

ДОНИШГОҲИ МИЛЛИИ ТОҶИКИСТОН

ТДУ: 544.478+546.57+547.792

ТКБ: 24.233

С-57

Бо ҳуқуқи дастнавис



СОДАТДИНОВА АНҶУМАН САДРИДИНОВНА

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

ДИССЕРТАТСИЯ

барои дарёфти дараҷаи илмии

доктори илмҳои химия аз рӯйи ихтисосҳои

1.4.2. Химияи ғайриорганикӣ ва 1.4.5. Химияи физикӣ

Мушовири илмӣ: доктори илмҳои химия

профессор Сафармамадзода С.М.

ДУШАНБЕ – 2026

МУНДАРИЧА

НОМГҶҶИ ИХТИСОРАҶО (Ё) АЛОМАТҶОИ ШАРТӢ.....	4
Муқаддима.....	5

БОБИ 1. ТАҶЛИЛИ АДАБИЁТ

1.1. Пайвастиҳои нуқра(I) ва истифодабарии онҳо.....	18
1.2. Пайвастиҳои комплекси металлҳои интиқоли бо лигандҳои сулфур, нитроген ва оксигендор.....	19
1.3. Мувозинати кислотагӣ-асосии пайвастиҳои органикӣ ва таъсири ҳалкунанда ба он.....	40
1.4. Усули солвататсионӣ-термодинамикӣ ва истифодаи он барои муайян кардани таъсири ҳалкунанда ба мувозинати реаксияҳои комплексҳосилшавӣ.....	59
1.5. Хосиятҳои электрохимиявии маҳлули электролитҳо. Рӯйпӯшкунӣ дар асоси пайвастиҳои комплекси.....	74

БОБИ 2. ОМУӢЗИШИ СОЛВАТАТСИЯШАВИИ ҲОСИЛАҶОИ ИМИДАЗОЛ ДАР ҲАЛКУНАНДАҶОИ ОБӢ-ОРГАНИКӢ

2.1. ОмуӢзиши энергияи Гиббси гузариши ($\Delta_{tr}G^\circ$) ҳосилаҳои имидазол аз об ба ҳалкунандаҳои обӣ –этанолӣ ва обӣ-ДМСО.....	83
2.2. ОмуӢзиши хосиятҳои кислотагӣ-асосии ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ ва обию органикӣ.....	94
2.3. Таъсири ҳалкунанда ба термодинамикаи раванди протонизатсияи ҳосилаҳои имидазол.....	111

БОБИ 3. ОМУӢЗИШИ РАВАНДИ КОМПЛЕКСҲОСИЛКУНИИ Ag(I) БО ҲОСИЛАҶОИ ИМИДАЗОЛ ДАР МАҶЛУЛҶОИ ОБӢ ВА ҒАЙРИОБӢ

3.1. Раванди комплексҳосилкунии Ag(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ.....	119
3.2. ОмуӢзиши раванди комплексҳосилкунии нуқра(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ.....	137

БОБИ 4. СОЛВАТАТСИЯШАВИИ РЕАГЕНТҲО ВА ТАЪСИРИ ОН БА МУВОЗИНАТИ РЕАКСИЯИ КОМПЛЕКСҲОСИЛШАВӢ.....	163
4.1. Солвататсияшавии реагентҳо ва таъсири он ба тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияи комплексҳосилшавии нукра(I) бо 2-меркаптоимидазол дар ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ.....	164
4.2. Саҳми солвататсияшавии реагентҳо дар тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияи комплексҳосилшавии нукра(I) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол дар ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ.....	173
4.3. Саҳми солвататсияшавии реагентҳо дар тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияи комплексҳосилшавии нукра(I) бо 2-метил ва 2-этилимидазол дар маҳлули обӣ-этанолӣ.....	182
БОБИ 5. СИНТЕЗ ВА ОМУӢИШИ ХОСИЯТҲОИ ПАЙВАСТҲОИ КОМПЛЕКСИИ НУҚРА(I) БО ҲОСИЛАҲОИ ИМИДАЗОЛ	
5.1. Комплексҳои нукраи(I) бо ҳосилаҳои имидазол.....	190
5.2. Электролити нукрапушкунӣ дар асоси нитрати трис(1-метил-2-меркаптоимидазол) нукра (I).....	205
5.3. ОмуӢиши захронокӣ ва хосияти антитероидии нитрати трис(1-метил-2-меркаптоимидазол) нукра (I).....	207
Хулоса.....	213
Тавсияҳо оид ба истифодаи амалии натиҷаи таҳқиқот.....	218
Рӯйхати адабиёт.....	220
Мақолаҳои илмие, ки дар маҷаллаҳои тақризшаванда ва дигар маҷаллаҳо аз ҷоп баромаданд:	256
Замимаҳо	263

НОМГҮЙИ ИХТИСОРАҲО (Ё) АЛОМАТҲОИ ШАРТӢ

2МИМ-2-метилимидазол

2ЭИМ-2-этилимидазол

2МИ-2-меркаптоимидазол

1МИ-1-метил-2-меркаптоимидазол

ФУ-5-фторуратситил

dpp -2,2-дипиридил-6-фенил

TS-тиосемикарбазид

ЭДТА -этилендиаминтетраатсетат

Edta- иминодиатсетат

ОЭДФ-оксиэтилидендифосфонат

1-А-3-ТСК-1-атсетил-3-тиосемикарбазид

ФТСК-1-формил-3-тиосемикарбазид

ДАФБИ -(5(6)-амино-2-(4-аминофенил) бензимидазол)

НК- кислотаи никотинат

Thio-тиомочевина

Pу -пиридин

MeThio-метилтиомочевина

EtThio-этилтиомочевина

2-МБИ–2-меркаптобензимидазол

Im–имидазол

HGG-глитсилглитсин

ГМФА- гексаметилфосфортриамид

Phe- фенилаланин

18К6-18-краун-6-эфир

НРβCD- гидроксипропил-β-сиклодекстрин

KEV-Constant Evaluator

Муқаддима

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

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

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

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

Фаъолияти реаксионии моддаҳо, тавсифи энергетикӣ ва кинетикии равандҳои химиявӣ на танҳо аз табиатаи зарраҳо, балки ба хосияти солвататсияшавии онҳо низ вобаста мебошад. Барои тавсифи ҳолати солватии ионҳо ва молекулаҳо дар маҳлул параметрҳои термодинамикӣ солвататсия, аз қабилӣ энергияи Гиббс, энталпия ва энтропия истифода мешаванд. Таҳлили тағйирёбии ин бузургӣҳо имкон медиҳад, ки таъсири мутақобилаи байнизарраҳо баҳо дода шуда, мавҷуд будан ё набудани ассосиатҳо муайян карда шавад, инчунин, таъсири ҳалкунанда ба равандҳои комплексҳосилшавӣ пайгирӣ гардад. Дар натиҷаи таҳқиқи раванди комплексҳосилшавии d-металлҳо бо аминҳо, кислотаҳои карбонӣ, аминокислотаҳо ва краун-эфирҳо бо иони металлҳо дар омехтаҳои об бо ҳалкунандаҳои органикӣ як қатор қонуниятҳо кашф карда шуданд, ки таъсири солвататсияшавии реагентҳоро ба термодинамикаи мувозинати гузариши реаксияҳо нишон дод. Аз ин рӯ, татбиқшавии қонуниятҳои барои ин гуна лигандҳо муайянгардида нисбат ба системаҳои дорои лигандҳои амидӣ ва тιοамидӣ, инчунин, имконияти танзими мақсадноки мувозинатҳои химиявӣ бо истифода аз ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ аҳаммияти махсуси илмӣ дорад.

Яке аз самтҳои мубрами таҳқиқот ин омӯзиши қонуниятҳои таъсири маутақобилаи иони нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ, инчунин муайян намудани таъсири таркиби ҳалкунандаҳои банарии об-этанол ва об-ДМСО ба солвататсияи пайвасаҳои имидазолӣ, хосиятҳои протолитии онҳо ва устувории пайвастҳои координатсионии нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол мебошад.

Натиҷаҳои бадастомада метавонанд ба рушди минбаъдаи химияи пайвастҳои координатсионии нукра(I), химияи физикӣ маҳлулҳо ва дигар таҳқиқотҳои фармакологӣ мусоидат менамояд.

Дарачаи омукташавии масъала ва асосҳои методологии таҳқиқот.

Химияи ғайриорганикӣ нукраи(I) ба туфайли пайвастаҳои координатсионии босуръат рушд меёбад. Иони нукра дорои

конфигуратсияи d^{10} буда, радиуси нисбатан калони ионӣ ва қобилияти баланди поляризатсияшавӣ дорад ва бо имидазолҳо пайвастаҳои комплекси хаттӣ ва тригоналиро ҳосил менамояд, ки дорои фаъолияти баланди реаксионӣ ва хосияти ҷолиби амалӣ мебошанд. Муддати тулонӣ диққати мутахассисони соҳаи химияи координатсионӣ ба ҷудо намудани пайвастҳои комплекси нуқра(I) бо имидазолҳо дар ҳолати сахт ва омузиши хосиятҳои физикӣ-химиявӣ онҳо равона шуда буд. Аз ин рӯ пайвастаҳои $Ag(I)$ геометрияи пайвасткунии лигандҳо, қобилияти координатсияшавӣ, инчунин хосияти термикӣ ва магнитӣ хуб омӯхта шудааст. Дар баробари ин, таҳлили адабиёт нишон дод, ки мувозинати реаксияи комплексҳосилшавии ҳосилаҳои имидазол дар об ва ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ бо нуқра(I) камтар омӯхта шудаанд. Инчунин, комплексҳосилшавии зинагӣ бештар дар як ҳарорат, қувваи ионии гуногун, бе назардошти хосияти кислотагӣ-асосии лигандҳо омӯхта шудаанд, ки ин имкон намедихад, то муқоисаи дурусти раванди комплексҳосилшавӣ анҷом дода шавад. Илова бар ин, масъалаи таъсири ҷойивазкунанда дар ҳалқаи имидазол (гурӯҳи алкилӣ ва ё меркапто) ба устувории ҳосилшавии комплексҳо ва механизми ҳосилшавии онҳо кам омӯхта шудааст. Бо ҳамин хотир, мо дар адабиёт қаторҳое, ки устувории комплексҳои нуқраро вобаста ба табиати ҷойивазкунанда дар молекулаи имидазол тавсиф мекунанд, дарёфт накардем. Ҳамчунин, таҳқиқотҳо оид ба масъалаи зоҳир намудани адади координатсионӣ аз тарафи $Ag(I)$ дар маҳлул ва тағйирёбии он вобаста ба табиати ҷойивазкунанда ва атоми донорӣ дар молекулаи имидазол то ҳол кам ба назар мерасанд. Қайд кардан ба маврид аст, ки дар адабиёти илмӣ маълумот оид ба солвататсияи реагентҳо ва таъсири он ба мувозинати раванди комплексҳосилшавии $Ag(I)$ бо алкил ва меркаптоҳосилаҳои имидазол амалан мавҷуд нест. Набудани чунин таҳқиқот баровардани хулосаҳои муътамади умумиро оид ба таъсири ҳалкунанда ба раванди комплексҳосилкунии душвор

мегардонад.

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

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

Пойгоҳи асосии иттиолоотию озмоишӣ. Корҳои илмӣ -таҳқиқотӣ дар кафедраи химияи ғайриорганикии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон мувофиқ ба самти мавзуи илмӣ “Комплексҳосилкунии d-металлҳои интиқоли бо иштироки лигандҳои амидӣ ва тιοамидӣ дар маҳлули обӣ ва обӣ-органикӣ” ва дар Институти илмӣ-таҳқиқотии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон дар доираи супориши давлатии Ҷумҳурии Тоҷикистон, лоиҳаи № ГР0119ТJ00981 иҷро гардид.

ТАВСИФИ УМУМИИ ТАҲҚИҚОТ

Мақсади таҳқиқот. Кори мазкур ба таҳқиқи раванди комплексҳосилшавии нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ ва

объ-органикӣ баҳшида шудааст. Дар ҷараёни таҳқиқот таъсири табиати лиганди органикӣ, инчунин равандҳои кислотагӣ-асосӣ ва солватсионӣ ба механизм ва хусусияти ҳосилшавии комплексо таҳлил карда шуданд. Ҳамчунин ба муайян намудани имкониятҳои истифодаи амалии баъзе аз пайвастаҳои комплекси ҳосилшуда диққати махсус дода шуд.

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

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

-бо усули титронии потенциометрӣ (рН-метрӣ) муайян намудани бузургиҳои рКа барои 2МИМ, 2ЭИМ, 2МИ ва 1МИ дар муҳити обӣ ва обӣ-органикии таркибашон гуногун. Натиҷаҳои бадастовардашударо бо назардошти солвататсияшавии зарраҳо шарҳ додан. Бо истифода аз назарияи солвататсионӣ-термодинамикӣ ба тағйирёбии ҳосияти кислотагӣ-асосии ҳосилаҳои имидазол ҳангоми гузаштан аз об ба системаҳои $H_2O-C_2H_5OH$ ва $H_2O-DMCO$ баҳо додан;

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

-омӯзиши таъсири эффекти солвататсияшавии реагентҳо ба тағйирёбии параметрҳои термодинамикии реаксияи комплексҳосилшавии $Ag(I)$ бо ҳосилаҳои имидазол. Ба таҳлили саҳми солвататсияшавии реагентҳо дар

тағйирёбии энергияи Гиббси раванди додашуда ҳангоми гузаштан аз муҳити обӣ ба ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ ($\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ва обӣ-диметилсулфоксидӣ ($\text{H}_2\text{O}-\text{DMCO}$) таваҷҷуҳи махсус кардан;

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

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

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

Усули таҳқиқот. Қобилияти солвататсияшавии ҳосилаҳои имидазол бо усули тақсимшавӣ дар байни фазаҳои омехтанашаванда омӯхта шуда, консентратсияи онҳо бо усули спектрофотометрӣ муайян карда шуд. Барои омӯзиши ҳосияти кислотагӣ-асосии лигандҳои органикӣ усули рН-метрӣ истифода гардид. Раванди комплексҳосилшавии нуқра(I) бо ҳосилаҳои имидазол бо усули потенциометрия таҳқиқ карда шуд. Барои муайян кардани шумораи зарраҳои комплексӣ дар маҳлул ва собитҳои устувории онҳо барномаи муосири онлайнӣ KEV истифода бурда шуд. Тағйирёбии ΔH^0 дар раванди комплексҳосилшавӣ барои системаи нуқра(I) – 1-метил-2-меркаптоимидазол бо усули калориметрияи рост ва

коэффитсенти ҳароратӣ муайян карда шуд. Сохт ва таркиби пайвастаҳои комплекси синтезшуда бо истифода аз усулҳои спектроскопияи инфрасурх, кондуктометрия, дифраксияи рентгенӣ ва дериватография муайян гардид.

Самти таҳқиқот: Химияи ғайриорганикӣ ва химияи физикӣ.

Навгониҳои илмӣ таҳқиқот

Бори аввал бо усули тақсимшавии байни фазаҳои байни ду фазаи омехтанашаванда, коэффитсенти тақсимшавӣ ва тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши 2МИМ, 2ЭИМ, 2МИ ва 1МИ аз об ба ҳалкунандаҳои обӣ-спиртӣ ва обӣ-диметилсулфоксидӣ ҳисоб карда шуданд. Нишон дода шуд, ки тағйирёбӣ ҳолати солвататсияшавии ҳосилаҳои имидазол ($\Delta_{tr}G^0$) на танҳо ба таркиби ҳалкунандаи бинарӣ, инчунин, аз табиати ҷойивазкунанда дар молекулаи имидазол низ вобаста мебошад.

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

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

Таҳлили саҳми солватасияшавии реагентҳо дар тағйирёбии энергияи Гиббси протонизатсияи 1МИ нишон дод, ки қимати нулии тағйирёбии

энергияи Гибси гузариши реаксия аз об ба ҳалкунандае, ки 0,1 ҳиссаи молии диметилсулфоксид дорад, аз ҳисоби эффекти ҷубронии пурраи сахми солвататсияи шакли протонизатсияшудаи 1МИ ва протон бо назардошти хеле суст солвататсияшавии 1МИ ба вуҷуд меояд.

Бори аввал раванди комплексҳосилшавии Ag(I) бо алкил ва меркаптоҳосилаҳои имидазол дар об ва ҳалкунандаҳои H_2O - CH_3OH , H_2O – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O -ДМСО ва H_2O -ДМФА-и таркибашон тағйирёбанда таҳқиқ карда шуд. Таркиб, сохт ва устувории термодинамикии пайвастаҳои комплекси ҳосилшуда ($\lg\beta$, ΔH^0 , ΔS^0 ва ΔG^0) муайян карда шуданд.

Аз рӯи натиҷаҳои таҳқиқоти гузаронидашуда чунин хулосаҳо бароварда шуд:

- нукраи(I) бо алкилҳосилаҳои имидазол пайвастаҳои комплекси хаттии мономерӣ, ки адади координатсионии ду ва бо меркаптоҳосилаҳо бошад, комплексҳои тригоналии семарказӣ бо адади координатсионии се ҳосил мекунад;
- Дар координатсияи алкилҳосилаҳои имидазол бо Ag(I) ҳамчун маркази донорӣ атоми нитрогени пиридинӣ, ки гуруҳи $(-\text{C}=\text{N})$ доранд, иштрок менамояд. Дар мавриди меркаптоҳосилаҳо координатсионияшавӣ асосан тавассути гуруҳи тиокарбонилӣ $(-\text{C}=\text{S})$ -и ҳалқаи имидазол амалӣ мегардад. Иони нитрат дар пайвасти комплекси трис-ивазшудаи таркибаш $[\text{Ag(1МИ)}_3]\text{NO}_3$ дар сфераи беруна ҷойгир буда, бо молекулаи 1-метил-2-меркаптоимидазол банди гидрогениро ҳосил менамояд;
- устувории пайвастҳои комплекси нукра(I) бо меркаптоҳосилаҳои имидазол нисбат ба алкилҳосилаҳои он ду маротиба зиёд мебошад. Дар таҳлили термодинамикӣ ташаккули ин комплексҳо омили асосӣ ҷузъи энталпия ба ҳисоб меравад;
- аз нуқтаи назари усули солвататсионӣ-термодинамикӣ таъсири табиати ҳалкунанда ба мувозинати гузариши реаксияи комплексҳосилшавӣ баҳо дода шуд. Таҳқиқи таъсири ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ ба энергия Гиббси

гузариши реаксияи ҳосилшави пайвасти комплекси Ag(I) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол ва 2-меркаптоимидазол нишон дод, ки дар тамоми таносубҳои ҳалкунандаи обӣ-спиртӣ эффекти компенсатсияшавии саҳми солвататсияи иони марказӣ ва лиганд мушоҳида мешавад. Дар натиҷа тағйирёбии ҳолати солватии зарраҳои комплекси равиши реаксияи ҳосилшавии онҳоро муайян менамояд.

Нуқтаҳои ба ҳимоя пешниҳодшаванда:

- муайян кардани қонуниятҳои асосӣ дар тағйирёбии ҳолати солватсионии (K_p , $\Delta_{tr}G^0$) 2-метилимидазол, 2-этилимидазол, 2-меркаптоимидазол ва 1-метил-2-меркаптоимидазол ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ (обӣ-этанолӣ ва обӣ-диметилсулфоксидӣ);
- муайян намудани хосиятҳои миқдории кислотагӣ-асосии пайвастаҳои таҳқиқшаванда, аз ҷумла муайян кардани қиматҳои pK_a , инчунин ошкор намудани робитаҳои байни ионизатсияи табиати ҳосилаҳои имидазол ва навъи ҷойнишинҳо дар молекулаҳои онҳо;
- муқаррар кардани нақши таъсири солватасионӣ дар ташаккули мувозинатҳои кислотагӣ-асосии алкил ва меркаптоҳосилаҳои имидазол;
- муайян намудани таъсири хусусиятҳои сохтории ҷойнишинҳои ҳалқаи имидазол ба таркиб, стехиометрия ва устувории комплексҳои ҳосилшавандаи Ag(I) бо алкил ва меркаптоҳосилаҳои имидазол дар муҳити обӣ;
- таҳқиқи таъсири ҳалкунандаҳои обӣ органикии дорои табиати гуногун (об-этанол, об-метанол, об-ДМФА, об-ДМСО) характеристикаҳои термодинамикии комплексҳои нуқра (I) бо ҳосилҳои имидазол.
- хусусияти зинагӣ гузаштани раванди комплексҳосилшавии нуқра(I) бо алкил ва меркаптоҳосилаҳои имидазол, ки дар координатсияи пайдарпайи лигандҳо ва ҳосилшавии комплексҳои таркибашон гуногун вобаста ба таносуби молии реагентҳои ибтидоӣ зоҳир мегардад. Сохти фазоии (структураи) комплекси трис-ивазшудаи нуқра(I) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол ва хосияти биологӣ он.

Аҳаммияти назариявӣ ва илмию амалии таҳқиқот

Кори диссертатсионии анҷомдодашуда характери фундаменталӣ ва амалӣ дорад. Муқаррар намудани қонуниятҳои ҳосилшавии пайвастҳои комплекси нуқра(I) бо ҳосилаҳои имидазол метавонанд барои пешгӯии таркиб ва устувории комплексҳои дигар металлҳои интиқоли бо имидазолҳо истифода шаванд. Натиҷаҳои таҳқиқот дар маҳлулҳои ғайриобӣ имконият фароҳам меоранд, ки ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ барои ҳосил намудани пайвастаҳои устувортари лигандҳои тιοамидӣ бо иони нуқра(I) нисбат ба маҳлули обӣ истифода гарданд, ки махсусан барои муайянкунии иони металлҳо дар обҳои партовӣ, ки дорои ҳалкунандаҳои органикӣ мебошанд, аҳаммияти амалӣ дорад. Қиматҳои бадастовардаи собитҳои тақсимшавӣ, тавсифҳои миқдории мувозинати кислотагӣ-асосӣ, инчунин функсияҳои термодинамикии реаксияи комплексҳосилшавӣ дар об ва ҳалкунандаи обӣ-органикӣ метавонанд ҳамчун маълумотнома барои ҳисоби мувозинтаи реаксияи комплексҳосилшавӣ истифода гарданд.

Дараҷаи эътимоднокии натиҷаҳо. Эътимоднокии натиҷаҳои илмӣ бадастомада бо истифодаи усулҳои муосири физикию химиявии таҳлил, истифодаи усулҳои стандартӣ ва кокарди омории натиҷаҳои таҷрибавӣ тасдиқ карда шудааст. Такроршавандагии натиҷаҳои бадастовардашуда далели бозътимоднокии онҳо мебошад. Нуқтаҳои асосӣ ва хулосаҳои муҳимми таҳқиқот дар маҷаллаҳои тақризшавада ба таъъ расиданд.

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

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

Химияи физикӣ: Банди 2. Бо усули таҷрибавӣ муайян кардани хосиятҳои термодинамикии моддаҳо, ҳисобкунии функцияҳои термодинамикии системаҳои соддаю мураккаб, аз ҷумла дар асоси усулҳои термодинамикаи статистикӣ, омузиши термодинамикаи табдилёбии фазаҳо ва гузаришҳои фазаӣ. Банди 4. Назарияи маҳлулҳо, таъсири мутақобилаи байимолекулавӣ ва байни зарраҳо. Банди 10. Алоқамандии қобилияти реаксионии реагентҳо бо сохтори онҳо ва шароитҳои гузаронидани реаксияи химиявӣ.

Марҳилаҳои таҳқиқот. Марҳилаи якум (2020-2021) ба муайян намудани энергияи Гиббси гузариши 2-метилимидазол, 2-этилимидазол, 2-меркаптоимидазол ва 1-метил-2-меркаптоимидазол аз об ба ҳалқунандаҳои H_2O - CH_3OH , H_2O - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O -ДМСО ва H_2O -ДМФА бо истифода аз усули тақсимшавии байнифазаӣ бахшида шуд. Дар ин марҳила хосияти кислотагӣ-асосии лигандҳои зикршуда дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ низ мавриди омӯзиш қарор гирифт. Дар натиҷа қонуниятҳои тағйирёбии солвататсия ва хосияти кислотагӣ-асосии ҳосилаҳои имидазол муайян карда шуданд. Натиҷаҳои бадастоварда дар шакли мақолаҳои илмӣ нашр гардида, инчунин дар конференсияҳо маъруза карда шуданд.

Марҳилаи дуюм (2021-2022). Дар ин марҳила раванди комплексҳосилшавии нуқра (I) бо ҳосилаҳои имидазол дар маҳлули обӣ таҳқиқ гардида, тавсифҳои термодинамикии комплексҳосилшавӣ муайян карда шуда, таъсири табиати лигандҳои органикӣ ба мувозинати раексияи комплексҳосилшавӣ муайян карда шуд.

Дар марҳилаи сеюм (2022-2023) раванди комплексҳосилшавии нуқра(I) бо 2МИМ, 2ЭИМ, 2МИ ва 1МИ дар ҳалқунандаҳои обӣ-органикӣ таҳқиқ гардида, функцияҳои термодинамикии ҳосилшавии пайвастҳои комплексӣ бо истифода аз усулҳои коэффитсиенти ҳароратӣ ва калориметрияи рост муайян карда шуд. Коркарди методикаи синтези пайвастаҳои комплекси нуқра(I) бо 2-метилимидазол, 2-

меркаптоимидазол ва 1-метил-2-меркаптоимидазол таҳия гардида, хосиятҳои физикию химиявии онҳо омукта шуданд.

Дар марҳилаи чорум (2023-2024) натиҷаҳои таҳқиқоти анҷомшуда оид ба комплексҳосилшавии нуқра(I) бо 2МИМ, 2ЭИМ, 2МИ ва 1МИ дар ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ ҷамъбаст ва таҳлил карда шуданд. Бо истифода аз назарияи солвататсионӣ-термодинамикӣ тағйирёбии солватасияи реагентҳо дар мувозинати реаксия комплексҳосилшавӣ асоснок ва дар асоси натиҷаҳои бадастомада хулосаҳо пешниҳод карда шуданд.

Марҳилаи панҷум (2025) ба таҳия, таҳрир ва ба тартиб даровардани рисола барои пешниҳод ба Ҷимоя бахшида шудааст.

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

Тасвиб ва амалисозии натиҷаҳои диссертатсия. Натиҷаҳои асосии кори диссертатсионӣ дар конференсияҳои сатҳи ҷумҳуриявӣ ва байналмилалӣ зерин пешниҳод гардиданд:

Конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ-назариявӣ “Асосҳои рушди дурнамои илми химия бахшида ба 60-солагии факултети химия ва хотираи д.и.х., профессор, академик Нумонов Ишанкул Усмонович”, Душанбе, 2020; Конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ-назариявӣ ҳайати устодону кормандон ва донишҷӯёни ДМТ. Душанбе, 2020; Конференсияи ҷумҳуриявӣ бо иштироки олимони хорҷӣ дар мавзӯи “Пайваستҳои комплексӣ ва ҷанбаҳои истифодабарии онҳо”, бахшида ба 70-солагии хотираи узви вобастаи АИҶТ, доктори илмҳои химия, профессор Аминҷонов А.О. Душанбе 2021; Конференсияи байналмилалӣ илмӣ-назариявӣ “Дурнамои рушди таҳқиқот дар соҳаи химияи пайвастҳои

координатсионӣ ва ҷанбаҳои истифодабарии онҳо. Душанбе 2022; Конференсияи ҷумҳуриявӣ дар мавзӯи “Нақши усулҳои ҳозиразамони таҳлил дар рушди илм ва техника”, Душанбе, 2022; Конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-амалӣ дар мавзӯи «Вазъи кунунӣ ва дурнамои таҳлили физикӣ-химиявӣ», бахшида ба эълон гардидани ҳадафи чоруми стратегӣ – саноатикунории кишвар, солҳои 2022-2026 – “Солҳои рушди саноат” 65-солагии кафедраи химияи умумӣ ва ғайриорганикӣ ва гирифтани хотири арбоби илм ва техникаи тоҷикистон, доктори илмҳои химия, профессор Лутфулло Солиев, Душанбе, 2023; Конференсияи байналмилалӣ илмӣ-амалӣ бахшида ба 75-солагии таъсисёбии ДМТ. Душанбе 2023; VI-умин конференсияи байналмилалӣ илмӣ: «Проблемаҳои кимиёи физикӣ ва координатсионӣ», Душанбе, 2024; Конференсияи Байналмилалӣ оид ба “Термодинамикаи химиявӣ”, Иванова 2024; Конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-амалӣ дар мавзӯи “Вазъи кунунӣ ва дурнамои таҳлили физикӣ-химиявӣ Душанбе, 2025; Конференсияи байналмилалӣ Чугаев дар мавзӯи “Химияи пайвастҳои координатсионӣ” Қазон, 2025; Конференсияи байналмилалӣ илмӣ амалӣ дар мавзӯи: “Химияи таҳлиلى ва аҳамияти он дар рушди илмҳои табиатшиносӣ ва техникӣ”, Душанбе, 2025; Конференсияи байналмилалӣ илмӣ амалӣ дар мавзӯи “Пайвастаҳои комплексӣ ва ҷанбаҳои истифодабарии онҳо”, Душанбе, 2025.

Интишорот аз рӯйи мавзӯи диссертатсия. Дар асоси қори диссертатсионӣ 36 мавод илмӣ нашр шудааст, ки аз ин теъдод: 1 нахустпатент, 1 санади татбиқ, 15 мақола дар маҷаллаҳои тақризшавадаи Комиссияи олии аттестатсионии назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ва Федератсияи Россия, 19 фишурдаи мақола дар конференсияҳои байналхалқӣ ва ҷумҳуриявӣ мебошад.

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

БОБИ 1. ТАҲЛИЛИ АДАБИЁТ

1.1. Пайвастаҳои нукра(I) ва истифодабарии онҳо

Маводи доруи дар асоси нукра ва пайвастаҳои он ҳамеша дар соҳаи тиб аҳамияти калони амалӣ доранд, ҳарчанд, бо пайдо шудани антибиотикҳо истифодабарии онҳо ҳамчун пайвасти зиддимикробӣ ба роҳ монда шуда истодааст. Таҳлилҳо нишон доданд, ки дар мавриди барзиёд истифода бурдани антибиотикҳо мутобиқшавии вирусҳо ба онҳо мушоҳида мешавад [1]. Дар асоси ин далелҳо доруҳои нави зиддимикробӣ коркард карда шудаанд, ки аз рӯи механизми, таъсир ва фаъолияти иловагии зиддивирӯсӣ аз антибиотикҳо фарқ доранд. Пайвастҳои нукра(I), ба монанди намакҳо, пайвастҳои комплексӣ ва нукраи коллоидӣ, хосияти зиддимикробии баланд дошта, барои руйпушкунӣ асбобҳои ташхискунанда ва протезҳо [2-4], ҳамчун маводи захмбандӣ дар вақти чароҳӣ [5-12], инчунин маводҳои доруӣ истифода мешаванд [13-18]. Дар бист соли охир скрининги фармакологӣ гузаронида шудааст, ки дар он фаъолияти зиддимикробии нукра(I) бо аминокислотаҳо [19-21], тетразолҳо [22], имидазолҳо [23,24] салисилатҳо [25], гистидин [26], 2-меркаптоникидинат [27,28], кислотаи себ [29], сулофинидҳо [13,30] ва дигар лигандҳо муайян гардидааст[31-33].

Муайян карда шудааст, ки нукра(I) дорои банди Ag-O ва Ag-N буда, хосияти зиддимикробии баландтарро нисбат ба комплексҳои, ки дар онҳо банди байни Ag-S ва Ag-P [28,34] зохир мекунад. Таҳқиқотчиён чунин меҳисобанд, ҳар қадар иони нукра дар комплекси полиэдри координатсионӣ алоқамандии бештар дошта бошад, ҳамон қадар таъсири мутақобилаи он ба асосҳои мулоими фрагменти биомолекулаи сафеда ва ДНК зиёдтар аст ва пеш аз ҳама, ин хосият бо гурӯҳҳои функционалии сафедаҳо, ки атоми сулфур доранд, бештар аст. Ин консепсия имконият медиҳад, ки то як дараҷаи муайян ба таври эффе́ктивӣ пайвастҳои комплекси Ag(I) синтез карда шаванд, ки метавонад хосияти баланди зиддимикробӣ дошта бошанд.

Дар корҳои [35-42] синтези як қатор пайвастиҳои нукрадор ба роҳ монда шудааст, ки хосияти зиддимикробии баланд доранд. Пайвастиҳои комплекси нукра(I) бо ҳосилаҳои о-дифенол кислотаи тиогликолеват 2-(4,6-ди-трет-бутил-2,3-дигидроксифенилсулфанил) кислотаи сирко (HL^{I}) ва 2-(4,6-ди-трет-бутил-2,3-дигидроксифенилсульфинил) кислотаи сирко (HL^{II}) синтез шуда, афзоиши бактеряхо ва мағораҳо (грибок) турушкунандаро дар концентратсияҳои $<3,1\text{мкг/мл}$ боз медорад. Вобаста ба хосияти баланди зиддимикробӣ онҳоро дар тиб дар таркиби бисёр антибиотикҳо аз ҷумла дар тетрациклин, стерептомитисин, амписиллин, хлорафеникол, нистатин, тербинафин, ва амфотерисин дохил мекунанд. Муаллифони кори [43] пайвасти комплекси намуди $\text{AgH}(\text{L}^{\text{I}})_2$ синтез намуданд, ки дар тиб барои табобати организми сухташуда, зиддимикробӣ ва антигерпетикӣ истифода мешавад.

Дар баробари ин аз пайвастиҳои комплекси нукра инчунин, намакҳои содаи он низ, ба монанди нитрати нукра дар тиб ҳамчун доруи зиддимикробӣ васеъ истифода мешавад. Истифодаи нитрати нукра дар табобати бемориҳои сироятӣ таърихи тулонӣ дорад ва дар давоми зиёда аз 150 сол ҳаҷун маводи доруӣ барои нест кардани захм истифода мешавад [44]. Аз таҳлили адабиёт бармеояд, ки нитрати нукраро дар тиб барои бемориҳои сироятӣ, табобати пуст ва шустани захмҳо истифода мекунанд. Олими олмонӣ Креде соли 1887 аввалин маротиба маҳлули нитрати нукраро дар зарфҳои шишагии махсус барои шустани чашмони кудакони навзод тайёр намудааст. Нукраро барои тайёр кардани хулаҳое, ки аз он дандон месозанд, истифода мебаранд ва аз рӯи ақидаи муаллифон он таъсири бактерияҳои даҳонро боз медорад.

1.2. Пайвастиҳои комплекси металлҳои интиқолӣ бо лигандҳои сулфур, нитроген ва оксигендор

Маълум аст, ки лигандҳои нитроген, сулфур ва оксигендор аз ҷиҳати биологӣ фаъол буда, бо металлҳо пайвастиҳои комплексиеро ҳосил кунанд, ки қобилияти биологияшон дучанд зиёд бошад. Муаллифони кори [45] бо усули потенциометрӣ собитҳои ҳосилшавии пайвастиҳои

комплексии нукраи(I)-ро бо пиридин ва пропиленкарбонат муайян кардаанд. Муқарар шудааст, ки дар маҳлул зарраҳои комплексии намуди AgL^+ ва AgL_2^+ ҳосил шуда, собитаҳои умумии онҳо ба $\beta_1 = 1,23 \cdot 10^2$ ва $\beta_2 = 1,23 \cdot 10^5$ баробар аст. Нишон дода шудааст, ки дар системаи Ag^1 -пиридин ҳангоми ҳосилшавии зарраҳои комплексӣ адади координатсионӣ аз ду зиёд мушоҳида намешавад. Дар кори [46] раванди комплексҳосилшавии нукраи(I) бо баъзе аминокислотаҳо омӯхта шудааст. Бо усули потенциометрӣ собитаҳои ионизатсияи глитсин, метионин, кислотаи аспарагинат ва собитаҳои устувории комплексҳои ин аминокислотаҳо бо $Ag(I)$ муайян гардидааст. Муқаррар карда шудааст, ки дар ҳудуди консентратсияи $(1 \div 10) \cdot 10^{-2}$ мол/л аминокислотаҳои номбаршуда бо Ag^1 , ки консентратсияи он ба $(5 \div 9) \cdot 10^{-5}$ мол/л баробар аст, пайвастҳои комплексии таркибашон AgL ва AgL_2 -ро ҳосил мекунад. Глитсин ва кислотаи аспаргинат дар шакли анион ва метионин бошад, ҳам дар шакли молекула ва ҳам анион, бо комплексҳосилкунанда ба рексия дохил мешавад. Муаллифони кори мазкур дар асоси натиҷаҳои ба дастоварда тахмин намуданд, ки ҳангоми таъсири $Ag(I)$ бо глитсин ва кислотаи аспаригинат координатсияшавӣ тавассути атоми оксиген ва нитроген мегузарад, дар ҳолати метионин бошад, дар координатсияшавӣ нитроген, сулфур ва оксиген иштирок мекунанд. Муаллифони кори [47] раванди комплексҳосилшавии нукраи(I)-ро бо моноэтаноламин, 2-этил ва 2-диэтиламиноэтанол бо усули ҳалшавандагӣ ва потенциометрӣ омӯхтаанд. Собиҳои ноустувории пайвастҳои комплексиرو бо усулҳои гуногун ҳисоб намуда, муайян намуданд, ки тағйирёбии собитаҳои устувории пайвастҳои ҳосилшуда бо лигандҳои мазкур тавассути қатори зерин баҳо дода мешавад: моноэтаноламин, 2-этил ва 2-диэтиламиноэтанол. Аз қатори овардашуда бармеомад, ки ҳангоми ворид кардани радикали этилӣ ба таркиби моноэтаноламин устувории собитаҳо меафзояд. Раванди комплексҳосилшавии нукраи(I) ва $Hg(II)$ бо кислотаи этилсулфонат аз тарафи Гундорина А.А. омӯхта шуда, “бо усули

pH-метрӣ собитай диссоциатсияи кислотаи этилсулфонат муайян гардидааст ($K=2,71 \cdot 10^{-2}$).

Муаллифони кор усули пешниҳодкардаи Ятсмирискийро, барои муайян кардани шумораи зарраҳои комплексие, ки ҳангоми таъсири Ag^+ ва Hg^{2+} ҳосил мешаванд, истифода бурданд. Нишон дода шудааст, ки нукраи(I) бо кислотаи этилсулфонат комплексҳои дорой ду ва се лиганд ва симоб(II) бошад, пайвастиҳои комплекси ду, се ва чор лигандаро ҳосил мекунад. Барои комплексҳои ҳосилшуда бо усули Леден қимати собитҳои умумии устуворӣ пай дар пай ҳисоб карда шудааст.

Пайвастиҳои комплексӣ	Собитҳои устуворӣ (pKa)
$[Ag(C_2H_5SO_2S)_2]^-$	$pK_2=9,01 \pm 0,06$
$[Ag(C_2H_5SO_2S)_3]^{2-}$	$pK_3=10,985 \pm 0,005$
$[Hg(C_2H_5SO_2S)_2]$	$pK_2=17,98 \pm 0,05$
$[Hg(C_2H_5SO_2S)_3]^-$	$pK_3=20,51 \pm 0,03$
$[Hg(C_2H_5SO_2S)_4]^{2-}$	$pK_4=22,89 \pm 0,05$

Аз таҳлилҳо бармеояд, ки қимати собитҳои ноустувории пайвастиҳои комплекси этилсулфонии нукраи(I) ва симоби(II) ба собитҳои ноустувории пайвастиҳои комплекси тиомочевина ва этилентиомочевина, ки дигар муаллифон омуктаанд, хеле наздик мебошанд. Аз рӯи ин далели таҷрибавӣ тахмин карда шудааст, ки дар пайвастиҳои комплекси омукташуда, банди координатсионӣ аз ҳисоби атоми сулфур ҳосил мешавад” [48]. Кори [49] ба омӯзиши раванди комплексҳосилшавии нукраи(I) бо аниони флуориссеин ва галогенҳосилаҳои он бахшида шудааст. Муқаррар карда шудааст, ки ягона маҳсулоте, ки дар натиҷаи таъсири $Ag(I)$ бо флуориссеин ва ҳосилаи он ҳосил мешавад, комплекси намуди AgR мебошад. Дар асоси таҳқиқотҳои СИ мушоҳида гардидааст, ки координтсияшавӣ аз ҳисоби гуруҳи карбоксилӣ бо нукраи(I) ба амал меояд. Миронов М.И. “раванди комплексҳосилшавии нукраи(I)-ро бо аниони тиосульфат ва тиомочевина омукта, барои муайян кардани консентратсияи мувозинатии лиганд муодилаи зеринро истифода намудааст:

$$d \lg [L] = \frac{C_M d \lg \phi}{C_L - [L]}.$$

Бо истифода аз ин муодила дар маҳлул на танҳо комплексҳои мономерӣ, инчунин комплексҳои димерӣ низ муайян карда мешаванд. Дар асоси таҳқиқотҳои гузаронидашуда муайян карда шудааст, ки дар ҳудуди $C_{Ag} > 10^{-3}$ будан пайвастиҳои комплекси димерӣ ҳосил мешаванд. Барои реаксияи зерин $2Ag^+ + Ag_2tu_2^{2+} \leftrightarrow 2 Ag_2tu_2^{2+}$ собитай мувозинатӣ ба $\lg K = 1,56$ баробар аст” [50]. Дар қори [51] истифодаи тиомочевина ва ҳосилаҳои он барои муайян кардани иони металлҳо ва роли комплексҳосилшавӣ дар ин раванд баррасӣ карда шудааст. Ба ақидаи муаллифони қор, барои интихоби методикаи муайян кардани иони металл собитай устувории пайвасти комплекси доништан зарур аст. Собитаҳои ноустувории пайвастиҳои комплекси тиомочевина бо миси(II), нукраи(I) ва симоби(II) бо усули потенциометрии таҳлил муайян карда шудааст:

$[Cu(CSN_2H_4)_3]^{2+}$ $K = 1,5 \cdot 10^{-13}$; $[Ag(CSN_2H_4)_3]^+$ $K = 7 \cdot 10^{-14}$ $[Hg(CSN_2H_4)_4]^{2+}$ $K = 1 \cdot 10^{-28}$.

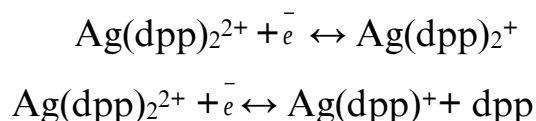
Бо усули потенциометрӣ ва истифодаи электроди нукрагӣ дар ҳарорати 298K, қувваи ионии 0,1, 0,3, ва 0,5 мол/л Na_2SO_4 мувозинати ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси нукра(I) бо тиомочевина дар қори аз тарафи Пашков Г.Л., Копанев А.М., Куленов А.С., Андреев А.И., Федоров В.А. омӯхта шудааст. Муайян карда шудааст, ки “аз рӯи вобастагии $\lg f$ аз $\lg [Thio]$ муайян карда шудааст, ки дар система ду шакли комплекси намуди $Ag(Thio)^+$ ва $Ag(Thio)_2^+$ ҳосил мешаванд. Собитаҳои устуворӣ вобаста ба қувваи ионии гуногун дар маҳлул ҳисоб карда шудааст. Муқаррар гардидааст, ки барои маҳлулҳои сулфатдор қувваи ионии маҳлул ба устувории комплексҳо кам таъсир мерасонад” [52]. Маълумот дар бораи комплексҳосилшавии нукраи(I) ва симоби(II) бо этилентиомочевина бо усули амперометрӣ аз тарафи як қатор олимони мавриди омӯзиш қарор гирифтааст. “Бо усули Ятсмирский шумораи комплексҳои ҳосилшуда ва собитай устувории пайвастиҳои комплекси ҳосилшуда ҳисоб карда шудааст. Муқаррар карда шудааст, ки симоби(II)

бо этилентиомочевина дар маҳлул ба реаксия ба таври зинагӣ дохил шуда, чор зарраи комплекси ва нукраи(I) бошад, се зарраи комплекси ҳосил мекунад. Таҳлилҳо нишон медиҳанд, ки собитаҳои умумии устувории пайвастиҳои комплекси нукраи(I) ва симоби(II) бо этилентиомочевина ба собитаҳои устувории пайвастиҳои комплекси тиомочевинӣ хеле наздик мебошанд. Дар асоси ин маълумоти таҷрибавӣ хулоса карда шудааст, ки координатсияшавӣ дар пайвастиҳои ҳосилшуда тавассути атоми сулфур мегузарад” [53]. Дар кори [54] бо усули кинетикӣ мувозинати системаи нукра(I)-атсетонитрил таҳқиқ шудааст. Таркиби комплекси AgCH_3CN^+ муқаррар ва устувории он муайян гардидааст. Собиҳои устувории зарраи комплекси ҳосилшуда ба 7,7 воҳиди логарифмӣ баробар аст. Бо усули ҳалшавандагӣ ҳосилшавии як зарраи комплекси нукра(I) бо атсетонитрил тасдиқ шудааст, ки ба намуди AgCH_3CN^+ мувофиқ мебошад. Собиҳои устувории муайянгардида аз рӯй натиҷаҳои ҳалшавандагӣ дар ҳарорати 298K 5,6 воҳиди логарифмиро ташкил медиҳад. Боос Г.А. ва дигарон раванди комплексоҳосилшавии тиосульфат-галогенидҳои нукраи(I) дар ҳудуди васеи концентратсияи галогенид ва сианид-ионҳо мавриди омӯзиш қарор додаанд. Муқаррар карда шудааст, “ҳосилшавии комплексиҳои тиосульфат-галогенидҳо дар системаи $\text{Ag}^+ - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{J} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ag}^+ - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{Br}^- - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ag}^+ - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ ва тиосульфат-сианидҳо дар системаи $\text{Ag}^+ - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{CN}^- - \text{H}_2\text{O}$ нишон дода шудааст. Муаллифони кори мазкур барои муайян кардани таркиб ва устувории пайвастиҳои комплекси усули Леден ва Фридманро истифода намудаанд” [55]. Дар корҳои [56] таъсири мутақобилаи нукраи(I) бо этилендиамин дар ҳудуди васеи pH-и маҳлул омӯхта шудааст. Ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси $[\text{AgHEn}]^{2+}$, $[\text{AgHEn}]^+$, $[\text{AgEn}_2]^{2+}$, $[\text{AgEn}_2]^+$ бо усули Эстерберт муқаррар карда шудааст. Муаллифони кор пайвастиҳои комплекси миси(II) ва нукраи(I)-ро бо этилендиамин муқоиса намудаанд. Диаграммаи тақсимшавии шаклҳои протонизатсияшуда, молекулавӣ ва депротонизатсияшударо сохта, муқаррар намудаанд, ки агар комплекси нукраи(I) бо этилендиамин протонизатсияшуда дар ҳудуди pH=5-9

ҳосил шавад, пас, пайвасти комплекси миси (II) дар муҳити пасти кислотагӣ ҳосил мешавад. Голуб А.М. ва дигарон “бо усули ҳалшавандагӣ ва потенциометрӣ ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси омехтаи роданидселенсанид ва йодидоселенсанидии нукраи(I)-ро дар маҳлули обӣ омехтаанд. Нишон дода шудааст, ки ҳосилшавии зарраҳои комплекси намуди $\text{AgJ}(\text{SeCN})_2^{2-}$, $\text{AgJ}(\text{SeCN})(\text{SCN})_2^{2-}$, $\text{Ag}(\text{SeCN})_3(\text{SCN})^{3-}$ ва $\text{AgJ}_3(\text{SeCN})^{3-}$ муқаррар ва бо усулҳои гуногун собитаҳои диссоциатсияи онҳо муайян карда шудааст. Исбот гардидааст, ки пайвастиҳои комплекси ҳосилшуда устувор мебошанд. Аз маҳлули ацетон комплексҳои таркиби $\text{KAg}(\text{SeCN})\text{J}_3 \cdot 0,5\text{CH}_3\text{COCH}_3$, $\text{KAg}(\text{SeCN})\text{J}_2$, $\text{KAg}(\text{SeCN})(\text{SCN})$, $\text{KAg}(\text{SeCN})(\text{SCN}) \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ синтез карда шудаанд” [57]. Бо усули потенциометрӣ дар қори [58] маълумот дар бораи таркиб ва сохти пайвастиҳои комплекси нукра бо 2,2,6,2- трипиридин дар маҳлули пропилен- карбонат оварда шуда, собитаҳои устувории ҳосилшавии пайвастиҳои AgL^+ ва AgL_2^+ ҳисоб карда шудаанд, ки ба $\beta_1=1,86 \cdot 10^5$, $\beta_2=4,57 \cdot 10^8$ баробар мебошанд. Бо истифода аз усулҳои кулонометрия ва волтамперометрия раванди оксидшавӣ ва бақароршавӣ дар маҳлулҳои комплексҳои нукраи(I) ва нукраи (II) бо лиганди мазкур омӯхта шуда, потенциалҳои формалии оксидшавӣ-барқароршавии $\text{Ag}(\text{L})_2^{2+}/\text{Ag}(\text{L})^+$ ва Ag ёфта шудаанд, ки ба 1,2 ва 1,40 В баробар мебошанд.

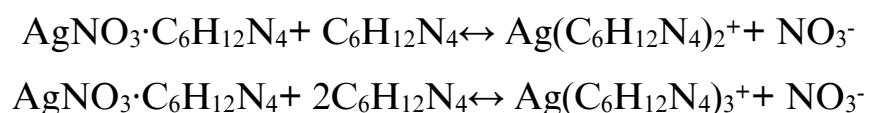
Омӯзиши пайвасти комплекси нукраи(I) бо 5-фторуратситил аз тарафи ба роҳ монда шудааст. Таҳқиқотҳо нишон медиҳанд, ки “ҳангоми баҳамтаъсиркунии нукраи(I) бо 5-фторуратсетил вобаста ба таносуби реагентҳо пайвасти комплекси $\text{Ag}_2(\text{ФУ-Н})$, $\text{K}_2[\text{Ag}_2\text{ФУ-Н}]$ ва $[\text{AgФУ}_2]$ ҳосил мешаванд (ки дар ин ҷо ФУ-молекулаи фторуратсетил мебошад). Муаллифони қор ба ғайр аз дар намуди саҳт ҷудо кардани пайвастиҳои комплексӣ инчунин дар маҳлул низ комплексҳислқуниро мавриди омӯзиш қарор гирифтанд. Бо усули титронии потенциометрӣ ва бо истифода аз электроди нукрагӣ раванди комплексҳосилшавиро омехта, собитаҳои ноустувории зарраи комплекси муайян намудаанд. Қимати миёнаи константаи умумии устуворӣ ба $\lg\beta=8,18 \pm 0,05$ баробар шудааст.

Муқаррар гардидааст, ки ҳосилшавии пайвасти комплекси 5-фторуратсил бо нукраи(I) нисбат ба пайвасти комплекси нукраи(I) бо 3-меркаптопурин зудтар мушоҳида мегардад” [59]. Дар кори [60] ба усули потенциометрӣ ва Леден таркиб ва усутвории пайвастҳои комплекси нукраи(I) бо 2,2-дипиридил-6-фенил оварда шуда, собитаҳои умумии устувории зарраҳои комплекси намуди Ag(dpp)^+ , Ag(dpp)_2^+ ҳисоб карда шудаанд, ки чунин қиматҳоро доро мебошанд: $\beta_1 = 2,4 \cdot 10^3$ ва $\beta_2 = 6,8 \cdot 10^5$. Пайвасти комплекси $\text{Ag(dpp)(NO}_3)_2$ тавассути оксидшавии анодии Ag(dpp)NO_3 ҳосил шудааст. Бо истифода аз волтамперометрияи сиклӣ ва кулометрияи амперостатикӣ, мавҷудияти системаи оксиду барқароршавӣ муқаррар карда шудааст:



Потенсиали формалии оксиду барқароршавӣ ба 1,640 ва 1,490В баробар мебошад.

Муаллифони кори [61] таъсири мутақобилаи Ag(I) -ро бо уратропин дар маҳлули обӣ, системаҳои $2\text{AgNO}_3\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{-H}_2\text{O}$ ва $\text{AgNO}_3\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{-H}_2\text{O}$ омӯхтаанд. Муқаррар карда шудааст, ки пайвасти ҳосилшуда ҳалшавандагии кам дорад. Ҳалашавандагии баланди $2\text{AgNO}_3\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ бо изофаи уратропин ба ақидаи муаллифони кор ба раванди комплексҳосилшавӣ дар система вобаста буда, аз рӯи реаксияи зерин мегузарад:



Собитаи ноустувории пайвастҳои комплексӣ ба $5,71 \cdot 10^{-4}$ ва $1,28 \cdot 10^{-3}$ баробар мебошад. Таҳқиқотчиёни кори [62] барои ҳалли масъалаи номувофиқатии маълумоти адабиёт оид ба собитаҳои устувории комплексҳои этаноламин бо нукраи (I), бо истифода аз усули рН-метрӣ ва потенциометрӣ, раванди комплексилшавии нукраи(I)-ро бо моноэтаноламин омӯхтаанд. Собиҳои устувории комплексҳои нукраи(I)

бо моноэтаноламин ба $\lg K_1=3,15$ ва $\lg K_2=3,50$ баробар аст. Кори [63] ба таҳқиқи устувории пайвастҳои комплекси симоби(II) ва нукраи(I) бо тиосемикарбазид бахшида шудааст. Нишон дода шудааст, ки барзиёд будани концентратсияи тиосемикарбазид дар маҳлул пайвасти комплекси намуди $[\text{Hg}(\text{TS})_4]^{2+}$ ҳосил мешавад, ки устувории он ба $26,25 \pm 0,07$ воҳ.лог. баробар мебошад. Дар ҳамин кор эффекти гармии реаксияи комплексҳосилшавӣ ва собитаҳои устувории пайвасти комплекси намуди $\text{Ag}(\text{TS})_3^+$ низ ҳисоб карда шудааст, ки он ба $12,76 \pm 0,08$ воҳ. Лог. баробар аст.

Аминҷонов А.О. бо ҳамкоронашон «раванди комплексҳосилшавии рении (V)-ро бо N,N- этилентиомочевина дар ҳарорати 273K ва муҳити кислотаи HCl омехтаанд. Нишон дода шудааст, ки бо зиёдшавии концентратсияи кислотаи HCl аз 5 то 7мол/л дар маҳлул собитаҳои устувории пайвастҳои комплекси ҳосилшуда кам мешаванд» [64]. Комплексҳосилшавии кобалт(II) ва никел (II) бо кислотаи аспарагинат бо усули титронии рН-метрӣ дар кори [65] омехта шудааст. Собитаи диссоциатсияи кислотаи аспарагинат ва собитаҳои устувории онҳо бо истифода аз усули Беррум муайян карда шудааст. Нишон дода шудааст, ки дар ҳудуди $\text{pH} < 2$ будан кислота дар намуди катион ва свитер-ион, дар pH аз 4 то 8 дар шакли свитер ион ва дар $\text{pH} > 10$ дар шакли анион вучуд дорад. Муқаррар карда шудааст, ки ҳангоми титронии потенциометрии маҳлули кислотаи аспарагинат бо маҳлули кобалти(II) ва никели(II) дар раванди комплексҳосилшавӣ ҳам свитер ион ва ҳам шакли депротонизатсияшудаи кислотаи аспаргинат бо кобалт ва никел иштирок мекунад. Коробейников Е.Ю. ва Меркулов Д.А. раванди комплексҳосилшавии кобалти(II) ва никели(II)-ро бо кислотаи нитрилотриметилфосфонат бо истифода аз усули спектрофотометрияи таҳлил дар маҳлули обӣ омехтанд. “Собитаҳои устувории пайвастҳои комплексӣ ҳисоб гардида, диаграммаи тақсимшавии зарраҳои комплексӣ сохта шудааст. Муқаррар карда шудааст, ки дар муҳити кислотагӣ собитаҳои умумии устуворӣ вобаста ба pH ҳар гуна тағйир меёбанд. Дар

ҷадвали 1.1. натиҷаҳои собитаҳои устуворӣ барои пайвастиҳои комплекси кобалти(II) ва никели (II) бо кислотаи нитрилотриметилфосфонат дар қувваи ионии 0,1 мол/л NaClO₄ ва ҳарорати 20°C оварда шудааст.

Ҷадвали 1.1.- Собиҳои устувори пайвастиҳои комплекси кобалти(II) ва никели (II) бо кислотаи нитрилотриметилфосфонат дар қувваи ионии 0,1 мол/л NaClO₄, T=20°C

Комплекс	Ҳудуди pH	lgβ	Комплекс	Ҳудуди pH	lgβ
[CoH ₃ Ntf]	1,5-1,9	31,54±0,16	[NiH ₃ Ntf]	1,3-1,9	32,54±0,14
[CoH ₂ Ntf] ²⁻	3,4-3,7	28,67±0,062	[NiH ₂ Ntf] ²⁻	3,4-3,7	29,23±0,23
[CoHNtf] ³⁻	5,7-7,6	24,51±0,035	[NiHNtf] ³⁻	5,1-6,8	25,65±0,20
[CoNtf] ⁴⁻	>10,8	15,48±0,044	[NiNtf] ⁴⁻	>10,0	17,32±0,25

Аз ҷадвали 1.1 дида мешавад, ки пайвастиҳои комплекси никел бо лиганди мазкур нисбат ба пайвастиҳои комплекси кобалт устувортар мебошанд, ки ин аз қатори Ирвинг-Вилиямс барои металлҳои дузаряда мувофиқат мекунад. Ҳамаи собитаҳои устувори комплексиҳои никели(II) бо як тартиби муайян аз собитаҳои умумии устувори комплексиҳои кобалти(II) зиёд мебошанд” [66]. Комплексиҳои миси(II) бо ампинсилини, амокситсилини ва сефалексин дар қори [67] оварда шудааст. Таҳқиқоти таҷрибавӣ бо усули pH-метрӣ дар ҳарорати 20°C ва қувваи ионии 0,1M нитрати калий гузаронида шудааст. Муайян карда шудааст, ки миси(II) бо лигандҳои номбаршуда, шаклҳои комплексиҳои намуди CuL ва Cu(OH)L-ро ҳосил мекунад.

Амиров Р.Р. ва ҳамкоронашон бо усули спектрофотометрии таҳлил “раванди комплексиҳои оҳани(III)-ро бо тирон (4,5-диоксибензол–1,2-дисулфонат-ион) дар маҳлули обии металлҳои ишқорӣ ва ишқорзаминӣ омӯхтаанд. Бо усули спектроскопӣ ва моделсозии компютерӣ аввалин маротиба ҳосилшавии анионҳои бис- ва трис-лиганди комплексиҳои оҳани(III) бо 4,5-диоксибензол –1,2-дисулфонат-ион дарёфт намудаанд. Нишон дода шудааст, ки ионҳои металлҳои ишқорӣ ва

аммоний бо бис- ва трис-тиронат комплексҳои оҳани(III) ассотисатсия шуда, бо ҳосилшавии зарраҳои комплекси намуди $MFeL_2^{4-}$, $M_3FeL_3^{6-}$ ва $M_4FeL_3^{5-}$ ($M=Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$) оварда мерасонад. Бо зиёдшавии андозаи катион дар қатори металлҳои ишқорӣ эффект баланд шуда, барои ионҳои K^+ , Rb^+ ва Cs қариб як хел тағйир меёбад. Барои катионҳои ишқоризаминӣ бошад ($M=Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}$) ҳосилшавии ассотсиатҳои $MFeL_2^{3-}$ ва $M_3FeL_3^{5-}$ низ мушоҳида шудааст, ки устувории онҳо аз рӯи қатори катионҳои номбаршуда зиёд мегардад. Дар чадвал собитҳои устувории пайвастиҳои ҳосилшуда ва параметрҳои спектралӣ, магнитӣ ва ассотситасияи онҳо бо металлҳои ишқорӣ оварда шудааст.

Аз натиҷаҳои дар чадвали 1.2 овардашуда дида мешавад, ки устуворӣ ҳангоми гузаштан аз катиони Li^+ , ба катиони K^+ , аввал зиёд шуда, баъдан қариб тағйир намеёбад. Бо зиёдшавии миқдори намак эффект пурзуртар мегардад.

Чадвали 1.2. - Собитҳои устувории пайвастиҳои ҳосилшуда ва параметрҳои спектралӣ, магнитӣ ва ассотситасияи онҳо бо металлҳои ишқорӣ

M^{II}	FeL_2				FeL_3			
	lgK^{app}	lgK ($MFeL_2$)	$lg\beta$ (ϵ)	lgK^{add} ($MFeL_2$)	lgK^{app}	lgK (M_2FeL_3)	$lg\beta$ (ϵ)	lgK^{add} (M_2FeL_3)
Mg	-4.4	-3.1	37.5 (3301)	3.1	-13.3	-10.7	50.2 (5575)	8.4
Ca	-3.3	-2.0	38.6 (3052)	4.2	-9.6	-6.9	54.0 (5658)	12.2
Sr	-3.5	-2.2	38.4 (2868)	4.0	-9.9	-7.3	53.6 (5668)	11.8
Ba	-2.8	-1.4	39.4 (2866)	5.0	-8.4	-5.9	55.0 (5627)	13.2
вода	-6.2		34.4 (2900)		-19.1		41.8 (6200)	

Натиҷаҳои бадстовардашуда оиди устувории пайвастиҳои комплекси оҳани(II) бо тиронат метавонанд ҳамчун методика барои муайян кардани оҳани(II) ба таври селективӣ ва ҳискунандагии баланд истифода шаванд” [68]. Бо усулҳои колориметрияи рост, рН-метрӣ ва

спектрофотометрӣ ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси омехталиганд ЭДТА (этилендиаминтетраатсетат) оҳани(III) бо иминодиатсетат ва этилендиамин дар маҳлулҳои обӣ аз тарафи муаллифон Пирэу Д.Ф., Козловский Е.В. ва Груздев М.С. омехта шудааст. Таҳлилҳо нишон доданд, ки “раванди комплексҳосилшавӣ зинагӣ мегузарад ва барои пайвастиҳои комплекси ҳосилшуда функсияҳои термодинамикӣ ҳисоб гардидаанд. Дар ҷадвали 1.3. натиҷаҳои собитҳои устуворӣ ва функсияҳои термодинамикӣ оварда шудааст.

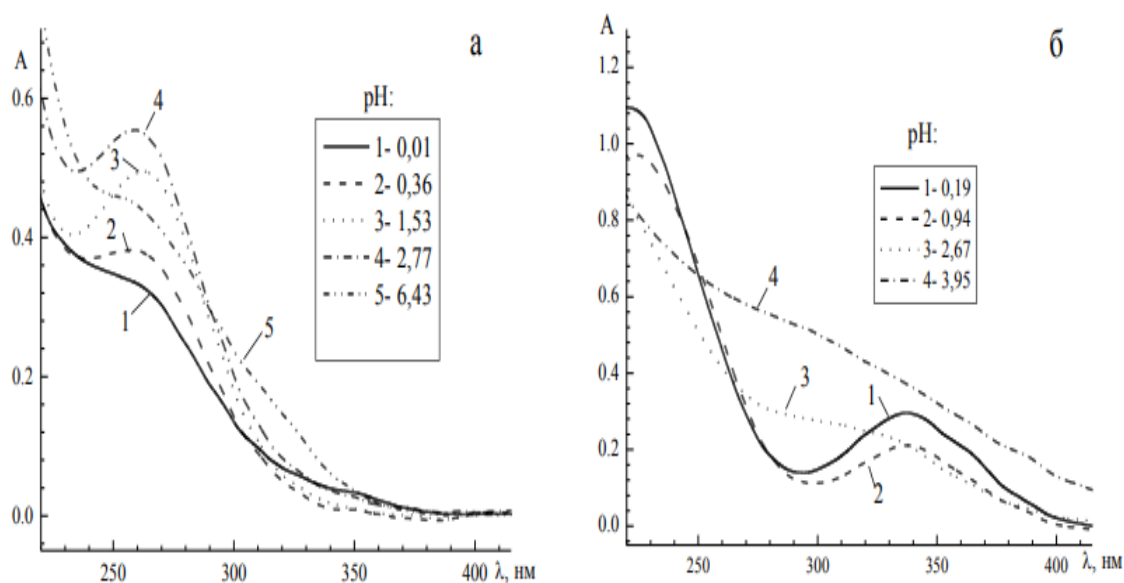
Ҷадвали 1.3. - Натиҷаҳои собитҳои устуворӣ ва функсияҳои термодинамикии пайвастиҳои комплекси омехталиганд ЭДТА (этилендиаминтетраатсетат) оҳани(III) бо иминодиатсетат ва этилендиамин дар маҳлулҳои обӣ

Реаксия	$\lg K$	$-\Delta_r G^0$, кҶ/мол	$\Delta_r H$, кҶ/мол	$\Delta_r S$, Ҷ/моль К
$\text{FeEdta}^- + \text{OH}^- = \text{FeEdtaOH}^{2-}$	$6,78 \pm 0,03$	$38,70 \pm 0,17$	$-30,09 \pm 0,55$	$28,9 \pm 1,9$
$\text{FeEdta}^- + \text{Ida}^{2-} = \text{FeEdtaIda}^{3-}$	$4,44 \pm 0,16$	$25,34 \pm 0,91$	$-14,48 \pm 0,38$	$36,4 \pm 3,3$
$\text{FeEdta}^- + \text{En} = \text{FeEdtaEn}^-$	$5,26 \pm 0,08$	$30,02 \pm 0,46$	$-26,71 \pm 0,92$	$11,1 \pm 3,4$

Аз натиҷаҳои дар ҷадвал овардашуда дида мешавад, ки усутувории пайвасти комплекси намуди FeEdtaOH^{2-} нисбати дигар зарраҳои комплексӣ зиёдтар мебошад. Координатсияшавии оҳанро бо лиганд муаллифони кор аз ҳисоби атоми нитроген меҳисобанд. Энталпия дар ҳамаи марҳилаҳои комплексҳосилшавӣ қимати манфиро доро мебошад, яъне реаксия ба таври экзотермӣ мегузарад” [69].

Маълумот оид ба раванди комплексҳосилшавии оҳани(III) бо кислотаи оксиэтилидендифосфонат(ОЭДФ) дар маҳлулҳои обӣ бо усули спектрофотометрӣ ва потенциометрӣ дар ҳудуди рН аз 0 то 12 дар кори [70] оварда шудааст. Муқаррар карда шудааст, ки дар консентратсияи оҳани(III) 10^{-4} - 10^{-3} мол/л ва изофаи ОЭДФ дар маҳлул танҳо комплексҳои да об ҳалшавандаи намуди $\text{FeH}_3\text{L}^{2+}$ ($\lg \beta = 29,8$ (СФ)); FeH_2L^+ ($\lg \beta = 29,7$ (СФ), $\lg \beta = 31,5$ (ПТ)); FeHL ($\lg \beta = 27,4$ (СФ), $\lg \beta = 28,8,5$ (ПТ)); FeL^- ($\lg \beta = 23,4$ (СФ), $\lg \beta = 22,3$ (ПТ)); $\text{Fe}(\text{OH})\text{L}^{2-}$ ($\lg \beta = 27,9$ (ПТ)) ҳосил мешаванд. Устувории баланди комплексҳо аз ҳудуди рН вобаста аст. Муаллифони

кор бо усули спектрофотометрияи таҳлил фурубарии пайвасти комплекси оҳани(III) бо ОЭДФ (H_4L) вобаста ба pH-и маҳлул чен намуданд, ки дар расми зерин оварда шудааст:



Расми 1.1. - Спектри фурубарии пайвасти Fe(III)-ОЭДФ (а) ва Fe(III) дар ҳудуди гуногуни pH

Нишон дода шудааст, ки Fe(III) бо ОЭДФ чор шакли комплекси ҳосил мекунад. Барои шаклҳои комплекси ҳосилшуда диаграммаи тақсимшавӣ вобаста ба дараҷаи титронӣ сохта шудааст. Таҳлилҳо нишон доданд, ки оҳани(III) дар ҳудуди консентратсияи 10^{-4} - 10^{-3} мол/л бо ОЭДФ танҳо пайвасти комплекси ҳалшавандаро ҳосил мекунад.

Бо истифода аз спектроскопияи электронӣ ва реалаксатсияи магнитии ядрои комплексҳосилшавии оҳани(III)-ро бо кислотаи диоксобензоат (3,4-DHB, H_3L) дар ҳудуди васеи pH ва консентрасияи реагентҳо муаллифони Амиров Р.Р., Зиятдинова А.Б. ва дигарон омӯхтаанд [71]. Исбот карда шудааст, ки оҳани(III) бо лиганди омӯхташуда пайвасти комплекси намуди $[FeL]$, $[FeL_2]$ ва $[FeL_3]$ -ро ҳосил мекунад. Барои пайвасти комплексие, ки як лиганд дар сфераи дохилии дорад собитаи усутворӣ муайян карда шудааст. Муқаррар карда шудааст, ки оҳан бо 3,4-DHB, H_3L пайвасти комплекси полиядроиро дар маҳлули обӣ ҳосил мекунад. Дар ҷадвали 1.4. параметрҳои спектралӣ ва собитаҳои

усутувории комплексҳо бо кислотаи 3,4-диоксибензоат ва тирон оварда шудааст.

Ҷадвали 1.4. - Параметрҳои спектралӣ ва собитҳои усутувории комплексҳои оҳан бо кислотаи 3,4-диоксибензоат ва тирон

Комплекс	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	ϵ_{λ} , $\text{M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\lg K_n$	$\lg \beta_{\text{групп}}$	$\lg \beta_{\text{общ}}$
3,4 кислотаи диоксибензоат					
FeL	670	1550	-2.08 ± 0.07	24.3	24.3
FeL ₂	570	4500	-11.94 ± 0.15	16.6	40.9
FeL ₃	485	5900	-30.2 ± 0.10	8.7	49.6
тирон					
FeL	660	1900	0.5 ± 0.1	20.8	20.8
FeL ₂	550	4700	-6.2 ± 0.1	13.6	34.4
FeL ₃	480	6200	-19.1 ± 0.2	8.2	42.6

Аз ҷадвал бармеояд, ки собитҳои устувории оҳани(III) бо тирон нисбат ба кислотаи 3,4-диоксибензоат устувортар мебошанд. Аз таҳлили муқоисавии параметрҳои спектри пайвастиҳои комплекси оҳани(III) бо 3,4-DHB ва тирон дида мешавад, ки ҳамаи комплексҳо бо лигандҳои омехташуда ба якдигар сохти наздик доранд. Кори [72,73] ба омӯзиши комплексҳосилшавии нукраи(I) бо 1-формил, 1-атсетил-3-тиосемикарбазид ва этилентиомочевина дар маҳлули обӣ ва ҳароратҳои 273-328K бахшида шудааст. Муайян карда шудааст, ки нукраи(I) бо 1-формил ва 1-атсетил-3-тиосемикарбазид [72] зинагӣ ба реаксия дохил шуда се зарраи комплекси ҳосил мекунад. Усутивории зарраҳои комплекси нукраи(I) бо тиосемикарбазид ва ҳосилаҳои он аз рӯи қатори зерин тағйир меёбад: ТСК>1-ФТСК>1-А-3-ТСК. Таҳлилҳо нишон доданд, ки собитҳои умумии устувории пайвасти комплекси се лигандоштаи нукраи(I) бо тиосемикарбазид ба $5,7 \cdot 10^{12}$ пайвастиҳои комплекси нукраи(I) бо 1-атсетил-3-тиосемикарбазид $3,98 \cdot 10^{12}$ бо 1-формил ба $2,88 \cdot 10^{10}$ баробар аст. Нишон дода шудааст, ки собитҳои умумии усутувории комплексҳо вобаста аз ҳарорат кам мегарданд, ин далели таҷрибавиро муаллифони кор аз экзотермӣ будани реаксияҳо мефаҳмонанд. Дар асоси собитҳои концентратсионӣ собитҳои

термодинамикӣ вобаста ба қувваи ионии маҳлул ҳисоб шудааст. Бо истифода аз усули коэффитсенти ҳароратӣ функсияҳои термодинамикӣ ҳисоб шудааст, ки қимати онҳо дар ҷадвали 1.5. оварда шудааст:

Ҷадвали 1.5. - Функсияҳои термодинамикии пайваستҳои комплекси нукраи(I) бо 1-формил ва 1-атсетил-3-тиосемикарбазид

Пайвастҳои комплекси	ΔH , кҶ/мол	ΔG , кҶ/мол	ΔS , Ҷ/мол·К
$[Ag(H_2O)_3(1-A-3-TCK)NO_3]$	-29,14	-17,16	-34,26
$Ag(H_2O)_3(1-F-3-TCK)NO_3$	-50,03	-38,10	-38,61

Аз ҷадвал дида мешавад, ки энергияи Гиббс барои пайвастҳои комплекси ҳангоми гузаштан аз 1-формил-3-тиосемикарбазид ба 1-атсетил-3-тиосемикарбазид қимати манфитарро зоҳир менамояд. Муаллифони кор ин далелро бо факторҳои стерикӣ алоқаманд менамоянд.

Дар кори [73] раванди комплексҳосилшавии нукраи(I) бо N,N-этилентиомочевина дар ҳароратҳои 288-328К бо усули потенциометрии таҳлил омӯхта шудааст. Барои муайян кардани шумораи зарраҳои комплекси ва собитаҳои умумии устувории онҳо вобастагии фарқи потенциал аз консентратсияи лиганд сохта шудааст. Муайян гардидааст, ки нукраи(I) бо N,N-этилентиомочевина зинагӣ ба реаксия дохил шуда, се зарраи комплекси ҳосил мекунад. Барои муайян кардани собитаҳои умумии устуворӣ функсияи Леден истифода карда шудааст. Дар ҷадвали 1.6. собитаҳои умумии устувории комплекси вобаста ба ҳарорат оварда шудааст.

Ҷадвали 1.6. -Собитаҳои умумии устувории пайвастҳои комплекси нукра(I) бо N,N-этилентиомочевина

T, K	288	298	308	318	328
β_1	$3,38 \cdot 10^6$	$7,58 \cdot 10^5$	$7,07 \cdot 10^5$	$2,88 \cdot 10^5$	$1,17 \cdot 10^5$
β_2	$2,18 \cdot 10^9$	$4,89 \cdot 10^8$	$4,62 \cdot 10^8$	$2,23 \cdot 10^8$	$8,12 \cdot 10^7$
β_3	$4,36 \cdot 10^{11}$	$2,23 \cdot 10^{11}$	$2,18 \cdot 10^{11}$	$6,60 \cdot 10^{10}$	$4,36 \cdot 10^{10}$

Аз таҳлили ҷадвал бармеояд, ки бо зиёдшавии ҳарорат камшавии устувории собитаҳои умумӣ мушоҳида мегардад. Аммо ҳарорат ба собитаҳои зинагӣ гуногун таъсир мерасонад. Агар барои зарраи комплекси якум бо зиёдшавии ҳарорат камшавии собитаи устуворӣ мушоҳида карда шавад, пас, барои зарраи комплекси дуюм ва сеюм ҳарорат таъсири назаррас мерасонад.

Омӯзиши комплексҳосилшавии металлҳои интиқолӣ бо як қатор ҳосилаҳои имидазол дар корҳои [74-79] оварда шудааст. Бо истифода аз усули потенциометрии таҳлил комплексҳосилшавии нукраи(І) бо 2-меркаптобензимидазол дар ҳароратҳои 278-318К дар қори [74] оварда шудааст. Сабитаҳои умумии устуворӣ ва функсияҳои термодинамикӣ ҳисоб карда шудааст. Муқаррар гардидааст, ки дар худ ба худ гузариши реаксияи комплексҳосилшавӣ омили энталпия мусоидат мекунад. Муаллифон Сафармамадов С.М. ва Мабатқадамова К.С. дар қори [75] комплексҳосилшавии кадмий(ІІ)-ро бо 1-метил-2-меркаптоимидазол мавриди омӯзиш қарор додаанд. Таркиби пайвастиҳои ҳосилшуда бо усулҳои физико-химиявӣ омӯхта шудааст. Муаллифони кор комплексҳосилшавиро дар муҳити кислотагӣ ва ишқорӣ дида баромадаанд. Дар асоси таҳқиқотҳои СИ лиганди озод ва пайвастиҳои комплекси синтезкардашуда хулоса карда шудааст, ки молекулаи 1-метил-2-меркаптоимидазол бо кадмий(ІІ) вобаста ба муҳит, монодентатӣ тавассути атоми сулфуруи гурӯҳи тионӣ ва бидентатӣ тавассути атоми сулфур ва нитрогени гурӯҳи пиридинӣ дар координатсияшавӣ иштирок мекунад. Скорик Н.А. бо ҳамкоронашон синтези пайвастиҳои комплекси руҳи(ІІ) ва дигар металлҳои гузаранда бо кислотаи себ ва имидазол ба роҳ монданд. Нишон дода шуд, ки “дар асоси синтези малати кобалт (ІІ), миси (ІІ) ва руҳ $M\text{Malat}3\text{H} \cdot 20$ дар рН 6,5-7,8 имидазолатҳои таркибашон $M\text{Im} \times \text{Malat}n\text{H} \cdot 20 (x=1,3; n=0-3)$ ба даст оварда шудаанд. Коркарди методикаи синтези комплексиҳои малатии ин металлҳо бо имидазол пешниҳод шуда, хосиятҳои термикӣ ва спектралӣ пайвастиҳои синтезкардашуда омӯхта шудааст. Бо истифода аз усули изомолярӣ

мушоҳида карда шуд, ки дар сиситемаҳои бинарӣ раванди комплексҳосилшавии зинагӣ мегузарад ва собитаҳои устувории пайвастиҳои ҳосилшуда муайян гардидааст. Бо усули фото ва спектрофотометрӣ дар маҳлули обӣ, рН 6,5-7,3 барои Co^{2+} ва Cu^{2+} таркиби пайвасти комплекси монолигандии $[\text{MIm}_2]^{2+}$, $[\text{M} \text{Malat}]$, муқарар карда шуда, устувории пайвастиҳои комплекси билигандҳои имидазолатҳо $[\text{MIm} \text{Malat}]$, $[\text{MIm-Malat}]$ муайян гардид. Дар асоси натиҷаҳои СИ, муаллифони кор ба хулосае омадаанд, ки атоми нитрогени гуруҳи придинии имидазол бо кобалти(II), миси(II) ва руҳи(II) дар комплексҳосилшавӣ иштирок мекунад” [76].

Муаллифони кори [77] раванди комплексҳосилшавии миси(II) ва руҳи(II)-ро бо (L) 2-(1-винилимидазол-2-ил)-бензимидазол ва $\text{L}'=2$ -(1-этилимидазол-2-ил)бензимидазол таҳқиқ намудаанд. Пайвастиҳои комплекси намуди $[\text{Cu}(\text{L})\text{Cl}_2]$ (I) ва $[\text{Zn}(\text{L}')\text{Cl}_2]$ -ро синтез карда, сохти онҳоро бо усули рентгеноструктурӣ муайян намудаанд. Ҳангоми таҳлили натиҷаҳо нишон дода шудааст, ки сарфи назар аз яхела будани лигандҳо, сохти пайвастиҳои комплекси I ва II фарқият доранд. Ба ақидаи муаллифони кор, чунин тағйирёбӣ ба сохти электронии металлҳо, ки дар комплексҳосилшавӣ иштирок доранд, вобастагӣ дорад. Эшова Г.Б. ва дигар ҳамкоронашон комплексҳосилшавии миси(II)-ро бо имидазол мавриди таҳқиқ қарор додаанд. Аз рӯи натиҷаҳои муаллифони кор исбот намудаанд, ки “миси(II) бо имидазол зинагӣ ба реаксия дохил шуда, 5 зарраи комплекси дар ҳудудҳои гуногуни рН ҳосил мекунад. Барои зарраҳои комплекси ҳосилшуда собитаҳои устуворӣ ҳисоб карда шудааст. Дар ҷадвали 1.7. қимати параметрҳои моделии пайвастиҳои комплекси $\text{Cu}(0)$, $\text{Hg}-\text{Cu}(\text{II})$ -имидазол- H_2O дар ҳарорати 298,16K оварда шудааст.

Ҷадвали 1.7. - Қимати параметрҳои моделии пайвастиҳои комплекси Cu(0), Hg - Cu(II)-имидазол-H₂O дар ҳарорати 298,16K

№	Пайвасти комплексӣ	Собитаи устуворӣ lgβ	α _{макс} %	pH
1	[Cu(HL) ₂] ²⁺	4,99±0,02	24,2	2,2
2	[CuHL(OH)] ⁺	11,38±0,02	22,4	3,8
3	[Cu (HL) ₂ (OH)] ⁺	2,19±0,02	32,4	5,5
4	[Cu ₂ (HL) ₂ (OH) ₂] ²⁺	6,50±0,02	72,4	7,6
5	[Cu ₂ (HL) ₂ (OH) ₃] ⁺	20,69±0,02	100,0	9,2

Аз натиҷаҳои дар ҷадвал овардашуда дида мешавад, ки собитаҳои устуворӣ вобаста ба pH-и маҳлул гуногун тағйир меёбанд. Муаллифон чунин меҳисобанд, ки функсияи оксидонӣ на танҳо барои ҳисоб кардани натиҷаҳо, балки барои аниқ муайян кардани ҳосилшавии комплекс бо атоми металл дар шакли оксидшуда ё барқароршуда, истифода мешавад [78]”. Раванди комплексҳосилшавии H[AuCl₄]⁻ бо 2-метилимидазол аз тарафи Баҳром Д. бо ҳамкоронашон мавриди омузиш қарор дода шудааст. “Дар асоси натиҷаҳои таҷрибавӣ маълум гардид, ки H[AuCl₄]⁻ бо 2-метилимидазол зинагӣ ба реаксия дохил мешавад ва се зарраи комплекси таркибашон гуногунро ҳосил мекунад. Дар асоси натиҷаҳои pH-метрӣ ва диаграммаи тақсимшавии шаклҳои 2-метилимидазол вобаста ба pH муқаррар карда шудааст, ки дар раванди комплексҳосилшавӣ шакли молекулавии 2-метилимидазол иштирок дорад. Нишон дода шудааст, ки H[AuCl₄]⁻ бо 2-метилимидазол се зарраи комплекси намуди [AuLCl₃]⁰ ; [AuL₂Cl₂]⁺; [AuL₃Cl]²⁺ ро ҳосил мекунад. Бо зиёдшавии ҳарорат собитаҳои устувори комплексо меафзояд. Ин далели таҷрибавӣ аз эндотермӣ будани ҳамаи реаксияҳои комплексҳосилшавӣ шаҳодат медиҳад. Қимати энергияи Гиббс дар ҳамаи стадияҳои комплексҳосилшавӣ қимати манфӣ дорад. Чараёни худ ба худгузари реаксияи комплексҳосилшавӣ аз ҳисоби омили энтропия муайян карда мешавад” [79].

Дар кори [80] маълумот дар бораи синтез ва хосияти пайвастиҳои координатсионии кобалти(II) ва никели(II) бо имидазол оварда

шудааст. Бо истифода аз усули ҳалшавандагии изотермикӣ мувозинати фазаҳо дар ду система об-намак омӯхта шудааст: $\text{CoSO}_4 - \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ва $\text{NiSO}_4 - \text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Дар натиҷа муайян шудааст, ки дар ин системаҳо пайваستҳои комплекси таркибашон $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I) ва $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II) ҳосил мешаванд. Таркиби пайвастҳои ҳосилшуда бо усулҳои гуногуни физикӣ-химиявӣ омӯхта шудааст. Дар асоси таҳлилҳои муқоисавӣ раванди термолизи лиганд ва комплекс муқаррар гардидааст: дар комплексҳои (I) ва (II) оби кристаллизатсионӣ ва лиганди гетеросиклӣ имидазол зинагӣ таҷзия мешавад. Муайян карда шудааст, ки марҳилаҳои тағйирёбии гармӣ аз табиати атсидолиганд, иони комплексҳосилкунанда ва сохти комплекси хелатӣ вобастагӣ дорад. Аз маълумотҳои таҳлили рентгенофазаӣ бармеояд, ки пайвасти кристаллии комплексҳои (I) ва (II) ба системаи моноклинӣ тааллуқ дорад. Бо истифода аз СИ муайян карда шуд, ки имидазол ҳамчун лиганди монодентатӣ тавассути атоми нитрогени гуруҳи пиридинӣ бо металлҳо координатсия мешавад. Моделсозии мувозинати ҳосилшавии комплексҳои полиядроии никел бо кислотаи 2-амино-3-(имидазол-ил) пропианат дар қори [81] оварда шудааст. Бо усули спектроскопияи абсорбсионӣ дар фони NaClO_4 мувозинати протолитӣ ва координатсионӣ барои системаҳои ду ва сегона, ки аз никели(II), этилендиаминтетраатсетат ва кислотаи 2-амино-3-(имидазол-2-ил)-пропанат иборат аст омӯхта шудааст. Бо истифода аз усули моделсозии математикӣ муайян карда шуд, ки барои тавсифи вобастагии таҷрибавии абсорбсия ба муҳит ва консентратсияи компонентҳо дар маҳлул ба сифати модели эҳтимолӣ собитҳои диссоциатсияи лиганд, собитҳои устувории гомолигандҳо, гетеролигандҳо ва комплексҳои полиядроӣ дохил карда мешаванд. Собитҳои мувозинатии реаксияҳо ва собитҳои умумии устувории комплексҳои ҳосилшаванда муайян шуда, сохти эҳтимолии пайвастҳои комплексӣ пешниҳод карда шудааст.

Қори [82] ба омӯзиши боҳамтаъсиркунии палладий (II) бо кислотаи [1-гидрокси-2-(1-имидазол-1-ил)-этилен]би фосфонат дар маҳлули

физиологӣ баҳшида шудааст. Муаллифони кор бо усули рН-метрӣ, потенциометрӣ ва спектороскопияи ядроӣю магнитӣ комплексҳосилшавии $K_2[PdCl_4]$ ро бо кислотаи [1-гидрокси-2(1Н-имидазол-1-ил)этилиден]бисфосфонат таҳқиқ намудаанд. Собитаҳои устувории пайвастҳои комплекси анионии таркиби $[PdH_2LCl_3]^{3-}$ ($\lg\beta = 37.82(0.09)$) ҳисоб карда шудааст. Муқаррар карда шудааст, ки палладий(II) бо имидазол тавассути атоми нитрогени ҳалқаи имидазол монодентатӣ дар координатсияшавӣ иштирок менамояд. Муаллифони кори мазкур бағайр аз дар маҳлул раванди комплексҳосилкунӣ омӯхтан, инчунин пайвастҳои комплекси дар намуди саҳт низ ҷудо намудаанд. Хулоса карда шудааст, ки вобаста ба таносуби табиати лиганд ва рН-и маҳлул пайвастҳои комплекси ҳосил мешаванд, ки аз 1 то 4 молекулаи лиганд доранд.

Синтез, тавсифи спектроскопӣ ва соҳти кристаллии пайвастҳои координатсионии хлориди миси(II) бо имидазол дар кори [83] оварда шудааст. Бо истифода аз спектроскопияи ИС муайян карда шудааст, ки имидазол худро ҳамчун лиганди монодентатӣ нишон дода дар координатсияшавӣ бо металл тавассути N-атоми пиридинии ҳалқаи имидазол иштирок мекунад. Ин хулосаро ҳисобҳои назариявии химияи квантӣ аз рӯи соҳти электронии имидазол тасдиқ мекунанд.

Дар корҳои [84-93] раванди комплексҳосилшавии як қатор металлҳои интиқолӣ дар муҳитҳои гуногуни кислотаи хлорид оварда шудааст. Муаллифони корҳои [84-87] раванди комплексҳосилшавии мис ва молибденро бо 3-метил-1,2,4-триазол, 1-фенил-2,3-диметилпразолин-5-тион ва 1,2,4-триазолтиол дар муҳити 5-6 мол /л кислотаи хлорид ва ҳароратҳои гуногун мавриди омӯзиш қарор додаанд. Дар асоси натиҷаҳои потенциометрӣ муқарар карда шуд, ки мис бо лигандҳои омехташуда зинагӣ ба реаксия дохил шуда чор зарраи комплекси ҳосил менамояд. Бо истифода аз усули Беррум собитаҳои зинагии устувории зарраҳои ҳосилшуда муайян карда шудааст. Бо зиёдшавии ҳарорат собитаҳои устуворӣ кам мегарданд. Ин далели таҷрибавӣ аз экзотермӣ будани реаксия шаҳодат медиҳад. Комплексҳосилшавии молибден(V) бо

1-фенил-2,3-диметилпразолин-5-тион дар муҳити 5мол/л кислотаи хлорид ва ҳарорати 298K аз тарафи Азизкулова О.А., Эгамбердиев А.Ш. ва Абдулҳаева М.И. мавриди омузиш қарор гирифтааст. “Дар асоси натиҷаҳои таҷрибавӣ маълум гардид, ки бо илова кардани маҳлули молибден(V) ба лиганд потенциали система бо як қонуният муайян зиёд мегардад. Ин шаҳодат аз он аст, ки байни металл ва лиганди мазкур раванди комплексҳосилшавӣ мегузарад. 1-фенил-2,3-диметилпразолин-5-тион дар муҳити 5мол/л кислотаи хлорид бо мис дар маҳлул чор зарраи комплексӣ ҳосил мекунад. Бо усули потенциометрии таҳлил раванди комплексҳосилшавии молибден(V) бо 3-метил 1,2,4-триазолтиол дар 6мол/ кислотаи хлорид омӯхта шудааст. Собитаҳои зинагӣ муайян карда шуда, ҳиссаи молии ҳар як зарраи комплексӣ дар маҳлул ҳисоб шудааст” [85]. Раванди комплексҳосилшавии оҳани(III) ва рений(V) ва миси (II) бо 1-фенил-2,3-диметилпразолин-5-тион, диэтилтиомочевина ва этилтиомочевина дар муҳити 6,7 мол/л кислотаи хлорид омӯхта шудааст [86-91]. Таҳлилҳо нишон доданд, ки оҳани(III) бо 1-фенил-2,3-диметилпразолин-5-тион ва диэтилтиомочевина дар муҳити 6мол/л кислотаи хлорид панҷ зарраи комплекси ҳосил мекунад. Рений(V) бо этилтиомочевина панҷ зарраи комплекси таркибашон $ReOLCl_4^-$, $[ReOL_2Cl_3]^0$, $[ReOL_3Cl_2]^+$, $[ReOL_4Cl]^2+$, $[ReOL_5]^{3+}$ -ро ҳосил мекунад.

Раванди комплексҳосилшавии оҳани(III) бо 1-формил-3-тиосемикарбазид дар ҳароратҳои гуногун бо усули потенциометрии таҳлил аз тарафи муаллифони кори [92] мавриди таҳқиқ қарор гирифтааст. Муайян карда шудааст, ки оҳани(III) бо 1-формил-3-тиосемикарбазид дар маҳлул ду зарраи комплекси ҳосил мекунад. Барои зарраҳои комплексӣ собитаҳои умумии устуворӣ ва функцияҳои термодинамикӣ ҳисоб карда шудааст. Кори [93] ба омузиши комплексҳосилшавии тилло(III) бо триазол дар ҳароратҳои 288-308K бо усули титронии потенциометрӣ бахшида шудааст. Муқаррар карда шудааст, ки дар маҳлул металл бо лиганд зинагӣ ба реаксия дохил шуда, чор шакли комплекси ҳосил мекунад. Қонуният дар устувории шаклҳои

комплексӣ вобаста ба ҳарорат ва қувваи ионии маҳлул муайян карда шудааст.

Дар корҳои [95-114] маълумот дар бораи раванди комплексҳосилшавии як қатор металлҳои интиқолӣ бо тиомочесвина, тиосемикарбазид ва ҳосилаҳои онҳо мавриди таҳлил қарор гирифт. Аз таҳлилҳо бармеояд, ки металлҳои интиқолӣ бо лигандҳои сулфурдор зинагӣ ба реаксия дохил шуда, пайваستҳои комплекси таркибашон гуногунро дар муҳитҳои гуногун ва қувваи ионии маҳлул ҳосил мекунанд. Барои пайвастҳои ҳосилшуда собитҳои устуворӣ, функсияҳои термодинамикӣ ҳисоб шудааст. Синтез бо омӯзиши ҳосияти пайвастҳои комплекси рений (V) бо 1-атсетил-3-тиосемикарбазид, 1-атсетил-4-метилтиосемикарбазид ва 1-атсетил-4-фенилтиосемикарбазид дар маҳлули кислотаи гидрогенхлорид бо концентратсияҳои гуногун дар корҳои [115-117] оварда шудааст. Муқаррар карда шудааст, ки лигандҳои номбурда бо рений дар маҳлули кислотаи гидрогенхлорид танҳо дар таносуби $Re:L \leq 1:1$ пайвасти комплекси ҳосил мекунад. Сафармамадов С.М шароити оптималии синтези пайвастҳои комплекси ренийро бо 4-метил-3-тиосемикарбазидом дар муҳити HCl ва HBr дар концентратсияҳои гуногун ба роҳ мондааст. Дар асоси таҳқиқотҳои гузаронидашуда пайвастҳои комплекси оксо-, гидрооксо ва димер ҳосил шуда, ҳосиятҳои физико-химиявии онҳо мавриди омӯзиш қарор гирифтааст. Нишон дода шудааст, ки координатсияишави дар пайвастҳои комплексӣ тариқи атоми сулфур мегузарад.

Аз таҳлили адабиётҳо бармеояд, ки комплексҳосилшавии металлҳои интиқолӣ бо лигандҳои нитроген, сулфур ва оксигендор то як андозаи муайян омӯхта шудааст. Маълум карда шуд, ки ба собитҳои устуворӣ ҳарорат ва инчунин ҳалкунандаҳои ғайриорганикӣ низ таъсир мерасонанд. Нишон дода шуд, ки лигандҳои сулфурдор бо металлҳо пайвастҳои комплекси устуворро нисбат ба лигандҳои нитроген ва оксигендорро ҳосил мекунанд. Муаллифони як қатор асарҳои илмӣ чунин

далелҳоро ба факторҳои фазогӣ алоқаманд мекунад. Қайд кардан ба маврид аст, ки асосҳои мулоим, одатан, бо кислотаҳои мулоим ва асосҳои сахт бо кислотаҳои сахт мувофиқи классификатсияи Пирсон ба реаксия дохил мешаванд. Дар равани комплексҳосилшавӣ чунин ҳолатҳо ба инобат гирифта мешаванд.

Таҳлилҳо нишон доданд, ки дар баробари мавҷуд будани маълумоти алоҳида оид ба комплексҳосилшавии металлҳои интиқоли бо лигандҳои органикӣ (сулфур, нитроген ва оксигендор) дар маҳлулҳои обӣ, инчунин донишмандони маълумотҳои зарурӣ оид ба солвататсияшавии як қатор лигандҳои органикӣ ва омӯзиши таъсири ҳалкунанда ба мувозинати реаксияҳои комплексҳосилшавӣ аз манфиат ҳолӣ нест.

