли растворителя в реакциях комплексообразования / С.В.Душина, В.А. Шарнин, В.В. Александрыйский // Извест. Высш. Учеб. Завед. Химия и химическая технология. -Москва. -2012. –Том 55. -Вып.11. -С. 4-12.
21. Кондратьева, Г.В. Краткая химическая энциклопедия / Г.В Кондратьева //Сов. Энциклопедия. -М.: - 1961 – 1967. -Т. 1-5.
22. Brensted J. N. // Chem. Ber. 1928. Bd. 61. S. 2049.
23. Parker A. J. // Quart. Revs. Chem. Soc. London. 1962. Vol. 16. P. 163.
24. Bjerrum N.Z. // Anorg. Allgem. Chem. 1920. V. 109. P. 275.
25. Marshall W.L., Quist A.S. // Proc. Natl. Acad. Sci. 1967. V. 58. P. 901.
26. Matheson R.A. // J. Phys.Chem. 1969. V. 73. P. 488.

27. Faraglia G., Rossotti F.G.C., Rossotti H.S. // *Inorg. Chim. Acta.* 1970. V. 4. P. 488.
28. Van Uitert C.E., Spicer L.D., Van Uitert L.G. // *J. Phys. Chem.* 1977. V. 81. P. 40.
29. Федоров, В.А. Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах электролитов / В.А.Федоров // автореф. дис...д.х.н: 02.00.01., 02.00.04. Иваново: ИХНР. -1990. -31с.
30. Фиалков, Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом / Ю.Я.Фиалков // *Химия.* -Л.: -1990. -240с.
31. Sharnin, V.A. Potentiometric and calorimetric study on stability of nicotinamide complexes of silver(I) and cooper(II) in aqueous ethanol and dimethylsulfoxide / V.A. Sharnin // *Inorganic. Chem. Acta.* -2009. -V.362. -p. 437-442.
32. Куранова, Н.Н. комплексообразование и кислотно-основные равновесия водно-органических расвторах  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и никотиновой кислоты /Н.Н. Куранова // автореф. дис...к.х. н: 02.00.04-Иваново. -2019. - 16с.
33. Куранова, Н.Н. Влияние водно-этанольного растворителя на комплексообразование и протолитические равновесия в растворах никотиновой кислоты /Н.Н.Куранова, С.В.Душина, В.А. Шарнин // *Журн.неорг. химии.* -2008. -Том 53. -№12. -С.2076-2080.
34. Фам Тхи, Л. Т. Константы и термодинамика кислотно-основных равновесий трилицина в водно-этанольных растворах с перхлоратом натрия при 298К / Л.Фам Тхи Т.Р. Усачева, Н. В. Тукумова, Н. Е. Корышев, Т. М. Хренова, В. А. Шарнин // *Журн. физ. Химии.* - 2016. -Том 90. -№2. -С.216-221.
35. Гессе, Ж.Ф. Зависимость энтальпий образования комплексов  $\text{Ag}^+$  с глицинат-ионом и протонирования глицинат-иона от состава водно-этанольного растворителя /Ж.Ф. Гессе, В. А. Исаева, Г. И. Репкин, В. А. Шарнин // *Журн. физ. химии.* -2012. -Том 86.-№ 1. -С. 59–64.

36. Сафармамадов, С.М. Комплексообразование кадмия(II) с 2-метилимидазолом в водных и водно-спиртовых растворах. / С.М. Сафармамадов, Д.Ч. Мирзохонов, К.С. Мабаткадамзода // Известия высших учебных заведений. Сер. Химия и химич. техн. Иваново-2020. -Т.63. - Вып.10. -С.36-45.
37. Исаева, В.А. Влияние растворителя вода–этанол на константы протонирования криптанда [2.2.2.] В.А.Исаева, В.А. Шарнин / Журн. физ. Химии. -2018.-Том 92.-№ 4.-С. 600–603.
38. Ильин, М.В. Структура аминонитронов и электронное влияние заместителей на их кислотно-основные свойства / М.В.Ильин, Д.С. Болотин, М.Я. Демакова, М.С. Авдонцева // Журн. общ. химии. -2016. - Том -86. -Вып. 4. –С.617-621.
39. Буду, Г.В. Влияние природы растворителя на устойчивость комплексных соединений серебра с производными пиридина / Г.В.Буду, Л.В. Назарова. Журн. неорган. химии. -1973. -Том 17. -Вып 6. -С.1531-1535.
40. Исаева, В.А. Кислотно-основные свойства аминокислоты в водно-изопропанольном растворителе / В.А. Исаева, Н.В. Ганичева, В.А. Шарнин // Журн. физич. химии. -2002. -Том 76, -№12. -С.2151-2153.
41. Желтвай, И. И. Кислотно-основные и комплексообразующие свойства 10-карбоксиметил-9-акридон /И. И. Желтвай, В. В. Спинул // Журн. неорг. Химии. –2010. –Том 55.–№ 4.–С. 684–689.
42. Черкасов, Р.А. Кислотно-основные свойства  $\alpha$ -аминометил-фосфиноксидов /Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов, Ф.В. Девятов, Н.В. Курносова, А.И.Рахмаева, Р.Р. Давлетшин // Журнал общ. химии. -2012. - Том. 82. -Вып. 9. -С.1435-1447.
43. Иванова, Ю.Б. Синтез и кислотно-основные свойства  $\beta$ -октабромзамещенных несимметричных нитрофенилпорфиринов /Ю. Б. Иванова, Н. В. Чижова, Н. Ж. Мамардашвили // Жур.орг. химии. -2019. - Том 55. -№ 10. -С. 1609–1618.
44. Сальников, Ю.И. Кислотно-основные свойства 2,2-бис[(2,4-дигидрокси-3-метил-арил) этил] этилметиламина и его взаимодействие с медью(II) /

- Ю.И.Сальников, Г.А.Боос, И.С. Рыжкина, А.Р.Бурилов, Д.Н.Манжукова // Коорд. Химия. -2007. –Том 33. -№7. -С.520-524.
- 45.Исаева, В.А. Кислотно-основные свойства никотинамида в водно-ацетоновых растворах /В.А.Исаева, Ж.Ф.Гессе, В.А. Шарнин // Журн. физич. Химии. -2004. -Том 78. -№10. -С.1917-1919.
- 46.Граждан, К.В. Термохимия координации никотинамида железом(III) и протонирования лиганда в водно-этанольных смесях / К.В. Граждан, С.В. Душина, В.А. Шарнин // Журн. физич. химии. -2009. -Том 83. -№ 10. -С. 1918-1921.
- 47.Девятков, Ф.В. Сольватное состояние L-гистидина в растворах вода-диметилформамид и вода-ацетонитрил и переменного состава. / Ф.В. Девятков, К.А. Игнатъева // Учёные записки Казанского государственного университета. Естественные науки. – 2006. –Том148. –С.43-7.
- 48.Душина, С.В. Термодинамика комплексообразования представителей витаминов группы «В» с биометаллами в водно-органических растворителях /С.В. Душина //автореф. дисс.... докт. хим. наук. – Иваново, 2014–32с.
- 49.Тукумова, Н. В. Состав и устойчивость комплексов малеиновой и янтарной кислот с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в водно-этанольных растворах при 298К / Н.В. Тукумова, Т.Р. Усачева., Чан Тхи Зъеу Тхуан, В. А.Шарнин. // Журн. физ. химии. -2014. -Том 88. - № 10. -С. 1512–1516.
- 50.Курышева А.С. Термодинамика комплексообразования меди (II) с никотинамидом и кислотно-основных равновесий лиганда в водно-органических растворителях / А.С.Курышева // автореф. дисс...канд. хим. наук. –Иваново, 2004–19с.
- 51.Курышева, А.С. Энтальпии растворения никотинамида в смесях вода-этанол и вода-диметилсульфоксид / А.С. Курышева, В.А. Шарнин, С.Ф.Леденков // Тез. докл. научной конф. -Москва, МГУ. - 2003. -С. 133.

52. Sharnin, V.A. Complexation in non-aqueous media: Asolvation approach to describing the role of the solvent / V.A. Sharnin, T.R. Usacheva, I.A. Kuzmina, G.A. Gamov, V.V. –M.: Leonard. - 2019. –304p.
53. Naizi, M.S.K. Dissociation constants of some amino acid and pyridinecarboxylic acids in ethanol – H<sub>2</sub>O mixtures / M.S.K. Naizi, Niazi, J. millin // Bull. Chem. Soc. jpn. – 1987. – Vol. 60. – No.3. – p. 2605-2610.
54. Halle, J.C. Solvent effect on preferred protonatin sites in nicotinate and isonicotinate anions / J.C.Halle, J.Lelievre, F.Terrier // Can.J.hem. – 1996. – Vol. 74. – No.4. – p. 613-620.
55. Cox, B.G. Acids. Bases and Salt in Mixed –Aqueous Solvents / B.G.Cox // Org. process Res. Dev. – 2015. – Vol.19. – No.12. – p.1800-1808.
56. Shormanov, V.A. Thermodynamics of acid dissociation of pyridinium ion in aqueous solutions of acetonitrile / V.A. Shormanov, S.N. Pukhov, G.A. Krestov // J. Phys. chemistry. –1983. -Vol.57. – No. 6. –p.1370-1373.
57. Nishchenkov, A.V. Acidic dissociation of ammonium ions and the stability of ammonia complexes of nickel (II) in aqueous dimethylsulfoxide solvents / A.V. Nishchenkov, V.A.Sharnin, V.A.Shormanov, G.A.Krestov // Dep. At ONIITEkhim. -No. 833-KhP-85. Cherkasy. -1985. -10 p.
58. Nevsky, A.V. Change in the free energy of the reaction of the acid dissociation of the ammonium ion in the water-ethanol system /A.V. Nevsky, V.A. Shormanov, G.A. Krestov // Zhurn. Phys. chemistry. - 1984. – Vol.58. – No.1. – p.97-101.
59. Shormanov, V.A. Thermodynamic study of solvation and acid dissociation of ethylenediamine in water-acetone solutions / V.A. Shormanov, G.A. Krestov // Zhurn. physical chemistry. –1979. –Т.53. – No.6. –Рр.1421-1424.
60. Трифонов, Р.Е. Протолитические равновесия азотсодержащих гетероароматических соединений / Р.Е. Трифонов, автореф. докт...хим. наук.- С. Петербург, 2006–49с.
61. Куранова, Н.Н. Константы протолитических равновесий в растворах никотиновой кислоты в смесях вода–диметилсульфоксид / Н.Н.Куранова,

- Н.А.Чеснокова, А.С.Гущина, К.В.Граждана, В.А.Шарнина //Журн. физ. химии. -2020. -Том 94. -№ 10. -С.1496–1500.
62. Некрасова, Л.П. Кислотно-основные свойства и спектральные эффекты протонирования диаминов бис бензимидазольного ряда / Л.П.Некрасова //международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. -2017.-№ 8.–С.231-236.
- 63.Харитонов, О.В. Кислотно-основные равновесия в водно-ацетонитрильных растворах азотсодержащих гетероциклов / О. В. Харитонов, А.С. Парамонова // Журн.Физ. орг. Химия. -2009. -Том.16. - №4. - Vol.16. -No.4. -p.31-35.
- 64.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 /Вест. Тадж. Нац. унив., серия естественных наук. -2020. №2. - С.168-176.
- 65.Safarmamadov, S.M. Formation of Complexes of Silver(I) and 2 Mercaptobenzimidazole in Water–Ethanol Solutions/ S.M. Safarmamadova, Z.I. Karimova, Yu.F. Bakhodurova. and K.S. Mabatkadamzoda // Rus. Jour. of Phys.l Chem. -2020. - Vol. 94. -No. 6, pp. 1119–1124.
- 66.Усачёва, Т.Р. Влияние растворителей вода-этанол на термодинамику комплексообразования рутина и кверцетина с гидроксипропил- β-циклодекстрином /Т.Р.Усачёва, Д.А.Алистер, Н.Н. Куранова// Проблемы науки. Химия, химическая технология и экология. -2022. -С.82-89.
- 67.Кузьмина, И.А. Термодинамика сольватации β-циклодекстрина в растворителях вода–диметилсульфоксид / И.А.Кузьмина, М.А. Душина, А.С.Марова, Л. Фам Тхи, Т.Р.Усачева // Журн. физ. химии. -2020. -Том 94. -№ 10. -С. 1501–1504.
- 68.Усачева, Т.Р. Влияние сольватации на образование комплексов  $Ag^+$  с 18-краун-6-эфиром в водно-диметилсульфоксидных растворителя / Т.Р.