1.3. Мувозинати кислотагӣ-асосии пайваستҳои органикӣ ва таъсири ҳалкунанда ба он

Собитаи ионизатсия яе аз характеристикаҳои муҳим ба ҳисоб рафта, ҳангоми омӯзиши мувозинати комплексҳосилшавӣ барои муайян кардани характеристикаҳои термодинамикии система васеъ истифода бурда мешавад. Айни ҳол собитаҳои устувории шумори зиёди пайвастҳои органикӣ дар об муайян карда шудааст, ки ин имконият медиҳад, то хосияти кислотагӣ-асосӣ ва нейтралӣ будани онҳо нишон дода шавад.

Мавҷуд будани атомҳои нитроген дар ҳалқаҳои гетеросиклӣ ба хосиятҳои кислотагӣ-асосӣ ва комплексҳосилкунии онҳо таъсири калон мерасонад. Пайвастҳои гетеросиклӣ вобаста аз шароит ҳам донори протон ва ҳам аксептори он, шуда метавонанд. Қобилияти пайваст кардани протон ба сохт ва табиати гурӯҳҳои функционалии пайвасти гетеросиклӣ вобаста аст. Дар қаторҳои [118-131] хосиятҳои протолитии пайвастҳои гетеросиклиии нитрогендор хуб омӯхта шудааст. Собитаҳои пайвасткунии протон ва диссоциатсияи системаҳои гетеросиклӣ муайян гардида, қобилияти дар шакли кислота ё асос вуҷуд доштани онҳо тавсиф гардидааст. Ҳамзамон, алоқамандии хосияти кислотагӣ – асосӣ аз сохти электронии ҳалқа, табиат ва ҳолати ҷойгиршавии ҷойивазкунанда,

инчунин, муҳити маҳлули ин намуди моддаҳо таҳлил карда шудааст.

Дар кори [122,123] собитаҳои ионизатсияшавии азолҳо, аминҳо ва ҳосилаҳои онҳо муайян карда шуда, таъсири табиати ҷойивазкунондаҳо дар молекулаи имидазол ба қобилияти протонпайвастунии он нишон дода шудааст (ҷадвали 1.8).

Ҷадвали 1.8. - Собиҳои ионизатсияшавии як қатор азолҳо, аминҳо ва ҳосилаҳои онҳо

Пайвастаҳо	pK _a
Имидазол	6,95
2-фенилимидазол	6,48
Бензимидазол	5,53
2-фенилбензимидазол	5,23
5-аминобензимидазол	6,11
ФАБИ	5,84
АФБИ	5,94
ДАФБИ	6,43
ДАБИБ	5,70
ДАФБИМ	5,80

Аз ҷадвал дидан мумкин аст, ки ҳангоми ба ҳалқаи имидазолӣ пайваст шудани гурӯҳи фенилӣ, бензилӣ ва аминӣ дар умум хосияти асосии ҳалқаи имидазолӣ кам мешавад.

Некрасова Л.П. нишон додаанд, ки “собиҳои ионизатсия ва ва эффекти спектралӣ протонизатсияи диаминҳои қатори бисбензимидазол омӯхтаанд. Дар молекулаи бисбензимидазол мавҷудияти купрукчаи метилени нишон дода шудааст, ки ба афзоиши қиматҳои аввали собиҳои ионизатсия ва фарқияти асосии атомҳои бисбензимидазол оварда мерасонад”[127].

Сафармамадзода С.М. бо ҳамкоронашон нишон дар асоси усули потенциометрии таҳлил таҳқиқи раванди комплексҳосилшавии нуқраро бо 2-меркаптобензимидазол (МБ) ба роҳ мондаанд нишон дода шуд, ки “молекула 2-меркаптобензимидазол дар ҳудуди pH 0,5-2,5 протонизатсия шуда, дар ҳудуди pH 7-8 молекулаи МБ дар шакли нейтралӣ қарор дорад. Логарифмаи собиҳои протонизатсияшавии 2- меркаптобензимидазол ба 2,79 баробар аст. Яъне, пайвастшавии меркаптогурӯҳ ба ҳалқаи имидазолӣ хосияти

асосии онро се маротиба кам мекунад. Ҳангоми боҳамтаъсиркунии нукра бо МБ ду шакли комплексӣ дар маҳлул ҳосил мешавад. Собитаҳои умумии устувории пайваستҳои моно ва бил лигандии пайвастҳои комплекси нукра дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ таркибашон тағйирёбанда ҳисоб карда шудааст” [128].

Таҳлили асарҳои илмӣ нишон медиҳад, ки ҳосияти кислотагӣ – асосии пайвастҳои гурӯҳи имидазолӣ на танҳо ба табиат ва ҷойи ҷойгиршавии ҷойивазкунанда дар ҳалқаи имидазолӣ, инчунин, аз таркиб ва сохти ҳалқунанда низ вобастагии зиёд дорад.

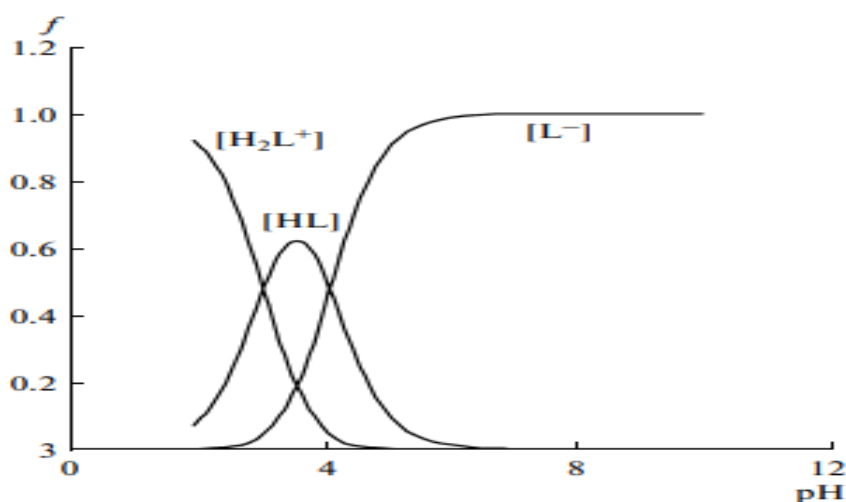
Ҳосияти кислотагӣ-асосии полиаминфенол дар муҳити обӣ аз тарафи Gianluca Ambrosi омӯхта шудааст. Омӯзиши реаксияи кислотагӣ-асосии 2,6-бис(бис-2-аминоэтил) этиламино- метилфенол (L_1) ва бис (2(2-аминометилфенол бо усули потенциометрии таҳлил дар ҳарорати 25°C ва қувваи ионии 0,15мол хлориди натрий ба роҳ монда шудааст. Муаллифон дар асоси натиҷаҳои таҷрибавӣ хулоса намудаанд, ки “молекулаи (L_1) ҳамчун асоси гексапротонӣ ва кислотаи монопротонӣ рафтор намуда, молекулаи (L_2) бошад, асоси гексапротонӣ ва кислотаи дипротонӣ мебошад. Дар ҷадвали 1.9 натиҷаҳои бузургҳои собитаҳои протонизатсияи шаклиҳои гуногуни лигандҳои мазкур оварда шудааст.

Ҷадвали 1.9. - Собитаҳои протонизатсияи 2,6-бис(бис-2-аминоэтил) этиламино) метилфенол (L_1) ва бис (2(2- аминометилфенол)

реаксияҳо	Log K	
	L_1	L_2
$H_{-2}L^{2-} + H^+ = H_{-1}L^-$		10.50(2) ^a
$H_{-1}L^- + H^+ = L$	10.87 (1)	10.38 (2)
$L + H^+ = HL^+$	10.22 (2)	9.69 (2)
$HL^+ + H^+ = H_2L^{2+}$	9.42 (1)	9.23 (1)
$H_2L^{2+} + H^+ = H_3L^{3+}$	9.00 (1)	8.22 (1)
$H_3L^{3+} + H^+ = H_4L^{4+}$	6.10 (1)	7.44 (1)
$H_4L^{4+} + H^+ = H_5L^{5+}$	4.31 (2)	4.40 (2)
$H_5L^{5+} + H^+ = H_6L^{6+}$	3.64 (1)	3.75 (3)

Аз қимати собитаҳои протоизатсия дидан мешавад, ки ба ҳамдигар хеле наздик мебошанд. Аз таҳлилҳо маълум гардид, ки ҳар ду лиганд дар муҳити кислотагӣ пурра протонизатсия мешаванд” [130].

Хосияти кислотагӣ-асосии 10-карбоксиметил-9-акридонро олимони Желтвай И.И. ва Спинул В.В. мавриди омузиш қарор додаанд. Муаллифони қор дар асоси натиҷаҳои титронии рН-метрӣ “диаграммаи тақсимшавии 10-карбоксиметил-9-акридонро дар ҳудудҳои гуногуни рН сохта, чунин хулосабандӣ намуданд: Ба хосияти протолитӣ аз рӯи собитаи протонизатсияи 10-карбоксиметил-9-акридон (3,11) ва собитаи диссоциатсияи гурӯҳи карбоксилии он ($pK_{HL} = 4,14$) баҳо додан мумкин аст. Қимати собитаҳоро муаллифон барои сохтани диаграммаи тақсимшавӣ истифода намуданд.



Расми 1.2. - Диаграммаи тақсимшавии 10-карбоксиметил-9-акридон дар ҳудудҳои гуногуни рН

Аз диаграмма дидан мумкина аст, ки 10-карбоксиметил-9-акридон дар ҳудудҳои гуногуни рН дар шакли протонизатсия, молекулавӣ ва ионӣ вучуд дорад” [131].

Дар қори [132] маълумот дар бораи хосияти кислотагӣ-асосии порфинҳо дар ҳалқунандаҳои ғайриобӣ оварда шудааст. Хосияти кислотагӣ-асосӣ яке аз хосиятҳои муҳимми физикӣ-химиявӣ барои порфинҳо ба ҳисоб меравад. Порфинҳо қобилияти ҳосил кардани комплексҳоро бо молекулаи электродонории ҳалқунанда ба монанди диметилформамид ва диметилсулфоксид доранд. Қариб дар ҳама маврид

диссоциатсияи шакли катионии порфинҳо ва эффекти компенсатсионии термодинамикӣ мушоҳида мегардад. Дар ҷадвали 1.10 собитаҳои протонизатсия ва функсияҳои термодинамикӣ вобаста аз ҳалкунандаҳои органикӣ оварда шудааст.

Ҷадвали 1.10. -Қимати собитаҳои протонизатсия ва функсияҳои термодинамикии порфинҳо дар ҳалкунандаҳои органикӣ

Ҳалкунанда	DN	$pK_{1,2}^{298}$	ΔG , кҶ/мол	ΔH , кҶ/мол	ΔS , Ҷ/мол·К
АН	14,1	$19,8 \pm 0,2$	113 ± 1	86 ± 6	-43 ± 10
MeOH	19,0	$7,50 \pm 0,10$	$43,2 \pm 2$	69 ± 4	85 ± 16
ДМФА	26,6	$6,14 \pm 0,04$	$35,1 \pm 1$	94 ± 2	198 ± 7
ДМСО	29,8	$3,20 \pm 0,02$	$18,4 \pm 1$	30 ± 3	57 ± 6

Хосияти протолитии азорангкунандаҳо дар маҳлул бо усули спектрофотометрӣ ва колориметрии таҳлил дар кори [133] оварда шудааст. Хосияти кислотагӣ-асосии L-гистидин дар муҳлули обӣ-атсетонитрил ва обӣ-диметилформаид аз тарафи Девятов Ф.В. ва ҳамкоронаш омӯхта шудааст. “Бо усули титронии потенциометрӣ ва поляриметрӣ ва бо истифода аз моделсозии математикӣ муайян карда шудааст, ки дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ L-гистидин, ҳам дар шакли мономер ва ҳам димер дар дараҷаҳои гуногуни протонизатсия вучуд дорад. Ба ақидаи муаллифон энергияи Гиббси гузариш вобаста ба таркиби ҳалкунанда гуногун тағйир меёбад. Аз таҳлилҳо дида шуд, ки энергияи Гиббси гузариши L-гистидин аввал камшуда, баъдан бо зиёдшавии ҳиссаи ҳалкунанда дар маҳлул каме меафзояд. Дар маҳлули обӣ-атсетонитрилӣ бошад, L-гистидин аз консентратсияи 0,15-0,25 ҳиссаи молии атсетон дар маҳлул солвататсия шуда, дар консентратсияҳои баланди атсетон солвататсияшавӣ суст мегардад” [134].

Таъсири ҳалкунанда ба мувозинати протолитии кислотаи янтарат дар маҳлулҳои обӣ-этанол ва обӣ-ДМСО аз тарафи олимони Тукумова Н.В., Чан Тхи Зъеу Тхан, Усачёва Т.Р. ва Шарнин В.А. мавриди омӯзиш қарор дода шудааст. “Энергияи Гиббси гузариши кислотаи янтар аз маҳлули обӣ ба обӣ-этанолӣ ва обӣ-ДМСО бо усули ҳалшавандагӣ муайян карда

шудааст. Саҳми ҳар як иштирокчии реаксия дар мувозинати кислотагӣ-асосиро таҳлил карда шуда, бо истифода аз усули солвататсионӣ термодинамикӣ таъсири ҳалкунандаи органикиро ба хосияти кислотагӣ-асосии кислотаи янтаратро нишон доданд. Ба ақидаи муаллифон, ҳангоми зиёд кардани ҳиссаи спирт дар маҳлул шакли анионии кислотаи янтарат суст, вале ҳуди молекулаи он нағз солвататсия мешавад. Дар маҳлули обӣ-ДМСО бошад, вобастагии энергияи Гиббс дар ҳудудҳои аз 0,1-0,3 ҳиссаи молии обӣ-ДМСО ҳатти рост мебошад. Муайян карда шудааст, ки энергияи Гиббси кислотаи янтарат дар маҳлули обӣ-ДМСО нисбат ба спирти этил қимати нисбатан мусбатро зоҳир мекунад. Саҳми асосиро дар мувозинати кислотагӣ-асосии кислотаи янтар солвататсияшавии сусти шакли депротонизатсияшудаи он иҷро менамояд” [135]. Хосияти кислотагӣ-асосии L-тирозин-ро дар ҳалкунандаи обӣ-этанол бо усули потенциометрии таҳлил муаллифони кори [136] мавриди таҳқиқу ва омузиш қарор доданд. Протонизатсияи аминогурӯҳ дар ҳудуди рН-и аз 8-9 ба амал меояд. Муқаррар карда шудааст, ки зиёдкунии миқдори этанол дар ҳалкунандаи бинарӣ ба хосияти кислотагӣ-асосии тирозин таъсири суст мерасонад ва камшавии собитаи протонизатсияи он мушоҳида мегардад. Зиёдшавии қимати энергияи Гиббси тирозинат-анион нишон медиҳад, ки дар маҳлули обӣ-этанолӣ нисбат ба об шакли анионии он суст солвататсия мешавад. Исаева В.А. “хосияти кислотагӣ-асосии кислотаи аминотетрат дар об ва ҳалкунандаи обӣ-изопропанолӣ ва мувозинати кислотагӣ-асосии триглитсин дар маҳлули обӣ-этанолӣ омӯхта шудааст. Собитаи кислотагӣ-асосӣ бо усули потенциометрӣ бо истифода аз электроди шишагӣ ва хлорнуқрагӣ дар ҳарорати 25°C ва қувваи ионии 0,1 мол/л перхлорати натрий муайян карда шудааст. Аз таҳлилҳо бармеояд, ки глитсин дар маҳлули обӣ дар шакли свитер ион мавҷуд буда, барои он ду зинаи диссоциатсия характерноқ мебошад:



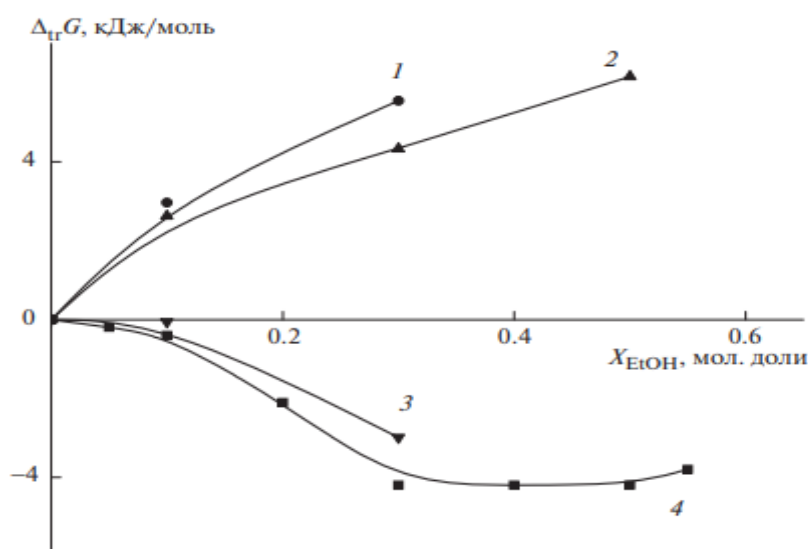
Дар ҷадвали 1.11 собитаҳои диссоциатсияи иони-глитсин (pK_1) ва

глитсин(pK_2) дар ҳалқунандаи обӣ-изопропанолӣ оварда шудааст.

Ҷадвали 1.11. - Қимати собитаҳои диссоциатсияи иони-глитсин (pK_1) ва глитсин(pK_2) дар ҳалқунандаи обӣ-изопропанолӣ

W	pK_1	pK_2	W	pK_2	pK
0,0	$2,36 \pm 0,03$	$9,55 \pm 0,04$	0,0	$2,77 \pm 0,03$	$9,23 \pm 0,04$
0,1	$2,47 \pm 0,03$	$9,41 \pm 0,04$	0,1	$2,89 \pm 0,03$	$9,21 \pm 0,04$
0,2	$2,64 \pm 0,03$	$9,31 \pm 0,04$	0,2	$2,99 \pm 0,03$	$9,18 \pm 0,04$

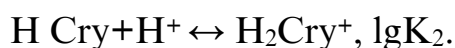
Аз ҷадвал дида мешавад, ки бо зиёдкунии ҳиссаи изопропанол дар маҳлул собитаҳои диссоциатсияи зинаи якум бо як қонуниятӣ муайян зиёд шуда, собитаҳои зинаи дуюм бошад, кам мешаванд” [137]. Тхи Л Фам бо усули титронии потенциометрӣ “собитаи кислотагӣ-асосии триглитсин дар маҳлулҳои обӣ-этанолӣ 0,1, 0,3 ва 0,5 ҳиссаи молии этанол ва ҳарорати 298,15K муайян карда шудааст. Нишон дода шудааст, ки зиёдкунии ҳиссаи этанол дошта, дар маҳлул ба камшавии собитаи диссоциатсияи триглитсин аз ҳисоби гурӯҳи карбоксилӣ ва зиёдшавии диссоциатсияи триглитсин аз рӯи аминогурӯҳ оварда мерасонад. Дар расми 1.3. таъсири ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ ба тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксия ва диссоциатсияи триглитсин солвататсияи реагентҳо оварда шудааст.



Расми 1.3. -Таъсири ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ ба тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксия ва солвататсияи реагентҳо, диссоциатсияи триглитсин 1- $\Delta_{tr}G(HL)$; 2- $\Delta_{tr}G_r$; 3- $\Delta_{tr}G_r(H_2L^+)$; $\Delta_{tr}G(H^+)$;

Нишон дода шудааст, ки сустшавии хосияти кислотагии триглитсин бо зиёдкунӣ ҳиссаи спирт дар маҳлул аз ҳисоби суст солвататсияшавии свитер-иони триглитсин ва солвататсияшавии ҳуби триглитсин-ион вобастагӣ дорад. Муқаррар карда шудааст, ки бо ҳиссаи спирти этил дар маҳлул кислотанокии триглитсин меафзояд, ки ин аз десолвататсияи свитер-иони трипептид ва ҳуб солвататсияшавии протон вобастагӣ дорад”

138. Исаева В.А. бо ҳаммуаллифонашон дар бораи таъсири ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ ба собитҳои протонизатсияи криптант [2.2.2] омӯхтанд. “Барои криптант [2.2.2] мувозинати протолитикӣ тавассути реаксияи зерин мегузарад.



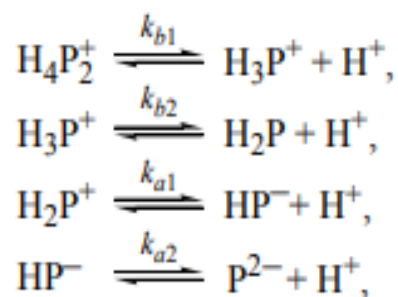
Ҷадвали 1.12. - Қимати собитҳои протонизатсияи криптант [2.2.2] дар маҳлули обӣ-этанолӣ

$\lg K_i$	0,0 ҳисс. молӣ	0,1 ҳисс. молӣ	0,2 ҳисс. молӣ	0,3 ҳисс. молӣ	0,4 ҳисс. молӣ	0,5 ҳисс. молӣ	0,6 ҳисс. молӣ
$\lg K_1 \pm 0,04$	9,87	9,70	9,41	9,30	9,29	9,15	9,12
$\lg K_2 \pm 0,04$	7,23	6,70	6,24	6,03	5,85	5,69	5,46

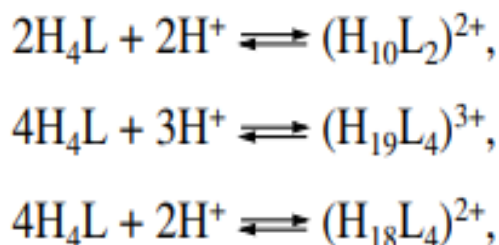
Аз натиҷаҳои дар ҷадвали 1.12 овардашуда дида мешавад, ки собитҳои протонизатсия бо зиёдшавии ҳиссаи спирт дар маҳлул кам мешаванд. Ба ақидаи муаллифон, дар тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияи протонизатсияи криптант [2.2.2] дар ҳудуди аз 0,0-0,6 ҳиссаи молии этанол саҳми асосиро солвататсияшавии ҳуби протон ташкил медиҳад. Муқаррар карда шудааст, ки дар ҳудуди $>0,6$ ҳиссаи молии этанол энергияи Гиббси протон ба экзохӯдуд гузашта, ба зиёдшавии $\lg K_1$ ва $\lg K_2$ мусоидат мекунад” [139].

Дар кори [140] маълумот дар бораи собитҳои ионизатсияи α -аминометилфосфоноксидҳо ва аминфосфонатҳо дар муҳити обӣ ва обӣ-пропанолӣ оварда шудааст. Муаллифон қонунияти гуруҳи фосфорилиро

ба мувозинати реаксияи протолитӣ дар иштироки моно-, бис- ва диаминҳо дида баромаданд. Аз таҳлилҳо бармеояд, ки ҳангоми гузаштан аз маҳлули обӣ ба маҳлули обӣ-пропанолий шакли протонизатсияшудаи пайвастиҳои аминофосфорилӣ нисбат ба молекулаи нейтралӣ усутувор мебошанд. Аз натиҷаҳои овардашуда دیدан мумкин аст, ки қиматҳои шакли протонизатсияшудаи аминофосфорилӣ ба қиматҳои аминофосфонатҳо хеле наздик мебошанд. Ин далели таҷрибавӣ аз солвататсияшавии иштирокчиёни реаксия шаҳодат медиҳад. Иванова Ю.Б., Чижова Н.В. ва Мамардашвили Н.Ж. хосияти кислотагӣ асосии нитрофенилпорфинҳоро бо усули титронидани спектрофотометрӣ мавриди таҳқиқу омузиш қарор додаанд [141]. Лигандҳои порфинӣ дар ҳалкунандаҳои органикӣ хосияти амфотерино зоҳир карда, дар иштироки кислота ё ишқор метавонанд аз рӯи атоми нитрогени дохилисиклӣ протонизатсия ва депротонизатсия шаванд:



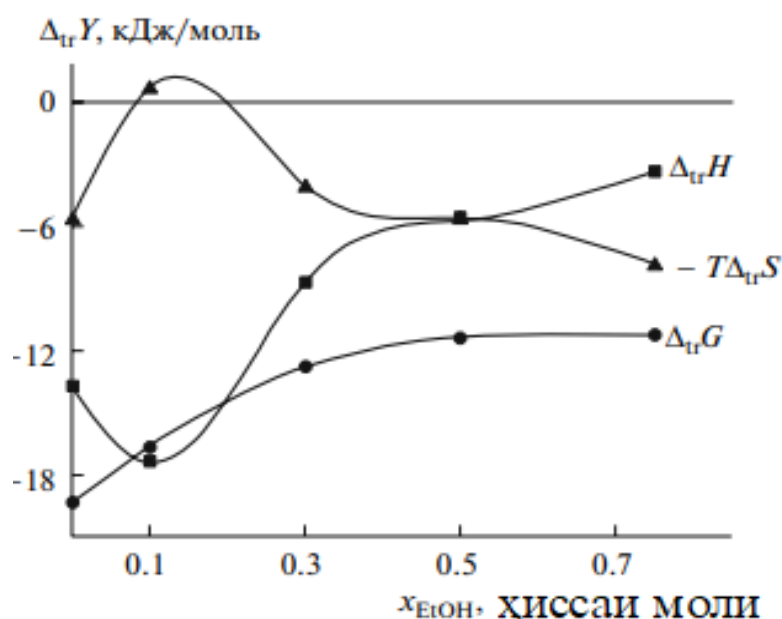
Бо усули рН-метрии таҳлил дар ҳарорати 298К хосияти кислотагӣ-асосии 2,2 бис [(2,4-дигидрокси-3-метил-арил) этил] этилметиламинро муаллифони кори [142] омӯхтаанд. Муқаррар карда шудааст, ки дар маҳлули обӣ-спиртӣ пайвасти H_4L зина ба зина диссоциатсия мешавад:



Дар асоси таҷрибаҳо мушоҳида гардид, ки дар ҳудуди рН 3,8 атомҳои нитрогени протонизатсияшудаи молекулаи H_4L дар димеризатсия иштирокдоранд. Шакли нейтралӣ тетраметра $(\text{H}_4\text{L})_4$ дар ҳудуди рН 9

қарор дорад ва ҳиссаи ҷамъавии он дар ин муҳит ба 0,5 ҳисс.молӣ баробар аст. Барои зиёд кардани ҳиссаи шакли нейтралӣ дар маҳлул концентратсияи онро зиёд кардан лозим аст. Дар муҳитҳои кислотагии баланд бошад, ҳосилшавии шаклиҳои гуногуни H_4L мушоҳида мегардад: Масалан, дар $pH=7(H_{17}L_4)^+$, $pH=6(H_{18}L_4)^{2+}$ ва $pH=4,3(H_{19}L_4)^{3+}$ ҳосил мешаванд. Собитаҳои протонизатсия ба чунин қиматҳо баробар шудаанд: $lgK_1=7,85$; $lgK_2=6,18$; $lgK_3=5,35$.

Граждан К.В., Душина С.В. ва Шарнин В.А. ҳосияти кислотагӣ-асосӣ ва комплексҳосилшавии оҳанро бо никатинамид дар маҳлули омехтаи об ва спирти этил бо усули калориметрии таҳлил дар ҳарорати 298K ва қувваи ионии 0,25 мол перхлорати натрий омехтаанд [143] . Муқарар шудааст, ки зиёдкунии концентратсияи спирт дар маҳлул боиси баланд шудани ҳосияти экзотермикии раванди протонизатсия мегардад. Дар расми 1.4. тағйирёбии энталпия, энтропия ва энергияи Гиббси гузариши никатинамид аз об ба маҳлули обӣ-спиртӣ оварда шудааст.



Расми 1.4. -Тағйирёбии энергияи Гиббс, энатлпия ва энтропия барои реаксияи протонизатсияи никатинамид дар маҳлули обӣ-этанолӣ

Муайян карда шудааст, ки дар сурати кам кардани концентратсияи спирти этил дар маҳлул саҳми асосӣ дар тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияи протонизатсия аз ҳисоби энтропия дида мешавад.

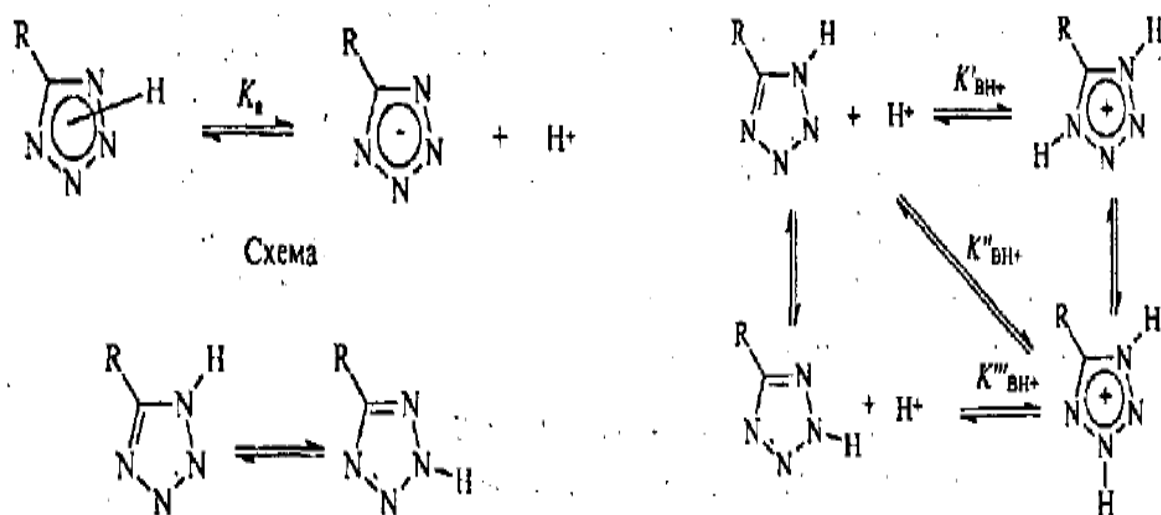
Ҳолати солвататсионии L-гистидин дар маҳлулҳои обӣ-диметилформамидӣ ва обӣ-атсетонитрилӣ бо усули поляриметрӣ ва ҳисобҳои моделиронии математикӣ аз тарафи олимони Девятков Ф.В. ва Игнатева К.А. муайян карда шудааст [144]. Дар асоси натиҷаҳои полярометрӣ бо усули моделиронии математикӣ нақшаи пересолвататсияи свиттер-ион, димеризатсия ва шакли анионии L-гистидин дар ҳалкунандаҳои бинарӣ (обӣ-атсетонитрилӣ ва обӣ-диметилформамидӣ) муқаррар карда шудааст. Нишон дода шудааст, ки раванди пересолвататсияи L-гистидин зинагӣ мегузарад. Энергияи Гиббси солвататсияи гуруҳҳои протонодонорӣ аз рӯи қатори зерин зиёд мегарданд: $H_2O < AN < DMF$, ки ба моменти диполӣ ва қутбнокии атомҳо вобаста буда, аммо ба адади донории молекулаи ҳалкунанда вобастагӣ надорад.

Муаллифони корҳои [145-147] хосияти кислотагӣ-асосии кислотаи сирко, бензоат ва никатимнат ион дар ҳалкунандаҳои ғайриорганикӣ мавриди таҳқиқ ва омузиш қарор доданд. Дар асоси таҳлилҳо муайян карда шуд, ки бо зиёдкунии ҳиссаи ҳалкунандаҳо дар маҳлул собитҳои протонизатсияи моддаҳои омӯхташуда низ меафзояд. Дар қори [148] хосияти протолитии тетразолҳо, триазолҳо ва оксидазолҳо дар маҳлул ва фазаи газӣ бо усулҳои гуногуни физикӣ-химиявӣ таҳқиқ карда шудааст. Дар асоси формулҳои

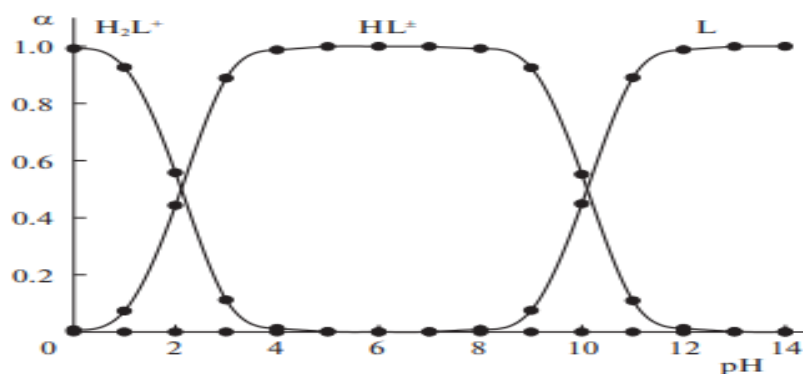
$$\lg J = -m \cdot H_0 + pK_{BH^+}, pK_{BH^+}/m$$

$$\lg J = -x \cdot pH + pK_{BH^+}, pK_{BH^+}/x$$

қимати pK_{BH^+} барои ин пайваستҳои органикӣ дар маҳлул ҳисоб гардидааст. Нишон дода шудааст, ки 1,2,3-триазолҳо ҳамчун асос дар байни азолҳо мавқеи муайяноро ишғол менамоянд. Бо истифода аз усули ғайримпериметрии ДФТ дар асоси B3LYP/6-31G муаллифони ба таври назариявӣ қойивазкуниро дар мавқеи 5-уми ҳалқаи тетразол ва хосияти кислотагӣ-асосии он муайян намудаанд. Мувозинати протолитии лигандҳои омӯхташаванда аз рӯи раванди зерин мегузарад:



Аз натиҷаҳои овардашуда хулоса карда шудааст, ки сохти геометрии ҳалқа вобаста ба табиати ҷойивазкунанда дар ҳолати 5, ки ба аниони тетеразолат хос аст, вобастагӣ дорад. Ҳамин тариқ, ба ақидаи муаллифони ворид кардани ҷонишинҳо ба ҳалқаи тетразолҳо ба хосияти кислотагӣ-асосии онҳо таъсири назаррас мерасонад. Маълумот дар бораи термодинамика ва реаксияи кислотагӣ-асосии метилгитсин дар маҳлулҳои обии кислотаи нитрат ва гидрооксиди калий аз тарафи Литкина А.И. ва ҳамкоронашон омӯхта шудааст. Муқаррар карда шудааст, ки “обитаҳои протонизатсияи метилгитсин ба қиматҳои зерин баробар ҳастанд: $pK_1=2,10\pm0,03$ и $pK_2=10,09\pm0,05$. Дар асоси таҳқиқотҳои таҷрибавӣ ва собитҳои протонизатсияи лиганд диаграммаи тақсимшавии метилгитсин дар ҳудудҳои гуногуни рН дар ҳарорати 298К ва қувваи ионии 0,25мол/л нитрати калий сохта шудааст.



Расми 1.5. -Диаграммаи тақсимшавии метилгитсин дар ҳарорати 298,15К

Аз диаграмма дида мешавад, ки лиганд дар ҳудуди $pH = 4-8$ дар шакли свиттер ион, $pH > 9$ молекулавӣ ва дар $pH < 4$ дар намуди иони мустбатаряд қарор дорад. Барои мувозинати кислотагӣ-асосии метилглутсин бо усули калориметрии таҳлил дар қувваи ионии 0,25, 0,50 ва 0,75 мол/л муайян карда шудааст. Тағйирёбии энталпия дар раванди диссоциатсияи гуруҳи карбоксилии метилглутсин $\Delta_{dis} (H_2L^+)$ тавассути муодилаи зерин ҳисоб карда шудааст:

$$\Delta_{dis}H(H_2L^+) = -(\Delta_{max}H - \Delta_{dil}H)/\alpha_1.$$

Ба ақидаи муаллифони қор, ҳангоми тағйирёбии pH аз 9,5 то 10,8 дар маҳлул протонпайвастанӣ на танҳо аз ҳисоби шакли анионӣ L^- , балки аз ҳисоби OH^- гуруҳ низ ба амал меояд” [149].

Маълумот дар бораи “таъсири фон ба хосияти кислотагӣ-асосии кислотаи малеинат бо усули потенисометрии таҳлил дар қувваи ионии 0,1 ва 0,5 мол/л фони хлориди тетраэтиламмоний ва 1,0 мол/л нитрати натрий оварда шудааст (ҷадвали 1.13).

Ҷадвали 1.13. -Қимати собитҳои диссоциатсияи кислотаи малеинат

J, мол/л	NH ₄ Cl		NaNO ₃			
	pK ₁	pK ₂	бо NaL ⁻		бе NaL ⁻	
			pK ₁	pK ₂	pK ₁	pK ₂
0.1	2,00±0,15	6,20±0,06	1,99±0,15	6,15±0,15	1,98±0,15	5,99±0,04
0.5	2,12±0,15	6,11±0,03	2,11±0,15	6,13±0,15	2,11±0,15	5,76±0,02
1.0	-	-	2,05±0,15	6,20±0,15	2,04±0,15	5,70±0,03
0	-	-	2,23±0,15	6,58±0,15	2,23±0,15	6,40±0,04

Тавре, аз ҷадвал дида мешавад, қиматҳои pK_1 дар ду қувваи ионии гуногун ба ҳамдигар наздик буда, ҳатоҳои яхела доранд. Дар асоси собитҳои концентратсионӣ, собитҳои термодинамикӣ бо усули квадратҳои хурдтарини ғайрихаттӣ ҳисоб карда шудааст” [150].

Дар қори [151] хосияти кислотагӣ-асосӣ ва тавсифи термодинамикии ҳосилаҳои 6-метил ва 6-аминоуратсили 5-ивазшуда бо усули потенсиометрӣ ва спектрофотометрии таҳлил оварда шудааст.

Аз таҳлилҳо бармеояд, ки ба собитаи диссоциатсияи ҳосилаҳои 6-метилуратсил гурӯҳҳои электроноаксептори CN ва CHO таъсири бештар мерасонад, ки ин ба камшавии pK_a оварда мерасонад. Дар ҷадвал собитаҳои диссоциатсия ва тавсифҳои термодинамикии мувозинати кислотагӣ-асосии ҳосилаҳои 6-метил ва 6-аминоуратсили- 5-ивазшуда бо усули потенциометрӣ оварда шудааст.

Ҷадвали 1.14. -Собитаҳои диссоциатсия ва тавсифҳои термодинамикии мувозинати кислотагӣ-асосии ҳосилаҳои 6-метил ва 6-аминоуратсили- 5-ивазшуда

Пайвастҳо	T, °C	pK _a	$\Delta G^{298},$ кҶ · мол ⁻¹	$\Delta H,$ кҶ · мол ⁻¹	$\Delta S^{298},$ кҶ · мол ⁻¹ К ⁻¹
6-метилуратсили-5-ивазшуда					
6CH ₃ U	15	9.85 ± 0.04	55.0 ± 0.2	13.3 ± 0.4	-140 ± 1
	25	9.65 ± 0.03			
	35	9.62 ± 0.03			
	45	9.61 ± 0.03			
5,6diCH ₃ U	15	10.33 ± 0.04	58.5 ± 0.2	11.6 ± 0.3	-158 ± 1
	25	10.26 ± 0.03			
	35	10.20 ± 0.04			
	45	10.13 ± 0.03			
TMU	15	10.14 ± 0.07	57.5 ± 0.9	12.9 ± 0.4	-150 ± 2
	25	10.09 ± 0.07			
	35	9.98 ± 0.05			
	45	9.93 ± 0.05			
5CN6CH ₃ U	15	7.12 ± 0.01	39.9 ± 0.9	12.0 ± 1.2	-93 ± 7
	25	7.00 ± 0.02			
	35	6.95 ± 0.03			
	45	6.91 ± 0.03			
5CHO6CH ₃ U	15	7.58 ± 0.05	43.1 ± 0.2	16.3 ± 0.5	-89 ± 1
	25	7.55 ± 0.04			
	35	7.45 ± 0.04			
	45	7.30 ± 0.04			
5NH ₂ 6CH ₃ U	15	9.65 ± 0.03	54.8 ± 0.2	14.7 ± 0.7	-134 ± 3
	25	9.60 ± 0.03			
	35	9.45 ± 0.04			
	45	9.42 ± 0.04			
6-аминоуратсили-5-ивазшуда					
6NH ₂ U	15	8.80 ± 0.04	49.1 ± 0.3	19.4 ± 0.9	-100 ± 7
	25	8.61 ± 0.06			
	35	8.53 ± 0.06			
	45	8.46 ± 0.06			
5NO6NH ₂ U	15	5.39 ± 0.03	30.1 ± 0.1	17.0 ± 0.2	-43 ± 1
	25	5.27 ± 0.02			
	35	5.20 ± 0.03			
	45	5.09 ± 0.03			

Қимати собитаҳои диссоциатсия бо усули спектрофотометрӣ ва потенциометрӣ барои пайвастҳои органикӣ муайян шуда, ба ҳамдигар хеле наздик мебошанд.

Ҳамин тариқ, аз маълумоти адабиёт бармеояд, ки оид ба хосияти кислотагӣ-асосии моддаҳои органикии нитроген ва сулфурдор дар маҳлулҳои обӣ ва ғайриобӣ маълумоти алоҳида вуҷуд дорад. Таъсири табиати ҳалкунанда дар маҳлул ба собитаҳои протонизатсияи лигандҳои органикӣ муайян карда шудааст. Маълумот оид ба хосияти кислотагӣ-асосии лигандҳои органикӣ барои муайян кардани собитаҳои устувории пайвастҳои комплексӣ ба назар гирифта мешавад. Таҳлилҳо нишон доданд, ки хосияти кислотагӣ-асосии имидазол ва як қатор ҳосилаҳои он дар маҳлулҳои обӣ ва обию органикӣ то як дараҷаи муайян омӯхта нашудааст. Муқаррар карда шуд, ки дар қори мазкур хосияти кислотагӣ-асосии моддаҳои омӯхташуда то ҳадди кофӣ омӯхта нашудаанд ва дар бораи таъсири ҳалкунанда ба мувозинати реаксияи протолитӣ қариб ягон маълумот мавҷуд нест. Хосияти кислотагӣ-асосии ҳосилаҳо имидазол дар қори мазкур дарч гардиданд.

Муаллифони қори [152] муайян кардаанд, ки дар маҳлулҳои обӣ-этанолӣ зиёдшавии консентратсияи спирт дар маҳлул ба қобилияти пайваст кардани протон аз тарафи 2-меркаптобензимидазол таъсири манфӣ мерасонад. Ҳангоми зиёд кардани ҳиссаи спирт дар маҳлул то 55% логарифмаи собитаи протонизатсияи 2-меркаптоимидазол аз 4,4 то 3,2 кам мешавад. Дар баробари ин, дар қорҳои [153-156] барои баъзе аз аминҳо (аммиак, пиридин, этилендиамин) нишон дода шудааст, ки вобастагии pK_a аз консентратсияи ҳалкунандаи ғайриобӣ хаттӣ набуда, бо зиёдшавии консентратсияи ҳалкунандаи ғайриобӣ дар маҳлул тариқи минимум зиёд мешавад.

Омузиши хосиятҳои кислотагӣ-асосии анилин, кислотаи бензоат, аминобензоат, кислотаи никатинат, кислотаи атсетат ва фенол [147,157-160] дар ҳалкунандаҳои органикӣ ва маҳлулҳои онҳо бо об нишон дод, ки зиёдшавии консентратсияи ҳалкунандаи органикӣ дар маҳлул ба

тағйирёбии якранги собитаҳои протонизатсия оварда мерасонад. Дар баробари ин, барои баъзе аз аминҳо (пиридин, этилендиамин, аммиак) вобастагии собитаи протонизатсия аз таркиби омехтаи обӣ–органикӣ ғайрихаттӣ буда, дар он мавҷудияти минимум мушоҳида мешавад. Бо усули потенциометрии таҳлил собитаи протонидани иони никатинат ва устувории пайвастиҳои комплекси никатинат бо оҳан (III) аз тарафи Куранова Н.Н. мавриди омузиш қарор гирифтааст. Муқаррар карда шудааст, ки “бо зиёдшавии таркиби ҳалқунанда дар омехтаи ҳалқунанда устувории зарраҳои комплексӣ меафзоянд. Спектри инфрасурхи СИ кислотаи никатинат дар ҳалқунанда бо таркибҳои гуногун ба даст оварда шудааст. Тахмин карда шудааст, ки вобаста аз таркиби ҳалқунандаи обӣ–спиртӣ механизми протонидашавии иони никатинат тағйир меёбад” [160].

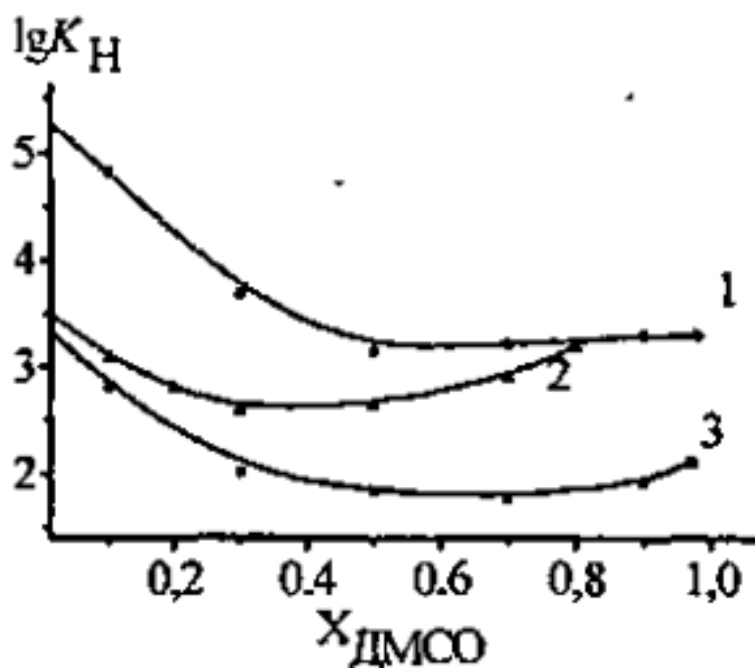
Муаллифони кори [161] камшавии собитаҳои протонизатсияшавии глитсинро барои зинаи якум дар маҳлули обӣ–этанолӣ мушоҳида кардаанд. Барои ин пайвасти органикӣ дар маҳлули обӣ–атсетонӣ камшавии $\lg K_1$, ва дар ҳалқунандаи обӣ–диоксанӣ зиёдшавии он ба назар мерасад. Омузиши протонизатсияшавии глитсин, β -аланин ва L -аланин, ки дар таркибашон ду гурӯҳи функционалӣ доранд, нишон дод, ки барои ин пайвастиҳо дар зинаи якум тағйирёбии ғайриодии собитаҳои протонизатсия аз таркиби ҳалқунандаҳо ва дар зинаи дуюм тағйирёбии якранг бо зиёдшавии собитаҳои протонизатсия мушоҳида мешавад [162].

Муаллифони кор ҳангоми омузиши таъсири ҳалқунандаи обӣ–этанолӣ ва обӣ–ДМСО ба хосияти протонизатсияшавии кислотаи никатинат ва никатинамид дар зинаи якум нишон додаанд, ки “зиёдшавии ҳиссаи этанол дар омехта аввал ба камшавии собитаи протонизатсия ва баъдан ба зиёдшавии он оварда мерасонад. Сабитаҳои протонизатсияи кислотаи никатинат ва никатинамид вобаста аз ҳалқунандаҳои органикӣ дар ҷадвали 1.15 оварда шудааст:

Ҷадвали 1.15. -Қимати собитаҳои протонизатсияи кислотаи никатинат ва
никатинамид дар маҳлули обӣ-этанол ва обӣ-ДМСО

Реаксия	X _{ҳиссаи моли}								
	0,00	0,1	0,2	0,3	0,5	0,70	0,85	0,90	0,97
H ₂ O-EtOH									
H ⁺ + L ↔ HL ⁺ lgK _{H⁺} ± 0,03	3,40	2,92	-	2,24	1,99	1,96	2,03	-	-
H ⁺ + A ⁻ ↔ HA ⁺ lgK _{H⁺} ± 0,03	4,72	4,51	4,42	-	4,87	-	-	5,46	-
H ⁺ + HA ↔ H ₂ A ⁺ lgK _{H⁺} ± 0,05	1,95 1,93		1,92	-	1,87	-	-	1,89	-
H ₂ O-ДМСО									
H ⁺ + L ↔ HL ⁺ lgK _{H⁺} ± 0,03		3,40	2,82	-	2,02	1,85	1,77	1,93	2,12

Бо зиёдкунии консентратсияи этанол ва ДМСО дар маҳлул тағйирёбии назаррас дар собитаҳо дида намешавад.

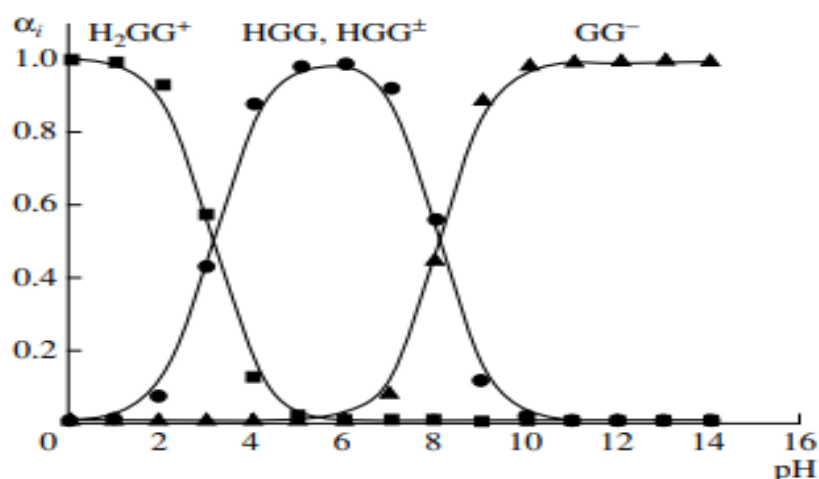


Расми 1.6. - Таъсири ҳалқунандаи обӣ-ДМСО ба собитаи протонизатсияи 1-придин, 2-кислотаи изоникатинат ва 3-никатинамид

Мувофиқи назарияи Бренстед маълум аст, ки вобастагии собитаи протонизатсия аз таркиби ҳалқунанда барои кислотаҳои катионӣ ва анионӣ куллан фарқ дорад. Ғайр аз ин, собитаи диссотситасияи кислотаҳои катионӣ бояд за таркиби табиати омехтаи ҳалқунанда

вобастагии кам дошта бошад, дар ҳоле, ки собитаи диссоциатсияи кислотаи анионӣ бо зиёдшавии ҳиссаи ҳалкунандаи органикӣ дар маҳлул кам шавад. Барои никатинат-анион вобастагии $\lg K(A^-)=f(X_{EtOH})$ дар ҳудуди 0,2 ҳиссаи молӣ тавассути минимум мегузарад, ки ин барои аминҳои ароматӣ ва алифатӣ характернок мебошад. Дар асоси ин далел тахмин карда шудааст, ки дар ҳамаи ҳудудҳои таркиби ҳалкунанда протонизатсияи кислотаи никатинат на аз ҳисоби гурӯҳҳои зарядноки карбоксилӣ, балки аз ҳисоби гетероатомҳо ба амал омада, тағйирёбии назаррас дар шакли свитер-иони кислотаи никатинат бо зиёдшавии консентрасияи этанол дар маҳлул мушоҳида намегардад” [163].

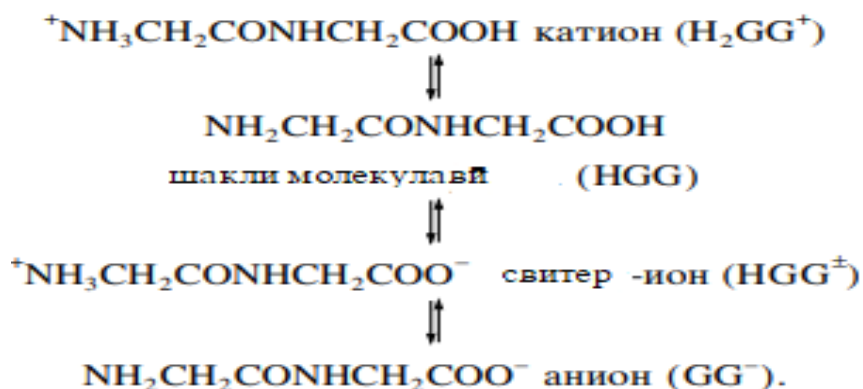
Муаллифон Исаева В.А., Наумов В.В., Гессе Ж.Ф ва Шарнин В.А. бо усули потенциометрияи таҳлил собитаи протонизатсия ва диссоциатсияи глитсилглитсинро дар маҳлули обӣ-атсетонӣ бо консентратсияҳои гуногун дар қувваи ионии 0,1М NaClO₄ ва ҳарорати 298К муайян кардаанд. Муқаррар карда шудааст, ки “дар ҳудуди 0,3 ҳиссаи молии атсетон дар маҳлул зиёдшавии собитаи мувозинатии реаксияи диссоциатсияи глитсинглитсин мушоҳида мегардад. Дар асоси натиҷаҳои таҷрибавӣ диаграммаи тақсимшавии шаклҳои гуногуни глитсилглитсин аз рН сохта шудааст.



Расми 1.7. - Диаграммаи тақсимшавии глитсинглитсин аз рН

Аз диаграмма дида мешавад, ки глитсинглитсин дар ҳудуди рН-и аз 1-14 дар чор шакл вучуд дорад. Нишон дода шудааст, ки дар ҳудуди рН<2

дар шакл протонизатсия шуда, pH 4-8 свитер ион ва дар ҳудуди $pH > 9$ дар шакли депротонизатсияшуда қарор дорад (расми 1.7):



Дар ҷадвали 1.16 собитҳои кислотагӣ-асосӣ дар маҳлули обӣ-атсетонӣ дар ҳарорати 298K оварда шудааст.

Ҷадвали 1.16. -Қимати собитҳои протонизатсияи глитсин-глитсин дар маҳлулҳои обӣ-атсетонӣ

W, ҳисс.молӣ	pK ₁	pK ₂
0,00	3,07	8,12
0,05	3,31	7,89
0,10	3,60	7,76
0,20	4,06	7,63
0,30	4,39	7,49
0,40	4,93	7,52

Аз ҷадвал дида мешавад, ки бо зиёдшавии консентратсияи атсетон дар маҳлул собитҳои кислотагӣ-асосии зинаи якум меафзоянд, дар зинаи дуюм бошад, ҳангоми гузаштан аз маҳлули обӣ ба маҳлули атсетонӣ бо як қонуният кам мешаванд, баъдан дар 0,4 ҳиссаи молии атсетон дар маҳлул каме зиёд мегардад. Изофаи атсетон дар маҳлул ба мувозинати кислотагӣ-асосӣ гуногун таъсир мерасонад. Ба ақидаи муаллиф, ҳангоми илова кардани атсетон ба маҳлул ноустувории шакли нейтралӣ он мушоҳида мегардад” [164].

Таҳлилҳо нишон доданд, ки ҳангоми ба ҳалқаи имидазолӣ пайваст шудани гурӯҳи фенилӣ, бензилӣ ва аминӣ дар умум хосияти асосии ҳалқаи имидазолӣ кам мешавад. Аз ҳамин лиҳоз, тасмим гирифтем, то хосияти

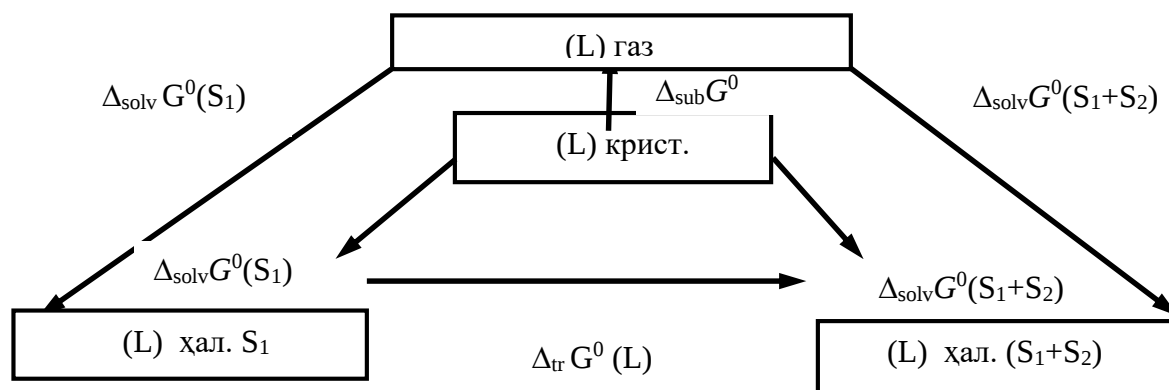
кислотагӣ-асосии як қатор ҳосилаҳои имидазол, ки дар таркибашон радикали метилӣ, этилӣ ва меркапторо доранд, дида бароем. Хосияти кислотагӣ-асосии 2-меркаптоимидазол, 1-метил-2-меркаптоимидазол, 2-метилимидазол ва 2-этилимидазол дар қисми таҷрибавӣ оварда шудааст.

1.4. Усули солвататсионӣ-термодинамикӣ ва истифодаи он барои муайян кардани таъсири ҳалкунанда ба мувозинати реаксияҳои комплексҳосилшавӣ

Ҳамаи тағйироти энергетикӣ ва сохторие, ки дар система ҳангоми гузаштани зарраҳо ба фазаи моеи ҳалкунанда рӯй медиҳад ва бо ҳосилшавии маҳлули таркиб ва сохти муайяни химиявӣ дошта анҷом меёбад, чунин раванд солвататсия номида мешавад.

Таъсири табиати ҳалкунандаро ба мувозинати химиявӣ бо истифода аз усули солвататсионӣ-термодинамикӣ бо назардошти солвататсияшавии моддаҳои дар реаксия иштироккунанда, шарҳ додан мумкин аст.

Солвататсияи лигандҳои органикӣ ҳангоми аз об ба ҳалкунандаи обӣ-органикӣ гузаштан аз рӯи схемаи зерин сурат мегирад:



Функсияи термодинамикии гузариш ($\Delta_{tr} Y^0$) (L) ҳамчун фарқияти байни функсияи термодинамикии солвататсия дар ҳалкунандаи (S1+S2) бар (S1) ҳисоб карда мешавад:

$$\Delta_{tr} Y^0(L) = \Delta_{solv} Y^0_{(S1+S2)} - \Delta_{solv} Y^0_{(S1)},$$

дар муодила $\Delta_{solv} Y^0_{(S1)}$ ва $\Delta_{solv} Y^0_{(S1+S2)}$ — характеристикаҳои термодинамикии стандартӣ ($\Delta_{solv.} G^0$, $\Delta_{solv.} H^0$, $T\Delta_{solv.} S^0$) солвататсияи лиганди органикӣ (L) дар ҳалкунандаҳои (S1) ва (S1+S2).

Аз схемаи овардашуда бармеоҷд, ки барои ҳисоб кардани функсияҳои термодинамикии гузариш метавон бузургиҳои функсияҳои термодинамикии сублиматсияро ба назар нагирифта, фақат аз бузургиҳои функсияҳои термодинамикии ҳалшавии моддаҳо истифода кард:

$$\Delta_{tr} Y^0(L) = (\Delta_{sol} Y^0_{(S1+S2)} - \Delta_{sub} Y^0) - (\Delta_{sol} Y^0_{(S1)} - \Delta_{sub} Y^0) = \Delta_{solv} Y^0_{(S1+S2)} - \Delta_{solv} Y^0_{(S1)},$$

Ҳамин тариқ, бузургии $\Delta_{tr} G^0$ – и лигандҳои органикӣ, ки аз рӯи қимати коэффитсиенти тақсимшавӣ ҳисоб мегардад, имконият медиҳад, ки солвататсияшавии онро ҳангоми гузариш аз ҳалқунандаи обӣ ба обӣ-органикӣ нишон диҳад. Коэффитсиенти тақсимшавии модда дар байни ҳалқунандаҳои омехтанашаванда ҳамчун усули таҳқиқот барои муайян намудани энергияи Гиббси солвататсияи пайвастаҳои химиявӣ васеъ истифода мешавад. Коэффитсиенти тақсимшавӣ ва энергияи Гиббси гузариши лигандҳои органикӣ аз рӯи ифодаҳои зерин ҳисоб карда мешавад:

$$P_1 = \frac{[L]^{Hex}}{[L]^{H_2O-Hex}}; \quad 1)$$

$$P_1 = \frac{[L]^{Hex}}{[L]^{H_2O-S}}; \quad 2)$$

$$\Delta_{tr} G_{(L)}^{H_2O-S} = RT \ln \frac{P_2}{P_1}; \quad 3)$$

ки дар ин ҷо: $[L]^{Hex}$ – консентратсияи мувозинатии лиганд дар қабати гексан мол/л; $[L]^{H_2O-S}$ – консентратсияи мувозинатии лиганд дар ҳалқунандаи обӣ-органикӣ қабати системаи гетерогенӣ; P_1 – коэффитсиенти тақсимшавӣ;

Ион ин-интиқолдиҳандаи маълумоти асосӣ дар бораи пайвасти мушаххас мебошад ва қисми асосии он дар маҳлул мавҷуд аст. Ҳангоми ба маҳлул гузаштани электролитҳои сахт ё моеъ сохтори ибтидоии модда вайрон шуда, молекулаи он ба ионҳо ҷудо шуда, баъдан бо молекулаи ҳалқунанда солвататсия мешавад. Нишондиҳандаи асосие, ки солвататсияшавии ионҳоро ҳангоми аз об ба ҳалқунандаи обӣ-органикӣ гузаштан нишон медиҳад, қимати энергияи Гиббси гузариш ($\Delta_{tr} G^0$) мебошад. Муаллифони кор бо усулҳои резонанси парамагнитӣ ва

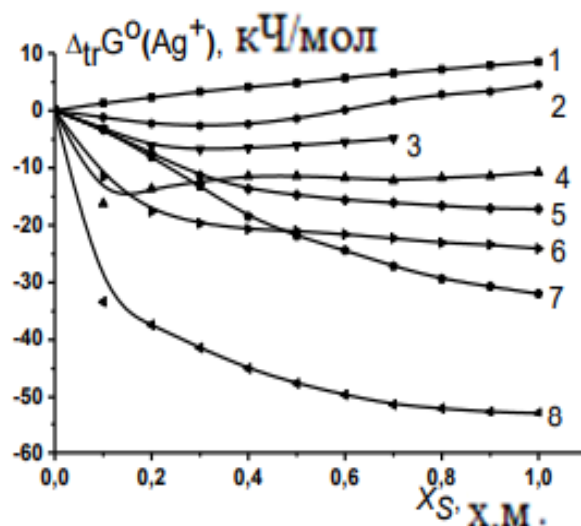
спектрофотометрӣ солвататсияи ионҳои металлҳои интиқоли Co^{2+} , Ni^{2+} ва Cu^{2+} -ро дар ҳалқунандаҳои обӣ-атсетонитрил, обӣ-ДМФА, обӣ -ДМСО ва обӣ-гексаметилфосфортриамид (ГМФА) мавриди омӯзиш қарор доданд. “ҳисобкунии мувозинатии таркиби солватҳоро анҷом надодаанд. Аммо нишон дода шудааст, ки собитаҳои устувории солвататҳои миси(II) нисбат ба никел (II) ва кобалт (II) баландтар мебошад. Солваткомплексҳои ин ионҳо дар ҳалқунандаҳои бинарӣ нисбат ба об устувортаранд” [165]. Сальников Ю.И., Боос Г.А., Х.В. Гибадуллина “солвататсияи миси(II) дар омехтаҳои об бо ДМСО, атсетон ва этанол бо усули спектроскопияи абсорбсионӣ таҳқиқ намудаанд. Дар ҷадвали зер энергияи Гиббси Cu^{2+} дар ҳалқунандаи обӣ-ДМСО ва обӣ –этанолӣ оварда шудааст.

Ҷадвали 1.17. -Тағйирёбии энергияи Гиббси ($\Delta_{\text{tr}}G^\circ$) иони Cu^{2+} дар ҳалқунандаҳои обӣ-органикӣ

система	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	0,9
Об-этанол	2,1	4,0	6,1	9,1	11,9	19,9	39,3
Об-ДМСО	-4,0	-	-12,6	-	-21,1	31,9	-40
	-7,1	-14,2	-21,3	-27,6	-33,9	-42,6	-47,6

Аз натиҷаҳои дар ҷадвал овардашуда дидан мумкин аст, ки дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ бо зиёд шудани консентратсияи этанол солвататсияшавии иони мис суст мешавад ва баръакс бо зиёд шудани консентратсияи ДМСО дар маҳлул солвататсияшавии иони мис меафзояд” [166]. Дар қорҳои [167-172] қимати тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши як қатор ионҳо аз об ба ҳалқунандаҳои обӣ-органикӣ ҳисоб карда шудааст. Дар натиҷаи ҷенкунии потенциалҳои электродии системаҳо бузургҳои $\Delta_{\text{tr}}G^\circ(\text{HX})$, ки дар ин ҷо $\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^- , I^- , SCN^- , OH^- , BPh_4^- , CH_3COO^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ ҳисоб карда шудааст, бо якҷояшавии бузургҳои $\Delta_{\text{tr}}G(\text{H}^+)$ ва $\Delta_{\text{tr}}G(\text{HX})$, муаллифон қимати бузургии $\Delta_{\text{tr}}G(\text{X})$ - ро ба даст оварда сипас дар асоси он қимати бузургҳои $\Delta_{\text{tr}}G(\text{MX})$ ва $\Delta_{\text{tr}}G(\text{M})$ - ро низ ҳисоб кардаанд, ($\text{M} = \text{Li}^+$, K^+ , Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ ,

Ph_4As^+ , Ti^+) мебошанд. Тағйирёбии бузургии $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{X})$ бо зиёдшавии концентратсияи компоненти ғайриобӣ характери эндогенӣ дорад, ба чуз аз $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{BPh}_4^-)$, бузургҳои $\Delta_{\text{tr}}G^0(\text{M})$ – экзогенӣ мебошанд. Дар расм вобастагии энергияи Гиббси Ag^+ аз ҳиссаи ҳалқунандаҳои гуногун оварда шудааст.



Расми 1.8. -Тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши иони Ag^+ аз об ба ҳалқунандаҳои 1-обӣ-метанолӣ, 2-этанолӣ, 3-атсетонӣ, 4-пропиленгликолӣ, 5-диметилформамидӣ, 6-атсетонитрилӣ, 7-ДМСО-ӣ, 8-придинӣ

Аз график дида мешавад, ки қимати энергияи Гиббси гузариши иони нукра дар ҳалқунандаҳои обӣ-метанолӣ ва обӣ-этанолӣ нисбатан мусбат буда, дар дигар ҳалқунандаҳо манфӣ мебошанд. Яъне, гузаштан аз об ба ҳалқунандаҳои обӣ-метанолӣ ва обӣ-этанолӣ солвататсияи иони нукра сушт шуда, дар дигар ҳалқунандаҳо меафзояд.

Шумораи зиёди таҳқиқоти миқдорӣ оид ба “энергияи Гиббси гузариши як қатор катионҳо аз тарафи олимони хориҷӣ Калидс С., Глен Ҳефтер ва Ижак Маркус дар ҳалқунандаҳои обӣ-метанолӣ, этанолӣ, пропанолӣ, этиленгликолӣ, пропиленгликолӣ, тетрагидрофуранӣ, 1,4-диоксанӣ, атсетонӣ, пропиленӣ карбонатӣ, придинӣ, атсетинитрилӣ ва дигар намуди ҳалқунандаҳо гузаронида шудааст” [173]. Дар чадвали зер ба таври мисол энергияи Гиббси як қатор катионҳо аз об ба ҳалқунандаи обӣ-метанол ва ҳарорати 298,15K оварда шудааст.

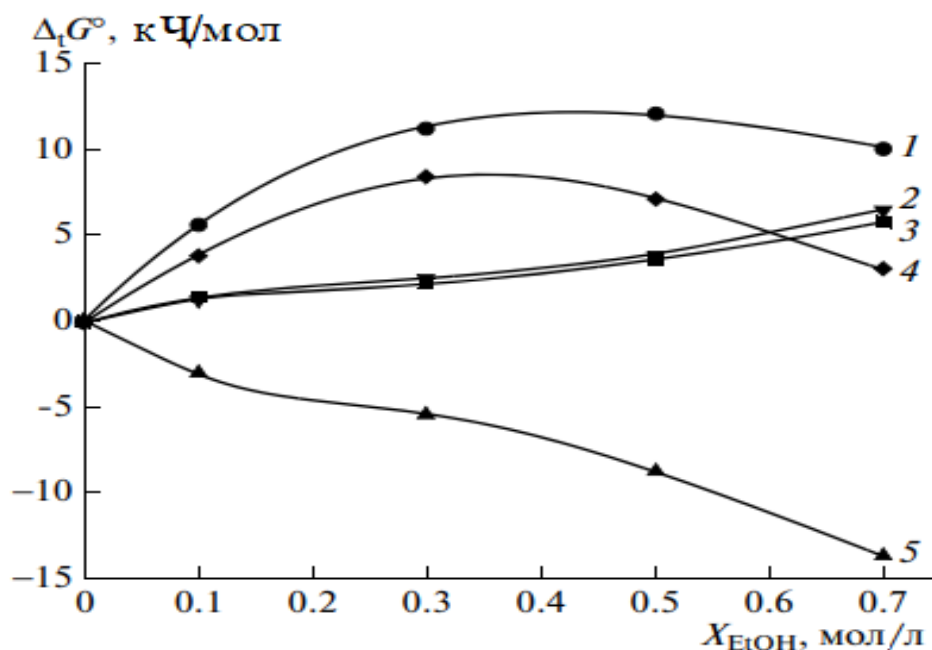
Ҷадвали 1.18. - Энергияи Гиббси як қатор катионҳо аз об ба ҳалқунандаи обӣ-метанолӣ ва ҳарорати 298,15K

ion\100x	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	method	ref	status
H ⁺	0.6	0.5	-0.2	-1.0	-1.5	-1.8	-2.1	(-2.4)			TPTB ^a	86	
	[-3.5]	[-5.6]	[-6.8]	[-7.5]	[-7.6]	[-7.1]	[-5.5]				TATB	87	
	0.2	0.2	-0.4	-1.0	-1.3	-1.5	-1.4	-0.9	2.2	9.1	TPTB ^a	88	
	0.0	0.4	0.3	-0.2	0.5	-2.4	-2.9	-2.2	1.2	8.6	TATB	89	
	-0.3	-0.8	-1.4	-2.1	-2.9	-3.9					TATB	90	
	0.8	0.8	0.3	-0.4	-0.9	-1.0	-0.3	1.6	5.1	10.3	TATB	22	
Li ⁺	0.1	0.1	-0.4	-1.1	-1.6	-2.4	-2.1	-1.8	1.8	8.7	TATB		R
	1.7	2.6	3.1	3.3	3.4	3.5	(3.5)				TATB	91	
	1.1	2.0	2.5	2.7	2.6	2.7	2.7	2.5	2.4	2.2	TPTB ^a	92	
	1.6	2.3	2.6	2.8	2.5	2.6	2.7	2.7	2.6	1.9	TPTB ^a	86	
	1.2	1.5	1.5	1.3	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.2	TPTB ^a	93	
	0.7	1.8	2.9	3.5	4.0	4.2	4.2	4.1	4.0	3.8	TATB	94	
Na ⁺	1.7	2.5	3.0	3.1	3.2	3.2	3.2	3.2	3.3	3.4	TATB	95	
	1.6	2.5	2.8	2.9	2.6	2.7	2.8	2.9	3.3	3.6	TATB	89	
	1.5	2.5	3.1	3.4	3.6	3.6	3.6	3.7	4.0	4.5	TATB	22	
	1.4	2.3	2.8	3.1	3.1	3.2	3.1	3.1	3.1	3.0	TATB		R
	2.0	3.8	4.8	5.7	6.3	6.8	7.0	7.2	7.3	7.2	TPTB ^a	92	
	2.5	4.1	5.0	5.8	6.3	6.8	7.3	7.7	7.8	7.1	TPTB ^a	86	
K ⁺	2.0	3.4	4.1	4.7	5.0	5.2	5.3	5.3	5.2	4.6	TPTB ^a	93	
	2.4	4.1	5.1	5.8	6.4	6.8	7.3	7.7	7.9	7.7	TATB	89	
	2.4	4.1	5.2	6.3	6.7	7.5	7.9	8.8	9.0	8.6	TATB	96	
	2.2	3.7	5.1	6.2	7.1	7.7	8.2	8.3	8.3	8.0	TATB	22	
	2.3	3.9	4.8	5.7	6.1	6.6	7.0	7.3	7.4	7.0	TATB		R
	2.0	3.9	4.9	5.8	6.7	7.5	8.3	8.4	8.4	8.5	TPTB ^a	92	
Rb ⁺	2.4	4.1	5.1	5.9	6.7	7.5	8.3	8.7	8.9	8.4	TPTB ^a	86	
	1.9	3.2	4.0	4.7	5.3	5.8	6.5	6.9	7.2	7.3	TPTB	93	
	1.8	3.5	5.0	6.4	7.5	8.5	9.2	9.8	10.3	10.5	TATB	97	
	2.1	3.7	4.8	5.9	6.7	7.4	8.2	8.6	8.9	8.6	TATB	89	
	1.6	2.8	3.8	4.5	5.0	5.2					TATB	90	
	2.2	3.9	5.3	6.6	7.7	8.5	9.1	9.5	9.7	9.7	TATB	22	
Cs ⁺	2.0	3.5	4.6	5.5	6.3	7.0	8.1	8.4	8.7	8.4	TATB		R
	2.0	3.6	4.7	5.6	6.5	7.4	8.2	8.6	8.9	8.9	TPTB ^a	92	
	2.6	2.1	3.1	6.2	6.2	7.1	8.3	9.0	9.2	8.8	TPTB ^a	86	
	2.4	4.4	6.0	7.8	[9.7]	[11.8]	[14.0]	[15.9]	[17.3]	[17.4]	TPTB ^a	93	
	2.4	4.1	5.2	6.2	7.2	8.3	9.5	10.6	11.4	12.2	TPTB ^a	98	
	3.4	5.6	6.9	7.7	8.1	8.4	9.4	9.8	11.2	13.1	TATB	89	
Ag ⁺	2.2	3.9	5.4	6.7	7.7	8.6	9.2	9.6	9.7	9.7	TATB	22	
	2.6	4.0	5.2	6.2*	7.0	7.8	9.0	(9.8)	(10.6)	(11.3)	TATB		R(T)
	1.8	3.2	4.2	5.1	6.0	6.9	7.7	8.0	8.3	8.3	TPTB ^a	92	
	2.2	3.6	4.4	5.2	5.9	6.7	(7.8)				TPTB ^a	86	
	2.9	4.6	5.4	6.0	6.5	7.1	7.9	8.7	9.2	9.1	TATB	89	
	2.1	3.6	4.9	6.1	7.0	7.8	8.4	8.8	9.0	9.1	TATB	22	
Ti ⁺	2.3	3.8	4.7	5.4	6.1	6.9	7.8	(8.4)	(8.8)	(8.7)	TATB		R(T)
	1.8	2.9	3.4	(3.8)							TATB	99	
	1.6	2.7	3.8	4.6	4.8						TATB ^b	100	
	0.9	1.5	2.4	3.4	4.8	6.2	7.4	8.6	9.7	10.8	TATB	103	
	1.0	2.1	3.2	4.0	4.6	5.2	5.6	5.8	6.1	6.2	TPTB ^a	104	
	1.2	2.3	3.6	4.5							TATB	105	
NH ₄ ⁺	1.4	2.7	3.8	4.7	5.5	6.1	6.5	6.7	6.8	6.7	TATB	22	
	1.3	2.3	3.3	4.1	4.8	5.7	6.5	7.2	7.9	8.5	TATB		R
	2.5	3.6	4.5	5.1	5.5	5.6	5.5	5.2	4.6	4.2	TPTB	105	T
	1.7	2.3	2.8	3.5	4.1	4.6	5.0	6.0	8.0	11.3	TATB	106	T
	0.8	(1.4)	2.1					6.1	(7.0)	8.0	TATB ^c	107	
	0.7	1.0	1.6	1.9	2.4	3.2	4.0	4.5	5.1	5.9	TPTB	104	
Me ₆ N ⁺	0.8	1.4*	1.9	{2.3*}	{2.9*}	{3.6*}	{4.5*}	5.3	6.1	7.0	TATB		R(T)
	-1.4	(-2.8)	-3.8					-7.4	(-7.5)	-7.7	TATB ^c	107	
	-2.6	-3.5	-4.6	-5.8	-6.8	-7.6	-8.4	-9.8	-10.3	-9.9	TPTB	104	
	-1.5	-3.2	-4.5*	{-5.8}	{-6.8}	{-7.6}	{-8.2*}	-8.8*	-8.9	-8.8	TATB		R(T)
	-2.7	-5.2	-7.6	-10.2	-12.5	-14.6	-16.6	-19.1	-21.3	-23.1	TPTB	104	T
	-3.7	-8.2	-12.6	-15.5	-18.0	-19.9	-21.4	-22.4	-23.1	-23.8	TPTB	108	
Ph ₄ P ⁺	-4.3	-8.3	-12.2	-15.4	-18.0	-20.0	-21.3	-22.2	-22.9	-24.0	TATB	89	

Усачёва Т.Р., Кузмина И.А., Шарнин В.А. ва Тукумова И.Р.
солвататсияи кислотаи малеинатро дар омехтаи ҳалқунандаҳои обӣ-

этанолӣ бо усули калориметрии таҳлил дар ҳарорати 298,15К мавриди омузиш қарор доданд. Муайян карданд, ки “бо истифода аз натиҷаҳои энталпияи стандартӣ ҳалшавии кислотаи малеинат дар об ва омехтаи ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ, энталпияи гузариши ин модда ҳисоб карда шудааст. Нишон дода шудааст, ки энталпияи гузариши кислотаи малеинат аз об ба маҳлули обӣ-этанолӣ то 0,2 ҳисс.молии спирт бо як қонуният зиёд шуда, баъдан тариқи минимум мегузарад” [174]. Бо усули калориметрии таҳлил дар ҳарорати 298,15К энталпияи ҳалшавии гидрохлорид дофамин ($H_2Dop \cdot HCl$) дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ аз тарафи муаллифони кори [175] омӯхта шудааст. Дар асоси натиҷаҳои бадастовардашуда энталпияи стандартӣ гузариши шакли молекулавии H_2Dop ва катионии H_3Dop^+ дофамин ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалқунандаи бинарӣ ҳисоб карда шудааст. Энталпияи гузариши катиони H_3Dop^+ аз энталпияи ҳалшавии $H_2Dop \cdot HCl$ бо истифода аз усули тақсимшавии молярӣ ҳисоб гардидааст. Аз таҳқиқотҳои муаллифон бармеояд, ки энталпияи диссоциатсияи H_3Dop^+ дар маҳлул аз солвататсияшавии молекулаи электронейтралии H_2Dop вобастагӣ дорад. Молекулаи дофамин якчанд гурӯҳҳои функционалӣ дорад, ки ҳар кадоме аз онҳо дар ҳалқунандаи бинарӣ солвататсия мешаванд, баъдан дар натиҷа ба вобастагии мураккаби намуди $\Delta d_{is}H^\circ(H_3Dop^+)=f(x)$ оварда мерасонад, ки он якчанд экстремум дорад.

Буров Д.М. ва дигарон “комплексҳосилшавии миси(II) бо фенилаланин дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ бо усули потенциометрии таҳқиқ намуданд. Дар асоси натиҷаҳои таҷрибавӣ маълум шуд, ки пайвасти комплекси миси(II) бо лиганди мазкур тариқи реаксияи зерин ҳосил мешавад: $Cu^{2+} + Phe^+ \leftrightarrow [CuPhe^+]$. Маълум карда шуд, ки дар системаи мис-фенилаланин-спирти этил як зарраи комплексӣ ҳосил мешавад. Дар расм тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реагентҳо вобаста ба спирти этил оварда шудааст.

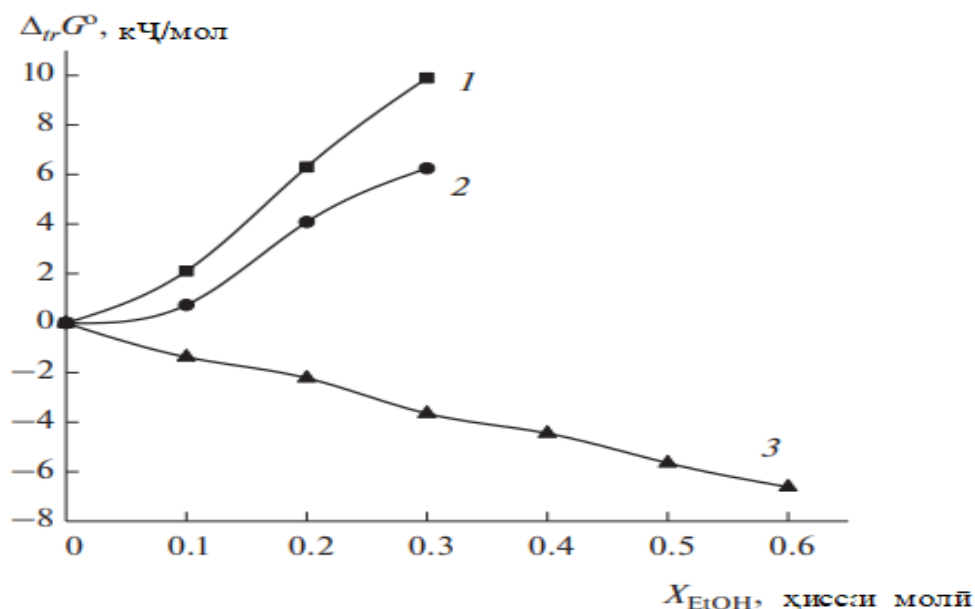


Расми 1.9. -Тағйирёбии энергияи Гиббси гузариш аз маҳлули обӣ ба ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ. 1-Phe-, 2-Cu²⁺, 3-фенилаланин, 4-[CuPhe]⁺, 5-реаксияи комплексҳосилшавӣ

Қимати $\Delta_r G^0$ (Phe-) дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ (1) суҷ солвататсияшавии лигандро дар маҳлули спирти нишон медиҳад. Солвататсияи иони комплекси бошад аз таркиби ҳалқунанда вобаста мебошад. Бо зиёдкунии ҳиссаи спирт дар маҳлул аввал десолвататсияшавии мушоҳида гардида, баъдан дар 0,5-0,7 ҳиссаи молии спирти этил каме солвататсияшавӣ пурзӯртар мегардад. Солвататсияи иони миси(II) ва фенилаланин бошад, дар маҳлул андаке суҷ мешавад” [176].

Исаева В.А., Молчанов А.С. ва дигарон “таъсири ҳалқунандаи обӣ-этанолро ба устувории пайвастиҳои комплекси кобалт(II) бо глицилглицинат дида баромадаанд. Муайян карданд, ки “собиҳои устувории пайвастиҳои комплекси бо усули потенциометрии таҳлил дар ҳарорати 25°C ва қувваи ионии 0,1 перхлорати натрий муайян карда шудааст. Раванди комплексҳосилкунӣ дар ҳудуди аз 0,1-0,6 ҳиссаи молии спирти этил омӯхта шудааст. Нишон дода шудааст, ки бо зиёдкунии консентратсияи спирти этил дар маҳлул собиҳои устувории пайвасти комплекси низ меафзоянд. Барои баҳо додани таъсири таркиби

ҳалқунанда ба собитаҳои устуворӣ муаллифони кори мазкур аз усули солвататсионӣ-термодинамикӣ истифода намуданд. Дар расм вобастагии энергияи Гиббси гузариши моддаҳои дар реаксия иштироккунанда аз консентратсияи спирти этил дар маҳлул оварда шудааст.



Расми 1.10. -Таъсири таркиби ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ ба энергияи Гиббси гузариши реаксияи ҳосилшавии глитсинглитсинати кобалт(II):

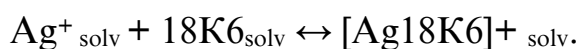
1- $\Delta_r G^0$ (GG⁻), 2- $\Delta_r G^0$ ([CoGG]⁺ -Co²⁺), 3- $\Delta_r G^0$;L

Дидан мумкин аст, ки $\Delta_r G^0$ бо зиёд шудани консентратсияи спирт дар маҳлул қимати манфӣ мегирад, яъне реаксия аз об дида, дар маҳлули обӣ-спиртӣ хубтар мегузарад. Таҳлилҳо нишон доданд, ки саҳми асосӣ дар камшавии энергияи Гиббси гузариши реаксия солвататсияшавии сусти иони глитсинат дар ҳалқунандаи обӣ-спиртӣ ва эффекти компенсатсияшавии энергияи Гиббси гузариши иони комплексӣ бо атоми марказӣ муайян мекунад” [177].

Муаллифони кори [178-180] термодинамикаи комплексҳосилшавии карунэфирҳоро дар ҳалқунандаҳои обӣ-органикӣ мавриди омузиш қарор доданд.

Волков М.А. бо дигар ҳамуаллифонашон дар бораи таъсири ҳалқунандаи этанол-диметилсулфоксидӣ ба устувории комплексҳои нукреа(I) бо эфири 18K6 маълумот пешниҳод намуданд. Муаллифони кори мазкур бо истифода аз усули потенциометрии таҳлил раванди

комплексилкуниро дар ҳарорати 298,15K омухта, ҳосилшавии як зарраи комплексиро муқарар намуданд. Маълум гардид, ки “нукра(I) бо эфири 18K6 пайвасти комплексиро дар таносуби 1:1 ҳосил мекунад:



Собитаи устувории пайвасти комплекси $[\text{Ag}18\text{K6}]^+$ дар омехтаи спирт-ДМСО муайян карда шудааст. Дар ҷадвали 1.19 собитаҳои устувории нукра(I) бо эфири 18K6 дар ҳалқунандаи этанол –ДМСО дар ҳарорати 25°C оварда шудааст. Аз ҷадвал дидан мумкин аст, ки бо зиёд шудани консентратсияи ДМСО дар таркиби ҳалқунандаи этанол-ДМСО константаҳои устуворӣ назаррас кам мешаванд.

Ҷадвали 1.19. - Собитаҳои устувории пайвасти комплекси $[\text{Ag}18\text{K6}]^+$ дар омехтаи спирт-ДМСО

$W_{\text{ДМСО}}$, ҳисс.моли	$\lg K^0$
0,0	4,29±0,01 3,61±0,04 3,36±0,07
0,2	2,84±0,01
0,4	1,98±0,03
0,6	1,78±0,03
0,8	1,68±0,06
1,0	160±0,03 1,56±0,05

Бо истифода аз собитаҳои устуворӣ энергияи Гиббси гузариши реаксияи комплексҳосилшавии нукра(I) бо 18K6 ҳангоми иваз кардани таркиби ҳалқунандаи этанол ба этанол-ДМСО ҳисоб карда шудааст. Хулоса карда шудааст, ки омили муайянкунанда дар тағйирёбии мувозинати реаксияи комплексҳосилшавӣ аз афзудани солвататсияи атоми марказӣ ҳангоми гузаштан аз этанол ба ҳалқунандаи этанол-ДМСО вобаста мебошд” [178].

Термодинамикаи комплексҳосилшавии дисиклогексил 18-краун-6-эфир (L) бо иони калий дар омехтаи обӣ-пропанолӣ бо усули потенциометрии таҳлил дар ҳароратҳои 283,15-318,15 аз тарафи Зайцева И.С. омухта шудааст. Нишон дода шудааст, ки “собитаҳои устувории комплекси намуди KL^+ дар омехтаи обӣ-органикӣ муайян карда шудааст.

Дар ҷадвали 1.20 собитаҳои устувории термодинамикӣ барои каронати калий дар омехтаи обӣ-пропанол-2 оварда шудааст.

Ҷадвали 1.20. -Собитаҳои устувории термодинамикӣ барои каронати калий дар омехтаи обӣ-пропанолӣ

C	283K	288K	298K	308K	318K
0	1,86±0,01	1,77±0,03	1,64±0,01	1,52±0,01	1,41±0,01
0,2	2,38±0,02	2,31±0,02	2,15±0,02	1,98±0,02	1,86±0,02
0,4	2,64±0,01	2,55±0,01	2,37±0,01	2,21±0,01	2,06±0,01
0,6	3,01±0,01	2,92±0,01	2,75±0,01	2,59±0,01	2,45±0,01
0,8	3,88±0,01	3,79±0,01	3,63±0,01	3,47±0,01	3,31±0,01

Аз ҷадвал дидан мумкин аст, ки устувории пайвасти комплекси каронати калий бо зиёд кардани консентратсияи спирт дар маҳлул меафзояд. Дар асоси коэффитсиенти реагенсионӣ ва муодилаи $\lg K = A + B/T$ функсияҳои термодинамикӣ барои реаксияи комплексҳосилшавӣ ҳисоб карда шудааст. Нишон дода шуд, ки реаксияи комплексҳосилшавӣ дар ҳалқунандаи обӣ-пропанолӣ нисбатан экзотермикӣ дар муқоиса бо маҳлули обӣ мебошад (ҷадвали 1.21).

Ҷадвали 1.21. -Функсияҳои термодинамикӣ дар об ва ҳалқунандаи обӣ-пропанол-2

Функсияҳои термодинамикӣ	283K	288K	298K	308K	318K
		маҳлули обӣ			
$-\Delta G \pm 0,11$	10,08	9,77	9,36	8,97	8,59
$-\Delta H \pm 1,2$	22	22	22	22	22
$-T\Delta S \pm 1,2$	12	12	12	13	13
0,2 ҳиссаи молии пропанол-2					
$-\Delta G \pm 0,18$	12,90	12,74	12,27	11,68	11,33
$-\Delta H \pm 2,0$	26	26	26	26	26
$-T\Delta S \pm 2,0$	13	14	14	14	15

Барои муайян кардани таъсири доимии диэлектрикӣ ба термодинамикаи раванди комплексҳосилшавӣ дар маҳлул муаллифони кори мазкур параметрҳои термодинамикии ратсионалиро истифода намудаанд” [179].

Кузмина И.А. бо ҳамкоронашон “таъсири реагентҳои солвататсияшуда ба тағйирёбии энергияи Гиббси реаксияи ҳосилшавии $[Ag18K6]^+$ дар омехтаи ҳалқунандаи метанол-атсетонитрил дар кори омехтанд. Саҳми гузариши ҳамаи реагентҳо дар тағйирёбии энергияи

Гиббси реаксияи комплексҳосилшавии $[Ag18K6]$ ҳангоми иваз кардани таркиби ҳалкунанда таҳлил карда шудааст. Аз натиҷаи таҷрибаҳо маълум гардид, ки бо зиёд кардани молекулаи атсетонитрил ҳалкунандаи метанол-атсетонитрил усутвори пайвасти комплекси $[Ag18K6]$ кам шуда, нақши асосиро дар ин раванд тағйирёбии пурзӯршавии солвататсия иони комплексҳосилкунанда мебозад” [180].

Тавсифи термодинамикии реаксияи ҳосилшавии глитсинати никел(II) ва солвататсияи реагентҳо дар маҳлули обӣ-этанолӣ бо усули калориметрии таҳлил аз тарафи олимон Михеев С.В. ва Шарнин В.А. омӯхта шудааст. Таҳлилҳо нишон доданд, ки “бо зиёдшавии концентратсияи спирти этил дар маҳлул фурубарии гармӣ ҳангоми гузариши реаксияи комплексҳосилшавӣ меафзояд. Чунин реаксияи сурат гирифтани комплексҳосилшавиро муаллифон ба сустар солвататсияшавии лиганд бо зиёдшавии концентратсияи спирти этил дар маҳлул баҳо медиҳанд” [181]. Дар кори [182] маълумот дар барои термодинамикаи комплексҳосилшавии гидроксипропил- β -сиклодекстрин ва кварсетин дар маҳлулҳои обӣ-этанолӣ ва ҳарорати 298,15K оварда шудааст. Кварсетин флаваноидаст, ки дорои фаъолияти баланди биологӣ буда, бар зидди касалиҳои саратон ва зиддиилтиҳобӣ ҳамчун дору истифода мешавад. Пайваستҳои комплексие, ки дар асоси кварсетин гидроксипропил- β -сиклодекстрин ҳосил мешаванд, хосияти баланди биологиро зохир менамоянд. Аз ин рӯ, дар кори мазкур бо усули титрикунӣ калориметрӣ таъсири гармии $HP\beta CD$ бо кварсетин дар маҳлулҳои обӣ-этанолӣ дар концентратсияҳои гуногуни спирт омӯхта шудааст. Ҳосилшавии пайвастҳои комплексӣ дар ҳудуди $pH=7$ ва $pH=8,1$ ошкор гардид. Дар ҳамин шароит параметрҳои термодинамикии реаксияи комплексҳосилшавӣ (lgK ; Δ_rH ; $T\Delta_rS$) ҳисоб карда шудааст.

Усутвори пайвастҳои координатсионии ионин никел (II) ва коблат(II) бо аниони кислотаи янтарат дар ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ аз тарафи олимон Шарнин В.А., Усачёва Т.Р., Тукумова Н.В., Чан Тхи Зеу Тхуан ва Коришев Н.Е. бо усули титронии потенциометрӣ дар ҳарорати

298,15K ва қувваи ионии 0,1 мавриди омӯзиш қарор гирифтааст [183]. Муайян карда шудааст, ки бо зиёдшавии миқдори этанол дар маҳлул собитаҳои устувории пайвастиҳои монокомплекси ионҳои таҳқиқшаванда бо аниони кислотаи янтрат зиёд мешаванд. Дар асоси таҳлилҳои термодинамикӣ таъсири солвататсияи реагентҳо, ки дар раванди комплексҳосилшавӣ иштирок мекунад, муайян карда шудааст. Муқаррар карда шудааст, ки зиёдшавии устувории пайвастиҳои комплекси иони никели (II) ва коблати (II) дар ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ аз суст солвататсияшавии аниони кислотаи янтрат вобаста мебошад. Маълумот дар бораи собитаҳои устувории пайвастиҳои комплекси миси(II) бо глицисилглицинат дар ҳалкунандаҳои обӣ-этанолӣ дар қори [184] оварда шудааст. Муайян карда шудааст, ки дар маҳлул пайвастиҳои комплекси моно ва бис глицинати миси(II) ҳосил мешаванд. Саҳми солвататсияшавии реагентҳо (тағйирёбии энергияи Гиббси гузариш) ба мувозинати реаксияи комплексҳосилшавӣ нишон дода шудааст. Муайян гардидааст, ки лиганд ҳангоми аз об ба ҳалкунандаҳои обӣ-этанолӣ гузаштан қимати мусбатро зоҳир мекунад ва устувории баланди пайвастиҳои комплекси аз об дида, дар маҳлули обӣ-этанолӣ нишон медиҳад.