- Усачева, И. А. Кузьмина, В. А. Шарнин, Н. С. Сидоренко, С.И. Воронина // Журн. физ. химии. -2011. -Том 85. -№ 6. -С. 1047–1049.
69. Кузьмина, И.А. Термохимия комплексообразования серебра(I) с эфиром 18-краун-6 в бинарных растворителях метанол-диметилформамид / И.А. Кузьмина, В.А. Шарнин, А.Н. Голиков // Журн. Общ. химии. -2011. -Том 81. -Вып. 6. -С. 884-886.
70. Фам, Тхи Л. Термодинамика образования комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  - триглицин в водно-этанольных растворах при 298К / Фам Тхи, Т.Р. Усачева, Т.М. Хренова, В.А. Шарнин // Журн. физич. химии. -2017. -Том 91. -№ 7. -С. 1161-1166.
71. Гамов, Г.А. Сольватация реагентов в координационном равновесии  $\text{Ag(I)}$ -никотинамид в водно-этанольных растворах по данным ЯМР / Г.А. Гамов, С.В. Душина, В.В. Александрыйский, В.А. Шарнин // Журн. физич. химии. -2013. -Том 87. -№ 3. -С. 438-442.
72. Михеев, С.В. Термодинамические характеристики реакций образования глицинатов никеля(II) и сольватации реагентов в водных растворах этанола / С.В. Михеев, В.А. Шарнин // Журн. физич. химии. -2010. -Том 84. -№ 2. -С. 205-209.
73. Усачева, Т.Р. термодинамика кислотно-основных равновесий глицил-глицил-глицина и его комплексообразования с ионом меди (II) в водно-органических растворителях / Т. Р. Усачева, Фам Тхи Лан, В. А. Шарнин // журн. физич. Химии. -2019. -Том 93. -№ 1. -С. 74-81.
74. Усачева, Т.Р. Зависимость термодинамических характеристик образования комплексов аланин-эфир 18-краун-6 от состава растворителя вода-этанол / Т.Р. Усачева, В. А. Шарнин, И. В. Чернов // Журн. физич. химии. -2013. -Том 87. -№ 2. -С. 225-227.
75. Тукумова, Н. В. Влияние состава водно-органических растворителей на устойчивость комплексов ионов меди(II) с анионами янтарной и малеиновой кислот / Н. В. Тукумова, Н. В. Белова, Т. Р. Усачева, Чан Тхи Зьеу Тхуан // Журн. физич. химии. -2021. -Том 95. -№ 2. -С. 220-225.

76. Тукумова, Н.В. Устойчивость координационных соединений ионов  $Ni_{2+}$  и  $Co^{2+}$  с анионом янтарной кислоты в водно-этанольных растворителях /Н. В. Тукумова, Чан Тхи Зъеу Тхуан, Т. Р. Усачева, Н. Е. Коришев, В. А. Шарнин //Журн. физич. химии. -2017. -Том 91. -№ 4. -С. 639-643.
77. Граждан, К.В. Влияние водно-этанольного растворителя на устойчивость координационного соединения медь(II)—никотинат ион/К. В. Граждан, А. С. Гущина, С. В. Душина, В. А. Шарнин, Н. Н. Куранова // Изв. Акад. наук. Серия химическая. -2015. -№ 11. -С.2597-2600.
78. Marco Zannotti. Aggregation and metal-complexation behaviour of THPP porphyrin in ethanol/water solutions as function of pH / Zannotti Marco, Rita Giovannetti, Babak Minofa // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. Volume 193, 15 March 2018, Pages 235-248
79. Исаева, В.А. Комплексообразование серебра(I) с глицинат-ионом в водных растворах этанола и диметилсульфоксида / В.А. Исаева, В.В. Наумов, Ж.Ф. Гессе, В.А. Шарнин // Коорд. химия, 2008. - Том 34. - №8. -С.631-635.
80. Усачева, Т.Р. Термодинамика кислотно-основных равновесий глицил-глицил-глицина и его комплексообразования с ионом меди(II) в водно-органических растворителях / Тхи Лан Фам., В.А. Шарнин // Журн. физ. химии. -2019.-Том 93.-№1.-С. 74-81.
81. Усачева, Т.Р. Термодинамика реакции образования молекулярного комплекса 18-краун-6 – триглицин в растворителях вода-ДМСО/Т.Р. Усачева, Тхи Лан Фам, В. А. Шарнин // журнал физической химии. - 2014.-Том 88.-№ 6.-С. 921-925.
82. Кузьмина, И.А. Влияние сольватации реагентов на реакцию образования комплекса  $[AG18K6]^+$  в смешанных растворителях метанол-ацетонитрил /И. А. Кузьмина, Т. Р. Усачева, М. А. Волкова, К. И. Кузьмина, В. А. Шарини // Рос. хим. журнал.- 2015. Том 59. -№ 4. –С.103-107.
83. Семенов, И. М. Термодинамика сольватации и фазовые распределения 2,2-дипиридила в системах ацетонитрил-ДМСО-гексан и метанол-ДМСО-

- гексан /И. М. Семенов, Г. И. Репкин, В. А. Исаева, В. А. Шарнин // Журн. физ. химии. - 2014.-Том 88.-№ 12.-С. 1900-1903.
84. Усачева, Т.Р. Термодинамические параметры комплексообразования иона серебра (I) с 2,2-дипиридилем в водно-диметилсульфоксидных растворителях / Т.Р. Усачева, И.А. Кузьмина, В.А. Шарнин // Журн. физ. химии. 2006.-Том 80.-№ 5.-С. 860-863.
85. Наумов, В.В. Зависимость энтальпий образования глицилглицинатных комплексов никеля (II) от состава, смешанного водно-диметилсульфоксидного растворителя / В. В. Наумов, Ю. А. Ковалева, В. А. Исаева, Т. Р. Усачева, В. А. Шарнин // Журн. физ. химии, 2014.-Том 88. -№ 6.-С. 969-972.
86. Усачева, Т.Р. Термодинамические характеристики образования комплексов аланин-эфир 18-краун-6 в бинарных растворителях вода-ацетон /Т.Р. Усачева, И. А. Кузьмина, В. А. Шарнин, И. В. Чернов, Е. Маттеоли //Журнал физической химии. -2012. -Том 86. -№ 1. -С. 42-45.
87. Усачева, Т.Р. Зависимость термодинамических характеристик образования комплексов аланин-эфир 18-краун-6 от состава растворителя вода-этанол /Т.Р. Усачева, В. А. Шарнин, И.В. Чернов // Журн. физ. химии. -2013. -Том 87. -№ 2. -С. 225-227.
88. Исаева, В.А. Константы устойчивости глицилглицинатных комплексов меди(II) в водно-диметилсульфоксидных растворителях/В.А. Исаева, А.С. Молчанов, К.А. Кипятков, В.А. Шарнина // Журн. физич. химии. -2020.-Том 94.-№ 2.-С. 182-187.
89. Семенов, И.М. Зависимость энтальпий образования комплексов Ag(I)-этилендиамин от состава ДМСО-ацетонитрильного растворителя /И.М. Семенов, Г.И. Репкин, В.А. Шарнин // Журн. физич. химии. -2014. -Том 88. -№ 1. -С. 49-53.
90. Гамов, Г.А. Константы устойчивости комплексов Ni(II)-никотинамид в водно-этанольных растворах /Г.А. Гамов, С.В. Душина, В.А. Шарнин //Журн. физич. химии.-2014.-Том 88.-№ 5, -С. 787-790.

91. Мошорин, Г.В. Комплексообразование иона  $\text{Ag}^+$  с пиридином в бинарном растворителе метанол-диметилформаид изменения энтальпии и энтропии реакции / Г.В.Мошорин, Г.И.Репкин, В.А.Шарнин // Коорд. химия. 2007. -Том 33. -№5. –С.377-379.
92. Михеев, С. В. Зависимость энтальпий образования комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  с глицинат-ионом от состава водно-диметилсульфоксидного растворителя /С. В. Михеев, А. В. Спичко, В. А. Шарнин //Журн. физ. химии. -2012.-Том 86.-№ 2.-С. 272–275.
93. Яхшиева, З. З. Амперометрическое титрование ионов  $\text{W(VI)}$ ,  $\text{Sn(IV)}$  И  $\text{Sb(III)}$  в неводных и смешанных средах / З.З.Яхшиева, А.А.Бакахонов, Р.М.Калонов // Аналитическая химия. 2020.№ 6. (72). -С. 34-37.
94. Усачева, Т.Р. Термодинамические характеристики образования комплексов аланин–эфир 18-краун-6 в бинарных растворителях вода–ацетон / Т. Р. Усачева И. А. Кузьмина, В. А. Шарнин, И.В. Чернов, Е. Маттеоли // Журн. физ. химии. -2012.Том 86. № 1.–С. 42–45.
95. Бондарев, Н.В. Влияние среды на комплексообразование катионов с краун –эфирами / Н.В. Бондарев, Е.Н. Кабакова, С.В. Ельцов, И.С. Цайцева // Журн. физ. химии. -2003. -Том 77. -№10. -С.1783-1789.
96. Хитрич, Н.В. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования кобальта(II) с тиокарбамилсульфенамидами в ацетонитриле / Н.В.Хитрич, И.И. Сейфуллина // Вестник ОНУ. -2003. –Том 8. -Вып.4. -С. 226-234.
97. Сима, И.Г. Термодинамическое исследование реакций комплексообразования между 1,7,10,16-тетраокса-4,13диазациклооктадеканом (kryptofix22) и катионами металлов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  в некоторых чистых и бинарных смешанных неводных растворителях методом кондуктометрии /И.Г. Сима, М.Э.Рунаги // Электрохимия. - 2016.-Том 52.-№ 11.-С. 1140–1146.

98. Мишинкин, В.Ю. Комплексообразование 2,3-диметил-5-гидрокси-6-аминопиримидин-4(3H)-она с ионами меди(II) в неводных растворах // В. Ю. Мишинкин, С. А. Грабовский, Н. Н. Кабальнова, Ю. И. Муринов // Журн. общ. химии. -2019. -№ 10. -Том 89–С. 1560–1565.
99. Зайцева, И.С. Термодинамика комплексообразования дициклогексил-18-краун-6-эфира с ионом калия в смесях вода-пропанол-2 / И.С.Зайцева, А.П.Руденко, Е.Н.Кабакова, Н.В. Бондарев // Журн. физ. химии. -2002. -Том 76. -№3. -С.416-419.
100. Мошорин, Г.В. Энтальпии реакций комплексообразования серебра (I) с этилендиамином и сольватации реагентов в бинарном растворителе метанол – диметилформамид / Г.В. Мошорин, Г.И. Репкин, В.А. Шарнин // Химия и химическая технология.-2007.-Том 50.-Вып. 10. -С.29-31.
101. Тукумова, Н.В. Комплексообразование ионов никеля(II) с янтарной кислотой в водно-этанольных растворах / Н.В. Тукумова, О.В. Захаров, В.А. Шарнин // Химия и химическая технология. -2007. -Том 50.-вып. – С.21-24.
102. Бычкова, Т.И. Комплексообразование никеля(II) с дигидразидами адипиновой и малоновой кислот в водно-диоксановых средах / Т.И. Бычкова, И.А. Тюфтин // Естественные науки. -2011. -Том 153. кн. 1. Ученые записки казанского университета.
103. Тагер, А.А. Комплексообразование в водных и неводных растворах поливинилазолов / А.А.Тагер, А.П.Сафронов // Журнал высокомолекулярные соединения. -1991. -Том 33. -№1. -С. 67-74.
104. Балыкин, В.Г. Особенности комплексообразования в системах германий (IV) -триоксифлуорон - органический растворитель / В.Г.Балыкин, Э.Л. Руденко, О.Л.Иванова, В.В.Роголин // Аналитическая химия. -1996. -С.3-12.
105. Леденков, С.Ф. Термодинамическая устойчивость комплексных соединений и энтальпийные характеристики комплексообразования в

- водно-органических растворителях /С.Ф Леденков. С.Ф. Леденков, В.А. Шарнин// Извес.Выс. Учеб. Зав. химия и химическая технология. -2005. - Том 48. -Вып.2. - С.12-18.
106. Аль Ансари, С.В. Влияние добавок ацетона на процессы комплексообразования в системе Ni(II) - эдта - вода – ацетон /С.В. Аль Ансари, М.В. Чернова, Т.В. Попова, Я.Ф // Химия и химическая технология. -2003. -Том 46. -Вып. 1. –С.159-162.
107. Кузьмина, И.А. Термохимия сольватации эфира 18-краун-6 в бинарных растворителях метанол-ацетонитрил / И.А. Кузьмина, Т.Р. Усачева, В.А. Шарнин, М.А.Волкова // Журн.Физ.Химии. – 2013. – Том. 87. – № 7. – С. 1090-1092.
108. Кузьмина, И.А. Термодинамика сольватации пиридина в бинарных растворителях метанол-ацетонитрил / И.А. Кузьмина, В.А. Шарнин, М.А. Волкова, К.А. Ситникова // Журн.Физ.Химии. - 2013. -Том. 87. - № 12. - С. 2055-2057.
109. Кузьмина, И.А. Изменение энергии Гиббса при переносе эфира 18-краун-6 из метанола в смеси метанол-ацетонитрил при 298К / И.А. Кузьмина, Т.Р. Усачева, К.И. Кузьмина, М.А. Волкова, В.А. Шарнин // Журн.Физ.Химии. – 2015. – Том. 89. – № 1. – С. 73-75.
110. Кузьмина, И.А. Влияние сольватации реагентов на изменение энергии Гиббсареакции образования  $[Ag_{18}C_{6}]^{+}$  в смешанных растворителях метанол-ацетонитрил / И.А. Кузьмина, Т.Р. Усачева, К.И. Кузьмина, М.А. Волкова, В.А. Шарнин // Изв. Вуз. Хим. и хим. технол. – 2015. – Том. 58. – Вып. 6. – С. 7-9.
111. Kuzmina, I.A. Solvation contributions of pyridine functional groups in transferenthalpy of amine from methanol to acetonitrile, dimethyl sulfoxide and dimethylformamide / I.A. Kuzmina, M.A. Volkova, K.I. Kuz'mina, N.V. Belova, V.A. Sharnin // Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технол. – 2018. – V. 61. – N 3. – P. 4-9.

112. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-диметилформамидном растворителе /А.С.Содатдинова // Вестн. Хорог. Универ.-2023. -№2(26) – С. 94-101.
113. Mehkov, A.N Gamov G.A. KEV: a free software for calculating the equilibrium composition and determining the equilibrium constant using UV-Vis and potentiometric data. Talanta.-2019.-V.198.-P.200.
114. Содатдинова, А.С., Усачёва Т.Р. Сафармамадзода С.М. комплексообразование серебра (I) с 1- метил-2-меркаптоимидазолом в растворителе вода-этанол / А.С.Содатдинова, Т.Р. Усачёва С.М.Сафармамадзода // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. -2022. -Том. 65.- №8. -С.22-31.
115. Сурайё, С.Б. Содатдинова А.С., Сафармамадзода С.М. Влияние состава растворителя на кислотно-основные и комплексообразующие свойства 2-меркаптоимидазола / С.Б. Сурайё, А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадзода // Вест. Тадж. Нац. университета. – 2022. – №3. – С.327-339.
116. Bobosaidzoda S., Sodatdinova A. S., Akimbekova Kh., Diana Alister., Molchanov E., Yuriy Marfin., Usacheva T.R., Safarmamadzoda S.M. Thermodynamics of Ag(I) Complex Formations with 2-Mercaptoimidazole in Water–Dimethyl Sulfoxide Solvents / S. Bobosaidzoda, Kh. Akimbekova, E. Molchanov, T.R. Usacheva, S.M. Safarmamadzoda. // Inorganics Journ. –2023. –11. С.199.
117. Kalidas C. Gibbs Energies of Transfer of Cations from Water to Mixed Aqueous Organic Solvents / C.Kalidas, Glenn Hefter, Yizhak Marcus. –Vol. 100, – № 3. 2000.
118. Семенов, И.М. Термодинамика сольватации и фазовые распределения 2,2`-дипиридилв в системах ацетонитрил–ДМСО–Гексан и метанол–ДМСО–Гексан /И.М.Семенов, Г.И.Репкин, В.А.Исаева, В.А.Шарнин // Журн. физ. химии. -2014. -Том 88. -№12. -С.1900-1903.

119. Граждан, К.В. Комплексообразование железа(III) с никотинамидом в водных растворах диметилсульфоксида / К.В.Граждан, Г.А.Гамов, С. В. Душина // Коорд.химия. -2009. -Том 35. -№12. -С.925-928.
120. Куранова, Н.Н. Термодинамика сольватации кверцетина в растворителе вода-диметилсульфоксид / Н.Н.Куранова, Дж.Н. Кабиров, О.В.Кашина, Фам Тхи Лан, Т.Р. Усачаева // Журн. Высш. Учебн. завед. Хими. Химич.я технол. Иванова -2020. -Вып 63. -№10. -С.23-29.
121. Содатдинова, А.С. Сольватация 1-метил-2-меркаптоимидазола в водно-диметилсульфоксидном растворителе /А.С.Содатдинова// Вестник педагогического университета (ТГПУ). Душанбе. -2022.-С.120-125.
122. Гессе, Ж.Ф. Энергии Гиббса переноса глицина и глицинат-иона из воды в водно-диметилсульфоксидные смеси / Ж.Ф.Гессе, В.А.Исаева, В.А.Шарнин// Журн. физ. химии. Иванова -2010. -Том 84.-№2. -С. 385-387.
123. Сурайё, С.Б. Устойчивость комплексов серебра с 2-меркаптоимидазолом / С.Б. Сурайё, А.С. Содатдинова С.М.Сафармамадзода // Доклад НАН академии наук РТ. Душанбе -2022. -Том 46.-№11. -12. - С. 687-693.
124. Содатдинова, А.С. Комплексные соединения серебра с 1-метил-2-меркаптоимидазолом: устойчивость, термодинамические свойства, практическое приложение / А.С.Содатдинова, С.М. Сафармамадзода, // Известия НАНРТ. - Душанбе, 2021. .№1 (262). – С. 17- 25.
125. Каримова, З.И. Комплексообразование серебра (I) с 2-меркаптобензимидазолом при 278-318К / З.И. Каримова, Ю.Ф. Баходуров, К.С.Мабаткадамзода // ДАН РТ.-2018.-Том 61.-№ 9. -С. 759- 765.
126. Бахроми Д. Комплексообразование золота(I) с 2-метилимидазолом / Д.Бахром, С.М.Сафармамадзода, Д.А. Мубораккадамов // Журн.извест.высш. учебн. Завед.-2023.-Том 66.-№4.-С.27-34.
127. Гамов, Г.А. Химические равновесия в растворах гидразонов и оснований шиффа. Автореф. докт...хим. наук. - 2022. 32с.

128. Содатдинова, А.С. Комплексные соединения серебра с 1-метил-2-меркаптоимидазолом /А.С.Содатдинова, С.М. Сафармамадов, Б.Ф. Абдурахмонов. // Вест. Тадж. национального университета. Сер. естеств. наук.-2020.-№4.-С.198-207.