Таъсири термодинамикии ҳосилшавии комплекси аланин-эфири 18K6 дар ҳалкунандаи обӣ-атсетонӣ аз тарафи Усачёва Т.Р ва ҳамкоронаш бо усули калориметрии таҳлил дар қори [185] оварда шудааст. Комплексҳосилшавӣ дар концентратсияҳои 0,0, 0,008, 0,017, 0,022 ва 0,030 ҳиссаи молии атсетон ва ҳарорати 25⁰ омехта шуда, функсияҳои термодинамикии гузариши реаксия вобаста аз таркиби ҳалкунанда муайян карда шудааст. Таъсири ҳалкунанда ба ҳосилшавии зарраи комплекси [Ala18K6] бо истифода аз усули солвататсионӣ термодинамикии таҳлил нишон шудааст. Тағйирёбии функсияи термодинамикии реаксияи комплексҳосилшавӣ ва солвататсияшавии ҳамаи иштирокчиёни реаксия ба мувозинати реаксияи комплексҳосилшавӣ баҳо дода шуда, чунин хулоса шудааст, ки тағйирёбии энергияи Гиббси

гузариши реаксия бо иваз крадани таркиби ҳалқунанда аз ҳолати солвататсияшавии молекулаи 18-краун-6 вобастагӣ дорад.

Омузиши таъсири ҳалқунандаи обӣ-диметилсулфоксидӣ ба термодинамикаи комплексҳосилкунии эфири 18-краун-6 бо D,L – аланин бо усули калориметрии таҳлил аз тарафи Усачева Т.Р. мавриди таҳқиқ қарор гирифтааст.

Дар ҷадвали 1.22 функсияҳои термодинамикии ҳосилшавии шакли молекулавии комплекси D,L – аланин бо 18-краун-6 дар ҳалқунандаи обӣ-ДМСО ва ҳарорати 25°C оварда шудааст. “Қимати $\lg K$ ([Ala-18K-6]) ва $\Delta_r H$ ([Ala-18K6]) аз натиҷаҳои эксперименталӣ бо роҳи математикӣ ҳисоб карда шудааст.

Ҷадвали 1.22.- Функсияҳои термодинамикии ҳосилшавии шакли молекулавии комплекси D,L- аланин бо 18-краун-6 дар ҳалқунандаи обӣ-ДМСО ва ҳарорати 25°C

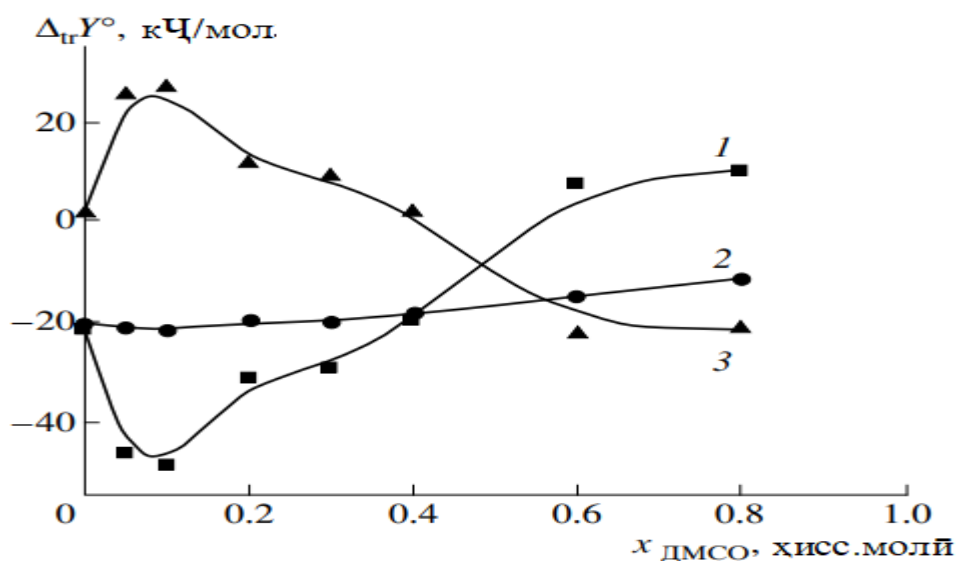
$X_{\text{ДМСО}}, \text{ХИС} \cdot \text{МОЛ}^{-1}$	$\lg K^\circ$	$-\Delta_r H^\circ, \text{кҶ/МОЛ}$	$-\Delta_r G^\circ, \text{кҶ/МОЛ}$	$-T\Delta_r S^\circ, \text{кҶ/МОЛ}$
0.00	0.32 ± 0.16	5.2 ± 0.5	1.8	3.4
	0.40 ± 0.20	8.17 ± 0.04	2.28	5.9
0.08	0.74 ± 0.16	15.5 ± 0.5	4.2	11.3
0.17	1.35 ± 0.16	22.0 ± 0.5	7.7	14.3
0.25	1.40 ± 0.16	34.0 ± 0.9	8.0	26.0
0.30	1.58 ± 0.16	35.2 ± 0.9	9.0	26.2

Муаллифон нишон додаанд, ки бо зиёдшавии концентратсияи ДМСО дар омехтаи ҳалқунанда чӣ устувории [Ala18K6]. ва чӣ гармихориҷкунии реаксияи комплексҳосилшавӣ, меафзояд. Муайн карда шудааст, ки тағйирёбии ҳосияти энергетикӣ реаксия вобаста аз таркиби ҳалқунанда, тағйирёбии ҳолати солватии 18K6-ро муайян мекунад, ки ба реаксияи ҳосилшавии пайвасти комплекси молекулярии 18K6 бо D,L-аланин ва глитсин дар об ва ҳалқунандаи обӣ-органикӣ характернок мебошад” [186].

Усачева Т.Р. бо ҳамкоронашон “таъсири солвататсияи реагентҳо ба ҳосилшавии пайвасти комплекси нукра(I) бо 18-краун-6 дар ҳалқунандаи обӣ-ДМСО дар кори таҳқиқ намудаанд. Муаллифон бо истифода аз усули тақсимшавии байнифазаӣ энергияи Гиббси гузариши

эфири 18К6-ро аз маҳлули обӣ ба ҳалқунандаи обӣ-ДМСО дар концентратсияи 0,0-0,97 ҳиссаи молии диметилсулфоксид муайян намуда, таъсири онро ба реаксияи комплексҳосилшавӣ нишон додаанд. Муайян карда шудааст, ки H_2O -ДМСО тағйирёбии ҷиддӣ дар устувории солваткомплекси 18-К6 дида намешавад. Бо зиёдшавии концентратсияи ДМСО дар маҳлул энергияи Гиббси гузариш иони нукра ва зарраи комплексӣ ба таври симбатикӣ (муқобил) тағйир меёбанд. Солвататсияшавии молекулаи 18К6 бошад ҳангоми гузариш аз об ба маҳлули обӣ-ДМСО суст мегардад. Хулоса карда шудааст, ки зиёдшавии устувории комплекси нукра бо 18К6 бо афзудани ҳиссаи молии ДМСО дар маҳлул аз сустсолвататсияшавии молекулаи 18К6 дар омехта вобаста мебошад” [187].

Усачева Т.Р. термодинамикаи ҳосилшавии пайвасти комплекси Ag^+ бо 2,2-дипиридил дар ҳалқунандаи обӣ-ДМСО омӯхтанд. Нишон дода шудааст, “ки эффеки солвататсияшавии 2,2-дипиридил ва иони комплекс ҳамдигарро ҷуброн (компенсатсия) мекунанд, дар натиҷа, энергияи Гиббси гузариши реаксия аз концентратсияи ҳалқунанда кам вобаста мешаванд. Дар асоси натиҷаҳои калориметрӣ вобастагии тавсифҳои термодинамикии монокомплекси нукра бо 2,2-дипиридил дар маҳлули обӣ-ДМСО сохта шудааст:



Расми 1.11. -Тавсифҳои термодинамикии реаксияи ҳосилшавии монокомплекси нукра(I) бо 2,2-дипиридил дар ҳалқунандаи обӣ-ДМСО 1- $\Delta_{\text{r1}} H^\circ$, 2-- $\Delta_{\text{r1}} G^\circ$, 3- $T\Delta_{\text{r1}} S^\circ$

Аз расм дида мешавад, ки дар ҳудуди консентратсияи аз 0.0 то 0.1 ҳиссаи молии диметилсулфоксид энтропия зиёд шуда, баъдан бо зиёдкунии ҳиссаи ҳалкунанда дар маҳлул кам мегардад. Барои ин реаксияи комплексҳосилшавӣ эффекти компенсационии энталпия ва ҳам энтропия мушоҳида мегардад” [188].

Муаллифони кори [189] бо усули калориметрии таҳлил дар ҳарорати 298,15K эффекти гармии ҳалшавии пиперидинро дар ҳудудҳои муайяни консентратсияи атсетонитрил-метанол ва диметилсулфоксид-атсетонитрил муайян намуданд. Нишон дода шудааст, ки метанол ва атсетонитрил аз рӯи қутбнокиашон бо ҳамдигар хеле наздик мебошанд ($\epsilon(\text{MeOH}) = 32,7 \approx \epsilon(\text{AN}) = 35,95$ [190]. Тақя ба ин хосиятҳо хулоса карда мешавад, ки ҳангоми иваз кардани таркиби омехтаи ҳалкунанда солвататсияшавии молекулаи пиперидин суст мегардад. Ҳангоми гузаштан аз ҳалкунандаи атсетонитрил ба ДМСО ва метанол солвататсияи пиперидин мушоҳида мегардад, ки ин аз солвататсияшавии ҳуби гурӯҳи аминии пиперидин ва хосияти кислотагӣ-асосии он дар ҳалкунандаи обӣ-органикӣ вобастагӣ дорад.

Бо усули тақсимшавии байнифазаӣ энергияи Гиббси гузариши триглитсин аз маҳлули обӣ ба ҳалкунандаи обӣ-ДМСО вобаста аз консентратсияҳои гуногун (0,05, 0,10 0,15 ҳисс.молӣ) аз тарафи муаллифони кори [191] мавриди омузиш қарор гирифтааст. Таҳлилҳо нишон доданд, ки бо зиёдкунии консентратсияи ДМСО дар маҳлул қимати энергияи Гиббси гузариши триглитсин меафзояд. Устувории триглитсин дар об нисбат ба триглитсин-ДМСО зиёд аст. Дар қорҳои [192-194] термодинамикаи ҳосилшавии комплексҳои Ag(I) бо 2,2-дипиридил дар омехтаи H_2O -ДМСО омехта шудааст. Муаллифони қор аз рӯи натиҷаҳои тадқиқоти калориметрӣ энталпияи реаксияи ҳосилшавии комплексҳои намуди $[\text{AgDipy}]$ ва $[\text{AgDipy}_2]$ -ро дар маҳлули обӣ-диметилсулфоксид ҳисоб намудаанд. Дар қори мазкур бо истифода аз назарияи солвататсияшавии реагентҳо, зиёдшавии устувории комплексҳои $[\text{AgDipy}]$ ва $[\text{AgDipy}_2]$ дар омехтаи H_2O -ДМСО шарҳ дода

шудааст. Бо ҳамин монанд дар кори [193] комплексҳосилкунии нукра бо 2,2-дипиридил дар омехтаи метанол – диметилформаид бо усули колориметрӣ омӯхта шудааст. Муайян шудааст, ки хориҷшавии гармӣ ҳангоми комплексҳосилкунии нукра бо 2,2-дипиридил бо зиёдшавии консентратсияи диметилформамидӣ дар маҳлули метанол-ДМФА кам мешавад. Дар кори [194] таркиб, сохти мономерӣ, димерӣ ва полимерии комплексҳои миси (II) бо бензимидазол дар муҳити этанол оварда шудааст. Муаллифони кори [195] комплексҳосилкунии имидазол, 2-метилимидазол, бензимидазол ва пиразолро бо иони металлҳо (кобалт, мис, палладий ва платина) омехта, қобилияти донории лигандҳоро баҳо додаанд. Муаллифони кори [196] комплексҳосилкунии нитрати нукраро бо имидазол, 3-аминопиридин, никитинамид, 5-бром-2-аминопиридин дар маҳлули обӣ-этанолӣ омехтаанд. Бо истифода аз усули потенциометрӣ константаи устувории комплексҳо муайян карда шудааст. Нишон дода шудааст, ки барои имидазол, 3-аминопиридин ва никитинамид ҳангоми баланд бардоштани консентратсияи спирт дар маҳлул собитаҳои умумии устуворӣ зиёд мешаванд.

Аз таҳлили адабиётҳо дида шуд, ки солвататсияи як қатор лигандҳои органикӣ, ки аз гурӯҳҳои функционалии гуногун иборат ҳастанд, иони металлҳои гуногун ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ аз тарафи олимони зиёд омехта шудааст. Лекин маълумот оид ба солвататсияи ҳосилаҳои имидазол пайдо нагардид. Бо ҳамин мақсад дар зербоби наvbатӣ таҳқиқотҳои таҷрибавӣ оид ба солватасияшавии як қатор ҳосилаҳои имидазол оварда шудааст.

1.5. Ҳосиятҳои электрохимиявии маҳлули электролитҳо. Рӯйпӯшкунӣ дар асоси пайваستҳои комплексӣ

Дар рушди назария ва амалияи таҳшинкунии электрохимиявии металлҳо ва ҳӯлаҳо дар асоси пайвастаҳои координатсионӣ саҳми як қатор муҳаққиқон назаррас аст. Аз ҷумла, таҳқиқотҳое, ки таҳти раҳбарии олимони ба монанди Стромберг А.Г., Бек Р.Ю., Кравтсов В.И. Гудин Н.В.,

Березина С.И., Шапкин М.С., Кудрявцев М.Т., Андрюшенко Ф.К., Кублановский В.С., Геришер Г., Влчек А. ва Лаёнс Э. [197-199] анҷом дода шудаанд, аҳамияти хосса доранд.

Таҳлили корҳои мазкур нишон медиҳад, ки раванди комплексҳосилшавӣ, ҳам дар маҳлул ва ҳам дар сатҳи электрод, метавонад дар ҳама марҳилаҳои таҳшинкунии электрхимиявӣ ба таври самаранок истифода шавад.

Истифодаи пайвастаҳои комплексӣ дар галванотехника хеле пеш аз ташаккули химияи пайвастаҳои координатсионӣ ҳамчун илми мустақил оғоз ёфта буд. Асоси илмӣ татбиқи онҳо дар таҳшинкунии электрохимиявии металлҳо аз корҳои олимони маъруф Якоби Б.С. ва Зинин Н.Н. сарчашма мегирад. Бори аввал маҳз аз ҷониби ин муҳаққиқон электролит дар асоси комплексҳои йодидии нукра ҳамчун пайвасти устувор барои руйпӯшкунӣ бо нукра пешниҳод гардид. Ворида кардани иловаҳои махсус ба ҷунин электролитҳо ба беҳтар гардидани сифати таҳшин мусоидат менамояд. Илова бар ин, таҳқиқоти минбаъда имкон доданд, ки устувории қори электролитҳои никелпушкунӣ, миспушкунӣ ва нукрапушкунӣ баланд бардошта шавад.

Истифодаи васеи пайвастаҳои комплексӣ дар таҳшинкунии электрохимиявии металлҳо, махсусан дар асри XX, густариш ёфт. Ин раванд бо рушди босуръати химияи пайвастаҳои комплекси координатсионӣ алоқаманд буд. Аз ҳама электролитҳои паҳншудатарин барои таҳшинкунии электрикӣ ин электролитҳои сианидӣ ба ҳисоб мераванд [197-199]. Минбаъд электролитҳои аммиакатӣ, пирофосфатӣ, фторборатӣ, тартратӣ, сульфатӣ ва ғайра ҳосил карда шуданд. Дар солҳои 30-50-уми асри гузашта ва то имрӯз электролитҳо дар асоси аквакомплексҳо бо иловаҳои моддаҳои сатҳан ғаёла аҳамияти қалон пайдо кардаанд [200]. Ба қатори электролитҳои дар ин давра пешниҳодшуда, маҳлули электролитҳо дар асоси аминҳо ва дигар пайвастаҳои нитрогендор дохил мешаванд [199].

Дар корҳои [201-203] поляризатсияи катодӣ дар электролитҳои этаноламинии мис ба таври муфассал мавриди омузиш қарор гирифтааст. Осетрова М.В. ва Титов П.С. дар корҳои [204,205] натиҷаҳои марбут ба таҳшинкунии электрикии мис, рух, кадмий, никел ва кобалт аз электролитҳои этилендиаминӣ нашр шудаанд. Риябченков А.В., Гудин Н.В. ва Шапкин М.С. имконияти таҳшинкунии электрикии кадмий ва мисро аз электролитҳои полиэтиленполиаминӣ пешниҳод карданд. Аз ҷумла, нишон дода шудааст, ки ин навъи электролитҳо аз ҷиҳати термодинамикӣ устувор буда, ҳангоми илова кардани сулфати аммоний ба таркиби онҳо қобилияти баланди таҳшинкунии металлро нигоҳ медоранд. Дар баробари ин, аз ҷониби муаллифони кори [206-209] электролитҳо дар асоси аминоҳосилаҳо пешниҳод карда шудаанд. Аммо ин маҳлулҳо ба монанди электролитҳои дар солҳои 30-юм пешниҳодшудаи Харфорд бо сабаби ноустувор буданашон татбиқи амалии худро наёфтанд.

Дар корҳои [189 207,208] полиэтиленполиамин, полиэтилен ва дигар пайвастаҳои аминӣ ҳамчун иловаҳо (3-5 г/л) барои таҳшинкунии электрхимиявии рух аз электролитҳои рухдор тавсия шуданд. Муаллифон таҳлили муфассали маълумоти электрохимиявиро, ки дар асоси электролитҳои этилендиамин, моноэтаноламин, триэтаноламин, полиэтиленполиамин ва глитсин ба даст оварда шудаанд, пешниҳод намуданд, аммо ба ҷанбаҳои технологӣ таваҷҷӯҳи кофӣ зоҳир накарданд. Рӯйпушкунӣ галвании ҷилодори рух аз электролитҳои дорои гурӯҳҳои аминӣ аз ҷониби муаллифони корҳои [209-220] пешниҳод шудааст.

Раванди катодии ҷудо кардани металлҳо аз маҳлулҳои оби пайвастаҳои онҳо, дар маҷмӯъ, як қатор табaddулотҳоеро дар бар мегирад, ки онҳо дар электролити аз ҷиҳати термодинамикӣ устувори комплексҳои ин металлҳо бо ҷудошавии металл, дар сатҳи электрод ба амал меоянд. Вале таркиби мураккаби электролитҳо, гузариши реаксияҳои электрохимиявии алоқаманд, инчунин таъсири ҳамаҷонибаи омилҳои мухталиф ба ҳолат ва тағйир ёфтани ионҳои комплексӣ дар

маҳлул ва дар қабатҳои назди электродӣ тавзеҳ додани механизми раванд ва ҳодисаҳоеро, ки дар вақти электролиз шудани маҳлулҳои пайвастаҳои комплекси металлҳо ба амал меоянд, хело мушкил мегардонад. Бо вучуди мушкилоти зикршуда, муҳақиқон зимни омӯзиши механизми зинаҳои химиявӣ электрохимиявӣ равандҳои барқароркунии электрикии комплексҳои металлҳо ба комёбиҳои зиёди назаррас ноил гаштанд. Ба таври муфассал нақши раванди комплексҳосилшавӣ дар кинетикаи электрохимиявӣ аз тарафи Б.Е. Конвей омукта шудааст [221]. Бо дарназардошти маълумоти А.А.Влек [222], Н.В.Гудин [216], Л.И. Антропов [223] оид ба марҳилавӣ будани равандҳои электродӣ инчунин маълумоти А.К.Н. Редди [224] дар бораи равандҳои дар сарҳади ҷудошавии фазаҳо ба амалоянда ба назар гирифта, раванди барқароркунии комплексҳоро чунин пешниҳод кардан мумкин аст:

Ба сатҳи сарҳади электрод-электролит расидани пайвасти комплексӣ;

-Тағйирёбии комплекс ҳангоми воридшавии он ба қабати диффузионӣ.

-Тағйирёбии сохти комплекс дар қабати дучандаи электрикӣ бо ташаккули ҳолати гузариш – комплекси электрохимиявӣ фаъол (КЭФ).

-Ҳодисаи аз катод ба (КЭФ) гузаштани электрон.

-Гузариши маҳсулоти реаксионӣ аз минтақаи наздики сатҳ ба ҳаҷми маҳлул.

Пайдарпайӣ ва шумораи марҳилаҳо дар шароити мушаххас метавонанд тағйир ёбанд. Роҳҳои гуногуни ҷудокунии электрохимиявӣ металлҳо аз электролитҳо ба таври муфассал аз ҷониби В.С. Кулбановский [225] ва В.И. Кравтсов [226] таҳқиқ гардидааст.

Мувофиқи маълумоти Б.К. Конвей [221], самараҳои раванди комплексҳосилшавӣ дар кинетика ва механизми равандҳои электродӣ аз рӯи се самти мухталиф таъсир мекунанд: 1) ҳангоми муайян кардани монсаи энергетикӣ марҳалаҳои разряди реаксияҳои электрохимиявӣ;

2) зимни муайянкунии динамикаи гузариши электрон бо усуле, ки бо хосиятҳои энергетикӣ алоқаманд мебошанд; 3) дар вақти муайян намудани ҳолати ионҳо дар қабати дучандаи электрикӣ, махсусан ҳангоми адсорбсияи хоси онҳо дар электрод.

Мувофиқи ақидаҳои Р.Ю. Бек ва муаллифони кори [227], раванди комплексҳосилшавиро ҳамчун усули танзим намудани гузариши иловагӣ дар равандҳои катодии ҷудокунӣ металлҳо омехта мумкин аст, вале ҳангоми электролизи импульсӣ ин таъсиркунӣ эҳтимол таъсири кам дорад, чунки дар ин ҳолат, асосан, зинаҳои разряд маҳдуд карда мешаванд.

Барои дарки механизми равандҳои электродӣ бо иштироки пайвастаҳои комплекси металлҳо, илова ба таҳқиқоти зикршуда, корҳои анҷомдодаи зеро роҳбарии А.Н. Фрумкин [228,229], Я.М.Колотиркин (масъалаҳои ҳалшавии анодӣ ва коррозияи металлҳо) [230], О. Есин [231-233], А.И. Левин [234], Р.Ю. Бек [235], А.Г. Стромберг [236,237], К. Феттер [238], ва дигар муҳаққиқон низ аҳамияти муҳим доранд. Дар мавриди ҳамаи ҷидаҳо, ки ҳангоми таҳқиқи робитаи байни энергияи солвататсия ва суръати марҳилаи разряд ба вуҷуд меоянд, хулосаҳои пешниҳоднамудаи Б.Б. Домаскин ва О.А. Петрий [239] аҳамияти махсус доранд. Моҳияти ин масъала ба он асос карда шудааст, ки тағйир ёфтани энергияи солвататсия ва ҳамин тавр, комплексҳосилшавӣ ҳангоми аз як ҳалқунанда ба ҳалқунандаи дигар гузаштан, бо тағйирёбии мувофиқи потенциали элементи галванӣ ҷуброн карда мешавад, вале чи тавре ки муаллифони кори [239] қайд кардаанд, агар муқоиса намудани энергияи фаъолшавӣ дар потенциали додашудаи нисбат ба электроди доимии муқоисавӣ чен кардашаванда гузаронида шавад, он гоҳ самараҳои комплексҳосилшавӣ ба суръати реаксияҳои электрохимиявӣ тавассути фарқи потенциалҳои мувозинатӣ нишон дода мешавад.

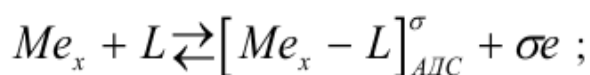
Нақши таъсири равандҳои комплексҳосилшавӣ ба хосиятҳои пайвастаи комплексӣ (масалан ба собитҳои усулӣ), ки онҳо дар қиматҳои

потенциали электродӣ инъикос ёфтаанд, низ мушоҳида мегардад [240]. Чӣ тавре аз маълумоти корҳои таҳқиқотӣ [241,242] бармеояд, мавҷудияти алокамандии байни энергияи солвататсияи зарраҳои аз ҷиҳати электрохимиявӣ фаъол, энергияи адсорбсияи молекулаҳои ҳалкунанда ва реагентҳо дар сатҳи электрод бо параметрҳои кинетикии реаксияҳои электрохимиявӣ, масъалаи ҷолиб ва бисёр муҳими муайян кардани гузариши электрон, инчунин гузариши протон ба системаҳои гуногуни адади координатсионии иони безарядшаванда ва қачхатаи ҳосилшавӣ аз концентратсияи сатҳии лигандро ба миён мегузорад. Муҳимияти нақши ҳодисаҳои химиявӣ дар тағйирёбӣ ва фаъолияти реаксионии комплексҳои металлҳо сабаби рушди самти нави илмӣ дар электрохимия гардид, ки онро таъсири протонӣ меноманд.

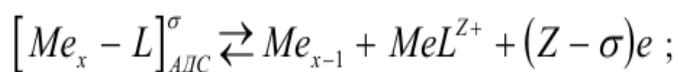
Омӯзиши қонуниятҳои асосии таҳшинкунии электрикии металлҳо аз электролитҳои комплексӣ, бо назардошти раванди анодӣ, нопурра мебошад. Ба ин масъала миқдори зиёди корҳои таҳқиқотӣ, ҳам дар соҳаи таҳшинкунии электрикӣ ва ҳам дар мавриди коррозияи металлҳо дар маҳлулҳои электролитҳо бахшида шудааст.

Қайд кардан лозим аст, ки раванди анодиро дар электролитҳо, ки пайвастаҳои аз ҷиҳати координатсионӣ фаъол (аз ҷумла, анионҳо) доранд, дар намуди марҳалаҳои пай дар пайи ҳосилшавии комплексҳо ҳосил кардан мумкин аст:

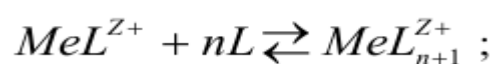
- 1) Комплексоҳосилшавии сатҳӣ



- 2) Ҳосил шудани маҳсули аввала



- 3) Дар ҳолати устувори термодинамикӣ тағйир ёфтани маҳсули аввала.



Дар ин чо Me_x –кластери сатҳии металли электрод; σ - ҳиссаи заряди электронӣ, ки дар ҳосилшавии робитаи кластери сатҳӣ бо маҳлули лигандӣ иштирок мекунад. Микдори марҳалаҳо, ҳам марҳалаҳои химиявӣ ва ҳам электрохимиявӣ, дар ҳолати мушаххас метавонад каме дигар бошад [243]. Ҳангоми таҳқиқи марҳалаҳои аввали раванди ҳалшавии анодии руҳ дар иштироки намаки полимерии тетраалкиламмоний, Ю.М. Лошкарёв бо ҳаммуаллифонаш [244] боз як нақши муҳимми комплексҳосилшавиро қайд намуданд.

Ҳамин тавр, мувофиқи ақидаи муҳаққиқон, дар натиҷаи комплексҳосилшавӣ иловаҳои дар боло қайдшуда бо руҳ (I) устуворшавии онҳо ба амал меояд, ки дар охир он ба гузариши реаксияи диспропорсионӣ имконият намедиҳад. Дар миёни корҳои таҳқиқотии даҳсолаи аввали асри XXI омӯхтани аҳамияти комплексҳои гетероядрой ва гетеролигандиро дар равандҳои электрохимиявии рӯйпушқуниҳои галванӣ қайд кардан бамаврид аст. Бо асоснок намудани зарурати омӯзиши нақши комплексҳои гетероядрой ва гетеролигандӣ, инчунин имконияти ба даст овардани самараҳои мусбат зимни боҳамтаҳшинкунии металлҳои мухталиф ё металл бо ғайриметалл, тасаввуроти асосии зерин метавонанд истифода шаванд:

1. Дар комплексҳои гетероядрой ва гетеролигандӣ донорҳои компонентҳои элементҳои боҳам таҳшиншавандае ҷойгир мебошанд, ки дар як пайвастаи химиявӣ мавҷуданд ва орбиталҳои молекулавии умумӣ доранд. Адсорбсияи комплексҳои омӯхташаванда дар катод, ё бевосита ҳосилшавии онҳо дар сатҳи электрод, дар гузариши заряд ва наздик кардани потенциалҳои разряди элементҳои боҳамтаҳшиншаванда характеристикаҳои монсаби потенциалиро метавонад тағйир диҳад. Ҳангоми мавҷуд набудани разряди қаблии реаксияҳои химиявӣ, потенциали барқароршавии ионҳои донорӣ дар ҳолати таҳқиқшаванда бояд яхела бошад.

2. Дар байни ионҳои металлҳои гуногун, дар комплекси гетероядрой робитаи (банди) бевосита мавҷуд аст, ё ин робита тавассути купрукча барқарор карда мешавад [245-247]. Дар комплекси гетеролигандӣ иони металл бо ғайриметалл ба воситаи атоми электродонории лиганд пайваست аст. Агар ба сифати лигандҳо моддаҳои сатҳан ғаъол, ки қобилияти дар катод адсорбсияшавиро доранд ва дар баробари ин зимни гузариши заряд вазифаи купрукчаро иҷро мекунанд истифода шаванд, он гоҳ мумкин аст, ки ин ба барқароркунии якҷояи донорҳои компонентҳои рӯйпӯшкунӣ галванӣ мусоидат мекунад. Истифодаи лигандҳои, ки қобилияти иҷро кардани нақши купрукчаро ҳангоми гузариши заряд доранд, ба адсорбсия ва разряди (безарядшавии) комплексҳои гетероядрой ва гетеролигандии намуди анионӣ дар сатҳи манфи заряднокшудаи катод мусоидат мекунад.
3. Дар комплекси гетероядрой, дар шароити муайян яке аз ионҳои металл ҳамчун барқароркунандаи иони метали дигар хизмат мекунад. Дар асоси ҳисобкунии кванти-механикӣ муайян шудааст, ки ҳангоми тавассути купрукча бо ҳампайваستшавии ду металл, дар ин система сели ба як самт равонашудаи электронҳо аз металл-анодӣ ба дигар металл ба амал меояд. Нишон дода шудааст, ки механизми ба ин монанд барои расишҳои купруки нақбии ду молекулаи калон метавонад ҷой дошта бошад.

Ҳамин тариқ, натиҷаҳои таҳлили адабиёт нишон медиҳанд, ки равандҳои электротакшонкунии металлҳо, пеш аз ҳама аз таркиб ва хусусиятҳои электролит вобаста мебошад.

Хулосаи таҳлил ва баррасии адабиёт

Бар асоси омӯзиш ва таҳлили манбаъҳои илмӣ чунин хулоса бароварда шуд:

- То ҳол оид ба оид ба солвататсияшавии ҳосилаҳои имидазол дар ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ маълумот вучуд надорад.

-Хосиятҳои кислотагӣ-асосии ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ-органикӣ то ба имрӯз ба таври кофӣ таҳқиқ нагардидааст. Инчунин, маълумоти мукамал ва дақиқ оид ба таъсири табиати ҳосилаҳои имидазол, таркиби ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ ба қимати pK вучуд надорад. Оид ба термодинамикаи кислотагӣ асосии лигандҳои мазкур маълумоти пурра пешниҳод нашудааст.

-Раванди комплексҳосилкунии нукра(I) бо 2-метилимидазол, 2-этилимидазол, 2-меркаптоимидазол ва 1-метил-2-меркаптоимидазол дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ таҳқиқ нашудааст.

- Собитаҳои устуворӣ, функсияҳои термодинамикӣ, таъсири ҳарорат ва ҳалкунанда ба раванди комплексҳосилшавии нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол пурра равшан карда нашудааст.

- Ба масъалаи истифодаи амалии маҳлулҳои оби пайвасти комплекси нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар соҳаи галванотехника низ теъдоди ками корҳои илмӣ бахшида шудаанд, инчунин, оид ба хосияти антитероидии пайвастҳои комплекси нукра бо лигандҳои номбаршудамалумот пешниҳод нашудааст.

Бо назардшти таҳлилҳои боло метавон гуфт, ки таҳқиқи солвататсияшавии 2-метилимидазол, 2-этилимидазол, 2-меркаптоимидазол ва 1-метил-2-меркаптоимидазол, хосияти кислотагӣ-асосии онҳо, муайян намудани қонуниятҳои гузариши реаксияи комплексҳосилшавии нукра(I) бо ин лигандҳо дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ, муқаррар намудани таъсири ҳалкунанда, ҳарорат ба собитаҳои умумии устуворӣ ва функсияҳои термодинамикии ҳосилшавии комплексҳо, инчунин таҳияи усулҳои оптималии синтези комплексҳо дар намуди саҳт ва омузиши хосиятҳои физикию химиявии онҳо, истифодаи пайвасти комплексӣ ҳамчун электролит барои нукрапушкунӣ ва омузиши захрнокӣ ва антитероидии пайвасти нитрати трис(1-метил-2-меркаптоимидазол)нукра аз масъалаҳои мубрами химияи ғайриорганикӣ маҳсуб ёфта, мавзӯи асосии таҳқиқотро дар бар мегирад.

БОБИ 2. ОМУЌИШИ СОЛВАТАТСИЯШАВИИ ҲОСИЛАҲОИ ИМИДАЗОЛ ДАР ҲАЛКУНАНДАҲОИ ОБӢ-ОРГАНИКӢ

2.1. Омуџиши энергияи Гиббси гузариши ($\Delta_{tr}G^\circ$)

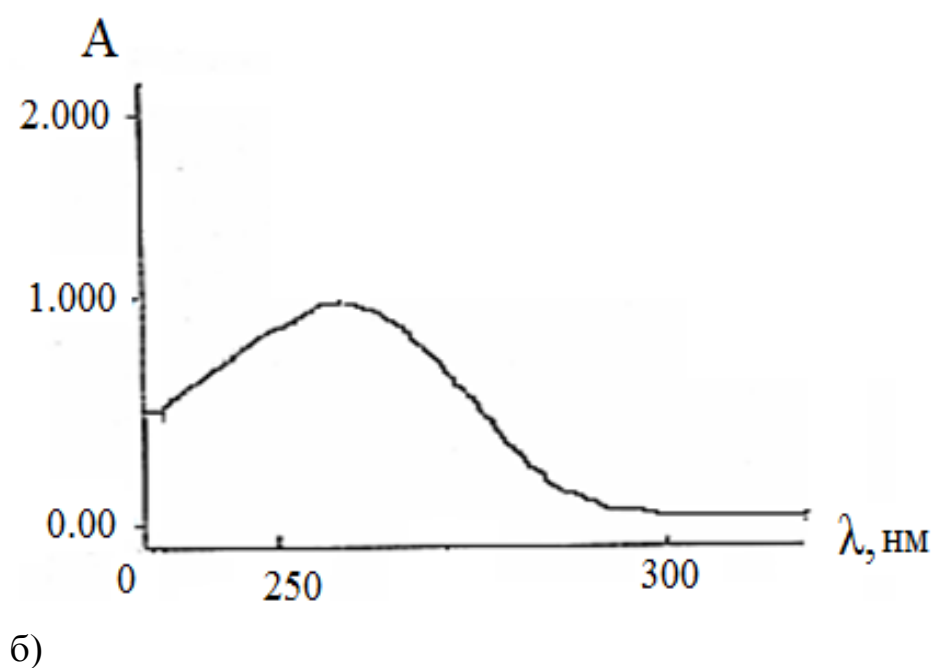
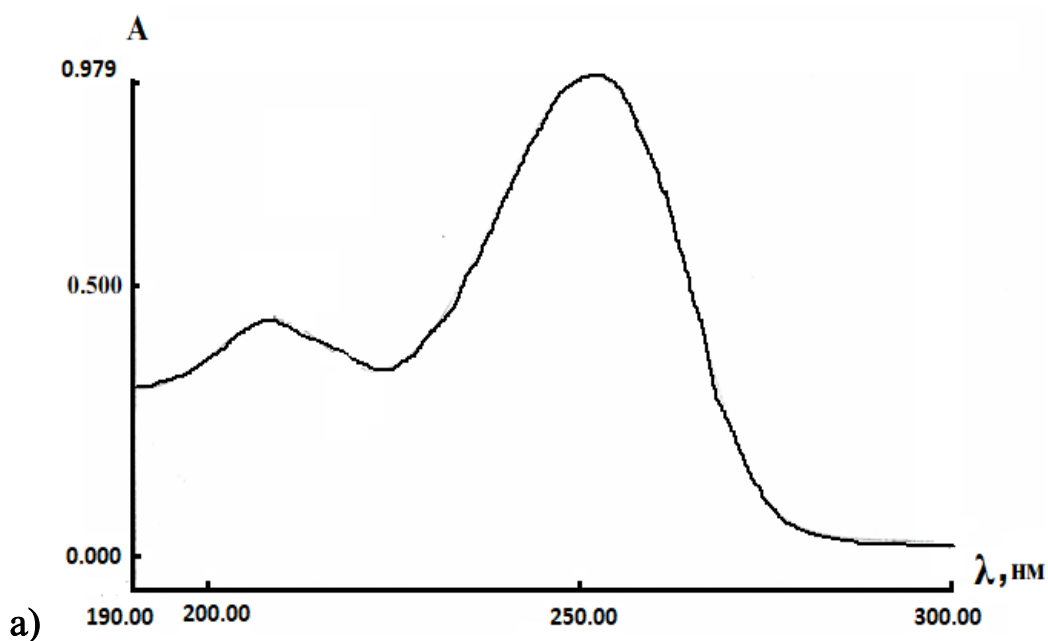
ҳосилаҳои имидазол аз об ба ҳалкунандаҳои обӣ –этанолӣ ва обӣ-ДМСО

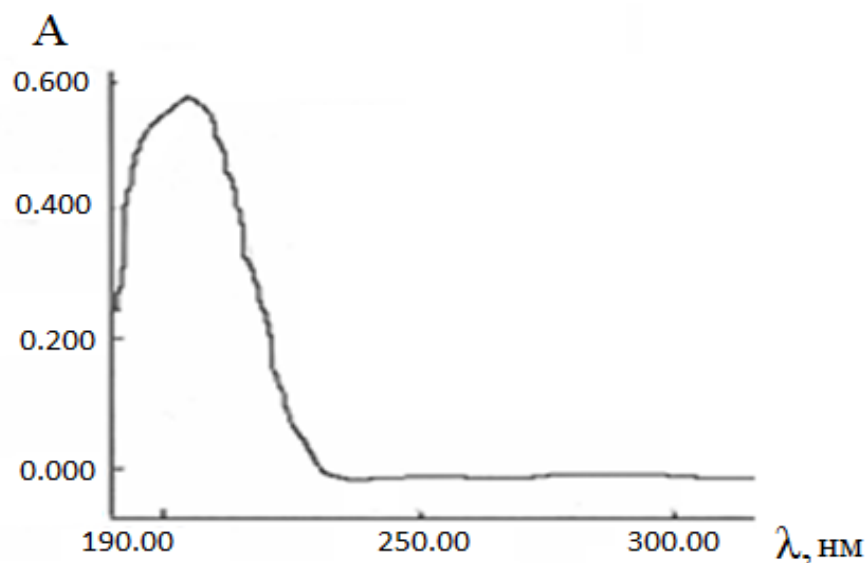
Қобилияти реаксионии реагентҳо ва суръати реаксия на танҳо аз табиат, инчунин аз солвататсияшавии иштирокчиёни он вобастагӣ дорад. Барои тавсиф додан ба ҳолати солвататсионии молекула ё ион дар маҳлул функцияҳои термодинамикӣ аз қабili энергияи Гиббс (ΔG), энталпия (ΔH) ва энтропия (ΔS) васеъ истифода мешаванд. Ин функцияҳо имконияти таҳлил намудани таъсири ҳалкунандаро ба равандҳои химиявӣ дар маҳлул доранд. Дар қорҳои [248-250] реаксияҳои ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси аминӣ ва карбоксилатии ионҳои металлҳои интиқоли аз ҷумла нукра (I) дар ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ омӯхта шуда, қонуниятҳо оид ба таъсири солвататсияшавии реагентҳо ба мувозинати реаксияҳои комплексҳосилшавӣ пешниҳод гардидааст.

Таҳлили адабиёт нишон дод, ки то таҳқиқотҳои мо комплексҳосилшавии нукра(I) бо лигандҳои тιοамидӣ дар маҳлулҳои обӣ- органикӣ ва таъсири солвататсияшавии реагентҳо ба мувозинати ин реаксияҳо нокифоя омӯхта шудааст. Аз ин рӯ тасмим гирифтем, то пеш аз омӯхтани реаксияи комплексҳолшавии байни нукра(I) ва ҳосилаҳои имидазол дар ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ аввал солвататсияшавии ҳосилаҳои онро (2-меркаптоимидазол, 1-метил-2-меркаптоимидазол, 2-метилимидазол, 2-этилимидазол) ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалкунандаҳои обӣ-этанолӣ ва обӣ-ДМСО омӯзем.

Барои миқдоран баҳо додани солвататсияшавии ин ё он модда аз бузургии энергияи Гиббси гузариш аз як ҳалкунанда ба ҳалкунандаи дигар васеъ истифода мебаранд. Муайянкунии коэффитсиенти тақсимшавӣ дар байни ҳалкунандаҳои омехтанашаванда ҳамчун усули таҳқиқот барои муайян намудани энергияи Гиббси гузариши пайвастиҳои химиявӣ васеъ истифода мешавад.

Барои муайян кардани консентратсияи мувозинатии ҳосилаҳои имидазол дар об ва ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ аз усули спектрофотометрӣ истифода бурдем. Дар расми 2.1 спектрҳои фурубарии 2МИ, 1МИ, 2МЭМ дар ҳудуди дарозии мавҷи 190-300 нм ҳангоми $C_L = 10^{-4}$ мол/л баробар будан оварда шудааст. Муайян карда шуд, ки 2МИ дар дарозии мавҷи 252нм, 1МИ дар 253нм ва 2МИМ бошад дар 206 нм фурубарии хос доранд, ки онро барои муайян кардани консентратсияи ин пайваستاҳо истифода бурдан мумкин аст.

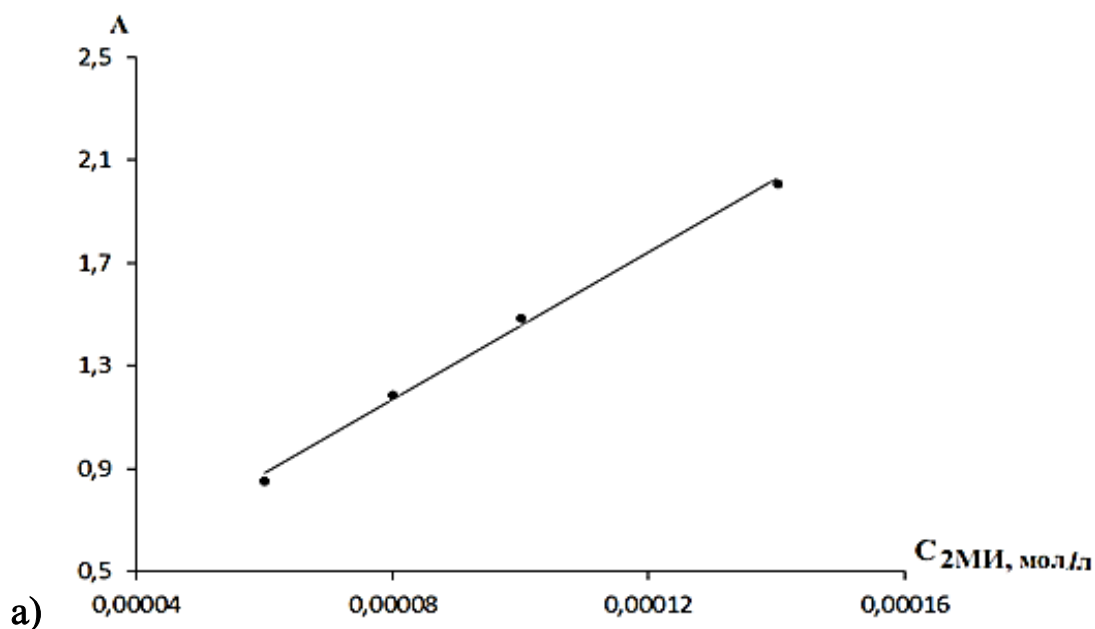




в)

Расми 2.1. - Спектри фурӯбарии: а) 2-меркаптоимидазол; б) 1-метил-2-меркаптоимидазол; в) 2-метилимидазол; $C_L = 0.0001$ мол/л. $pH = 6.94$

Дар расми 2.2. графики вобастагии зичии оптикӣ аз консентратсияи 2МИ ҳамчун мисол оварда шудааст, ки дар ҳудуди консентратсияи $4,4 \cdot 10^{-5}$ - $1,5 \cdot 10^{-4}$ мол/л хаттӣ мебошад.



Расми 2.2. -Графики вобастагии зичии оптикӣ аз консентратсияи 2МИ.

$T = 298K$. $pH = 6.94$

Консентратсияи мувозинатӣ, коэффитсиенти тақсимшавӣ ва энергияи Гиббси гузариши ҳосилаҳои имидазолро (L) аз руйи муодилаҳои зерин ҳисоб кардем:

$$[L]^{гекс} = L_{ибтд.} - [L]^{H_2O-S}; \quad 1)$$

$$P_1 = \frac{[L]^{гекс}}{[L]^{H_2O}}; \quad 2)$$

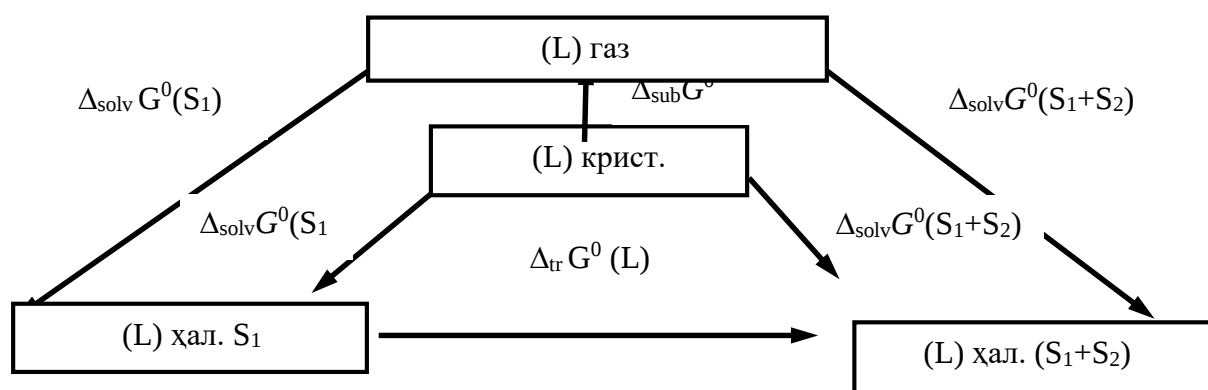
$$P_2 = \frac{[L]^{гекс}}{[L]^{H_2O-S}}; \quad 3)$$

$$\Delta_{tr} G_L = RT \ln \frac{P_2}{P_1}; \quad 4)$$

ки дар ин ҷо: $[L]^{гекс.}$ -концентратсияи мувозинатии лиганд дар қабати гексан, мол/л; $L_{ибтд.}$ -концентратсияи ибтидоии лиганд; L^{H_2O-S} -концентратсияи мувозинатии лиганд дар қабати ҳалқунандаи обӣ-органикӣ; P_1 -коэффитсиенти тақсимшавӣ байни об ва гексан; P_2 -коэффитсиенти тақсимшавӣ байни ҳалқунандаи обӣ-органикӣ ва гексан мебошад.

Тарзи муайянкунии коэффитсиенти тақсимшавӣ ва энергияи Гиббси гузариши хосилаҳои имидазол аз об ба ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ ва обӣ-ДМСО бо усули тақсимшавии байнифазаӣ дар корҳои мо [251-255] муфассал оварда шудааст.

Мувофиқи қоидаи солвататсия, гузариши молекулаи дилхоҳ модда аз маҳлулҳои индивидуалӣ ба бинарӣ аз рӯи схемаи зерин мегузарад:



Функсияи термодинамикии гузариши модда ($\Delta_{tr} G^0$) ҳамчун фарқияти байни функсияи термодинамикии солвататсия дар ҳалқунандаи (S1+S2) бар (S1) ҳисоб карда мешавад:

$$\Delta_{tr} G^0 = \Delta_{solv} G^0(S1+S2) - \Delta_{solv} G^0(S1), \quad 5)$$

дар ин муодила $\Delta_{\text{sol}}G^0(S1)$ ва $\Delta_{\text{sol}}G^0(S1+S2)$ – характеристикаҳои термодинамикии стандартӣ ($\Delta_{\text{sol}}G^0$) солвататсияи модда дар ҳалкунандаҳои (S1) ва (S1+S2) мебошад.

Аз схемаи овардашуда бармеояд, ки барои ҳисоб кардани функсияҳои термодинамикии гузариш метавон бузургиҳои функсияҳои термодинамикии сублиматсияро истифода набурда, фақат аз бузургиҳои функсияҳои термодинамикии ҳалшавии моддаҳо истифода кард:

$$\Delta_{\text{tr}}G^0 = (\Delta_{\text{sol}}G^0(S1+S2) - \Delta_{\text{sub}}G^0) - (\Delta_{\text{sol}}G^0(S1) - \Delta_{\text{sub}}G^0) = \Delta_{\text{sol}}G^0(S1+S2) - \Delta_{\text{sol}}G^0(S1), \quad (6)$$

Қимати энергияи Гиббси гузариш бо истифодаи усули тақсимшавии байни фазаҳои аз рӯи формулаи $\Delta_{\text{tr}}G^0 = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$ ҳисоб карда мешавад.

Ҳамин тариқ, аз рӯи бузургии $\Delta_{\text{tr}}G^0$ – и модда, ки бо усули коэффитсиенти тақсимшавӣ ҳисоб мегардад, солвататсияшавии дилхоҳ модда ҳангоми гузариш аз об ба ҳалкунандаи обӣ-органикӣ баҳо дода мешавад.

Дар қорҳои [251-255] маълумот оид ба қиматҳои коэффитсенти тақсимшавӣ ва тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши ҳосилаҳои имидазол аз об ба ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ оварда шудааст. Дар ҷадвали 2.1 (а, б, в, г) қимати коэффитсенти тақсимшавии ҳосилаҳои имидазол аз об ба ҳалкунанадаи обӣ-этанолӣ ва обӣ- диметилсулфоксидӣ оварда шудааст.

Ҷадвали 2.1. - Коэффитсенти тақсимшавии ҳосилаҳои имидазол аз об ба ҳалкунанадаи обӣ-этанолӣ:

а) 2МИ

$X_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$, ҳисс.молӣ	$[2\text{МИ}]^{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot 10^5$, мол/л	$[2\text{МИ}]^{\text{Hex}} \cdot 10^5$, мол/л	P_1	P_2
0,0	9,55 9,60	0,45 0,40	$0,045 \pm 0,01$	-
0,1	9,46 9,45	0,57 0,58	-	$0,059 \pm 0,004$
0,25	9,41 9,43	0,59 0,57	-	$0,062 \pm 0,01$
0,5	8,60 8,90	1,40 1,10	-	$0,144 \pm 0,09$

б) 1МИ

$\chi_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$, хисс.молї	$[\text{1МИ}]_{\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot 10^5$, мол/л	$[\text{1МИ}]_{\text{нех}} \cdot 10^5$, мол/л	P ₁	P ₂
0,00	9,30 9,98	0,70 0,75	0,076±0,002	-
0,10	8,40 6,01	1,60 1,10	-	0,190±0,012
0,25	8,95 9,26	1,05 1,09	-	0,117±0,007
0,50	9,03 9,00	0,97 0,89	-	0,103±0,014

в) 2МИМ

$\chi_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$, хисс.молї	$[\text{2МИМ}]_{\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot 10^5$, мол/л	$[\text{2МИМ}]_{\text{нех}} \cdot 10^5$, мол/л	P ₁	P ₂
0,00	9,196 9,488 9,013 9,038	0,804 0,512 0,987 0,962	0,089±0,04	-
0,10	8,283 8,268 8,343 8,299	1,722 1,732 1,657 1,701	-	0,205±0,006
0,25	9,421 9,400 9,392 9,620	0,580 0,600 0,608 0,380	-	0,057±0,02
0,50	9,756 9,817 9,878 9,781	0,244 0,183 0,122 0,219	-	0,0194±0,009

г) 2ЭИМ

$\chi_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}$, хисс.молї	$[\text{2ЭИМ}]_{\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \cdot 10^5$, мол/л	$[\text{2ЭИМ}]_{\text{нех}} \cdot 10^5$, мол/л	P ₁	P ₂
0	9,201 9,512 9,019 9,041	0,810 0,518 0,990 0,968	0,094±0,03	
0.1	8,201 8,215 8,23 8,22	1,700 1,751 1,791 1,682	-	0,210±0,07
0.25	9,425 9,398 9,395	0,589 0,598 0,604	-	0,058±0,02

	9,661	0,385		
0.5	9,759	0,206	-	0,0185±0,01
	9,82	0,188		
	9,888	0,118		
	9,786	0,214		

Ҷадвали 2.2. -Коэффитсиенти тақсимшавии ҳосилаҳои имидазол аз об ба ҳалкунадаи обӣ- ДМСО:

а) 2МИ

$\chi_{\text{ДМСО}},$ ҳисс.молӣ	$[2\text{МИ}]_{\text{H}_2\text{O}-\text{DMSO}}$ $\cdot 10^5, \text{ мол/л}$	$[2\text{МИ}]_{\text{Гекс.}} \cdot 10^5,$ мол/л	P_1	P_2
0.0	9,55	0,45	0,045±0,01	-
	9,60	0,40		
0,1	9,83	1,70	-	0,0173±0,003
	9,84	1,60		
	9,82	1,80		
0,25	9,90	0,10	-	0,009±0,002
	9,92	0,80		
	9,91	0,90		
0,5	9,45	5,50	-	0,056±0,004
	9,49	5,10		
	9,46	5,40		

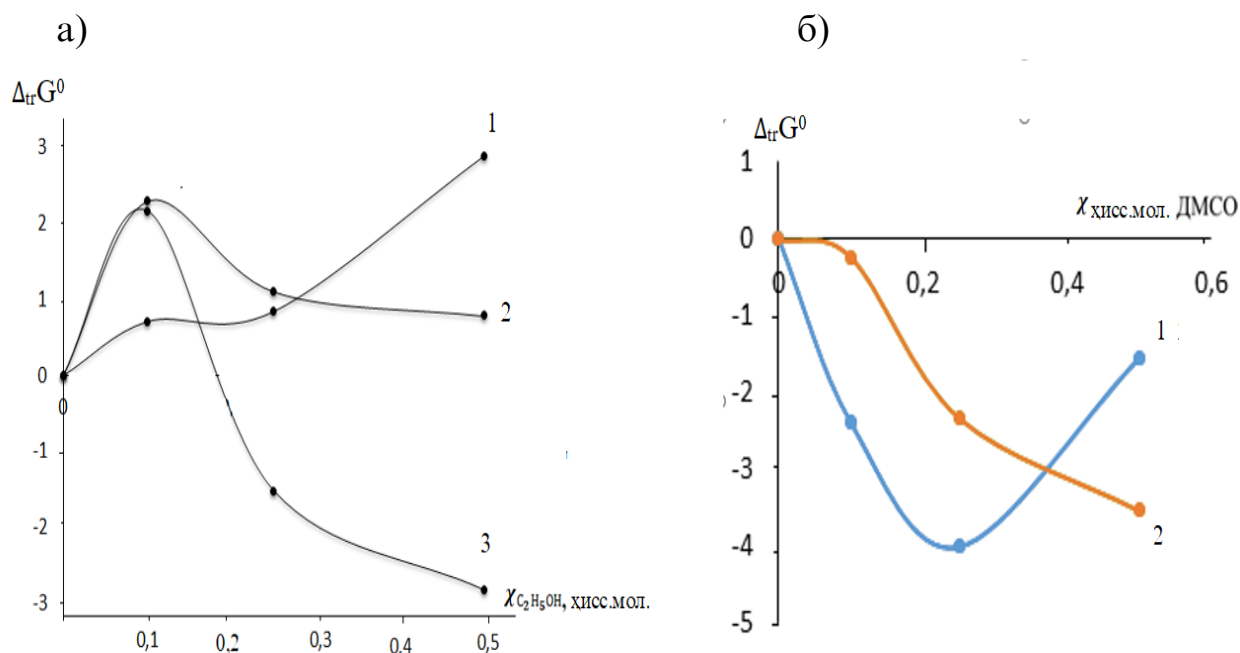
б) 1МИ

$\chi_{\text{ДМСО}},$ ҳисс.молӣ	$[1\text{МИ}]_{\text{H}_2\text{O}-\text{ДМСО}}$ $\cdot 10^5, \text{ мол/л}$	$[1\text{МИ}]_{\text{Гекс.}}$ $\cdot 10^6, \text{ мол/л}$	P_1	P_2
0.0	9,30	7,00	0.0759±0.002	-
	9,98	7,50		
0.1	9,38	6,20	-	0,068±0,005
	9,56	6,61		
0.25	9,68	3,20	-	0,030±0,01
	9,74	2,60		
0.5	9,77	2,30	-	0,019±0,06
	9,86	1,40		

Аз ҷадвалҳои овардашуда дидан мумкин аст, ки қимати коэффитсиенти тақсимшавӣ (P_1) барои ҳосилаҳои имидазол аз 0,094 зиёд намешавад. Чунин далели эксперименталӣ аломати он аст, ки устувории солватҳои ҳосилаҳои имидазол- H_2O аз ҳосилаҳои имидазол-гексан зиёд буда, гузариши ҳосилаҳои имидазол аз об ба қабати гексан аз нуқтаи назари термодинамикӣ манфиатовар шуморида намешаванд. Барои ҳосилаҳои имидазол коэффитсиенти тақсимшавӣ аз табиати радикали

алкилӣ вобастагӣ надошта аз табиати гуруҳи функционалӣ (меркапто - гуруҳ) вобастагӣ дорад.

Дар расми 2.3, ҷадвали 2.3 ва 2.4 энергияи Гиббси гузариши ҳосилаҳои имидазол аз маҳлули обӣ ба ҳалқунандаҳои обӣ-этанолӣ ва обӣ-ДМСО-ӣ, ки бо истифодаи қиматҳои коэффитсиентҳои тақсимшавӣ ҳисоб карда шудаанд, оварда шудааст.



Расми 2.3. -Тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши 2-меркапто-имидазол (1), 1-метил-2-меркаптоимидазол (2), ва 2-метилимидазол (3) аз об ба ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ (а);

Тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши 2-меркаптоимидазол (1) ва 1-метил-2-меркаптоимидазол (2) аз об ба ҳалқунандаи обӣ – ДМСО (б).

Дар ҷадвали 2.3 энергияи Гиббси 2-метилимидазол, 2-меркаптоимидазол ва 1-мети-2-меркаптоимидазол дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ ва обӣ-ДМСО оварда шудааст.

Ҷадвали 2.3. -Тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши ҳосилаҳои имидазол аз об ба ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ. T=298K

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

Чадвали 2.4. -Тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши 2МИ ва 1МИ аз об ба ҳалқунандаи обӣ-ДМСО. T=298K

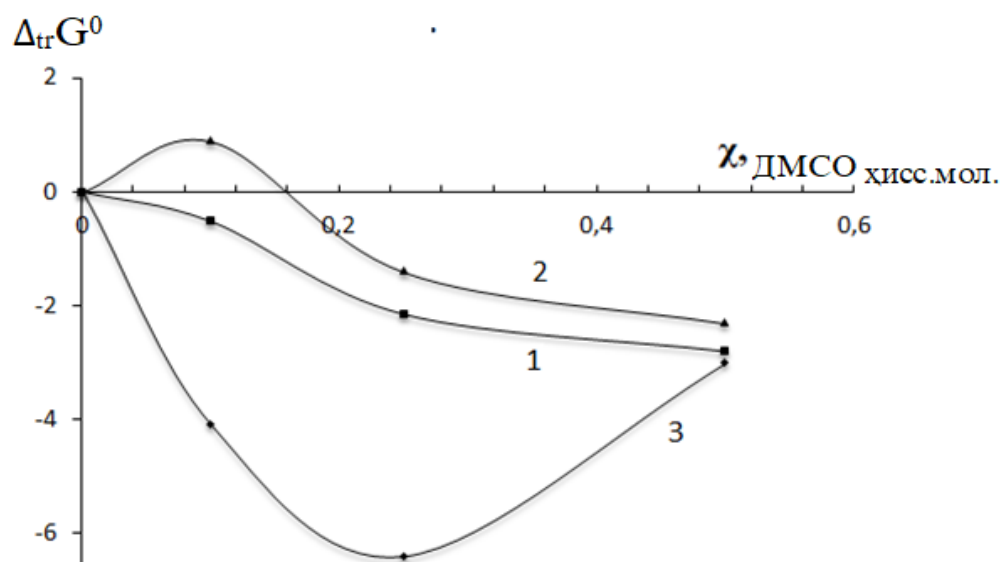
Лиганд	χ , хисс.молӣ, ДМСО		
	$\Delta_{tr}G^0$		
	0,1	0,25	0,5
2МИ	-2,38	-4,0	-1,55
1МИ	-0,23	-2,32	-3,53

Аз чадвали 2.3 дидан мумкин аст, ки барои алкилҳосилаҳои имидазол энергияи Гиббси гузариш ($\Delta_{tr}G^0$) аз об ба ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ дар концентратсияи пасти ҳалқунандаи ғайриобӣ қимати мусбат қабул карда, баъдан бо зиёдшавии ҳалқунандаи ғайриобӣ дар маҳлул қиматаш манфӣ мешавад. Дар маҷмӯъ, бо зиёдшавии концентратсияи ҳалқунандаи ғайриобӣ дар маҳлул салвататсияи 2-метилимидазол ва 2-этилимидазол бо як қонунияти муайян зиёд мегардад. Муайян карда шуд, ки ворид намудани радикалҳои алкилӣ ба солвататсияшавии ҳосилаҳои имидазол таъсири кам мерасонад.

Ворид намудани гурӯҳҳои функционалӣ (меркаптогурӯҳ) ба қобилияти солвататсияшавии молекулаи имидазол таъсири калон мерасонад. Барои 2-меркаптоимидазол энергияи Гиббси солвататсия бо зиёдшавии концентратсияи этанол дар маҳлул қимати мусбат қабул мекунад (чадвали 2.3), ки нишонаи суҷудани солвататсияи ин молекула аст. Аз маълумоти чадвал дида мешавад, ки ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалқунандаи обӣ-спиртӣ дар маҳлули дорои 0,1 мол.ҳиссаи этанол суҷудшавии солвататсияи 1-метил-2-меркаптоимидазол мушоҳида мешавад. Мавҷудияти экстремумҳо дар вобастагии тағйирёбии функсияҳои термодинамикии сольвататсия аз таркиби ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ ҳангоми миқдори ками этанол метавонад бо таъсири солвофобии тағйирёбии сохтори ҳалқунанда алоқаманд бошад [251,253]. Мавҷуд будани максимумҳои эндотермӣ дар вобастагии параметрҳои термодинамикии сольвататсияи пайвастҳои органикӣ аз таркиби ҳалқунанда ҳангоми иловаҳои нозизи ҳалқунандаи ғайриобӣ дар адабиёти илмӣ муҳокима шуда, дар қори [251] бошад ҷамъбаст шудаанд.

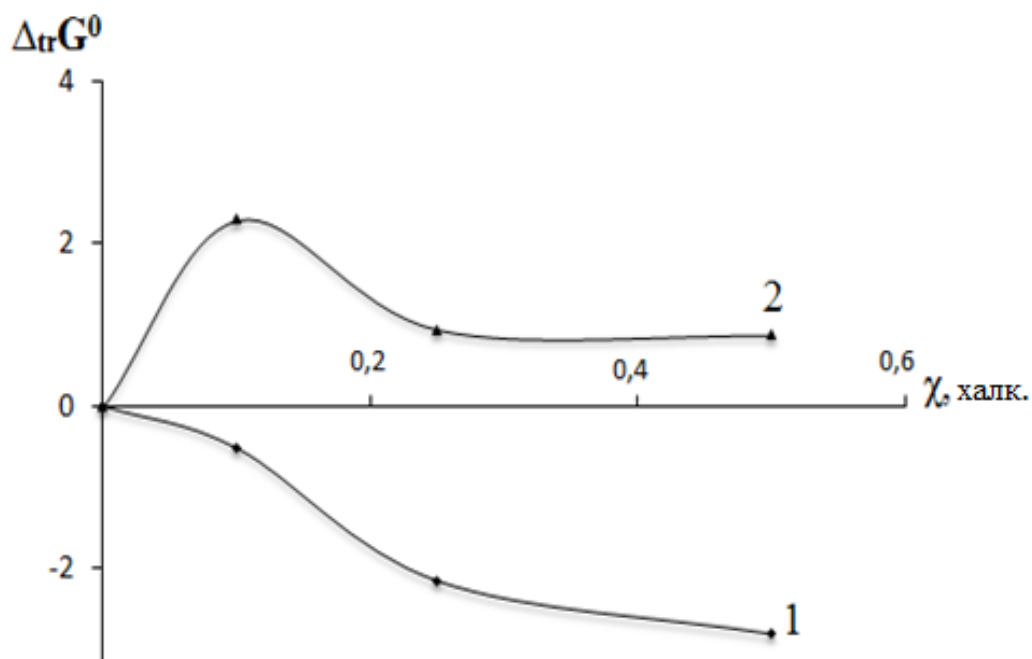
Таҳлили маълумотҳое, ки дар ҷадвали 2.4 оварда шудаанд, нишон медиҳанд, ки барои меркаптоҳосилаҳои имидазол ҳангоми гузаштан аз об ба маҳлули обӣ-ДМСО солвататсияшавӣ пурзӯр мегардад, ки далели он қимати манфӣ қабул кардани энергияи Гиббси гузариш вобаста аз консентратсияи ҳалкунандаи ғайриобӣ мебошад. Аз ҷадвал дидан мумкин аст, ки барои 2МИ ва 1МИ ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалкунандаҳои обӣ-ДМСО дар ҳудуди 0,1-0,25 ҳисс. молии ДМСО $\Delta_{tr}G^0$ қимати минималӣ мегирад [251,254].

Таҳлили адабиётҳои илмӣ ва натиҷаҳои бадастовардаи мо нишон доданд, ки ҳангоми гузаштан аз об ба маҳлулҳои обӣ-ДМСО дар бисёр маврид солвататсияшавии моддаҳои органикӣ аз об дида дар маҳлули обӣ-ДМСО беҳтар сурат мегирад (расми 2.4).



Расми 2.4. -Тағйирёбии энергияи Гиббси 1-метил-2-меркаптоимидазол (1), никатинамид (2), кварсетин (3) ҳангоми гузариш аз об ба ҳалкунандаи обӣ-ДМСО

Дар расми 2.5 вобастагии $\Delta_{tr}G^0$ барои молекулаи 1МИ дар маҳлулҳои обӣ-этанолӣ ва обӣ-ДМСО оварда шудааст. Аз расм дидан мумкин аст, ки барои молекулаи 1МИ энергияи Гиббси гузариш дар ҳалкунандаи обӣ-спиртӣ қимати мусбат гирифта, баръакс дар ҳалкунандаи обӣ-ДМСО қимати манфиро доро мешавад.



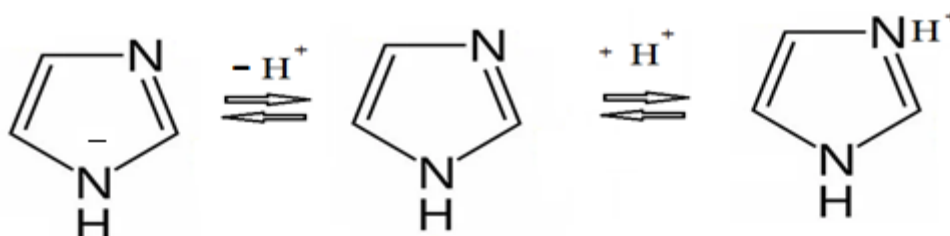
Расми 2.5. - Вобастагии $\Delta_{tr}G^0$ 1МИ дар ҳалқунандаи обӣ-ДМСО (1) ва обӣ-этанолӣ (2)

Чунин қимат қабул кардани $\Delta_{tr}G^0$ 1МИ ҳангоми гузариш аз об ба ҳалқунандаи обӣ-спиртӣ ва обӣ-ДМСО аз ҳосилшавии бандҳои гидрогенӣ вобастагӣ дорад. Сирти этил қобилияти ҳосилкунии бандҳои гидрогениро ба монанди об надорад. Дар навбати худ, молекулаи ДМСО қобилияти баланди донорӣ дошта, метавонад бо молекулаи 1МИ солватҳои устуворро аз ҳисоби ҳосилшавии бандҳои гидрогенӣ ҳосил кунад.

Дар ҷамъбасти ин зербоб хулоса кардан мумкин аст, ки бори аввал барои чор пайвасти органикӣ коэффитсиенти тақсимшавӣ ва энергияи Гиббси гузариш аз об ба ҳалқунандаҳои обӣ-этанолӣ ва обӣ-ДМСО эксперименталӣ муайян карда шуда, таъсири табиати ҳалқунанда ба солвататсияшавии ин моддаҳо нишон дода шуд. Қиматҳои муайяншудаи энергияи Гиббси гузариши ин моддаҳои органикӣ барои баҳо додан ба қобилияти реаксионии онҳо дар равандҳои кислотагӣ-асосӣ ва комплексҳосилкунӣ васеъ истифода бурда мешаванд.

2.2. Омӯзиши хосиятҳои кислотагӣ-асосии ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ ва обию органикӣ

Ҳангоми омӯзиши раванди комплексҳосилшавӣ дар маҳлулҳои донишхонаҳои хосиятҳои физикӣ химиявии моддаҳои ба реаксия дохилшаванда бисёр муҳим аст. Хосиятҳои кислотагӣ-асосӣ яке аз чунин хосиятҳо ба ҳисоб рафта, имконият медиҳанд, ки бо дақиқии хеле баланд функсияҳои термодинамикии мувозинати реаксияи комплексҳосилшавӣ муайян карда шавад. Таҳлилҳо нишон доданд, ки имидазол нисбат ба пиролл ва пирозол асоснокӣ баландтар дорад. Имидазол ҳамчун пайвасти амфотерӣ қобилияти пайваст ва додани протонро дорад [256].



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

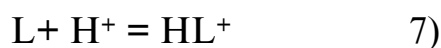
Аз сабаби он ки мақсади таҳқиқоти мо аз омӯзиши раванди комплексҳосилшавии нуклеин(І) бо ҳосилаҳои имидазол дар об ва ҳалқунандаҳои обӣ-органикӣ иборат аст, барои ба даст овардани натиҷаҳои аниқ оид ба сохтҳои устувори пайвастҳои комплексӣ, аввалан мо ба омӯзиши хосияти кислотагӣ-асосии ҳосилаҳои имидазол дар об ва ҳалқунандаҳои обию органики шурӯъ кардем.

Барои муайян намудани хосияти кислотагӣ-асосии 2-метилимидазол, 2-этилимидазол, 2-меркаптоимидазол ва 1-метил-2-меркаптоимидазол усули рН-метрӣ истифода намудем. Методикаи, татқиқотҳои таҷрибавӣ ва натиҷаҳои онҳо дар қорҳои зерини мо [251-255]

оварда шудааст. Собитаи пайвастунии протон аз тарафи ҳосилаҳои имидазол дар маҳлули обӣ ва обӣ-органикӣ бо усули рН-метрӣ аз рӯи муодилаи

$$pK_a = pH + \lg[HL^+] - \lg[L] \quad 6)$$

ва иловатан бо истифода аз барномаи компютери онлайнӣ КЕV ҳисоб карда шуд. Барои ҳисоб кардани собитаи протонизатсия ба барнома тағйирёбии потенциали электроди гидрогенӣ, тағйирёбии консентратсияи аналитикии ҳосилаҳои имидазол дар ҳар як нуқтаи титронӣ ва муодилаи реаксияҳои протонпайвастунии ҳосилаҳои имидазолро дар намуди матрица ворид кардем:



дар ин ҷо L-ҳосилаҳои имидазол

Дар ҷадвали 2.5. (а, б, в, г) натиҷаҳои таҷрибавӣ оид ба муайян кардани собитаи протонпайвастунии ҳосилаҳои имидазол дар маҳлули обӣ оварда шудааст.

Ҷадвали 2.5. - Натиҷаи таҳқиқотҳои рН-метрӣ оид ба ҳисоб намудани собитаи протонпайвастунии ҳосилаҳои имидазол дар маҳлули обӣ, T=298K; J=0,1 мол/л NaClO₄;

а) 2-этилимидазол

Титрант: 0.1н маҳлули HCl	pH	E, мВ	C _{2ЭИМ} ·10 ³ мол/л	[H(2ЭИМ) ⁺]·10 ³ , мол/л
0,00	9,45	64,0	10,0	0
0,05	9,40	66,2	9,89	0,10
0,10	9,38	68,0	9,78	0,20
0,15	9,35	70,0	9,67	0,30
0,20	9,31	71,0	9,56	0,40
0,25	9,25	74,1	9,45	0,50
0,30	9,22	76,0	9,34	0,60
0,35	9,16	79,0	9,24	0,70
0,40	9,07	84,0	9,13	0,79
0,45	9,03	86,3	9,02	0,89
0,50	8,99	88,0	8,91	0,99
0,55	8,95	91,4	8,80	1,09

<i>Давоми ҷадвали 2.5. (а)</i>				
0,60	8,92	93,0	8,70	1,19
0,65	8,89	94,0	8,59	1,28
0,70	8,86	96,0	8,48	1,38
0,75	8,84	98,0	8,37	1,48
0,80	8,82	99,2	8,27	1,57
0,85	8,79	101,0	8,16	1,67
0,90	8,72	102,0	8,06	1,77
0,95	8,70	104,1	7,95	1,86
1,00	8,68	106,0	7,84	1,96
1,05	8,66	107,3	7,74	2,06
1,10	8,64	108,0	7,63	2,15
1,15	8,61	110,4	7,53	2,25
1,20	8,60	111,0	7,42	2,34
1,25	8,57	112,0	7,32	2,44
1,30	8,55	113,0	7,21	2,53
1,35	8,53	115,0	7,11	2,63
1,40	8,51	116,1	7,00	2,72
1,45	8,49	117,0	6,90	2,82
1,50	8,48	118,0	6,80	2,91
1,55	8,46	119,0	6,69	3,01
1,60	8,44	120,0	6,59	3,10
1,65	8,42	121,0	6,49	3,19
1,70	8,40	122,1	6,38	3,29
1,75	8,37	123,2	6,28	3,38
1,80	8,32	125,2	6,18	3,47
~	~	~	~	~
3,80	7,09	179,0	2,23	7,06
4,00	6,64	189,3	1,85	7,41
4,20	4,95	201,4	1,48	7,75
4,40	3,88	228,2	1,10	8,09
4,60	3,60	328,1	0,73	8,42

б) 2-метилимидазол

Титрант: 0.1н маҳдули НСІ	Е,мВ	[2МІМ]·10 ³ мол/л	[Н2МІМ ⁺] ·10 ³ ,мол/л
0,1	73	10,00	0
0,2	86	9,98	0,0915
0,3	89	9,97	0,235
0,4	90	9,96	0,324
0,5	91	9,95	0,418
0,6	94	9,94	0,513
0,7	97	9,93	0,609
0,8	101	9,92	0,706

Давоми ҷадвали 2.5. (б)			
0,9	102	9,91	0,803
1,0	105	9,90	0,900
1,,1	107	9,89	0,997
1,2	109	9,88	1,090
1,3	110	9,87	1,19
1,4	113	9,86	1,29
1,5	115	9,85	1,39
1,6	117	9,84	1,48
1,7	118	9,83	1,58
1,8	119	9,82	1,68
1,9	121	9,81	1,77
1,10	123	9,80	1,87
1,11	124	9,79	1,96
1,12	126	9,78	2,06
1,13	127	9,77	2,25
1,14	129	9,756	2,35
1,15	131	9,734	2,44
1,16	133	9,730	2,63
1,17	136	9,720	2,73
1,18	137	9,710	2,82
1,19	138	9,690	2,915
2,0	140	9,691	3,01
2,1	142	9,680	3,103
2,2	143	9,670	3,20
2,3	144	9,660	3,29
2,4	145	9,650	3,38
2,5	146	9,640	3,48
2,6	148	9,634	3,57
~	~	~	~
3,8	447	8,960	9,03
3,9	459	8,890	9,00

в) 2-меркаптоимидазол

Титрант: 0.1н маҳдули HCl	pH	[H ₂ МИ ⁺] $\cdot 10^3$, мол/л	[2МИ] 10^4 , мол//л	pKa
0	6,94	0	10	
0,1	6,27	0,1996	9,96	3,572
0,2	5,67	0,3984	9,92	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

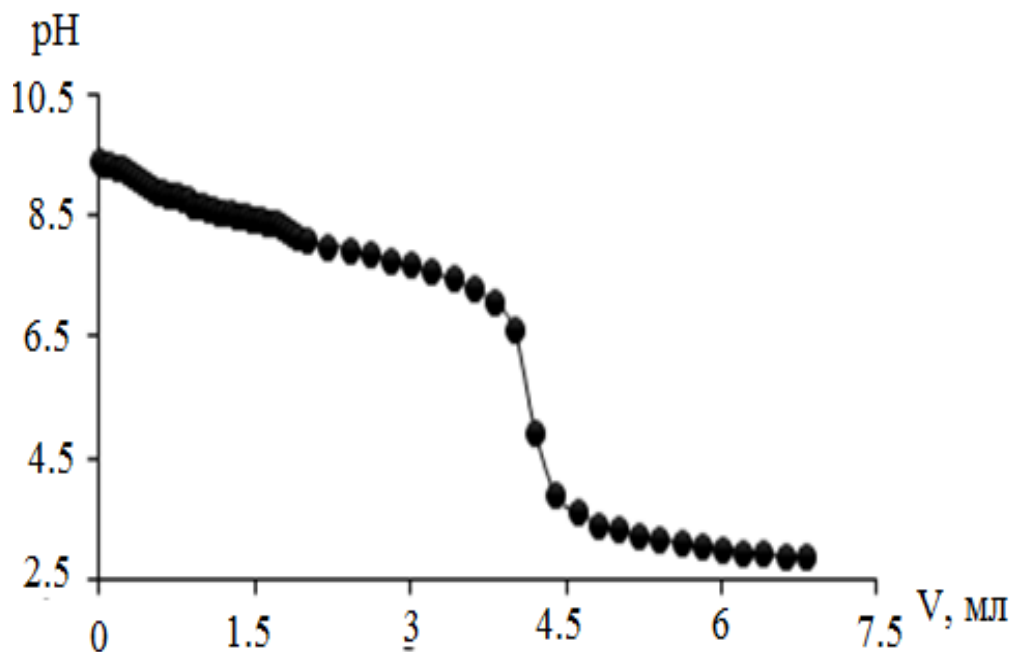
Давоми ҷадвали 2.5.(в)				
0,9	4,72	1,768	9,646	2,983
1	4,67	1,961	9,608	2,980
1,1	4,62	2,153	9,569	2,972
1,2	4,58	2,344	9,531	2,971
1,3	4,56	2,534	9,493	2,986
1,4	4,5	2,724	9,455	2,959
1,5	4,52	2,913	9,417	3,010
1,6	4,45	3,101	9,380	2,969
1,7	4,42	3,288	9,342	2,967
1,8	4,38	3,475	9,305	2,952
1,9	4,34	3,661	9,268	2,937
2,0	4,30	3,846	9,231	2,920
2,1	4,28	4,031	9,194	2,922
~	~	~	~	~
3,6	3,96	6,716	8,657	2,85
3,8	3,93	7,063	8,587	2,85
4,1	3,88	7,579	8,484	2,831

г) 1-метил-2-меркаптоимидазол

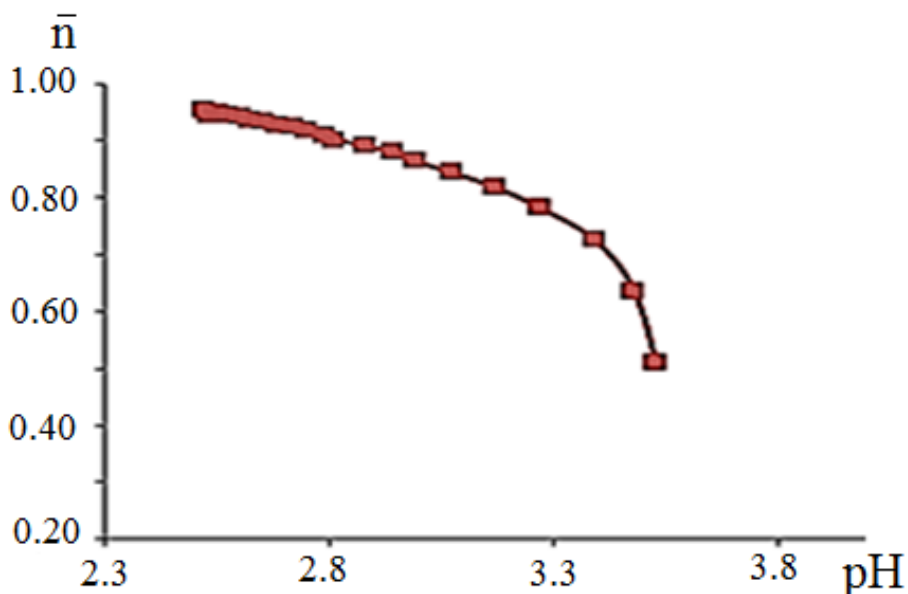
Титрант маҳлули 0,1н.НСl	pH	HSLH ⁺] ·10 ³ мол/л	C _L ·10 ⁴ мол/л	pKa
0	5,66	0	0,01	-
0,1	5,18	0,20	9,960	2,4819
0,2	4,65	0,398	9,920	2,2538
0,3	4,45	0,596	9,881	2,2308
0,4	4,32	0,794	9,841	2,2266
0,5	4,18	0,990	9,802	2,1844
0,6	4,06	1,190	9,763	2,1444
0,7	3,98	1,380	9,724	2,1323
0,8	3,91	1,570	9,685	2,1211
0,9	3,86	1,770	9,646	2,1232
1,0	3,81	1,960	9,608	2,1198
1,1	3,78	2,150	9,569	2,1321
1,2	3,71	2,340	9,531	2,1008
1,3	3,67	2,530	9,493	2,0964
1,4	3,63	2,720	9,455	2,0895
1,5	3,59	2,910	9,417	2,0803
1,6	3,56	3,100	9,380	2,0793
1,7	3,52	3,290	9,342	2,0665
1,8	3,47	3,470	9,305	2,0422
1,9	3,44	3,660	9,268	2,0366
2,0	3,41	3,850	9,231	2,0298
2,1	3,38	4,030	9,194	2,0219
2,2	3,34	4,210	9,157	2,0030

Давоми ҷадвали 2.5. (г)				
2,3	3,32	4,400	9,120	2,0032
2,4	3,31	4,580	9,084	2,0126
2,5	3,3	4,760	9,905	2,0212
2,6	3,29	4,940	9,901	2,0292

Дар расмҳои 2.6. вобастагии pH аз V_{HCl} ва функсияи Беррум аз pH барои ҳосилаҳои имидазол дар асоси натиҷаҳои титронии pH-метрӣ оварда шудааст.



Расми 2.6. - Вобастагии pH аз V_{HCl} барои маҳлули обии 2-этилимидазол дар 298,1K



Расми 2.7. - Вобастагии функсияи Беррум аз pH барои маҳлули обии 1-метил-2-меркаптоимидазол дар 298,15K

Аз расми 2.7. дидан мумкин аст, ки дар қачхаттаи титронии 2ЭИМ аз ҳаҷми титрнат як ҷаҳиши рН мавҷуд аст. Ҳамин қонуниятро дар вобастагии функсияи Беррум аз рН низ барои ҳосилаҳои имидазол мушоҳида кардан мумкин аст (расми 2.7). Ҳангоми титронидани рН-метрий функсияи Беррум ($\bar{n}$) аз 0,49 то 0,962 тағйир меёбад, ки аз як зина протонизатсияшавии 1МН шаҳодат медиҳад.

Дар ҷадвали 2.6 собитаҳои протонпайвастунии ҳосилаҳои имидазол дар маҳлули обӣ оварда шудааст.

Ҷадвали 2.6 -Собитаҳои протонпайвастунии ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ дар ҳароратҳои 298,15 ва 308,15К

Лигандҳо	рКа	
	298,1К	308,1К
2-этилимидазол	7,93±0,06	7,89±0,04
2-метиимидазол	7,81±0,04	7,78±0,02
Имидазол [256]	7,05±0,02	-
2-меркаптоимидазол	2,97±0,05	2,90±0,03
1-метил-2-меркаптоимидазол	2,11±0,04	2,08±0,02

Таҳлили адабиёт ва натиҷаҳои ба дастовардаи мо нишон дод, ки ворид намудани радикалҳои алкилӣ ба ҳалқаи имидазолӣ дар ҳолати 2 асоснокии онро зиёд мекунад (ҷадвали 2.6). Дар асоси таҳқиқотҳои гузаронидашуда ва адабиёти илмӣ мо қатори тағйирёбии хосияти кислотагӣ-асосии алкилҳосилаҳои имидазолро вобаста ба ҷойгиршавии гурӯҳҳои алкилӣ дар ҳалқаи имидазолӣ ба тарзи зерин пешниҳод менамоем:

1-метил-2-меркаптоимидазол (2,11) <2-меркаптоимидазол (2,97) <2-меркаптобензимидазол (5,13) <N-метиимидазол (6,66) <N-этилимидазол (6,70) <имидазол (7,05) <4-метиимидазол (7,54) <2-метиимидазол (7,80) <2-этилимидазол (7,93).

Дар қори [128] собитаҳои ионизатсияшавии азолҳо ва амина-ҳосилаҳои онҳо муайян карда шуда, таъсири табиати ҷойивазкунондаҳо дар молекулаи имидазол (2.7) оварда шудааст.

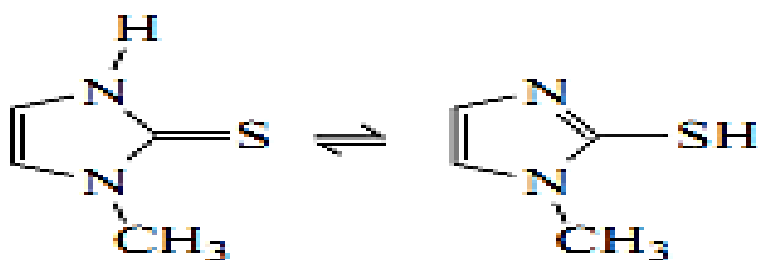
Ҷадвали 2.7. - Собитаҳои ионизатсияшавии як қатор азолҳо ва амина ҳосилаҳои онҳо

Пайвастаҳо	pK _a
Имидазол	7,03
2-фенилимидазол	6,48
Бензимидазол	5,53
2-фенилбензимидазол	5,23
5-аминобензимидазол	6,11
ФАБИ	5,84
АФБИ	5,94
ДАФБИ	6,43
ДАБИБ	5,7
ДАФБИМ	5,8

Аз ҷадвал дидан мумкин аст, ки ҳангоми ба ҳалқаи имидазолӣ пайваст шудани гурӯҳи фенилӣ, бензилӣ ва аминӣ дар умум хосияти асосии ҳалқаи имидазолӣ кам мешавад.

Таҳқиқоти гузаронидаи мо нишон дод, ки собитаи протонпайвасткунии 2МИ ва 1МИ дар маҳлули обӣ ба 2,97 ва 2,11 воҳ. лог. баробар буда, аз собитаи протнизатсияи имидазол (6,92 воҳ. лог.) тақрибан 2,5 маротиба кам аст.

Сабаби суҷудани хосияти асосии меркаптоҳосилаҳои имидазол дар он аст, ки барои гетеросиклиҳои тиолдор мувозинати таутомерии тιοамид-тιοаминолӣ ҷой дорад:



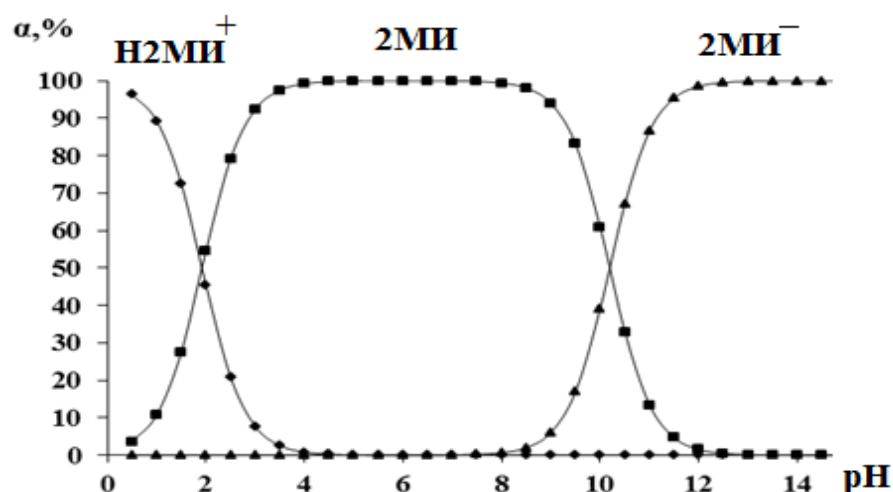
Шакли тионӣ

Шакли тиолӣ

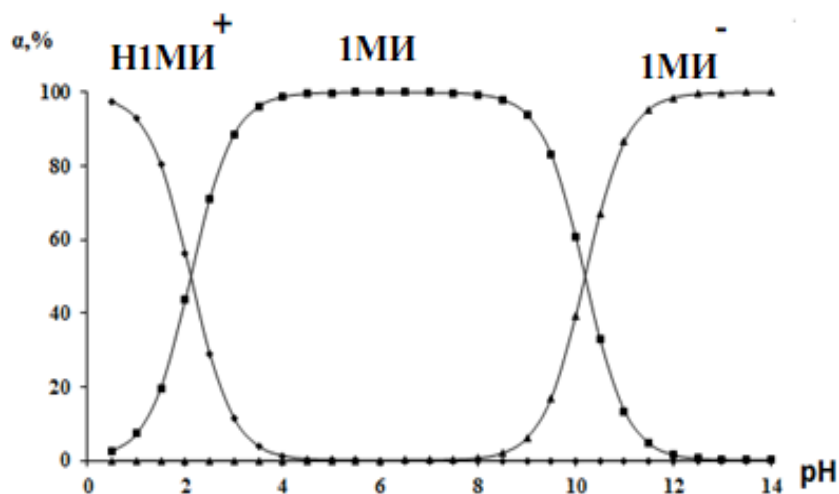
Дар корҳои [257,258] исбот карда шудааст, ки 1МИ ва 2МИ дар намуди саҳт ва маҳлулҳои обии муҳиташон нейтралӣ дар шакли тионӣ мавҷуданд. Сабаби хеле суҷудани хосиятҳои асосии 1МИ ва 2МИ дар маҳлул, ба фикри мо, ин дар шакли тионӣ мавҷуд будани ин пайвастагӣҳо аст, зеро гузаштани атоми гидроген аз сулфур ба атоми нитроген қобилияти пайваст

кардани протонро барои ин молекулаҳо тариқи атоми нитроген хеле суфт мекунад, маълум аст, ки дар молекулаи имидазол протонпайваस्तкунӣ аз рӯи атоми нитрогени пиридиинӣ мегузарад.

Дар аввали зербоби мазкур мо қайд карда будем, ки молекулаи имидазол хосияти амфотерӣ дошта, дар шакли молекулавӣ, иони протонизатсияшуда ва депротонизатсияшуда вучуд дошта метавонад. Бо дар назардошти собатаҳои протонзатсияи муайянкардаамон, мо тавонистем диаграммаҳои тақсимшавии ин молекулаҳоро вобаста аз рН созем. Ба сифати мисол дар расмҳои 2.8 ва 2.9 диаграммаи тақсимшавии 2-меркаптоимидазол ва 1-метил-2-меркаптоимидазол дар маҳлули обӣ оварда шудааст.



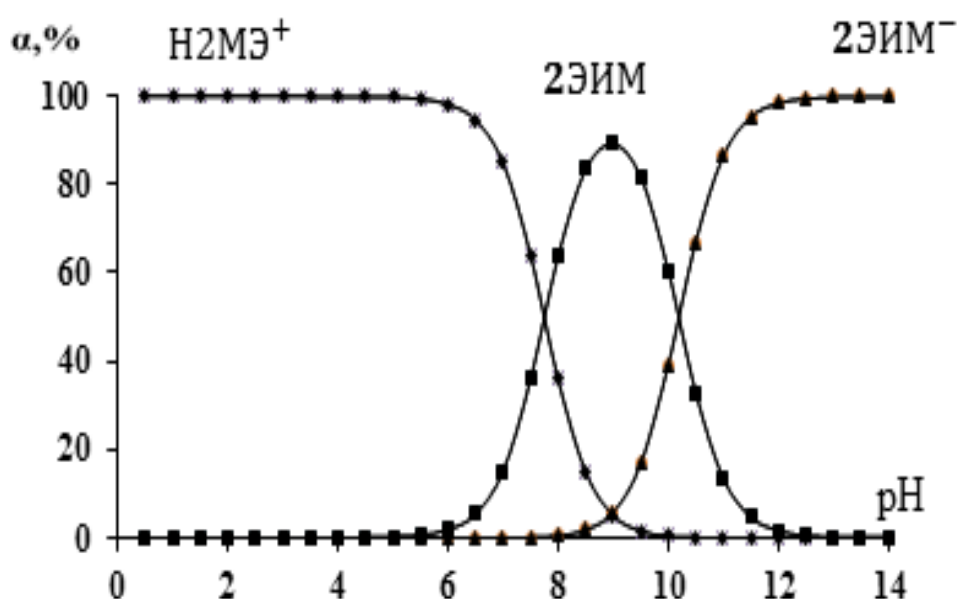
Расми 2.8. - Ҳиссаи тақсимшавии шаклҳои гуногуни 2МИ (молекулавӣ, протонизатсияшуда ва депротонизатсияшуда) дар маҳлули обӣ. $T=298\text{K}$



Расми 2.9. - Ҳиссаи тақсимшавии шаклҳои гуногуни 1МИ (молекулавӣ, протонизатсияшуда ва депротонизатсияшуда) дар маҳлули обӣ. $T=298,15\text{K}$

Аз диаграммаҳои тақсимшавӣ (2.9) бармеояд, ки лигандҳои мазкур дар ҳудуди $pH = 3-10$ дар шакли молекулавӣ ва поён аз $pH=3$ дар шакли протонизатсияшуда қарор дорад. Аз pH -и 10 боло бошад дар шакли иони манфӣ зарядноки депротонизатсияшуда мавҷуданд.