**Публикации научных работ по теме диссертации:**

- [1-А]. Бобосайдзода С.Б. Устойчивость комплексов серебра с 2-меркаптоимидазолом [Текст]/ С.С.Бобосайдзода, А.С.Содатдинова, С.М.Сафармамадзода, Н.Н.Ниёзов // Доклады национальной академии наук Таджикистана 2021. –Том 64. –№11-12 – С.687-693.
- [2-А] Сурайё С.Б. Влияние состава растворителя на кислотнo-основные и комплексoобразующие свойства 2-меркаптоимидазола / С.Б. Сурайё, А.С Содатдинова, С.М. Сафармамадзода, С.С. Саидов // Вестник Таджикского национального университета Серия естественных наук. – 2022. –№3. –С. 327-339.
- [3-А]. Bobosaidzoda S. Thermodynamics of Ag(I) Complex Formations with 2-Mercaptoimidazole in Water–Dimethyl Sulfoxide Solvents / S. Bobosaidzoda, A. Sodatdinova , Kh. Akimbekova, D. Alister, E.Molchanov, Y.Marfin, T. Usacheva and S. Safarmamadzoda // Inorganics Journ. –2023. –11. – С.199.
- [4-А]. Сурайё С.Б. Омӯзиши хосияти кислотагӣ-асосии 2-меркаптоимидазол дар маҳлулҳои обӣ-ДМСО / А.С Содатдинова, С.Б.Сурайё, Н. Ниёзов // Материалы республиканской конференции с международным участием на тему «Комплексные соединения и аспекты их применения», посвященной 70-летию памяти член – корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Амиджанова АзимджонаАлимовича (20-21 октября 2021г). С. 36-38
- [5-А]. Сурайё С.Б.Омӯзиши хосияти кислотагӣ-асосии 2-меркаптоимидазол / С.Б.Сурайё, С.М. Сафармамадзода,

А.С.Содатдинова // материалы. Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной “30-летию Государственной независимости Республики Таджикистан” и “20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования” (2020-2040 годы)” – Том I. Душанбе–2021. – С.830-831

[6-А]. Сурайё С.Б. Протонирование 2-меркаптоимидазола в водно – этанольных растворах / А.С.Содатдинова, С.М.Сафармамадзода, С.Б.Сурайё // Материалы республиканской конференции с международным участием на тему “Комплексные соединения и аспекты их применения”, посвященной 70-летию памяти член – корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Аминджонова Азимджона Алимовича (20-21 октября 2021г). – С. 17-19.

[7-А]. Сурайё С.Б. Комплексообразование серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом при 298К/ С.Б.Сурайё, С.М.Сафармамадзода, А.С.Содатдинова//Сборник статей первой международной научно практической конференции “Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений и аспекты их применения”, посвященной памяти профессора Баситовой Саодат Мухаммедовны, 80-летиюсо дня рождения и 60-летию педагогической и научно- исследовательской деятельности доктора химических наук, профессора Азизкуловой Онадзон Азизкуловны (30-31 марта 2022г). – С. 66-68.

[8-А]. Сурайё С.Б. Комплексообразование серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом при 308К / А.С.Содатдинова , С.Б.Сурайё, С.М.Сафармамадзода//Материалы республиканской конференции. На тему: “Роль современных методов анализа в развитие науки и производства”, посвященной 20 летию развития естественно-

научных, точных и математических дисциплин в области науки и образования (2020-2040 годы). 5.10 2022. – С.150-153.

[9-А]. Сурайё С.Б. Комплексообразование серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом при 318К/ А.С.Содатдинова, С.Б.Сурайё, Х.А.Акимбекова// Материалы республиканской научно – практической конференции на тему “Современное состояние и перспективы физико-химического анализа”, посвященной провозглашению четвертой стратегической цели-индустриализации страны, 2022-2026 годы “ Годами развития промышленности”, 65-летию основания кафедры “Общая и неорганическая химия” и посвященной памяти заслуженного деятеля науки и техники Таджикистана, доктора химических наук, профессора, Лутфулло Солиева (15-16марта 2023г.) – С.216-219.

[10-А]. Содатдинова А.С., Сурайё С.Б., Бобокалонов Т.Б., Одилова З.А. Комплексообразование серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом при 288К. VI Международной научной конференции: «Вопросы физической и координационной химии», посвященной «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования» (2020-2040 годы), 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 (15-16 мая 2024г.) 97-104с

# ПРИЛОЖЕНИЕ

## Пример расчёта по программе KEV в водном растворе



**Column delimiter**  
 ,  ;  tab

**Constants to evaluate**  
Component names, comma separated

**Threshold**  
Search algorithm precision  $0 < \zeta < 1$

**Search density**  
Do not change unless you fully understand what you

### Bulk upload / download (optional)

#### Upload all data

Choose CSV files or XLSX file with multiple sheets

Browse...

No file selected

#### Download all data



#### Example data

Learn how to prepare data via example datasets

Check examples

### Upload or type input data

#### Stoichiometric coefficients

	Ag	L	H	name
1	0	1	1	HL
2	1	1	0	AgL
3	1	2	0	AgL2
4	1	3	0	AgL3
5	0	0	0	H2O
6	0	0	0	HOHD

Choose CSV File

#### K: lg constants

	k_constants_log10
1	2,97
2	1
3	1
4	1
5	-13,78
6	13,78

Choose CSV File

#### Concentrations

	Ag	L	H
1	9,98E-05	2,00E-05	1,00E-10
2	9,96E-05	3,98E-05	1,00E-10
3	9,94E-05	5,96E-05	1,00E-10
4	9,92E-05	7,94E-05	1,00E-10
5	9,90E-05	9,90E-05	1,00E-10
6	9,88E-05	1,19E-04	1,00E-10
7	9,86E-05	1,38E-04	1,00E-10

### EMF and deviations

	data	particle	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	observation	Ag	585,7	578,2	564,5	544	515,1	484,5	463,4	447,4	435,6	428,6	422,4	413,2	405,7	401,5
2	deviaton	Ag	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Choose CSV File

Browse... input\_emf\_dsp.1\_csv.semicolon\_emf.csv  
Upload complete

### E<sub>0</sub> and Slope

	Parameter	Value
1	standard.potential	799
2	slope	54

Choose CSV File

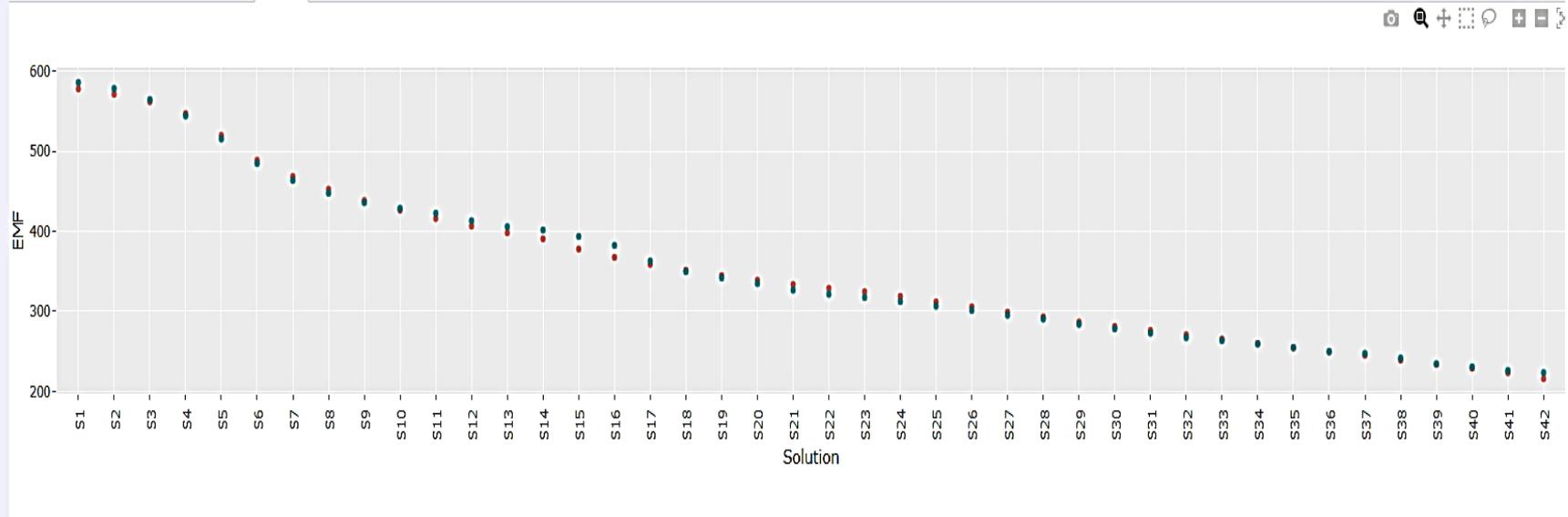
Browse... input\_emf\_dsp.1\_csv.semicolon\_targets.csv  
Upload complete

Evaluate

### Equilibrium concentrations

	Ag	L	H	HL	AgL	AgL2	AgL3	H2O	HOHD
1	7.98535843708108e-05	3.11402447623035e-08	9.99970939077223e-11	2.9060922790514e-15	1.99239717059309e-05	2.24437401158884e-08	1.91538589191055e-13	1.65958690743756e-14	60255958607435.8
2	5.99994410937818e-05	8.21308322306531e-08	9.99923356922206e-11	7.66430777956707e-15	3.94832512928845e-05	1.17304973187475e-07	2.64035109054038e-12	1.65958690743756e-14	60255958607435.8
3	4.03660949120621e-05	1.81336665487694e-07	9.99830795412641e-11	1.69204587920918e-14	5.86491661643391e-05	3.84719996846638e-07	1.91191868333802e-11	1.65958690743756e-14	60255958607435.8
4	2.14750391672487e-05	4.44567340671568e-07	9.99585277683282e-11	4.14722316716047e-14	7.64946389272159e-05	1.23017202596863e-06	1.49879568146391e-10	1.65958690743756e-14	60255958607435.8
5	6.72438411959528e-06	1.6179391858317e-06	9.98492327804139e-11	1.50767219592781e-13	8.71714333184346e-05	5.10192034274916e-06	2.26222031663073e-09	1.65958690743756e-14	60255958607435.8
6	1.7962045032143e-06	5.60288082629786e-06	9.94798286676542e-11	5.20171332351125e-13	8.06355672556521e-05	1.63431333257161e-05	2.50949156332e-08	1.65958690743756e-14	60255958607435.8
7	7.56622509916013e-07	1.14129727768558e-05	9.89461046633701e-11	1.05389533663003e-12	6.91890740479859e-05	2.8564958205036e-05	8.93452370690737e-08	1.65958690743756e-14	60255958607435.8
8	3.84181065486737e-07	1.88803817902632e-05	9.82684898010448e-11	1.7315101989552e-12	5.81174041939362e-05	3.96930319374417e-05	2.05382803137184e-07	1.65958690743756e-14	60255958607435.8
9	2.09335888164282e-07	2.86005925056438e-05	9.74002295055008e-11	2.5997704944992e-12	4.79709367494982e-05	4.9630713941926e-05	3.89013420413203e-07	1.65958690743756e-14	60255958607435.8
10	1.25972617142921e-07	3.96067499163423e-05	9.6435440449567e-11	3.56455955043325e-12	3.99765063958124e-05	5.72758228378577e-05	6.21698149196913e-07	1.65958690743756e-14	60255958607435.8

Absolute Errors   Relative Errors   Plot



Evaluated Constants

	Component	Constant	St.Deviation	Validity
1	Ag	0	0	OK
2	L	0	0	OK
3	H	0	0	OK
4	HL	2.97	0	OK
5	AgL	6.90375947952271	0.0334121585400113	OK
6	AgL2	11.4621567726135	0.0357626665880661	OK
7	AgL3	13.899995803833	0.135103184959441	OK
8	H2O	-13.78	0	OK
9	HOHD	13.78	0	OK

Correlation Matrix

	AgL	AgL2	
AgL	1	0.000459956471566584	0.00
AgL2	0.000459956471566583	1	-0.6
AgL3	0.000260683826325397	-0.679493383548409	1

[↓ csv](#)   [↓ xlsx](#)

Adjusted R<sup>2</sup>

	Adj. R <sup>2</sup>
1	0.996052

[↓ csv](#)   [↓ xlsx](#)

## Пример расчёта по программе KEV в водно-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH растворитель



### Column delimiter

,  ;  tab

### Constants to evaluate

Component names, comma separated

AgL, AgL2, AgL3

### Threshold

Search algorithm precision  $0 < \zeta < 1$

1e-7

### Search density

Do not change unless you fully understand what you are doing

1

## Bulk upload / download (optional)

### Upload all data

Choose CSV files or XLSX file with multiple sheets

Browse...