Дар фарқият аз меркаптоҳосилаҳо алкилҳосилаҳои имидазол дар pH -ҳои баландтар протонизатсия мешаванд. Инро дар мисоли диаграммаи тақсимшавии 2ЭИМ дидан мумкин аст (расми 2.10).



Расми 2.10. - Ҳиссаи тақсимшавии шаклҳои гуногуни 2ЭИМ (молекулавӣ, протонизатсияшуда ва депротонизатсияшуда) дар маҳлули обӣ. $T=298,15K$

Қайд кардан ба маврид аст, ки дар адабиёти муосир маълумотҳои алоҳида оид ба хосиятҳои кислотагӣ-асосии имидазол ва ҳосилаҳои он агар дар об мавҷуд бошад, чунин маълумотҳо дар ҳалқунандаҳои обӣ-органикӣ умуман оварда нашудааст.

Натиҷаи таҳқиқоти илмӣ мо оид ба омӯзиши хосияти кислотагӣ-асосии ҳосилаҳои имидазол дар ҳалқунандаҳои обӣ-спиртӣ, обӣ-ДМСО ва обӣ –ДМФА дар қорҳои зерин ҷамъбаст шудааст [251-255]. Дар ҷадвали 2.8 (а,б,в) натиҷаҳои pH -метрӣ барои 1МИ дар маҳлули обӣ-этанолӣ оварда шудааст.

Қадвали 2.8. а) - Натиҷаи таҳқиқотҳои рН-метрӣ оид ба ҳисоб намудани
соибитаи протонпайваस्तкунии 1МН дар дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ χ

$c_{\text{HON}} = 0.1$ ҳиссаи моляр

Титрант: 0,01н. маҳлул НСІ	рН	$[\text{HL}]^+ \cdot 10^4$, мол/л	$[\text{L}] \cdot 10^3$, мол/л	pK_a
0,0	5,84		10,0	
0,1	5,15	0,199	9,98	2,452
0,2	4,55	0,398	9,96	2,154
0,3	4,45	0,960	9,94	2,231
0,4	4,34	0,794	9,92	2,247
0,5	4,08	0,990	9,90	2,084
0,6	4,00	1,190	9,88	2,084
0,7	3,95	1,381	9,86	2,102
0,8	3,81	1,575	9,84	2,021
0,9	3,79	1,768	9,82	2,053
1,0	3,75	1,961	9,80	2,060
1,1	3,70	2,153	9,78	2,052
1,2	3,68	2,344	9,77	2,081
1,3	3,65	2,534	9,75	2,076
1,4	3,62	2,724	9,73	2,079
1,5	3,60	2,913	9,71	2,090
1,6	3,58	3,101	9,69	2,099
1,7	3,55	3,288	9,67	2,097
1,8	3,53	3,475	9,65	2,102
1,9	3,50	3,661	9,63	2,097
2,0	3,46	3,846	9,62	2,080
2,1	3,44	4,031	9,60	2,082
2,2	3,42	4,213	9,58	2,083
2,3	3,39	4,398	9,56	2,073
2,4	3,36	4,580	9,54	2,063
2,5	3,33	4,762	9,52	2,051
2,6	3,3	4,943	9,51	2,039
2,7	3,28	5,123	9,49	2,037
2,8	3,25	5,303	9,47	2,023
2,9	3,21	5,482	9,45	1,999
3,0	3,19	5,660	9,43	1,995
3,1	3,16	5,838	9,42	1,980
3,2	3,13	6,015	9,40	1,965
3,3	3,10	6,191	9,38	1,949
3,4	3,07	6,367	9,36	1,933
3,5	3,05	6,542	9,35	1,927
3,6	3,03	6,716	9,33	1,920
3,7	3,01	6890	9,31	1,913

б) $\chi_{\text{Et,H}} = 0.25$ ҳиссаи моли

Титрант: 0,01н. маҳлули HCl	pH	$[\text{HL}]^+ \cdot 10^4$, мол/л	$[\text{L}] \cdot 10^3$, мол/л	pK _a
0	6,09	0	10,00	
0,1	5,73	0,199	9,960	3,031
0,2	5,48	0,398	9,921	3,080
0,3	4,74	0,596	9,881	2,520
0,4	4,3	0,794	9,841	2,207
0,5	4,09	0,990	9,802	2,094
0,6	3,98	1,186	9,763	2,060
0,7	3,87	1,381	9,724	2,020
0,8	3,8	1,575	9,685	2,011
0,9	3,75	1,768	9,646	2,013
1,0	3,7	1,961	9,608	2,001
1,1	3,67	2,153	9,569	2,022
1,2	3,63	2,344	9,531	2,021
1,3	3,6	2,534	9,493	2,026
1,4	3,59	2,723	9,455	2,050
1,5	3,57	2,912	9,417	2,061
1,6	3,54	3,100	9,380	2,056
1,7	3,51	3,288	9,342	2,056
1,8	3,49	3,475	9,305	2,060
1,9	3,37	3,661	9,268	1,97
2	3,34	3,846	9,231	1,96
2,1	3,33	4,031	9,194	1,97
2,2	3,32	4,215	9,157	1,98
2,3	3,31	4,398	9,120	1,99
2,4	3,3	4,580	9,084	2,00

в) $\chi_{\text{EtOH}} = 0.5$ ҳиссаи моли

Титрант: 0,01н. маҳлул HCl	pH	$[\text{HL}]^+ \cdot 10^4$, мол/л	$[\text{L}] \cdot 10^3$, мол/л	pK _a
0	6,14	0	10,00	
0	5,93	0,199	9,98	3,23
0,1	5,45	0,398	9,96	3,538
0,2	4,96	0,596	9,94	2,741
0,3	4,5	0,794	9,921	2,407
0,4	4,6	0,990	9,901	2,264
0,5	4,05	1,185	9,881	2,134
0,6	3,88	1,381	9,862	2,032
0,7	3,80	1,575	9,843	2,011
0,8	3,75	1,768	9,823	2,130

Давоми ҷадвали 2.8. (а)				
0,9	3,64	1,961	9,804	1,950
1,0	3,6	2,153	9,785	1,952
1,1	3,53	2,344	9,766	1,921
1,2	3,5	2,534	9,747	1,926
1,3	3,47	2,723	9,728	1,929
1,4	3,45	2,913	9,709	1,940
1,5	3,43	3,100	9,690	1,949
1,6	3,42	3,288	9,671	1,966
1,7	3,4	3,475	9,653	1,972
1,8	3,32	3,661	9,634	1,917

Ҷадвали 2.9. а) - Натиҷаи таҳқиқотҳои рН-метрӣ оид ба ҳисоб намудани соиби таи протонпайвастании 2МИ дар дар ҳалкунандаи обӣ-ДМСО

$\chi_{\text{EtOH}} = 0.1$ ҳиссаи молӣ

V (0,01н, маҳлули HCl, мл)	pH	$[\text{HL}]^+ \cdot 10^4$, мол/ л	$[\text{L}] \cdot 10^3$, мол/ л	pKa
0	5,82	0	10	
0,05	3,58	2,00	9,98	1,890
0,1	3,22	3,98	9,96	1,840
0,15	3,02	6,01	9,94	1,825
0,2	2,88	7,90	9,92	1,819
0,25	2,78	9,90	9,90	1,826
0,3	2,7	11,86	9,88	1,835
0,35	2,63	13,81	9,86	1,842
0,4	2,56	15,75	9,84	1,840
0,45	2,51	17,67	9,82	1,851
0,5	2,47	19,64	9,80	1,868
0,55	2,43	21,53	9,78	1,880
0,6	2,39	23,40	9,77	1,889
0,65	2,35	25,33	9,75	1,896
0,7	2,32	27,24	9,73	1,910
0,75	2,29	29,13	9,71	1,922
0,8	2,26	31,01	9,69	1,933
0,85	2,23	32,88	9,67	1,942
0,9	2,21	34,75	9,65	1,960
0,95	2,19	36,61	9,63	1,977
1,0	2,17	38,46	9,62	1,994
1,05	2,15	40,31	9,60	2,010
1,1	2,13	42,15	9,58	2,025
1,15	2,11	43,98	9,56	2,040
1,2	2,09	45,80	9,54	2,055

Давоми ҷадвали 2.9.(а)				
1,25	2,07	47,62	9,52	2,070
1,3	2,06	49,43	9,51	2,095
1,35	2,05	51,23	9,49	2,120
				1,93±0,06

б) 1-метил-2-меркаптоимидазол

Титрант: 0,01н. маҳлули HCl, мл.	pH	[H1МИ] ⁺ · 10 ⁴ , мол/л	[1МИ] · 10 ³ , мол/л	pK _a
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	0,5964	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
1,5	4,52	2,913	9,417	3,010
1,6	4,45	3,0101	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

Дар ҷадвали 2.10 (а,б,в,г) қимати собитай протонпайвастунии ҳосилаҳои имидазол дар об ва ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ оварда шудааст.

Ҷадвали 2.10. - Собитаи протонпайвастунии ҳосилаҳои имидазол дар об ва ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ

а) 2-этилимидазол. T= 298,15

X ҳалк. ғ.обӣ., ҲИСС. МОЛӢ.			
0	25	50	75
7,93±0,06	C ₂ H ₅ OH		
	25	50	75
	8,77±0,1	8,18±0,2	7,22±0,02

	<i>Давоми ҷадвали 2.10.(а)</i>		
	ДМСО		
	25	50	75
	8,16±0,01	7,84±0,02	7,28±0,05
	ДМФА		
	25	50	75
	7,94±0,08	6,72±0,01	6,44±0,0

б) 2-метилмидазол. T= 298,1

<i>Х С₂H₅ОН. ғ.обй., ҳисс. молӣ.</i>			
0	25	50	75
7,81±0,07	С₂H₅ОН		
	8,25±0,1	8,01±0,04	7,76±0,06
	ДМСО		
	25	50	75
	7,91±0,01	6,41±0,02	5,89±0,05

в) 2-меркаптоимидазол. T= 298,1; 308,1K

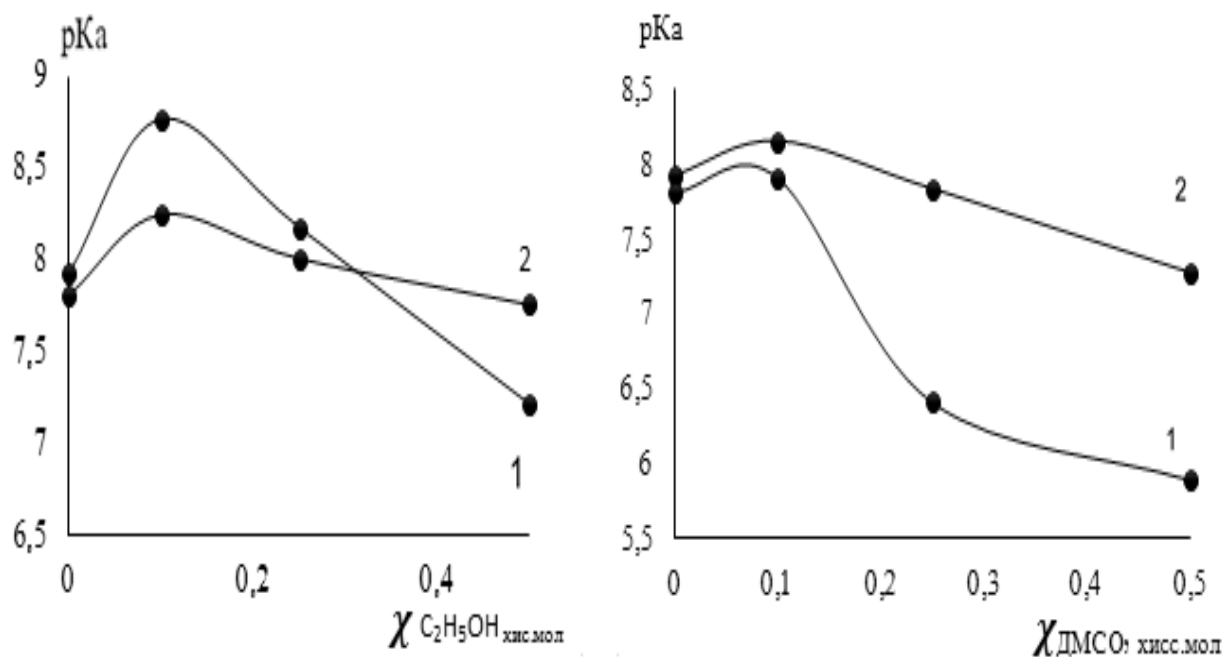
T, K	<i>Х ҳалк. ғ.обй., ҳисс. молӣ.</i>			
	С₂H₅ОН			
	0	0,1	0,25	0,5
298,1	2,97±0,07	1,90±0,09	1,92±0,05	1,96±0,08
308,1	2,90±0,05	1,79±0,04	1,82±0,03	1,89±0,06
	ДМСО			
	0	0,1	0,25	0,5
298,1	2,97±0,04	1,93±0,07	2,34±0,02	2,72±0,08
308,1	2,90±0,05	1,76±0,04	2,23±0,03	2,63±0,07
<i>Давоми ҷадвали 2.10.</i>				
	(В) ДМФА			
	0	0,1	0,25	0,5
298,1	2,97±0,04	3,77±0,08	4,44±0,03	5,16±0,08
308,1	2,90±0,05	3,56±0,03	4,23±0,05	4,53±0,06

г) 1-метил-2-меркаптоимидазол. T= 298,1

<i>Х ҳалк. ғ.обй., ҳисс. молӣ.</i>			
СН₃ОН			
0	25	50	75
2,11±0,04	2,32±0,03	2,42±0,06	2,59±0,04
	С₂H₅ОН		

	Давоми ҷадвали 2.10.(а)		
	25	50	75
	2,06±0,05	2,13±0,03	2,17±0,05
	ДМСО		
	25	50	75
	2,05±0,05	2,47±0,04	2,85±0,04
	ДМФА		
	25	50	75
	2,18±0,06	2,68±0,01	2,76±0,02

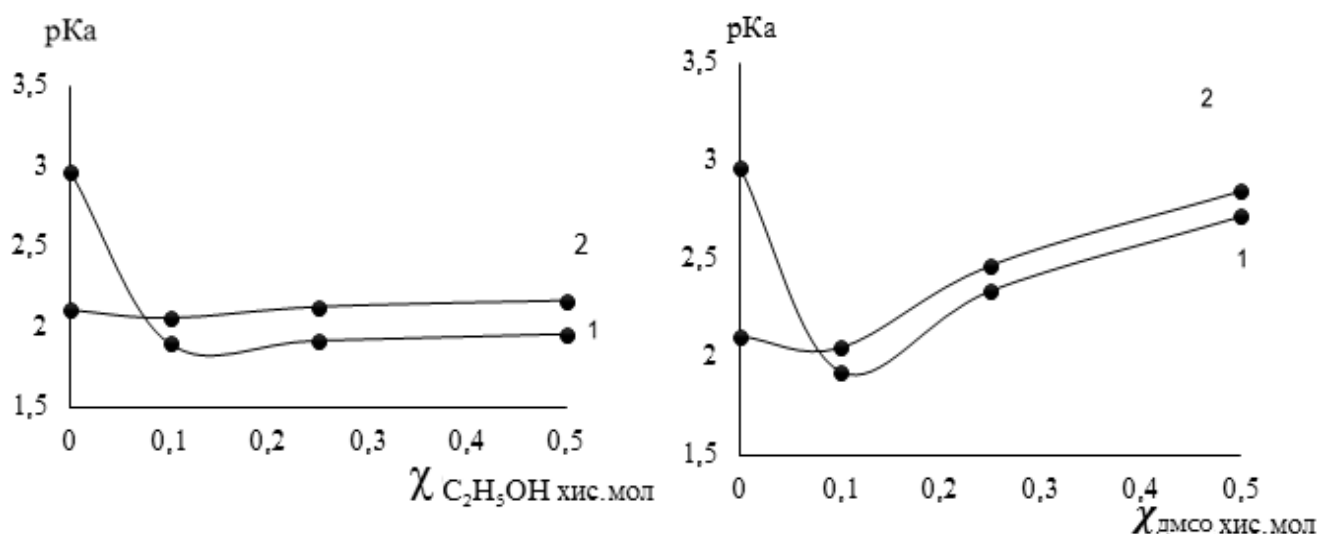
Дар расми 2.11 вобастагии $pK_a=f(\chi_{\text{ҳалқунанда}})$ барои 2-метилимидазол ва 2-этилимидазол дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ ва обӣ-ДМСО оварда шудааст. Натиҷагирӣ аз таҳқиқотҳои гузаронидашуда нишон дод, ки барои алкилҳосилаҳои имидазол ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалқунандаи обӣ-органикӣ дар вобастагии $pK_a=f(\chi_{\text{ҳалқунанда}})$ максимум мушоҳида мешавад. Яъне, ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалқунандаи обӣ-органикӣ (ҳангоми 0,1 хисс. молии ҳалқунанда) сараввал хосияти асосии алкилҳосилаҳои имидазол афзуда, баъдан бо зиёдшавии консентратсияи ҳалқунандаи ғайриобӣ мунтазам кам мешавад.



Расми 2.11. -Вобастагии $pK_a=f(\chi_{\text{ҳалқунанда}})$: 2-метилимидазол (1),
этилимидазол (2)

Барои меркаптоҳосилаҳои имидазол вобастагии $pK_a=f(\chi_{\text{ҳалқунанда}})$ экстермали аст, вале барои ин гурӯҳи лигандҳо бо афзудани консентратсияи ҳалқунандаи ғайриобӣ аввал хосияти асосӣ кам шуда, баъдан меафзояд (расми 2.12). Минимум дар

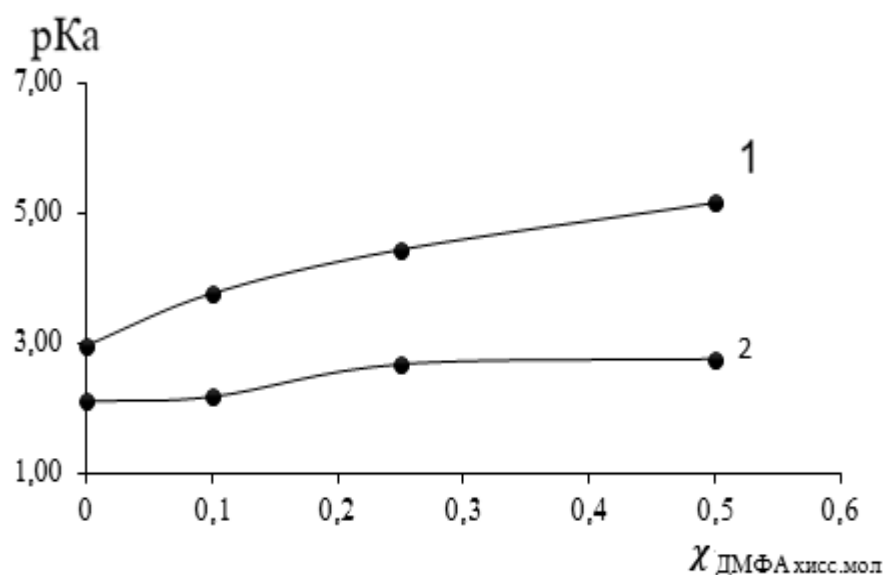
ин вобастагӣ ҳангоми 0,1 ҳисс.молӣ будани консентратсияи ҳалқунандаи ғайриобӣ мушоҳида мешавад.



Расми 2.12. -Вобастагии $pK_a = f(\chi_{\text{ҳалқунанда}})$: 2-меркаптоимидазол (1), 1-метил-2-меркаптоимидазол (2)

Чунин тағйирёбии pK_a аз консентратсияи ҳалқунандаи ғайриобӣ барои баъзе аминҳо аз ҷумла пиридин, этилендиамин, иони никатинат ва аммиак дар қорҳои [130,153,156,157] низ оварда шудааст.

Барои меркаптоҳосилаҳои имидазол вобастагии $pK_a = f(\chi_{\text{ДМФА}})$ хаттӣ буда, бо афзудани консентратсияи ҳалқунандаи ғайриобӣ дар маҳлул хосияти асосӣ меафзояд.



Расми 2.13. -Вобастагии $pK_a = f(\chi_{\text{ДМФА}})$: 2-меркаптоимидазол (1), 1-метил-2-меркаптоимидазол (2)

Чамъбасти таҳқиқотҳои гузаронидашудаи мо оиди хосиятҳои кислотагӣ-асосии баъзе ҳосилаҳои имидазол дар об ва ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ нишон дод, ки ба хосияти кислотагӣ-асосии ин моддаҳо табиати радикал ва гуруҳҳои функционалӣ, инчунин ҳалкунанда таъсир мерасонад.

Барои фаҳмонда додани таъсири табиати ҳалкунанда ба хосияти кислотагӣ-асосии ҳосилаҳои имидазол бо назардошти солвататсияшавии иштирокчиёни мувозинати кислотагӣ-асосӣ аз назарияи солвататсионӣ-термодинамикӣ, ки аз тарафи олими шинохтаи Шуравӣ Крестов Г.А. пешниҳод шудааст, истифода намудем. Натиҷаҳои бадастовардашуда дар зербоби навбатӣ пешниҳод мегарданд.

2.3. Таъсири ҳалкунанда ба термодинамикаи раванди протонизатсияи ҳосилаҳои имидазол

Барои таҳлили таъсири ҳалкунанда ба термодинамикаи раванди протонизатсияи лигандҳои органикӣ маълумот дар бораи солвататсияшавии иштирокчиёни мувозинати кислотагӣ-асосӣ ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалкунандаи обӣ-органикӣ зарур аст. Қайд кардан ба маврид аст, ки энергияи Гиббси гузариши ҳосилаҳои имидазол аз об ба ҳалкунандаи обӣ-органикӣ аз тарафи мо ба таври таҷрибавӣ муайян карда шуда, натиҷаҳои он дар қорҳои [251-255] ва зербоби 2.1. рисола чамъбаст гардид. Тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши протон ($\Delta_{tr}G^0H^+$) аз об ба ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ аз қори [173] гирифта шуд:

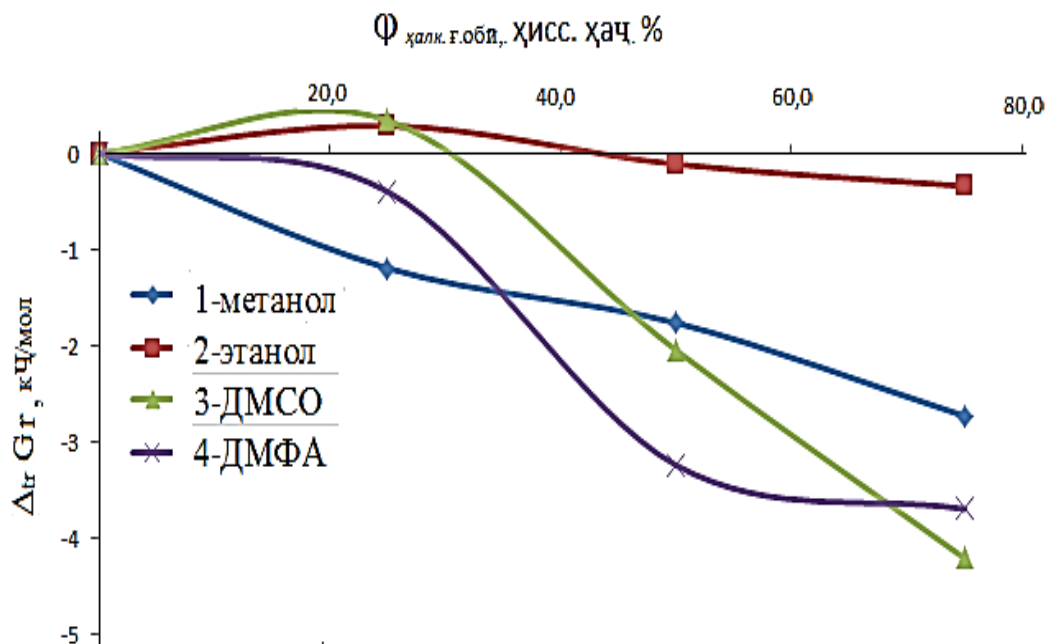
$$\Delta_{tr}G^0_r = \Delta_{tr}G^0_{H_2O-S} - \Delta_{tr}G^0_{H_2O}; \quad 9)$$

$$\Delta_{tr}G^0_r = \Delta_{tr}G^0_{HL^+} - \Delta_{tr}G^0_{H^+} - \Delta_{tr}G^0_L \quad 10)$$

L-ҳосилаҳои имидазол (2МИМ, 2ЭИМ, 2МИ, 1М2МИ)

Бо истифода аз муодилаи 7, қиматҳои энергияи Гиббси гузариши реаксияи ҳосилаҳои имидазол аз об ба ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ ҳисоб карда шуд. Бо истифода аз муодилаи 8 ва қимати тағйирёбии энергияи Гиббси ҳосилаҳои имидазол энергияи Гиббси зарраи протонизатсияшуда ($\Delta_{tr}G^0_{HL^+}$) ҳисоб гардид

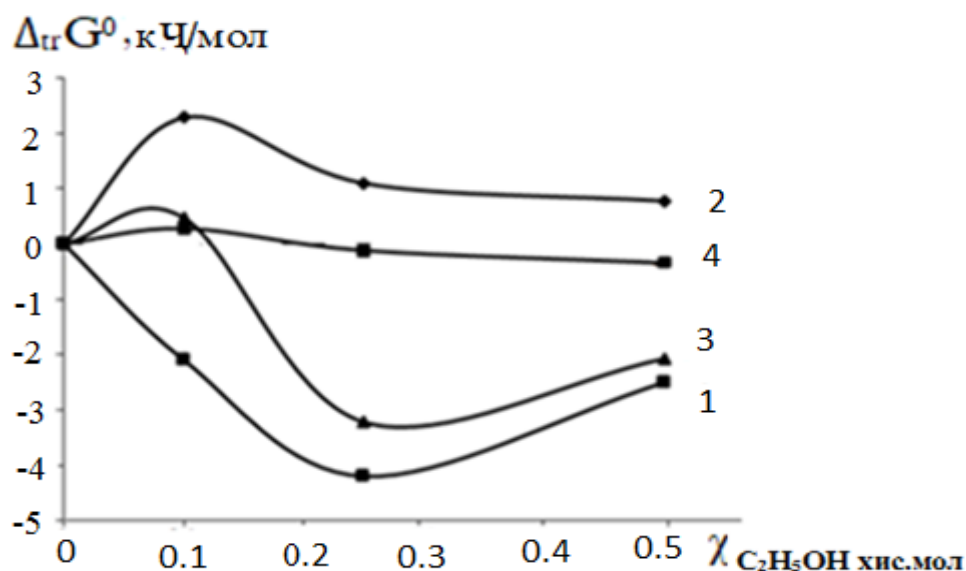
Дар расми 2.14 ҳамчун мисол тағйирёбии энергияи Гиббси ($\Delta_{tr}G^\circ$) гузариши реаксияи протонпайвастунии 1МИ аз об ба маҳлули обӣ-органикӣ (метанол, этанол, ДМФА, ДМСО) оварда шудааст.



Расми 2.14. -Тағйирёбии энергияи Гиббси ($\Delta_{tr}G^\circ$) гузариши реаксияи протонпайвастунии 1МИ ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалқунандаи обӣ-органикӣ

Аз расми 2.14 дидан мумкин аст, ки дар маҳлули обӣ-этанолӣ ва обӣ-ДМСО бо зиёдшавии консентратсияи ҳалқунандаи ғайриобӣ дар маҳлул қимати $\Delta_{tr}G^\circ$ аввал зиёд шуда, баъдан бо як қонунияти муайян кам мешавад. Дар маҳлулҳои обӣ-метанолӣ ва обӣ-ДМФА бошад, бо зиёдшавии консентратсияи метанол ва ДМФА дар маҳлул $\Delta_{tr}G^\circ$ мунтазам кам мешавад. Чунин тағйирёбии энергияи Гиббси гузаришро барои ҳосилаҳои имидазол бо назардошти солвататсияшавии протон, ҳосилаи имидазол ва зарраи протонизатсияшуда шарҳ додан мумкин аст.

Дар расми 2.15 динамикаи солвататсияшавии реагентҳо ва тағйирёбии энергияи Гиббси протонпайвастунии 1-метил-2-меркаптоимидазол дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ оварда шудааст.

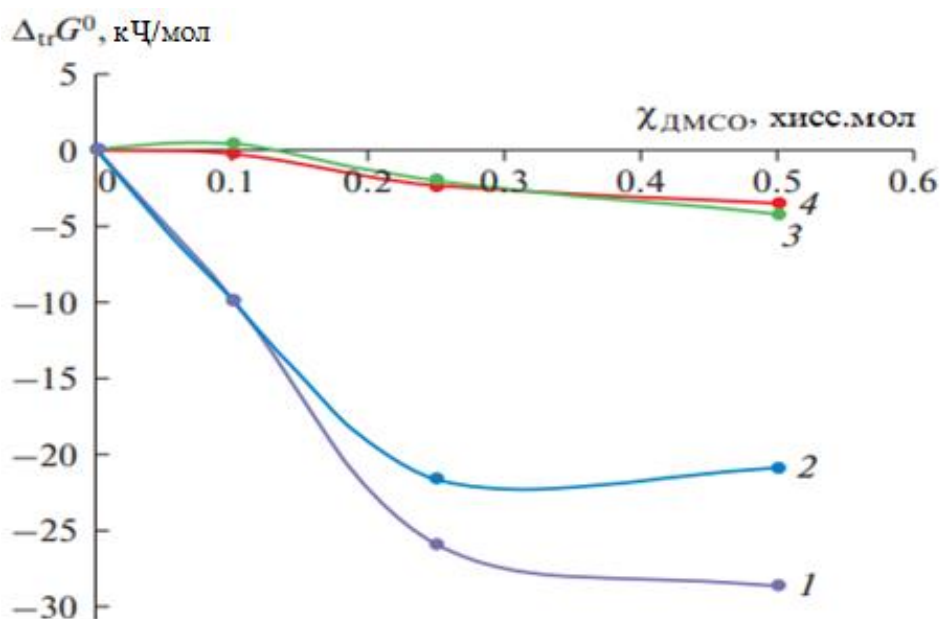


Расми 2.15. - Тағйирёбии энергияи Гиббси гузариш аз об ба ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ барои: 1- $\Delta_{tr}G^0_{H^+}$; 2- $\Delta_{tr}G^0_{1MI}$; 3- $\Delta_{tr}G^0_{[H1MI]^+}$; 4- $\Delta_{tr}G^0_r$

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

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

Дар расми 2.16 саҳми реагентҳо дар тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши протонпайвастунии 1-метил-2-меркаптоимидазол аз об ба ҳалқунандаи обӣ-ДМСО оварда шудааст.



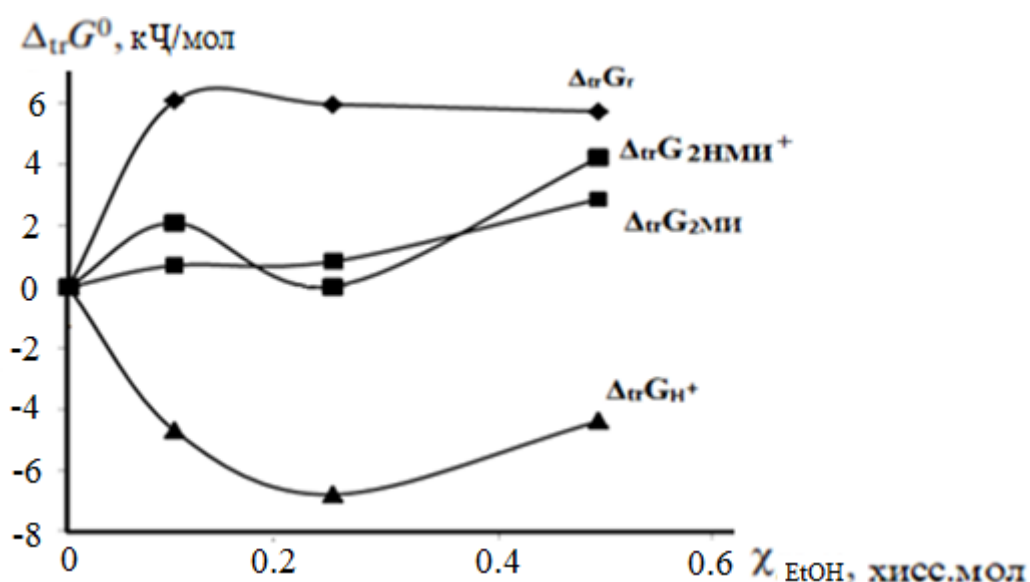
Расми 2.16. - Тағйирёбии энергияи Гиббси гузариш аз об ба ҳалқунандаи обӣ-ДМСО барои 1- $\Delta_{tr}G^0_{[H1MI]^+}$; 2- $\Delta_{tr}G^0_{H^+}$; 3- $\Delta_{tr}G^0_r$; 4- $\Delta_{tr}G^0_{1MI}$

Ҳангоми гузариш аз об ба ҳалқунандаи обӣ-ДМСО 1-метил-2-меркаптоимидазол якранг ва на он қадар сахт солвататсия мешавад (расми 2.16). Таҳлили сахми солвататсияшавии реагентҳо дар тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши протонпайвасткунии 1-метил-2-меркаптоимидазол нишон дод, ки қиматҳои амалан сифрии тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксия аз об ба ҳалқунандаи обӣ-ДМСО, ки 0,1 ҳиссаи.мол. ДМСО дорад, асосан аз ҷуброншавии пурраи сахми солвататсияшавии шакли протонидашудаи 1-метил-2-меркаптоимидазол ва протон, инчунин тағйироти ночиз дар ҳолати солвати 1МИ вобаста аст.

Иловаҳои минбаъдаи ДМСО ба таркиби ҳалқунандаи обӣ-органикӣ то 0,5 ҳиссаи. мол. ба он оварда мерасонад, ки сахми солватасияшавии зарраи протонизатсияшуда ($H1MI^+$) ба сахми солвататсияшавии протон (H^+) зиёд гашта, дар баробари ин, солвататсияи 1-метил-2-меркаптоимидазол низ меафзояд. Дар натиҷа, қимати $\Delta_{tr}G^0_r$, сарфи назар аз сахми манфии солвататсияшавии протон ва 1МИ ба мувозинати реаксия қимати манфӣ мегирад. Ба ибораи дигар, қимати манфӣ қабул

кардани $\Delta_{tr}G^\circ$ аз беҳтар сурат гирифтани солвататсияшавии 1-метил-2-меркаптоимидазол вобаста аст.

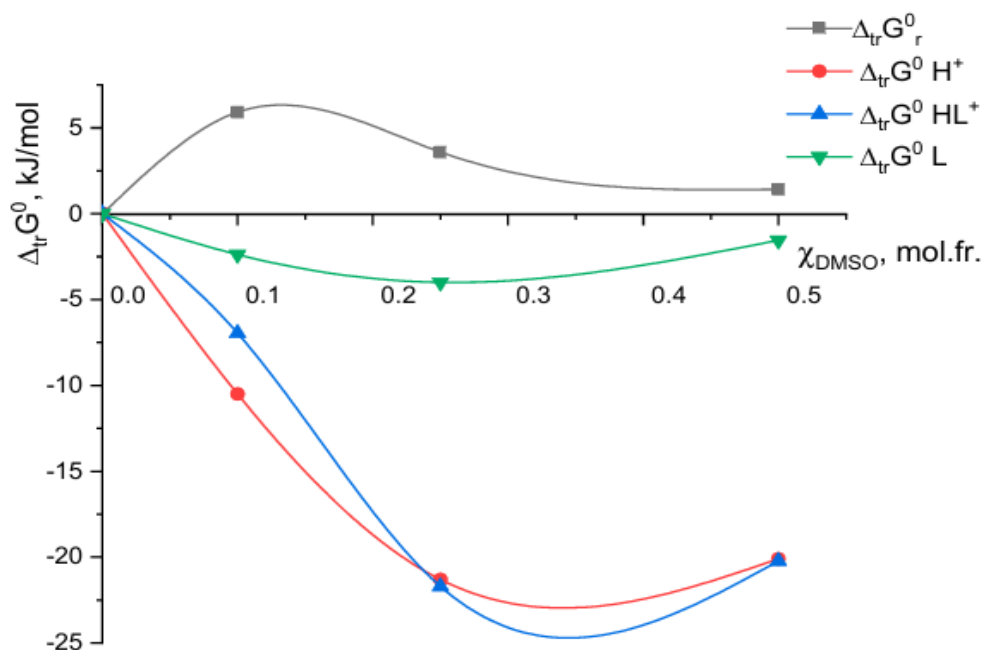
Дар расми 2.17 тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши протон, 2-меркаптоимидазол, шакли протонидашудаи он ва реаксияи протонпайвастунии 2МИ аз об ба ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ вобаста аз тарикби спирти этил оварда шудааст.



Расми 2.17. -Тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши протон, 2МИ, шакли протонидашуда ва реаксияи протонизатсияшудаи 2МИ аз об ба ҳалқунандаи обӣ-этанол

Таҳлили расми 2.17 нишон медиҳад, ки бо зиёдшавии консентратсияи спирти этил дар ҳалқунандаи обӣ-органикӣ қобилияти протонпайвастунии 2МИ суст мешавад. Чунин суръат гирифтани мувозинати реаксияи протонпайвастунии 2МИ аз афзоиши солвататсияшавии протон ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалқунандаи обӣ-спиртӣ вобастагии калон дорад. Молекулаи 2МИ ҳангоми гузариш аз об ба ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ хеле суст солвататсия мешавад ($\Delta_{tr}G_{2MI}$ дар ҳама консентратсияҳои ҳалқунандаи бинарӣ қиматҳои мусбат доранд). Барои зарраи протонидашуда (H_2MIH^+) низ энергияи Гиббси гузариш қимати мусбат дорад. Дар ин ҳолат эффекти чубронии энергияи Гиббси гузариши 2МИ ва зарраи протонидашуда ба амал омада, қобилияти протонпайвастунии 2МИ аз ҳисоби афзоиш ёфтани солвататсияшавии протон суст мешавад.

Тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши протон, 2-меркаптоимидазол, шакли протонидашудаи он ва реаксияи протонпайвастунии 2МИ аз об ба ҳалқунандаи обӣ-ДМСО вобаста аз таркиби ҳалқунандаи обӣ-ДМСО дар расми 2.18 оварда шудааст.

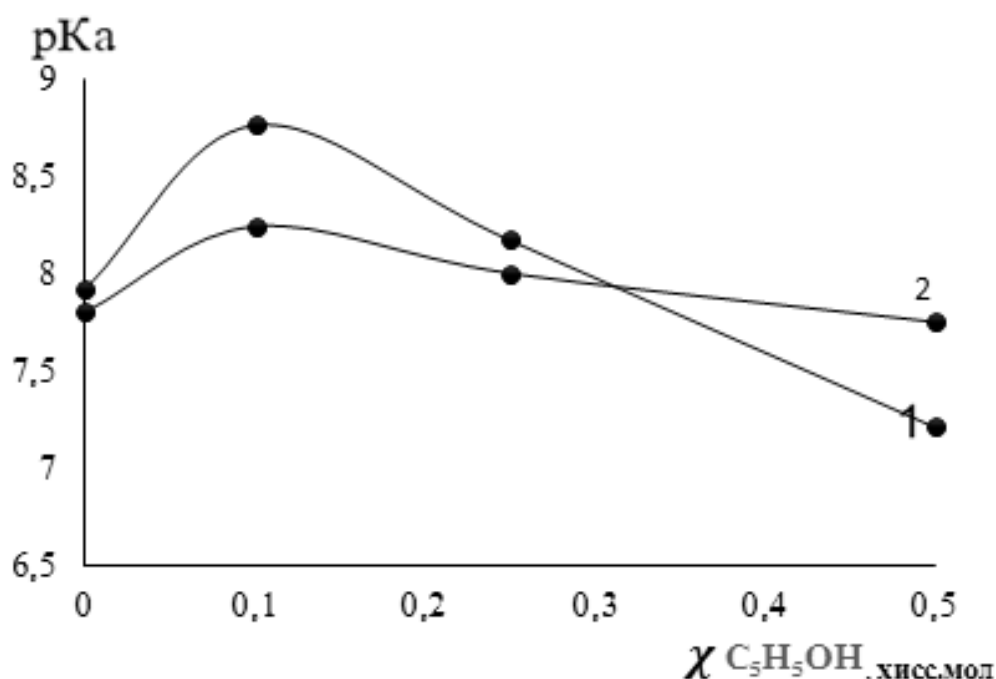


Расми 2.18. -Тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши протон, 2МИ, шакли протонидашуда ва реаксияи протонизатсияшудаи 2МИ аз об ба ҳалқунандаи обӣ-ДМСО

Аз расм дидан мумкин аст, ки ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалқунандаи обӣ-ДМСО қобилияти протонпайвастунии 2-меркаптоимидазол каме суст мешавад. Чунин суръат гирифтани ин ҷараён аз раванди солвататсияшавии моддаҳои ба реаксия дохилшаванда ва баъд аз реаксия ҳосилшаванда вобастагӣ дорад. Дидан мумкин аст, ки солвататсияшавии 2МИ ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалқунандаи обӣ-ДМСО меафзояд ва ба мувозинати реаксияи протонпайвастуни таъсири манфӣ мерасонад. Барои протон (H^+) ва зарраи протонизатсияшуда (H_2MI^+) низ бо зиёдшавии консентратсияи ДМСО дар ҳалқунандаи бинарӣ солвататсияшавӣ пурзур мегардад. Агар пурзӯршавии солвататсияи протон ба мувозинати реаксия таъсири манфӣ кунад, баръакс пурзӯршавии солвататсияи зарраи протонизатсияшуда ба мувозинати реаксия таъсири мусбат мерасонад. Чунин хулоса кардан мумкин аст, ки

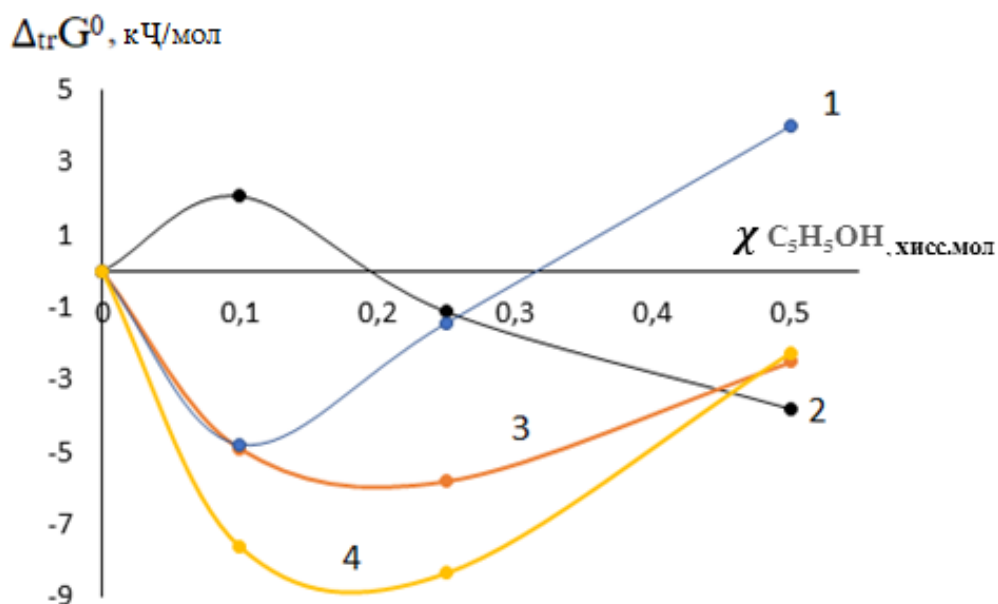
суст протонпайвастунии 2МИ ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалқунандаи обӣ-ДМСО аз эффекти ҷубронии $H^+-H_2MI^+$ ва суст солвататсияшавии 2МИ вобаста аст.

Қайд кардан ба маврид аст, ки барои алкилҳосилаҳои имидазол (расми 2.19) дар фарқият аз 2-меркаптоимидазол вобастагии pK_a аз ҳиссаи молии спирт экстермалӣ тағйир меёбад. Яъне, бо зиёдшавии консентратсияи спирт дар ҳалқунандаи бинарӣ протопайвастунии ин пайвастаҳо аввал зиёд шуда (то 0,1 ҳиссаи молии спирт), баъдан кам мешавад.



Расми 2.19. -Вобастагии $pK_a = f(\chi_{\text{ҳалқунанда}})$: 2-метилимидазол (1), 2-этилимидазол (2)

Сабаби чунин тағйирёбии қобилияти протонпайвастунии алкилҳосилаҳои имидазолро метавон дар асоси назарияи солвататсионии термодинамикӣ шарҳ дод. Дар расми 2.20 тағйирёбии энергияи Гиббси гузариш аз об ба ҳалқунандаи обӣ-спиртӣ барои 2-этилимидазол оварда шудааст.



Расми 2.20. -Тағйирёбии энергияи Гиббси гузариш аз об ба ҳалқунандаи обӣ-спиртӣ барои 1- $\Delta_{tr}G^0$; 2- $\Delta_{tr}G^0_{2ЭИМ}$; 3- $\Delta_{tr}G^0_{H^+}$; 4- $\Delta_{tr}G^0_{[H_2ЭИМ]^+}$

Таҳлили муфассали расми 2.20 нишон медиҳад, ки ҳангоми гузаштан аз маҳлули обӣ ба ҳалқунандаи обӣ-спиртӣ энергияи Гиббси гузариши заррачаи протонизатсияшуда (ҳангоми 0,1 ҳиссаи молӣ будани концентратсияи спирт) қимати манфӣ қабул карда, мувозинати реаксияро ба тарафи рост мелағжонад. Қимати мусбат қабул кардани энергияи Гиббси гузариши 2ЭИМ низ ба мувозинати реаксия таъсири мусбат мерасонад. Баръакс афзудани солвататсияи протон дар концентратсияи додашудаи маҳлули обӣ-спиртӣ ба раванди протонпайвасткунӣ таъсири манфӣ мерасонад. Чунин тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реагентҳо дар концентратсияи додашудаи ҳалқунандаи обӣ-спиртӣ қобилияти протопайвасткунии молекулаи 2ЭИМ-ро зиёд мекунад.

БОБИ 3. ОМУЌИШИ РАВАНДИ КОМПЛЕКСХОСИЛКУНИИ Ag(I) БО ХОСИЛАҲОИ ИМИДАЗОЛ ДАР МАҲЛУЛҲОИ ОБӢ ВА ҒАЙРИОБӢ

3.1. Раванди комплексҳосилкунии Ag(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ

Комплексҳосилкунӣ дар маҳлул яке аз равандҳои хеле паҳншуда ба ҳисоб рафта, дар ҳалли масъалаҳои гуногуни химия ва технологияи химиявӣ аз қабili синтез, анализ, ҷудокунӣ, тозакунӣ, катализ ва ғайра татбиқи худро ёфтаанд. аз қабili.

Барои баҳо додан ба устувории пайвастиҳои комплексӣ дар маҳлул мутахассисони соҳаи химияи пайвастиҳои комплексӣ кӯшиш менамоянд, ки дар баробари собитҳои устуворӣ, инчунин тағйирёбии энергияи Гиббс, энтропия ва энталпияи реаксияро муайян намоянд. Дар ин зербоб натиҷаҳои таҳқиқоти муаллиф оид ба муайянкунии собитҳои устуворӣ, функсияҳои термодинамикӣ ва қонуниятҳои гузариши реаксияи комплексҳосилшавии нукра бо як қатор ҳосилаҳои имидазол дар маҳлули обӣ оварда шудааст [257,258].

Бояд қайд кард, ки комплексҳосилшавии нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол бо усули потенциометрӣ бо истифода аз электроди навъи якум (Ag^+/Ag) омукта шуд. Яке аз усулҳои бозътимоди ҳисоб кардани шумораи зарраҳои комплексӣ ва устувории онҳо барномаи компютери онлайнии KEV [259] мебошад.

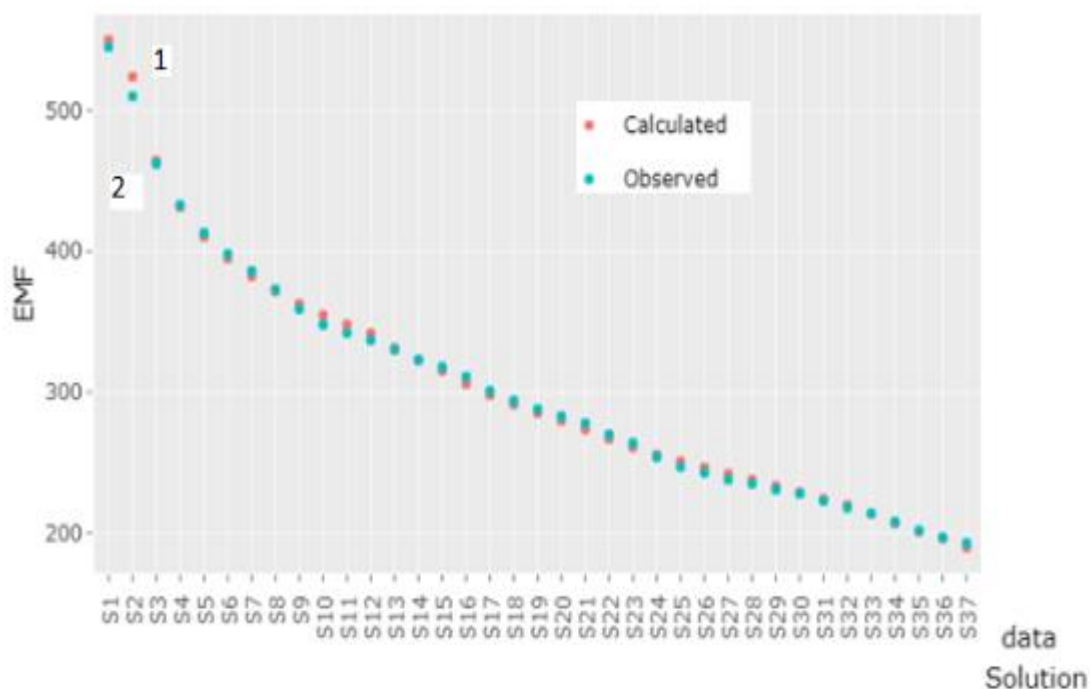
Барои муайян кардани шумораи зарраҳои комплексӣ ва ҳисобкунии собитҳои устувории онҳо ба барнома қимати потенциали стандартии электродии Ag/Ag^+ ва кунчи майли он, тағйирёбии потенциали система ҳангоми титронӣ, концентратсияи моддаҳои ба реаксия дохилшаванда дар ҳар як нуктаи титронӣ, собитҳои протонизатсияи лиганди органикӣ ва эҳтимолияти гузариши реаксияҳои комплексҳосилшавии нукра бо ҳосилаҳои имидазол (бо назардошти адади максималии координатсионии нукра ва қобилияти ҳосилкунии пайвастиҳои димерӣ), ки дар ҷадвали 3.1. оварда шудаанд, дар шакли матриса ворид гардиданд.

Чадвали 3.1. -Мувозинати муодилаҳои реаксияи комплекс-ҳосилшавии нукраи (I) бо ҳосилаҳои имидазол, ки ба барномаи компютерӣ ворид карда мешаванд

№	Схемаи мувозинати реаксия
1	$H^+ + L \leftrightarrow HL^+$
2	$Ag^+ + L \leftrightarrow [AgL]^+$
3	$Ag^+ + 2L \leftrightarrow [AgL_2]^+$
4	$Ag^+ + 3L \leftrightarrow [AgL_3]^+$
5	$Ag^+ + HL^+ \leftrightarrow [AgHL]^+$
6	$2Ag^+ + L \leftrightarrow [Ag_2L]^{2+}$

L- 2МИМ, 2ЭИМ, 2МИ ва 1МИ

Таркиби нисбатан дақиқи комплексҳои нукра (I) бо ҳосилаҳои имидазол бо роҳи тағйир додани матритсаи стехиометрӣ дар барнома тарзе муайян карда шуд, ки барои собитҳои устуворӣ ва қиматҳои потенциали электроди хурдтарини стандартиро медиҳад (расми 3.1).



Расми 3.1. - Вобастагии потенциали системаи Ag^+/Ag^0 аз консентратсияи 2-меркаптоимидазол ҳангоми комплексҳосилшавии нукраи (I) бо ин лиганд

1- $E_{таҷр.}$; 2- $E_{назар.}$

Дар чадвалҳои 3.2 (а,б,в,г,д,е) ба сифати мисол тағйирёбии потенциали системаи Ag^+/Ag^0 ҳангоми титронидани потенциометрӣ ва ҳисобкунии консентратсияҳои мувозинатии зарраҳои комплексие, ки

хангоми таъсири нукра (I) бо ҳосилаҳои имидазол ҳосил мешаванд, бо истифода аз барномаи “KEV” дар ҳарорати 298,15K, 308,15 ва қувваи ионии 0,1мол оварда шудааст.

Ҷадвали 3.2. а) -Натиҷаи титронии потенциометрии маҳлули AgNO_3 ва 2-этилимидазол. $\text{C}_{\text{Ag}^+}=1\cdot 10^{-4}$ мол/л. $T=298.15\text{K}$. $I=0.1$ мол/л NaClO_4

E,мВ	$[\text{Ag}^+]\cdot 10^5$, мол/л	$[\text{ЭИМ}]\cdot 10^3$, мол/л	$[\text{Ag}(\text{ЭИМ})]^+\cdot 10^5$, мол/л	$[\text{Ag}(\text{ЭИМ})_2]^+\cdot 10^5$, мол/л
565,3	10,00	-	-	-
556,6	9,321	0,520	0,5018	0,1371
554,8	8,557	0,101	0,8915	0,4714
553,0	7,773	0,148	1,187	0,9198
551,0	7,009	0,194	1,404	1,427
549,5	6,286	0,239	1,557	1,957
548,4	5,624	0,285	1,660	2,486
546,8	5,016	0,331	1,720	2,994
543,9	4,469	0,378	1,749	3,472
540,4	3,983	0,425	1,753	3,915
537,1	3,557	0,473	1,740	4,323
534,5	3,177	0,521	1,713	4,689
532,2	2,845	0,570	1,677	5,018
531,7	2,557	0,619	1,636	5,317
527,1	2,302	0,668	1,590	5,578
522,5	2,078	0,717	1,542	5,810
519,4	1,796	0,792	1,471	6,114
516,3	1,563	0,866	1,400	6,367
~	~	~	~	~
460,5	0,1643	28,68	0,4874	7,338
452,8	0,1430	30,58	0,4525	7,264
450,5	0,1260	32,42	0,4225	7,192
447,6	0,01058	35,08	0,3838	7,070
444,5	0,09047	37,63	0,3522	6,957
440,6	0,07842	40,06	0,3250	6,837
433,5	0,06873	42,40	0,3014	6,710
430,5	0,05867	45,36	0,2753	6,556
426,6	0,05077	48,16	0,2529	6,396
424,3	0,04457	50,82	0,2343	6,251
421,2	0,03949	53,34	0,2179	6,103
419,0	0,03533	55,74	0,2037	5,961

Ҷадвали 3.2. б) - Натиҷаи титронии потенциометрии маҳлули AgNO_3 ва 2-этилимидазол. $\text{C}_{\text{Ag}^+}=1\cdot 10^{-4}$ мол/л. $T=308.15\text{K}$. $I=0.1$ мол/л NaClO_4

E,мВ	$[\text{Ag}^+]\cdot 10^5$, мол/л	$[\text{ЭИМ}]\cdot 10^3$, мол/л	$[\text{Ag}(\text{ЭИМ})]^+\cdot 10^5$, мол/л	$[\text{Ag}(\text{ЭИМ})_2]^+\cdot 10^5$, мол/л
560,2	9,7506	4,900	0,171	0,0380

<i>Давоми ҷадвали 3.2. (б)</i>				
558,2	9,4245	0,101	0,339	0, 156
557,2	9,0478	0,152	0,491	0,341
555,2	8,6406	0,202	0,623	0,576
554,2	8,2139	0,251	0,738	0,849
552	7,7875	0,03	0,835	1,147
551	7,3533	0,348	0,916	1,461
549,2	6,9265	0,396	0,982	1,782
547,3	6,5120	0,444	1,034	2,104
545	6,1201	0,491	1,076	2,424
541,6	5,5564	0,563	1,119	2,885
537,7	5,0440	0,634	1,144	3,322
534,3	4,5720	0,705	1,153	3,725
531,3	4,1507	0,776	1,152	4,097
525,9	3,7721	0,847	1,143	4,435
523,3	3,4288	0,918	1,126	4,735
520,3	3,262	0,988	1,105	5,008
518,2	2,7716	1,082	1,073	5,325
516,3	2,4701	1,176	1,039	5,601
511,3	2,1503	1,292	0,994	5,886
509,2	1,8818	1,407	0,947	6,111
504	1,6618	1,521	0,904	6,304
502	1,4402	1,656	0,853	6,477
495,6	1,2602	1,789	0,807	6,613
489,2	1,0258	2,005	0,736	6,768
486,3	0,8518	2,216	0,675	6,863
482,3	0,7186	2,421	0,623	6,909
478,2	0,5333	2,812	0,537	6,920
474,3	0,4669	3,00	0,501	6,892
470,3	0,3896	3,27	0,456	6,835
467,2	0,3310	3,529	0,418	6,761
463,6	0,2851	3,777	0,385	6,670
460,6	0,2487	4,014	0,357	6,574
456,6	0,2195	4,241	0,333	6,477
454,3	0,1885	4,530	0,306	6,346
448,4	0,1641	4,804	0,282	6,214
446,3	0,1446	5,064	0,262	6,083
441	0,1286	5,310	0,244	5,947
436	0,1096	5,658	0,222	5,758
432,3	0,0951	5,981	0,204	5,581
429,1	0,0835	6,283	0,188	5,409
425,5	0,0741	6,564	0,174	5,242
422,5	0,0664	6,828	0,162	5,081
419,3	0,0601	7,076	0,152	4,938
416,3	0,0548	7,308	0,143	4,802

Давоми ҷадвали 3.2. (б)				
414	0,0502	7,528	0,135	4,665
412	0,0462	7,735	0,128	4,536
410	0,0428	7,93	0,121	4,416
408	0,0398	8,15	0,116	4,304
406	0,0372	8,291	0,110	4,193

Ҷадвали 3.2. в) - Натиҷаи титронии потенциометрии маҳлули AgNO_3 ва 1-метил-2-меркаптоимидазол. $\text{C}_{\text{Ag}^+}=1 \cdot 10^{-4}$ мол/л. $T=298.15\text{K}$. $I=0.1$ мол/л NaClO_4

E, мВ	$[\text{Ag}^+] \cdot 10^8$ мол/л	$[\text{1MI}] \cdot 10^4$ мол/л	$[\text{Ag(1MI)}]^+ \cdot 10^5$ мол/л	$[\text{Ag(1MI)}_2]^+ \cdot 10^5$ мол/л	$[\text{Ag(1MI)}_3]^+ \cdot 10^8$ мол/л
565,4	10,00	-	-	-	-
551,6	6014,0	0,003019	3,943	0,003191	0,0003966
508,7	2177,0	0,01630	7,710	0,03369	0,02261
457,2	235,0	0,1802	9,199	0,4444	3,298
445,8	82,97	0,4789	8,630	1,108	21,84
425,9	45,88	0,8013	7,986	1,715	56,59
414,8	30,35	1,123	7,404	2,229	103,0
405,9	21,82	1,450	6,874	2,672	159,5
397,7	16,52	1,782	6,394	3,055	224,1
391,8	13,03	2,110	5,970	3,376	293,2
386,6	10,48	2,450	5,575	3,661	369,1
383,9	8,683	2,775	5,233	3,892	444,6
380,9	7,268	3,112	4,912	4,098	524,9
374	6,188	3,442	4,626	4,269	604,8
372,2	5,322	3,775	4,363	4,415	686,0
367,1	4,617	4,109	4,121	4,540	768,0
~	~	~	~	~	~
191,5	0,004698	61,62	0,06288	1,039	2635,0
190,23	0,004189	63,27	0,05756	0,9763	2543,0

Ҷадвали 3.2. г) - Натиҷаи титронии потенциометрии маҳлули AgNO_3 ва 1-метил-2-меркаптоимидазол. $\text{C}_{\text{Ag}^+}=1 \cdot 10^{-4}$ мол/л. $T=308.15\text{K}$. $I=0.1$ мол/л NaClO_4

E, мВ	$[\text{Ag}^+] \cdot 10^8$ мол/л	$[\text{1MI}] \cdot 10^4$ мол/л	$[\text{Ag(1MI)}]^+ \cdot 10^5$ мол/л	$[\text{Ag(1MI)}_2]^+ \cdot 10^5$ мол/л	$[\text{Ag(1MI)}_3]^+ \cdot 10^8$ мол/л
539,3	6026,78	0,0042	3,92924	0,00397	0,00044
490,4	2243,80	0,0223	7,63587	0,04031	0,02
456,4	313,65	0,1915	9,15025	0,41405	2,05
440	115,70	0,4935	8,69727	1,01408	12,96
418,3	64,89	0,8219	8,12397	1,57757	33,58
409,2	43,45	1,1487	7,60215	2,06304	61,36
401,8	31,51	1,4819	7,11275	2,49018	95,55

<i>Давоми ҷадвали 3.2.(г)</i>					
395,7	24,05	1,8197	6,66542	2,86551	135,02
389,3	19,11	2,1526	6,26650	3,18677	177,62
384,4	15,52	2,4964	5,89992	3,47964	224,92
381,3	12,95	2,8265	5,57319	3,72150	272,36
377,6	10,91	3,1682	5,26507	3,94075	323,27
373,4	9,36	3,5017	4,99441	4,13163	374,60
370,1	8,10	3,8385	4,73815	4,29671	427,04
366,3	7,07	4,1772	4,50085	4,44167	480,41
363	6,230	4,5161	4,28611	4,57293	534,73
359,5	5,53	4,8487	4,08618	4,68065	587,63
357,2	4,95	5,1811	3,90463	4,77928	641,14
346,2	4,02	5,8414	3,57549	4,93420	746,29
342,4	3,32	6,4964	3,28932	5,04822	849,14
338,2	2,79	7,1444	3,03904	5,12933	948,84
334,9	2,38	7,7859	2,82152	5,18985	1046,25
329,2	2,05	8,4226	2,62521	5,22359	1139,16
325,2	1,78	9,0506	2,45333	5,24562	1229,27
321,8	1,56	9,67181	2,29926	5,25356	1315,62
316,5	1,38	10,2877	2,15768	5,24406	1396,88
313	1,22	10,8949	2,03232	5,23087	1475,59
311,5	1,10	11,4950	1,91847	5,20983	1550,60
311,1	0,99	12,0881	1,81471	5,18231	1622,00
306,4	0,81	13,2534	1,63274	5,11216	1754,30
299,6	0,68	14,3895	1,48065	5,03336	1875,31
296	0,57	15,4987	1,35047	4,94468	1984,27
290,5	0,49	16,5817	1,23796	4,84949	2082,06
287,2	0,42	17,6393	1,13991	4,75017	2169,50
284,3	0,37	18,6701	1,05526	4,65440	2249,98
280,4	0,33	19,6768	0,98040	4,55739	2321,88
277,7	0,29	20,6603	0,91378	4,46006	2385,87
274,6	0,26	21,6191	0,85540	4,36882	2445,52
273,2	0,23	22,5561	0,80287	4,27827	2498,62
269	0,21	23,4719	0,75540	4,18874	2545,66
266,7	0,18	24,8085	0,69171	4,05402	2604,09
261,6	0,16	26,0968	0,63806	3,93374	2658,04
258,4	0,14	27,3455	0,58997	3,81133	2698,55
253,1	0,13	28,5521	0,54822	3,69789	2733,76
250,2	0,11	29,7184	0,51180	3,59321	2764,88
250	0,10	31,2181	0,46873	3,45692	2794,25
246,2	0,08	33,0063	0,42299	3,29824	2818,69
245,1	0,07	34,7022	0,38516	3,15761	2837,16
238,7	0,062	36,3167	0,35246	3,02397	2843,50
235,5	0,061	37,8533	0,32447	2,90160	2843,87
230,6	0,05	39,3195	0,29981	2,78491	2835,23

Давоми ҷадвали 3.2.(г)					
226,2	0,043	40,7155	0,27891	2,68280	2828,24
222,7	0,041	42,0502	0,26023	2,58512	2814,61
220,5	0,040	43,3278	0,24341	2,49148	2795,07
219	0,034	44,5495	0,22861	2,40603	2775,32
217,6	0,032	45,7185	0,21557	2,32829	2756,11
214,7	0,031	47,9183	0,19267	2,18114	2706,16
212,8	0,023	49,9465	0,17392	2,05216	2653,90
205,6	0,021	52,7089	0,15141	1,88543	2573,14
202,3	0,02	54,3864	0,13932	1,79001	2520,66
198,5	0,014	56,6935	0,12392	1,65973	2436,34
195,6	0,013	60,0596	0,10442	1,48159	2303,98
192,1	0,012	62,3958	0,09278	1,36766	2209,54
191,9	0,010	64,4774	0,08305	1,26503	2111,91

Ҷадвали 3.2. д) - Натиҷаи титронии потенсиометрии маҳлули AgNO_3 ва 2-метилимидазол. $\text{C}_{\text{Ag}^+}=1 \cdot 10^{-4}$ мол/л. $T=298.15\text{K}$. $I=0.1$ мол/л NaClO_4

E, мВ	$[\text{Ag}^+]$ $\cdot 10^5$ мол/л	$[\text{2МИМ}]$ $\cdot 10^4$ мол/л	$[\text{Ag(2МИМ)}]^+$ $\cdot 10^5$ мол/л	$[\text{Ag(2МИМ)}_2]^+$ $\cdot 10^5$ мол/л
552	8,500	0,202	1,420	0,0358
547	7,181	0,438	2,600	0,142
544	6,091	0,694	3,490	0,302
540	5,22	0,958	4,130	0,493
536,5	3,901	1,530	4,930	0,941
530,9	2,991	2,140	5,290	1,410
526	2,362	2,771	5,401	1,861
520,5	1,911	3,400	5,360	2,270
515,9	1,580	4,040	5,250	2,640
513,3	1,320	4,690	5,101	2,981
507,3	1,040	5,650	4,840	3,410
500,3	0,839	6,610	4,58	3,771
497,6	0,693	7,560	4,32	4,070
493,6	0,551	8,810	4,010	4,400
485,3	0,427	10,360	3,650	4,720
480,9	0,344	11,820	3,361	4,950
474	0,293	12,990	3,141	5,090
469	0,246	14,370	2,921	5,230
466	0,209	15,750	2,710	5,331
459,8	0,181	17,040	2,540	5,400
455,2	0,157	018,360	2,381	5,450
451,5	0,139	19,610	2,241	5,480
449,5	0,123	20,821	2,121	5,500

<i>Давоми ҷадвали 3.2.(д)</i>				
445	0,108	22,221	1,990	5,502
442,3	0,0960	23,580	1,870	5,491
438,7	0,0859	24,900	1,770	5,480
436,7	0,0774	26,170	1,670	5,450
434,3	0,0660	28,191	1,540	5,410
430,1	0,0572	30,100	1,420	5,330
427,2	0,0502	31,920	1,321	5,261
423,4	0,0445	33,640	1,241	5,181
421,2	0,0398	35,280	1,161	5,100
417	0,0359	36,841	1,091	5,012
414,2	0,0327	38,320	1,031	4,930
412,3	0,0274	41,080	0,930	4,760
410	0,0235	43,610	0,846	4,601

Ҷадвали 3.2. е) - Натиҷаи титронии потенциометрии маҳлули AgNO_3 ва 2-метилимидазол. $C_{\text{Ag}^+}=1 \cdot 10^{-4}$ мол/л. $T=308.15\text{K}$. $I=0.1$ мол/л NaClO_4

E, мВ	$[\text{Ag}^+] \cdot 10^5$ мол/л	$[\text{2МИМ}] \cdot 10^4$ мол/л	$[\text{Ag(2МИМ)}]^+ \cdot 10^5$ мол/л	$[\text{Ag(2МИМ)}_2]^+ \cdot 10^5$ мол/л
541	8,390	0,5522	1,395	0,1269
537	7,009	1,132	2,386	0,4452
534	5,861	1,727	3,043	0,8658
531	4,917	2,332	3,448	1,325
528	4,153	2,947	3,680	1,787
525	3,534	3,562	3,785	2,222
523	3,031	4,182	3,812	2,627
520	2,435	5,126	3,754	3,171
515	1,993	6,065	3,634	3,633
511	1,657	6,994	3,485	4,017
507	1,394	7,928	3,324	4,342
503	1,187	8,854	3,161	4,612
499	1,032	9,711	3,014	4,824
496	0,890	10,67	2,856	5,023
491	0,784	11,54	2,721	5,175
487	0,694	12,42	2,592	5,304
483	0,618	13,29	2,470	5,412
480	0,559	14,08	2,368	5,493
476	0,491	15,16	2,236	5,584
472	0,433	16,24	2,113	5,655
469	0,384	17,32	1,999	5,707
464	0,335	18,60	1,876	5,749

<i>Давоми ҷадвали 3.2.(е)</i>				
460	0,296	19,84	1,767	5,777
457	0,264	21,04	1,669	5,787
451	0,232	22,44	1,564	5,784
447	0,206	23,79	1,470	5,764
442	0,184	25,10	1,388	5,739

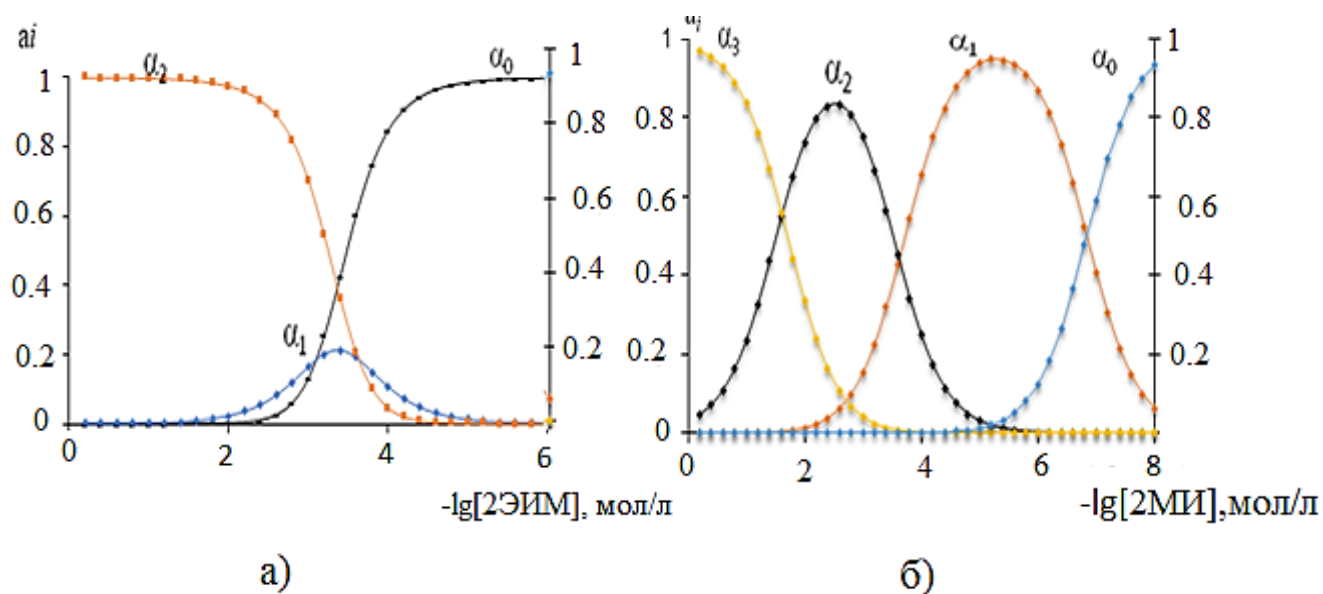
Дар ҷадвалҳои овардашуда дидан мумкин аст, ки барномаи КЕV дар системаи Ag^+ -2ЭИМ- H_2O , Ag^+ -2МИМ- H_2O , ҳосилшавии ду зарра ва дар системаи Ag^+ -1МИ- H_2O бошад ҳосилшавии се зарраро имконпазир шуморида, консентратсия ва собитҳои устувории онҳоро ҳисоб мекунад.

Ҳамин тариқ, таҳқиқотҳои гузаронидаи мо нишон дод, ки нукраи (I) бо ҳосилаҳои имидазол вобаста ба гурӯҳҳои функционалии таркибашон метавонад ду ва зиёда зарраҳои комплексӣ ҳосил кунад. Дар поён схемаи мувозинати реаксияҳои комплексҳосилшавии нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол аз натиҷаи таҳқиқотҳои гузаронидашудаи мо оварда шудааст:



Дар расми 3.2 (а,б) барои исботи зинагӣ гузаштани реаксияҳои комплексҳосилшавӣ диаграммаҳои тақсимшавии комплексҳои нукра(I) бо

2-этилимидазол ва 2-меркаптоимидазол дар ҳарорати 298,15К ва қувваи ионии 0,1 мол/л оварда шудааст.



Расми 3.2. -Диаграммаи тақсимшавии пайвастиҳои комплекси нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар 298,15К:

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

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

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

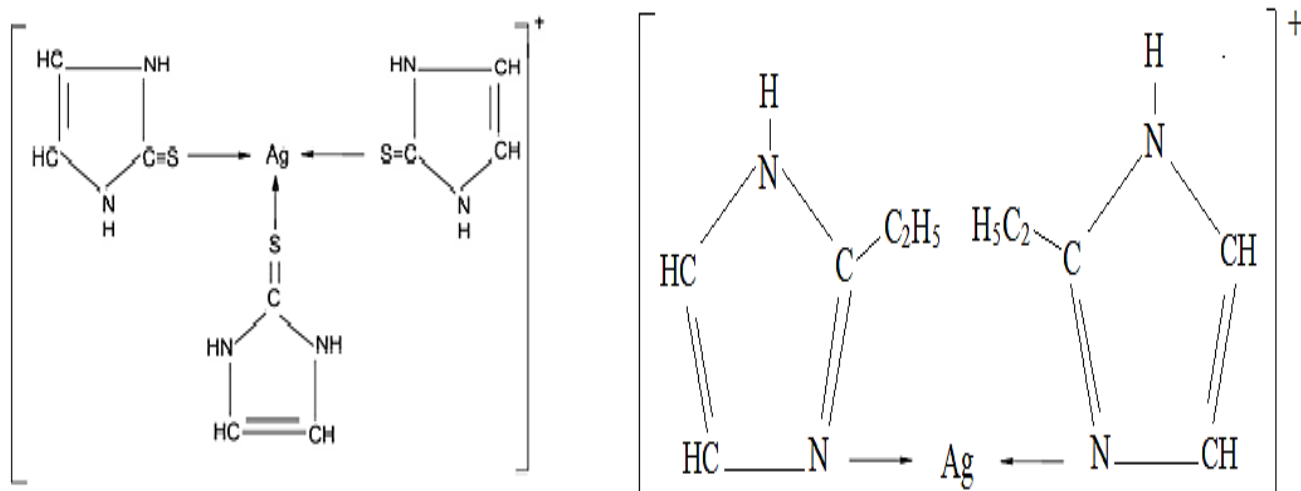
Дар ҷадвали 3.3 собитҳои устувории пайвастиҳои комплекси нукраи (I) бо ҳосилаҳои имидазол, ки бо истифода аз барномаи KEV ҳисоб карда шудаанд, оварда шудааст. $T = 298,15 \text{ K}$.

Ҷадвали 3.3. - Собитҳои умумии устувории зарраҳои комплекси нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол. $T = 298,15 \text{ K}$. $J = 0,1 \text{ мол/л}$

№ б/т	Мувозинати реаксияҳои комплексҳосилшавӣ	Собитҳои устуворӣ
1	$\text{Ag}^+ + 2\text{МИМ} \leftrightarrow [\text{Ag} (2\text{МИМ})]^+$	$\lg\beta_1 = 3,92 \pm 0,03$
2	$\text{Ag}^+ + 2(2\text{МИМ}) \leftrightarrow [\text{Ag} (2\text{МИМ})_2]^+$	$\lg\beta_2 = 7,01 \pm 0,02$
3	$\text{Ag}^+ + 2\text{ЭИМ} \leftrightarrow [\text{Ag} (2\text{ЭИМ})]^+$	$\lg\beta_1 = 3,01 \pm 0,05$
4	$\text{Ag}^+ + 2(\text{ЭИМ}) \leftrightarrow [\text{Ag} (2\text{ЭИМ})_2]^+$	$\lg\beta_2 = 6,73 \pm 0,03$

Давоми ҷадвали 3.3.		
5	$\text{Ag}^+ + 2\text{МИ} \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИ})]^+$	$\lg\beta_1 = 6,84 \pm 0,03$
6	$\text{Ag}^+ + 2(2\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИ})_2]^+$	$\lg\beta_2 = 10,56 \pm 0,03$
7	$\text{Ag}^+ + 3(2\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИ})_3]^+$	$\lg\beta_3 = 12,27 \pm 0,41$
8	$\text{Ag}^+ + 1\text{МИ} \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})]^+$	$\lg\beta_1 = 6,34 \pm 0,02$
9	$\text{Ag}^+ + 2(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_2]^+$	$\lg\beta_2 = 9,77 \pm 0,03$
10	$\text{Ag}^+ + 3(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_3]^+$	$\lg\beta_3 = 12,38 \pm 0,03$

Дар ҷадвал дидан мумкин аст, ки стехиометрия ва устувории пайвастагиҳои комплекси нукра (I) бо ҳосилаҳои имидазол, аз таркиб ва сохти ин лигандҳои органикӣ вобастагии калон дорад. Мисол, собатаҳои устувории меркаптоҳосилаҳои имидазол ба якдигар наздик буда, аз собатаҳои устувории имидазол [260] ва алкил дида ҳосилаҳои он назаррастан. Ин фарқият эҳтимолан аз тарзи координатсияшавии лигандҳо бо иони нукра(I) вобаста аст. Координатсияшавии нукра(I) бо имидазол, 2-этилимидазол ва 2-метиylimидазол тавассути атоми нитроген ва дар меркаптоимидазолҳо бошад, тавассути атоми сулфур мегузарад:



Муқоисаи собатаҳои устувории пайвастиҳои комплекси нукра (I), ки дар онҳо ба сифати лиганд имидазол ва 2-этилимидазол истифода шудааст, нишон дод, ки воридшавии радикали этилӣ ба ҳалқаи имидазол ба камшавии устувории пайвасти комплекси оварда мерасонад. Ин далели эксперименталӣ эҳтимолан ба зиёдшавии асоснокии молекулаи 2-

этилимидазол нисбат ба имидазол вобаста аст. Дар чунин ҳолат рақобати байни ионҳои нукра(I) ва протон барои атоми нитрогени молекулаи имидазол ба вуҷуд меояд.

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

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

Маълум аст, ки ҳарорат ба мувозинати реаксияи комплексҳосилшавӣ таъсири муайян мерасонад. Бо ҳамин мақсад, мо реаксияҳои комплексҳосилшавии нукра(I) –ро бо ҳосилаҳои имидазол дар ҳароратҳои аз 298,15К фарқкунанда низ омӯхтем. Дар ҷадвали 3.4 барои мисол собитҳои устувории пайвастиҳои комплекси нукра(I) бо 2-меркаптоимидазол оварда шудаанд.

Ҷадвали 3.4. -Собитҳои умумии устувории комплекси нукраи (I) бо 2МИ дар ҳароратҳои 273,15-318,15К. J=0,1мол/л

Т,К	$\lg\beta_1$ [Ag (2МИ)] ⁺	$\lg\beta_2$ [Ag(2МИ) ₂] ⁺	$\lg\beta_3$ [Ag(2МИ) ₃] ⁺
273,15	6,90±0,03	11,46±0,04	13,90±0,14
288,15	6,87±0,06	10,92±0,17	13,22±0,23
298,15	6,84±0,03	10,56±0,03	12,27±0,40
308,15	6,79±0,03	10,36±0,03	11,93±0,40
318,15	6,77±0,05	10,09±0,17	11,69±3,30

Аз ҷадвали 3.4 дидан мумкин аст, ки ҳарорат ба мувозинати реаксияҳои комплексҳосилшавӣ таъсири манфӣ мерасонад. Устувории комплексҳое, ки дар таркибашон ду ва се лиганди органикӣ доранд, нисбат ба комплекси яклиганддошта аз таъсири ҳарорат камтар мешаванд. Таҷқиқотҳои гузарондаи мо нишон дод, ки дар умум реаксияҳои

комплексҳосилшавии нукра (I) бо ҳосилаҳои имидазол бо хориҷшавии гармӣ мегузаранд, яъне ин реаксияҳо экзотермианд.

Бо истифода аз собитҳои устуворие, ки дар ҳароратҳои 273,15 - 318,15K барои комплексҳосилшавии нукра (I) бо ҳосилаҳои имидазол муайян карда шудаанд, бо усули коэффитсиенти ҳароратӣ, инчунин функсияҳои термодинамикӣ (ΔH , ΔS ва ΔG) низ ҳисоб карда шудаанд (ҷадвали 3.5, 3.6).

Ҷадвали 3.5. - Бузургҳои функсияҳои термодинамикӣ барои реаксияи комплексҳосилшавии нукра (I) бо 2-меркаптоимидазол

Муодилаи реаксия	$-\Delta G$ кҶ/мол	$-\Delta H$ кҶ/мол	ΔS Ҷ/(мол·K)
$Ag^+ + 2MI \leftrightarrow [Ag_2MI]^+$	39,01	49,50	-35,22
$Ag^+ + 2(2MI) \leftrightarrow [Ag(2MI)_2]^+$	59,50	51,82	25,76
$Ag^+ + 3(2MI) \leftrightarrow [Ag(2MI)_3]^+$	73,77	97,07	-78,19

Ҷадвали 3.6. - Бузургҳои функсияҳои термодинамикӣ барои реаксияи комплексҳосилшавии нукра (I) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол

Муодилаи реаксия	$-\Delta G$ кҶ/мол	$-\Delta H$ кҶ/мол	ΔS Ҷ/(мол·K)
$[Ag]^+ + 1MI = [Ag1MI]^+$	35,50	60,10	-82,61
$[Ag]^+ + 2(1MI) = [Ag(1MI)_2]^+$	55,56	55,11	1,53
$[Ag]^+ + 3(1MI) = [Ag(1MI)_3]^+$	70,26	86,60	-55,01

Таҳқиқотҳои гузаронидаи мо нишон дод, ки барои ҳосилаҳои имидазол энталпия дар ҳамаи зинаҳои комплексҳосилшавӣ қимати манфӣ қабул мекунад. Энтропия бошад, дар баъзе зинаҳои комплексҳосилшавӣ қимати мусбат гирифта, асосан қиматаш манфӣ аст. Далели ин гуфтаҳо тағйирёбии ΔH ва ΔS барои системаи нукра (I) - 2-меркаптоимидазол мебошад (ҷадвали 3.5). Чӣ тавре аз ҷадвал дида мешавад, ҳосилшавии комплексҳои таркибашон $[Ag1MI]^+$ ва $[Ag(1MI)_3]^+$ бо тағйирёбии манфии қимати ΔS анҷом меёбад. Чунин тағйирёбии ΔS , натиҷаи камшавии шумораи зарраҳои комплекси ҳангоми гузариши реаксияи комплексҳосилшавӣ мебошад. Барои комплекси намуди $[Ag(1MI)_2]^+$ қимати ΔS мусбат аст. Чунин тағйирёбии қимати ΔS -ро дар зинаи дуҷуми комплексҳосилшавӣ шарҳ додан душвор аст. Эҳтимол меравад, ки

тағйирёбии мусбати ΔS дар зинаи дуҷуми комплексҳосилшавӣ аз табиати пайвастаи комплекси ҳосилшуда, яъне салвататсияшавии он бо ҳалкунанда алоқаманд аст. ΔH ҳангоми ҳосилшавии ҳар се зарраи комплекси манфӣ буда, тағйирёбии энергияи Гиббси реаксияҳо аз аломатқабулкунии он вобастагии калон дорад.

Эффекти гармии (энталпия)-и реаксияҳои комплексҳосилшавиро бо усули калориметрияи мустақим ё коэффисиенти ҳароратӣ, бо истифода аз собитаҳои мувозинатӣ, ҳисоб мекунанд. Қиматҳои энталпияи комплексшавии нукра(I) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол, ки аз ҷониби мо бо усули коэффисиенти ҳарорат ҳисоб гардиданд дар боло оварда шудаанд (ҷадвали 3.6). Қиматҳои ададии энталпияи реаксия набояд аз усули муайянкунӣ вобаста бошад, аммо дар амал қиматҳое, ки бо усули коэффисиенти ҳароратӣ ҳисоб карда мешаванд, аксар вақт аз натиҷаҳои муайянкунии калориметрӣ фарқ мекунанд. Яке аз сабабҳои асосии чунин мушкилӣ ба инобат нагирифтани таъсири ҳарорат ба эффекти гармии реаксияи химиявӣ ҳангоми ҳисобкунӣ бо истифода аз коэффитсенти ҳароратӣ мебошад.

Бо дар назардошти гуфтаҳои боло, мо тасмим гирифтем, ки функсияҳои термодинамикии ҳосилшавии пайвастагиҳои комплекси нукраи (I) -ро бо 1-метил-2-меркаптоимидазол, дар баробари усули коэффитсенти ҳароратӣ бо усули калориметрияи мустақим ҳисоб кунем.

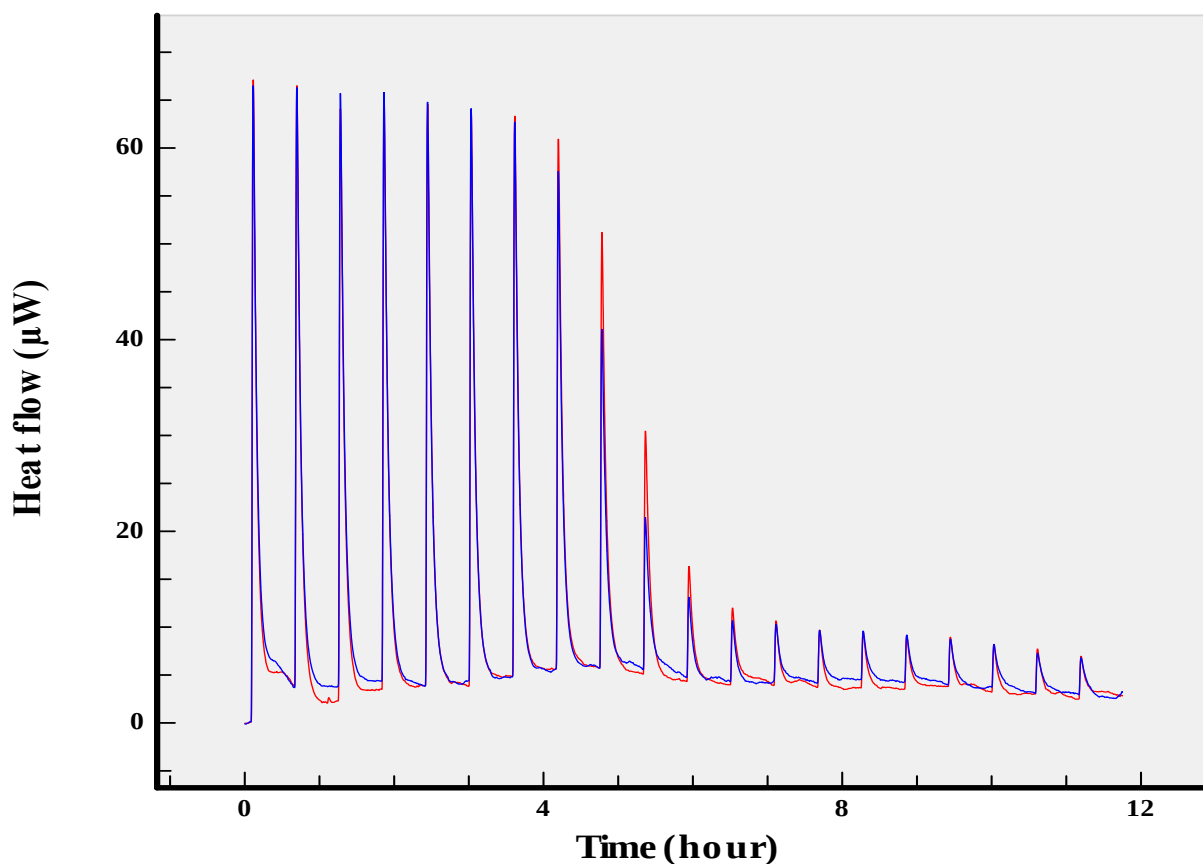
Яке аз усулҳои муосири муайянкунии параметрҳои термодинамикии комплексҳосилшавӣ дар маҳлул усули калориметрияи изотермӣ ба ҳисоб меравад. Титрикунӣ изотермӣ имкон медиҳад, ки дар якҷоягӣ собитаҳои устувории комплексҳо, энталпияи комплексҳосилшавӣ ва саҳми энтропия ба энергияи Гиббс дар якҷоягӣ муайян карда шавад.

Дар таҳқиқоти мазкур барои муайян кардани параметрҳои термодинамикии реаксияи комплексҳосилшавӣ калориметри изотермии титркунӣ ТАМ III бо модули титрикунӣ, ки бо ячейкаи реаксионии дорои ҳаҷмаш 20 мл мучаҳҳаз мебошад, истифода бурда шуд. Дасгоҳи

ТАМ III қодир аст, ки эффекти гармие, ки ҳиссаҳои хеле ками микроваттро ташкил медиҳанд, сабт кунад. Ин ҳассосияти баланди асбоб ба туфайли дақиқии баланди термостатикунӣ ($25.0000 \pm 0.0002^\circ\text{C}$), истифодаи термопараҳои ҳассосиашон баланд ва низоми ченаки дифференсиалӣ мебошад [261,262].

Суръат ва ҳаҷми воридсозии маҳлул барои ҳар як таҷриба ба таври инфиродӣ интихоб карда шудаанд. Параметрҳои гузаронидани таҷриба ба барномаи дасгоҳи ТАМ III воридкардашуда, ки кори низоми микрокалориметриро таъмин намудаанд. Микдори гармие, ки ҳангоми илова кардани маҳлули титрант ба ячейкаи калориметрӣ хориҷ ё фуру бурда мешуд, ба таври автоматӣ тавассути нармафзори ТАМ III сабт мегардид.

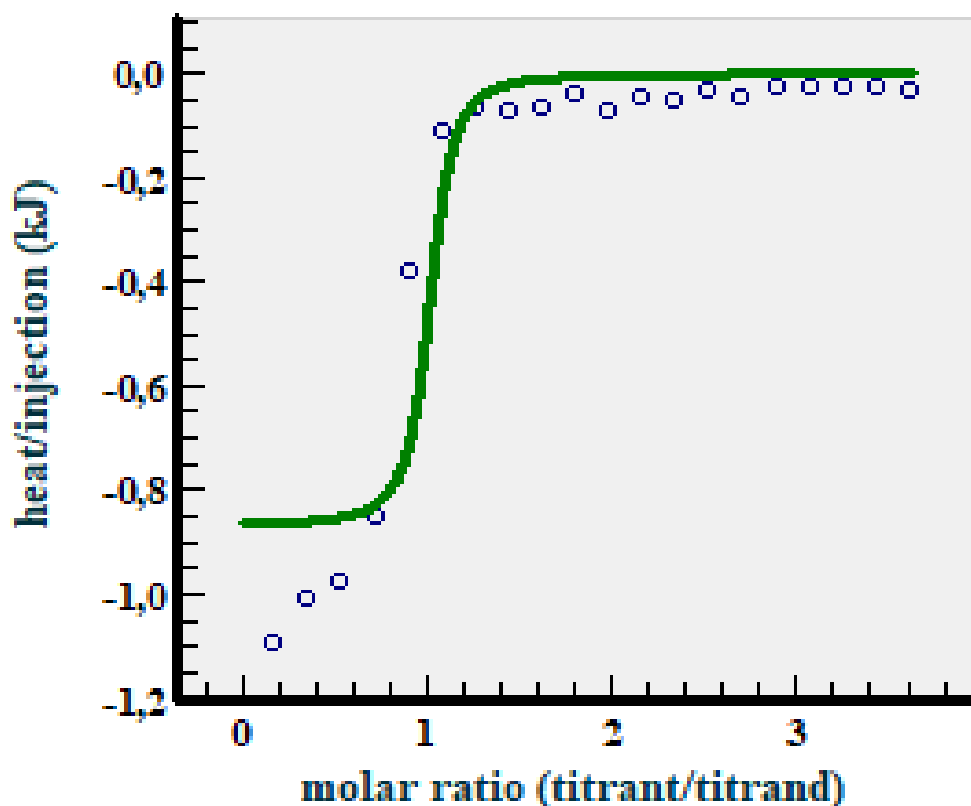
Микдори гармӣ ҳамчун интегралӣ масоҳати сигналӣ як зарбаи воридсозии титрант ҳисоб карда шуд (расми 3.3).



Расми 3.3. - Графики калибровӣ. Вобастагии микдори гармӣ аз вақт

Барои калиброви дасгоҳи ТАМ III титрикунии маҳлули оби 18К6 бо маҳлули BaCl_2 истифода гардид, ки аз ҷониби UPAC барои санҷиши дурустии низоми титрикунии калориметрӣ тавсия дода шудааст [262]. Дар таҷрибаҳои калориметрӣ консентратсияи ибтидоии AgNO_3 дар ячейка $1,0 \cdot 10^{-4}$ мол/л-ро ташкил меод, дар ҳоле ки консентратсияи титрант (1-метил-2-меркаптоимидазола) ба $1,36 \cdot 10^{-2}$ мол/л баробар буд. Барои муайян кардани собитҳои мувозинат, ба барнома муодилаи реаксияи комплексҳосилшавиро дар шакли: $\text{Ag}^+ + \text{L} = \text{AgL}^+$ ворид намудем.

Дар таҳқиқотҳои мазкур мо натиҷаи титрикунии калориметрии реаксияи ҳосилшавии монокомплекси нукраи (I) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол дар муҳити обӣ дар ҳарорати 298,15К пешниҳод намуда (ҷадвали 3.2), онро бо натиҷаҳои, ки қаблан бо усули титрикунии потенциометрӣ тавассути истифодаи усули коэффисиенти ҳароратӣ ба даст омадааст [260], муқоиса кардем.