No file selected

### Download all data



### Example data

Learn how to prepare data via example datasets

Check examples

## Upload or type input data

### Stoichiometric coefficients

	Ag	L	H	name
1	0	1	1	HL
2	1	1	0	AgL
3	1	2	0	AgL2
4	1	3	0	AgL3
5	0	0	0	H2O
6	0	0	0	HOHD

Choose CSV File

Browse...

input\_emf\_dsp.1\_csv.semicolon\_stoich\_coefficients.csv

Upload complete

### K: lg constants

	k_constants_log10
1	1,9
2	1
3	1
4	1
5	-13,78
6	13,78

Choose CSV File

Browse...

input\_emf\_dsp.1\_csv.semi

Upload complete

### Concentrations

	Ag	L	H
32	8,70E-05	0,001304348	1,00E-10
33	8,62E-05	0,00137931	1,00E-10
34	8,55E-05	0,001452991	1,00E-10
35	8,46E-05	0,001539763	1,00E-10
36	8,38E-05	0,001624791	1,00E-10
37	8,28E-05	0,001721854	1,00E-10
38	8,17E-05	0,001830065	1,00E-10
39	8,05E-05	0,00194847	1,00E-10
40	7,93651E-05	0,002063492	1,00E-10
41	0,000078125	0,0021875	1,00E-10
42	7,63359E-05	0,002366412	1,00E-10
43	7,46269E-05	0,002537313	1,00E-10

### EMF and deviations

	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
1	73,2	270,2	265,4	262	259	255,2	251,8	244,9	239,9	236,7	231,8	228,1	221,8	217	213,7	208,2	203,9
2	,01	,01	,01	,01	,01	,01	,01	,01	,01	,01	,01	,01	,01	,01	,01	,01	,01

Choose CSV File

Browse... input\_emf\_dsp.1\_csv.semicolon\_emf.csv  
Upload complete

### E<sub>0</sub> and Slope

	Parameter	Value
1	standard.potential	799
2	slope	59

Choose CSV File

Browse... input\_emf\_dsp.1\_csv.semicolon\_targets.csv  
Upload complete

Evaluate

### Equilibrium concentrations

	Ag	L	H	HL	AgL	AgL2	AgL3	H2O	HOHD
1	7.98545048635649e-05	5.13698310079219e-08	9.99995919566037e-11	4.080434068251e-16	1.99423606871026e-05	3.13489831300298e-09	6.77456045826986e-14	1.65958690743756e-14	60255958607435.8
2	5.99524674881688e-05	1.359751072931e-07	9.99989199229965e-11	1.08007700363639e-15	3.96310410753211e-05	1.64904932271339e-08	9.43284250686309e-13	1.65958690743756e-14	60255958607435.8
3	4.01580922978823e-05	3.03168572749678e-07	9.99975919044185e-11	2.40809558152156e-15	5.91869909846945e-05	5.4909715664744e-08	7.00298025362217e-12	1.65958690743756e-14	60255958607435.8
4	2.07611058020148e-05	7.75322626136464e-07	9.99938417727315e-11	6.15822726862102e-15	7.82531715839817e-05	1.85662058287157e-07	6.055571644009e-11	1.65958690743756e-14	60255958607435.8
5	4.95719451874096e-06	3.85670885307273e-06	9.99693744547627e-11	3.06255452375335e-14	9.29440995339858e-05	1.09692625950449e-06	1.77968776909739e-09	1.65958690743756e-14	60255958607435.8
6	1.15292548872157e-06	1.65750605766156e-05	9.98685127317516e-11	1.31487269437685e-13	9.29020662979493e-05	4.71215157737133e-06	3.28566971024703e-08	1.65958690743756e-14	60255958607435.8
7	5.88661577218687e-07	3.12255795126326e-05	9.97525800900759e-11	2.47419910028965e-13	8.9360420859934e-05	8.53875331461445e-06	1.12164261646761e-07	1.65958690743756e-14	60255958607435.8
8	3.79977386735524e-07	4.63579150401413e-05	9.96331169799245e-11	3.66883020143131e-13	8.56348724998261e-05	1.21482383694966e-05	2.36911819358352e-07	1.65958690743756e-14	60255958607435.8
9	2.69060724522266e-07	6.25721569985539e-05	9.95054298436806e-11	4.9457015642523e-13	8.18465621630414e-05	1.56718520428732e-05	4.12525668656301e-07	1.65958690743756e-14	60255958607435.8
10	2.06237361790643e-07	7.82061373386578e-05	9.93826218060872e-11	6.17378193912691e-13	7.84110355383541e-05	1.8765354793956e-05	6.1737230589934e-07	1.65958690743756e-14	60255958607435.8
11	1.6441061966239e-07	9.40285644278164e-05	9.92586417350886e-11	7.41358264911352e-13	7.51551386665247e-05	2.16250559771407e-05	8.55394736673599e-07	1.65958690743756e-14	60255958607435.8
12	1.35056822412075e-07	0.00010991596214577	9.91344634219985e-11	8.65536578001427e-13	7.21682712248794e-05	2.42742500943395e-05	1.12242185838513e-06	1.65958690743756e-14	60255958607435.8

### Calculated EMF

Absolute Errors		Relative Errors																				Plot			
	data	particle	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20	S21	S22	S2
1	observation	Ag	557.2357	549.8906	539.6226	522.7178	486.0189	448.6463	431.4221	420.2057	411.3612	404.5477	398.7399	393.7005	389.1322	384.9776	381.1553	377.6065	371.319	365.5928	358.1391	351.6617	345.7308	340.4198	335.
2	error	Ag	8.5357	15.3906	34.6226	44.3178	30.4189	9.6463	4.0221	-0.7943	-3.2388	-4.9523	-6.9601	-6.3995	-7.1678	-4.7224	-3.3447	-3.4935	3.119	0.5928	-1.7609	-2.9383	-2.8692	3.0198	1.85

[↓ csv](#)
[↓ xlsx](#)

### Evaluated Constants

	Component	Constant	St.Deviation	Validity
1	Ag	0	0	OK
2	L	0	0	OK
3	H	0	0	OK
4	HL	1.9	0	OK
5	AgL	6.68676900863648	0.0509570945733839	OK
6	AgL2	10.1725077629089	0.105075485893983	OK
7	AgL3	12.7964572906494	0.142544999238802	OK
8	H2O	-13.78	0	OK
9	HOHD	13.78	0	OK

[↓ csv](#)
[↓ xlsx](#)

### Correlation Matrix

	AgL	AgL2	A
AgL	1	-0.411615333746136	0.2575959
AgL2	-0.411615333746136	1	-0.806771
AgL3	0.257595911495092	-0.806771058894604	1

[↓ csv](#)
[↓ xlsx](#)

### Adjusted R<sup>2</sup>

	Adj. R <sup>2</sup>
1	0.984489

[↓ csv](#)
[↓ xlsx](#)