Расми 3.4. -Вобастагии миқдори гармӣ аз таносуби молии титрант

Дар ҷадвали 3.7 натиҷаҳои таҳқиқоти калориметри барои пайвасти комплекси нукра(I) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол оварда шудааст.

Ҷадвали 3.7.-Натиҷаҳои таҳқиқоти калориметрӣ. T=298,15K

№	Volume (µl)	Q exp (mJ)	Qcalc (mJ)	Residual (mJ)
1	19,9	21,84	17,25	4,59
2	19,9	20,17	17,19	2,98
3	19,9	19,54	17,08	2,46
4	19,9	17,06	16,77	0,3
5	19,9	7,56	15,41	-7,85
6	19,9	2,20	8,7	-6,5
7	19,9	1,32	1,95	-0,63
8	19,9	1,46	0,58	0,88
9	19,9	1,40	0,27	1,13
10	19,9	0,79	0,15	0,64
11	19,9	1,43	0,10	1,33
12	19,9	0,90	0,07	0,83
13	19,9	1,04	0,05	0,99
14	19,9	0,75	0,04	0,71
15	19,9	0,97	0,03	0,94
16	19,9	0,60	0,02	0,58
17	19,9	0,61	0,02	0,59
18	19,9	0,51	0,02	0,49
19	19,9	0,57	0,01	0,55
20	19,9	0,71	0,01	0,69

Дар таҷрибаҳои калориметрӣ консентратсияи ибтидоии AgNO_3 дар ячейка $1,0 \cdot 10^{-4}$ мол/л ва консентратсияи титрант (1-метил-2-меркаптоимидазол) $1,36 \cdot 10^{-2}$ мол/л-ро ташкил медод. Дар шароити зикршуда консентратсионӣ танҳо монокомплекси нукраи (I) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол ҳосил мешавад. Коркарди математикии маълумотҳои таҷрибаҳои калориметрӣ бо барномаи TAM Assistant ва бо назардошти қимати собитай устувории монокомплекси нукраи (I) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол ($\lg K=6,34$), ки дар таҳқиқоти [260] зикр шудааст, анҷом дода шуд. Параметрҳои термодинамикии комплексҳосилшавӣ чунин буданд: $\Delta H = -63,9 \pm 4,7$ кҶ/мол; $\Delta G = -36,18$ кҶ/мол; $\Delta S = -93,04$ Ҷ/(мол К).

Коркарди натиҷаҳои титрикунии калориметрии ҳамин система бо барномаи TAM Assistant (бе истифодаи собитай устувории кори [260]) бо

мақсади муайянсозии якҷояи собитаи устуворӣ ва энталпияи ҳосилшавии комплекс чунин натиҷа дод: $\lg K = 4,8$, $\Delta H = -79$ кҶ/мол.

Гарчанде, ки эффекти гармии реаксия аз усули муайянсозӣ вобаста нест, натиҷаҳое, ки мо бо усули коэффисиенти хароратии собитаҳои мувозинатӣ бадаст овардем ($\Delta H = -60,1$ кҶ/мол; $\Delta G = -35,5$ кҶ/мол; $\Delta S = -82,61$ Ҷ/(мол К) [264], каме аз натиҷаҳои титрикунии калориметрӣ фарк мекунанд, вале бо онҳо муҳолифат надоранд. Аз натиҷаҳои бадастовардашуда хулоса кардан мумкин аст, ки онҳо дар доираи хатои таҷрибавӣ ба таври қаноатбахш ба ҳам мувофиқ мебошанд.

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

Ҷадвали 3.8. - Қимати энергияи Гиббси реаксияи комплексҳосилшавии нукра(І) бо ҳосилаҳои имидазол дар маҳлули обӣ

№	Мувозинати реаксияҳои комплексҳосилшавӣ	ΔG^0 , кҶ/мол
1	$Ag^+ + 2МИМ \leftrightarrow [Ag(2МИМ)]^+$	$-21,48 \pm 0,17$
2	$Ag^+ + 2(2МИМ) \leftrightarrow [Ag(2МИМ)_2]^+$	$-40,08 \pm 0,11$
3	$Ag^+ + 2ЭИМ \leftrightarrow [Ag(2ЭИМ)]^+$	$-16,22 \pm 0,29$
4	$Ag^+ + 2(2ЭИМ) \leftrightarrow [Ag(2ЭИМ)_2]^+$	$-37,89 \pm 0,17$
5	$Ag^+ + 2МИ \leftrightarrow [Ag(2МИ)]^+$	$-39,01 \pm 0,17$
6	$Ag^+ + 2(2МИ) \leftrightarrow [Ag(2МИ)_2]^+$	$-59,50 \pm 0,17$
7	$Ag^+ + 3(2МИ) \leftrightarrow [Ag(2МИ)_3]^+$	$-73,77 \pm 2,34$
8	$Ag^+ + 1МИ \leftrightarrow [Ag(1МИ)]^+$	$-35,50 \pm 0,11$
9	$Ag^+ + 2(1МИ) \leftrightarrow [Ag(1МИ)_2]^+$	$-55,56 \pm 0,17$
10	$Ag^+ + 3(1МИ) \leftrightarrow [Ag(1МИ)_3]^+$	$-70,26 \pm 0,17$

3.2. Омӯзиши раванди комплексҳосилшавии нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ

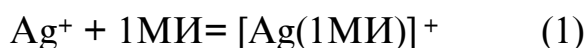
Маълумоти муфассал оид ба вобастагии устувории пайвастагиҳои координатсионии баъзе аз иони металлҳо бо лигандҳои аз ҷиҳати биологӣ фаъол аз таркиб ва табиати ҳалкунанда дар асари илмӣ [248] оварда шудааст. Нишон дода шудааст, ки ҳангоми аз як ҳалкунанда ба ҳалкунандаи дигар гузарондани реаксия ҳолати солватии моддаҳои ба реаксия дохилшаванда ва баъди реаксия ҳосилшаванда тағйир меёбад. Ҳангоми аз нав солвататсияшавии реагентҳо тағйирёбии тақсимооти заряд ва геометрияи зарраҳо ба амал омада, дар ниҳояти кор ба тағйир ёфтани устувории комплекси ҳосилшаванда оварда мерасонад. Ҳамин тавр, ҳалкунанда дар реаксияҳои химиявӣ на танҳо ҳамчун муҳит балки ҳамчун иштирокчии бевоситаи он амал намуда, ба мувозинати реаксия таъсир мерасонад.

Дар зербоби 3.1-и рисола қонуниятҳои гузариши реаксияҳои комплексҳосилкунии Ag(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ оварда шудааст. Дар идомаи ин кор мо дар пеши худ вазифа гузоштем, ки таъсири ҳалкунандаи обӣ-органикӣ ба мувозинати комплексҳосилкунии нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол таҳқиқ намоем. Натиҷаҳои дар ин зербоб ҷамъовардашуда оид ба таъсири ҳалкунанда ба мувозинати реаксияи комплексҳосилшавӣ дар қорҳои зерини [251-255] муаллиф оварда шудаанд.

Қайд кардан ба маврид аст, ки барои муайян кардани шумораи зарраҳо ва собитаҳои устувории комплексҳои Ag^+ бо ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ-этанолӣ, обӣ-ДМСО ва обӣ-ДМФА натиҷаҳои титркунии потенциометрӣ, бо истифода аз барномаи KEV, қоркард карда шудаанд. Ҳангоми тартиб додани матритса барои барнома собитаҳои протонизатсияи ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ-органикӣ ва реаксияҳои ҳосилшавии байни Ag^+ ва ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои

обӣ-органикӣ, бо назардошти ҳосилшавии онҳо дар маҳлули обӣ, ба назар гирифта шуданд.

Мисол коркарди математикии натиҷаи титркунии потенциометрӣ бо барномаи KEV дар маҳлули обӣ-этанолӣ, ки 0,10 ҳиссаи молии этанол дорад, барои системаи Ag^+ -1-метил-2-меркаптоимидазол ҳосилшавии комплексҳои тарки зер қаноатбахш арзёбӣ менамояд:



Барои мисол, дар ҷадвали 3.9 қиматҳои ададии концентратсияи мувозинатии моддаҳои ба реаксия дохилшаванда ва маҳсули реаксия хангоми таъсири AgNO_3 бо 1-метил-2-меркаптоимидазол дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ, ки 0,10 ҳиссаи молии этанол дорад, оварда шудааст.

Ҷадвали 3.9.а). -Қиматҳои ададии концентратсияи мувозинатии моддаҳои ба реаксия дохилшаванда ва маҳсули реаксия хангоми таъсири AgNO_3 бо 1-метил-2-меркаптоимидазол дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ, ки 0,10 ҳиссаи молии этанол дорад

$T=298.15\text{K}$, $I=0.1$ мол/л NaClO_4

$E, \text{мВ}$	$C_L \cdot 10^4$, мол/л	$C_{\text{Ag}^+} \cdot 10^5$, мол/л	$[\text{Ag}] \cdot 10^5$, мол/л	$[\text{L}] \cdot 10^4$, мол/л	$[\text{AgL}] \cdot 10^5$, мол/л	$[\text{AgL}_2] \cdot 10^5$, мол/л	$[\text{AgL}_3]$ $\cdot 10^5$, мол/л
575	0,398	9,960	6,232	0,0233	3,709	0,01901	0,00005361
541	0,794	9,921	2,999	0,0885	6,787	0,132	0,00142
514	1,186	9,881	1,189	0,269	8,191	0,484	0,0159
485	1,575	9,843	0,599	0,537	8,211	0,967	0,0631
472	1,961	9,804	0,364	0,842	7,839	1,451	0,148
466	2,344	9,766	0,252	1,149	7,392	1,872	0,261
461	2,724	9,728	0,185	1,464	6,924	2,231	0,396
458	3,101	9,690	0,142	1,782	6,468	2,534	0,548
451	3,475	9,653	0,113	2,096	6,046	2,783	0,709
445	3,846	9,615	0,0912	2,420	5,645	3,001	0,883
438	4,215	9,579	0,0756	2,732	5,283	3,173	1,052
430	4,580	9,542	0,0632	3,055	4,936	3,314	1,230
424	5,303	9,470	0,0459	3,691	4,335	3,512	1,576
418	6,15	9,399	0,0344	4,337	3,816	3,631	1,915
415	6,716	9,328	0,0266	4,974	3,380	3,690	2,323
405	7,407	9,259	0,0210	5,610	3,008	3,710	2,256

Давоми ҷадвали 3.9.(а)							
398	8,088	9,191	0,0168	6,244	2,689	3,693	2,798
392	8,759	9,124	0,0137	6,876	2,415	3,651	3,046
387	10,070	8,992	0,00951	8,125	1,975	3,522	3,480
380	11,350	8,865	0,00673	9,355	1,644	3,382	3,840
367	12,590	8,741	0,00513	10,570	1,387	3,221	4,131
363	13,790	8,621	0,00395	11,750	1,186	3,063	4,370
356	14,970	8,503	0,00311	12,910	1,026	2,912	4,563
350	16,111	8,389	0,00250	14,050	0,897	2,771	4,724
344	17,220	8,271	0,00204	15,162	0,792	2,631	4,852
339	18,301	8,170	0,00169	16,240	0,704	2,512	4,954
335	19,350	8,065	0,00142	17,301	0,630	2,931	5,034
331	20,380	7,962	0,00121	18,340	0,569	2,293	5,101
327	21,380	7,862	0,00104	19,350	0,516	2,191	5,125
321	22,362	7,764	0,000904	20,341	0,470	2,101	5,189
319	23,310	7,669	0,000792	21,301	0, ,31	0,023	5,221
315	24,241	7,576	0,000698	22,403	0,397	1,941	5,243
312	25,370	7,463	0,000601	23,392	0,360	1,853	5,252
310	26,472	7,353	0,000523	24,511	0,328	1,760	5,275
308	27,543	7,246	0,000460	25,592	0,301	1,690	5,258
306	28,574	7,143	0,000406	26,653	0,277	1,623	5,244
304	29,582	7,042	0,000362	27,672	0,260	1,550	5,229
302	31,513	6,849	0,000292	29,643	0,221	1,441	5,188

**Ҷадвали 3.9 б). -Қиматҳои адабии консентратсияи мувозинатии моддаҳои ба
реаксия дохилшаванда ва маҳсули реаксия ҳангоми таъсири AgNO_3 бо 1-метил-2-
меркаптоимидазол дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ, ки 0,25 ҳиссаи молии этанол дорад
 $T=298.15\text{K}$, $I= 0.1$ мол/л NaClO_4**

$E, \text{мВ}$	$[\text{Ag}^+]$ $\cdot 10^8$ мол/л	$[1\text{МИ}]$ $\cdot 10^4$ мол/л	$[\text{Ag}(1\text{МИ})]^+$ $\cdot 10^5$ мол/л	$[\text{Ag}(1\text{МИ})_2]^+$ $\cdot 10^5$ мол/л	$[\text{Ag}(1\text{МИ})_3]^+$ $\cdot 10^8$ мол/л
465	401,3517	0,003007	5,9230	0,00343	0,00101
451	206,8921	0,007725	7,8393	0,01168	0,00702
431	47,4594	0,004016	9,3526	0,07247	0, 238
422	10,7411	0,17914	9,4414	0,32634	0, 4787
415	3,6539	0,49717	8,9136	0,85504	3,4812
405	2,0504	0,83010	8,3510	1,33751	9,0918
394	1,3821	1,15630	7,8411	1,74935	16,5641
382,3	1,0088	1,48583	7,3548	2,10847	25,6542
376,3	7,739	1,817657	6,9016	2,42039	36,0261
372	6,172	2,143077	6,4895	2,68334	47,0904
367	5,020	2,47815	6,1041	2,91859	59,2273
361,4	3,529	3,130866	5,4217	3,27509	83,9669
356	2,610	3,781252	4,8415	3,53216	109,3696

Давоми ҷадвали 3.9.(б)					
347	1,991	4,438908	4,3353	3,71300	134,9648
340	1,565	5,085123	3,9036	3,82996	159,4834
334,2	1,256	5,728129	3,5290	3,90024	182,9466
325,4	1,026	6,365616	3,2035	3,93451	205,0934
321,3	0,849	7,001023	2,9179	3,94152	225,9670
307,4	0,713	7,6297	2,6709	3,93182	245,6547
309,8	0,605	8,2559	2,4497	3,90191	263,7686
305	0,518	8,87320	2,2572	3,86437	280,7884
301	0,417	9,79152	2,0049	3,78767	303,6983
292	0,342	10,6945	1,7944	3,70263	324,2590
284	0,284	11,5837	1,6152	3,61006	342,4404
279,7	0,268	11,8771	1,5614	3,57817	348,0109
275	0,214	13,0349	1,3710	3,44816	368,0568
271	0,175	14,1654	1,2153	3,32156	385,2947
267	0,138	15,5442	1,0554	3,16533	402,9099
262	0,112	16,8822	0,9268	3,01915	417,3839
258,5	0,092	18,1828	0,8210	2,88028	428,8608
255,2	0,077	19,4468	0,7327	2,74920	437,8007
252	0,063	20,9132	0,6462	2,60775	446,5900
248	0,047	23,2487	0,5340	2,39546	456,0461
243,4	0,036	25,4554	0,4501	2,21099	460,8792
237,3	0,029	27,5423	0,3858	2,05019	462,3973
232,2	0,023	29,5157	0,3357	1,91227	462,1914
229,2	0,019	31,3885853	0,2952	1,78825	459,6441
227	0,016	33,1631193	0,2627	1,68132	456,5894
223	0,014	35,0137654	0,2333	1,57649	452,0129
221	0,012	36,6114150	0,2110	1,49048	446,8506
215,4	0,009	39,5810767	0,1761	1,34541	436,0756
211	0,007	42,2868880	0,1501	1,22520	424,2604
207	0,006	44,7616290	0,1302	1,12446	412,1664

Ҷадвали 3.9. в). - Қиматҳои ададии консентратсияи мувозинатии моддаҳои ба
реаксия дохилшаванда ва маҳсули реаксия ҳангоми таъсири AgNO_3 бо 1-метил-2-
меркаптоимидазол дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ, ки 0,5 ҳиссаи молии этанол дорад
 $T=298.15\text{K}$, $I=0.1$ мол/л NaClO_4

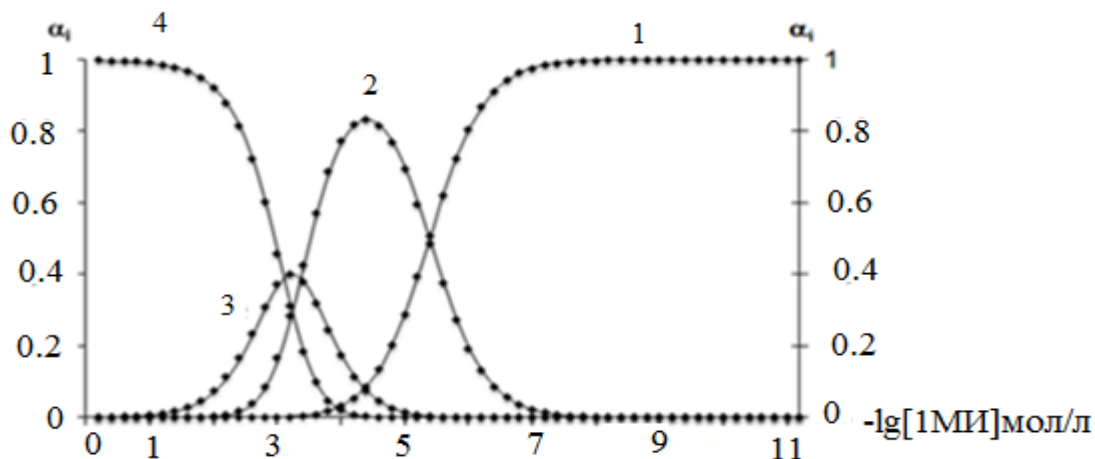
E, мВ	$[\text{Ag}^+]$ $\cdot 10^8$ мол/л	$[1\text{МИ}]$ $\cdot 10^4$ мол/л	$[\text{Ag}(1\text{МИ})]^+$ $\cdot 10^5$ мол/л	$[\text{Ag}(1\text{МИ})_2]^+ \cdot 10^5$ мол/л	$[\text{Ag}(1\text{МИ})_3]^+$ $\cdot 10^8$ мол/л
543,3	798,03762	0,00003741	2,000	0,000002120	0,0000000039
475,2	598,10045	0,00009932	3,979	0,000011202	0,0000000542
407,5	398,22713	0,000223	5,958	0,000037717	0,0000004103
383,8	198,60982	0,000596	7,934	0,00013	0,0000038952
372,6	12,24652	0,012	9,774	0,00330	0,0019156436
364,8	7,4344	0,197	9,817	0,05486	0,527

<i>Давоми ҷадвали 3.9(в)</i>					
355,2	2,5357	0,570	9,677	0,15627	4,336
346,9	1,4944	0,952	9,529	0,25714	11,922
337,3	1,0598	1,323	9,394	0,3523	22,707
332,5	0,8145	1,695	9,248	0,4444	36,688
325,7	0,6575	2,067	9,102	0,5333	53,679
318,7	0,5508	2,429	8,960	0,6168	72,953
314	0,4707	2,799	8,824	0,7000	95,419
309,6	0,4116	3,151	8,685	0,7756	119,001
305,3	0,3632	3,512	8,544	0,8504	145,447
300	0,2933	4,214	8,278	0,9886	202,867
287,4	0,2435	4,915	8,016	1,1166	267,270
281,2	0,1790	6,269	7,517	1,3355	407,731
277,2	0,1387	7,584	7,046	1,5145	559,354
272,3	0,1114	8,863	6,612	1,6610	716,972
264,2	0,0918	10,107	6,214	1,7800	876,172
259,2	0,0770	11,320	5,836	1,8723	1032,0
255,2	0,0656	12,500	5,491	1,9452	1184,1
251,2	0,0565	13,650	5,170	2,0002	1330,1
247,3	0,0493	14,770	4,879	2,0423	1469,2
241,5	0,0420	16,133	4,542	2,0767	1632,3
238,3	0,0363	17,453	4,240	2,0974	1783,2
235	0,0307	18,986	3,910	2,1042	946,4
232,1	0,0264	20,465	3,619	2,0991	0,00002092
229	0,0219	22,358	3,279	2,0781	0,00002263
223,6	0,0177	24,603	2,922	2,0373	0,00002441
219,8	0,0146	26,727	2,618	1,9836	0,00002582
214,3	0,0123	28,738	2,364	1,9252	0,00002694
210,6	0,0105	30,643	2,147	1,8645	0,00002782
206,7	0,0090	32,450	1,961	1,8033	0,00002850
203,7	0,0079	34,168	1,800	1,7430	0,00002900
198,3	0,0061	37,357	1,538	1,6280	0,00002962
197,4	0,0055	38,840	1,430	1,5740	0,00002977

Таҳқиқотҳои гузаронидаи мо нишон дод, ки ҳангоми гузариш аз маҳлули обӣ ба маҳлули оби-этанолӣ новобаста аз консентратсияи ҳалкунандаи ғайриобӣ дар системаи Ag^+ -1-метил-2-меркаптоимидазол се зарраи комплексӣ ҳосил мешавад (ҷадвали 3.9). Дар маҳлули обӣ низ шумораи зарраҳои комплекси ҳосилшаванда дар ин система ба се баробар буд (зербоби 3.1). Ҳамин қонуният ҳангоми ҳосилшавии

пайвастаҳои комплекси нукра(I) бо дигар ҳосилаҳои имидазол низ дар ҳалкунандаи оби-этанолӣ мушоҳида мешавад.

Диаграммаҳои тақсимшавии комплексҳо дар системаи нукра(I) – метил-2-меркаптоимидазол мураккаб буда, аз гузариши зинагии реаксияҳои комплексҳосилшавӣ шаҳодат медиҳанд (расми 3.5).



Расми 3.5. - Қачхаттаҳои тақсимоти комплексҳои 1-метил-2-меркаптоимидазолии нукра (I) дар ҳалкунандаи оби-этанолӣ, ки 0,10 ҳиссаи молии этанол дорад: 1-[Ag]⁺; 2-[Ag(1МИ)]⁺; 3-[Ag(1МИ)₂]⁺; 4-[Ag(1МИ)₃]⁺. T=298,15K

Таҳлили диаграммаи тақсимшавӣ нишон медиҳад, ки ҳангоми таъсири Ag(I) бо 1МИ дар доираи консентратсияи 1МИ $1,0 \cdot 10^{-7}$ - $1,0 \cdot 10^{-4}$ мол/л, асосан, комплексе ҳосил мешавад, ки дар таркибаш як лиганди органикӣ дорад ва фоизи ҳосилшавии он ба 85,0% баробар аст. Баробари зиёд шудани консентратсия 1МИ дар маҳлул, табдилшавии комплекси [Ag(1МИ)]⁺ ба комплекси таркибаш [Ag(1МИ)₂]⁺ ва баъдан мубаддалшавии [Ag(1МИ)₂]⁺ ба [Ag(1МИ)₃]⁺ суръат мегирад. Чунин диаграммаҳо барои дигар ҳосилаҳои имидазол, ки бо онҳо комплексҳосилкунии нукра (I) дар маҳлулҳои оби-этанолӣ омукта шуд, сохта шудаанд. Диаграммаҳои тақсимшавӣ ҳангоми коркарди методикаи синтези пайвастагҳои комплекси нукра (I) бо ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ, обӣ-органикӣ васеъ истифода шудаанд.

Барои ба назар гирифтани таъсири қувваи ионӣ ба мувозинати реаксияи комплексҳосилшавӣ мо комплексҳосилшавии нукраро бо ҳосилаҳои имидазол дар қувваҳои ионии 0,1 ва 0,2 мол/л NaClO₄ муайян

кардем. Барои мисол, ҳисобкунии собитаҳои термодинамикиро барои системаи нукра (I) – 1-метил-2-меркаптоимидазол меорем. Аз собитаҳои зинагии консентратсионӣ собитаҳои устувории термодинамикиро (β^0) аз рӯи муодилае, ки дар кори [265] тавсия шудааст, ҳисоб намудем:

$$\lg \beta_0 = \lg \beta_c - \Delta v z^2 A_\gamma \left(\frac{I^{1/2}}{1 + 1,6 I^{1/2}} - 0,05 I \right) + \delta I \quad 1)$$

Ин муодила имконият медиҳад, ки собитаҳои термодинамикии устуворӣ дар дилҳо ҳарорат ҳисоб карда шавад. Дар ин муодила бузургии $\delta = \lg \beta_c' - \lg \beta_c''$, $\lg \beta_c'$ – собитаи умумии устуворӣ дар қувваи ионии якум, $\lg \beta_c''$ – собитаи умумии устуворӣ дар қувваи ионии дуюм. $\Delta v z^2 = \Delta v z_{\text{мах, реак.}}^2 - \Delta v z_{\text{мод, аввала}}^2$.

Таҳқиқотҳои гузаронидашуда нишон дод, ки барои реаксияҳои 2-4 қимати $\Delta v z^2 = 0$ баробар аст.



Дар чунин ҳолат муодилаи 1 сода шуда, чунин шакл мегирад:

$$\lg \beta_0 = \lg \beta_c - \Delta v z^2 A_\gamma + \delta I \quad 5)$$

Дар ҷадвали 3.10 (а, б, в, г) қиматҳои ададии собитаҳои устувории умумии термодинамикии комплексҳои нукра (I) бо ҳосилаҳои имидазол дар ҳалқунандаи оби-этанолӣ таркибашон тағйирёбанда оварда шудаанд.

Ҷадвали 3.10. -Собитаҳои умумии устувории термодинамикии комплексҳои нукра (I) бо ҳосилаҳои имидазол дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ таркибашон

тағйирёбанда. T=298,15K

а) 2-метилимидазол

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

б) 2-этилимидазол

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

в) 2-меркаптоимидазол

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

г) 1-метил-2-меркаптоимидазол

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

Аз ҷадвали 3.10 (а,б) дидан мумкин аст, ки барои алкил ҳосилаҳои имидазол бо зиёдшавии концентратсияи ҳалкунандаи ғайриобӣ дар система собитҳои устувории пайвастаҳои координатсионӣ бо нукра(I) меафзояд. Вале ин қонуният барои меркапто ҳосилаҳои имидазол ғайриҷор аст. Барои ин намуди пайвастҳо дар вобастагии $\lg\beta_1^0$ аз концентратсияи спирт минимум мушоҳида мешавад, яъне ҳангоми гузаштан аз маҳлули обӣ ба маҳлули обӣ-спиртӣ собитҳои устуворӣ аввал кам шуда, баъд меафзояд (ҷадвали 3.11 (в, г)). Сабаби чунин тағйирёбии собитҳои устувории пайвастаҳои координатсионии нукра (I)-ро бо ҳосилаҳои имидазол дар боби IV шарҳ додем.

Дар қори [267] комплексҳосилкунии ионҳои Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^{+} , Cd^{2+} бо аммиак, моно- ва диаминҳои алифатӣ ва ароматӣ, краун эфирҳо ва лигандҳои карбоксилатӣ дар маҳлулҳои обӣ-органикӣ омӯхта шудаанд. Дар натиҷаи ин таҳқиқотҳо қонуниятҳои таъсири омехтаи обӣ – диметилсулфоксиди (ДМСО) ба мувозинати химиявии реаксияҳои

комплексҳосилшавӣ бо иштироки лигандҳои N- ва O-дор муайян карда шуданд. Бо зиёдшавии концентратсияи ҳалқунандаи ғайриобӣ дар омехта собитай устувории реаксияи комплексҳосилшавӣ хеле кам тағйир меёбад. Сабаби ба мувозинат таъсир накардани зиёдшавии концентратсияи ДМСО-ро муалифи кор аз таъсири ду омили ба ҳам муқобил мебинанд. Муаллифи кор муайян кардааст, ки солвататсияи лигандҳои N- ва O-дор ҳангоми аз об ба маҳлули обӣ-ДМСО гузаштан суст мешаванд, ки ин ба мувозинати реаксия таъсири мусбат мерасонад. Дар баробари ин, солвататсияи иони металлҳо ва зарраи комплекси ҳангоми аз об ба маҳлули оби-ДМСО гузаштан меафзоянд. Афзудани солвататсияи иони металл ба мувозинати химиявӣ таъсири манфӣ мерасонад, аммо солвататсияи зарраи комплекси баръакс, мусбат. Бо назардошти ҷубронкунии яқдигарии ин омилҳо таъсири ДМСО ҳамчун ҳалқуканда ба мувозинати химиявии реаксияҳои комплексҳосилшавӣ назаррас нест.

Таҳлили адабиёти муосир нишон дод, ки комплексҳосилшавии нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ-ДМСО нокифоя омехта шудааст. Инчунин, таъсири солвататсияшавии моддаҳои ба реаксия дохилшаванда ва баъд аз реаксия ҳосилшаванда ба мувозинати реаксияи комплексҳосилшавии нукра(I) бо ин намуди лигандҳо низ омехта нашудааст. Вобаста ба ин, дар идомаи тадқиқоти худ мо тасмим гирифтем, ки таъсири ҳалқунандаи обӣ-ДМСО ба мувозинати комплексҳосилшавии ҳосилаҳои имидазолро бо иони нукра(I) омӯзем. Қайд кардан ба маврид аст, ки собитаҳои умумии устувории пайваستҳои комплекси нукра бо ҳосилаҳои имидазол дар ҳалқунандаҳои обӣ-ДМСО дар ду қувваи ионӣ (0,1, 0,2 мол/л NaClO_4), бо истифода аз барномаи KEV, ҳисоб карда шудааст.

Чадвали 3.11 а). - Қиматҳои ададҳои концентратсияи мувозинатии моддаҳои ба реаксия дохилшаванда ва маҳсули реаксия ҳангоми таъсири AgNO_3 бо 1-метил-2-меркаптоимидазол дар ҳалкунандаи обӣ-ДМСО, ки 0,1 ҳиссаи молии ДМСО дорад $T=298.15\text{K}$, $I=0.1$ мол/л NaClO_4

E, мВ	$[\text{Ag}^+]$ · 10^8 мол/л	$[\text{1MI}]$ · 10^4 мол/л	$[\text{Ag(1MI)}]^+$ · 10^5 мол/л	$[\text{Ag(1MI)}_2]^+$ · 10^5 мол/л	$[\text{Ag(1MI)}_3]^+$ · 10^5 мол/л
480,6	5982,65563	0,0001	3,977	0,00008113	0,00000000111
417,5	1996,33383	0,002	7,923	0,0009647	0,00000007989
388,5	198,87701	0,189	9,713	0,1456	0,001483
374,1	6,76196	0,544	9,416	0,4056	0,01188
365,3	3,882982	0,908	9,108	0,6556	0,03209
359,6	2,705783	1,263	8,824	0,8830	0,06009
346,9	2,042655	1,619	8,538	1,095	0,09549
342	1,619859	1,974	8,259	1,292	0,1375
338,8	1,333698	2,321	7,994	1,470	0,1839
335,1	1,119939	2,677	7,741	1,642	0,2367
327,1	0,963044	3,015	7,497	1,791	0,2909
319,5	0,835598	3,363	7,256	1,933	0,3503
315,5	0,653130	4,040	6,814	2,181	0,4748
310,3	0,5,25089	4,719	6,399	2,392	0,6084
305,4	0,433132	5,381	6,019	2,566	0,7442
300,8	0,363572	6,037	5,667	2,711	0,8817
296,7	0,309479	6,684	5,342	2,829	1,019
291,9	0,266486	7,325	5,040	2,925	1,154
285,4	0,203367	8,583	4,507	3,065	1,418
283,5	0,179793	9,201	4,272	3,114	1,544
279,4	0,15099	10,117	3,945	3,162	1,724
275	0,128516	11,015	3,656	3,190	1,894
269,3	0,10531	12,190	3,315	3,202	2,103
264,6	0,08762	13,338	3,018	3,189	2,292
260,9	0,07396	14,459	2,762	3,164	2,465
255,8	0,06313	15,554	2,536	3,125	2,619
252,3	0,05442	16,624	2,336	3,077	2,757
248,1	0,04579	17,927	2,120	3,011	2,909
242,7	0,03898	19,193	1,932	2,939	3,039
238,5	0,03358	20,422	1,771	2,866	3,153
234,6	0,02918	21,617	1,629	2,790	3,250
230,5	0,02557	22,778	1,504	2,714	3,332
226,2	0,02206	24,128	1,375	2,628	3,417
223,9	0,01921	25,433	1,262	2,543	3,485
221,6	0,0168	26,697	1,163	2,459	3,538
218,4	0,01493	27,919	1,077	2,381	3,582
217,4	0,0133	29,100	1,001	2,309	3,620
213,9	0,0117	30,434	0,9218	2,223	3,645

Давоми ҷадвали 3.11(а)					
210,8	0,01043	31,717	0,8543	2,147	3,669
207,8	0,00918	33,130	0,7857	2,062	3,682
204,9	0,00826	34,320	0,7328	1,993	3,685
201,4	0,00718	35,948	0,6674	1,901	3,682
197,8	0,0063	37,498	0,6116	1,817	3,671
194,8	0,0055	38,977	0,5627	1,738	3,650
191,6	0,00470	41,067	0,5020	1,633	3,615
188,9	0,00426	42,384	0,4673	1,569	3,584

**Ҷадвали 3.11 б). - Қиматҳои ададии концентратсияи мувозинатии моддаҳои ба
реаксия дохилшаванда ва маҳсули реаксия ҳангоми таъсири AgNO_3 бо 2-
меркаптоимидазол дар ҳалқунандаи обӣ-ДМСО, ки 0,1 ҳиссаи молии ДМСО дорад
 $T=298.15\text{K}$, $I=0.1$ мол/л NaClO_4**

E, мВ	$[\text{Ag}] \cdot 10^{10}$ мол/л	$[\text{2MI}] \cdot 10^{10}$ мол/л	$[\text{Ag(2MI)}]^+ \cdot 10^5$ мол/л	$\text{Ag(2MI)}_2]^+ \cdot 10^7$ мол/л	$\text{Ag(2MI)}_2]^+ \cdot 10^9$ мол/л
514,4	798040,13	0,0003874	1,999	0,00139	0,0000001
483,3	598110,18	0,0010286	3,979	0,00732	0,00000140
427,1	398255,94	0,0023128	5,957	0,0247	0,0000106
399,4	198704,84	0,0061722	7,932	0,0876	0,0001006
389,5	13304,52	0,113	9,747	1,976	0,0416
379,3	855,582	1,73	9,574	2,965	0,954
364,8	425,531	3,376	9,291	5,613	3,525
358,5	276,903	5,035	9,017	8,125	7,61
350,8	198,991	6,792	8,742	10,627	13,427
344,2	154,93	8,473	8,491	12,875	20,294
339,3	125,502	10,164	8,250	15,006	28,37
334	104,73	11,853	8,028	17,03	37,548
328,5	89,011	13,561	7,807	18,951	47,79
323	76,861	15,277	7,594	20,762	58,997
318,6	67,211	17,0	7,390	22,483	71,097
315,7	59,38	18,731	7,194	24,111	84,021
308,9	47,76	22,123	6,833	27,051	111,322
304,3	39,221	25,617	6,499	29,792	141,963
298,2	30,412	30,735	6,045	33,251	190,087
292,3	24,413	35,79	5,65	36,192	240,916
286,3	19,981	40,912	5,286	38,701	294,498
281,7	16,70	45,967	4,966	40,85	349,278
276,6	14,181	50,993	4,677	42,68	404,841
273,1	12,182	56,002	4,410	44,20	460,393
267,6	10,133	62,597	4,101	45,941	534,923
262,8	8,554	69,143	3,822	47,29	608,284
258,4	7,312	75,622	3,574	48,362	680,29
254,3	6,113	83,612	3,302	49,403	768,336

Давоми ҷадвали 3.11(б)					
249	5,014	93,061	3,017	50,241	869,65
243,7	4,192	102,333	2,774	50,79	966,885
239,6	3,551	111,442	2,562	51,09	1059,105
234,3	2,980	121,877	2,345	51,154	1159,635
232	2,533	132,077	2,16	51,061	1254,344
228,3	2,134	143,485	1,975	50,712	1353,57
223	1,780	155,968	1,80	50,233	1457,297
217,8	1,521	168,117	1,649	49,604	1551,146
213,8	1,304	179,943	1,518	48,87	1635,696
210,4	1,111	192,712	1,391	47,991	1720,12
206,5	0,967	205,09	1,283	47,10	1796,812
202	0,794	222,995	1,145	45,702	1895,434
198,6	0,664	240,125	1,031	44,301	1978,822
193,6	0,536	261,833	0,907	42,521	2070,813
189	0,441	282,379	0,806	40,744	2139,888
184,3	0,371	301,809	0,724	39,112	2195,407
180,3	0,294	329,084	0,625	36,810	2253,517
176	0,239	354,326	0,548	34,73	2289,124

Ҷадвали 3.11 в). -Қиматҳои ададии консентратсияи мувозинатии моддаҳои ба реаксия дохилшаванда ва маҳсули реаксия ҳангоми таъсири AgNO_3 бо 2-этилимидазол дар ҳалқунандаи обӣ-ДМСО, ки 0,1 ҳиссаи молии ДМСО дорад $T=298.15\text{K}$, $I=0.1$ мол/л NaClO_4

Е, мВ	$[\text{Ag}^+]$ $\cdot 10^5$ мол/л	$[\text{2ЭМИ}]$ $\cdot 10^3$ мол/л	$[\text{Ag(2ЭИМ)}]^+$ $\cdot 10^5$ мол/л	$[\text{Ag(2ЭИМ)}_2]^+$ $\cdot 10^5$ мол/л
535,4	8,4258	0,05074	0,9354	0,5989
532	6,6954	0,09827	1,440	1,785
530,9	5,1691	0,1464	1,655	3,057
527	3,3843	0,2258	1,672	4,766
521	2,2130	0,3142	1,521	6,031
517	1,4841	0,4101	1,332	6,893
511,4	1,0378	0,5101	1,158	7,456
505,5	7,5513	0,6128	1,013	7,829
496	0,5226	0,7512	8,589	8,142
491	0,3778	0,8939	0,7389	8,335
483	0,2886	1,0302	0,6494	8,443
480,3	0,2261	1,1675	0,5775	8,507
473,3	0,1816	1,3053	0,5186	8,542
467,3	0,15066	1,4337	0,4726	8,551
461,6	0,1206	1,6019	0,4228	8,547
454,4	0,09960	1,7607	0,3837	8,526
448,4	0,008335	1,9197	0,3507	8,494
442,6	0,07078	2,0788	0,3224	8,456

Давоми ҷадвали 3.11(в)				
437,3	0,06083	2,2381	0,2979	8,413
432,3	0,05314	2,3876	0,2776	8,365
429,8	0,04678	2,5371	0,2597	8,314
426,3	0,04145	2,6868	0,2437	8,262
422,3	0,03720	2,8266	0,2301	8,207
417,2	0,03284	2,9964	0,2153	8,141
414	0,02917	3,1662	0,2021	8,074
407,7	0,02621	3,3262	0,1908	8,007
402	0,02211	3,5961	0,1740	7,895
398	0,01895	3,8562	0,1599	7,783
396,3	0,01648	4,1064	0,1481	7,672
392,3	0,01450	4,3467	0,1379	7,564
389,3	0,01289	4,5771	0,1291	7,457
386	0,01152	4,8074	0,1212	7,352
383,9	0,01039	5,0279	0,1143	7,250
380,8	0,009401	5,2483	0,1080	7,150
378,6	0,007866	5,6593	0,09741	6,957
374	0,006722	6,0404	0,08885	6,773
370	0,005812	6,4114	0,08154	6,597
365	0,005092	6,7625	0,07535	6,430
362	0,004513	7,0936	0,07005	6,271
359,6	0,004041	7,4048	0,06548	6,119
355,6	0,003643	7,7059	0,06143	5,974
353,2	0,003304	7,9969	0,05782	5,835
351	0,003021	8,2680	0,05466	5,703
348,8	0,002776	8,5290	0,05181	5,576
345	0,002563	8,7800	0,04923	5,455
343	0,002381	9,0110	0,04695	5,339
341,6	0,002216	9,2420	0,04482	5,227
339	0,002071	9,4629	0,04288	5,120
337	0,001942	9,6738	0,04110	5,018
335	0,001820	9,8946	0,03940	4,919
332	0,001742	10,0095	0,03787	4,824
331	0,001617	10,0296	0,03643	4,733

Ҷадвали 3.11 г). -Қиматҳои ададии консентратсияи мувозинатии моддаҳои ба
реаксия дохилшаванда ва маҳсули реаксия ҳангоми таъсири AgNO_3 бо 2-
метилимидазол дар ҳалқунандаи обӣ-ДМСО, ки 0,1 ҳиссаи молии ДМСО дорад
 $T=298.15\text{K}$, $I=0.1$ мол/л NaClO_4

E, mV	$[\text{Ag}^+] \cdot 10^5 \text{ мол/л}$	$[2\text{МИМ}] \cdot 10^3 \text{ мол/л}$	$[\text{Ag}(2\text{МИМ})^+] \cdot 10^5 \text{ мол/л}$	$[\text{Ag}(2\text{МИМ})_2^+] \cdot 10^5 \text{ мол/л}$
522,5	2,0616	0,01894	7,7311	0,1671
484,0	0,4583	0,09408	8,5382	0,9168

<i>Давоми ҷадвали 3.11(г)</i>				
465,3	0,2209	0,1823	7,9760	1,659
452,9	0,1362	0,2731	7,3617	2,294
443,6	0,09465	0,3632	6,8059	2,820
435,9	0,07024	0,4540	6,3142	3,271
429,4	0,05445	0,5447	5,8725	3,650
423,7	0,04360	0,6349	5,4812	3,972
418,6	0,03570	0,7256	5,1298	4,248
414,0	0,02986	0,8156	4,8216	4,4882
410,0	0,02550	0,9012	4,5508	4,680
404,1	0,02029	1,0378	4,1692	4,938
398,9	0,01651	1,1747	3,8408	5,1494
394,3	0,01385	1,3023	3,5703	5,3065
390,1	0,01174	1,4303	3,3253	5,4283
386,2	0,01010	1,5585	3,1093	5,530
382,5	0,008727	1,6868	2,9147	5,611
379,0	0,007619	1,8154	2,7387	5,6746
374,7	0,006444	1,9839	2,5312	5,731
370,9	0,005555	2,1428	2,3563	5,7624
367,2	0,004802	2,3091	2,1956	5,7862
363,0	0,004070	2,5091	2,0222	5,7909
359,0	0,003492	2,7059	1,8710	5,778
355,4	0,003028	2,8994	1,7381	5,7516
352,0	0,002652	3,0896	1,6225	5,7211
348,2	0,002285	3,3138	1,4991	5,6696
344,6	0,001988	3,5336	1,3908	5,6091
340,7	0,001710	3,7846	1,2810	5,5333
337,1	0,001485	4,0299	1,1851	5,4509
333,3	0,001279	4,3036	1,0900	5,353
329,3	0,001095	4,6031	0,9979	5,2426
325,6	0,0009474	4,8943	0,9181	5,1285
322,2	0,0008286	5,1773	0,8495	5,0193
318,6	0,0007212	5,4826	0,7829	4,899
315,3	0,0006333	5,7788	0,7246	4,779
310,7	0,0005293	6,2066	0,6505	4,608
306,5	0,0004496	6,6159	0,5890	4,447
301,4	0,0003686	7,1350	0,5208	4,241
296,9	0,0003086	7,6255	0,4660	4,055
292,7	0,0002621	8,0901	0,4199	3,877
287,1	0,0002107	8,7421	0,3647	3,639
282,1	0,0001736	9,3459	0,3212	3,426
277,7	0,0001460	9,9064	0,2863	3,237

Қиматҳои ададии собитҳои умумии термодинамикии устувори пайвастҳои комплекси нукра бо ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои об-ДМСО дар ҷадвали 3.12 оварда шудааст.

Ҷадвали 3.12. - Собитҳои умумии устувори пайвастҳои комплекси нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар ҳалкунандаҳои об-ДМСО.

$T=298,15K$

а) 2-метилимидазол

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

б) 2-этилимидазол

$\chi_{\text{ДМСО}}, \text{хисс.молӣ}$	$\lg\beta_1^0$ [Ag2ЭИМ] ⁺	$\lg\beta_2^0$ [Ag(2ЭИМ) ₂] ⁺
0.00	3,01±0,05	6,73±0,03
0.10	3,34±0,6	6,93±0,03
0.25	3,53±0,1	7,44±0,02
0.50	4,77±0,04	7,67±0,03

в) 2-меркаптоимидазол

$\chi_{\text{ДМСО}}, \text{хисс.молӣ}$	298,15K		
	$\lg\beta_1^0$ [Ag2МИ] ⁺	$\lg\beta_2^0$ [Ag(2МИ) ₂] ⁺	$\lg\beta_3^0$ [Ag(2МИ) ₃] ⁺
0	6,84±0,03	10,56±0,03	12,27±0,04
0.1	7,18±0,04	10,49±0,09	12,64±0,3
0.25	6,58±0,01	10,46±0,01	-
0,50	5,86±0,01	10,17±0,01	-
	308,15K		
	$\lg\beta_1^0$ [Ag2МИ] ⁺	$\lg\beta_2^0$ [Ag(2МИ) ₂] ⁺	$\lg\beta_3^0$ [Ag(2МИ) ₃] ⁺
0	6.79±0.03	10.36±0.03	11.93±0.4
0.1	6,88±0,01	9,96±0,02	11,60±0,2
0.25	6,42±0,01	9,72±0,01	-
0,50	5,62±0,01	9,81±0,05	-

г) 1-метил-2-меркаптоимидазол

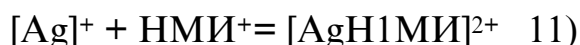
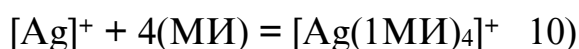
$\chi_{\text{ДМСО}}, \text{хисс.молӣ}$	$\lg\beta_1^0$ [Ag1МИ] ⁺	$\lg\beta_2^0$ [Ag(1МИ) ₂] ⁺	$\lg\beta_3^0$ [Ag(1МИ) ₃] ⁺
0.00	6,34±0.02	9,77±0.03	12,38±0.03
0.10	6,72±0.13	9,92±0.10	12,65±0.10
0.25	7,53±0.06	10,57±0.19	13,18±0.15
0.50	7,96±0.30	11,02±0.20	13,38±0.20

Аз ҷадвали 3.12 дидан мумкин аст, ки барои 2-метилимидазол, 2-этилимидазол, инчунин, барои 1-метил-2-меркаптоимидазол бо зиёд шудани консентратсияи ДМСО дар ҳалқунандаи обӣ-органикӣ собитаҳои умумии термодинамикии устуворӣ бо як қонуниятӣ муайян меафзоянд. Лекин барои 2-меркаптоимидазол ин қонуният риоя намешавад (ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалқунандаи обӣ-ДМСО дар консентратсияҳои пасти ДМСО собитаи устуворӣ зиёд гардида, баъдан бо зиёдшавии консентратсияи ДМСО дар ҳалқунандаи бинарӣ кам мешаванд. Чунин таъсири ҳалқунандаи ғайриобиро ба мувозинати реаксия бо солвататсияшавии моддаҳои ба реаксия дохилшаванда ва махсули реаксия ҳангоми аз маҳлули обӣ ба ғайриобӣ гузаштани реаксия фаҳмондан мумкин аст. Дар боби оянда, бо истифода аз натиҷаҳои таҳқиқоти худ ва маълумотҳое, ки аз адабиёт чамъ овардем, қонуниятҳои таъсири ҳалқунандаро ба мувозинати реаксия бо истифода аз усули солвататсионӣ-термодинамикӣ шарҳ додем.

Дигар аз ҳалқунандаҳое, ки дар онҳо реаксияи комплексҳосилшавии нукра(I) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол омӯхта шуд ин метанол ва диметилфармамид (ДМФА) мебошад.

Барои комплексҳосилкунии нукраро бо 1-метил-2-меркаптоимидазол дар маҳлули обӣ-ДМФА омӯхтан, элементи галваниро истифода намудем, ки дар он ба сифати электроди индикаторӣ лавҳачаи нукрагӣ ва ҳамчун электроди муқоисавӣ электроди хлорнукрагӣ истифода карда шуд. Комплексҳосилкуниро дар маҳлул бо қувваи ионии 0,2 мол/л мавриди омӯзиш қарор додем. Консентратсияи аввалаи AgNO_3 ба $1 \cdot 10^{-4}$ мол/л ва консентратсияи 1-метил-2-меркаптоимидазол ба $1 \cdot 10^{-2}$ мол/л баробар шуд. Потенсиали системаи галваниро бо ёрии рН-метри PHS-25 чен намудем. Ҳароратро дар ячейка бо ёрии ҳамоми термостатӣ доимӣ нигоҳ доштем. Консентратсияи мувозинатии нукра(I), 1-метил-2-меркаптоимидазол, шумораи зарраҳо ва собитаҳои устувории комплексҳои ҳосилшуда бо истифода аз барномаи KEV ҳисоб карда шуд.

Ин барнома имконият медиҳад, ки дар асоси маълумотҳои эксперименталӣ, консентратсияи зарраҳои дар маҳлул ҳосилшуда ва устувории онҳо муайян карда шавад. Барои ин амалро иҷро кардан, сараввал тағйирёбии потенциали системаи Ag/Ag^+ , тағйирёбии консентратсияи моддаҳои ба реаксия дохилшаванда дар ҳар як нуқтаи титронӣ, тағйирёбии консентратсияи ионҳои гидроген ва собитани протонизатсияшавии лиганди органикиро дар барнома ворид кардан лозим омад. Баъдан матрисаи (қолиб) муодилаи реаксияҳои, ки эҳтимолияти гузаштани онҳо ҳангоми таъсири мутақобилаи нуқра(I) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол мавҷуд аст, тартиб дода шуда, дар барнома ҷо карда шуд (реаксияҳои 7-9).



Коркарди маълумоти титронии потенциометрӣ бо барномаи KEV натиҷаи қаноатбахшро танҳо барои гузариши реаксияҳои 2-4 ва собитҳои устувории ҳосилшавии зарраҳои комплексҳоро аз рӯйи ин равандҳо ҳисоб мекунад.

Ҷадвали 3.13 а) -Қиматҳои ададии консентратсияи мувозинатии моддаҳои ба реаксия дохилшаванда ва маҳсули реаксия ҳангоми таъсири AgNO_3 бо 1-метил-2-меркаптоимидазол дар ҳалқунандаи обӣ-ДМФА, ки 0,1 ҳиссаи молии ДМФА дорад $T=298.15\text{K}$, $I=0.1$ мол/л NaClO_4

$E, \text{мВ}$	$[\text{Ag}^+] \cdot 10^5 \text{мол/л}$	$[\text{1МИ}] \cdot 10^4 \text{мол/л}$	$[\text{Ag}(\text{1МИ})]^+ \cdot 10^5 \text{мол/л}$	$[\text{Ag}(\text{1МИ})_2]^+ \cdot 10^5 \text{мол/л}$	$[\text{Ag}(\text{1МИ})_3]^+ \cdot 10^5 \text{мол/л}$
575	6,2318	0,02327	9,7892	0,0190	0,0000536
541	2,9995	0,08848	9,7072	0,1319	0,0014179
514	1,1892	0,26931	8,1906	0,4844	0,0158525
485	0,5985	0,53649	8,2111	0,9673	0,0630684
472	0,3641	0,84184	7,8386	1,4490	0,1482468
466	0,2515	1,14942	7,3921	1,8658	0,2606248
461	0,1850	1,46375	6,9237	2,2255	0,3958762

Давоми ҷадвали 3.13(а)					
458	0,1419	1,78233	6,4682	2,5316	0,5483
451	0,1128	2,09618	6,0456	2,7828	0,7089
445	0,912	2,42048	5,6455	3,0007	0,8827
438	0,0756	2,73211	5,2827	3,1694	1,0523
430	0,0632	3,05521	4,9359	3,3114	1,2295
424	0,00459	3,69100	4,3348	3,5134	1,5759
418	0,00344	4,33687	3,8161	3,6342	1,9154
415	0,00266	4,97406	3,3800	3,6918	2,2316
405	0,0210	5,61023	3,0076	3,7052	2,5262
398	0,0168	6,24435	2,6887	3,6867	2,7977
392	0,0137	6,87547	2,4146	3,6456	3,0461
387	0,0095	8,12520	1,9755	3,5247	3,4804
380	0,0069	9,35511	1,6444	3,3781	3,8406
367	0,0051	10,56581	1,3866	3,2172	4,1310
363	0,0039	11,75126	1,1859	3,0601	4,3701
356	0,0031	12,91261	1,0256	2,9080	4,5633
350	0,0025	14,04699	0,8970	2,7670	4,7235
344	0,0020	15,15662	0,7915	2,6343	4,8522
339	0,0017	16,24165	0,7038	2,5101	4,9544
335	0,0014	17,30242	0,6301	2,3942	5,0343
331	0,0012	18,33684	0,5685	2,2891	5,1012
327	0,0010	19,34790	0,5157	2,1912	5,1521
321	0,0009	20,33619	0,4702	2,0997	5,1892
319	0,0008	21,29971	0,4312	2,0170	5,2210
315	0,0007	22,24164	0,3971	1,9396	5,2426
312	0,0006	23,39162	0,3597	1,8476	5,2521
310	0,00052	24,50743	0,3280	1,7649	5,2566
308	0,00051	25,59020	0,3009	1,6907	5,2580
306	0,00043	26,64639	0,2767	1,6193	5,2436
304	0,00041	27,67179	0,2559	1,5549	5,2289
302	0,00031	29,63976	0,2213	1,4403	5,1881

**Ҷадвали 3.13 б) -Қиматҳои ададии консентратсияи мувозинатии моддаҳои ба
реаксия дохилшаванда ва маҳсули реаксия ҳангоми таъсири AgNO_3 бо 1-метил-2-
меркаптоимидазол дар ҳалкунандаи обӣ-ДМФА, ки 0,25 ҳиссаи молии ДМФА дорад
 $T=298.15\text{K}$, $I=0.1$ мол/л NaClO_4**

E, мВ	$[\text{Ag}^+] \cdot 10^5$ мол/л	$[1\text{МИ}] \cdot 10^4$ мол/л	$[\text{Ag}(1\text{МИ})]^+ \cdot 10^4$ мол/л	$[\text{Ag}(1\text{МИ})_2]^+ \cdot 10^5$ мол/л	$[\text{Ag}(1\text{МИ})_3]^+ \cdot 10^5$ мол/л
529	5,982003	0,00019	0,3978	0,00007964	0,0000000006413
476	1,992457	0,00115	0,7927	0,0009495	0,0000000457396
392,5	0,015161	0,18462	0,9677	0,1860	0,00144
373,3	0,005054	0,53257	0,9307	0,5160	0,01150
361,6	0,002900	0,89114	0,8937	0,8291	0,03093

<i>Давоми ҷадвали 3.13(б)</i>					
349,9	0,002005	1,2405	0,8600	1,1106	0,05768
339,8	0,001502	1,5918	0,8267	1,3699	0,09129
335,4	0,001182	1,9439	0,7949	1,6087	0,13091
325,9	0,000967	2,2878	0,7652	1,8224	0,17455
318,6	0,000807	2,6405	0,7370	2,0258	0,22393
309,6	0,0005955	3,3232	0,6843	2,3673	0,32935
303,7	0,0004609	3,9987	0,6373	2,6528	0,44408
299,2	0,0003673	4,6772	0,5941	2,8925	0,56638
294,3	0,000300	5,3400	0,5553	3,0868	0,69007
289,7	0,000250	5,9962	0,5199	3,2455	0,811
283,2	0,000212	6,6455	0,4877	3,3740	0,942
277,1	0,000169	7,6043	0,4448	3,5210	1,123
271,7	0,000136	8,5774	0,4061	3,6264	1,30
267,9	0,000114	9,4792	0,3742	3,6926	1,471
263,5	0,000095	10,3935	0,3447	3,7298	1,622
259,9	0,000077	11,5860	0,3110	3,7508	1,823
256	0,000063	12,753	0,2819	3,7426	2,001
251,7	0,000053	13,8907	0,2571	3,7174	2,163
243,6	0,000045	15,0044	0,2351	3,6722	2,312
235,8	0,000031	17,6727	0,1919	3,5298	2,612
231,5	0,000022	20,1878	0,1601	3,3650	2,844
229,2	0,000017	22,5596	0,1362	3,1980	3,021
227	0,0000136	24,8022	0,1174	3,0301	3,152
220,97	0,0000110	26,9209	0,1026	2,8746	3,243
216,98	0,0000075	30,8249	0,0810	2,5979	3,354
211,8	0,0000064	32,6282	0,0728	2,4734	3,382
206,6	0,0000055	34,3410	0,0660	2,3589	3,391
201,6	0,0000048	35,9694	0,0602	2,2540	3,394
191,6	0,0000042	37,5193	0,0553	2,1580	3,393
181,8	0,00000377	38,9976	0,0509	2,0676	3,381
176,7	0,00000337	40,4076	0,0472	1,9847	3,362
171,9	0,00000304	41,7543	0,0439	1,9079	3,333
167,5	0,00000275	43,0418	0,0410	1,8365	3,314
163,6	0,00000229	45,4541	0,0361	1,7080	3,251
159,7	0,00000195	47,6712	0,0322	1,5958	3,182
155,7	0,00000168	49,7156	0,0289	1,4970	3,123
152,9	0,00000147	51,6068	0,0262	1,4095	3,051
150,6	0,00000129	53,3611	0,0240	1,3314	2,973

Чадвали 3.13 в) -Қиматҳои ададии концентратсияи мувозинатии моддаҳои ба
реаксия дохилшаванда ва маҳсули реаксия ҳангоми таъсири AgNO_3 бо 1-метил-2-
меркаптоимидазол дар ҳалқунандаи обӣ-ДМФА, ки 0,5 ҳиссаи молии ДМФА дорад
 $T=298,15\text{K}$, $I=0,1$ мол/л NaClO_4

Е, мВ	$[\text{Ag}^+]$ $\cdot 10^5$ мол/л	$[1\text{МИ}]$ $\cdot 10^4$ мол/л	$[\text{Ag}(1\text{МИ})]^+$ $\cdot 10^5$ мол/л	$[\text{Ag}(1\text{МИ})_2]^+$ $\cdot 10^5$ мол/л	$[\text{Ag}(1\text{МИ})_3]^+ \cdot 10^5$ мол/л
420,4	5,9808	0,000007325	3,979	0,00003394	0,00000000005658
365,2	1,9848	0,00004402	7,935	0,0004066	0,0000000004074
353,6	0,005851	0,1819	9,669	0,2048	0,0008480
345,4	0,001932	0,5279	9,262	0,5692	0,006839
334,8	0,001103	0,8850	8,867	0,9136	0,01840
321,3	0,0007596	1,2338	8,512	1,223	0,03434
315,5	0,0005672	1,5853	8,168	1,508	0,05439
311,2	0,0004454	1,9383	7,842	1,770	0,07807
299,6	0,0003029	2,6382	7,257	2,229	0,1338
290,2	0,0002230	3,3256	6,735	2,608	0,1974
284,3	0,0001725	4,0066	6,275	2,927	0,2670
279,2	0,0001375	4,6914	5,858	3,200	0,3417
273,3	0,0001270	5,3606	5,487	3,425	0,4179
269,2	0,00009417	6,0233	5,152	3,613	0,4953
262,1	0,00005974	7,9671	4,323	4,010	0,72713
255,1	0,00005974	7,9671	4,323	4,010	0,7271
248,2	0,00004915	8,9217	3,983	4,137	0,8401
243,3	0,00004643	9,2146	3,886	4,169	0,8744
237,2	0,00003693	10,460	3,509	4,274	1,017
233,4	0,00003014	11,662	3,193	4,336	1,151
227,6	0,00002398	13,124	2,858	4,367	1,305
222,6	0,00001952	14,542	2,579	4,366	1,445
218,6	0,00001619	15,918	2,341	4,338	1,572
214,8	0,00001365	17,251	2,138	4,295	1,686
210,8	0,00001130	18,801	1,929	4,223	1,807
207,3	0,000009511	20,296	1,753	4,143	1,914
201,8	0,000007360	22,670	1,516	4,000	2,064
197,4	0,000005857	24,914	1,325	3,845	2,180
194,8	0,000004352	28,048	1,109	3,620	2,311

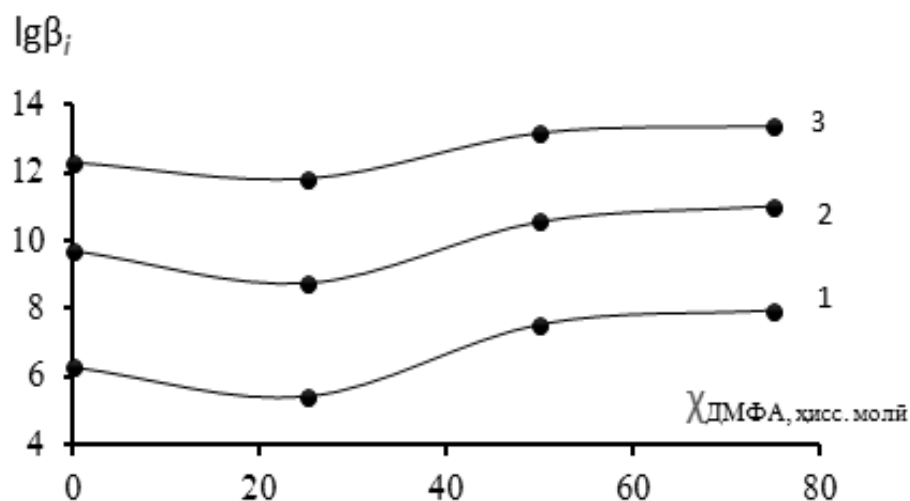
Дар ҷадвали 3.14 қимати собитҳои термодинамикии устувори
пайвастаҳои комплекси нукра(І) бо 1МИ дар ҳалқунандаҳои обӣ-ДМФА
ҳангоми ҳарорат 298,15К ва қувваи ионии маҳлул 0.1 мол / л NaClO_4
будан оварда шудааст.

Ҷадвали 3.14. -Собитаҳои термодинамикии устувори пайвастиҳои комплекси нукра(I) бо 1МИ дар ҳалқунандаҳои обӣ-ДМФА.

$T=298,15\text{K}$. $I = 0.1$ мол/л NaClO_4

$\chi_{\text{ДМФА}}, \text{хисс. моли}$	$\lg\beta_1$ $[\text{Ag}1\text{МИ}]^+$	$\lg\beta_2$ $[\text{Ag}(1\text{МИ})_2]^+$	$\lg\beta_3$ $[\text{Ag}(1\text{МИ})_3]^+$
0	$6,27 \pm 0,05$	$9,71 \pm 0,13$	$12,31 \pm 0,10$
25%	$5,41 \pm 0,04$	$8,75 \pm 0,11$	$11,83 \pm 0,06$
50%	$7,54 \pm 0,06$	$10,56 \pm 0,19$	$13,18 \pm 0,15$
75%	$7,95 \pm 0,27$	$11,02 \pm 0,90$	$13,38 \pm 0,80$

Аз ҷадвал ва расми 3.6 дидан мумкин аст, ки вобастагии $\lg\beta_i$ аз $\chi_{\text{ДМФА}}$, экстерималӣ буда, бо афзудани консентратсияи ҳалқунандаи ғайриобӣ дар маҳлул аввал кам шуда, баъд меафзояд.



Расми 3.6. -Вобастагии $\lg\beta_i$ аз $\chi_{\text{ДМФА}}$ барои комплексҳосилшавии нукраи (I) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол дар маҳлули обӣ ва консентратсияҳои гуногуни ДМФА: 1- $[\text{Ag}1\text{МИ}]^+$, 2- $[\text{Ag}(1\text{МИ})_2]^+$ ва 3- $[\text{Ag}(1\text{МИ})_3]^+$

Ҳамин гуна қонуниятро мо ҳангоми омӯзиши комплексҳосилкунии нукра бо 1МИ дар маҳлули обӣ-метанолӣ низ мушоҳида кардем (ҷадвали 3.15).

Ҷадвали 3.15. -Собитаҳои умумии устувори пайвастиҳои комплекси нукра бо 1МИ дар ҳалқунандаҳои обӣ-метанол.

$T=298,15\text{K}$. $I = 0,1$ мол / л NaClO_4

$\chi_{\text{EtOH}}, \text{хисс. моли}$	$\lg\beta_1$ $[\text{Ag}1\text{МИ}]^+$	$\lg\beta_2$ $[\text{Ag}(1\text{МИ})_2]^+$	$\lg\beta_3$ $[\text{Ag}(1\text{МИ})_3]^+$
0	$6,34 \pm 0,022$	$9,77 \pm 0,03$	$12,38 \pm 0,03$
25%	$5,45 \pm 0,04$	$8,76 \pm 0,11$	$11,87 \pm 0,06$
50%	$6,88 \pm 0,10$	$10,08 \pm 0,40$	$12,80 \pm 0,17$
75%	$7,87 \pm 0,06$	$10,34 \pm 0,3$	$13,87 \pm 0,2$

Чунин тағйирёбии собатаҳои устуворӣ вобаста аз консентратсияи ҳалкунандаи ғайриобӣ барои ин лиганди органикӣ чун қонуният дар ҳалкунандаҳои обӣ-этанолӣ, обӣ-метанолӣ ва обӣ-ДМФА мушоҳида карда мешавад.

Бо истифода аз собатаҳои термодинамикӣ, энергияи Гиббси реаксияҳои комплексҳосилшавии нукра (I) бо ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ-органикӣ бо истифода аз муодилаи Гиббс ҳисоб карда шуд.

Ҷадвали 3.16. -Қимати энергияи Гиббси реаксияи комплексҳосилшавии нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои оби-органикӣ

№	Ҳиссаи молии ҳалкунандаи ғайриобӣ, этанол	Мувозинати реаксияҳои комплексҳосилшавии нукра(I) бо 2-метилимидазол	ΔG^0 , кҶ/мол
1	10%	$Ag^+ + 2МИМ \leftrightarrow [Ag(2МИМ)]^+$	-24,46±0,40
2		$Ag^+ + 2(2МИМ) \leftrightarrow [Ag(2МИМ)_2]^+$	-44,01±0,11
3	25%	$Ag^+ + 2МИМ \leftrightarrow [Ag(2МИМ)]^+$	-25,48±0,23
4		$Ag^+ + 2(2МИМ) \leftrightarrow [Ag(2МИМ)_2]^+$	-45,38±0,06
5	50%	$Ag^+ + 2МИМ \leftrightarrow [Ag(2МИМ)]^+$	-26,11±0,06
6		$Ag^+ + 2(2МИМ) \leftrightarrow [Ag(2МИМ)_2]^+$	-46,24±0,06

№	Ҳиссаи молии ҳалкунандаи ғайриобӣ, этанол	Мувозинати реаксияҳои комплексҳосилшавии нукра(I) бо 2-этилимидазол	ΔG^0 , кҶ/мол
1	10%	$Ag^+ + 2ЭИМ \leftrightarrow [Ag(2ЭИМ)]^+$	-20,35±0,34
2		$Ag^+ + 2(2ЭИМ) \leftrightarrow [Ag(2ЭИМ)_2]^+$	-42,02±0,23
3	25%	$Ag^+ + 2ЭИМ \leftrightarrow [Ag(2ЭИМ)]^+$	-22,75±0,17
4		$Ag^+ + 2(2ЭИМ) \leftrightarrow [Ag(2ЭИМ)_2]^+$	-42,76±0,06
5	50%	$Ag^+ + 2ЭИМ \leftrightarrow [Ag(2ЭИМ)]^+$	-22,86±0,23
6		$Ag^+ + 2(2ЭИМ) \leftrightarrow [Ag(2ЭИМ)_2]^+$	-42,93±0,06

№	Ҳиссаи молии ҳалкунандаи ғайриобӣ, этанол	Мувозинати реаксияҳои комплексҳосилшавии нукра(I) бо 2-меркаптоимидазол	ΔG^0 , кҶ/мол
1	10%	$Ag^+ + 2МИ \leftrightarrow [Ag(2МИ)]^+$	-39,85±0,40

2		$\text{Ag}^+ + 2(2\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИ})_2]^+$	$-57,93 \pm 0,11$
3		$\text{Ag}^+ + 3(2\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИ})_3]^+$	$-75,20 \pm 0,06$
4		$\text{Ag}^+ + 2\text{МИ} \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИ})]^+$	$-41,62 \pm 0,06$
5	25%	$\text{Ag}^+ + 2(2\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИ})_2]^+$	$-58,78 \pm 0,46$
6		$\text{Ag}^+ + 3(2\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИ})_3]^+$	$-76,17 \pm 0,29$
7		$\text{Ag}^+ + 2\text{МИ} \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИ})]^+$	$-41,90 \pm 0,51$
8	50%	$\text{Ag}^+ + 2(2\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИ})_2]^+$	$-62,94 \pm 0,11$
9		$\text{Ag}^+ + 3(2\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИ})_3]^+$	$-78,05 \pm 0,23$

№б/т	Ҳиссаи молии ҳалкунандаи ғайриобӣ, этанол	Мувозинати реаксияҳои комплексошавии нукра(І) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол	ΔG^0 , кҶ/мол
1	10%	$\text{Ag}^+ + 1\text{МИ} \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})]^+$	$-30,67 \pm 0,23$
2		$\text{Ag}^+ + 2(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_2]^+$	$-49,77 \pm 0,63$
3		$\text{Ag}^+ + 3(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_3]^+$	$-67,39 \pm 0,34$
4	25%	$\text{Ag}^+ + 1\text{МИ} \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})]^+$	$-37,86 \pm 0,97$
5		$\text{Ag}^+ + 2(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_2]^+$	$-56,44 \pm 2,34$
6		$\text{Ag}^+ + 3(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_3]^+$	$-73,43 \pm 1,71$
7	50%	$\text{Ag}^+ + 1\text{МИ} \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})]^+$	$-44,64 \pm 1,20$
8		$\text{Ag}^+ + 2(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_2]^+$	$-58,10 \pm 0,23$
9		$\text{Ag}^+ + 3(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_3]^+$	$-73,83 \pm 0,86$

№	Ҳиссаи молии ҳалкунандаи ғайриобӣ, ДМСО	Мувозинати реаксияҳои комплексошавии нукра(І) бо 2-метилимидазол	ΔG^0 , кҶ/мол
1	10%	$\text{Ag}^+ + 2\text{МИМ} \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИМ})]^+$	$-30,10 \pm 0,34$
2		$\text{Ag}^+ + 2(2\text{МИМ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИМ})_2]^+$	$-48,46 \pm 0,17$
3	25%	$\text{Ag}^+ + 2\text{МИМ} \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИМ})]^+$	$-34,83 \pm 0,40$
4		$\text{Ag}^+ + 2(2\text{МИМ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИМ})_2]^+$	$-52,17 \pm 0,29$
5	50%	$\text{Ag}^+ + 2\text{МИМ} \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИМ})]^+$	$-42,42 \pm 1,71$
6		$\text{Ag}^+ + 2(2\text{МИМ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИМ})_2]^+$	$-56,96 \pm 0,57$

№б/т	Ҳиссаи молии ҳалкунандаи ғайриобӣ, ДМСО	Мувозинати реаксияҳои комплексошавии нукра(І) бо 2-этилимидазол	ΔG^0 , кҶ/мол
1	10%	$\text{Ag}^+ + 2\text{ЭИМ} \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{ЭИМ})]^+$	$-19,04 \pm 3,42$

2		$\text{Ag}^+ + 2(2\text{ЭИМ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{ЭИМ})_2]^+$	$-39,51 \pm 0,17$
3	25%	$\text{Ag}^+ + 2\text{ЭИМ} \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{ЭИМ})]^+$	$-20,13 \pm 0,57$
4		$\text{Ag}^+ + 2(2\text{ЭИМ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{ЭИМ})_2]^+$	$-42,42 \pm 0,11$
5	50%	$\text{Ag}^+ + 2\text{ЭИМ} \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{ЭИМ})]^+$	$-27,20 \pm 0,23$
6		$\text{Ag}^+ + 2(2\text{ЭИМ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{ЭИМ})_2]^+$	$-43,73 \pm 0,17$

№	Ҳиссаи молии ҳалқунандаи ғайриобӣ, ДМСО	Мувозинати реаксияҳои комплексҳосилшавии нукра(І) бо 2-меркаптоимидазол	ΔG^0 , кҶ/мол
1	10%	$\text{Ag}^+ + 2\text{МИ} \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИ})]^+$	$-40,94 \pm 0,23$
2		$\text{Ag}^+ + 2(2\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИ})_2]^+$	$-59,81 \pm 0,51$
3		$\text{Ag}^+ + 3(2\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИ})_3]^+$	$-72,06 \pm 1,71$
4	25%	$\text{Ag}^+ + 2\text{МИ} \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИ})]^+$	$-37,51 \pm 0,06$
5		$\text{Ag}^+ + 2(2\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИ})_2]^+$	$-59,64 \pm 0,06$
6	50%	$\text{Ag}^+ + 2\text{МИ} \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИ})]^+$	$-33,41 \pm 0,06$
7		$\text{Ag}^+ + 2(2\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(2\text{МИ})_2]^+$	$-57,98 \pm 0,06$

№	Ҳиссаи молии ҳалқунандаи ғайриобӣ, ДМСО	Мувозинати реаксияҳои комплексҳосилшавии нукра(І) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол	ΔG^0 , кҶ/мол
1	10%	$\text{Ag}^+ + 1\text{МИ} \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})]^+$	$-38,31 \pm 0,74$
2		$\text{Ag}^+ + 2(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_2]^+$	$-56,56 \pm 0,57$
3		$\text{Ag}^+ + 3(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_3]^+$	$-72,12 \pm 0,57$
4	25%	$\text{Ag}^+ + 1\text{МИ} \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})]^+$	$-42,93 \pm 0,34$
5		$\text{Ag}^+ + 2(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_2]^+$	$-60,26 \pm 1,08$
6		$\text{Ag}^+ + 3(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_3]^+$	$-75,14 \pm 0,86$
7	50%	$\text{Ag}^+ + 1\text{МИ} \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})]^+$	$-45,38 \pm 1,71$
8		$\text{Ag}^+ + 2(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_2]^+$	$-62,83 \pm 1,14$
9		$\text{Ag}^+ + 3(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_3]^+$	$-76,28 \pm 1,14$

№	Ҳиссаи молии ҳалқунандаи ғайриобӣ, ДМФА	Мувозинати реаксияҳои комплексҳосилшавии нукра(І) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол	ΔG^0 , кҶ/мол
1	25%	$\text{Ag}^+ + 1\text{МИ} \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})]^+$	$-30,84 \pm 0,23$
2		$\text{Ag}^+ + 2(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_2]^+$	$-49,89 \pm 0,63$
3		$\text{Ag}^+ + 3(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_3]^+$	$-67,45 \pm 0,34$

4	50%	$\text{Ag}^+ + 1\text{МИ} \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})]^+$	$-42,99 \pm 0,34$
5		$\text{Ag}^+ + 2(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_2]^+$	$-60,21 \pm 1,08$
6		$\text{Ag}^+ + 3(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_3]^+$	$-75,14 \pm 0,86$
7	75%	$\text{Ag}^+ + 1\text{МИ} \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})]^+$	$-45,33 \pm 1,54$
8		$\text{Ag}^+ + 2(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_2]^+$	$-62,83 \pm 5,13$
9		$\text{Ag}^+ + 3(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_3]^+$	$-76,28 \pm 4,56$

№	Ҳиссаи молии ҳалқунандаи ғайриобӣ, метанол	Мувозинати реаксияҳои комплексҳосилшавии нукра(I) бо 1-метил-2- меркаптоимидазол	ΔG^0 , кҶ/мол
1	25%	$\text{Ag}^+ + 1\text{МИ} \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})]^+$	$-31,07 \pm 0,23$
2		$\text{Ag}^+ + 2(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_2]^+$	$-49,94 \pm 0,63$
3		$\text{Ag}^+ + 3(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_3]^+$	$-67,67 \pm 0,34$
4	50%	$\text{Ag}^+ + 1\text{МИ} \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})]^+$	$-39,22 \pm 0,57$
5		$\text{Ag}^+ + 2(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_2]^+$	$-57,47 \pm 2,28$
6		$\text{Ag}^+ + 3(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_3]^+$	$-72,98 \pm 0,97$
7	75%	$\text{Ag}^+ + 1\text{МИ} \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})]^+$	$-44,87 \pm 0,34$
8		$\text{Ag}^+ + 2(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_2]^+$	$-58,95 \pm 1,71$
9		$\text{Ag}^+ + 3(1\text{МИ}) \leftrightarrow [\text{Ag}(1\text{МИ})_3]^+$	$-79,08 \pm 1,14$

Таҳлили тағйирёбии энергияи Гиббси ҳосилшавии пайвастаҳои координатсионии нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ-органикӣ нишон дод, ки (ҷадвали 3.16) ҳамон қонуниятҳое, ки дар тағйирёбии собитҳои устувории пайвастаҳои координатсионӣ вобаста ба таркиби ҳалқунандаи обӣ-органикӣ мушоҳида мешаванд, барои энергияи Гиббс низ хос аст.

Чамъбасти таҳқиқотҳои гузаронидашуда нишон дод, ки комплексҳосилшавии нукра (I) бо ҳосилаҳои имидазол дар об ва ҳалқунандаҳои обӣ-органикии таркибашон тағйирёбанда зинагӣ мегузарад. Дар асоси таҳқиқотҳои гузаронидашуда қатори тағйирёбии устувории пайвастаҳои комплекси нукра (I) вобаста аз гурӯҳҳои функционалии таркиби молекулаи имидазол пешниҳод гардид. Инчунин, таъсири ҳалқунандаҳои обӣ-органикӣ ба параметрҳои термодинамикии комплексҳосилшавии ионҳои нукра (I) бо ҳосилаҳои имидазол омӯхта

шуда, қонунияти тағйирёбии устувории термодинамикии комплексҳо вобаста аз табиати ҳалкунандаи ғайриобӣ (этанол, ДМСО, ДМФА, метанол) нишон дода шуд. Натиҷаҳои ба дастовардашуда имконияти дар амал истифода намудани ҳалкунандаҳои обӣ-органикиро барои ҳосилкунии пайвастиҳои комплекси устувортари нуқра (I) бо лигандҳои амидӣ ва тιοамидӣ нисбат ба маҳлулҳои обӣ нишон медиҳанд.

БОБИ 4. СОЛВАТАТСИЯШАВИИ РЕАГЕНТҶО ВА ТАЪСИРИ ОН БА МУВОЗИНАТИ РЕАКСИЯИ КОМПЛЕКСҶОСИЛШАВИ

Барои шарҳ додани таъсири ҳалкунанда ба мувозинати реаксияи комплексҶосилшавии нукра(I) бо ҳосилаҳои имидазол мо аз усули солвататсионӣ-термодинамикӣ истифода намудем. Яъне, таъсири табиати ҳалкунандаро ба мувозинати химиявӣ, дарназардошти солвататсияшавии моддаҳои дар реаксия иштироккунанда, баҳо додем.

Профессор В.А. Шарнин дар қорҳои [266-272] муайян намудааст, ки ба параметрҳои термодинамикии мувозинати реаксияи комплексҶосилшавии *d*-металлҳо бо лигандҳои амминӣ ва карбоксилатӣ ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалкунандаи бинарӣ солвататсияшавии лиганди органикӣ таъсири назаррас дорад. Баъдан профессор Усачёва Т.Р. [272] ҳангоми омузиши реаксияи комплексҶосилшавии нукра (I) бо краун эфирҳо муайян кардааст, ки:

– ҳолати солватии краун эфирҳо ҳангоми гузаштан аз об ба маҳлули обӣ-органикӣ кам тағйир ёфта, дар устувории ҳосилшавии комплекс таъсири муайянкунанда надорад;

– фарқият дар ҳолатҳои солватии ионӣ-комплексӣ ва лиганд низ на он қадар калон аст $\Delta_{tr}G^0([Ag18K6]^+) - \Delta_{tr}G^0(18K6)$;

– тағйирёбии $\Delta_{tr}G^0(Ag^+)$ вобаста аз таркиби ҳалкунанда бо тағйирёбии функсияи $\Delta_{tr}G^0_r = f(X_2)$ акси оинавӣ дорад. Аз ин ҷо хулоса карда мешавад, ки устувории ҳосилшавии пайвастагии комплексӣ ҳангоми гузаштан аз об ба маҳлули бинарӣ аз солвататсияшавии иони марказӣ вобаста аст.

Ҳамин тавр, аз нуқтаи назари илмӣ-амалӣ бисёр муҳим аст, ки тадбиқи қонуниятҳои дар болоовардашудаи таъсири ҳалкунандаро ба мувозинати реаксияи комплексҶосилшавии нукра (I) бо дигар лигандҳо, аз ҷумла бо ҳосилаҳои имидазол баҳо дода, маҳлулҳои обӣ-органикиро барои мақсаднок лағжондани мувозинати реаксия дар маҳлулҳои ин пайвастҳо истифода барем.

Дар ин боб натиҷаи корҳои илмӣ -таҳқиқотӣ, ки дар мақолаҳои [251-255] муаллиф ҷамъбаст шудаанд, оварда шудааст.

4.1. Солвататсияшавии реагентҳо ва таъсири он ба тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияи комплексошавии нукра(I) бо 2-меркаптоимидазол дар ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ

Собитаҳои умумии устувории комплексҳои 2МИ бо нукраи (I) дар қувваҳои ионии 0,1 ва 0,2 мол/л NaClO_4 муайян карда шуда, аз рӯи онҳо собитаҳои термодинамикии ҳосилшавии ин комплексҳо ҳисоб карда шудаанд [257]. Дар ҷадвалҳои 4.1. ва 4.2. қиматҳои собитаҳои термодинамикии устувории комплексҳои нукра(I) бо 2МИ дар ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ дар ҳароратҳои 298,15 ва 308,15K оварда шудааст.

Ҷадвали 4.1. - Собитаҳои термодинамикии комплексҳои нукра (I) бо 2МИ дар ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ дар ҳарорати 298,15K

χ_{EtOH} , ҳис. мол.	$\lg\beta_1^0$ [Ag2МИ] ⁺	$\lg\beta_2^0$ [Ag(2МИ) ₂] ⁺	$\lg\beta_3^0$ [Ag(2МИ) ₃] ⁺
0,00	7,34±0,06	10,58±0,02	13,25±0,02
0,10	6,99±0,07	10,16±0,02	13,19±0,01
0,25	7,30±0,01	10,31±0,08	13,36±0,05
0,5	7,35±0,09	11,04±0,02	13,69±0,04

Ҷадвали 4.2. - Собитаҳои термодинамикии комплексҳои нукра (I) бо 2МИ дар ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ дар ҳарорати 308,15K

χ_{EtOH} , ҳис. мол.	$\lg\beta_1^0$ [Ag2МИ] ⁺	$\lg\beta_2^0$ [Ag(2МИ) ₂] ⁺	$\lg\beta_3^0$ [Ag(2МИ) ₃] ⁺
0,00	6,70±0,09	10,08±0,03	12,99±0,03
0,10	6,64±0,06	9,83±0,02	12,65±0,02
0,25	6,95±0,02	9,98±0,07	12,82±0,04
0,50	7,00±0,08	10,71±0,03	13,15±0,06

Таҳлили маълумоти ҷадвалҳои 4.1. ва 4.2. нишон медиҳанд, ки барои комплексҳои нукра(I) бо 2-меркаптоимидазол ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ вобастагии $\lg\beta_i^0=f(\chi_{\text{EtOH}})$ экстремалӣ буда, минимум дар ин вобастагӣ ба консентратсияи 0,1 ҳиссаи молӣ-этанолӣ рост меояд. Дар умум, ҳангоми гузариш аз об ба ҳалкунандаҳои обӣ-этанолӣ, ки дар он консентратсияи ҳалкунандаи ғайриобӣ 0,5 ҳиссаи

молиро ташкил медиҳад устувории комплексҳо бисёр тағйир намеёбанд. Ин далели эксперименталиро тавассути таҳлили саҳми солвататсияи реагентҳо ба тағйирёбии устувории комплексҳои $[Ag(2МИ)]^+$, $[Ag(2МИ)_2]^+$ ва $[Ag(2МИ)_3]^+$ ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ шарҳ додан мумкин аст.

Бо назардошти усули солвататсионӣ-термодинамикӣ, таҳлили динамикаи саҳми солвататсияи реагентҳо ба тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияҳо дар асоси муодилаҳои зерин гузаронида шуд:

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

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

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

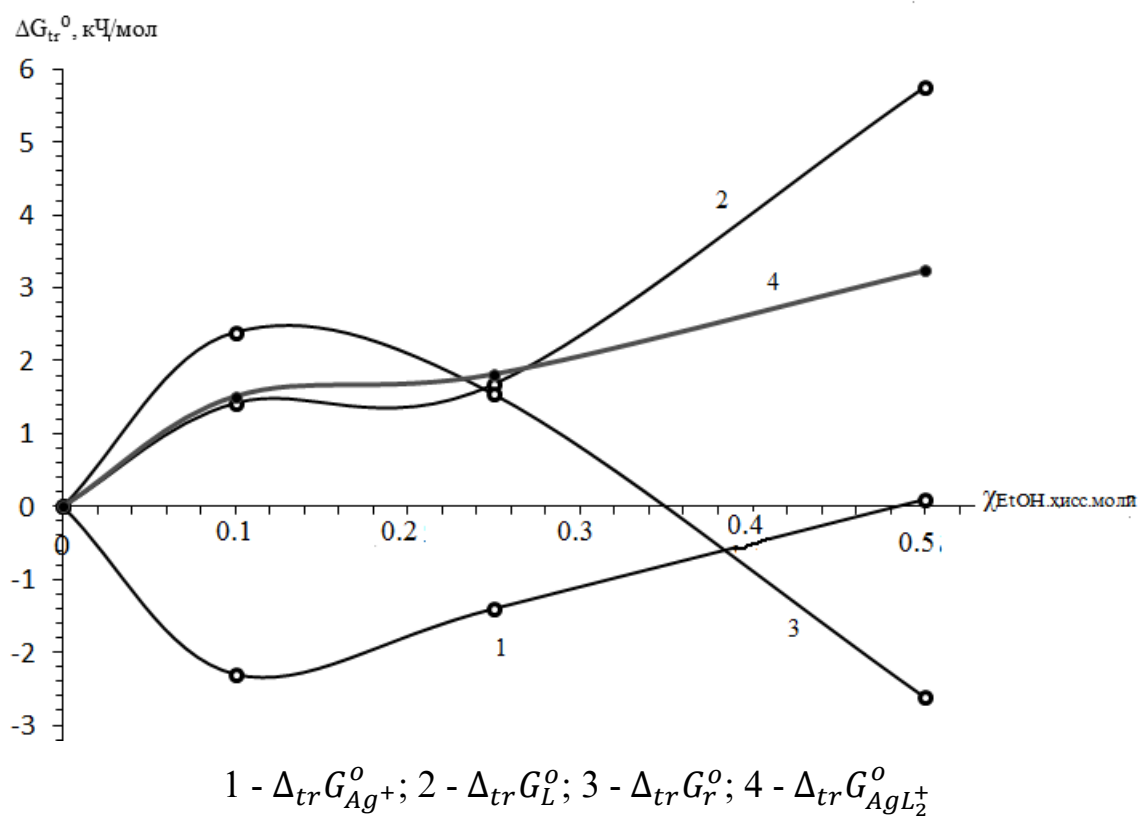
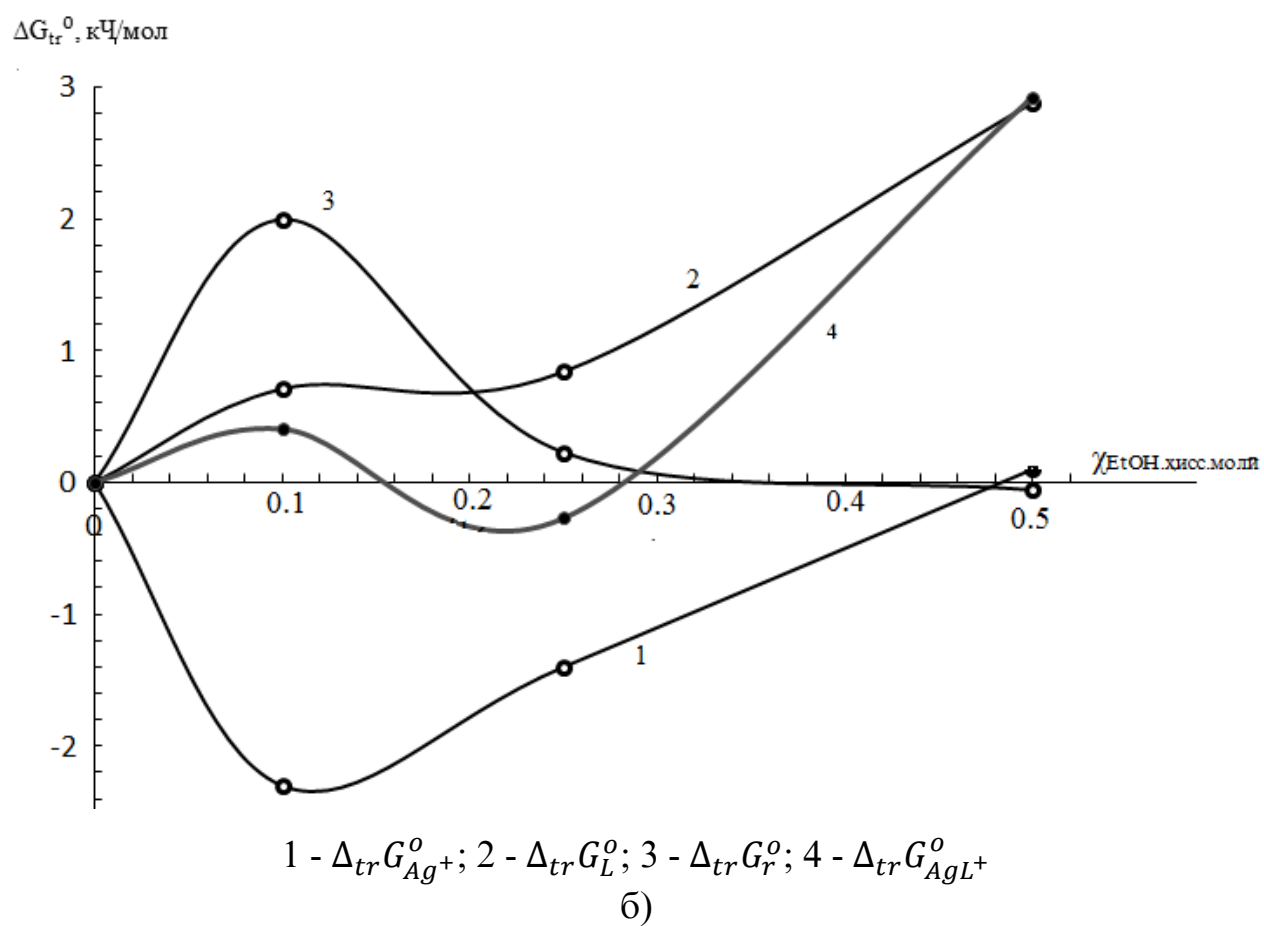
Қайд кардан лозим ба маврид аст, ки қиматҳои ададии $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^0$ дар адабиёт мавҷуд буда мо онро аз қори [173] гирифта, барои ҳисобҳо истифода бурдем. Бузургии $\Delta_{tr}G_L^0$ аз тарафи мо ба таври эксперименталӣ гардида, қиматҳои он дар боби 2 оварда шудаанд. $\Delta_{tr}G_r^0$ -гузариши реаксия аз маҳлули обӣ ба маҳлули бинарӣ аз рӯи муодилаи зерин ҳисоб карда шуд.

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

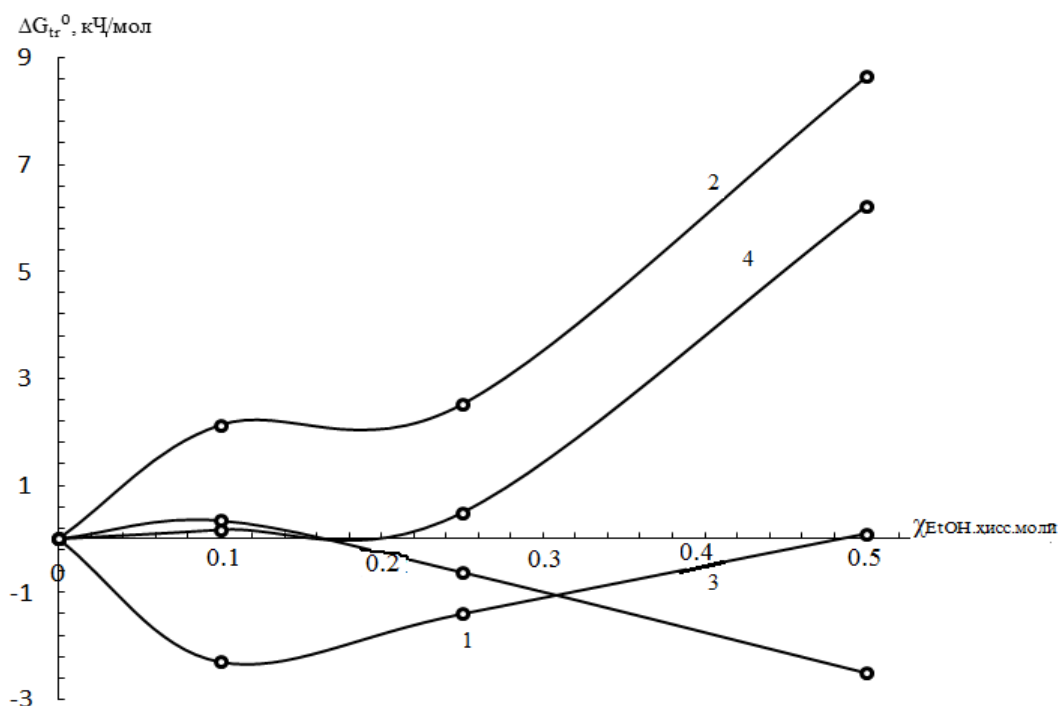
Қиматҳои ададии $\Delta_{tr}G_{AgL^+}^0$, $\Delta_{tr}G_{AgL_2^+}^0$ ва $\Delta_{tr}G_{AgL_3^+}^0$ аз муодилаҳои 1-3 бароварда шуданд.

Дар расмҳои 4.1. (а,б,с) таносуби саҳми солвататсияшавии реагентҳо ба тағйирёбии устувории комплексҳои нукра(І) бо 2МИ дар маҳлулҳои обӣ-этанолӣ оварда шудааст.

а)



в)



Расми 4.1. (а, б, в). - Саҳми солвататсияи реагентҳо дар тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияи комплекссҳосилшавии нукра (I) бо 2МИ дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ: 1 - $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^0$; 2 - $\Delta_{tr}G_L^0$; 3 - $\Delta_{tr}G_r^0$; 4 - $\Delta_{tr}G_{AgL_3^+}^0$

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

Таъсири солвататсияшавии реагентҳо ба устувории комплексе, ки дар таркибаш се молекулаи 2-меркаптоимидазол дорад, дар ин таносуби об ва этанол дигар ҳел сурат мегирад. Барои ин зарраи комплексӣ компенсатсияи мутақобилаи ҳиссаи солвататсияи иони марказӣ ва 2-меркаптоимидазол мушоҳида мешавад. Дар натиҷа, тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксия бо тағйирёбии ҳолати солвататсияшавии зарраи комплексӣ муайян карда мешавад.

Бо зиёдшавии консентратсияи этанол дар маҳлули обӣ-этанолӣ саҳми солвататсияи реагентҳо дар тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши

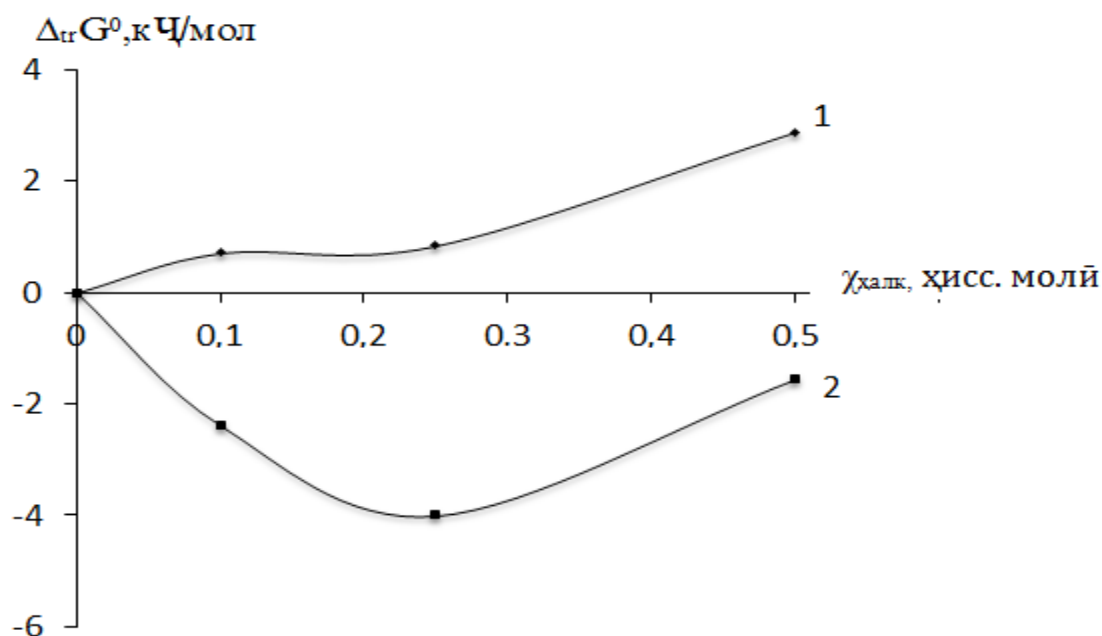
реаксияи комплексҳосилшавии нукра(I) бо 2-меркаптоимидазол дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ мураккаб мегардад.

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

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

Диметилсулфоксид (ДМСО) ҳамчун ҳалқунанда дар саноати химиявӣ, фарматсевтӣ ва тиб васеъ истифода бурда мешавад. Ин ҳалқунанда қобилияти баланди донорӣ ва поляризатсиякунӣ дошта, метавонад тавассути солвататсияшавии моддаҳои дар реаксия иштироккунанда таъсири худро ба мувозинати реаксияи химиявӣ расонад. Таҳлили адабиёт [173] нишон дод, ки солвататсияи иони нукра

ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалқунандаи обӣ- ДМСО мунтазам меафзояд. Дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ ин қонуният дигар ҳел аст (расми 4.1 а, б, в). Солвататсияи молекулаи 2-меркаптоимидазол ҳангоми гузаштан аз об ба маҳлули обӣ-этанолӣ ва обӣ –ДМСО аз якдигар куллан фарқ мекунамд (расми 4.2).

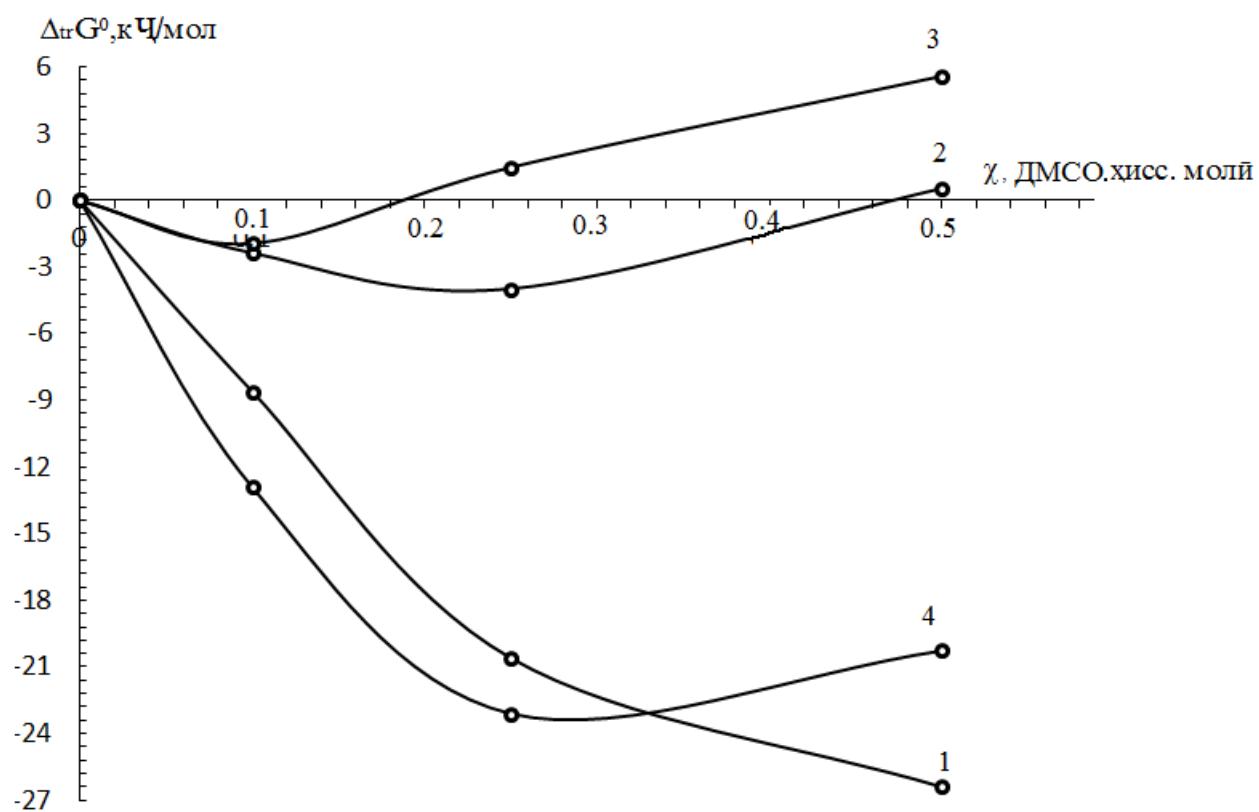


Расми 4.2. -Солвататсияи 2МИ дар ҳалқунандаи 1-обӣ-этанолӣ; 2-обӣ-ДМСО

Дар ҷадвали 3.11. собитаҳои умумии устувории пайвастҳои комплекси нукра(І) бо 2-меркаптоимидазол дар ду ҳарорат дар ҳалқунандаҳои обӣ-ДМСО оварда шудааст. Аз ҷадвал дидан мумкин аст, ки моно- ва бикомплекс дар ҳама таносубҳои ҳалқунандаи обӣ-ДМСО ҳосил шуда, трискомплекс дар об ва ҳалқунандае, ки 0,1 ҳиссаи молии ДМСО дорад, ҳосил мешавад. Инчунин, тамоюли камшавии собитаҳои устуворӣ ҳангоми аз об ба маҳлули обӣ-ДМСО гузаштан мушоҳида мешавад.

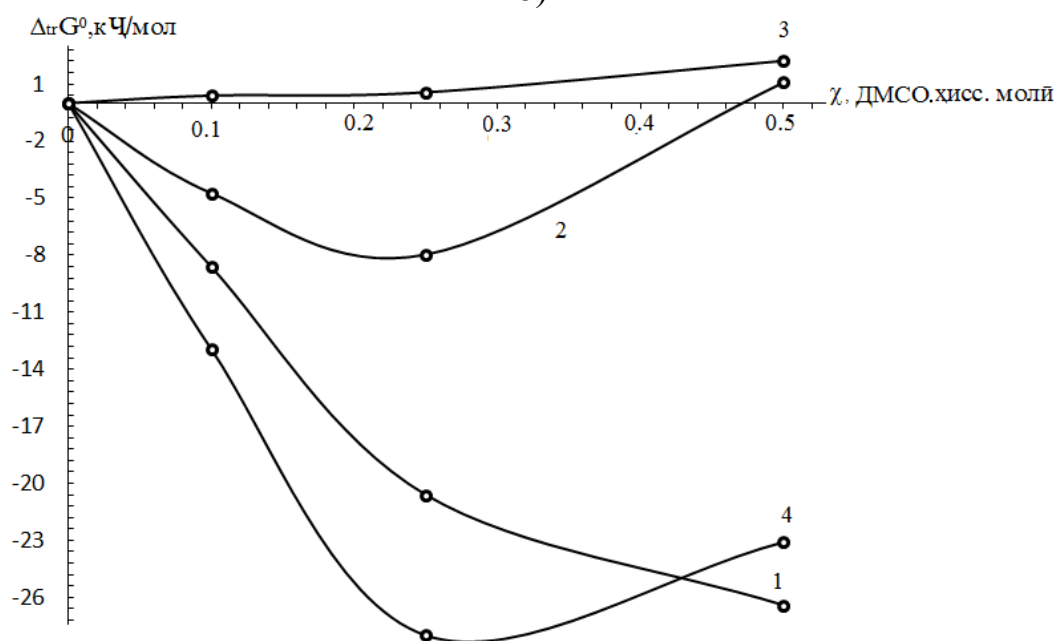
Дар расми 4.3. а, б, в таносуби саҳми солвататсияшавии реагентҳо ба тағйирёбии устувории комплексҳои нукра(І) бо 2МИ дар маҳлулҳои обӣ- ДМСО нишон дода шудааст.

а)



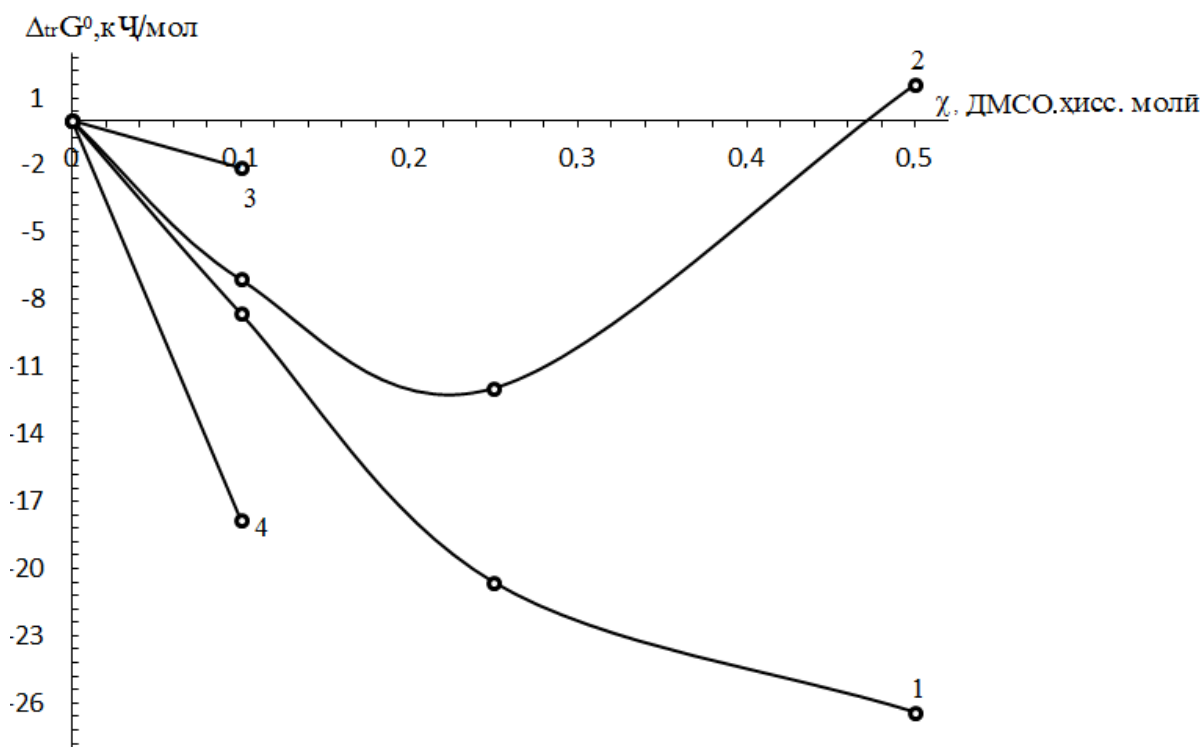
1 - $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^0$; 2 - $\Delta_{tr}G_{AgL^+}^0$; 3 - $\Delta_{tr}G_{AgL_2^+}^0$; 4 - $\Delta_{tr}G_{AgL_3^+}^0$

б)



1 - $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^0$; 2 - $\Delta_{tr}G_{AgL^+}^0$; 3 - $\Delta_{tr}G_{AgL_2^+}^0$; 4 - $\Delta_{tr}G_{AgL_3^+}^0$

в)



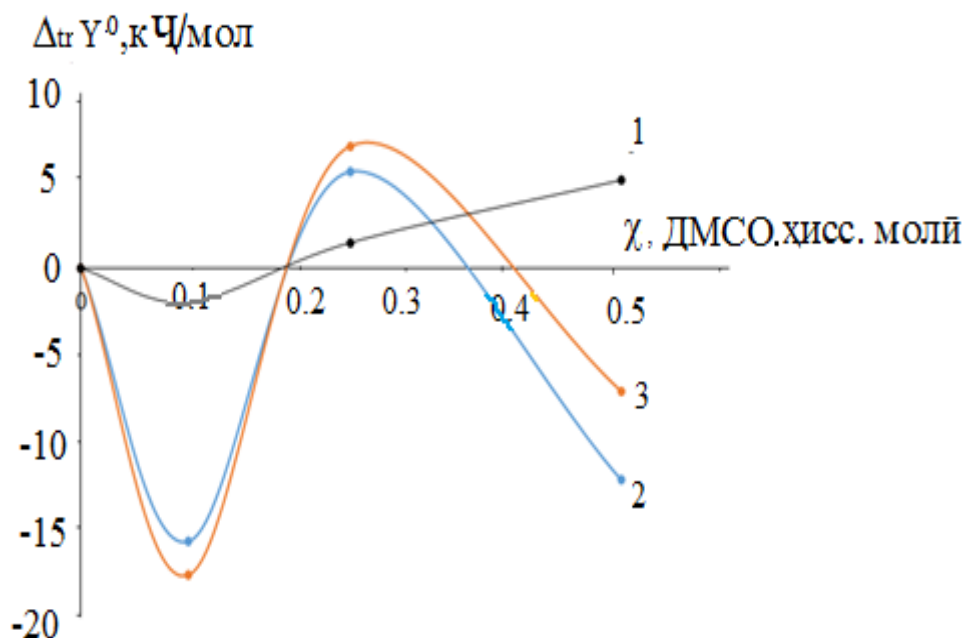
Расми 4.3. (а, б, в) -Саҳми солвататсияи реагентҳо дар тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияи комплексҳосилшавии нукра (I) бо 2МИ дар ҳалқунанда обӣ-ДМСО

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

Барои системаи монолигандии нукра бо 2-меркаптоимидазол муқаррар карда шуд, ки тағйирёбии ҳолати солватасияи ҷузъҳои реаксия ҳангоми гузриш аз об ба муҳитҳои обӣ-ДМСО ба мувозинати комплексҳосилшавӣ таъсири гуногун мерасонад. Афзоиши солвататсияи иони нукра ба ҷойивазкунии мувозинат ба самти ҷузъҳои ибтидоӣ мусоидат намуда, ба раванди ҳосилшавии комплекс таъсири назаррс намерасонад. Таъсири тағйирёбии ҳолати солватии 2-меркатоимидзол дар ин ҳолат хеле суст зоҳир мегардад (расми 4.3 а). Тағйирёбии ҳолати солватии зарраи комплексӣ, баръакс, ба мувозинати комплексҳосилшавӣ таъсири мусбат мерасонад. Дар натиҷа таъсири умумии омилҳои солватасионӣ дар каме зиёд шудани энергияи Гиббс, ки барои гузариши раексия зоҳир мешавад ҳнгоми ҳиссаи молии ДМСО ба 0,5 расидан тақрибан 5кДж/мол-ро ташкил медиҳад. Ҳамин қонуният барои ҳосилшавии бискомплекс низ ҷой дорад (расми 4.3 б).

Чи тавре, ки дар боло кайд карда гузаштем, трискомплекс фақат дар об ва ҳалқунандае, ки 0,1 ҳиссаи молии ДМСО дорад, ҳосил шуда, дар концентратсияи баландтари ДМСО ҳосил намешавад. Таҳлили расми 4.3. (с) нишон медиҳад, ки дар концентратсияҳои баланди ДМСО дар ҳалқунандаи об-ДМСО солвататсияи 2-меркаптоимидазол дучанд зиёд шуда, сабаби асосии ҳосил нашудани трискомплекс ба ҳисоб меравад.

Дар расми 4.4 маълумот дар бораи таъсири таркиби маҳлули об-диметилсулфоксидӣ ба хусусиятҳои термодинамикии реаксияи ҳосилшавии монокомплекси таркибаш $[Ag(2MI)]^+$ пешниҳод шудааст.



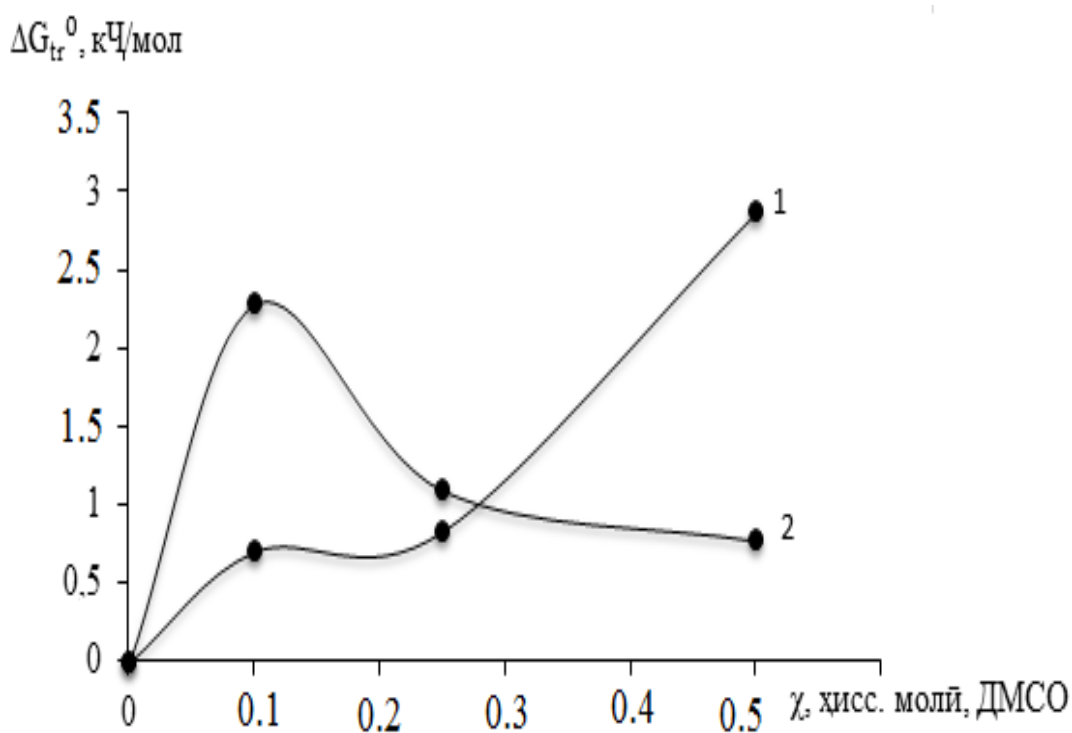
Расми 4.4. -Тағйироти хусусиятҳои термодинамикии ҳосилшавии $[Ag(2MI)]^+$ дар ҳалқунандаи H_2O -ДМСО: 1- $\Delta_{tr}G^0$, 2- $T\Delta_{tr}S^0$, 3- $\Delta_{tr}H^0$

Камшави $\Delta_{tr}G^0$ бо афзудани концентратсияи ДМСО дар маҳлули об- органикӣ то 0,1 ҳисс. молӣ фарқияти ҳиссаи $\Delta_{tr}H^0$ - $T\Delta_{tr}S^0$ буда, муайянкунанда дар қимати манфӣ қабул кардани $\Delta_{tr}G^0$ дар ин концентратсия камшавии энталпия мебошад. Баръакс дар концентратсияи 0,25 ҳисс. молии ДМСО, қимати мусбат қабул кардани $\Delta_{tr}G^0$ аз қимати мусбати бузургии $T\Delta_{tr}S^0$ вобаста аст. Ҳангоми ба 0,5 ҳисс. молӣ баробар шудани концентратсияи ДМСО дар маҳлули бинарӣ, фарқияти

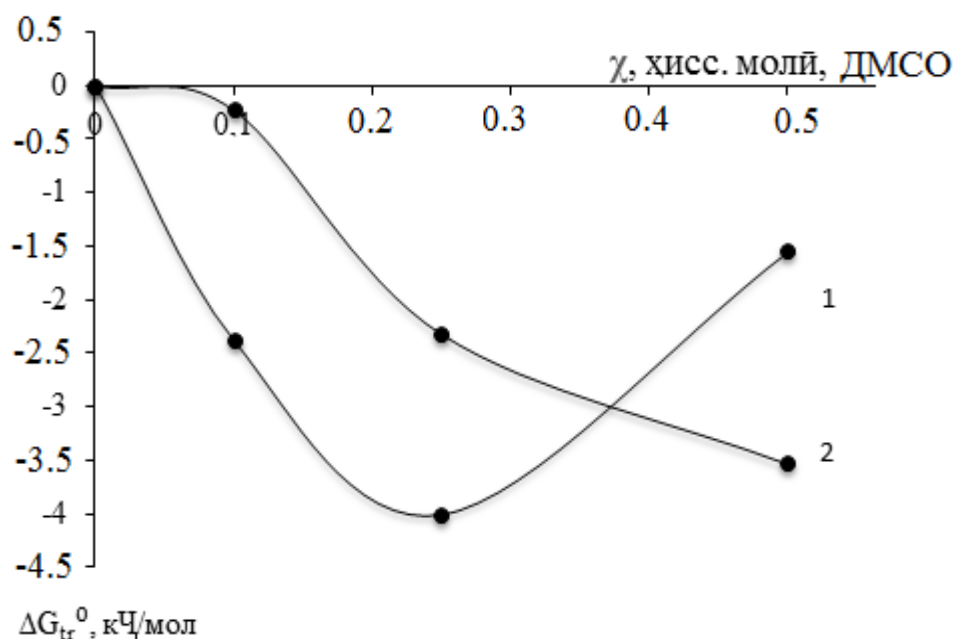
бузургиҳои ($\Delta_{tr}H^0 - T\Delta_{tr}S^0$) ба $5,06 \text{ кҶ} \cdot \text{мол}$ баробар аст. Муайянкунанда дар кимати мусбат қабул кардани $\Delta_{tr}G^0$ камшавии энтропия мебошад.

4.2. Саҳми солвататсияшавии реагентҳо дар тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияи комплексҳосилшавии нукра(I) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол дар ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ

Ба таркиби молекулаи моддаи органикӣ ворид намудани радикалҳои алкилӣ, одатан, ба параметрҳои физикӣ-химиявии онҳо, аз ҷумла солвататсияшавиашон таъсир мерасонад. Дар расмҳои 4.5. ва 4.6. энергияи Гиббси солвататсияи 2-меркаптоимидазол ва 1-метил-2-меркаптоимидазол дар ҳалкунандаҳои обӣ-этанолӣ ва обӣ-ДМСО оварда шудааст.



Расми 4.5. -Тағйирёбии энергияи Гиббс ҳангоми гузариши 2-меркаптоимидазол (1) ва 1-метил-2-меркаптоимидазол (2) аз об ба ҳалкунандаҳои обӣ-этанолӣ дар $298,15 \text{ K}$



Расми 4.6. -Тағйирёбии энергияи Гиббс ҳангоми гузариши 2-меркаптомидазол (1) ва 1-метил-2-меркаптомидазол (2), аз об ба ҳалқунандаҳои обӣ-диметилсулфоксидӣ дар 298,15К

Аз расмҳои овардашуда дидан мумкин аст, ки ворид намудани гурӯҳи метилӣ ба таркиби 2-меркаптоимидазол ба солвататсияи молекулаи 1-метил-2-меркаптоимидазол, чи дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ ва чи дар обӣ-ДМСО, таъсири муайян дорад. Мисол, дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ ворид намудани гурӯҳи метилӣ ба таркиби ин молекула солвататсияи 1-метил-2-меркаптоимидазолро аввал зиёд намуда баъд нисбат ба 2-меркаптоимидазол суст мекунад. Чунин тағйирёбии солвататсияшавии 1-метил-2-меркаптоимидазол ба қобилияти комплексхосишавии он таъсир мерасонад.

Дар ҷадвали 3.10. (г) қиматҳои собитҳои устувории комплексҳои нукра(І) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол дар маҳлули обӣ-этанолӣ, ки аз тарафи мо муайян гардидааст, оварда шудааст. Нишон дода шуд, ки вобастагии $\lg \beta_i$ аз χ_{EtOH} экстрималӣ аст, яъне, бо зиёд шудани консентратсияи спирт дар ҳалқунадаи бинарӣ собитҳои устуворӣ аввал кам шуда, баъд меафзояд.

Барои шарҳ додани чунин тағйирёбии собитаи устуворӣ аз усули солвататсионӣ-термодинамикӣ истифода кардем. Бо назардошти усули солвататсионӣ-термодинамикӣ, таҳлили динамикаи сахми солвататсияи реагентҳо ба тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияҳо дар асоси муодилаҳои 1-3 гузаронида шуд. Қайд кардан лозим аст, ки қиматҳои ададии $\Delta_{tr}G_{Ag}^0$ дар адабиёт мавҷуд буда, мо онро аз қори [173] гирифта, барои ҳисобҳо истифода бурдем. Бузургии $\Delta_{tr}G_L^0$, L-1-метил-2-меркаптоимидазол аз тарафи мо ба таври эксперименталӣ муайян карда шуда, қиматҳои он дар боби 2 оварда шудаанд. $\Delta_{tr}G_r^0$ -гузариши реаксия аз маҳлули обӣ ба маҳлули бинарӣ аз рӯи муодилаи зерин ҳисоб карда шуд:

$$\Delta_{tr}G_r^0 = \Delta G_{H_2O-хал} - \Delta G_{H_2O} \quad (5)$$

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

Қиматҳои тағйироти энергияи Гиббси гузариш барои 1-метил-2-меркаптоимидазол, иони нуқра, реаксияи комплексҳосилшавӣ, инчунин зарраҳои комплексӣ дар нисбатҳои гуногуни ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ дар ҷадвали 4.3. оварда шудаанд.

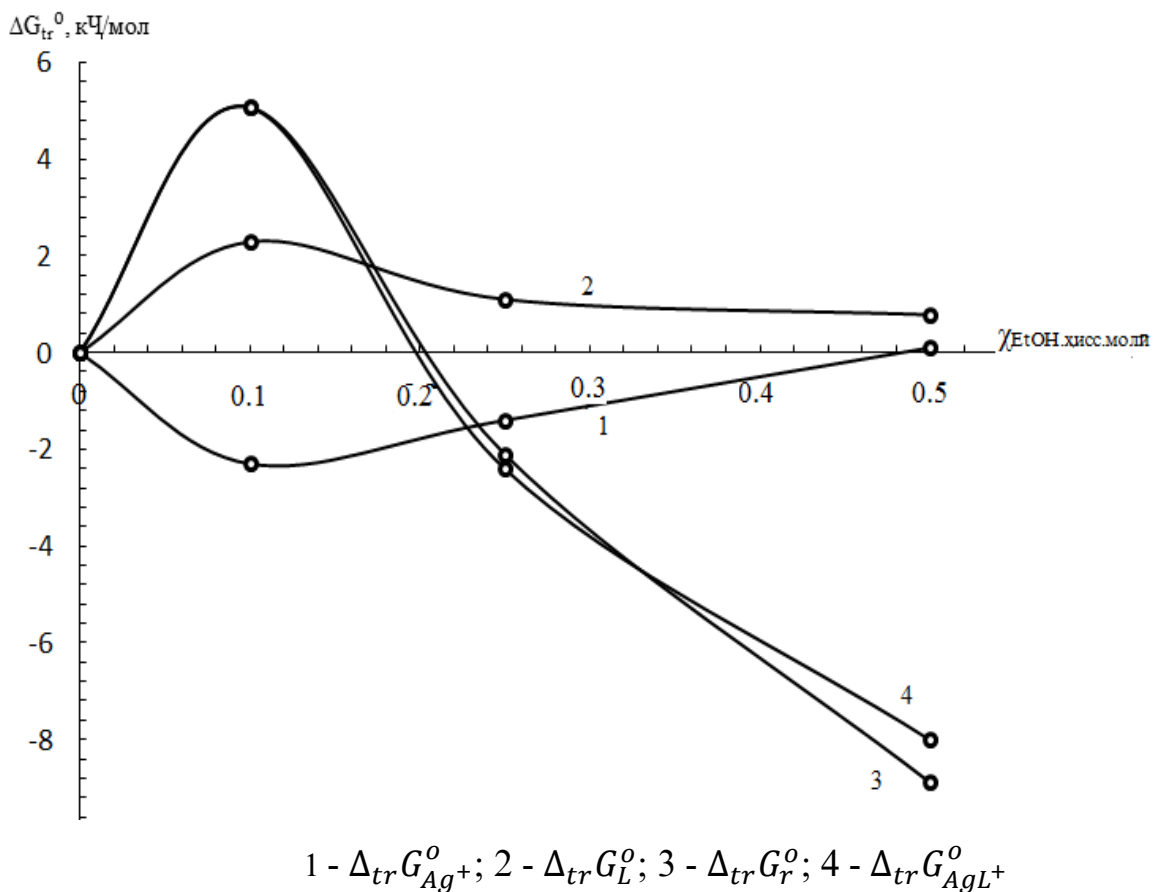
Ҷадвали 4.3. -Қимати энергияи Гиббси гузариши 1-метил-2-меркаптоимидазол, иони нуқра, реаксияҳои зинагии ҳосилшавии зарраи комплексӣ дар таносубҳои гуногуни маҳлули обӣ-этанолӣ. $T=298.15K$

$\Delta_{tr}G^0$	χ_{EtOH} , ҳисс. моӣ		
	0,10	0,25	0,50
$\Delta_{tr}G_{1MI}^0$	2,29	1,10	0,78
$\Delta_{tr}G_{Ag^+}^0$ [173]	-2,30	-1,40	0,10
$\Delta_{tr}G_{r1}^0$	5,10	-2,10	-8,90
$\Delta_{tr}G_{r2}^0$	5,6	-1,10	-2,70
$\Delta_{tr}G_{r3}^0$	2,80	-3,3	-3,6
$\Delta_{tr}G_{[Ag(1MI)]^+}^0$	5,1	-2,4	-8,01
$\Delta_{tr}G_{[Ag(1MI)_2]^+}^0$	7,86	-0,28	-1,10
$\Delta_{tr}G_{[Ag(1MI)_3]^+}^0$	7,4	-1,4	1,34

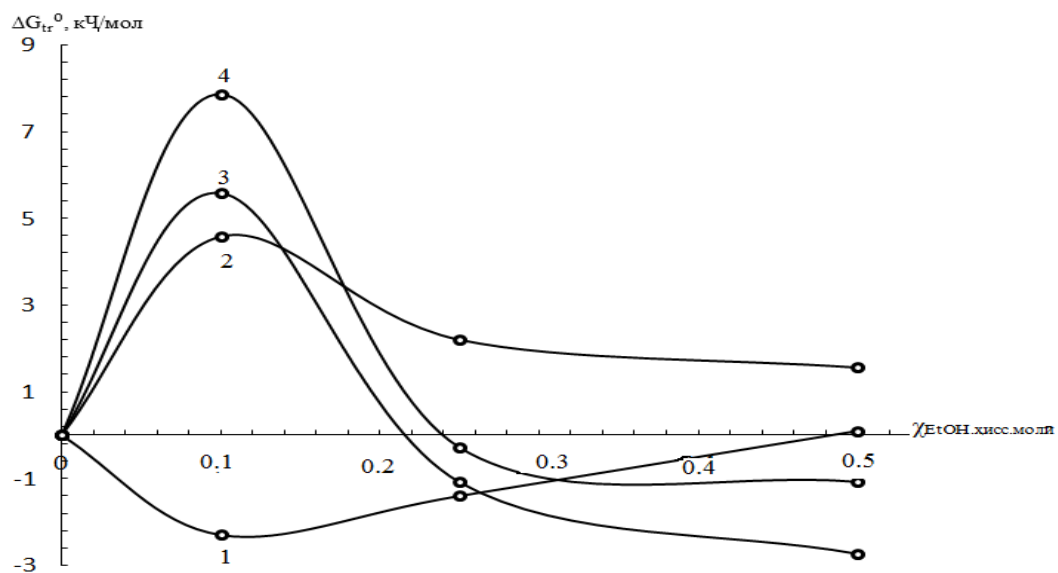
Аз маълумоти чадвал бармеояд, ки вобастагии тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияҳо ($\Delta_{tr}G^0_{tr}$) аз миқдори ҳалқунандаи ғайриобӣ характери экстремалӣ дорад. Ҳангоми гузариш аз об ба ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ, ки дорои 0.10 ҳиссаи молии спирт аст, бузургии $\Delta_{tr}G^0_{tr}$ меафзояд ва баъдан коҳиш меёбад.

Дар расми 4.7 (а) таҳлили таъсири ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ ба тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияи ҳосилшавии монокомплекси иони нуқра бо 1МИ ва ба тағйирёбии энергияи Гиббси солватсияи иштирокчиёни комплексҳосилшавӣ оварда шудааст.

а)

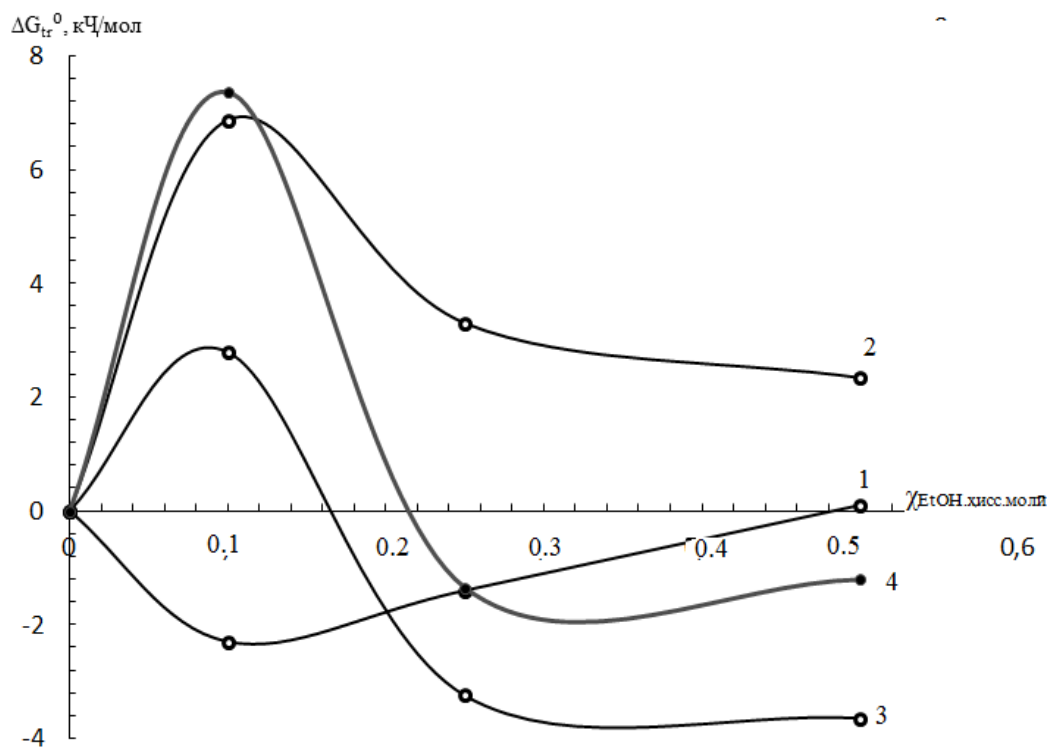


б)



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

В)



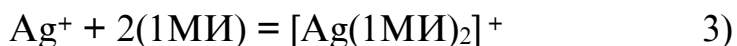
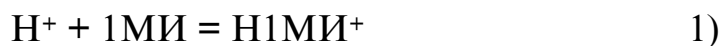
Расми 4.7. (а-в) - Таъсири ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ ба энергияи Гиббси гузариши реаксияи ҳосилшавии комплексҳои нукра (I) бо 1МИ ва реагентҳои дар реаксия иштироккунанда

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

Таҳлили маълумоти дар расми 4.7 (а) овардашуда нишон медиҳад, ки дар тамоми фосилаи омӯхташудаи таркиби муҳити обӣ-этанолӣ байни сахмҳои сольвататсионии иони марказӣ ва лиганд ҳангоми ташаккули устувории монокомплекс таъсири мутақобилан ҷубронкунанда ба мушоҳида мерасад. Дар чунин шароит омили асосие, ки тағйирёбии устувории комплексро муайян мекунад, тағйирёбии ҳолати сольвататсионии зарраи комплекси $[Ag(1MI)]^+$ мебошад.

Саҳми солвататсияшавии реагентҳо дар ҳосилшавии бис- ва трискомплекс аз монокомплекс фарқ мекунад (расми 4.7. б, в). Барои ин зарраҳои комплекси низ муайянкунанда дар устувории ҳосилшавиашон тағйирёбии ҳолати солватии зарраи комплекси ба ҳисоб меравад. Лекин аз сабаби суст шудани солвататсияи бис- ва трис- зарраҳои комплекси дар ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ (расми 4.7. қатъаҳои 4) энергияи Гиббси гузариши бис- ва трискомплекс аз монокомплекс фарқ мекунад, аниқтараш қимати мусбаттар мегиранд. Ин нишон медиҳад, ки устувории чунин комплекҳо дар ҳалкунандаҳои омехта аз ҷиҳати термодинамика нисбат ба шакли монолигандӣ камтар мусоидат мекунад. Таносуби мазкури саҳми солвататсионӣ аз қонуниятҳое, ки ҳангоми омӯзиши таъсири таркиб ва табиати ҳалкунандаи обӣ-органикӣ ба термодинамикаи реаксияҳои комплексҳосилшавии ионҳои d-металлҳои интиқоли бо лигандҳои навъи амино-карбоксилат ва краунэфирҳо муайян гардидаанд, ба таври назаррас фарқ мекунанд.

Дар маҳлули обӣ нукра(I) бо 1МИ пай дар пай се зарраи комплекси ҳосил мекунад, ки устувории онҳо бо баланд шудани ҳарорат паст мешавад (боби 3). Коркарди математикии натиҷаҳои титркунии потенциометрӣ дар маҳлулҳои обӣ-диметилсулфоксидӣ ($H_2O - DMSO$) бо истифода аз барномаи KEV, ҳосилшавии моно-, бис- ва трис-комплексҳо дар байни нукра(I) ва 1МИ аз рӯи реаксияҳои зер



қаноатбахш арзёби менамояд.

Дар ҷадвали 4.4 собитаҳои устувории концентратсионии комплексҳои нукра (I) бо 1-метил-2-меркаптомидазол дар ҳалқунандаҳои обӣ-ДМСО дар 298,15K нишон дода шудааст.

Ҷадвали 4.4. - Собиҳои устувории концентратсионии комплексҳои нукра (I) бо 1-метил-2-меркаптомидазол дар маҳлулҳои обӣ-ДМСО дар 298,15K. I=0,1 моль/л

$\chi_{\text{ДМСО}}$, мол.доли	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$
0,00	$6,34 \pm 0,02$	$9,77 \pm 0,03$	$12,38 \pm 0,03$
0,10	$6,72 \pm 0,13$	$9,92 \pm 0,10$	$12,65 \pm 0,10$
0,25	$7,53 \pm 0,06$	$10,57 \pm 0,19$	$13,18 \pm 0,15$
0,50	$7,96 \pm 0,30$	$11,02 \pm 0,20$	$13,38 \pm 0,20$

Тавре, ки аз маълумоти ҷадвали 4.4. дида мешавад, устувории зарраҳои комплекси бо зиёд шудани концентратсияи ДМСО дар ҳалқунандаи бинарӣ меафзояд.

Сабоби чунин тағйирёбии устувории зарраҳои комплекси бо истифода аз усули солвататсионӣ-термодинамикӣ шарҳ медиҳем. Азбаски собитаҳои устувории комплексҳои 1МИ дар маҳлулҳои ҳеле сероб муайян карда шудаанд, онҳоро метавон ҳамчун собитаҳои термодинамикӣ қабул кард.

Бо назардошти усули солвататсионӣ-термодинамикӣ таҳлили динамикаи саҳми солвататсияи реагентҳо ба тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияҳо дар асоси муодилаҳои зерин гузаронида шуд:

$$\Delta_{tr}G_r^0 = \Delta_{tr}G_{\text{AgL}^+}^0 - \Delta_{tr}G_{\text{Ag}^+}^0 - \Delta_{tr}G_L^0 \quad 5)$$

$$\Delta_{tr}G_r^0 = \Delta_{tr}G_{\text{AgL}_2^+}^0 - \Delta_{tr}G_{\text{Ag}^+}^0 - 2\Delta_{tr}G_L^0 \quad 6)$$

$$\Delta_{tr}G_r^0 = \Delta_{tr}G_{\text{AgL}_3^+}^0 - \Delta_{tr}G_{\text{Ag}^+}^0 - 3\Delta_{tr}G_L^0 \quad 7)$$

Қайд кардан лозим аст, ки қиматҳои адабии $\Delta_{tr}G_{\text{Ag}^+}^0$ дар адабиёт мавҷуд буда мо онро аз қори [173] гирифта барои ҳисобҳо истифода

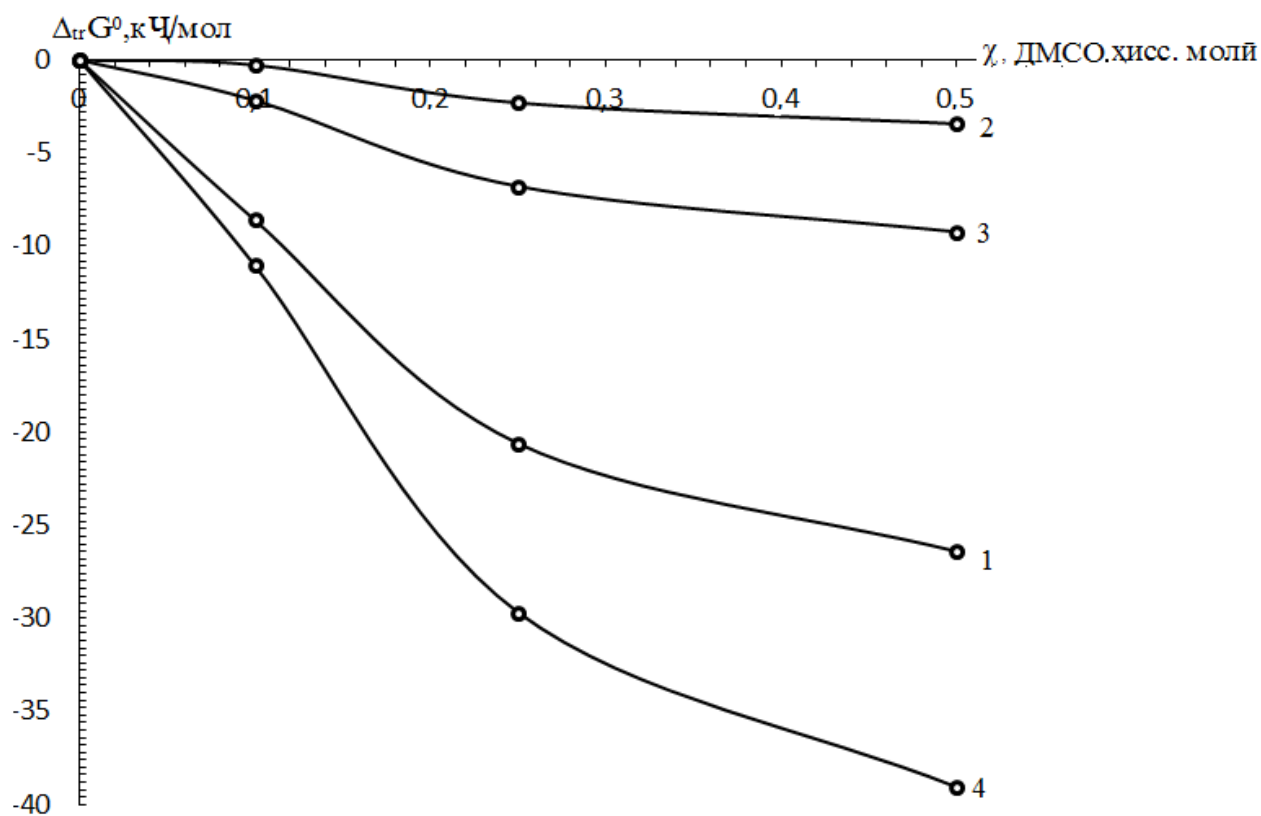
бурдем. Бузургии $\Delta_{tr}G_L^0$ аз тарафи мо эксперименталӣ муайян карда шуда қиматҳои он дар боби 2 оварда шудаанд. $\Delta_{tr}G_r^0$ -гузариши реаксия аз маҳлули обӣ ба маҳлули бинарӣ аз рӯи муодилаи зерин ҳисоб карда шуд.

$$\Delta_{tr}G_r^0 = \Delta G_{H_2O-хал} - \Delta G_{H_2O} \quad (13)$$

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

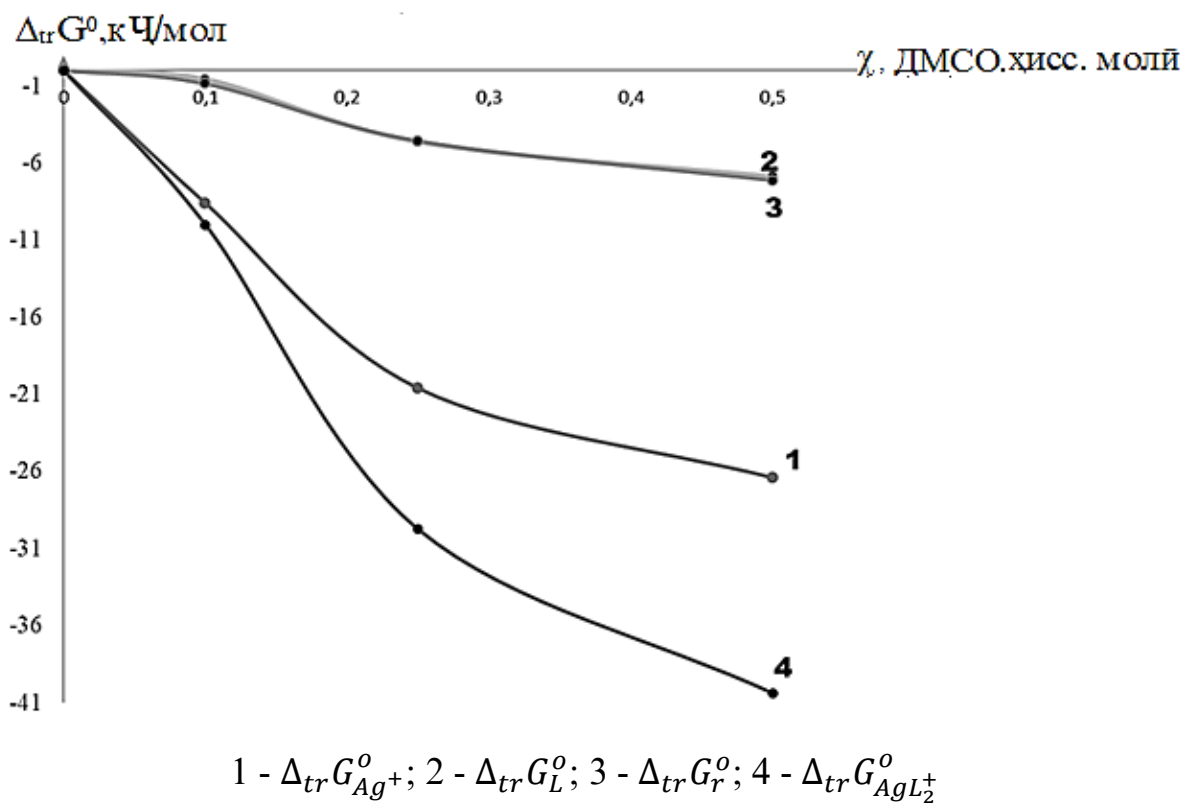
Ҳамин тавр, тағйироти энергияи Гиббси гузариши реаксияи ҳосилшавии комплексҳои нуқра(I) бо 1МИ ва солвататсияшавии реагентҳо дар ҳалқунандаи обӣ- диметилсулфоксидӣ дар расми 4.8 (а, б, в) нишон дода шудааст.

а)

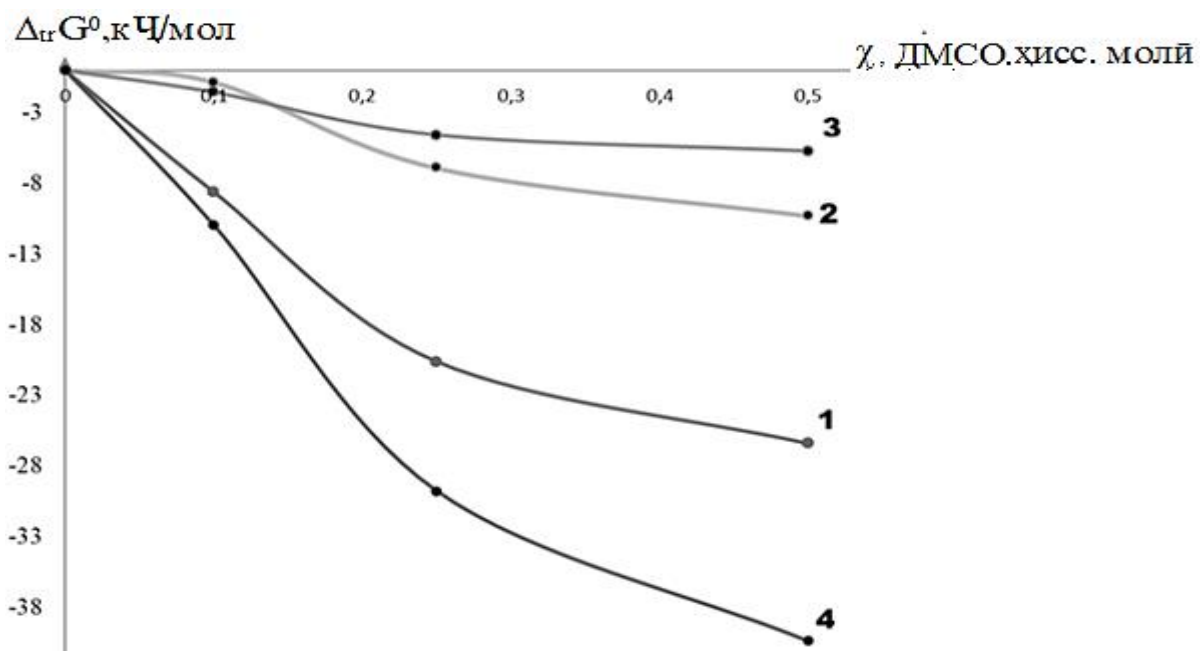


1 - $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^0$; 2 - $\Delta_{tr}G_L^0$; 3 - $\Delta_{tr}G_r^0$; 4 - $\Delta_{tr}G_{AgL^+}^0$

б)



в)



Расми 4.8. (а- в) -Таъсири ҳалкунандаи обӣ-диметилсулфоксидӣ ба энергияи Гиббси гузариши реаксияи ҳосилшавии комплексҳои иони нуқра (I) бо 1МИ ва реагентҳои дар реаксия иштирокунонда

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

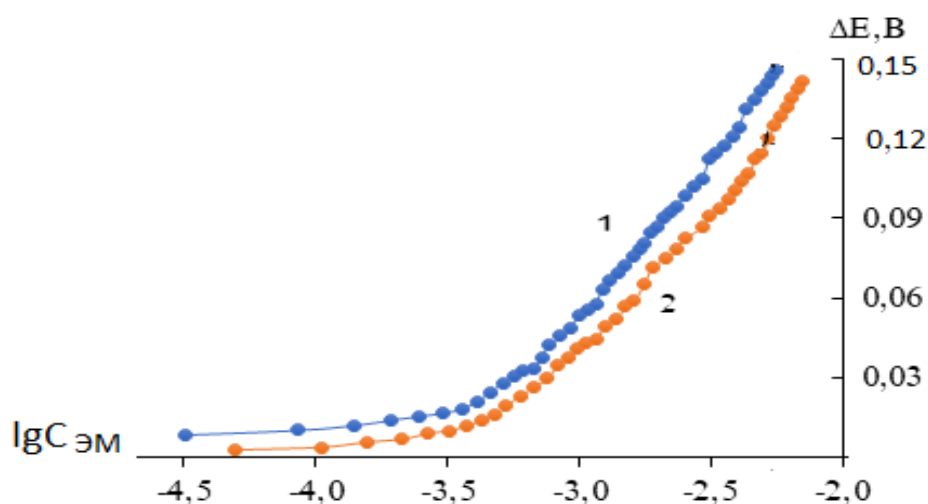
Аз расми 4.8 (а) дидан мумкин аст, ки ҳангоми гузариши реаксияи ҳосилшавии монокомплекси нукра(I), афзоиши қиматҳои манфии энергияи Гиббси гузариши реаксия ($\Delta_{tr}G^0_r$) мушоҳида мешавад. Афзудани солвататсияи иони нукра (I) ба тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксия таъсири манфӣ мерасонад. Тағйирот дар ҳолати совататсияшавии 1МИ назаррас нест. Қиматҳои ададии $\Delta_{tr}G^0[Ag(1МИ)]^+$ аз $\Delta_{tr}G^0Ag^+$ бештар манфӣ буда, саҳми солвататсияшавии зарраи комплекси, пеш аз ҳама, тағйирёбии энергияи Гиббсро дар чараёни гузариши реаксия муайян мекунад.

Барои бис- ва трис-комплекси нукра(I) низ қиматҳои ададии $\Delta_{tr}G^0[Ag(1МИ)_2]^+$ ва $\Delta_{tr}G^0[Ag(1МИ)_3]^+$ дар чараёни гузариши реаксияҳо муайянкунандаанд. Фарқият фақат дар он аст, ки бо зиёдшавии шумораи лигандҳои дар реаксия иштироккунанда саҳми $\Delta_{tr}G^0_L$ дар қиматқабулкунии $\Delta_{tr}G^0_r$ бештар мегардад.

Хусусияти муҳимми термодинамикаи раванди комплексоҳосилшавии $Ag(I)$ бо 1МИ дар ҳалкунандаи обӣ-диметилсулфоксидӣ дар он ифода меёбад, ки бо зиёд шудани ҳиссаи ҳалкунанда устувории комплексҳо аз ҳисоби қабати солватии зарраи комплекси бо пурзӯр гардидани солвататсияи иони металл ва лиганд, меафзояд.

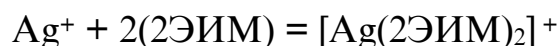
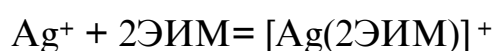
4.3. Саҳми солвататсияшавии реагентҳо дар тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияи комплексоҳосилшавии нукра бо 2-метил ва 2-этилимидазол дар маҳлули обӣ-этанолӣ

Таҳқиқоти мо нишон дод, ки Ag^+ бо ҳосилаҳои алкилии имидазол, чи дар об ва чи дар ҳалкунандаҳои обӣ-этанолӣ ба комплексоҳосилкунии зинагӣ ворид мешавад, ки инро дар амал бо тағйирёбии потенциали электроди нукрагин, вобаста ба ҳаҷми лиганди ба система иловашуда, исбот кардан мумкин аст. Барои системаҳои, ки дар онҳо комплексоҳосилкунии зинагӣ мегузарад вобастагии ΔE аз lgC_L ғайрихаттӣ аст (расми 4.9).



Расми 4.9. -Вобастагии ΔE аз $\lg C_{эм}$ барои комплексҳои нукра (I) бо 2-этилимидазол дар об: 1-298,15 2-308,15K

Коркарди натиҷаҳои титркунии потенциометрӣ бо истифода аз барномаи KEV нишон дод, ки дар байни нукра ва алкилҳосилаҳои имидазол дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ комплексҳосилкунии зинагӣ мувофиқи реаксияҳои зерин мегузарад:



Дар ҷадвали 4.5 а, б қиматҳои собитҳои умумии устувори термодинамикии пайвастагиҳои комплекси нукра (I) бо 2-метил- ва 2-этилимидазол дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ таркибашон тағйирёбанда оварда шудаанд.

Ҷадвали 4.5 (а,б) -Собитаҳои умумии устувори термодинамикии комплексҳои нукра (I) бо ҳосилаҳои имидазол дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ таркибашон тағйирёбанда. $T=298,15K$

а) 2-метилимидазол

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

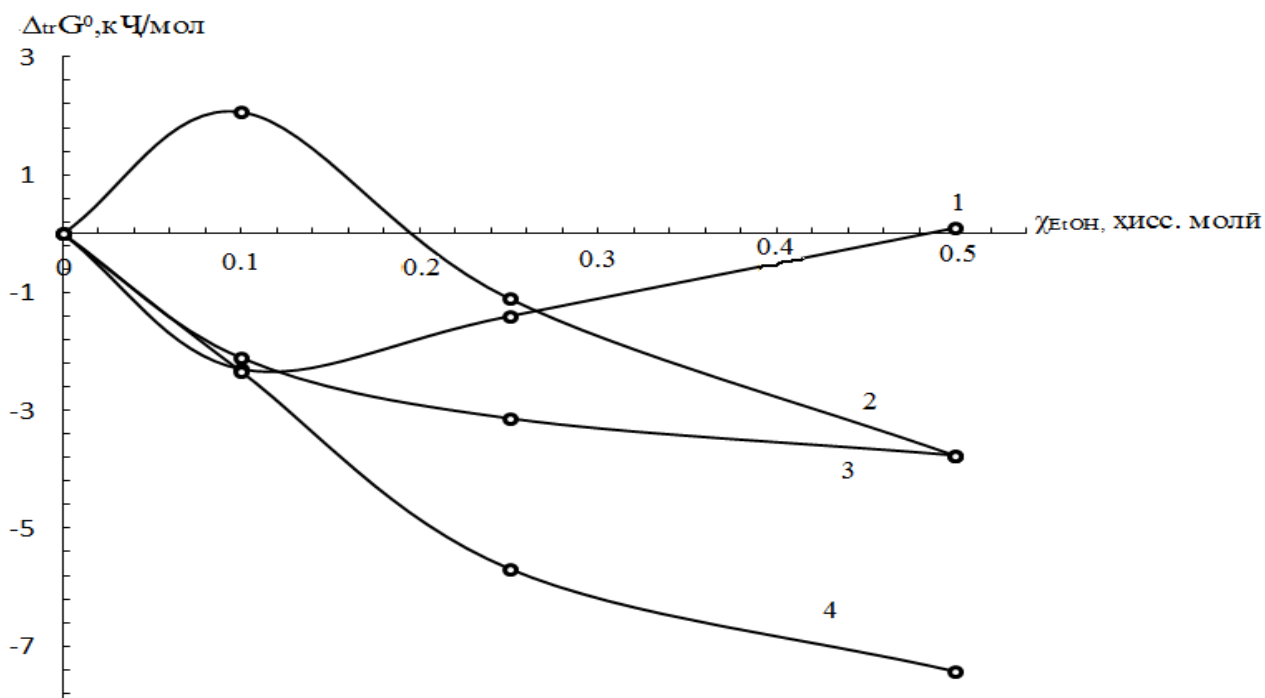
б) 2-этилимидазол

$\chi_{\text{EtOH}}, \chi_{\text{ИСС. МОЛӢ}}$	$\lg \beta_1^0$ $[\text{Ag}(\text{2ЭИМ})]^+$	$\lg \beta_2^0$ $[\text{Ag}(\text{2ЭИМ})_2]^+$
0,00	$3,01 \pm 0,05$	$6,73 \pm 0,03$
0,10	$3,57 \pm 0,06$	$7,37 \pm 0,04$
0,25	$3,99 \pm 0,03$	$7,50 \pm 0,01$
0,50	$4,01 \pm 0,04$	$7,53 \pm 0,01$

Аз чадвал дидан мумкин аст, ки бо зиёдшавии консентратсияи ҳалкунандаи ғайриобӣ дар система собитаҳои устувории комплексҳо меафзоянд, ки ба фикри мо бо солвататсияшавии моддаҳои дар реаксия иштироккунанда алоқаманд аст.

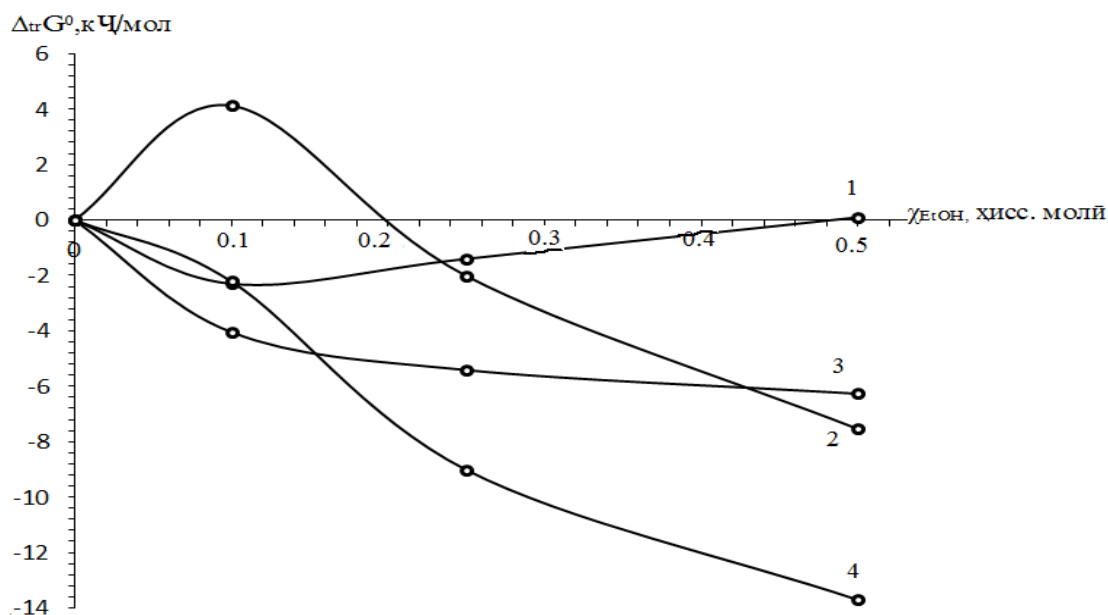
Дар расми 4.10 (а,б) саҳми солвататсияи реагентҳо дар тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияи комплексҳосилшавии нукра (I) бо 2-метилимидазол (2МИМ) дар ҳалкунанда обӣ-этанолӣ оварда шудааст.

а)



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

б)



Расми 4.10 (а,б) - Саҳми солвататсияи реагентҳо дар тағирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияи комплексҳосилшавии нукра (I) бо 2-метилимидазол дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ

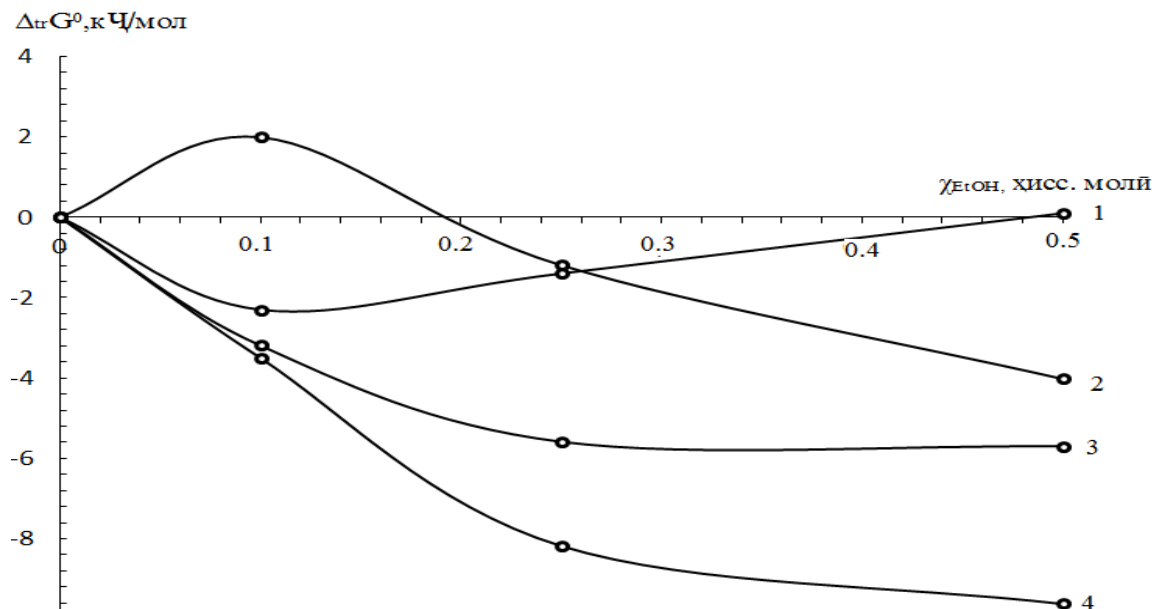
1 - $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^0$; 2 - $\Delta_{tr}G_L^0$; 3 - $\Delta_{tr}G_r^0$; 4 - $\Delta_{tr}G_{AgL_2^+}^0$

Дар боби 2 маълумот оид ба солвататсияи 1-метилимидазол ҳангоми гузаштан аз об ба маҳлули обӣ-этанолӣ оварда шудааст. Нишон дода шуд, ки солвататсияи ин пайвастагии органикӣ бо илова намудани миқдори ками этанол ба об суфт шуда, бадан бо зиёдшавии консентратсияи этанол дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ мунтазам меафзояд. Татқиқотҳои гузаронидаи мо нишон дод, ки энергияи Гиббси гузариши реаксияҳои ($\Delta_{tr}G^0_r$) ҳосилшавии пайвастҳои Ag(I) бо 2-метилимидазол аз об ба ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ қимати манфиро соҳиб мешавад (расми 4.10 а,б қачхатаи 3). Дар консентратсияҳои пасти этанол (0,1 ҳисс. мол.) суфтшавии солвататсияи 2МИМ ($\Delta_{tr}G^0_L$) ва афзудани солвататсияи Ag^+ ($\Delta_{tr}G^0_{Ag^+}$) қувваи якдигарро компенсатсия мекунад. Дар натиҷа, қимати манфӣ қабул кардани $\Delta_{tr}G^0_r$ ба афзудани солвататсияи зарраҳои комплекси $[Ag2МИМ]^+$ ва $[Ag(2МИМ)_2]^+$ вобаста мешавад.

Бо афзудани консентратсияи этанол дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ солвататсияи зарраҳои комплекси боз ҳам меафзояд ва бо назардошти афзудани солвататсияи 2МИМ асосан равиши реаксияро муайян мекунад.

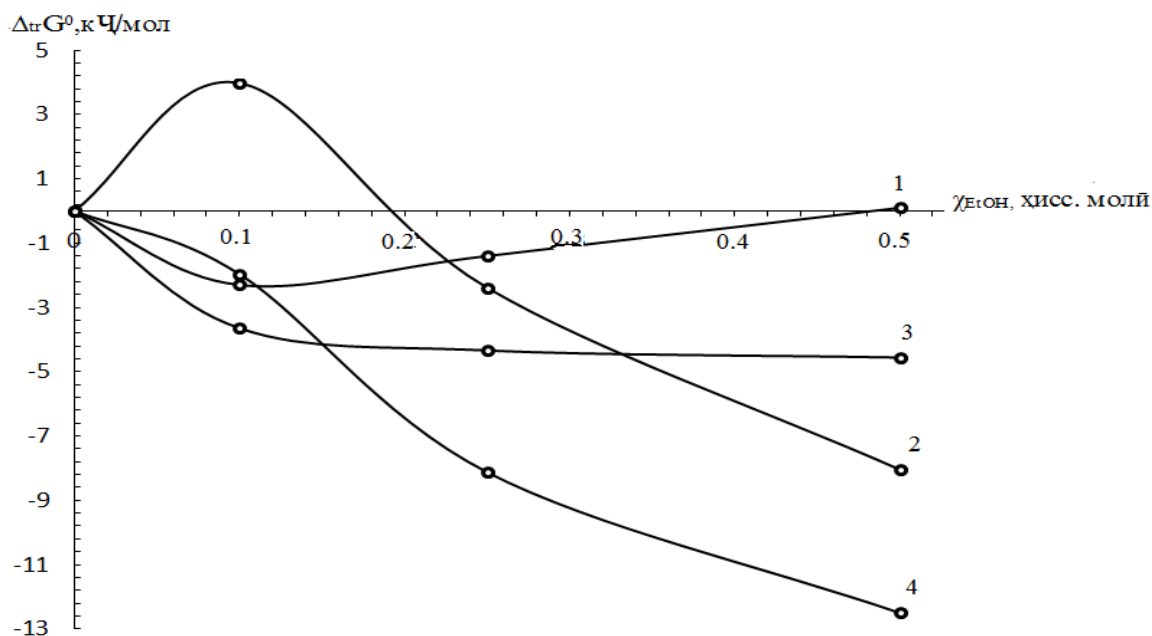
Дар расми 4.11. а,б динамикаи солвататсияшавии реагентҳо дар тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияи комплексҳосилшавии Ag(I) бо 2-этилимидазол оварда шудааст.

а)



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

б)

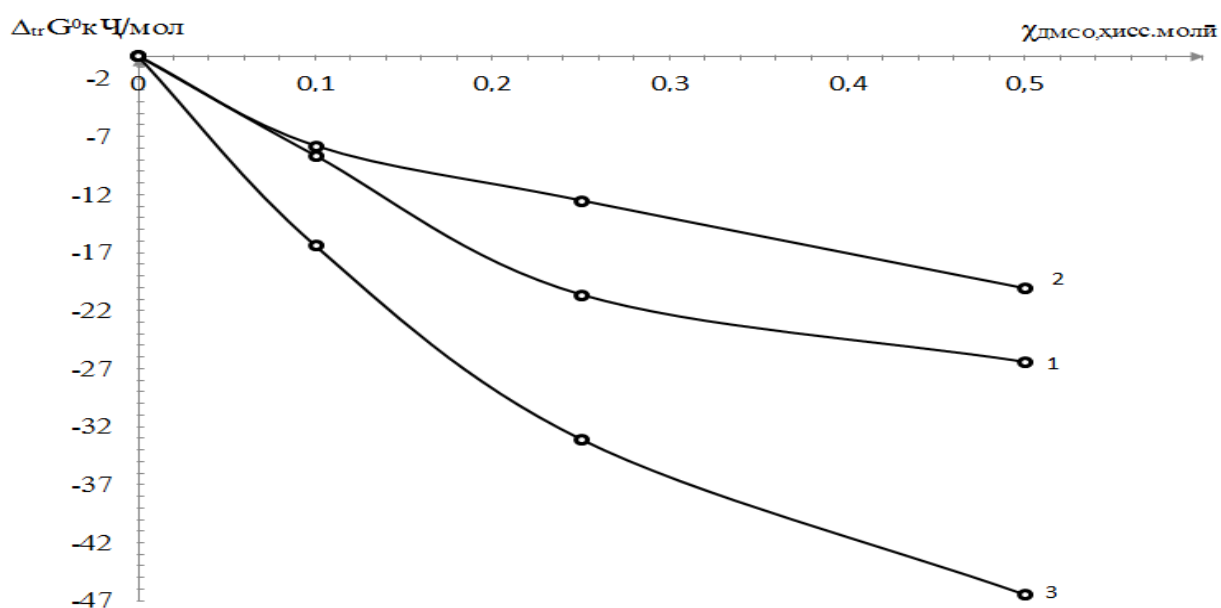


1 - $\Delta_{tr}G_{Ag^+}^0$; 2 - $\Delta_{tr}G_L^0$; 3 - $\Delta_{tr}G_r^0$; 4 - $\Delta_{tr}G_{AgL_2^+}^0$

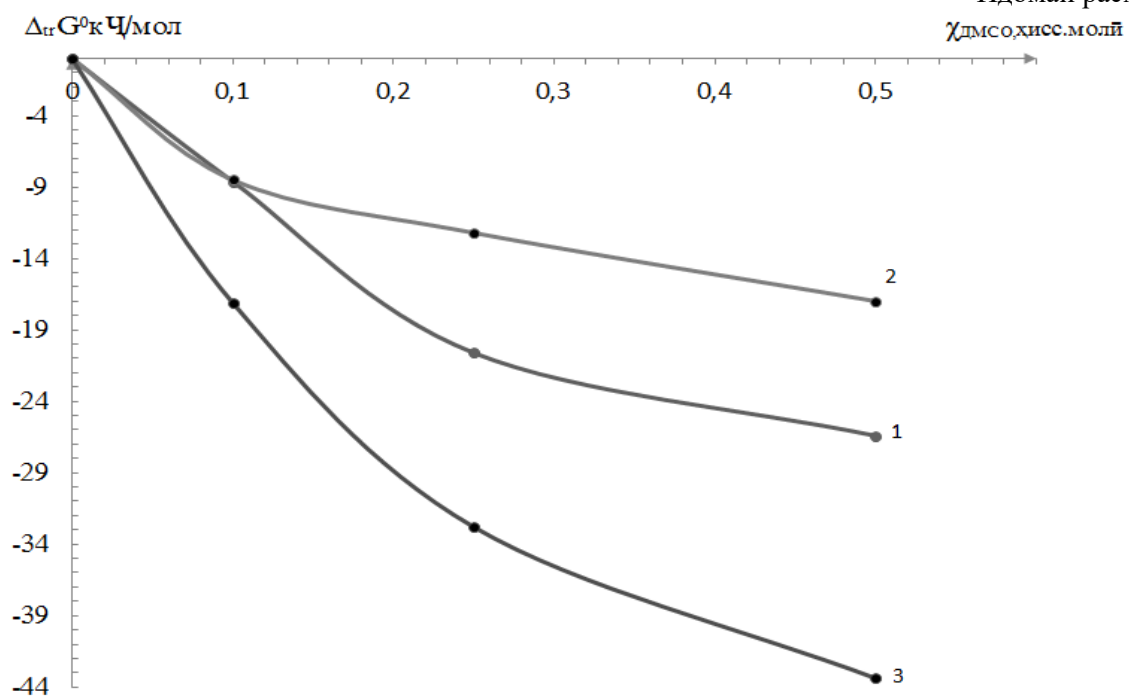
Расми 4.11. (а,б) -Саҳми солвататсияи реагентҳо дар тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияи комплексҳосилшавии нукра (I) бо 2-этилимидазол (ЭМ) дар ҳалқунандаи обӣ-этанолӣ

Дидан мумкин аст, ки раванди солвататсияшавии 2-этилимидазол дар маҳлули обӣ-этанолӣ мураккаб буда, дар мавриди паст будани концентратсияи этанол, дар маҳлул аввал сушт шуда, бо афзудани концентратсияи этанол мунтазам меафзояд. Чунин тағйирёбии солвататсияи 2ЭИМ ба раванди комплексҳосилшавии Ag(I) бо 2-этилимидазол таъсири мушаххас дорад. Таҳлили расми 4.11 а,б нишон медиҳад, ки бо зиёдшавии концентратсияи этанол дар таркиби ҳалқунандаи бинарӣ, энергияи Гиббси гузариши реаксия қимати манфи қабул мекунад. Бо чунин тартиб гузариши реаксия аз пурзуршавии солвататсияи зарраҳои комплекси $[\text{Ag(2ЭИМ)}]^+$ ва $[\text{Ag(2ЭИМ)}_2]^+$ вобаста аст, зеро суштшавии солвататсияи 2ЭИМ ва каме афзудани солвататсияшавии Ag^+ дар концентратсияҳои пастӣ этанол якдигарро компенсатсия карда, ба равиши реаксия қариб таъсир намерасонанд. Бо афзудани концентратсияи этанол дар маҳлул, солвататсияи 2ЭИМ низ меафзояд ва саҳми он дар қиматқабулкунии $\Delta_{tr}G^0_r$ назаррас мешавад.

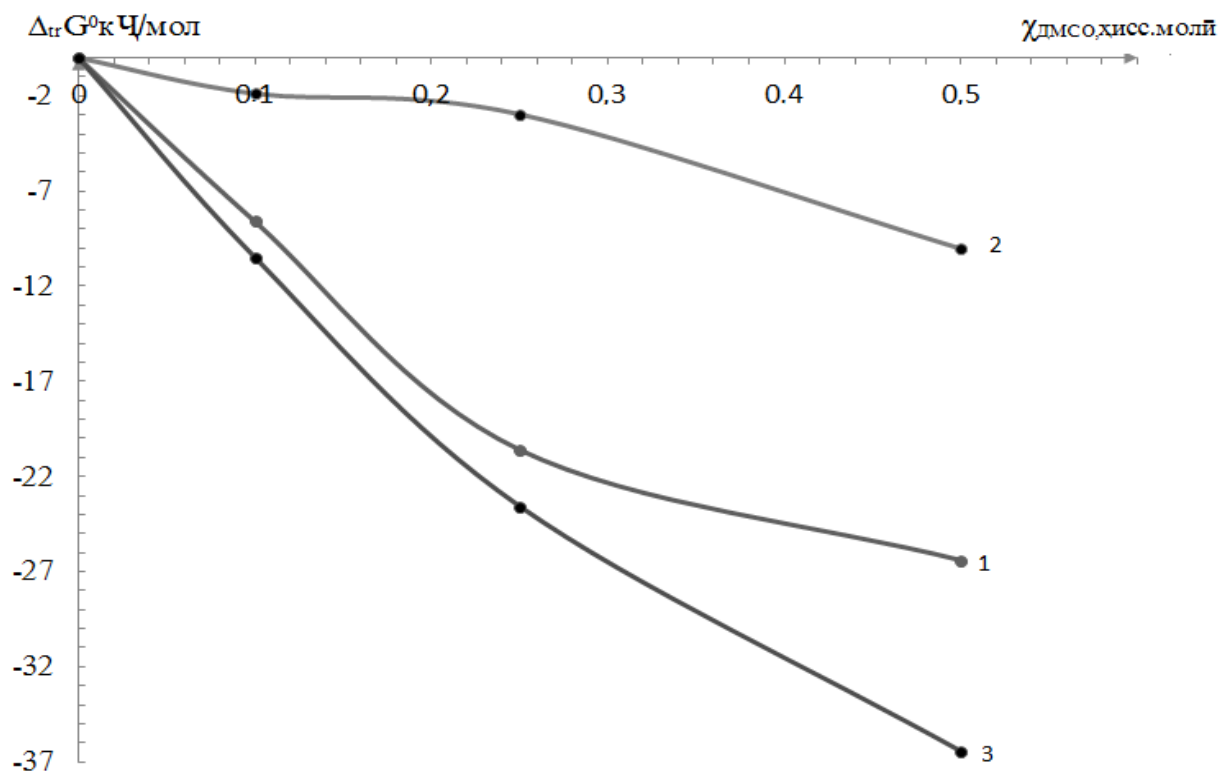
Дар расмҳои 4.12 а,б,в,г) саҳми таносуби солвататсияшавии реагентҳо ва маҳсули реаксия дар тағйирёбии устувории пайваستاгҳои комплекси Ag(I) бо метил- ва этилимидазол дар ҳалқунандаҳои оби-ДМСО оварда шудааст.



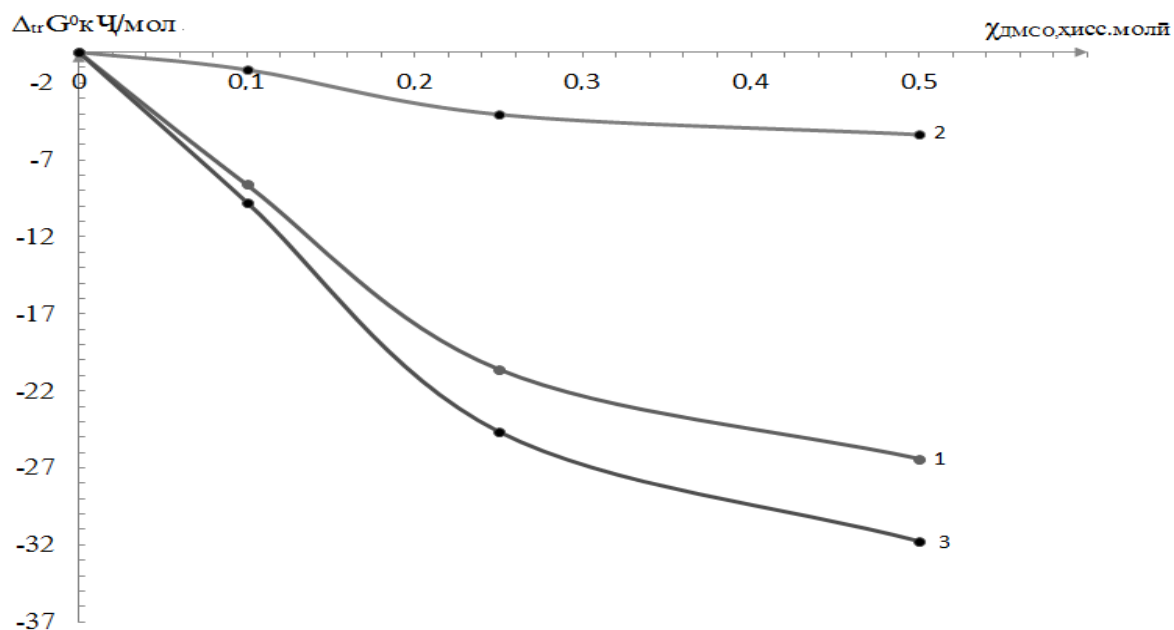
а) 1 - $\Delta_{tr}G^0_{\text{Ag}^+}$; 2 - $\Delta_{tr}G^0_r$; 3 - $\Delta_{tr}G^0_{\text{AgL}_2^+}$



б) 1 - $\Delta_{tr}G^{\circ}_{Ag^{+}}$; 2 - $\Delta_{tr}G^{\circ}_{r^o}$; 3 - $\Delta_{tr}G^{\circ}_{AgL^{+}}$



в) 1 - $\Delta_{tr}G^{\circ}_{Ag^{+}}$; 2 - $\Delta_{tr}G^{\circ}_{r^o}$; 3 - $\Delta_{tr}G^{\circ}_{AgL^{+}}$



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

Расми 4.12. - Саҳми солвататсияи реагентҳо дар тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияи комплексҳосилшавии нуқра (I) бо 2-метил ва 2-этилимидазол (ЭМ) дар ҳалқунандаи обӣ-ДМСО

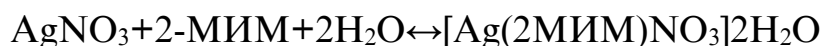
Аз расмҳои овардашуда дидан мумкин аст, ки бо афзудани консентратсияи ДМСО дар ҳалқунандаҳои обӣ-ДМСО, устувории комплексҳо меафзояд. Афзудани солвататсияи Ag (I) ҳангоми гузаштан аз об ба ДМСО ба устувории ҳосилшавии комплексҳо таъсири манфӣ расонда, баръакс чунин сурат гирифтани солвататсияи зарраҳои комплексӣ таъсири мусбат дорад. Дар натиҷа, фарқият дар ($\Delta_{tr}G_{AgLn}^0 - \Delta_{tr}G_{Ag}^0$) устувории ҳосилшавии комплексҳоро муайян мекунад.

БОБИ 5. СИНТЕЗ ВА ОМУҶИШИ ХОСИЯТҲОИ ПАЙВАСТҲОИ КОМПЛЕКСИИ НУҚРА(I) БО ҲОСИЛАҲОИ ИМИДАЗОЛ

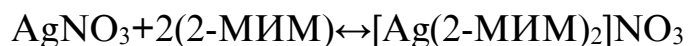
5.1. Комплексҳои нуқраи (I) бо ҳосилаҳои имидазол

Барои исботи зинагӣ гузаштани раванди комплексҳосилшавӣ, дар баробари таҳқиқотҳо дар маҳлул, инчунин дар бисёр маврид лозим мешавад, ки комплексҳои дар маҳлул ҳосилшударо дар намуди сахт ҷудо карда, таркиб ва сохти онҳоро муайян намоянд. Дар ҳамин боб таҳқиқотҳои оварда мешаванд, ки аз тарафи мо оид ба коркарди усулҳои ҳосилкунии ва омузиши таркиб, сохт ва хосиятҳои физикӣ-химиявии комплексҳои нуқра (I) бо ҳосилаҳои имидазол сурат гирифтаанд. Дар зербоби 4.3. усулҳои ҳосилкунии комплексҳои нуқра (I) бо 2-меркаптоимидазол, 1-метил-2-меркаптоимидазол ва 2-метилимидазол оварда буд.

Дар натиҷаи таҳқиқотҳои гузаронидашуда муайян гардид, ки нуқраи(I) бо 2-метилимидазол дар таносуби молии 1:1 ва аз ин хурд пайвасти комплексие ҳосил мекунад, ки дар он ба 1 моли иони нуқра 1 мол молекулаи 2-метилимидазол рост меояд. Бо дарназардошти таҳлили элементӣ формулаи ин пайвастро $[Ag(2MIM)NO_3]2H_2O$ навиштан мумкин аст. Реаксияи ҳосилшавии ин пайвасти комплексӣ аз рӯи муодилаи зерин мегузарад:

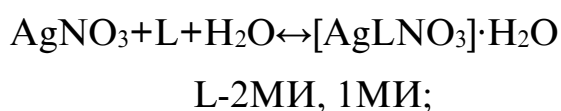


Ҳангоми зиёд кардани таносуби 2-метилимидазол нисбат ба иони нуқра ($Ag:2\text{-}MIM = 1 \leq 2$) дар таркиби пайвасти комплексии ҷудокардашуда бо назардошти таҳлили элементии он ба 1 мол иони нуқра 2 мол молекулаи 2-метилимидазол рост меояд. Ба ин пайвасти комплексӣ формулаи $[Ag(2\text{-}MIM)_2]NO_3$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

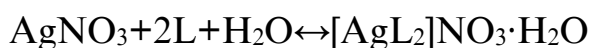


Таҳқиқотҳои гузаронидашуда нишон додаан, ки нуқра(I) бо 2-меркаптоимидазол ва 1-метил-2-меркаптоимидазол низ ба

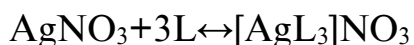
комплексҳои шавии зинагӣ дохил мешавад, аммо бар хилофи алкил ҳосилаҳои имидазол се зарраи комплексиرو ҳосил мекунад. Ҳангоми таносуби молии $Ag : L = 1:1$ дар натиҷаи реаксия аз маҳлул таҳшини зард ҳосил мешавад. Мувофиқи натиҷаҳои элементӣ, таркиби он ба мавҷудияти як мол иони нуқра ва як мол лиганд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



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



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



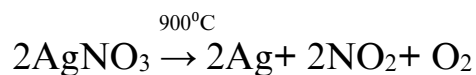
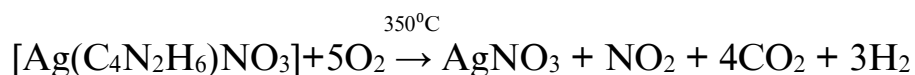
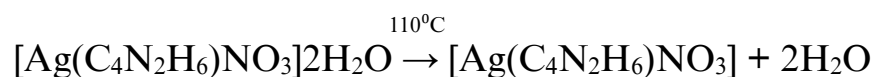
Таҳлили адабиётҳо нишон дод, ки дар молекулаи 2-метилимидазол аз ду атоми нитрогени мавҷудбуда яктояш, яъне, нитрогени придинӣ қобилияти баланди донори дошта, бо иони металлҳо банди донори-аксептори ҳосил мекунад [77]. Дар спектри ИС-и 2-метилимидазол бо назардошти маълумоти адабиётҳои мавҷудбуда, фурубарии гурӯҳҳои

функционалиро чунин нишон додан мумкин аст: $\nu\text{N-H}$ ($3100, 3050\text{cm}^{-1}$), $\delta\text{N-H}$ (1700cm^{-1}), $\nu\text{C=N}$ (1600cm^{-1}), $\nu\text{C-N}$ ($995,27, 1301\text{cm}^{-1}$), $\nu\text{C-H}$ (3008cm^{-1}), $\delta\text{C=C}$ (1803cm^{-1}).

Ҳангоми муқоиса кардани спектри ИС-и 2-метилимидазол бо спектри пайвастиҳои координатсионии синтезкардашуда муайян гардид, ки тағйироти назаррас дар фурӯбарии гурӯҳи функционалии $\nu\text{C=N}$ ба амал меояд. Мисол дар спектри СИ-и пайвасти комплекси таркибаш $[\text{Ag}(2\text{-МИМ})\text{NO}_3]2\text{H}_2\text{O}$ фурубарие, ки ба $\nu\text{C=N}$ дахл дорад, дар дарозии мавҷи 1575 cm^{-1} пайдо мешавад. Агар ин нишондиҳандаро бо фурубарии 2-метилимидазоли озод муқоиса кунем, мебинем, ки лағжиш ба тарафи дарозии мавҷи мушоҳида мешавад. Таҳлили спектрҳои СИ-и нишон дод, ки фурубарии валентии гурӯҳи $\nu\text{N-H}$, дар спектри комплексҳо дар муқоиса бо 2-метилимидазол қариб бетағйир мемонанд.

Ҳамин тавр тағйиротҳое, ки дар фурӯбарии гурӯҳи $\nu\text{C=N}$ дар спектри комплексҳои $[\text{Ag}(2\text{-МИМ})\text{NO}_3]2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ag}(2\text{-МИМ})_2]\text{NO}_3$ дар муқоиса бо 2-метилимидазол мушоҳида мешавад ва бо назардошти бе тағйир мондани фурӯбарии гурӯҳи $\nu\text{N-H}$, аз координатсияшавии 2-метилимидазол бо нуқра (I) тариқи атоми нитрогени придини шаҳодат медиҳанд.

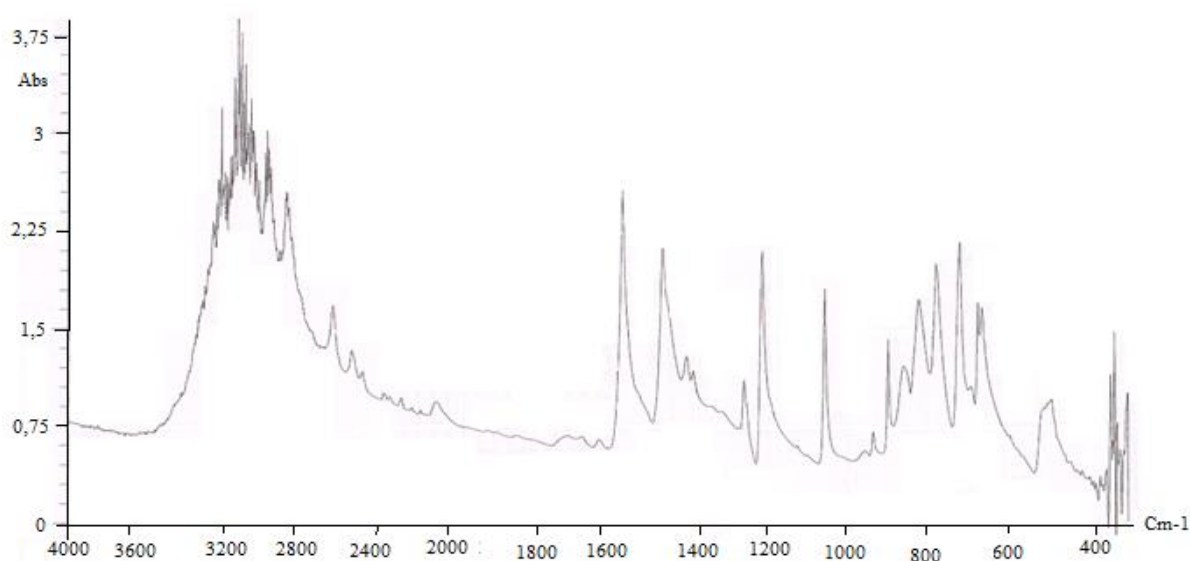
Дар муқоиса бо 2-метилимидазол, спектри ИС-и $[\text{Ag}(2\text{-МИМ})\text{NO}_3]2\text{H}_2\text{O}$ дар дарозии мавҷи 3650 cm^{-1} фурӯбарӣ дорад, ки онро ба лапишҳои валентии молекулаи об алоқаманд кардан мумкин аст. Мавҷуд будани молекулаи обро дар таркиби ин пайвасти координатсионӣ усули дериватографӣ низ нишон медиҳад. Барои ин пайвастагӣ дар ҳарорати 110°C камшавии вазн аз рӯи қачхаттаи тағйирёбии масса $3,8\%$ -ро ташкил дода, ин раванд бо фурубарии гармӣ меғузарад. Таҳлили дериватографии комплекс нишон дод, ки таҷзияи термикии он зина ба зина чунин сурат мегиранд:



Чараёнгузаронии пайвастиҳои комплекси нукра бо 2-метилимидазол дар 298K ($[\text{Ag}(\text{2-МИМ})\text{NO}_3]2\text{H}_2\text{O}$ - $53,6 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2 \text{ мол}^{-1}$, $[\text{Ag}(\text{2-МИМ})_2]\text{NO}_3$ - $79,8 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2 \text{ мол}^{-1}$) имконият фароҳам овард, ки мавқеи ионҳои нитрат дар дохил ё беруни сфераи пайвасти комплекси муайян карда шавад.

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

Дар расми 5.1. спектри ИС-и 2-меркаптоимидазол оварда шудааст.



Расми 5.1. - Спектри ИС-и 2-меркаптоимидазол

Муаллифи кори [273] ҳангоми таҳлили спектри ИС-и 2-меркаптоимидазол ба хулоса омадааст, ки ин пайваста дар ҳолати саҳт дар ду шакли таутометрӣ мавҷуд аст (тиолӣ ва тионӣ). Таҳлили корҳои [273-277] нишон дод, ки дар спектри ИС-и тиомочевина ва ҳосилаҳои он фурубарие, ки ба $\nu\text{C}=\text{S}$ дахл дорад, дар дарозииҳои мавҷи 1414, 820, 734, 634 cm^{-1} пайдо мешаванд. Дар спектри ИС-и 2-меркаптоимидазол дар ҳудуди 600-900 cm^{-1} дар дарозииҳои мавҷи 610 cm^{-1} , 615 cm^{-1} ва 825 cm^{-1} се фурубарӣ пайдо мешавад (расми 5.1).

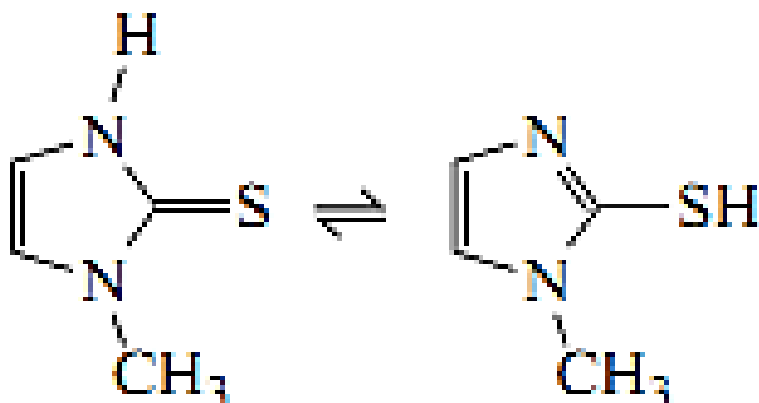
Ҳангоми муқоиса намудани спектри 2-меркаптоимидазол бо спектри пайвастаҳои координатсионии таркибашон $[\text{Ag}(\text{2MI})\text{NO}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ag}(\text{2MI})_2]\text{NO}_3$ муайян гардид, ки фурубарихое, ки ба $\nu\text{C}=\text{S}$ дахлдоранд, дар спектри комплексҳо ба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

Молекулаи 2-меркаптоимидазол дар ҳудуди 1500-1600 cm^{-1} дар дарозииҳои мавҷи 1597 cm^{-1} ва 1502 cm^{-1} дорои ду фурубарӣ аст, ки ба лапишҳои HNC ва HNH тааллуқдоранд. Ин фурубарихо дар спектрҳои комплексҳои синтезкардашуда қариб бетағйир мемонанд. Дар баробари ин фурубарихое, ки ба лапишҳои валентии гурӯҳи NH (3250-3350 cm^{-1}) мансубанд дар спектри ИС-и комплексҳо тағйироти ҷиддӣ намебинанд. Ин мушоҳидаҳои эксперименталӣ далели онанд, ки атомҳои нитрогени ҳалқай имидазолӣ дар бандҳосилкунӣ бо нуқра (I) иштирок намеkunанд.

Муқоисаи спектрҳои инфрасурхи AgNO_3 , 1-метил-2-меркаптоимидазол бо комплексҳои ҳосилшуда шаҳодати ҳосилшавии пайвастаҳои нав аст, зеро дар спектри комплексҳо рахҳои нав ва

тағйироти баъзе хатҳои хос, ки ба ҷунбишҳои валентӣ ва деформатсионии моддаҳои ибтидоӣ дахл доранд, зоҳир мешаванд

Аз таҳлили адабиёт [278,279] бармеояд, ки барои гетеросиклҳои гуруҳи тиолӣдошта, мувозинати таутомерии тιοамидӣ-тιοиминолӣ вучуд дорад:



Фурубариҳо дар спектри протони-магнитӣ ва СИ-и 1-метил-2-меркаптоимидазол мувофиқи қори [256] чунинанд: Спектри РПМ (CDCl_3), 5, м.д.: 3.59 (с., 3H, CH_3), 6.67 (д., 1H, $J_{4,5} = 2.35$ Гс, 5-H), 6.71 (д., 1H, $J_{4,5} = 2.35$ Гс, 4-H), 11.71 (уш.с., 1H, N-H). Натиҷаҳои спектроскопӣ (cm^{-1} : 742, 775, 1093 ($\text{C}=\text{S}$), 1246, 1276 ($-\text{N}(\text{H})-\text{C}=\text{S}$), 1465 ($-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}=\text{S}$), 3118 (N-H)). Хусусияти инфиродии спектрҳои РПМ ва СИ 1-метил-2-меркаптоимидазол аз он шаҳодат медиҳанд, ки ин молекула дар ҳолати саҳт дар шакли тионӣ мавҷуд аст [278].

Дар баробари қори [278], муаллифони қори [279] дар асоси таҳқиқотҳои ИК-спектроскопии 1-метил-2-меркаптоимидазол ба он ақидаанд, ки ин пайваста дар ҳолати саҳт дар ду шакли таутомерӣ мавҷуд аст.

Барои равшанӣ андохтан ба қорҳои [278] ва [279] мо низ спектрҳои СИ-и ҳосилаҳои имидазолро омӯхтем. Ҳангоми муқоисаи спектрҳои СИ-и 2-метилимидазол ва 1-метил-2-меркаптоимидазол муайян кардем, ки спектри СИ-и охирин дар ҳудуди $1800\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ фурубари ба $\nu(\text{C}=\text{N})$ гуруҳи дахлдорро надорад. Ҳарчанд дар спектри 2-метилимидазол ин

фурӯбарӣ дар дарозии мавҷи 1843 см^{-1} мушоҳида мешавад. Илова бар ин, дар спектри СИ-и 1-метил-2-меркаптоимидазол дар дарозии мавҷи $2500\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ фурубарие, ки ба $\nu(\text{SH})$ дахл дорад, мавҷуд нест, балки фурубарии нав дар дарозии мавҷи 1086 см^{-1} зоҳир мешавад, ки мувофиқи қори [278] ба ҷунбиши валентии гурӯҳи $\text{C}=\text{S}$ алоқаманд аст. Ҳамин тавр, таҳқиқоти мо низ нишон дод, ки 1-метил-2-меркаптоимидазол дар ҳолати саҳт дар шакли тионӣ мавҷуд аст ва дар ҳамин намуд дар реаксияҳои комплексҳосилшавӣ иштирок мекунад.

Дар ҷадвали 5.1. басомадҳои хоси фурубарии спектри инфрасурхи 1-метил-2-меркаптоимидазол ва комплексҳои он бо нукра (I) дар дарозии мавҷи $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ оварда шудааст.

Ҷадвали 5.1. -Басомадҳои хоси фурубарии спектри инфрасурхи 1-метил-2-меркаптоимидазол ва комплексҳои он бо нукра (I) дар дарозии мавҷи $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$

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

Координатсияшавии 1-метил-2-меркаптоимидазол бо нукраи (I) тариқи атоми сулфур аз рӯйи спектрҳои СИ инҳоянд: дар спектрҳои СИ-и $[\text{Ag}(\text{1MI})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ва дар $[\text{Ag}(\text{1MI})_3]\text{NO}_3$ лағжиши фурубарие, ки ба $\text{C}=\text{S}$ дахл дорад ба тарафи басомадҳои баланд ба $10\text{--}13\text{ см}^{-1}$ мушоҳида мешавад (ҷадвали 5.1). Ба ғайр аз ин, фурубарихое, ки ба гуруҳи $\nu(-\text{N}(\text{H})-\text{C}=\text{S})$ тааллуқ доранд тағйироти муайян мебинанд. Мисол, фурубарие, ки дар дарозии мавҷи 1246 см^{-1} мушоҳида мешавад ва ба гурӯҳи $\nu(-\text{N}(\text{H})-\text{C}=\text{S})$ тааллуқ дорад дар спектри комплексҳо, умуман, пайдо намешавад. Фурубарихое, ки ба $\nu(-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}=\text{S})$ дахл доранд дар спектри комплексҳо ба тарафи басомадҳои баланд мелағжанд (ҷадвали 5.1).

Дар фурубарихои марбут ба лапиши гурӯҳи νNH (3107 см^{-1}) дар спектрҳои комплексҳои синтезшуда, тағйироти ночиз дида мешавад (ҷадвали 5.1), ки аз иштирок накардани атоми нитрогени гурӯҳи NH дар координатсияшавӣ бо нуқра шаҳодат медиҳад.

Мавҷудияти иони нитрат дар таркиби комплексҳои синтезшуда, зоҳиршавии фурубарии марбут ба $\nu_3(\text{NO}_3)$ дар спектрҳои инфрасурхи комплексҳои синтезшуда мебошад (ҷадвали 5.1).

Муаллифони кори [279] монокристалли пайвасти комплекси таркибаш $[\text{Ag}(\text{1MI})_3]\text{NO}_3$ —ро аз атсетон ҷудо карда, барои таҳқиқоти рентгеноструктурӣ истифода бурдаанд. Дар натиҷа, тариқи кадом атом координатсияшавии 1-метил-2-меркаптоимидазол бо иони нуқра, дарозии бандҳо ва кунҷи онҳо муайян карда шуда, параметрҳои панҷараи кристаллии ин комплекс баҳо дода шудааст. Аз рӯи натиҷаҳои бадастовардашуда адади координатсионии нуқра ба се баробар буда, нитрат ион дар сфераи беруна аст.

Мо дар таҳқиқотҳои худ монокристалли пайвасти комплексие, ки дар таркибаш ба як атоми метал се молекула 1-метил-2-меркаптоимидазол ва як иони нитрат рост меомад, аз маҳлули обӣ ҷудо кардем. Бо назардошти кори [279] мақсади гузаронидани таҳқиқоти мо аз он иборат буд, ки оё табиати ҳалкунанда ба сохти моддаи кристаллизатсияшаванда таъсир мерасонад ё не.

Дар ҷадвали 5.2. Параметрҳои панҷараи кристаллии $[\text{Ag}(\text{1MI})_3]\text{NO}_3$, бо дарназардошти ҷамъоварии маълумот ва аниқкунии он, оварда шудааст.

Ҷадвали 5.2. а) -Параметрҳои панҷараи кристалии $[\text{Ag}(\text{1MI})_3]\text{NO}_3$

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{AgN}_7\text{O}_3\text{S}_3$	$V = 2019.19 (15) \text{ \AA}^3$
$M_r = 512.38$	$Z = 4$
Monoclinic, $P2_1/n$	$F(000) = 1032$
$a = 7.6022 (3) \text{ \AA}$	$D_x = 1.685 \text{ Mg m}^{-3}$
$b = 27.2689 (9) \text{ \AA}$	Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
$c = 10.2331 (4) \text{ \AA}$	$m = 1.34 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 107.853 (4)^\circ$	$T = 293 \text{ K}$

Data collection

16008 measured reflections	$q_{\max} = 29.5^\circ$, $q_{\min} = 2.2^\circ$
4739 independent reflections	$h = -8 \text{--} 9$
3047 reflections with $I > 2s(I)$	$k = -35 \text{--} 22$
$R_{\text{int}} = 0.038$	$l = -12 \text{--} 13$

Refinement

Refinement on F^2	0 restraints
Least-squares matrix: full	Hydrogen site location: inferred from neighbouring sites
$R[F^2 > 2s(F^2)] = 0.043$	H-atom parameters constrained
$wR(F^2) = 0.091$	$w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.034P)^2 + 0.0227P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.00$	$(D/s)_{\max} = 0.008$
4739 reflections	$D\rho_{\max} = 0.28 \text{ e \AA}^{-3}$
238 parameters	$D\rho_{\min} = -0.40 \text{ e \AA}^{-3}$

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Чадвали 5.2. б) - Координатҳои атомии касрӣ ва параметрҳои изотропӣ ё модули изотропии ҷойивазкунии ($\text{\AA}^2$) барои (shi_4907_igfr_autored)

	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
Ag	0.48093 (4)	0.38945 (2)	0.61171 (3)	0.05966 (12)
S02	0.65175 (14)	0.31102 (4)	0.61129 (10)	0.0623 (3)
S03	0.55317 (16)	0.44126 (4)	0.81965 (11)	0.0732 (3)
S04	0.29491 (14)	0.42017 (4)	0.38353 (10)	0.0653 (3)
N005	0.8064 (4)	0.37438 (11)	0.9600 (3)	0.0563 (8)
H005	0.867989	0.374093	0.902161	0.068*
N006	0.6032 (5)	0.39115 (11)	1.0568 (3)	0.0621 (8)
O007	1.1789 (3)	0.34319 (9)	0.6876 (3)	0.0641 (7)
O008	1.0213 (4)	0.38953 (9)	0.7801 (3)	0.0694 (8)
N009	-0.0409 (4)	0.46444 (10)	0.3111 (3)	0.0592 (8)
C00A	0.0861 (5)	0.43513 (12)	0.3974 (3)	0.0484 (8)
N00B	0.4800 (4)	0.27841 (10)	0.7942 (3)	0.0577 (8)

<i>давоми ҷадвали 5.2. б)</i>				
H00B	0.394317	0.300259	0.774921	0.069*
N00C	0.0112 (4)	0.42151 (10)	0.4941 (3)	0.0597 (8)
H00C	0.063392	0.402504	0.561999	0.072*
O00D	1.1527 (4)	0.32469 (10)	0.8856 (3)	0.0738 (8)
N00E	0.7177 (4)	0.23641 (10)	0.7940 (3)	0.0528 (7)
N00F	1.1174 (4)	0.35242 (11)	0.7863 (3)	0.0546 (8)
C00G	0.6470 (6)	0.21615 (14)	0.8892 (4)	0.0680 (11)
H00G	0.694337	0.189076	0.943968	0.082*
C00H	0.4985 (5)	0.24187 (14)	0.8901 (4)	0.0658 (11)
H00H	0.422541	0.236247	0.944559	0.079*
C00I	0.6553 (5)	0.40142 (12)	0.9463 (4)	0.0502 (9)
C00J	0.8762 (5)	0.21865 (14)	0.7575 (4)	0.0704 (11)
H00A	0.973439	0.242556	0.783258	0.106*
H00D	0.841558	0.213202	0.660198	0.106*
H00E	0.918522	0.188434	0.804814	0.106*
C00K	0.7243 (7)	0.35811 (17)	1.1387 (5)	0.0835 (13)
H00K	0.719305	0.345505	1.221939	0.100*
C00L	-0.0157 (6)	0.48685 (15)	0.1901 (4)	0.0894 (15)
H00F	0.101288	0.503403	0.214371	0.134*
H00I	-0.113123	0.510049	0.152566	0.134*
H00J	-0.018655	0.461982	0.123083	0.134*
C00M	-0.1584 (5)	0.44186 (16)	0.4702 (5)	0.0779 (13)
H00M	-0.237224	0.437702	0.523227	0.093*
C00N	-0.1913 (6)	0.46867 (16)	0.3578 (5)	0.0798 (14)
H00N	-0.297041	0.487072	0.317566	0.096*
C00O	0.4421 (6)	0.41233 (19)	1.0852 (5)	0.0925 (15)
H00L	0.446365	0.447419	1.079040	0.139*
H00O	0.442723	0.403162	1.175957	0.139*
H00P	0.331408	0.400336	1.019392	0.139*
C1	0.8499 (6)	0.34750 (16)	1.0767 (4)	0.0791 (12)
H1	0.948373	0.325831	1.107560	0.095*
C2	0.6147 (5)	0.27514 (12)	0.7351 (3)	0.0491 (8)

Ҷадвали 5.3. - Параметрҳои ҷобачогузори атомӣ ($\text{\AA}^2$) барои (shi_4907_igfr_autored)

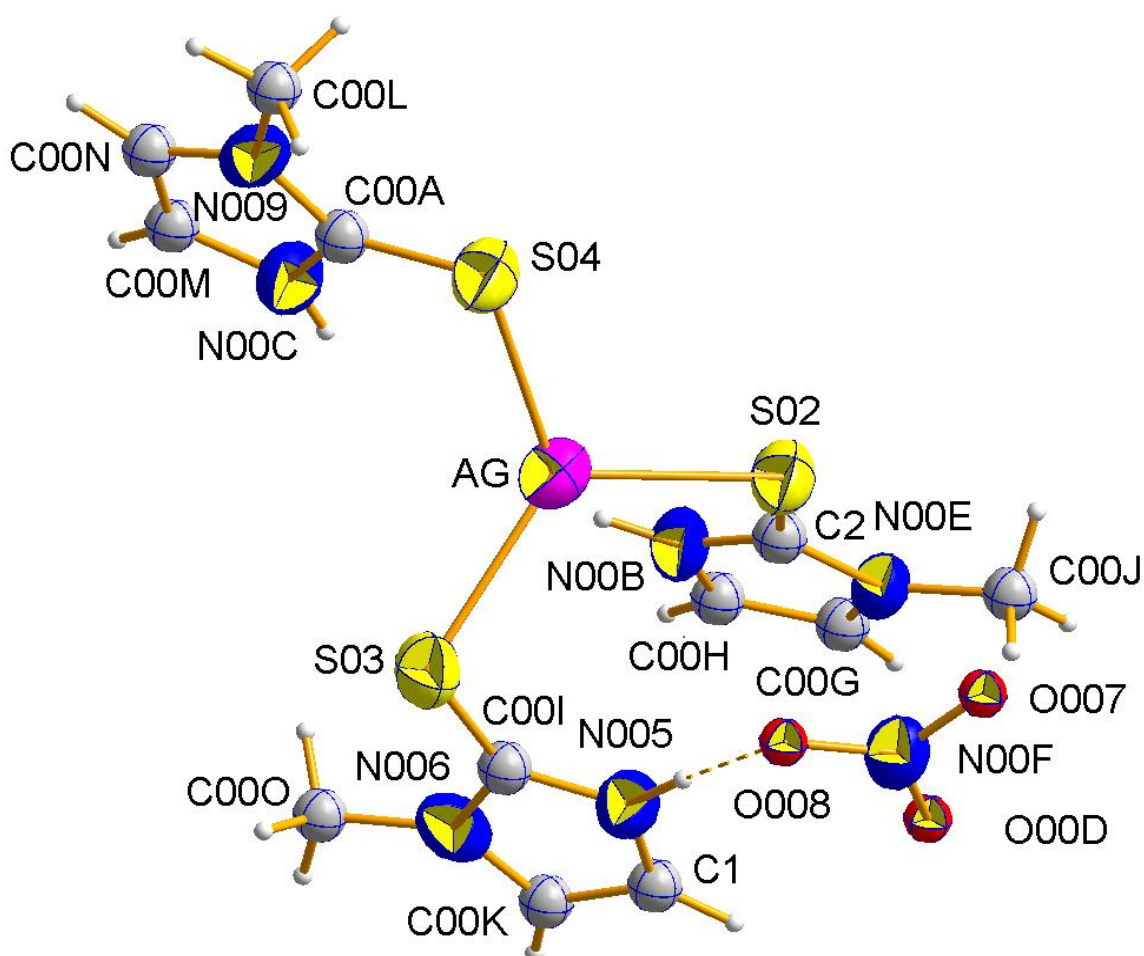
	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
Ag	0.05165 (19)	0.0666 (2)	0.0596 (2)	0.00220 (13)	0.01544 (13)	0.00954 (14)
S02	0.0648 (7)	0.0672 (6)	0.0587 (6)	0.0193 (5)	0.0246 (5)	0.0110 (5)
S03	0.0874 (8)	0.0632 (7)	0.0650 (7)	0.0282 (6)	0.0174 (6)	0.0004 (5)
S04	0.0634 (7)	0.0877 (7)	0.0510 (6)	0.0210 (5)	0.0269 (5)	0.0158 (5)
N005	0.0525 (19)	0.0707 (19)	0.0491 (19)	0.0111 (15)	0.0209 (14)	0.0051 (15)
N006	0.063 (2)	0.075 (2)	0.056 (2)	-0.0115 (17)	0.0292 (17)	-0.0127 (17)
O007	0.0621 (17)	0.0732 (17)	0.0696 (18)	0.0124 (13)	0.0387 (14)	0.0084 (14)
O008	0.0738 (19)	0.0596 (17)	0.086 (2)	0.0157 (14)	0.0405 (16)	0.0006 (14)
N009	0.058 (2)	0.0434 (17)	0.063 (2)	0.0047 (14)	-0.0006 (15)	0.0013 (15)
C00A	0.054 (2)	0.0391 (19)	0.048 (2)	-0.0009 (16)	0.0101 (16)	-0.0003 (15)
N00B	0.056 (2)	0.0542 (18)	0.065 (2)	0.0149 (14)	0.0228 (16)	0.0039 (16)
N00C	0.053 (2)	0.065 (2)	0.064 (2)	0.0061 (16)	0.0220 (16)	0.0049 (16)
O00D	0.085 (2)	0.0758 (18)	0.0655 (19)	0.0137 (15)	0.0302 (15)	0.0154 (16)
N00E	0.0497 (18)	0.0522 (18)	0.0546 (19)	0.0136 (14)	0.0133 (14)	0.0020 (14)
N00F	0.0477 (19)	0.050 (2)	0.070 (2)	-0.0028 (14)	0.0233 (16)	-0.0002 (16)
C00G	0.078 (3)	0.060 (3)	0.069 (3)	0.008 (2)	0.025 (2)	0.013 (2)
C00H	0.072 (3)	0.069 (3)	0.065 (3)	0.001 (2)	0.032 (2)	0.007 (2)
C00I	0.048 (2)	0.056 (2)	0.047 (2)	0.0011 (16)	0.0161 (16)	-0.0112 (16)
C00J	0.066 (3)	0.071 (3)	0.076 (3)	0.030 (2)	0.025 (2)	0.011 (2)
C00K	0.105 (4)	0.094 (3)	0.053 (3)	-0.008 (3)	0.026 (3)	0.013 (2)
C00L	0.110 (4)	0.066 (3)	0.066 (3)	-0.002 (2)	-0.012 (2)	0.026 (2)
C00M	0.044 (3)	0.087 (3)	0.103 (4)	0.000 (2)	0.023 (2)	-0.019 (3)
C00N	0.044 (3)	0.070 (3)	0.108 (4)	0.013 (2)	-0.002 (2)	-0.013 (3)
C00O	0.079 (3)	0.122 (4)	0.095 (4)	-0.017 (3)	0.054 (3)	-0.037 (3)
C1	0.081 (3)	0.088 (3)	0.058 (3)	0.018 (2)	0.007 (2)	0.021 (2)
C2	0.045 (2)	0.053 (2)	0.045 (2)	0.0046 (16)	0.0087 (15)	-0.0089 (16)

Ҷадвали 5.4 - Параметрҳои геометрӣ (Å, °) барои (shi_4907_igfr_autored)

Ag—S03	2.4716 (11)	O00D—N00F	1.229 (3)
Ag—S04	2.4757 (10)	N00E—C2	1.342 (4)
Ag—S02	2.5028 (10)	N00E—C00G	1.366 (4)
S02—C2	1.691 (4)	N00E—C00J	1.450 (4)
S03—C00I	1.687 (4)	C00G—C00H	1.331 (5)
S04—C00A	1.686 (4)	C00G—H00G	0.9300
N005—C00I	1.335 (4)	C00H—H00H	0.9300
N005—C1	1.353 (5)	C00J—H00A	0.9600
N005—H005	0.8600	C00J—H00D	0.9600
N006—C00I	1.338 (4)	C00J—H00E	0.9600
N006—C00K	1.374 (5)	C00K—C1	1.330 (5)
N006—C00O	1.462 (5)	C00K—H00K	0.9300
O007—N00F	1.262 (3)	C00L—H00F	0.9600
O008—N00F	1.238 (3)	C00L—H00I	0.9600
N009—C00A	1.352 (4)	C00L—H00J	0.9600
N009—C00N	1.372 (5)	C00M—C00N	1.321 (6)
N009—C00L	1.445 (5)	C00M—H00M	0.9300
C00A—N00C	1.337 (4)	C00N—H00N	0.9300
N00B—C2	1.343 (4)	C00O—H00L	0.9600
N00B—C00H	1.375 (4)	C00O—H00O	0.9600
N00B—H00B	0.8600	C00O—H00P	0.9600
N00C—C00M	1.356 (5)	C1—H1	0.9300
N00C—H00C	0.8600		
S03—Ag—S04	122.04 (4)	N005—C00I—N006	105.3 (3)
S03—Ag—S02	120.76 (4)	N005—C00I—S03	127.9 (3)
S04—Ag—S02	115.73 (4)	N006—C00I—S03	126.8 (3)
C2—S02—Ag	106.70 (12)	N00E—C00J—H00A	109.5
C00I—S03—Ag	102.81 (12)	N00E—C00J—H00D	109.5
C00A—S04—Ag	106.43 (12)	H00A—C00J—H00D	109.5
C00I—N005—C1	111.2 (3)	N00E—C00J—H00E	109.5
C00I—N005—H005	124.4	H00A—C00J—H00E	109.5
C1—N005—H005	124.4	H00D—C00J—H00E	109.5
C00I—N006—C00K	109.6 (3)	C1—C00K—N006	107.2 (4)
C00I—N006—C00O	124.7 (4)	C1—C00K—H00K	126.4
C00K—N006—C00O	125.7 (4)	N006—C00K—H00K	126.4
C00A—N009—C00N	109.1 (3)	N009—C00L—H00F	109.5

<i>Давоми ҷадвали 5.4.</i>			
C00A—N009—C00L	123.6 (3)	N009—C00L—H00I	109.5
C00N—N009—C00L	127.3 (4)	H00F—C00L—H00I	109.5
N00C—C00A—N009	105.5 (3)	N009—C00L—H00J	109.5
N00C—C00A—S04	128.3 (3)	H00F—C00L—H00J	109.5
N009—C00A—S04	126.2 (3)	H00I—C00L—H00J	109.5
C2—N00B—C00H	110.4 (3)	C00N—C00M—N00C	107.4 (4)
C2—N00B—H00B	124.8	C00N—C00M—H00M	126.3
C00H—N00B—H00B	124.8	N00C—C00M—H00M	126.3
C00A—N00C—C00M	110.5 (4)	C00M—C00N—N009	107.6 (4)
C00A—N00C—H00C	124.7	C00M—C00N—H00N	126.2
C00M—N00C—H00C	124.7	N009—C00N—H00N	126.2
C2—N00E—C00G	109.6 (3)	N006—C00O—H00L	109.5
C2—N00E—C00J	124.3 (3)	N006—C00O—H00O	109.5
C00G—N00E—C00J	126.1 (3)	H00L—C00O—H00O	109.5
O00D—N00F—O008	121.4 (3)	N006—C00O—H00P	109.5
O00D—N00F—O007	119.9 (3)	H00L—C00O—H00P	109.5
O008—N00F—O007	118.7 (3)	H00O—C00O—H00P	109.5
C00H—C00G—N00E	108.2 (3)	C00K—C1—N005	106.6 (4)
C00H—C00G—H00G	125.9	C00K—C1—H1	126.7
N00E—C00G—H00G	125.9	N005—C1—H1	126.7
C00G—C00H—N00B	106.2 (3)	N00E—C2—N00B	105.7 (3)
C00G—C00H—H00H	126.9	N00E—C2—S02	125.7 (3)
N00B—C00H—H00H	126.9	N00B—C2—S02	128.7 (3)
C00N—N009—C00A—N00C	0.7 (4)	Ag—S03—C00I—N005	58.3 (3)
C00L—N009—C00A—N00C	-179.3 (3)	Ag—S03—C00I—N006	-123.4 (3)
C00N—N009—C00A—S04	-178.8 (3)	C00I—N006—C00K—C1	-0.9 (5)
C00L—N009—C00A—S04	1.3 (5)	C00O—N006—C00K—C1	179.3 (4)
Ag—S04—C00A—N00C	-17.4 (3)	C00A—N00C—C00M— C00N	-0.2 (5)
Ag—S04—C00A—N009	162.0 (3)	N00C—C00M—C00N— N009	0.6 (5)
N009—C00A—N00C—C00M	-0.3 (4)	C00A—N009—C00N— C00M	-0.8 (4)
S04—C00A—N00C—C00M	179.1 (3)	C00L—N009—C00N— C00M	179.2 (4)
C2—N00E—C00G—C00H	0.4 (5)	N006—C00K—C1—N005	0.9 (5)
C00J—N00E—C00G—C00H	-178.0 (4)	C00I—N005—C1—C00K	-0.5 (5)
N00E—C00G—C00H—N00B	-0.3 (5)	C00G—N00E—C2—N00B	-0.3 (4)

Давоми ҷадвали 5.4.			
C2—N00B—C00H—C00G	0.2 (4)	C00J—N00E—C2—N00B	178.1 (3)
C1—N005—C00I—N006	-0.1 (4)	C00G—N00E—C2—S02	-179.8 (3)
C1—N005—C00I—S03	178.5 (3)	C00J—N00E—C2—S02	-1.4 (5)
C00K—N006—C00I—N005	0.6 (4)	C00H—N00B—C2—N00E	0.1 (4)
C00O—N006—C00I—N005	-179.7 (3)	C00H—N00B—C2—S02	179.6 (3)
C00K—N006—C00I—S03	-178.0 (3)	Ag—S02—C2—N00E	-160.9 (3)
C00O—N006—C00I—S03	1.7 (5)	Ag—S02—C2—N00B	19.6 (3)

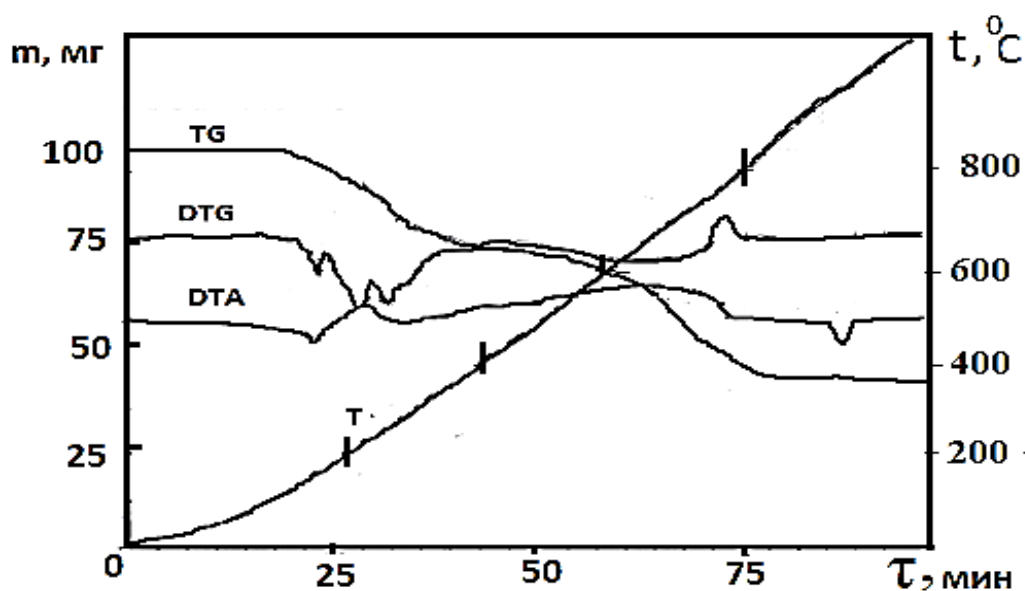


Расми 5.2. - Сохтори молекулави $[Ag(1MI)_3]NO_3$ бо схемаи рақамгузори атомҳо

Дар расми 5.2. сохти кристаллии $[Ag(1MI)_3]NO_3$ дар якҷоягӣ бо истифодаи схемаи рақамгузорӣ нишон дода шудааст. Дидан мумкин аст, ки иони нукра(I) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол координатсияи тригоналӣ тариқи атоми сулфур дорад. Ду банди Ag-S баробарқимат буда, лекин банди сеюм каме дарозтар аст (ҷадвали 5.2).

Масофаи байни NH--O аз мавҷудияти бандҳои гидрогении байни атоми оксигени иони нитрат ва атоми нитрогени пиридинии молекулаи 1-метил-2-меркаптоимидазол шаҳодат медиҳад. Иони нитрат дар сфераи берунаи пайвасти комплексӣ ҷой гирифта, бо атоми марказӣ алоқа надорад. Инчунин, муайян гардид, ки дар таркиби пайвастагии комплекси тадқиқшаванда молекулаҳои об мавҷуд нестанд ва адади координатсионии нуқта ба се баробар аст. Ҳамин тавр, таҳқиқоти мо нишон дод, ки табиати молекулҳои ҳалқунанда, ки аз он пайвасти комплексӣ кристаллизатсия мешавад, ба сохти пайвастагӣ таъсир намерасонад.

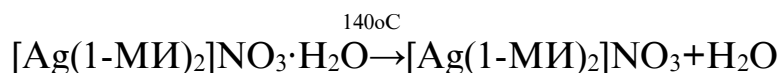
Раванди таҷзияи термикӣ комплексҳо мураккаб буда, дар якҷанд марҳила сураат мегирад, ки бо камшавии масса, тағйироти фазавӣ ва фурубарӣ хориҷшавии гармӣ тавсиф мешаванд. Ҳамин тариқ, термодегидрататсияи комплекси $[Ag(1MI)_2]NO_3 \cdot H_2O$ дар атмосфераи ҳаво дар фосилаи 100-140°C бо камшавии массаи модда ба 3,9% сураат мегирад (расми 5.3).



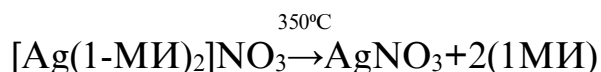
Расми 5.3. - Термогравиграмаи пайвасти комплекси таркибаш $[Ag(1-МИ)_2]NO_3 \cdot H_2O$

Дар қатъаттаи DTA-и комплекс дар ин ҳудуд эндоэффект мавҷуд аст. Ҳангоми гарм кардани ин пайвасти комплексӣ дар ҳарорати 140°C дар шароити изотермикӣ камшавии массаи он 3,5% -ро ташкил дод.

Чунин камшавии масса аз ҷиҳати назариявӣ ба хориҷ шудани як моли об аз таркиби комплекс мувофиқат мекунад:



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



Марҳилаи сеюми термолиз дар ҳудуди ҳарорати 400-750°C бо камшавии массаи модда ба 18% мувофиқи қачхатаи TG сурат мегирад. Дар қачхатаи DTA дар ҳудуди ин ҳарорат экзоэффект мушоҳида мешавад. Маҳсулоти реаксия мувофиқи маълумоти таҳлили элементӣ, аз нуқраи металлӣ иборат аст. Дар марҳилаи сеюми термолиз ҳосилшавии нуқраи металлӣ мувофиқи муодилаи зерин сурат мегирад:



Дар ҳудуди ҳарорати 750-1000°C дар қачхаттаи DTA эндоэффект бидуни камшавии масса дар қачхаттаи TG мушоҳида мешавад, ки ба ғудохташавии нуқраи металлӣ мувофиқат мекунад.

5.2. Электролити нуқрапушкунӣ дар асоси нитрати трис(1-метил-2-меркаптоимидазол)нуқра (I)

Дар саноат барои рӯйпӯшкунӣ сатҳи мис ва хӯлаҳои он бо нуқра, электролитҳои ғайрисанидӣ (ба монанди электролитҳои пирофосфатӣ, йодидӣ, аммиакӣ, роданидӣ, роданидию синероданидӣ ва

сулфосалитсилатӣ) васеъ истифода бурда мешаванд [280]. Дар баробари ин электролитҳои комплексие, ки дар таркибашон ду лиганд доранд (пирофосфат ва роданид) барои руйпушкунӣ бо нукра(І) солҳои охир истифодаи бештар ёфта истодаанд [281,282]. Чихати ҳосилкунии таҳшинҳои хурдкристаллӣ ва ҷиллодор ба маҳлули пирофосфат ва роданид моддаи сатҳан ғаёл ворид карда мешавад. Дар қорҳои [283-301] тарзи технологияи руйпушқунии сатҳи металҳо аз қабилӣ мис, кадмӣ нукра ва никел, асосҳои электрохимиявӣ электролитҳо, электролитҳои сианидӣ ва ғайрсианидӣ барои нукрапушкунӣ, механизми электротакшонкунии нукра мавриди таҳқиқ қарор гирифтааст. Таҳлилҳои нишон доданд, ки электролитҳои сулфати мис аз сабаби арзон буданашон истифодаи васеъ доранд. Ҳангоми илова намудани моддаҳои органикӣ ба электролит устувории он дучанд мегардад ва истифодаи он дар саноати мошинсозӣ, истеҳсоли як қатор асбобҳо ва муҳофизати металлҳо аз зангзанӣ аҳамияти қалон дорад. Таҳқиқотҳои нишон медиҳанд, ки истифодаи комплексҳои кадмӣ ва никел дар назорати параметрҳои электролиз ба монанди қувваи ҷараён ва ҳарорат, ба таҷаққули қабати якхела ва ҷаспақӣ муқоидат мекунад. Аз сабаби захираҳои қаланд доштани кадмӣ онро дар электрохимия қам истифода мебаранд.

Аз таҳлили адабиётҳои бармеояд, ки электролитҳои самаранок барои нукрапушқунии электрохимиявӣ дар асоси пайвастагӣҳое қорқард мешаванд, ки дар маҳлул устувории қаланд доранд. Устувории комплексҳои ба воситаи собитай устуворӣ ба таҷри микдорӣ баҳои дода мешавад.

Таҳқиқоти мо нишон дод, ки собитай устувории нитро трис(1-метил-2-мерқаптоимидазол)нукра(І)-[Ag(МІІ)₃]NO₃ ба 12,38 воҳ. лог. баробар аст. Бо назардошти устувории қаланд ва ҳалшавии ҳуби ин қамплекс дар об, дар назди ҳуд мақсад гузоштем, ки дар асоси он электролити қаландсамарай нукрапушқуниро қорқард намоем.

Ба таркиби электролите, ки мо коркард намудаем, моддаҳои зерин дохил мешаванд: $[\text{Ag}(\text{MI})_3]\text{NO}_3$ - пайвасти дар об ҳалшавандаи нукра, H_2SO_3 , - барои электрогузаронии маҳлуло ба баланд кардан ($\text{pH} = 1-3$). Миқдори моддаҳо: $[\text{Ag}(\text{MI})_3]\text{NO}_3$ - 7г/л; кислотаи сулфат – 20мл; $\text{pH}-3$. Анод - лавҳаи нукрагин. Реҷаи таҳшинкунии электрохимиявӣ чунин аст: зичии ҷараёни катодӣ дар ҳарорати 25–30 °С ба 2 А/дм²; дар ҳарорати хона (на камтар аз 20 °С) бо омехтакунии электролит зичии ҷараён -0,5-1 А/дм².

Таҳшинҳои нукрагине, ки дар натиҷаи таҳшинкунии электрохимиявӣ ба даст оварда шуданд, зич, кристаллнокиашон баланд ва дурахшон мебошанд. Электролит дорои устувории баланд буда, захинокиаш паст аст ва метавонад барои нукрапушони маснуоти мисин дар ваннаҳои навъи статсионарӣ истифода бурда шавад.

5.3. Омӯзиши захиноки ва хосияти антитериоидии нитрати трис(1-метил-2-меркаптоимидазол) нукра (I)

Бо мақсади омӯзиши хосияти токсикологӣ нитрати трис(1-метил-2-меркаптоимидазол) нукра (I) (НТМ-1), таъсири он ба организми каламушҳои лабораторӣ анҷом дода шуд, ки ин имкон фароҳам овард захинолушавии шадиди ин модда муайян карда шавад. Ҳамчун модели таҷрибавӣ каламушҳои сафед, ки мавриди таҳқиқот қарор гирифтаанд одатан, дар таҳқиқоти пеш аз клиникӣ барои муайянкунии захинолутии моддаҳои нави аз ҷиҳати фармакологӣ ҷаъол истифода мешавад.

Каламушҳо ба панҷ гурӯҳи таҷрибавие, ки аз шаш адад каламуш, иборат буд, ҷудо карда шуданд. НТМ-1 ба дохили меъдаи каламушҳо тариқи зонд ворид карда шуд. Пайвастагӣ дар шакли маҳлули обии 1,3%-а истифода шуд (30 мг НТМ-1 дар 2 мл маҳлули физиологӣ). Миқдори НТМ-1-и ба организми каламушҳо воридкардашуда аз 10 мг/кг вазни бадани онҳо сар карда шуда, баъдан миқдори он зиёд шуд, ки баҳодиҳии ҳадди ниҳии концентратсияи эҳтимолии захинокии НТМ-1-ро нишон дод.

Пас аз ворид намудани НТМ-1 ба организми каламушҳо дар давоми 28 шабонарӯз назорати мунтазами ҳолати клиникий онҳо, ки сараввал рафтори умумӣ, сатҳи фаъолияти моторӣ, вокуниш ба ангезаҳои беруна ва хусусияти истеъмоли ғизо ва обро дар бар мегирад, мушоҳида карда шуд. Дикқати махсус ба динамикаи тағйирёбии вазни бадан, ки яке аз нишондиҳандаҳои асосии саломатии умумӣ ба ҳисоб меравад дода шуд. Илова бар ин, ҳама ҳолатҳои фавт, инчунин аломатҳои захролудшавӣ, аз қабيلي летаргия, ларзиш, вайрон шудани ҳамоҳангии ҳаракат ё тағйирёбии роҳҳои нафас ба қайд гирифта шуданд.

Муайян гардид, ки ҳангоми ворид намудани НТМ-1 дар андозаи то 108,5 мг/кг ҳолатҳои фавт мушоҳида нашуд. Каламушҳо фаъолнокии муътадили ҳаракатӣ, вокуниши кофӣ ба ангезандаҳои беруна, иштиҳои устувор ва нишондиҳандаҳои физиологӣ муқаррариро нигоҳ доштанд, ки аз набудани таъсири шадиди захролуди ба узвҳои ҳаётан муҳим шаҳодат медиҳад. Дикқати махсус ба динамикаи тағйирёбии вазни бадан ҳамчун яке аз нишондиҳандаҳои ҷудонашавандаи саломатии умумӣ ва таъсири захролудшавӣ дода шуд. Илова бар ин, ҳама ҳолатҳои фавт, инчунин аломатҳои захролудшавӣ, аз қабيلي летаргия, ларзиш, вайрон шудани ҳамоҳангии ҳаракат ё тағйирёбии роҳҳои нафас ба қайд гирифта шудаанд.

Ҳангоми то 202,5 то 1850,2 мг/кг зиёд кардани андозаи НТМ-1 дар баъзе каламушҳо аломатҳои аввалини беҳолшавӣ пайдо шуданд, ки бо сустшавии кутоҳмуддат, паст шудани фаъолияти ҳаракатери ҳаракат, суст шудани реаксия ба ангезишҳои беруна, пастшавии муътадили ҳолати умумӣ зоҳир гардид. Лекин ин мушкилиҳо зиёд давом накарда дар давоми 24 соати минбаъда бе инкишофи мушкилии ҷиддӣ нопадид шуданд.

Дар гурӯҳи сеюми таҷрибавӣ НТМ-1 ба миқдори 1850,0 мг/кг ба организми каламушҳо ворид карда шуд. Дар ин ҳолат дар каламушҳо зухуроти бештари клиникий захролудшавӣ, аз ҷумла координатсияи

вайроншавии ҳаракат, гиподинамияи шадид ва аломатҳои депрессияи системаи марказии асаб ба назар мерасанд.

Ҳангоми ворид кардани миқдори баланди НТМ-1 (2077,5 мг/кг) рушди аксуламалҳои шадиди токсикӣ қайд карда шуд, ки бо марги баланди ҳайвонот дар марҳилаҳои аввали пас аз воридкунӣ анҷом ёфт. Миқдори максималии омехташудаи 2077,5 мг/кг дар рӯзи аввали таҷриба боиси марги 100% -и каламушҳо гардид, ки ин аз болоравии якбораи ҳадди бехатарӣ ва захролудии шадиди НТМ-1 дар ин концентратсияҳо шаҳодат медиҳад.

Дар асоси коркарди оморӣ маълумоти таҷрибавӣ ба даст овардашуда миқдори миёнаи марговар LD_{50} -и нитрати трис(1-метил-2-меркаптомидазол) нуқра (I) ҳисоб карда шуд, ки ҳангоми ворид кардани он ба дохили меъда 1750,5 мг/кг вазни баданро ташкил дод. Аз рӯи қимати LD_{50} (1750,5 мг/кг) нитрати трис(1-метил-2-меркаптомидазол) нуқра (I)-ро ба категорияи моддаҳои захрнокиашон паст мансуб доништан мумкин аст.

Бо мақсади ташаккули модели таҷрибавӣ ҳолати антитиреоидӣ (гипотиреоз) дар калламушҳои сафеди лабораторӣ ҳамчун воситаи тиреостатикӣ доруи Тератент (маводи захрнок барои вайрон намудани системаи эндокрини барои калламушон) истифода гардид, ки қобилияти баланди бардоштани синтези гармонҳои ғадуди сипаршаклро доро мебошад. Тадқиқот дар давоми 28 шабонарӯз гузаронида шуд, ки ин муҳлат барои ташаккули нишонаҳои устувори ҳолати антитиреоидӣ дар ҳайвонот кофӣ ба ҳисоб меравад. Тератент ба калламушҳо ҳар рӯз дар вояи дақиқ ҳисоб шуда мутобиқ ба массаи бадан, ворид карда мешуд асосан, бо роҳи пероралӣ тавассути дохилимеъдагӣ бо ёрии зонд, инчунин таввасути сузандору ба зери пусти онҳо дар давоми 28 рӯз 5 маротиба сураат мегирифт. Дар тули тамоми давраи таҷриба ҳолати умумии ҳайвонот, массаи бадан, фаъолнокии ҳаракатӣ, ҳолати пусти муқарарӣ назорат карда шуд, ки ин имконият меод рушди тағйироти гипотиреоидӣ

ба таври ғайримустақим арзёбӣ гардад. Пас аз анҷоми курси 28-рӯзаи воридкунии Тератент дар калламушҳо нишонаҳои хоси баландшавии фаъолияти ғадуди сипаршакл мушоҳида гардиданд, аз ҷумла зиёдшавии сатҳи гармонҳои тиреоидӣ дар зардоби хун, сустшавии равандҳои мубодилавӣ, тағйироти функционалӣ дар узвҳои дохилӣ ва норасоии қори узвҳо мушоҳида карда шудаанд.

Моделҳои мазкур дар фармакологияи таҷрибавӣ барои омӯختани хосияти антитиреоидӣ истифода мешавад. Таҳқиқоти пайвастаи синтезнамудаи мо дар робита ба нитрати трис(1-метил-2-меркаптоимидазол) нукра (I) дар давоми 45 шабонарӯз гузаронида шуд, то таъсири мусбати ин моддаи синтезнамуда дар калламушҳои бемор мушоҳида карда шавад. Дар давоми таҷриба, ки ҳайвонот ба 3 гурӯҳ тақсим карда шуда, ва ҳар як гурӯҳ аз 8 то 12 калламуш иборат буд. Муайянкунии миқдори гармонҳои ғадуди сипаршакл ки барои баҳо додани хосияти антитиреоидии пайвастагии синтезнамуда дар муқоиса бо гурӯҳи муқоисавӣ дар ҷадвал 5.5 оварда шудааст.

Ҷадвали 5.5. - Коҳиш ёфтани сатҳи гармонҳои ғадуди сипаршакл дар калламушҳое, ки бо нитрати трис(1-метил-2-меркаптоимидазол) нукра (I) дар миқдори 20 мг/кг дар тӯли 45 рӯз табобат карда шуданд

№	Гурӯҳи ҳайвонот	Трийодтиронин (Т ₃), нмол/л	Тироксин (Т ₄), нмол/л
1	Солим	$1,9 \pm 0,01$ 100%	$85,8 \pm 0,01$ 100%
2	Муқоисавӣ	$3,5 \pm 0,04$ +84,2%	$157 \pm 0,03$ +82,9%
3	Нитрати трис(1-метил-2-меркаптоимидазол) нукра (I)	$2,5 \pm 0,04$ -28,4%	$112,5 \pm 0,02$ -28,3%

Аз маълумоти ҷадвал бармеояд, ки истифодаи нитрати трис(1-метил-2-меркаптоимидазол) нукра (I) боиси коҳиши бозътимоди сатҳи гармонҳои асосии ғадуди сипаршакл-трийодтиронин (Т₃) ва тироксин (Т₄) мегардад, ки дар танзими равандҳои мубодилавии организм нақши калидӣ доранд. Ҳамин тариқ, коҳиши сатҳи гармони Т₃ нисбат ба гурӯҳи назоратӣ ва доруи муқоисавӣ 28,4%-ро ташкил дод, дар муқоиса бо гурӯҳи

муқоисавӣ, аз қобилияти пайвастагии таҳқиқшаванда барои боздории самараноки синтез ё хориҷшавии гармонҳои фаъол шаҳодат медиҳад. Тағйироти боз ҳам бештар дар мавриди сатҳи тироксин (T_4) ба мушоҳида расиданд, ки коҳиши он то 28,3% расид, ки ин низ дар муқоиса бо гурӯҳи муқоисавӣ ҳисоб карда шудааст.

Бо назардошти он ки T_4 гармони асосии синтезшаванда дар ғадуди сипаршакл буда, пешгузаштаи гармони фаъолтари T_3 маҳсуб мешавад, коҳиши консентратсияи он метавонад аз таъсири амиқ ва дарозмуддати антитиреоидии пайваста дарак диҳад. Аз нуқтаи назари клиникӣ натиҷаҳои бадастомада аҳаммияти хос доранд, зеро имконияти эҳтимолии истифодаи нитрати трис(1-метил-2-меркаптоимидазол) нукра (I)-ро барои ислоҳи номутавозунии гармоналӣ ҳангоми бемориҳои ғадуди сипаршакл нишон медиҳанд. Пас аз анҷоми таҷриба мо азназаргузаронии ҳолати макроскопии узвҳои дохили калламушоҳи тақрибавиро мавриди омузиш қарор додем, натиҷаи таҳлилҳо тағйироти ҷиддиро дар узвҳои дохили онҳо нишон надод.

Таъсири нитрати трис (1-метил-2-меркаптоимидазол) нукра (I) бо таъсири мерказолил муқоисашаванда буда, устуворӣ ва дурнамои онро ҳамчун воситаи эҳтимолии табобатӣ барои ислоҳи ҳолатҳои гипотиреоидӣ тасдиқ менамояд. Дар тули тамоми таҷриба нормализатсияи равшани сатҳҳои гармонҳои тиреоидии T_3 ва T_4 , инчунин коҳиши тадриҷӣ мушоҳида гардид, ки аз барқароршавии фаъолияти низоми гипоталамус–гипофиз–ғадуди сипаршакл шаҳодат медиҳад. Илова бар ислоҳи гармоналӣ, дар ҳайвонот тағйироти мусбати клиникӣ низ ба қайд гирифта шуданд, аз ҷумла афзоиши ҳаракатпазирӣ, беҳтаршавии равандҳои мубодилавӣ, муътадил гардидани массаи бадан ва коҳиши тағйироти морфологии ғадуди сипаршакл.

Ҳамин тариқ, дар асоси таҳқиқоти гузаронидашуда метавон хулоса намуд, ки нитрати трис(1-метил-2-меркаптоимидазол) нукра (I)

пайвастагии дорои хосияти баланди биохимиявӣ буд, барои таҳияи доруҳои нави антитероидӣ ба ҳисоб меравад.

ХУЛОСАҲОИ УМУМӢ

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

2. Бо усули титронидани рН-ӣ бо кислотаи қавӣ хосияти кислотагӣ-асосии (pK_a) ҳосилаҳои имидазол муайян карда шуд. Дар асоси маълумотҳои таҷрибавӣ ва натиҷаҳои адабиёти илмӣ қатори тағйирёбии хосияти асосии як қатор ҳосилаҳои имидазол дар маҳлули обӣ пешниҳод гардид: 1-метил-2-меркаптоимидазол (2,11) < 2-меркаптоимидазол (2,97) <

2-меркаптобензимидазол (5,13) < N-метилимидазол (6,66) < N-этилимидазол (6,70) < имидазол (7,03) < 4-метилимидазол (7,54) < 2-метилимидазол (7,80) < 2-этилимидазол (7,93). Дар баробари ин, таъсири ҳолати ҷойгиршавии радикали алкилӣ ва меркаптогурӯҳ ба асоснокии имидазол муайян карда шуд. Нишон дода шуд, ки пайваст шудани радикали алкилӣ ба атоми нитроген асоснокии молекуларо кам менамояд, аммо ба атоми карбон баръакс зиёд мегарданад. Вақте, ки радикали алкилӣ дар назди атоми нитрогени пиролӣ ҷойгир мешавад, дараҷаи устуворшавии ароматии молекула кам шуда, ва атоми нитрогени пиридинӣ барои протонизатсияшавӣ камтар дастрас мегардад. Дар ҳолати пайваст шудани радикали метилӣ ба атоми карбон бошад, зичии абри электронӣ дар болои атоми нитрогени пиридинӣ аз ҳисоби эффекти индуксионӣ $+J$ зиёд мегардад. Сабаби сушт шудани хосияти асосии 2-меркаптоимидазолҳо дар он аст, ки ин пайвастҳо дар маҳлул дар шакли имидо-тионӣ мавҷуданд. Дар ин шакл гузариши атоми гидроген аз сулфур ба атоми нитрогени пиридинӣ ба амал меояд, ки ин пайвастшавии протони берунаро сушт мекунад [3.-М; 7.-М; 21.-М].

3. Бори аввал таъсири ҳалкунанда ба хосияти кислотагӣ-асосии ҳосилаҳои имидазол омӯхта шуд. Муқарар карда шуд, ки ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалкунандаҳои обӣ – CH_3OH , обӣ- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, обӣ – ДМСО ва обӣ – ДМФА қимати pK_a -и онҳо асосан ба таври экстремалӣ тағйир меёбад. Чунин тағйирёбии хосиятҳои кислотагӣ-асосии ҳосилаҳои имидазол дар асоси назарияи солвататсионӣ-термодинамикӣ шарҳ дода шуд. Барои 1МИ вобастагии $pK_a=f(\chi_{\text{EtOH}})$ дар ҳудуди 0,1 ҳис.молии этанол тариқи минимум мегузарад, ки аз қобилияти солвататсияшавии зарраҳо дар ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ вобастагӣ дорад. Нишон дода шуд, ки энергияи Гиббси солвататсияи $[\text{H1MI}]^+$ ва H^+ вобаста аз таркиби ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ ба таври симбатӣ тағйир меёбад ва фарқият дар ин бузургҳо қариб пурра бо тағйирёбии саҳми солвататсияшавии 1МИ ҷуброн карда мешаванд. Ҳамин тариқ, тағйироти ками энергияи Гиббси

гузариши реаксияи протонпайвастунии 1МИ-ро бо фарқияти байни $\{\Delta_{tr}G^0_{H1MI^+} - \Delta_{tr}G^0_{H^+}\}$ ва шакли молекулавии 1МИ ($\Delta_{tr}G^0_{1MI}$) фаҳмондан мумкин аст [19.-М; 20.-М; 21.-М; 22.-М; 27.-М; 31.-М; 32.-М].

4. Таҳқиқотҳои мақсаднок оид ба раванди комплексҳосилшавии Ag (I) бо алкил ва меркаптоҳеислаҳои имидазол дар маҳлули обӣ гузаронида шуда, қонуниятҳои гузариши реаксияҳо ва таъсири гурӯҳҳои функционалӣ ба механизми гузариши реаксия ва устувории ҳосилшавии комплексҳо нишон дода шуд. Таҳлили диаграммаи тақсимшавӣ нишон медиҳад, ки ҳангоми баҳамтаъсиркунии нукра (I) бо ҳосилаҳои имидазол комплексҳосилшавии зинагӣ мегузарад ва ҳар як шакли комплекс вобаста аз консентратсияи лиганди органикӣ ҳудуди муайяни ҳосилшавӣ дорад. Функсияҳои термодинамикӣ барои ҳамаи зинаҳои комплексҳосилшавӣ ($\lg\beta$, ΔH^0 , ΔS^0 ва ΔG^0) ҳисоб карда шуданд. Барои комплекси монолигандии нукра бо 1-метил-2-меркаптоимидазол бошад, қимати ΔH^0 , ҳам бо усули коэффитсенти ҳароратӣ ва ҳам калориметрияи рост, муайян карда шуд. Муқаррар гардид, ки қиматҳои ададии ΔH^0 , ки бо усулҳои гуногун муайян шудаанд, бо ҳам хеле наздиканд. Дар асоси маълумотҳои ба дасовардашуда ва адабиёти илмӣ қаторе пешниҳод гардид, ки тағйирёбии устувории пайвастунии комплекси нукраро вобаста ба табиати ҷойивазкунанда дар молекулаи имидазол нишон медиҳад: $[Ag(2ЭИМ)_2]^+(\lg\beta_2=6,93) \approx [Ag(ИМ)_2]^+(\lg\beta_2=6,96) < [Ag(МИМ)_2]^+(\lg\beta_2=7,01) < [Ag(МБ)_2]^+(\lg\beta_2=9,25) < [Ag(1МИ)_2]^+(\lg\beta_2=9,77) < [Ag(2МИ)_2]^+(\lg\beta_2=10,56)$. Нишон дода шудааст, ки қаробати нукра ба асосҳои мулоим устувории комплекҳои ҳосилшударо муайян мекунад. Дар термодинамикаи ҳосилшавии комплексҳо саҳми энталпия муайянкунанда мебошад [1.-М; 3.-М; 13.-М; 16.-М; 17.-М; 18.-М; 23.-М; 14.-М; 31.-М].

5. Бори аввал раванди комплексҳосилшавии ҳосилаҳои имидазол бо нукра (I) дар ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ, обӣ-метанолӣ, обӣ - диметилсулфоксидӣ ва обӣ-диметилформаидӣ омӯхта шуд. Бо истифода аз назарияи солвататсионӣ-термодинамикӣ таъсири табиати ҳалкунанда

ба устувории комплексҳои ҳосилшаванда шарҳ дода шуд; - барои пайвастаҳои комплекси нукра(I) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол дар ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ вобастагии $\lg \beta_1^0 = f(\chi_{\text{EtOH}})$ экстремалӣ буда, ҳангоми ҳиссаи молии ҳалкунандаи ғайриобӣ 0,1 будан тариқи минимум мегузарад. Дар умум барои ҳамаи комплексҳои ҳосилшаванда ҳангоми гузаштан аз об ба ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ устуворӣ меафзояд. Таҳлили таъсири ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ ба тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияи ҳосилшавии пайвастҳои комплекси нукра(I) бо 1МИ ва тағйирёбии энергияи Гиббси солвататсияи иштирочиёни реаксияи комплексҳосилшавӣ нишон дод, ки дар ҳамаи таносубҳои таркиби ҳалкунандаи обӣ-этанолӣ таъсири ҷуброншавии саҳми солвататсионии иони марказӣ ва лиганд дар тағйирёбии устуворӣ мушоҳида мешавад. Дар натиҷа, тағйирёбии ҳолати солвататсионии зарраи комплексӣ устувории ҳосилшавии комплексҳоро муайян мекунад. Реаксияи комплексҳосилшавии нукра (I) бо 1МИ ҳангоми аз об ба ҳалкунандаи обӣ-диметилсулфоксидӣ гузаштан бо зиёдшавии қимати манфии $\Delta_{\text{tr}}G^0$, сурат мегардад. Стабилизатсияи (афзудани солвататсияи) 1МИ ва иони нукра(I) ба тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксия саҳми манфӣ мегузорад. Тағйирот дар ҳолати солватии 1МИ ночиз мебошад. Дар натиҷа, қиматҳои бештар манфии $\Delta_{\text{tr}}G^0$ зарраҳои комплексӣ, асосан, тағйирёбии энергияи Гиббси гузариши реаксияро муайян мекунанд. Таносубҳои номбаршудаи саҳмҳои солвататсияи моддаҳои дар реаксияи комплексҳосилшавӣ номбаршуда ба таври назаррас аз қонуниятҳои, ки ҳангоми омузиши таъсири таркиб ва табиати ҳалкунандаҳои обӣ-органикӣ ба термодинамикаи реаксияҳои комплексҳосилшавии ионҳои d-металлҳои интиқоли бо лигандҳои навъи аминию-карбоксилатӣ ва краун-эфирҳо муқаррар шудаанд, фарқ мекунанд. Эҳтимол чунин фарқиятҳо бо табиати лиганд алоқаманданд, зеро координатсияи молекулаи 1МИ бо иони Ag(I) тавассути атоми сулфур мегузарад [7.-М; 9.-М; 11.-М; 12.-М; 15.-М].

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

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

Тавсияҳо оид ба истифодаи амалии натиҷаи таҳқиқот

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

Қонуниятҳои дар ин таҳқиқот муайяншуда вобаста ба солвататсияи лигандҳо, хосияти кислотагӣ-асосӣ онҳо ва устувории пайвастиҳои комплекси нукра (I) имкон медиҳанд, ки таркиб ва сохти ин комплексҳо пешгӯӣ карда шаванд.

Муайян намудани қонуниятҳои тағйирёбии таркиб ва устувории комплексҳои нукра (I) бо алкил ва меркаптоҳосилаҳои имидазол, бо дарназардошти тавсифҳои солвататсионии онҳо ва сохти координатсионии Ag^+ дар маҳлул хизмат намояд.

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

Ин натиҷаҳо барои таҳияи равиши мақсаднок ҷиҳати ба даст овардани пайвастаҳои нави координатсионии нукра (I) бо лигандҳои мазкур аҳамияти муҳим доранд. Таҳқиқотҳои гузаронидашуда барои ба даст овардани моддаҳои аз ҷиҳати биологӣ ғазал дар асоси пайвастиҳои комплекси нукра (I) бо алкил ва меркаптоҳосилаҳои имидазол, инчунин электролитҳо барои

таҳшинкунии электрохимиявии руйпушҳои нуқрагӣ имкониятҳои нав фароҳам меоваранд.

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

НОМГҮЙИ АДАБИЁТ

1. Leeb, M. Antibiotics industry. Pharmaceutical industry, antibiotics DRUG development, ANTI-infective agents / M. Leeb // Nature. -2004. –Vol. 431. Issue 7011. – 892 p.
2. Boset, I.M. Silver coated materials for external fixation devices: in vitro biocompatibility and genotoxicity/ I.M. Boset, A. Massè, E. Tobin et al. // Biomaterials. -2002. –Vol. 23. –№ 3. –887 p.
3. Silver, S. Silver as biocides in burn and wound dressings and bacterial resistance to silver compounds /S. Silver, T. Phungle, G. Siler // J.Ind. Microbiol. Biotechnol. –2006. –Vol. 33. – 627 p.
4. Lansdona, B. G. Silver in Health Care: Antimicrobial Effects and Safety in Use / B.G. Lansdona // Basel Freiburg Paris London New York ·Basel, -Karger.- 2006. –Vol 33. –Pp.17–34.
5. Bellantone, M. Broad-Spectrum Bactericidal Activity of Ag₂O-Doped Bioactive Glass / M. Bellantone, H.D. Williams, L.L. Hench //Antimicrob. Agents Chemother. –2002. –Vol. 46. – № 6. –1940 p.
6. Ignova, M. Immobilization of silver in polypyrrole/polyanion composite coatings: preparation, characterization, and antibacterial activity/ M.Ignova, A. S.Vocci, B. Gilbert et al. // Langmuir. -2003. -Vol. 19. 8971 p.
7. Deitch, E.A. Silver-nylon: a new antimicrobial agent / E.A. Deitch, A.A. Marino, T.E. Gillespie et al./ Antimicrob. Agents Chemother. 1983. -Vol. 23. - № 3. -356 P.
8. Matsumura, Y. / Mode of Bactericidal Action of Silver Zeolite and Its Comparison with That of Silver Nitrate / Y. Matsumura, K. Yoshikata, S. Kunisaki et al. // Appl. Environ. Microbiology. *2003. -pp. 4278–4281
9. Pruitt, B.A. Burn wound infections: current status/B.A Pruitt, Jr, AT McManus, SH Kim, CW Goodwin // World J. Surg. –1998. –Vol. 22. –Pp. 135-145.

10. Chu, Chi-Sing. Enhanced survival of autoepidermal-allodermal composite grafts in allosensitized animals by use of silver-nylon dressings and direct current/ Chu, Chi-Sing; McManus, Albert T. and others// J. Trauma. –1995. – Vol. 39. –Pp. 273-278.
11. Chris, Elliott. The effects of silver dressings on chronic and burns wound healing / Elliott Chris // British Journal of Nursing. –2010. –Vol 19. –No 15. – Pp. 33-35.
12. Kumar, R. Silver ion release from antimicrobial polyamide/silver composites / R. Kumar, H. Munstedt // Biomaterials. –2005. –Vol. –26.-Issue 14. –Pp 2081-2088.
13. Машковский, М. Д. Лекарственные средства: в 2 т. / М.Д. Машковский. – Москва:ООО “Издательство Новая Волна”: Издатель С.Б.Дивов. – 2002. –Том. 2. – 608с.
14. Тураев, П. И. Аргосульфам в лечении трофических язв различного происхождения / П.И.Тураев, Н.И.Музы, А.В. Матвиенко // Рецепты здоровой жизни. –2004. –№ 1(74). – С.6.
15. Савадян, Э. Ш. Современные тенденции использования серебросодержащих антисептиков/ Э.Ш. Савадян, В.М. Мельникова// Антибиотики и химиотерапия. –1989. –№ 11. – С.874.
16. Zhilong, Shi. Surface-Grafted Viologen for Precipitation of Silver Nanoparticles and Their Combined Bactericidal Activities / Shi Zhilong, E.T. Kang // Langmuir. –2004. –Vol. 20. – P. 6847.
17. Greenfeld, D.J. Greenfel Decreased bacterial adherence and biofilm formation on chlorhexidine and silver sulfadiazine-impregnated central venous catheters implanted in swine / D.J. Greenfel. // Crit. Care Med. –1995. –Vol. 23. –P. 894.
18. Percival, S. L. Bacterial resistance to silver in wound care/ S. L. Percival, P.G., // J. Hospital Infect. – 2005. – Vol. 60. – Pp. 1-7.

19. Леглер, Е.В. Комплексообразование в системе Ag(I)-триптофан., Е.В. Леглер, В.И.Казбанов, А.С.Казаченко //Журн. неорган. химии. – 2002.– Том. 47. – № 2. – С. 341.
20. Леглер, Е.В. Исследование комплексных соединений серебра (I) с трифункциональными аминокислотами/ Е.В. Леглер А.С.Казаченко, В.И. Казбанов и др. //Журн.Физ.Химии. –2003. -Том 48. -№ 10. -С.1636-1641.
21. Nomiya, K. Syntheses, crystal structures and antimicrobial activities of polymeric silver(I) complexes with three amino-acids [aspartic acid (H₂asp), glycine (Hgly) and asparagine (Hasn)/ K. Nomiya, A. H. Yokoyam // J. Chem. Soc., Dalton Trans. –2002. –Issue 12. –Pp. 2483-2490.
22. Nomiya, K. Synthesis and crystal structure of coinage metal(I) complexes with tetrazole (Htetz) and triphenylphosphine ligands, and their antimicrobial activities. A helical polymer of silver(I) complex [Ag(tetz)(PPh₃)₂]_n and a monomeric gold(I) complex [Au(tetz)(PPh₃)] / K. Nomiya, R.Noguchi // Inorg. Chim. Acta. –2000. –Vol. 298. –Pp. 24-32.
23. Abuskhuna, S., Synthesis, structure and anti-fungal activity of dimeric Ag (I) complexes containing bis-imidazole ligands / S.Abuskhuna, J.Briody // Polyhedron. –2004. –Vol. 23. – Pp. 1249-1255.
24. Nomiya, K.T. Ag (I)- N bond-containing compound showing wide spectra in effective antimicrobial activities: Polymeric silver (I) imidazolate / K.Nomiya, Tsuda K., T. Sudoh et al. //J. Inorg. Biochem. –1997. –Vol. 68. –P. 39.
25. Coyle, B. Синтез, рентгеноструктурный анализ, противогрибковая и противораковая активность [Ag₂(NH₃)₂ (salH)₂](salH₂ =салициловая кислота/ B.Coyle, P.Kinsella, McCann M. et al. // Журнал неорганической биохимии. – 2004. –Vol. 98. – P.1361.
26. Noriko, Chikaraishi Kasuga. Synthesis, structure and antimicrobial activities of meso silver(I) histidinate [Ag₂(D-his)(L-his)]_n (Hhis = histidine) showing different self-assembly from those of chiral silver(I) histidinates /

- Chikaraishi Kasuga Noriko , Shin-ichiro Tsuruta, Yoshitaka Takagi and others // *Inorganica Chimica Acta*. –2011. –Vol 368. –Issue 1, 15 – Pp. 44-48.
27. Nomiya, K., Tsuda K., Kasuga N.C. Synthesis and crystal structure of a hexanuclear silver(I) cluster $[Ag(Hmna)]_6 \cdot 4H_2O$ (H_2mna = 2-mercaptonicotinic acid) and a supramolecular gold(I) complex $H[Au(Hmna)_2]$ in the solid state, and their antimicrobial activities / K. Nomiya, K. Tsuda, N.C. Kasuga // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. -1995. -Vol. 58. -P. 255.
 28. Nomiya, K. Bull. Synthesis and Structural Characterization of Silver (I) and Gold (I) Complexes with 2-Mercaptonicotinic Acid (H_2mna) and Triphenylphosphine Ligands / K. Nomiya, R. Noguchi, T. Shigeta et al // *Chem. Soc. Jpn.* –2000. –Vol. 73. – P. 1143.
 29. Nomiya, K. Synthesis and characterization of oligomeric, anionic thiomalato-silver(I) complexes with biological activities / K. Nomiya Y. Kondoh, H. Nagano Et al. // *Polyhedron*. 1995. – Vol. 14. – Pp. 1359-1367.
 30. Sadler, P.J. Metal complexes in medicine: design and mechanism of action/ P.J. Sadler // *Journal of inorganic biochemistry*. –1997. – Vol. 67. – Pp. 1-4.
 31. Loginova, N.V. Bioactive Silver(I) Complexes with Phenolic Derivatives of Thioglycolic and Thiopropionic Acids / N.V. Loginova, T.V. Chuk, Et al. // *Mini-Reviews in Organic Chemistry*. – 2013. – Vol. 10. – N03. – Pp. 227-240.
 32. Tsyba, I. Synthesis and Structure of a Water-Soluble Hexanuclear Silver(I) Nicotinate Cluster Comprised of a “Cyclohexane-Chair”-Type of Framework, Showing Effective Antibacterial and Antifungal Activities: Use of “Sparse Matrix” Techniques for Growing Crystals of Water-Soluble Inorganic Complexes / I. Mu i B. B., Bau R. et al. Tsyba // *Inorg. Chem.* – 2003. – Vol. 42. – P. 8028.
 33. Петрыкина, З.М. Антимикробная и мембранолитическая активность экранированных фенолов / З.М. Петрыкина, И.С. Белостоцкая, Л.Н.

- Комиссарова, Е.Б.Вольева, Л.Г.Плеханова, В.В Ершов, А.Н Полин // Журн. Антибиотики и химиотерапия. – 1998. – Том 43. – №3. – С.11-15.
34. Kenji, Nomiya. Synthesis and crystal structure of three silver(I) complexes with (S)-(+)-5-oxo-2-tetrahydrofurancarboxylic acid (S-Hothf) and its isomeric forms (R-Hothf and R,S-Hothf) showing wide spectra of effective antibacterial and antifungal activities. Chiral helical polymers in the solid state formed by self-assembly of the dimeric $[Ag(othf)]_2$ cores / Nomiya. Kenji // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 2000. – Issue 8. – P. 4479.
35. Loginova, N.V. Silver (I) interaction and complexation with sterically hindered sulfur-containing diphenol derivatives / N.V.Loginova A.A. Chernyavskaya, G.I. Polozov et al. // Polyhedron. – 2005. – Vol. 24. – Pp. 611-618.
36. Loginova, N.V. Redox-active metal(I) complexes of sterically hindered phenolic ligands: Antibacterial activity and reduction of cytochrome C/ N.V. Loginova Y. V. Faletrov, Koval, T.V.Chuk Et al. // Polyhedron. – 2010. – Vol. 29. – Pp. 1646-1652.
37. Логинова, Н.В. Биоактивные комплексы серебра с серосодержащими производными пирокатехина – новое направление для создания препаратов комбинированной терапии смешанных инфекций / Н.В.Логинова // Вестник БГУ. – 2012. – Сер. 2. – № 3. – С.1-13.
38. Логинова, Н.В. Биоактивные металлокомплексы производных пространственно экранированных дифенолов и аминафенолов - новое направление для создания антимикробных и противовирусных средств / Н.В. Логинова, Г.И.Полозов, В.Л Сорокин и др. // Вестн. БГУ. – 2006. – Сер. 2. – № 3. – С.3-20.
39. Логинова, Г.И. Препарат, обладающий антимикробным и антигерпетическим действием: пат. 15481 РБ А61К 31/192 (2006.01) А61К 31/28 (2006.01) А61Р 9/06 (2006.01) А61Р 31/04 (2006.01) А61Р 31/22

- (2006.01) / Н. В. Логинова, Г. И. Полозов, Т.Л. Юркштович, Н.В. Голуб, А.А. Чернявская, Т.В. Ковальчук, Р.И. Костерова Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем». № 20100677; заявл. 06.05.10, опубл. 14.11.11.
40. Ian, Alan Holder. Assessment of silver-coated barrier dressing for potential use with skin grafts on excised burns / I.A. Holder, P. Durkee, A.P. Supp, S.T. Boyce // *Burns* 2003. –Vol. 29. –Issue 5. – Pp. 445-448.
 41. Klasen, H.J. Historical review of the use of silver in the treatment of burns. I. Early uses / H.J. Klasen // *Burns*. -2000. –Vol. 26. -Issue 2. –Pp. 117–130
 42. Burrell, R.E. A scientific perspective on the use of topical silver preparations/ R.E Burrell// *Burrell Ostomy Wound Manage* 49(5A Suppl.) – Pp.19– 24.
 43. Lygre, G.B. Mercury and silver in saliva from subjects with symptoms self-related to amalgam Wllings/ G.B. Lygre P.J. Hol R. Eide, R. Isrenn N.R. Gjerdet // *Clin Oral Investig*. – 1999. – Issue 3. –Pp.216–218.
 44. Williams, R. The biocompatibility of silver / R. Williams, P.Doherty, D. Vince, G. Grashoff, D. Williams// *Crit Rev Biocompatibility*. -1989. -Issue 5. -pp.221–243.
 45. Игначак, М. Комплексообразование и редокс-потенциалы системы Ag^{I} / Ag^{II} в присутствии придина в растворе пропиленкарбоната / М. Игначак, А. Гжейдзиах, Э. Деген-Пиотровска // *Журн. неорган. химии*. –1991. –Том 36. – Вып. 6. – С. 1475.
 46. Поддымов, В.П. Исследование комплексообразования Ag^{I} с некоторыми аминокислотами / В.П. Поддымов, А.А. Устинова // *Журн. неорган. химии*. -1977. – Том 12. – Вып. 6. – С.1617.
 47. Удовенко, В.В. Комплексные соединения серебра с моноэтаноламином, 2-этил-и 2-диэтиламиноэтанолам / В.В. Удовенко, Г.Б. Померанц, В.А. Краснов. *Журн. неорган. химии*. –1970. – Том 15. – Вып.11. – С. 2923.

48. Гундорина, А.А. Изучение взаимодействия солей серебра (I) и ртути (II) с этилтиосульфатом / А.А. Гундорина, А.Н.Сергеева // Журн. неорган. химии. –1974. –Том.19. –Вып.2. – С. 334-337.
49. Мчедлов, Петросян Н.О, Взаимодействие серебра(I) с анионами ксантовых красителей / Н.О. Мчедлов – Петросян, Л.П. Логинова // Журн. неорган. химии. –1989. – Том 34. –Вып.7. – С.1776.
50. Миронов, И.В. Комплексообразование серебра (I) с тиосульфатом и тиомочевинной в водном растворе 298,2К / И.В. Миронов // Журн. неорган. химии. –1989. –Том 34. – Вып.7. – С.1769.
51. Пелипенко, А.Т. Константы нестойкости тиомочевинных комплексов меди, серебра и ртути / А.Т Пилипенко, Лисецкая Г.С // Журн. анал. химия. –1951. –С. 82-82.
52. Пашков, Г.Л. О стабильности тиомочевинных комплексов серебра(I) в водных растворах сульфата натрия / Г.Л. Пашков, А.М. Копанев, А.С. Куленов, А.И. Андреев, В.А.Федоров // Журн. неорган. химии. –1984. – Том 29. – Вып.4. – С.1016.
53. Усатенко, Ю.И. Комплексообразование ртути и серебра с этилтиомочевинной и их амперометрическое титрование / Ю.И. Усатенко, Е.А. Климкович, Л.В. Чеботарева // Журн. Украин. химии. - 1964. –Том 30. – Вып.27. – С. 979.
54. Яцимирский, К.Б. Ацетонитрильное комплексы серебра / К.Б. Яцимирский В.Д. Коравлева // Журн. неорган. химии. – 1964. – Том 19. – Вып.2. – С. 357.
55. Боос, Г.А. Исследование тиосульфатно-галогенидных (цианидных) комплексов серебра / Г.А. Боос, А.А. Попел // Журн. неорган. химии. – 1983. – Том 22. – Вып.8. – С. 2086.
56. Шапник, М.С. Исследование комплексообразования в системе $Ag^I - En - H_2O$ методом эстерберга / М.С. Шапник, Т.П. Петрова, Д.Х. Ризван, Л.Э.Ржечицкая // Журн. неорган. химии. –1982. –Том 27. –Вып.6. – С.1460.

57. Голуб, А.М. Смещение комплексы на основе селеноцианата серебра / А.М. Голуб, Г.Б. Скопенко // Журн. неорган. химии. –1965. –Том 10. – Вып.2. – С. 344.
58. Игначак, М. Характеристика системы AgVAgn присутствии 2,2,6,2- трипиридина в растворе пропиленкарбоната / М. Игначак, А. Гжейдзиак // Журн. неорган. химии. – 1991. – Том 36. – Вып.2. – С. 420-425.
59. Гельфман, М.И. Комплексные соединения серебра (I) с 5-фторурацилом / М.И. Гельфман, Н.А. Кустова // Журн. неорган. химии. – 1970. – Том 15. – Вып.1 – С. 92.
60. Игначак, М. Система $\text{Ag}^{\text{II}}/\text{Ag}^{\text{I}}$ в присутствие 2,2-дипиридил -6- фенила в ацетонитриле / М.Игначак, А. Гжейдзиак, Олейничак // Журн. неорган. химии. –1991. –Том 36. –Вып.11. – С 2828.
61. Гюннер, Э.А. Исследование комплексообразования в системе нитрат серебра –уротропин-вода / Э.А.Гюннер. Журн. неорган. химии. –1963. – Том 8. – Вып.2. – С 423.
62. Ожерерльев, И.Д. Константы устойчивости комплексных соединений серебра(I) с моноэтаноламином / И.Д. Ожерерльев, О.В. Кулешова, А.А. Рябуха // Журн. неорган. химии. –1988. –Том 36. –Вып.1. – С. 155.
63. Торопова, В.Ф. Исследование комплексных соединений ртути и серебра с тиосемикарбазидом / В.Ф. Торопова, Л.С.Кириллова // Журн. неорган. химии. –1960. –Том 5. – Вып.3. – С. 575.
64. Аминджанов, А.А Исследование комплексообразования в системе рении (V) с N,N' - этилентииомочевина 7 моль/л HCl при 273K / С.М. Сафармамадов, Э.Д. Гозиев // Вестник ТНУ. Серия естест. наук. – 2016. – 1/3(200). С – 168-172.
65. Бобиев, О.Г. Изучение комплексообразования кобальта (II) и никеля (II) с аспарагиновой кислотой методом рН – метрического титрования О.Г. Бобиев, З.А. Яминзода // Вестник Политехнический. – 2021.-№1. (53) – С.11-14.

66. Коробейникова, Е.Ю. Исследование процессов комплексообразования кобальта (II) и никеля (II) с нитрилотриметилфосфоновой кислотой / Е.Ю. Коробейникова, Д.А. Меркулов // Вестник удмуртского университета. – 2013. – №4. – С.11-14.
67. Лапшин, С.В. Комплексообразование меди (II) с ампициллин, амоксицилин ва сефалексин / С.В. Лапшин, В.Г. Алексеев. // Журн. неорг. Химии. –2009. –Том 54. –№7. – С.1127-1130.
68. Амиров, Р.Р. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования железа (III) с тироном в водных растворах солей щелочных и щелочноземельных металлов/ Р.Р. Амиров, С.А. Мирсайзянова, З.А. Петрова // Ученые записки казанского государственного университета.- 2007. -Том 149. -С. 41-54.
69. Козловский, Е.В. Смешанолигандное комплексообразование этилендиаминтетраацетата железа (III) с иминодиацетатом и этилендиамином в водном растворе / Е.В. Козловский М. С. Груздев // Координационная химия.-2010. –Том 36. – № 4. –С. 293–297.
70. Кропачева, Т.Н. Комплексообразование железа (III) с оксиэтилидендифосфоновой кислотой в водных растворах / Вестник удмуртского университета / Т.Н. Кропачева, А.Н. Пагин, В.И. Корнев // Химия. – 2012. – Вып.4. – С. 63-68.
71. Амиров, Р.Р. Комплексообразование железа (III) с 3,4-диоксибензойной кислотой в водных растворах / Р.Р. Амиров, А.Б. Зиятдинова, А.Н. Солодов, А.В. Ванюкова, Ю.И. Зявкина // Ученые записки казанского университета. – 2010. – Том 152. – С.238-248.
72. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра с 1-формил и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом при 273-328K/ А.С.Содатдинова, С.М.Сафармамадов, А.А.Амиджанова К.С. Мабакадамов //Химия и химическая технология. Иванова, 2014. – Том 57. –Вып 7. – С. 62-65
73. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра с N,N' - этилентиомочевинной при 288...328 К К.С.Мабаткадамова,

- С.М.Сафармамадов //Доклады Академии наук Республики Таджикистан. – 2013. –Том 56. – №7. – С.541-547 .
74. Каримова, З.И. Комплексообразование серебра с 2-меркаптобензимидазолом при 278-318К / З.И.Каримова К.С.Мабаткадамзода, Ю.Ф.Баходуров // Доклад академии наук РТ. –2018. – Том 61. – №9-10. – С. 759-765.
75. Сафармамадов, С.М. Комплексные соединения кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом / С.М. Сафармамадов, К.С. Мабаткадамова // Доклады АН Республики Таджикистан. –Душанбе, –2010. – Т. 53. – вып.1. – С.40-44..
76. Скорик, Н.А. Соединения кобальта(II), меди(II) и цинка с яблочной кислотой и имидазолом / Н.А. Скорик, Е.И. Бухольцева, М.М. Филиппова // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2015. – вып.2. – С.87-100.
77. Сокол, В. И. Синтез и кристаллическая структура комплексов хлоридов меди и цинка с бидентатными имидазол – бензимидазольными лигандами / В. И. Сокол, В. С. Сергиенко, Л. В. Байкалова, Л. Н. Паршина // Журн. неорган. химии. – 2012. – Т.57. №10. – С.1397-1405.
78. Эшова, Г.Б. Равновесия реакций комплексообразования меди (II) с имидазолом / Г.Б.Эшова М.Рахимова, Дж.А.Давлатшоева, У.Раджабов, М.О. Гуриев // Таджикский государственный медицинский университет им. Авиценны –С.77-83.
79. Бахром, Д. Комплексообразование $H[AuCl_4]$ с 2-метилимидазолом при 288К / Д.Бахром, Д.Р. Муборакадамов//Журн. неорганхимии. -2021.- Том66. –№6. –С.721-728.
80. Малабаева, А.М. Химические науки синтез и физико-химические свойства сульфатов кобальта и никеля с имидазолом состава $MeSO_4 \cdot 6C_3H_4N_2 \cdot 2H_2O$ (Me=Co, Ni) / А.М.Малабаева, Н. Шыйтыева, Ж.И. Бердалиева, Э.А.Аламанова // Журн.химии наук. – 2017. – С.5-14.

81. Корнев, В.И. Моделирование равновесий образования полиядерных комплексонов никеля(II) с 2-амино-3-(имидазол-2-ил)пропановой кислотой / В.И. Корнев, Н.С. Булдакова // Журнал общей химии. –2014. Том. 84. – Вып.8. – С.1336-1371.
82. Пехньо, В.И. Взаимодействие палладия(II) с [1-гидрокси-2(1H-имидазол-1-ил)- этилиден]бисфосфоновой (золедроновой) кислотой в растворах с физиологической концентрацией анионов хлора/ В.И.Пехньо, А.Н.Козачкова, Н.В.Царик, И.П.Куценко, В.В.Трачевский, А.Б.Роженко// Укр. Хим. Журн. – Том. 79. – № 11. – С.27-32.
83. Шыйтыева, Н. Синтез, спектроскопическая характеристика и кристаллическая структура координационного соединения хлорида меди (II) с имидазолом / Н. Шыйтыева // Журн.хими наук. –2016.(21). – С. 150-155.
84. Азизкулова, О.А. Комплексообразование меди с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 5 моль/л HCl 273-338K/О.А.Азизкулова , Г.Н.Солева, У.М.Джурабеков // Вестник ТНУ. –2020. – № 2. – С. 204-216.
85. Азизкулова, О.А. Комплексообразования меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl при 298K / О.А.Азизкулова Г.Н.Солева // Вестник ТНУ. –2015. – № 1-2. – С.159-163.
86. Aminjonov, A.A. Complexing copper (II) with 1-phenyl-2,3-dimethylpyrazolin-5-thione in an medium of 6 mol/l HCl at 288/ A.A. Aminjonov, Y.F. Bahodurov, F.N. Hasanov, N.S. Beknazarova // Scientific journal of science and innovation, Tajik National University. – 2014. –С. 96–100.
87. Азизкулова, О.А. Комплексообразование молибдена (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 5 моль/л HCl при 298 K/ О.А.

- Азизкулова, А.А.Эгамбердиев, М.И. Абдулъяева // Вест.ТНУ. – 2017. – № 1-2. – С.143-148.
88. Рахматуллоев, Б.К. комплексообразование железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 мол/л HCl/ Б.К.Рахматуллоев, С.М.Сафармамадов // ТНУ -2016. – № 1-3 (200). – С. 172-176.
- 89.Одинаев, Ш.А. Комплексообразование железа(III) с N,N'-диэтилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 288 К/ Ш.А.Одинаев, А.А.Аминджанов, С.М.Сафармамадов // Вест.ТНУ. – 2016. – № 1-2 (196). – С. 174-177.
- 90.Хасанов, Ф.Н. Комплексообразование меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 7 моль/л HCl при 273-338 К/ Ф.Н.Хасанов, А.А.Аминджанов, С.М.Сафармамадов, Ю.Ф.Баходуров //Вестник Пермского университета. Серия: Химия. –2016. – № 1 (21). – С. 35-43.
- 91.Джамолиддинов, Ф.Д. Исследование процессов комплексообразования Re(V) с N-этилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при температуре 308 К/Ф.Д.Джамолиддинов, С.М.Сафармамадов, Д.А.Давлатшоева // Вест.ТНУ. – 2016. – № 1-4 (216). – С. 88-93.
- 92.Бобокалонов, Т.Б. Комплексообразование железа (III) С 1-формил-3-тиосемикарбазидом Т.Б. Бобокалонов, С.М. Сафармамадов//Извест.акад. наук. – 2018 № 3 (172). – С. 59-65.
93. Сафармамадов, С.М. Комплексообразование золота (III) с триазолом при 288-308К / С.М.Сафармамадов, Д.А.Мубораккадамов, К.С. Мабаткадамова // Материалы I Международной научно-практической конференции. Душанбе, 2017. – С. 31-35.
- 94.Торопова, Б.Ф. Изучение устойчивости тиомочевинных комплексных соединений ртути / Б.Ф. Торопова // Журн. неорган. химии. – 1956. –Том 1. – Вып.5. – С. 930-934.

95. Большков, К.А. Синтез и изучение тиокарбамидных комплексов осмия / К.А. Большков, Н.М.Синицын, В.Н.Пичков, М.Г. Грибановская, Рудницкая // Журн. неорган. химии. – 1986. – Том 31.– Вып. 3. – С. 720-724.
96. Федоров, В.А. О комплексообразовании ионов свинца (II) и кадмия с тиомочевинной и некоторыми её производными / В.А. Федоров, А.В. Федорова, Г.Г Нифантьева, Л.И Гоубер // Журн. неорган. химии. – 1974. Том 19. – Вып.4. – С. 990-994.
97. Хоцяновский, О.И. Полярографическое изучение процессов комплексообразования тиомочевинны с одновалентной медью в сернокислом растворе / О.И. Хоцяновский, В.М. Ледовских // Журн. общ. химии. – 1973. – Том 44. – Вып. 4. – С.727-730.
98. Харитонов, Ю.Я. Координационные соединения двухвалентного марганца с фенилтиокарбамидом / Ю.Я. Харитонов, Л.Н. Амбролазде // Журн. неорган. химии. – 1987. –Том 32. – Вып.3. – С. 657-664.
99. Борисова, Л.В. Аналитическая химия рения / Л.В. Борисова, А.Н. Ермаков. - М.: Наука, 1974. – 319 с.
100. Котегов, К.В. Комплексные соединения рения (V) с тиомочевинной и N,N-этилентиомочевинной / К.В. Котегов, Н.В. Фадеева, Ю.Н. Кукушкин // Журн. общей химии. – 1973. – Том 43. – Вып.5. – С. 1182-1184.
101. Котегов, К.В. Исследование комплексообразования рения (V) с N,N-этилентиомочевинной/ Т.В.Зегжда, Н.В.Фадеева, Ю.Н. Кукушкин // Журн. неорган. химии. –1974. – Том 19. – Вып. 8. – С. 2118-2123.
102. Курбанова, Ф.Ш. Комплексообразование рения (V) с ацетил-тиомочевинной в среде 5 моль/л HCl при 288K / Ф.Ш. Курбанова, Сафармамадов С.М, Аминджанов А.А // – ДАН РТ. – Том 55. - №7. – С. 567-572.

103. Гозиев, Э.Дж. N,N-этилентиомочевинные комплексы рения(V) и некоторые их применения: автореф. дис... канд. хим. наук. / Э.Дж. Гозиев. – Душанбе, 2007. – 22 с.
104. Фадеева, Н.В. Исследование комплексообразования рения (V) с тиомочевинной и ее производными: автореф. дис. ...канд. хим. наук. / Н.В. Фадеева. – Ленинград, 1973. – 15 с.
105. Norberto, Ceccanti. Anaerobic aerobic complexation of Co(II) by a polyamine ditopic ligand containing the phenolic moiety/ Ceccanti Norberto, Mauro Formica, viery Fusi and others//Journ.Inorganica Chimica Acta 321.- 2001. - C.153-161.
106. Самадов, А.С. Комплексообразование серебра(I) с тиосемикарбазидом в водном растворе / А.С. Самадов, И.Г. Горчиев, Э.Ф.Файзуллоев // Вестник. Тадж. нац. универ.– 2020. – С.200-206.
107. Сибирская, В.В. Комплексные соединения Pt(II) с N-ацетил-тиомочевинной / В.В. Сибирская, Н.В. Воробьёв-Десятковский, Ю.Н. Кукушкин // Журн. общ. химии. –1977. – Том 48. – Вып.5. – С. 1162-1166.
108. Харитонов, Ю.Я. Комплекс хлорида кадмия с ацетил-тиокарбамидом / Ю.Я. Харитонов. // Журн. неорг. химии. – 1987. – С.1051-1166.
109. Сибирская, В.В. Комплексные соединения Pt(II) с N-ацетил-тиомочевинной / В.В. Сибирская, Н.В. Воробьёв-Десятковский, Ю.Н. Кукушкин // Журн. общ. химии. –1977. – Том 48. – Вып.5. – С. 1162-1166.
110. Головнев, Н.Н. Комплексообразование Bi (III) с некоторыми N-и N,N-замещенными тиомочевинами / Н.Н. Головнев, Г.В. Новикова, А.А. Лешок // Журн. неорган. химии. – 2009. – Том 54. – Вып. 2. – С. 374-376.
111. Мовчан, В.В. Комплексообразование ртути (II) с некоторыми серосодержащими лигандами в смешанных растворителях / В.В Мовчан, Ф.М. Тулюпа, Е.Я. Байбарова, М.В. Повстяной. // Журн. неорган. химии. – 1978. – С. 2557-2559.

112. Самусь, Н.М. Комплексные соединения трехвалентного кобальта с тиосемикарбазидом / А.В. Аблов, Н.М.Самусь // Журн. неорган. химии. – 1961. – Том 6. – Вып.9. – С. 2038-2042.
113. Конунова, Ц.Б. Изучение комплексообразования циркония и гафния с тиосемикарбазидом в водных растворах / Ц.Б. Конунова, С.А. Кудрицкая // Журн. коорд. химии. – 1979. – Том 5. – Вып. 5.– С. 657-660.
114. Курбанов, Н.М. Комплексные соединения ванадия(V) с производными тиосемикарбазида в растворах галогеноводородных кислот разной концентрации: автореф. дисс. канд. хим. наук. / Н.М. Курбанов. – Душанбе, 1990. – 12 с.
115. Сафармамадов, С.М. Комплексные соединения ванадия(V) с 4-метилтиосемикарбазидом, 4-метил-1,2,4-триазолтиолом и их производными: автореф. дисс...канд. хим. наук. / С.М. Сафармамадов. – Душанбе, 1994. – 13 с.
116. Аминджанов, А.А. Комплексные соединения ванадия (V) с 1-ацетил-4-фенилтиосемикарбазидом // Координационные соединения и аспекты их применения / А.А. Аминджанов, С.Ч. Гагиева. – Душанбе, 1991. – Ч.2. – С. 18-28.
117. Goncalves, T.M. Potentiometric titration study of the temperature and ionic strength dependence of the acid constants of nicotinic acid (niacin) / T.M Goncalves, A. Jozeph and etc. // J.Chem. Eng.Data. – 2011. – Vol. 56. –Pp. 64-2970.
118. Воловоденко, А.П. Основность бензтриазола / А.П. Воловоденко, Р.Е. Трифионов // журн. орг. хим. – 2000. –Т. 36. – Вып. 12. – С.1842-1846.
119. Трифионов, Р.Е. Основность азолов и оксазолов / Р.Е Трифионов и др. // Тез. докл. конфер. «Байкальские чтения 2000». – Иркутск, июль – 2000. – С.89.
120. Хабибулина, И.В. Кислотно–основные свойства и прототропная таутомерия изомерных 1,2,4-триазин-3-5-онов / И.В.Хабибулина и др. // Журн. орг. хим. – 2004. – Т.40. – Вып. 3. – С.453-457.

121. Хабибулина, И.В. Протолитические равновесия изомерных фенил-1,2,4-триазинов / И.В. Хабибулина., Р.Е. и др. // Хим. гетероцикл. соедин. – 2003. – №5. – С.712-721.
122. Трифонов, Р.Е. Протолитические равновесия азолов и азинов / Р.Е. Трифонов // Тез. Докл. межд. конфер. по химии гетероциклических соединений памяти А.П. Коста. – Москва – 2005. – С.79.
123. Трифонов, Р.Е. Протолитические равновесия азотосодержащих гетероароматических соединений // Р.Е. Трифонов, В.А. Островский // Сб. тез. докл. «VII Российская конференция механизмы каталитических реакций» (3-8 июля 2006г., С-Петербург). – Т.1. –Новосибирск, Россия, – 2006. – С.322-323.
124. Pan, H.P. Viscosity and Electric Conductance of a Ternary Solution of (nicotinic Acid+Polyetanol +Water) / H.P. Pan, T.C Bai, X.D. Wang // J.Chem.Eng. Data. – 2010. – Vol. 55. – No.6. – Pp. 2257-2262.
125. Трифонов, Р.Е. Основность 2-фенил-5-Р-1,3,4-оксадиазолов / Р.Е. Трифонов, В.А.Островский // Журн.орг.хим. – 2006. – №5. – С.535-541.
126. Валоводенко, А.П. протолитические равновесия некоторых азоло-азинов / А.П. Валоводенко, Р.Е.Трифонов и др. // Хим. гетероцикл. соедин. – 2000. – №6. – С.816-824.
127. Некрасов Л.П. Кислотно-основные свойства и спектральные эффекты протонирования диаминов бисбензимидазольного ряда /Л.П. Некрасова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2017. – №8. – С.231-236.
128. Сафармамадзода, С.М. Комплексообразование серебра(I) с 2-меркаптобензимидазолом в водноэтанольных растворах / С.М. Сафармамадзода, З.И. Каримова и др. // Журн. физической химии. – 2020. – Т.94. – № 6. – С. 844-849.
129. 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. – pp. 613-620.

130. Gianluca, Ambrosi. Sythesis, acid –base and coordination properties towards Cu(II), Zn (II), and Cd(II) ions of two new polyamino-phenolic ligands, including the crystal structure of a fully protonated ligand / Ambrosi Gianluca, Formica Mauro at all//Polhedron.-2023. - (8). –pP 1135-1146.
131. Желтвай, И.И. Кислотно-основные и комплексообразующие свойства 10-карбоксиметил-9-акридона / И.И.Желтвай, В.В. Спинул // Журнал неорган. химии. –2010.-Том 55. – № 4. –С. 684–689.
132. Андрианов, В.Г. О.В. Малкова. Кислотно-основные свойства порфиринов в неводных растворителях / В.Г. Андрианов, О.В. Малкова //Макрогетероциклы. –2009 2(2) –С.130-138
133. Чеботарёв А.Н. Кислотно-основные свойства азокрасителей в растворах по данным спектрофотометрии и колориметрии д. В. Снигур А.Н. Чеботарёв, Е.В. Бевзюк // Журн. прикладной спектроскопии. – 2018. – Vol. 85. –N0 1. – С.27-32.
134. Девятов, Ф.В. Кислотно-основные свойства l-гистидина в средах вода – ацетонитрил и вода – диметилформамид переменного состава Ф.В. Девятов, К.А. Игнатьева // Журн.Физ.химии. -2005. -Том 147. -С. 50-64.
135. Тукумова, Н.В. Влияние сольватации на кислотно-основные равновесия янтарной кислоты в растворах H₂O–EtOH и H₂O–DMSO / Н.В. Тукумоваа, Чан Тхи Зъеу Тхуан Т.Р. Усачева, В.А. Шарнина // Журн. физ. химии. – 2018. –Том 92. – № 12. –С. 1988–1990.
136. Молчанов, А.С. Образования комплексов никеля (II) с l-тирозином в водно-этанольных растворителях / А.С. Молчанов, С. Ф. Леденков // Журн. физ. химии. -2009. -Том 83. -№ 12.-С. 2227–2230.
137. Исаева, В.А. Кислотно-основные свойства аминокислотной кислоты в водно-изопропанольном растворителе / В.А.Исаева, Н.В.Ганчиева, В.А. Шарнин // Журнал физ. химии. -2002. -Том 76. -№12. –С.-21-53.
138. Фам, Тхи Л. Константы и термодинамика кислотно-основных равновесий триглицина в водно-этанольных растворах с перхлоратом натрия при 298 К/ Л. Фам Тхи, Т.Р. Усачева, Н.В. Тукумова, Н.Е. Корышев, Т.М.

- Хренова, В.А. Шарнин // Журн. физи. химии. – 2016. –Том 90. – № 2. – С. 216–221.
139. 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. м№ 4. – С. 600–603.
140. Черкасов, Р.А. Кислотно-основные свойства α -аминометил-фосфиноксидов /Р.А. Черкасов, А.Р. Гарифзянов, Ф.В. Девятков, Н.В. Курносова, А.И.Рахмаева, Р.Р. Давлетшин // Журн. общ. химии. – 2012. – Том. 82. – Вып. 9. – С.1435-1447.
141. Иванова, Ю.Б. Синтез и кислотно-основные свойства β -октабромзамещенных несимметричных нитрофенилпорфиринов /Ю. Б. Иванова, Н. В. Чижова, Н. Ж. Мамардашвили // Журн.орг. химии. – 2019. – Том 55. – № 10. – С. 1609–1618.
142. Сальников, Ю.И. Кислотно-основные свойства 2,2бис[(2,4-дггтдрокси-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.
143. 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.
144. Девятков, Ф.В. Сольватное состояние L-гистидина в растворах вода-диметилформамид и вода-ацетонитрил и переменного состава. / Ф.В. Девятков, К.А. Игнатьева // Учёные записки Казанского государственного университета. Естественные науки. – 2006. –Том 148. – С.43-47.
145. 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.

146. Naizi, M.S.K. Dissociation constants of some amino acid and pyridinecarboxylic acids in ethanol – H₂O mixtures / M.S.K. Naizi, Niazi, J.millin // Bull. Chem. Soc.jpn. – 1987. – Vol. 60. – No.3. – Pp. 2605-2610.
147. 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. – Pp. 613-620.
148. Трифонов, Р.Е. Протолитические равновесия азотсодержащих гетероароматических соединений. Автореф.докт.... хим. наук. –С. Петербург, 2006 – 49 с.
149. Лыткина, А.И. Термодинамика кислотно-основных реакций N-метилглицина в водных растворах HNO₃ и KOH / А. И. Лыткина, В. В. Черникова, О.Н. Крутоваа, В. Г. Баделин, П. Д. Крутова// Журн. Физ. химии. –2018. –Том 92. –№ 11. – С. 1716–1719.
150. Бычкова, С.А. Влияние фона на кислотно-основные равновесия в растворе малеиновой / С.А. Бычкова, Е.В. Козловский, А.В. Катровцева, В.П. // Химия и химическая технология. -2007. -Том 50. Вып. 7. –С.16-19.
151. Ахияров, А.А. Кислотно-основное равновесие 5-замещенных производных 6-метили 6-аминоурацила в водных растворах/ А.А. Ахияров. Автореф. дисс..... к.х.н. Уфа – 2023. – 109 с.
152. Сафармамадзода, С.М. Комплексообразование серебра(I) с 2-меркаптобензимидазолом в водноэтанольных растворах / С.М. Сафармамадзода, З.И. Каримова и др. // Журн. физической химии. – 2020. – Том.94. – № 6. – С. 844-849.
153. Шорманов, В.А.Термодинамика кислотной диссоциации пиридиний – иона в водных растворах ацетонитрила / В.А. Шорманов, С.Н. Пухов, Г.А.Крестов // Журн. физ-химии. – 1983. –Том. 57. – №6. – С. 1370-1373.
154. Нищенков, А.В. Кислотная диссоциация ионов аммония и устойчивость аммиачных комплексов никеля (II) в одно диметилсульфоксидных растворителях / А.В. Нищенков и др. // Деп. В ОНИИТЭ хим. –1985. – №833. – С. 8510.

155. Невский, А.В. Изменение свободной энергии реакции кислотной диссоциации иона аммония в системе вода-этанол /А.В. Невский, В.А.Шорманов, Г.А.Крестов // Журн. физ-химии. – 1984. – Том 58. –№1. – С.97-101.
156. Шорманов, В.А. Термодинамическое исследование сольватации и кислотной диссоциации этилендиамина в водно-ацетоновых растворах / В.А. Шорманов, Г.А.Крестов // Журн. физ. химии. – 1979. – Том.53. – №6. – С.1421-1424.
157. Naizi, M.S.K. Dissociation constants of some amino acid and pyridinecarboxylic acids in ethanol – H₂O mixtures / M.S.K. Naizi, Niazi, J.millin // Bull. Chem. Soc.jpn. – 1987. – Vol. 60. – No.3. – pp. 2605-2610.
158. Cox, B.G. Acids. Bases and Salt in Mixed –Aqueous Solvents / B.G. Cox // Org. process Res. Dev. – 2015. – Vol.19. – No.12. – Pp.1800-1808.
159. Исаева, В.А. Влияние состава растворителя вода-диметилсульфоксид на константу диссоциации глицина / В.А. Исаева, и др. / Журн. физ -химии. – 1993. – Том.67. – №11. – С.2202-2204.
160. 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. неорганической химии. –2008. – Том.53. – Вып.12 – С.2076-2080.
161. Исаева, В.А. Кислотно- основные равновесия в водно-ацетоновых и водно – этанольных растворах глицина / В.А. Исаева и др. // Журн. физ-химии. – 1996. – Том.70. – №8. – С.1421-1423.
162. Курицин, Л.В. Диссоциация DL-α-аланин, L-валина, DL-валина, DL-лейцина в растворителе вода – диоксан / Л.В. Курицин // Журн. физ-химии. – 1990. – Том.64. – №1. – С.119-123.
163. Курышева, А.С.Термодинамика комплексообразования меди (II) никотин амидом и кислотно-основных равновесий лиганда в водно-органических растворителях // автореф.дис...канд.хим наук /А.С.Курышева – Иваново, -2004.-20 с.

164. Исаева, В.А. Влияние водно-ацетонового растворителя на кислотно-основные свойства глицилглицина/ В.А.Исаева, В.В.Наумов., Ж.Ф.Гессе, В.А.Шарнин // журн. физич. химии. 2009. – Том 83. – №3. –С.477-480.
165. Девятов, Ф. В. Сольватное состояние ионов кобальта(II), никеля (II) и меди (II) в смесях вода – диполярный апротонный растворитель / Ф. В. Девятов, В. Ф. Сафина, Л. Г. Лазарева, Ю. И. Сальников // Журн. неорг. хим. – 1993. – Том. 38. – № 6. – С. 1085 – 1088.
166. Сальников, Ю.И. Сольватация меди(II) и этилендиаминтетрауксусной кислоты в некоторых водно-органических средах / Ю. И. Сальников, Г. А. Боос, Х. В. Гибадуллина // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1991. – Том. 34. – С. 20 – 24.
167. Lewandowski, A. Ionic Solvation – I. Free Energies of Transfer of Copper (II) Ion from Water to Alcohols and to Their Mixtures with Water / A. Lewandowsky // *Electrochim. Acta.* – 1984. – Vol.29. – №4. – Pp. 547 – 550.
168. Lewandowski, A. Ionic Solvation – II. Free Energies of Transfer of Copper (II) Ion from Water to Amides and to Their Mixtures with Water / A. Lewandowsky // *Electrochim. Acta.* – 1985. – Vol. 30. – № 3. – Pp. 311 – 313.
169. Lewandowski, A. Ionic Solvation - III. Free Energies of Transfer of Copper (II) Ion from Water to Sulfolane, Tetrahydrofuran, Aceton, Dioxan and Dimethylsulphoxide and to Their Mixtures with Water / A. Lewandowsky // *Electrochim. Acta.* – 1986. – Vol. 31. – № 1. – Pp. 59 – 61.
170. Sidahmed, I. M. Ionic Solvation in water-Cosolvent Mixtures. Part 12. – Free Energies of Transfer of Single Ions from water into Water-Propan-1-ol Mixtures / I. M. Sidahmed, C. F. Wells // *J. Chem. Soc. Farad. Trans. I.* – 1986. – Vol. 82. – Pp. 2577 – 2588.
171. Wells, C. Ionic salvation in water-co-solvent mixtures. Part 22. Free energies of transfer of complex ions from water into water + methanol mixtures / C. F. Wells // *Thermochim. Acta.* – 1991. V. – 185. – Pp. 183 – 203.

172. Wells, C. Ionic Solvation in Water-co-Solvent Mixtures. Part 7. – Free Energies of Transfer of Single Ions from Water into Water + Dimethylsulphoxide Mixtures / C. F. Wells // J. Chem. Soc. Farad. Trans. I. – 1981. – Vol. 77. – № 7. – Pp. 1515 – 1528.
173. Kalidas, C. Department of Chemistry, Indian Institute of Technology, Madras 600036, India. Glenn Hefter. Gibbs Energies of Transfer of Cations from Water to Mixed Aqueous Organic Solvents / C. Kalidas // Chemical reviews. Volume 100, N3. March 2000. Gibbs Energies of Transfer Chemical Reviews/- 2000. –Vol. 100. – N3. – 831p.
174. Усачева, Т.Р. Сольватация малеиновой кислоты в смешанных растворителях вода–этанол / Т.Р. Усачева, И. А. Кузьмина, В. А. Шарнин, И. Р. Тукумова // Журнал физической химии. – 2012. – Том 86. –№ 4. – С. 656–658.
175. Вандышев, В.Н. Энтальпии сольватации гидрохлорида дофамина в водноэтанольных растворах /В. Н. Вандышев, С. Ф. Леденков, А.С. Молчанов //Журнал физической химии. –2012. –Том 86. – № 10. – С. 1645–1649.
176. Буров, Д.М. Термодинамика образования комплекса меди(II) с 1-фенилаланином в водно-этанольных растворителях / Д.М.Буров, С.Ф.Леденков, В.Н.Вандышев // Журн.физ.химии. – 2013. – Том 87. – №5. – С.766-769.
177. Исаева, В.А. Влияние компонентного состава раствора EtOH: H₂O на устойчивость глицилглицинатных комплексов кобальта (II) / А.С. Молчанов, М. В. Шишкин, К.А. Кипяткова, В. А. Шарнина // Журнал неорганической химии. – 2020. –Том 65. – № 4. – С. 517–521.
178. Волкова, М.А. Влияние состава растворителя этанол-диметилсульфоксид на устойчивость комплексов ионов серебра(I) с эфиром 18-краун-6. / М. А. Волкова, И. А. Кузьмина, Т. Р. Усачева, В. А. Шарнин, Д. Арена// Журн. неорган. химии. – 2018. – Том 63. – № 5. – С. 655–658.

179. 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. физи. химии. – 2002. – Том 76. – №3. –С.416-419.
180. Кузьмина, И.А. Влияние сольватации реагентов на изменение энергии гиббса реакции образования $[Ag18k6]^+$ в смешанных растворителях метанол-ацетонитрил / И.А. Кузьмина, Т.Р. Усачева, К.И. Кузьмина, М.А. Волкова, В.А. Шарнин// Химия и химическая технология. – 2015. –Том 58. – Вып. 6. –С. 7-9.
181. Михеев, С.В. Термодинамические характеристики реакций образования глицинатов никеля (II) и сольватации реагентов в водных растворах этанола/ С. В.Михеев, В. А. Шарнин// Журн. физи. химии. –2010. –Том 84. – № 2. – С. 205-209.
182. Usacheva, T.R. Thermodynamics of complex formation between Hydroxypropyl- β -cyclodextrin and quercetin in water–ethanol solvents at 298.15 / T. Usacheva, D.Kabirov, D. Beregova, G.Gamov , V. SHarnin, M.Biondi , L.Mayol , F.D'aria , C. Giancola// Journ. of Thermal analysis and Calorimetry. – 2019. –Vol.138. – Pp. 417-424.
183. 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. Корышев, В. А. Шарнин //Журн. физ. химии. –2017. –Том 91, №4. -С.639–643.
184. Исаева, В.А. Константы устойчивости глицилглицинатных комплексов меди(II) в водно-этанольных растворах / В. А. Исаеваа, А.С. Молчанов, К.А. Кипятков, В. А. Шарнина //Журн. физ. химии.-2019. -Том 93, № 8. - С. 1164–1168.
185. Усачева, Т.Р. Термодинамические характеристики образования комплексов аланин–эфир 18-краун-6 в бинарных растворителях / Т.Р. Усачева, И. А. Кузьмина, В. А. Шарнин, И. В. Чернов, Е. Маттеоли // журн. физ. химии. -2012. -Том 86, № 1.-С. 42–45.

186. Усачева, Т. Р. Влияние состава водно-диметилсульфоксидного растворителя на термодинамику комплексообразования 18-краун-6-эфира с D,L аланином / Т. Р. Усачева, И. А. Кузьмина, В. А. Шарнин, И. В. Чернов, Е. Маттеоли // Журн. физ. химии. –2012. –Том 86. – № 7. – С. 1179–1182.
187. Усачева, Т.Р. Влияние сольватации на образование комплексов Ag^+ с 18-краун-6-эфиром в водно-диметилсульфоксидных растворителях / Т. Р. Усачева, И. А. Кузьмина, В.А. Шарнин, Н. С. Сидоренко, С.И. Воронина//Журн. физи. Химии. –2011. –Том 85. – № 6. – С.1047–1049.
188. Усачева, Т.Р. Термодинамические параметры комплексообразования ион серебра с 2,2-дипиридилем в водно-диметилсульфоксидных растворителях / Т.Р.Усачёва, И.А.Кузьмина, В.А.Шарнин // Журн. Физ. химии. – 2006. –Том 80. – №5. –С.860-863.
189. Кузьмина, И.А. Влияние состава раствора на энтальпии сольватации пиперидина в смешанных растворителях метанол– ацетонитрил и диметилсульфоксид–ацетонитрил / И.А. Кузьмина, М. А. Волкова, К. А. Ситникова, В. А. Шарнин // Журнал физической химии. –2014. –Том 88. – № 1. – С. 46–48
190. Фиалков, Ю.А. Растворитель как средство управления химическим процессом / Ю.А. Фиалков// -Л.: Химия. – 1990. – 237 с.
191. Усачева, Т.Р. Энергии гиббса переноса триглицина из воды в растворитель H_2O –диметилсульфоксид / Т.Р. Усачева, К.И. Кузьмина, Фам Тхи Лан, И. А. Кузьмина, В. А. Шарнин // Журн.Физ.Химии. – 2014. – Том 88. – № 7–8. – С.1176–1179.
192. Usacheva, T.R. Thermodynamic parameters of complexation of silver with 2,2 dipyridyl in water – dimethyl sulfoxide solvents / TR Usacheva, I.A. Kuzmina, V.A. Sharnin // Journ.l of Phys. Chemistry. –2006. –Vol. 80. –№5. –Pp. 860-863.
193. Moshoring, G.V. Thermodynamic parameters of complexation of silver with 2,2 dipyridyl in binary solvents methanol-dimethylformamide / G.V. Moshorin,

- G. I. Repkin, V. A. Sharnin // Journ. of Phys. Chemistry. – 2006. –Vol. 80. – №5. – Pp. 944-946.
194. Pashchevskaya, N.V. Effect of the Condition of Synthesis on the Composition and Structure of Copper (II) Complexes with Benzimidazole N.V. Pashchevskaya, M.A., Nazarenko S.N. Bolotin [et/all] // Russ. jurn. inorg. chem. – 2010. –Vol. 55. – No.9. – Pp. 1425-1432.
195. Zyryanova, I.A. New ligands and metal complexes based on functionally substituted azoles: author. dis ... cand. chem. Sciences: 02.00.03 / I.A. Zyryanova. - Irkutsk, 2003. –23 p.
196. Budu, G.V. Complexation of silver with some heterocyclic amines in water-ethanol solutions / G.V. Budu, A.P. Tkhorjak // Zh. inorgan. chemistry. – 1980. –Volume 25. – Issue 4. – Pp. 1006-1008.
197. Гудин, Н.В. Некоторые вопросы механизма разряда комплексных ионов и механизма электрокристаллизации гальванических покрытий из комплексных электролитов. Некоторые вопросы теории и практики использования в гальванотехнике неядовитых электролитов: Материалы второго научно-технического совещания. Казань: Казан. хим.-технол. ин-т. 1964. – С.8- 17.
198. Лайнер, В.И. Основы гальваностегии. Часть 1. / В.И.Лайнер, Н.Т. Кудрявцев // М.: Гос-е научно-технич. изд-во лит-ры по чёрной и цветной металлургии. -1953. – 624с.
199. Лайнер, В.И. Основы гальваностегии. Часть 2. / В.И.Лайнер, Н.Т. Кудрявцев // М.: Гос-е научно-технич. изд-во лит-ры по чёрной и цветной металлургии. 1957. – 647 с.
200. Каданер, Л.И. Новейшие достижения гальваностегии / Л.И. Каданер // Харьков: Изд-во Харьковского гос. ун-та. – 1951. – 91 с.
201. Воздвиженский, Г.С. Обобщение опыта исследования, производственного опробования и внедрения в производство неядовитых электролитов на основе комплексных соединений металлов с аминопроизводными. Некоторые вопросы теории и практики использования в гальванотехнике

- Обзор неядовитых электролитов/ Г.С. Воздвиженский //Материалы второго научно-технического совещания. Казань: Казан. Хим.-технол. ин-т. –1964. – С.33-36.
202. Горбачёв, С.В. Катодная поляризация при осаждении меди из комплексных электролитов / С.В.Горбачёв, А.В.Измайлов // Журн. физ. химии. –1951. – Том.25. –№.11. – С.1384-1395.
203. Измайлов, А.В. Катодная поляризация при осаждении меди из растворов оксалатов и этаноламинов / А.В.Измайлов, С.В.Горбачёв // Журн. физ. химии. –1952. –Том.26. –№.2. – С.296-309.
204. Осетрова, Н.В. Влияние водородного показателя на этилендиаминовые электролиты меднения и цинкования / Н.В.Осетрова, П.С.Титов // Химия и хим. технология. –1959. – №1. – С.193-196.
205. Осетрова, Н.В. Об электроосаждении меди, цинка, кадмия, никеля и кобальта из комплексных солей, содержащих этилендиамин / Н.В.Осетрова, П.С. Титов// Химия и хим. технология. –1958. – №4. – С.782-784.
206. Рябченков, А.В. Электроосаждение кадмия из полиэтиленполиаминовых электролитов / А.В. Рябченков, Н.Р.Кокорев // Защита металлов. –1967. – Том.3. – №.4. – С.459-464.
207. Рябченков, А.В. Меднение из полиэтиленполиаминовых электролитов / А.В.Рябченков, А.А.Герасименко // Защита металлов. –1968. –Том.4. – №2. – С.152-160.
208. Rama, T.L. Electrodeposition of copper from the monocthanolamine bath / T.L. Rama, N.B. Shivaraman // Journal of the electro chemicalsociety / –1953. –Vol.100.– N.5. – pP. 227-231.
209. Гудин, Н.В. Роль комплексообразования и структуры катода в процессах электроосаждения некоторых металлов из растворов их соединений, содержащих алкиламины //Автореф. дис. ... докт. хим. наук: 02.074 / Н.В. Гудин – Казан.хим.-технолог. ин-т. -1971. – 35с.

210. Арапов, Д.Г. Электроосаждение цинка из цинкатного электролита с органическими добавками // Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Д.Г. Арапов. М.: Московский хим.технолог.ин-т. – 1975. – 20с.
211. Литовка, Г.П. Электрокристаллизация цинка в условиях совместной адсорбции поверхностноактивных веществ //Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05 / Г.П. Литовка. Днепропетровский гос. ун-т. –1978. – 21с.
212. Бушин, В.Г. Исследование влияния органических ПАВ на электроосаждение цинка из цинкатных электролитов //Автореф. дис. ...канд. технич. наук: 09.17.03/ В.Г. Бушин. М.: Московский хим. технолог. ин-т. –1978. –15с.
213. Абдуллин, И.А. Исследование процессов электроосаждения меди, цинка и кадмия из полиэтиленполиаминовых электролитов на металлических монокристаллах // Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.074/ И.А. Абдуллин. Казань. –1970. – 16с.
214. Читнаев, Е.Л. Электрохимическое поведение монокристаллов меди и цинка в водных растворах некоторых аминов и аминок комплексов // Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.074/ Е.Л. Читнаев. Казань. –1970. – 20с.
215. Абдуллин, И.А. Электроосаждение цинка из этилендиаминового электролита на монокристаллических электродах/ И.А.Абдуллин, Г.С.Воздвиженский, Н.В.Гудин // Защита металлов. –1972. –Том.8. – №6. – С.679-682.
216. Гудин, Н.В. Электрохимическое поведение монокристаллов цинка в водных растворах некоторых аминов / Н.В.Гудин, Е.Л.Читнаев// Защита металлов. – 1969. –Том.5. – №5. – С.561-563.
217. Березина, С.И. О механизме электроосаждения никеля из этилендиаминовых электролитов/ С.И.Березина, Р.Н.Войцеховская// Защита металлов. –1972. –Том.8. –№.1. – С.75-78.
218. Березина, С.И. Исследование процесса восстановления аквакомплексов никеля в присутствии борной и аминоксусной кислот/ С.И.Березина,

- Л.В.Бурнашева, А.Н.Гильманов, И.Х.Музеев, Р.М.Сагеева // Электрохимия. –1974. –Том.10. – №.6. – С.948-951.
219. Смоленцева, Л.Г. Влияние гликокола на катодное выделение никеля из цитратных электролитов / Л.Г.Смоленцева, С.И. Березина// Электрохимия. –1982. –Том.18. –№9. – С.1272-1275.
220. Войцеховская, Р.Н. Исследование влияния кислотности на электроосаждение никеля, меди и палладия из растворов аминоккомплексов // Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.05/ Р.Н. Войцеховская. Казань: Казан. хим. технолог. ин-т. –1977. –16с.
221. Конвей, Б.Е. Исследования последних лет в области кинетики электродных процессов. Электрохимия/ Б.Е. Конвей. –М.: Химия. –1982. – С.156-178.
222. Vlek By Antonian, A. Polarographic behavior of coordination compounds. / Antonian A By. Vlek // Progress in inorganic chemistry. –1963. – Vol.5. – Pp.211-384.
223. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия / Л.И. Антропов //Учеб. для хим.-технолог. спец. вузов.4-изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа. – 1984. – 519с.
224. Редди, А.К. Электродные процессы. Будущее. Электрохимия. А.К. Редди. – М.: Химия, -1982. – С.178-188.
225. Кублановский, В.С. Механизм электродных реакций координационных соединений/ В.С.Кублановский // Украин. химич. журнал. – 1993. – Том.59. – №5. – С.536-541.
226. Кравцов, В.И. Электродные процессы в растворах комплексов металлов/ В.И. Кравцов //Л.: Изд-во Ленинград. ун-та. –1969. –192 с.
227. Бек, Р.Ю. Комплексообразование как способ регулирования массопереноса в процессах катодного выделения металлов/ Р.Ю.Бек, Т.Е.Цупак, Л.И.Шураева // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1992. –Том1. – №1.–2. – С.5-8.

228. Фрумкин, А.Н. Некоторые итоги развития учения о механизме электрохимических реакций в последнем пятилетии/ А.Н. Фрумкин //Тез. докл. на четвёртом совещ. по электрохимии. –1956. – С.3.
229. Фрумкин, А.Н. Потенциалы нулевого заряда/ А.Н. Фрумкин // М.: Наука. –1982. –260с.
230. Колотыркин, Я.М. Ингибирование коррозии адсорбирующимися добавками в свете современных представлений о механизме анодного растворения и коррозии металлов в растворах электролитов/ Я.М. Колотыркин //Прикладная электрохимия. Успехи и проблемы гальванотехники. – 1982. – С.3-13.
231. Есин, О. Катодная поляризация при осаждении меди и цинка из растворов комплексных цианидов/ О.Есин, Е.Алфимова // Журн. физ. химии. –1936. – Том.8. –№1. – С.137-146.
232. Есин, О. Совместный разряд ионов меди и водорода из растворов комплексных цианистых солей/ О.Есин, А.Матанцев // Журн. физ. химии. -1936. -Том.8. -№2. -С.326-333.
233. Есин, О. Катодная поляризация при осаждении цинка из растворов цинката / О.Есин, Т. Беклемишева // Журн. физ. химии. –1937. –Том.10. – №1. – С.145-155.
234. Левин, А.И. К вопросу о механизме электроосаждения металлов из растворов их простых и комплексных солей / А.И.Левин // Журн. физ. химии. –1957. –Том.27. – №8. – С.1748-1753.
235. Бек, Р.Ю. О механизме процесса разряда серебра из роданистых электролитов / Р.Ю.Бек, В.Н.Паутов, А.С. Лившиц //Известия СО АН СССР. Сер.хим. наук. – 1971. – Вып.6. – №14. – С.121-123.
236. Стромберг, А.Г. Ток обмена на амальгамном электроде и состав разряжающихся аммиачных и оксалатных комплексов цинка по разнице анодного и катодного потенциалов полуволин на цинковом и амальгамном капельном электроде/ А.Г. Стромберг, М.К. Иванцова // Журн. физ. химии. – 1957. – Том.31. – №8. – С.1704– 1711.

237. Стромберг, А.Г. К вопросу полярографического определения состава комплексов, принимающих непосредственное участие в электродном процессе / А.Г.Стромберг// Журн. физ. химии. – 1964. – Том.38. – №12. – С.2991-3001.
238. Феттер, К. Электрохимическая кинетика/ К. Феттер. М.: Химия. – 1967. – 856 с.
239. Дамаскин, Б.Б. Введение в электрохимическую кинетику. Учеб. пособие для студентов хим. спец. ун-тов. 2-е изд., / Д.Б.Дамаскин, О.А. Петрий // перераб. и доп. – М.: Высшая школа. –1983. – 400с.
240. Vetter K.J. Zur Ermittlung des Reaktionsmechanismus bei der Einstellung von Redoxpotentialen / K.J. Vetter // Elektrochemie. –1951. – Bd.55.–Pp.121-127.
241. Gerischer, H. Zum Entladungs-mechanismus von Komplexe-Ionen. Z / H. Gerischer // Elektrochemie. –1953. – Bd.57. – No.6. – Pp.604-609.
242. Vlek By Antonian, A. Polarographic behavior of coordination compounds. Progress in inorganic chemistry/ A. Antonian By Vlek. –1963. –Vol.5. – Pp.211-384.
243. Гудин, Н.В. Об интенсификации анодного процесса в полиэтиленполиаминовых электролитах меднения/ Н.В.Гудин, Ю.Г.Войцеховский, С.И.Березина, Ж.А.Фёдорова//Прикладная электрохимия. хим.-технолог. ин-т. –1974. – №3-4. – С.12-15
244. Лошкарёв, Ю.М. Начальные стадии анодного растворения цинка в присутствии полимерной тетраалкиламмониевой соли/ Ю.М.Лошкарёв, В.Ф.Могиленко//Электрохимия. –1995. –Том.31. –№3. – С.316- 320.
245. Костромина, Н.А. Химия координационных соединений //Учеб. пособие для хим. фак. ун-тов и хим.-технол. спец. вузов / Н.А.Костромина, В.Н.Кумок, Н.А. Скорик. – М.: Высшая школа. –1990. – 432с.
246. Глебов, Ю.И. Полиядерные комплексы в растворах/ Ю.И. Глебов, А.Н. Девятов. – Казань. Изд-во Казанского ун-та. – 1989. – 288 с.

247. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия //Учеб. для химико-технолог. вузов. 2-е изд., перераб. и доп. / Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа. –1988. – 640 с.
248. Крестов, Г.А. Ионная сольватация / Г.А.Крестов, Н.П.Новоселов, И.С.Перелыгин, А.М.Колкер, Л.П.Сафонова, В.Д.Овчинникова, В.Н.Тростин. – М.: Наука. – 1987. – 320 с.
249. Krestov, G.A. Ionic Solvation (Ellis Horwood Series in inorganic chemistry)/ G.A. Krestov, N.P. Novosyolov, I.S. Perelygin //Prentice Hall. – 1994. – Pp.264
250. 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. Александрийский //М: ЛЕНАНД. – 2019. – 304 с.
251. Содатдинова, А.С. Сольватация 1-метил-2-меркаптоимидазола в водно-диметилсульфоксидном растворителе/ А.С.Содатдинова // Вест. педагог. университета (ТГПУ). Душанбе. – 2022. – С.120-125.
252. Bobosaidzoda, S. Thermodynamics of Ag(I) Complex Formations with 2-Mercaptoimidazole in Water–Dimethyl Sulfoxide Solvents / S. Bobosaidzoda, A.S. Sodatdinova Kh. Akimbekova, E. Molchanov, T.R. Usacheva, S.M. Safarmamadzoda. // Inorganics. –2023. –11 (199) – С. 1-13.
253. Сурайё, С.Б. Влияние состава растворителя на кислотно-основные и комплексообразующие свойства 2-меркаптоимидазола / С.Б. Сурайё, А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадзода // Вест. Тадж. нац.университета. – 2022. – №3. – С.327-339.
254. Содатдинова, А.С. комплексообразование серебра (I) с 1- метил-2- меркаптоимидазолом в растворителе вода-этанол / А.С.Содатдинова, Т.Р. Усачёва С.М.Сафармамадзода // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. – 2022. – Том. 65. – №8. – С.22-31.

255. Содатдинова, А.С. Влияние состава растворителя на термодинамику сольватации 2-метилимидазола / А.С. Содатдинова // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. – 2022. №3(59). – С.62-66.
256. Физические методы в химии гетероциклических соединений [Под ред. Катрицкого А.Р.]: Пер. с англ. М-Л.: Химия. – 1968. – 658 с.
257. Сурайё, С.Б. Устойчивость комплексов серебра с 2-меркаптоимидазолом/ С.Б.Сурайё, А.С.Содатдинова, С.М.Сафармамадзода // Доклад НАН акад. наук РТ. Душанбе. – 2022. – Том.46. – №11-12. – С. 687-693.
258. Содатдинова, А.С. Термодинамика и комплексообразование Ag(I) с 1-метил-2- меркаптоимидазолом / А.С.Содатдинова, Б.Ф. Абдурахмонов // Паёми ДМТ. Бахши илмҳои табиӣ. – 2020. – №4. – С. 301-310.
259. Meshkov, A.N. KEV: a free software for calculating the equilibrium composition and determining the equilibrium constants using UV-Vis and potentiometric data / A.N. Meshkov, G.A. Gamov // Talanta. – 2019. – Vol.198. – P.200.
260. Содатдинова, А.С. Комплексные соединения серебра с 1-метил-2- меркаптоимидазолом: устойчивость, термодинамические свойства, практическое приложение / А.С.Содатдинова, С.М. Сафармамадзода //Журн. Изв. НАНТ. Отд. физ. мат. хим. геол. и тех. наук. –2021. -№1 (182). -С. 90- 99.
261. Mendez, S.G. Ternary complexation of benzoic acid with β -cyclodextrin and aminoacids. Experimental and theoretical studies / S.G. Mendez, F.J.O. Espinar, A.L. Alvarez, M.R. Longhi, M.A. Quevedo, A. Zoppi // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. – 2016. – Vol. 85. – No. 1. – Pp. 33–48.
262. Huang, M.J. Theoretical studies of inclusion complexes of α - and β - cyclodextrin with benzoic acid and phenol / M.-J. Huang, J.D. Watts, N. Bodor // Inc. Int. J. Quant. Chem. – 1997. – Vol. 65. – Pp. 1135–1152.

263. Liu, L. Charge-transfer interaction: a driving force for cyclodextrin inclusion complexation / L. Liu, K.-S. Song, X.-S. Li, Q.-X. Guo // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. – 2001. – Vol. 40. – Pp. 35–39.
264. Sodatdinova, A.S. Calorimetric determination of the enthalpy of the reaction of formation of a silver(I) monocomplex with 1-methyl-2-mercaptoimidazole / A.S. Sodatdinova, T.R.Usacheva, D.N Kabirzoda, S.M.Safarmamadzoda // Russ. journal of Physical chemistry. – 2024. – Том 98. – №14. – С.3389-3393.
265. Васильев, В.П. Аналитическая химия Ч.(I) /В. П. Васильев. – М.: Высшая школа. Москва, 1989. – 319 с.
266. Шарнина, В.А. Комплексообразование в неводных средах. Сольватационный подход к описанию роли растворителя / В.А Шарнина//М.: физматлит. – 2018. – 277 с.
267. Шарнин, В.А. Влияние растворителя как реагента и среды на изменение устойчивости аминных комплексов переходных металлов в водно–органических смесях / В.А. Шарнин // Журн. общ. химии. –1994. –Том. 64. – № 11. –С. 1914–1919.
268. Шарнин, В.А. Термодинамика комплексообразования в смешанных растворителях / В.А. Шарнин // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. –2005. – Том. 48. -№ 7. – С. 44 – 53.
269. Шарнин, В.А. Закономерности влияния водно–органических растворителей на термодинамику реакций комплексообразования. 1. Изменения энергии Гиббса реакций при образовании аминных и карбоксилатных комплексов и сольватации реагентов / В.А. Шарнин // Журн. общ. химии. – 1999. – Том. 69. – № 9. – С. 1421–1429.
270. Шарнин, В.А. Закономерности влияния водно–органических растворителей на термодинамику реакций комплексообразования. II. Изменения энтальпии и энтропии при образовании аминных и карбоксилатных комплексов / В.А. Шарнин // Журн. общ. химии. – 2001. – Том.71. -№ 9. – С. 1452–1458.

271. Исаева, В.А. Глицилглицинат-ион, пересольватация, изменение энергии гиббса, комплексообразование, медь(II), никель(II), водно-этанольный и водно-диметилсульфоксидный растворители / В.А.Исаева, К.А.Кипятков, В.А.Шарнин // Журн.Физ.Химии. – 2020. – Том 9. – №1. – С.16-20.
272. Усачёва, Т.Р. Комплексообразование серебра с 18-краун-6 и 2,2-дипридилом в водно-органических растворителях // автореф. дисс. докт. хим. наук: 02.00.01/ Т.Р. Усачева. -Иванова, 2016. -50с.
273. Орифов, А.А. Комплексные соединения ряда 5 с имидазолом и 2-меркаптоимидазолом // автореф. дис...канд. хим. наук: 02.00.01/ А.А.Орифов. –Душанбе, 2002. – 26 с.
274. Харитонов, Ю.Я. ИК спектры поглощения и нормальные колебания комплексов металлов с тиомочевинной / Ю.Я. Харитонов, В.Д. Брега, А.В. Аблов, Н.Н. Проскина // Журн. неорган. химии. –1973. – Том 16. – С. 572. 2166.
275. Евстратова, К.И. Физическая и коллоидная химия / К.И. Евстратова, Купина Н.А. – Москва, 1990. – 486 с.
276. Мирзобраимов, Б. Координационные соединения ряда d и f металлов с амидными лигандами / Б. Мирзобраимов [и др.] // Коорд. Химии. – Москва. – 1985. –Том. 11.– С. 999.
277. Raczynska, E.D. Tautomeric equilibria in relation to pi-electron delocalization / E.D. Raczynska, W. Kosinka –2005. – Pp.3561.
278. Манонов, К.А. Комплексные соединения меди (II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом // автореф...дисс. к.х.н: 02.00.01 / К.А. Манонов. – Душанбе, 2020. – 20 с.
279. Casas, J.S. R. Complexes of Ag(I) with 1-methyl-2(3H)-imidazolinethione. The Crystal Structure of tris[1-methyl-2(3H)-imidazolinethione]-Silver(I) Nitrate/ J.S. Casas, E.G. Martinez, A. Sanchez, A.S. Gonzalez at all // Inorg. Chim. Acta. – 1996, 241. – Pp. 117-123.
280. Вячеславов, П.М. Гальванотехника благородных металлов. / П.М.Вячеславов, С.Я. Грилихес и др// Машиностроение. – 1970. – 360с.

281. Пурин, Б.А, Цера В.А. Авт. свид. СССР, №457754. БИОТЕЗ.1975 №3.
282. Бурляев, Д.В. Электроосаждение цинк-никелевых покрытий из глицин-содержащего аммиачно-хлоридного электролита/Д.В.Бурляев, А.Е.Тинаева // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2020. – Том 56. – №6. – С.301-308.
283. Gorker, L.S. Electrochemical cells and their application in practice of electroplating / L.S. Gorker //Galvanic World. -2009.1(09). – P.16-19.
284. Khanna, A.S. Electrodeposition nanocrystalline silver from a non-cyanide electrolyte/ A.S. Khanna, B.R. James // Surface and Coating Tekhnoligy. – 2023. – Vol. 456. – P.31.
285. Kusher, J.B. Non-cyanide Silver Plating baths / J.B. Kusher // Plating and Surface Finishing. – 1980. – Vol.67. – №9. – Pp.48-52.
286. Tomilov, A.P. Applied Electrochemistry/A.P.Tomilov, 3rd ed., M., Khimia. - 1984. – 259 p.
287. Смирнов, К.Н. Кроющая способность электролитов кадмирования/ К.Н.Смирнов, Е.А.Архипов, Д.В. Кравченко // Гальванотехника и обработка поверхности. – М.: -2013 – Том. 21. -№ 4. -С.30-33.
288. Akben, H.K. A comparative study of silver electrodeposition from pyrofosfate-cyanide in high concentration cyanide electrolytes in the presence of brighteners / H.K. Akben, S.I. Timur// Turkish Journ. Chem. – 2020. – Vol.44. – № . – Pp.378-392.
289. Kravchenko, D.V. Covering Power of Ammonium Sulfate Cd Plating Bath Containing TSKN-04 Additive/ D.V. Kravchenko, E.A. Arkhipov, K.N.Smirnov // Abstracts of papers 12th International Conference “Coatings and Surface Treatment”. – 2015. – pP. 55-56.
290. Lee, L. Comparison of fretting behaviour of electrodeposited Zn – Ni and Cd coatings / L.Lee, S.Descartes, R. R.Chromik // Tribology International. – 2018. – Vol. 120. – Pp. 535–546.

291. Булгакова, Ю. В. Замена кадмиевого покрытия цинковым покрытием с хромированием / Ю.В.Булгакова, Е.А.Колесниченко // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2014. – № 3. – С. 59–60.
292. Prabhu, Ganesan. Development of compositionally modulated multilayer Zn – Ni deposits as replacement for cadmium / Ganesan Prabhu, P.Swaminatha Kumaraguru, N. Branko // Surface Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201. – Pp.7896–7904.
293. Таранцева, К.Р. Электроосаждение сплава олово – цинк из стабилизированного пирофосфатного электролита как альтернатива кадмиевому покрытию / К.Р.Таранцева, А.Д. Николотов // Коррозия: материалы, защита. – 2014. – № 3. – С. 30–37.
294. Goosey M. Cadmium replacement using pulse plating and ionic liquids / M. Goosey // Transactions of the Institute of Metal Finishing. – 2018. – Vol. 96. – Iss. 1. – Pp. 5–6.
295. Xu, J. Pulse Reverse Plating of Zn–Ni on Aluminum and Steel / J Xu, T.D. Hall, I. E. Maria, E. J. Taylor, S. Snyder // ECS Transactions. -2017. -Vol. 77.- Iss. 11. -PP. 1237–1245.
296. Conde, A. Electrodeposition of Zn – Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel / A. Conde, M.A. Arenas, J.J. Damborenea // Corrosion Science. -2011. -Vol. 53. -Iss. 4. -pP. 1489–1497.
297. Виноградов, С.С. Свойства модифицированного цинкового покрытия/ С.С.Виноградов, О.А.Губенкова, Н.Н.Мамонтова, А.А.Никифоров, С.В. Балахонов // Коррозия: материалы, защита. – 2015. – № 3. – С. 24–30.
298. Faltýnkova, A. Possible replacements for cadmium in aviation and problem of hydrogen embrittlement determination/ A. Faltýnková, M. Hruška, J. Kudláček, M. Valeš, P. Szelag // Koroze a ochrana material. – 2016. – Vol. 60. – Iss. 3. – pP. 86–90.
299. Agüero, A. Aluminum slurry coatings to replace cadmium for aeronautic applications / A. Agüero, J.C.del Hoyo, J. García de Blas, M. García, M.

Gutiérrez et al.// Surface & Coatings Technology. – 2012. – Vol. 213. – pP. 229 -238.

300. Никифоров, А.А. Применимость сульфатно-аммонийного электролита кадмирования с добавкой ЦКН-04 для авиационной промышленности / А.А.Никифоров, К.Н. Смирнов, Д. В.Кравченко и др. // Труды ВИАМ. – 2016. – №12. – С.93–102.
301. Ding, R. Ionic liquid based electroless silver plating bath with improved stability and deposition properties / R. Ding, J.Luo, J.She, C.wang // Journ.of MolecularLiquids.–2024.–Vol.364.–P.11.

**Мақолаҳои илмие, ки дар маҷаллаҳои тақризшаванда ва
дигар маҷаллаҳо аз ҷоп баромаданд:**

- [1-М]. Содатдинова А.С. Термодинамикаи комплексҳосилкунии Ag(I) бо 1-метил-2- меркаптоимидазол / А.С.Содатдинова, Б.Ф. Абдурахмонов // Паёми ДМТ. Бахши илмҳои табиӣ. – 2020. – №4 . – С. 301-310.
- [2-М]. Содатдинова А.С. Комплексные соединения серебра с 1-метил-2- меркаптоимидазолом: устойчивость, термодинамические свойства, практическое приложение / А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадзода //Журн. Изв. НАНТ. Отд. физ. мат. хим. геол. и тех. наук. –2021. – №1 (182). – С. 90- 99.
- [3-М]. Сурайё С.Б. Устойчивость комплексов серебра с 2- меркаптоимидазолом/ С.Б. Сурайё, А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадзода // Доклад НАН Академии наук РТ. – Душанбе, 2021. – Том.46. – №11-12. – С. 687-693.
- [4-М]. Содатдинова А.С. Хосиятҳои кислотагӣ-асосии 1-метил-2- меркаптоимидазол/А.С.Содатдинова, С.М.Сафармамадзода//Паёми ДМТ бахши илмҳои табиӣ. – 2021. – № 1. – С. 145-157.
- [5-М]. Содатдинова А.С. Термодинамика сольватации 1-метил-2- меркаптоимидазола в водно-этанольном растворителе / А.С.Содатдинова//Журн.извест.нац.акад.наук РТ.-2022.-№2187)-С.83-89.

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

A.S. Sodatdinova, T.R. Usacheva, D.N Kabirzoda, S.M. Safarmamadzoda // Russian journal of Physical chemistry. – 2024. –Т. 98. – N14. -pP.3389-3393.

[15-M]. Содатдинова А.С. Комплексообразование серебра (I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-диметилсульфоксидном растворителе / А.С.Содатдинова, С.М. Сафармамдзода, Т.Р. Усачева К.С. Мабаткадамзода // Журн.физ. химии, Москва. – 2024. – Том 98. – 4.-С.24-30.

Фишурдаи мақолаҳое, ки дар конференсияҳои гунгун ба таърифи расиданд:

[16-M]. Содатдинова А.С. Комплексообразование серебра с 1-метил-2-меркаптоимидазолом / А.С.Содатдинова, С.М. Сафармамдзода // Сборник статей республиканской научно-теоретической конференции на тему «основы развития перспективы химической науки посвященной 60-летию химического факультета. – Душанбе, 2020. – С.13-16.

[17-M]. Содатдинова А.С. Комплексообразование серебра с 1-метил-2-меркаптоимидазолом / А.С.Содатдинова, С.М. Сафармамдзода, К.С.мабаткадамзода // Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников и студентов ТНУ, посвященной «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)» – Том1. – С. 795

[18-M]. Содатдинова А.С. Комплекс[осилкунии нуқра (I) бо 2-метилимидазол дар [арорати 298К/ А.С Содатдинова// Материалы республиканской конференции на тему: Роль современных методов анализа в развитие науки и производства, посвященной 20 летию развития естественно-научных, точных и математических дисциплин в области науки и образования (2020-2040 годы). 2022. – С .59-61.

[19-M]. Содатдинова А.С. Влияние растворителя на на термодинамику кислотно-основного равновесия 1-метил-2-меркаптоимидазола и его комплексообразование с серебром(I) / А.С Содатдинова, С.М.Сафармамдзода // Материалы республиканской конференции на тему: Роль современных методов анализа в развитие науки и производства,

посвященной 20 летию развития естественно-научных, точных и математических дисциплин в области науки и образования (2020-2040 годы).2022. – С.106-109.

[20-М]. Содатдинова А.С. Омӯзиши хосияти кислотагӣ-асосии 2-меркаптоимидазол дар маҳлулҳои об-ДМСО / А.С Содатдинова, С.Б.Сурайё, Н. Ниёзов // Материалы республиканской конференции с международным участием на тему «Комплексные соединения и аспекты их применения», посвященной 70-летию памяти член – корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Аминджанова Азимджона Алимовича. Душанбе, 2021. – С. 36-38

[21-М]. Содатдинова А.С. 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

[22-М]. Содатдинова А.С. Протонирование 2-меркаптоимидазола в водно – этанольных растворах / А.С.Содатдинова, С.М.Сафармамадзода, С.Б.Сурайё // Материалы республиканской конференции с международным участием на тему “Комплексные соединения и аспекты их применения”. Душанбе, 2021. – С. 17-19.

[23-М]. Содатдинова А.С. Комплексообразование серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом при 298K/ С.Б. Сурайё, С.М. Сафармамадзода, А.С. Содатдинова // Сборник статей первой международной научно практической конференции “Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений и аспекты их применения”. – Душанбе, 2022. – С. 66-68.

- [24-M]. Содатдинова А.С. Комплексообразование серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом при 308K / А.С. Содатдинова, С.Б. Сурайё, С.М. Сафармамадзода // Материалы республиканской конференции. На тему: “Роль современных методов анализа в развитие науки и производства”, посвященной 20 летию развития естественно-научных, точных и математических дисциплин в области наука и образования. – Душанбе, 2022. – С.150-153.
- [25-M]. Содатдинова А.С. Комплексообразование серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом при 318K/ А.С.Содатдинова, С.Б.Сурайё, Х.А.Акимбекова// Материалы республиканской научно – практической конференции на тему “Современное состояние и перспективы физико-химического анализа” – Душанбе, 2023. – С.216-219.
- [26-M]. Содатдинова А.С. Комплексообразование серебра (I) с 2-меркаптоимидазолом при 288K / А.С. Содатдинова, С.Б. Сурайё, Т.Б. Бобокалонов, З.А Одилова // VI Международной научной конференции: «Вопросы физической и координационной химии», посвященной «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования» (2020-2040 годы). – Душанбе 2024. –С. 97-104.
- [27-M]. Содатдинова А.С. Комплексообразование серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-диметилсульфидном растворителе/ А.С.Содатдинова, С.М.Сафармамадзода // Международная конференция по химической термодинамике в россии. – Иванова, 2024. –С.301.
- [28-M]. Содатдинова А.С. Омӯзиши ҳосияти кислотагӣ-асосии 2-этилимидазол дар маҳлули обӣ/ А.С.Содатдинова, Х.А.Акимбекова // Конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ-амалӣ дар мавзӯи «Вазъи кунунӣ ва дурнамои таҳлили физико-химиявӣ», бахшида ба эълон гардидани ҳадафи чоруми стратегӣ – саноатикунонии кишвар, солҳои 2022-2026 – «Солҳои рушди саноат» ва гиромидошти хотири Арбоби илм ва техникаи Тоҷикистон, доктори илмҳои химия, профессор Лутфулло Солиев. – Душанбе, 2026. –С.225.

- [29-М]. Содатдинова А.С. Комплексообразование серебра(I) с 2-этилимидазолом при 308 К/ А.С.Содатдинова, Х.А.Акимбекова, К.С.Мабаткадамзода // Республиканской научно-практической конференции на тему —современное состояние и перспективы физико - химического анализа, посвященной провозглашению четвертой стратегической цели-индустриализации страны, 2022-2026 годы «Годами развития промышленности». – Душанбе 2025. – С.215.
- [30-М]. Содатдинова А.С. Протонирование 1-метил-2-меркаптоимидазола в водно-ДМФА растворах / А.С.Содатдинова, С.М.Сафармамадзода // Международной научно-практической конференции на тему: “Аналитическая химия её значение в развитии естественных и технических наук”. Душанбе. – 2025.С.113-115.
- [31-М]. Содатдинова А.С. Меркаптоимидазолы: сольватация, кислотно-основные и комплексообразующие свойства при переносе из воды в водно-этанольные растворы / А.С.Содатдинова, С.М.Сафармамадзода // Сборник материалов Международной научно-практической конференции на тему “Комплексные соединения и аспекты их применения”. – Душанбе, 2025. – С.3-7.
- [32-М]. Содатдинова А.С. Кислотно-основные свойства 2-меркаптоимидазола в водно-диметилформамидном растворителе/А.С.Содатдинова, С.Б.Сурайё, К.С.Мабатакадамзода // Сборник материалов Международной научно-практической конференции на тему “Комплексные соединения и аспекты их применения”. – 2025. –С.28-30.
- [33-М]. Содатдинова А.С.Сольватация 2-этилимидазола в растворителе вода-этанол / А.С.Содатдинова, С.М.Сафармамадзода, Х.Акимбеков // XXIX Международная Чугаевская конференция по координационной химии. – Казань, 2025. – С.413.
- [34-М]. Сафармамадзода С.М., Омӯзиши захронокӣ ва ҳосияти антитериодии нитрати трис(1-метил-2 меркаптоимидазол)нукра (I) /

С.М. Сафармамадзода, А.С. Содатдинова, Э.Ю. Самандарзода. // Маводи конференсияи III байналмилалӣ илмӣ амалӣ дар мавзӯи “Масъалаҳои муосири химия, татбиқ ва дурнамои онҳо”, бахшида ба солҳои 2020-2040 “Бистсолаи омузиш ва рушди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф”, 65-солагии кафедраи химияи органикӣ ва ғиромидошти хотираи д.и.х., профессор Холиқов Ширинбек Холиқович. – Душанбе-2026. – С. 653.

Нахустпатент ба ихтироот:

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

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН		ИДОРАИ ПАТЕНТӢ
ШАҲОДАТНОМА		
Шахрванд Содатдинова А.С.		
муаллифи ихтирои <i>ЭЛЕКТРОЛИТИ НУҚРАПУШКУНӢ</i>		
Ба ихтироъ нахустпатенти № ТҶ 1157 дода шудааст.		
Дорандаи нахустпатент Институти илмӣю таҳқиқотии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон		
Сарзамин Ҷумҳурии Тоҷикистон		
Ҳаммуаллиф(он) Сафармамадзода С.М., Мабаткадамзода К.С., Сангов М.М.		
Аввалияти ихтироъ 07.04.2020		
Таърихи рӯзи пешниҳоди ариза 07.04.2020		
Аризаи № 2001421		
Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон		
7 майи с. 2021 ба қайд гирифта шуд		
Нахустпатент		
этибор дорад аз 7 апрели с. 2020 то 7 апрели с. 2030		
Ин шаҳодатнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку имтиёзхое, ки барои муаллифони ихтироот бо конъюгузори ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад		
ДИРЕКТОР  Исмоилзода М.		



ДОНИШГОҲИ МИЛЛИИ ТОҶИКИСТОН

“Тасдиқ мекунам

Муовини аввал, муовини раёсат оид ба таълим
дотсент Абдулмуминзода Н.



САНАД

оиди татбиқи корҳои илмӣ-таҳқиқотӣ дар раванди таълим ва илм

Мо, дар зер имзокунандагон: декани факултети химия, дотсент Файзуллозода Э.Ф., мудири кафедраи химияи таҳлилӣ, дотсент Шеров Қ.М., дотсентон: Шодиева С.Ф. ва Қурбонова Ф.Ш. санади мазкурро оид ба татбиқи корҳои илмӣ-таҳқиқотӣ дар раванди таълим ва илм дар мавзӯи «Омӯзиши ҳосиятҳои кислотагӣ асосии ҳосилаҳои имидазол ва раванди комплексҳосилшавии $Ag(I)$ бо ин лигандҳо дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ» тартиб додем, ки аз тарафи докторанти кафедраи химияи таҳлилии факултети химия аз 10.09.2020 то 20.09. 2022 иҷро шудааст.

Кори мазкур дар кафедраи химияи таҳлилӣ барои иҷрои корҳои озмоишии курсҳои махсуси донишҷӯён, корҳои илмӣ унвонҷӯён, муҳаққикон дар раванди омӯзиши комплексҳосилшавии металлҳои гуногун бо усули потенциометрӣ, ҳисоб кардани собитаҳои устувории пайвастҳои комплексӣ, собитаҳои термодинамикӣ, функсияҳои термодинамикӣ дар маҳлулҳои обӣ, обӣ-органикӣ, муайян кардани ҳиссаи молии зарраҳои ҳосилшуда, коркарди шаронти оптималӣ, методикаи синтези пайвастҳои комплексӣ дар намуди саҳт, таҳлили элементии пайвастҳои комплексӣ, омӯختани намуди электролитии пайвастҳои комплексӣ, омӯختани спектри инфрасурхӣ моддаҳои ҳосилшуда, омӯختани ҳосияти термикӣ пайвастҳои комплексӣ, муайян кардани сохти кристаллии моддаҳои ҳосилшуда, татбиқ карда шуд. Корҳои илмӣ иҷрошуда барои иҷрои корҳои лабораторӣ ва илмӣ-таҳқиқотӣ донишҷӯён ва муҳаққикон дар курсҳои махсус «Истифодаи реагентҳои органикӣ дар химияи таҳлилӣ», «Пайвастҳои комплексӣ дар химияи таҳлилӣ» ва «Усулҳои таҳлили электрохимиявӣ» истифода бурда мешаванд.

Дар раванди татбики коркарди илмӣ дар таълим ва илм чунин натиҷаҳо ба даст омад:

Татбики натиҷаҳои кор ба донишҷӯён ва муҳаққиқон чунин имкониятҳо дод:

- бо назардошти хосиятҳои кислотагӣ-асосӣ (pK_a) собитаҳои устувории пайвастҳои комплекси металлҳои гуногунро бо имидазол ва ҳосилаҳои он таҳқиқ кунанд;

-собиҳои устуворӣ, функцияҳои термодинамикии ёфташудаи пайвастҳои комплекси бо ҳосилаҳои имидазол дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ дар раванди таълим ва илм ҳамчун маълумотнома истифода шаванд;

-бо истифода аз усулҳои оптималии синтези пайвастҳои координатсионӣ пешниҳодшуда пайвастҳои комплекси дигар металлҳо бо ҳосилаҳои имидазол ба роҳ монда шаванд.

Декани факултети химия,
н.и.х., дотсент



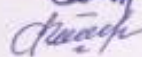
Файзуллозода Э.Ф.

Мудири кафедраи химияи таҳлилӣ
н.и.х., дотсент



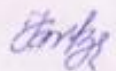
Ҳусайнов А.Д.

Дотсенти кафедраи химияи таҳлилӣ



Шодиева С.Ф.

Дотсенти кафедраи химияи таҳлилӣ



Қурбонова Ф.Ш.

10.05.2022

Тарзи кор бо барномаи онлайнии KEV

KEV: Constant Evaluator

k-ev.org/kev/

KEV Equilibrium concentrations Equilibrium Constants Curve Fitting More

KEV: Chemistry Constant Evaluator

Equilibrium Concentrations

 Column delimiter of your data files

☒ , ☐ ; ☐ tab

Component to get fractions of

molecule1

Bulk upload / download (optional)

Upload all data
Choose CSV files or XLSX file with multiple sheets

Browse... No file selected

Download all data

[zip](#) [xlsx](#)

Example data
Learn how to prepare data via example datasets

[Check examples](#)

Upload or type input data

Stoichiometric coefficients

	molecule1	molecule2	molecule3	molecule4
1	1	1	1	1
2	1	1	1	1
3	1	1	1	1
4	1	1	1	1

Choose CSV File

Browse... No file selected

K: lg constants

	k_constants_log10
1	1
2	1
3	1
4	1

Choose CSV File

Browse... No file selected

Concentrations

Input	Total	pC range (optional)	molecule1	molecule2	molecule3	molecule4
1	0.001		0.001	0.001	0.001	0.001
2	0.001		0.001	0.001	0.001	0.001
3	0.001		0.001	0.001	0.001	0.001
4	0.001		0.001	0.001	0.001	0.001
5	0.001		0.001	0.001	0.001	0.001
1	tot		tot	tot	tot	tot

Муайян кардани шумораи зарраҳои комплекси нукра (I) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол дар маҳлули обӣ

KEV: Constant Evaluator

k-ev.org/kev/

Choose CSV files or XLSX file with multiple sheets

Browse... No file selected

zip xlsx

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	-1	H2O
6	0	0	0	HOHD

Choose CSV File

Browse... input_emf_dsp.1_csv.semicolon_stoich_coefficients.csv

Upload complete

csv xlsx

Component names, comma separated

Ag, L, H

K: lg constants

	k_constants_log10
1	2.11
2	1
3	1
4	1
5	-13.78
6	13.78

Choose CSV File

Browse... input_emf_dsp.1_csv.semi

Upload complete

csv xlsx

Concentrations

	Ag	L	H
1	9.96016E-05	3.98E-05	1.00E-10
2	9.92063E-05	7.94E-05	1.00E-10
3	9.88142E-05	1.19E-04	1.00E-10
4	9.84252E-05	1.57E-04	1.00E-10
5	9.80392E-05	1.96E-04	1.00E-10
6	9.76563E-05	2.34E-04	1.00E-10
7	9.72763E-05	2.72E-04	1.00E-10
8	9.68992E-05	3.10E-04	1.00E-10
9	9.65251E-05	3.47E-04	1.00E-10
10	9.61538E-05	3.85E-04	1.00E-10
11	9.57854E-05	4.21E-04	1.00E-10
12	9.54198E-05	4.58E-04	1.00E-10
1	tot	tot	tot

Choose CSV File

Browse... input_emf_dsp.1_csv.semicolon_concentrations.1.csv

Upload complete

csv xlsx

EMF and deviations

	data	particle	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	observation	Ag	551.6	508.7	457.2	445.8	425.9	414.8	405.9	397.7	391.8	386.6	383.9	380.9	374	372.2
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

E₀ 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



Copyright 2018-2021 © G.Gamov, A.Meshkov | GNU GPL 3.0 | [Contact us](#)

Муайян кардани шумораи зарраҳои комплекси нукра (I) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол дар ҳалқунандаи обӣ-ДМФА

KEV: Constant Evaluator

k-ev.org/kev/

Приостановлено

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	-1	H2O
6	0	0	0	HOHD

Choose CSV File

Browse...

input_emf_dsp.1_csv.semicolon_stoich_coefficients.csv

Upload complete

csv

xlsx

K: lg constants

	k_constants_log10
1	2,68
2	1
3	1
4	1
5	-13,78
6	13,78

Choose CSV File

Browse...

input_emf_dsp.1_csv.semi

Upload complete

csv

xlsx

Concentrations

	Ag	L	H
1	9,96E-05	3,98E-05	1,00E-10
2	9,92E-05	7,94E-05	1,00E-10
3	9,88E-05	1,19E-04	1,00E-10
4	9,84E-05	1,57E-04	1,00E-10
5	9,80E-05	1,96E-04	1,00E-10
6	9,77E-05	2,34E-04	1,00E-10
7	9,73E-05	2,72E-04	1,00E-10
8	9,69E-05	3,10E-04	1,00E-10
9	9,65E-05	3,47E-04	1,00E-10
10	9,62E-05	3,85E-04	1,00E-10
11	9,54E-05	4,58E-04	1,00E-10
12	9,47E-05	5,30E-04	1,00E-10
1	tot	tot	tot

Choose CSV File

Browse...

input_emf_dsp.1_csv.semicolon_concentrations 1.csv

Upload complete

csv

xlsx

Component names, comma separated

Ag, L, H

EMF and deviations

	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43
1	9,2	227	220,97	216,98	211,8	206,6	201,6	191,6	181,8	176,7	171,9	167,5	163,6	159,7	155,7	152,9	150,6
2	1	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	0,01	0,01

Choose CSV File

Browse...

input_emf_dsp.1_csv.semicolon_emf.csv

Upload complete

csv

xlsx

E₀ 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

csv

xlsx

Windows

18°C Cloudy

13:09

21.03.2026

KEV: Constant Evaluator

k-ev.org/kev/

0 Приостановлено

Browse...input_emf_dsp.1_csv.semicolon_emf.csv

Upload complete

csvxlsx

Browse...input_emf_asp.1_csv.semicolon_targets.csv

Upload complete

csvxlsx

Evaluate

Equilibrium concentrations

	Ag	L	H	HL	AgL	AgL2	AgL3	H2O	HOHD
5	2.90074388311519e-08	8.91142599020153e-05	1.26210424152402e-07	5.38322374419142e-09	8.93709287049811e-05	8.29076343726223e-06	3.09300438809373e-07	1.31493647896593e-07	60255958607435.8
6	2.00510647682026e-08	0.000124053410983571	1.25209927933947e-07	7.4344265610945e-09	8.59975009956667e-05	1.11056910930133e-05	5.7675730991945e-07	1.32544354495041e-07	60255958607435.8
7	1.50221743750413e-08	0.000159180306743113	1.24227662473131e-07	9.46471738803715e-09	8.26726421220436e-05	1.36994206932885e-05	9.12915010292891e-07	1.33592379861168e-07	60255958607435.8
8	1.18276935226397e-08	0.00019439550407039	1.23265770764029e-07	1.14690834336172e-08	7.94924642674207e-05	1.60865615384245e-05	1.30914650063796e-06	1.34634854197647e-07	60255958607435.8
9	9.67427930326726e-09	0.000228781115467567	1.22347774481605e-07	1.33972680595709e-08	7.65206192640585e-05	1.8224251369817e-05	1.74545508694371e-06	1.35645042541176e-07	60255958607435.8
10	8.07238392009795e-09	0.000264056505700662	1.2142701463964e-07	1.53466005655694e-08	7.36950574543645e-05	2.02575202435602e-05	2.23934991977402e-06	1.3667361520521e-07	60255958607435.8
11	5.95561934741035e-09	0.000332327182975327	1.19702514319861e-07	1.9040096227394e-08	6.84277845882555e-05	2.36727871727397e-05	3.29347270032001e-06	1.38642610547255e-07	60255958607435.8
12	4.609590295094e-09	0.000399872935094	1.18066647272049e-07	2.25969196439777e-08	6.37270798357813e-05	2.65275460193923e-05	4.44076606014228e-06	1.40563566916027e-07	60255958607435.8
13	3.67374080354693e-09	0.000467724563182485	1.16489087766789e-07	2.6078068535443e-08	5.94071025613389e-05	2.89254149059337e-05	5.66380879192537e-06	1.42467156302232e-07	60255958607435.8
14	3.00766515616218e-09	0.000534004150000996	1.15007569568296e-07	2.93948371052091e-08	5.55282258664144e-05	3.08680701098731e-05	6.90069635860215e-06	1.44302406673505e-07	60255958607435.8
15	2.50809993849315e-09	0.000599620217012956	1.13595188368064e-07	3.26013964679306e-08	5.19949046390234e-05	3.24554848328704e-05	8.147102429056e-06	1.46096584835994e-07	60255958607435.8
16	2.12272800981977e-09	0.000664553072433524	1.12247516788635e-07	3.57031399490645e-08	4.87712292666311e-05	3.37399488711508e-05	9.38669914468645e-06	1.478506567377e-07	60255958607435.8

csvxlsx

Calculated EMF

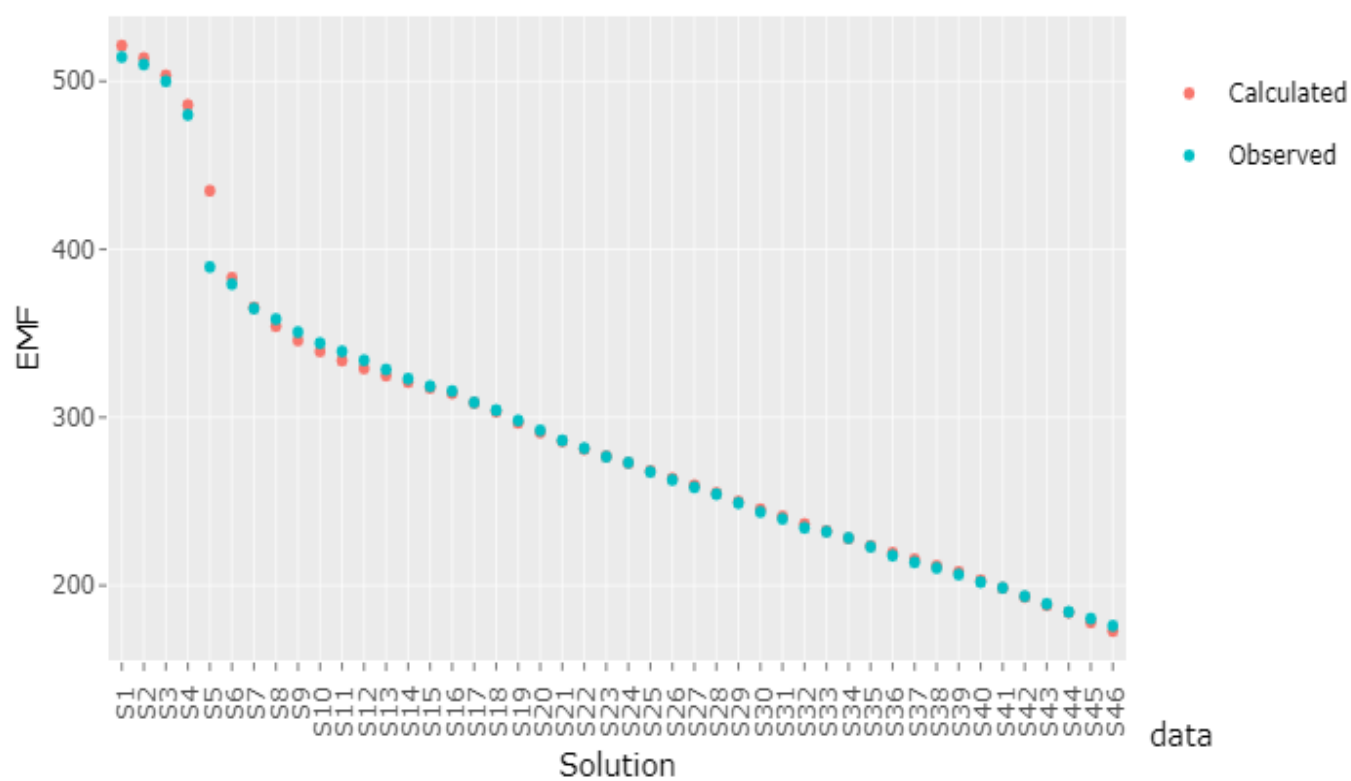
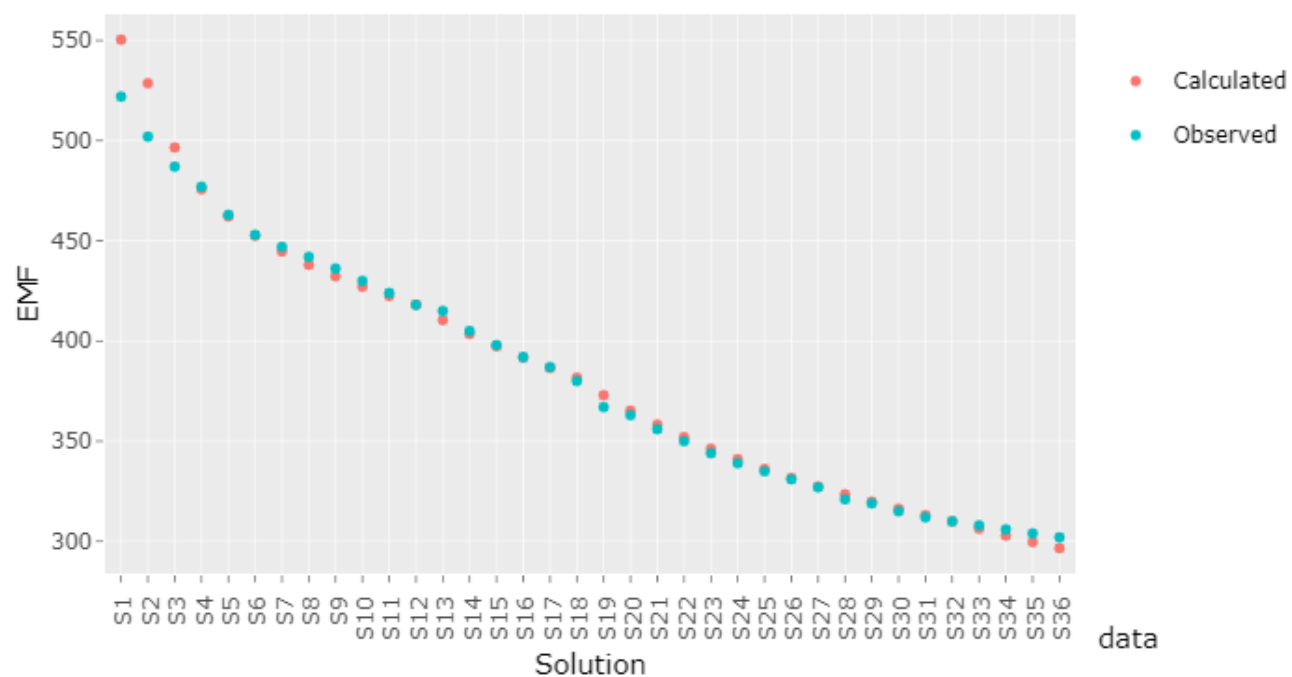
Absolute ErrorsRelative ErrorsPlot

	data	particle	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S16	S17	S18	S19	S20	S21	S22	S23
1	observation	Ag	549.834	521.664	396.6639	368.519	354.2881	344.8261	337.4272	331.3011	326.1515	321.5131	313.7207	307.1561	301.3414	296.2155	291.5613	287.2868	281.473	276.0572	271.3978	266.9351	261.5102	256.5398	251.987
2	error	Ag	20.834	45.664	4.1639	-4.781	-7.3119	-5.0739	-2.3728	-4.0989	0.2515	2.9131	4.1207	3.4561	2.1414	1.9155	1.8613	4.0868	4.373	4.3572	3.4978	3.4351	1.6102	0.5398	0.2872

csvxlsx



Copyright 2018-2021 © G.Gamov, A.Meshkov | GNU GPL 3.0 | [Contact us](#)



Параметрҳои термодинамикӣ бо усули калориметрияи таҳлил

Ligand Binding Report

Nov 07, 2022 13:51

Model



Thermodynamics Parameters

k_1	$2.19 \cdot 10^6$
ΔH_1	$-63,9 \pm 4,71 \text{ kJ/mol}$
ΔG_1	-36.187 kJ/mol
ΔS_1	$-93,04 \text{ J/(K*mol)}$

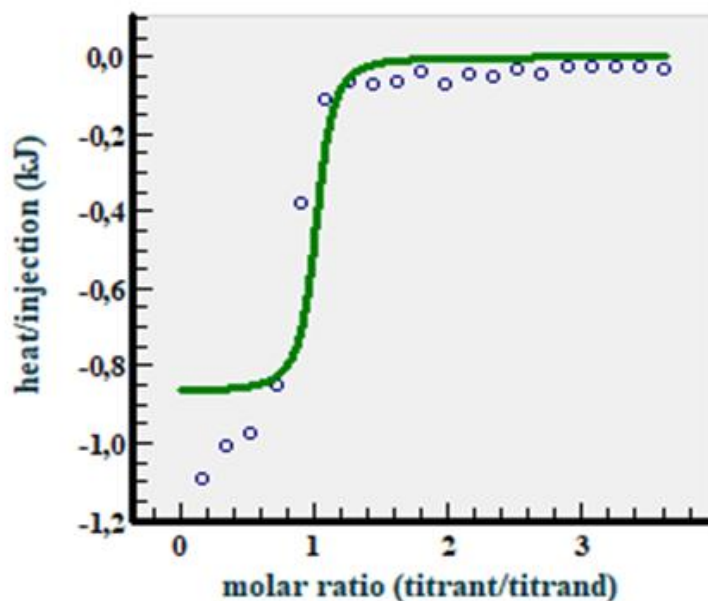
Statistics

Degrees of freedom	19
χ^2	$3.27 \cdot 10^{-4}$
Reduced χ^2	$1.72 \cdot 10^{-5}$
Standard error of point	$4.15 \cdot 10^{-3}$

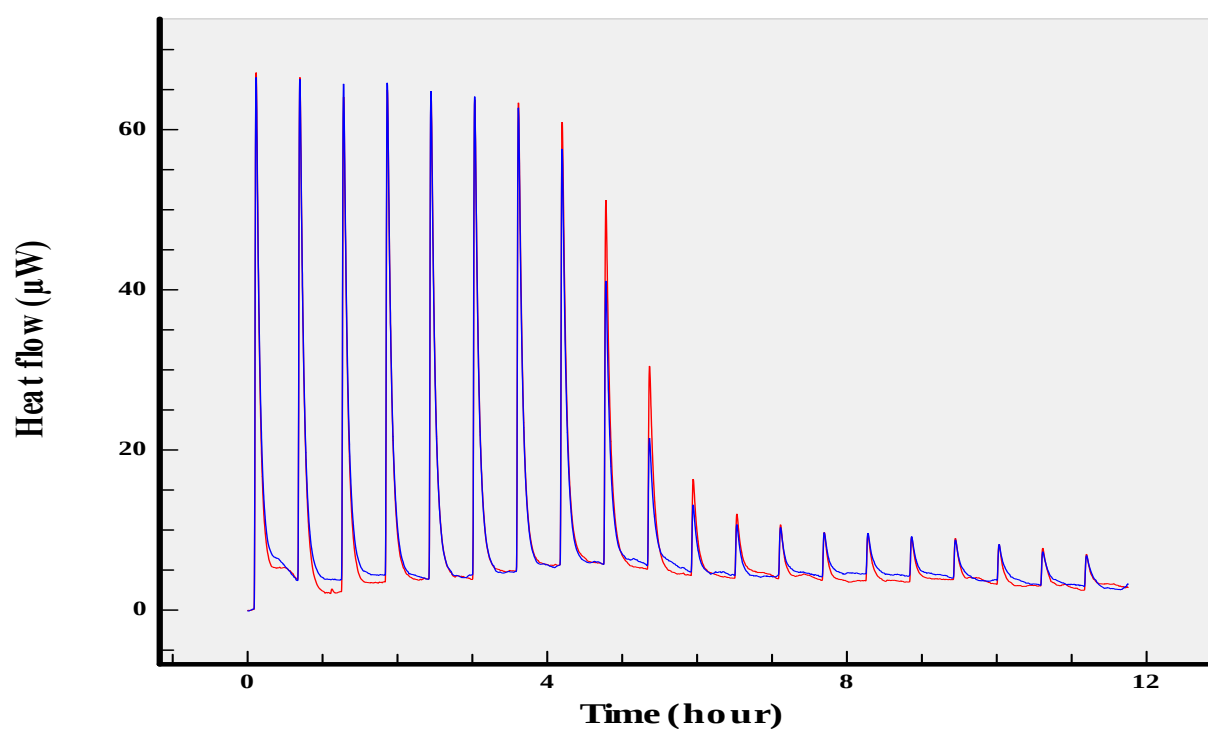
Input Data

Titration_(11-3-22)compl_AgNO3-1MI[1]

Volume in vessel	15ml
Number of datapoints	20
Concentration of [M] in vessel	160uM

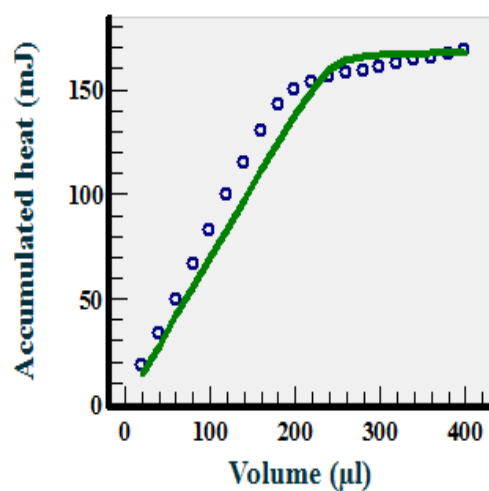


No	Volume (μl)	Q exp (mJ)	Qcalc (mJ)	Residual (mJ)
1	19,9	21,84	17,25	4,59
2	19,9	20,17	17,19	2,98
3	19,9	19,54	17,08	2,46
4	19,9	17,06	16,77	0,3
5	19,9	7,56	15,41	-7,85
6	19,9	2,20	8,7	-6,5
7	19,9	1,32	1,95	-0,63
8	19,9	1,46	0,58	0,88
9	19,9	1,40	0,27	1,13
10	19,9	0,79	0,15	0,64
11	19,9	1,43	0,10	1,33
12	19,9	0,90	0,07	0,83
13	19,9	1,04	0,05	0,99
14	19,9	0,75	0,04	0,71
15	19,9	0,97	0,03	0,94
16	19,9	0,60	0,02	0,58
17	19,9	0,61	0,02	0,59
18	19,9	0,51	0,02	0,49
19	19,9	0,57	0,01	0,55
20	19,9	0,71	0,01	0,69



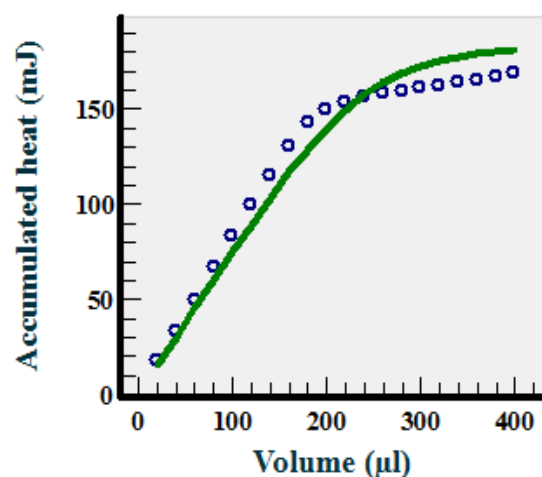
Concentration of $[L]$ in syringe 10mM

No	Volume (μ l)	Q_{exp} (mJ)	Q_{calc} (mJ)	Residual (mJ)
1	19.9	18.23	13.94	4.29
2	19.9	15.25	13.93	1.32
3	19.9	16.52	13.92	2.60
4	19.9	16.71	13.91	2.81
5	19.9	16.54	13.88	2.66
6	19.9	16.27	13.85	2.43
7	19.9	15.94	13.80	2.14
8	19.9	15.27	13.71	1.56
9	19.9	12.56	13.54	-0.98
10	19.9	6.99	13.18	-6.18
11	19.9	3.48	12.20	-8.72
12	19.9	2.77	9.35	-6.58
13	19.9	1.73	4.58	-2.85
14	19.9	1.13	1.77	-0.64
15	19.9	1.62	0.80	0.81
16	19.9	1.57	0.44	1.12
17	19.9	1.80	0.28	1.53
18	19.9	1.06	0.19	0.87
19	19.9	1.66	0.14	1.52
20	19.9	1.58	0.10	1.48



Concentration of [L] in syringe 10mM

No	Volume (μ l)	Q_{exp} (mJ)	Q_{calc} (mJ)	Residual (mJ)
1	19.9	18.23	15.26	2.97
2	19.9	15.25	15.16	0.09
3	19.9	16.52	15.02	1.50
4	19.9	16.71	14.84	1.87
5	19.9	16.54	14.61	1.93
6	19.9	16.27	14.29	1.98
7	19.9	15.94	13.85	2.09
8	19.9	15.27	13.24	2.03
9	19.9	12.56	12.40	0.16
10	19.9	6.99	11.25	-4.26
11	19.9	3.48	9.78	-6.31
12	19.9	2.77	8.09	-5.32
13	19.9	1.73	6.37	-4.64
14	19.9	1.13	4.85	-3.72
15	19.9	1.62	3.64	-2.03
16	19.9	1.57	2.74	-1.18
17	19.9	1.80	2.09	-0.29
18	19.9	1.06	1.63	-0.57
19	19.9	1.66	1.29	0.36
20	19.9	1.58	1.04	0.54



Ligand Binding Report

Nov 07, 2022 14:18

Model

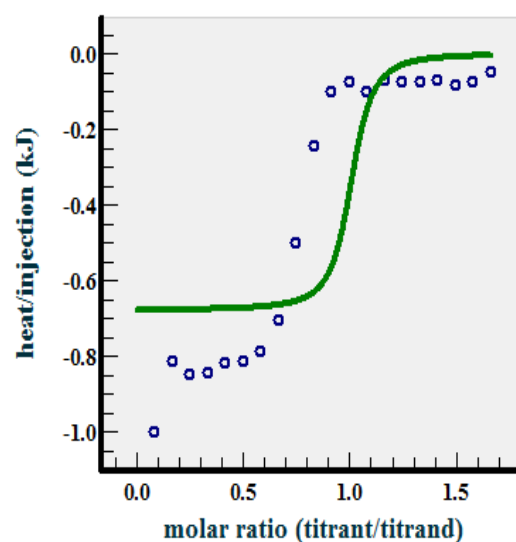


Thermodynamics Parameters

k_1	$2.19 \cdot 10^6$	
ΔH_1	-67.9 kJ/mol	$\pm 6.3 \text{ kJ/mol}$
ΔG_1	-36.187 kJ/mol	
ΔS_1	$-106.435 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$	

Statistics

Degrees of freedom	19
χ^2	$3.35 \cdot 10^{-4}$
Reduced χ^2	$1.77 \cdot 10^{-5}$
Standard error of point	$4.20 \cdot 10^{-3}$



Input Data

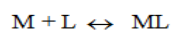
Titration_(11-2-22)compl_AgNO3-1MI[1]

Volume in vessel	15ml
Number of datapoints	20
Concentration of [M] in vessel	160 μ M

Ligand Binding Report

Nov 07, 2022 14:33

Model



$\beta_1, \Delta H_1$

Thermodynamics Parameters

k_1	$2.19 \cdot 10^6$	
ΔH_1	-70.1 kJ/mol	$\pm 5.3 \text{ kJ/mol}$
ΔG_1	-36.187 kJ/mol	
ΔS_1	$-113.751 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$	

Statistics

Degrees of freedom	19
χ^2	$2.31 \cdot 10^{-4}$
Reduced χ^2	$1.22 \cdot 10^{-5}$
Standard error of point	$3.49 \cdot 10^{-3}$

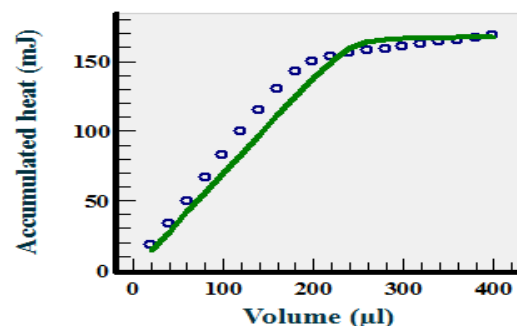
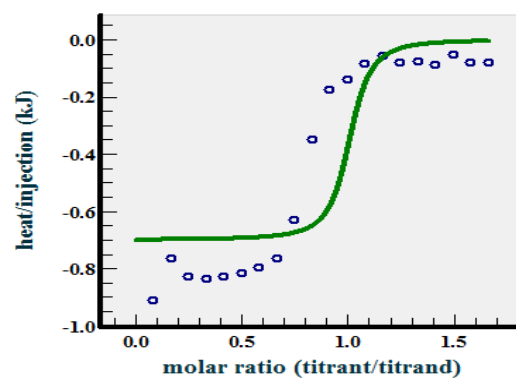
Input Data

Titration_(11-1-22)comp1_AgNO3-1MI[1]

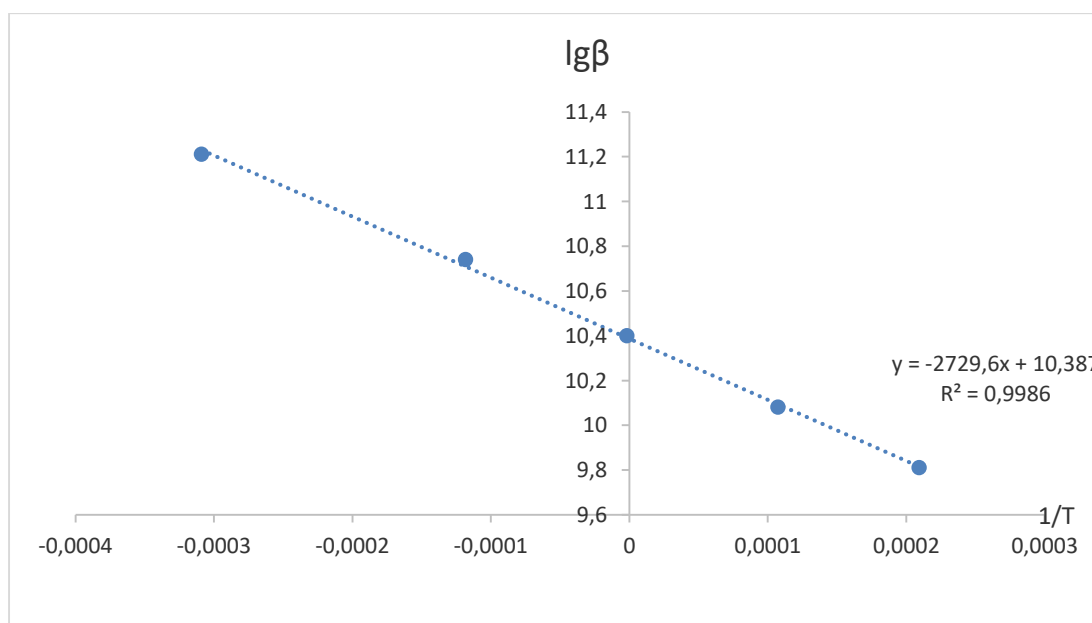
Volume in vessel	15ml
Number of datapoints	20
Concentration of [M] in vessel	160 μM

Concentration of [L] in syringe 10mM

No	Volume (μl)	Q_{exp} (mJ)	Q_{calc} (mJ)	Residual (mJ)
1	19.9	18.23	13.94	4.29
2	19.9	15.25	13.93	1.32
3	19.9	16.52	13.92	2.60
4	19.9	16.71	13.91	2.81
5	19.9	16.54	13.88	2.66
6	19.9	16.27	13.85	2.43
7	19.9	15.94	13.80	2.14
8	19.9	15.27	13.71	1.56
9	19.9	12.56	13.54	-0.98
10	19.9	6.99	13.18	-6.18
11	19.9	3.48	12.20	-8.72
12	19.9	2.77	9.35	-6.58
13	19.9	1.73	4.58	-2.85
14	19.9	1.13	1.77	-0.64
15	19.9	1.62	0.80	0.81
16	19.9	1.57	0.44	1.12
17	19.9	1.80	0.28	1.53
18	19.9	1.06	0.19	0.87
19	19.9	1.66	0.14	1.52
20	19.9	1.58	0.10	1.48



Параметрҳои термодинамикӣ бо усули Кларк ва Глю



Натиҷаи таҳқиқоти таҷрибавӣ оид ба комплексҳосилшавӣ
а)

ЕМВ	V_L,мл	V_{умумӣ}	ΔE	C_L, мол/л	C_{Ag⁺} мол/л
341,0					
296,0	0,1	25,1	45,00	0,00003984	0,00009960
273,0	0,2	25,2	68,00	0,00007937	0,00009921
198,5	0,3	25,3	142,50	0,00011858	0,00009881
170,4	0,4	25,4	170,60	0,00015748	0,00009843
163,0	0,5	25,5	178,00	0,00019608	0,00009804
152,0	0,6	25,6	189,00	0,00023438	0,00009766
145,5	0,7	25,7	195,50	0,00027237	0,00009728
139,6	0,8	25,8	201,40	0,00031008	0,00009690
135,0	0,9	25,9	206,00	0,00034749	0,00009653
130,5	1,0	26,0	210,50	0,00038462	0,00009615
125,1	1,1	26,1	215,90	0,00042146	0,00009579
120,0	1,2	26,2	221,00	0,00045802	0,00009542
115,0	1,3	26,3	226,00	0,00049430	0,00009506
110	1,4	26,4	231,00	0,00053030	0,00009470
109	1,5	26,5	232,00	0,00056604	0,00009434
103	1,7	26,7	238,00	0,00063670	0,00009363
96,3	1,9	26,9	244,70	0,00070632	0,00009294
91,4	2,1	27,1	249,60	0,00077491	0,00009225
72,5	2,3	27,3	268,50	0,00084249	0,00009158
64,5	2,5	27,5	276,50	0,00090909	0,00009091
62,6	2,7	27,7	278,40	0,00097473	0,00009025
57,0	3,0	28,0	284,00	0,00107143	0,00008929
50,0	3,3	28,3	291,00	0,00116608	0,00008834
45,4	3,9	28,9	295,60	0,00134948	0,00008651
41,4	4,2	29,2	299,60	0,00143836	0,00008562
38,0	4,5	29,5	303,00	0,00152542	0,00008475
33,2	4,8	29,8	307,80	0,00161074	0,00008389
30,4	5,1	30,1	310,60	0,00169435	0,00008306
29,3	5,4	30,4	311,70	0,00177632	0,00008224
21,5	5,9	30,9	319,50	0,00190939	0,00008091
16,3	6,4	31,4	324,70	0,00203822	0,00007962
13,7	6,9	31,9	327,30	0,00216301	0,00007837
10,0	7,4	32,4	331,00	0,00228395	0,00007716
8,0	7,9	32,9	333,00	0,00240122	0,00007599
-2,0	8,9	33,9	343,00	0,00262537	0,00007375
-7,3	9,9	34,9	348,30	0,00283668	0,00007163
-13,5	10,9	35,9	354,50	0,00303621	0,00006964
-17,9	11,9	36,9	358,90	0,00322493	0,00006775
-20,4	12,9	37,9	361,40	0,00340369	0,00006596
-22,3	13,9	38,9	363,30	0,00357326	0,00006427

б)

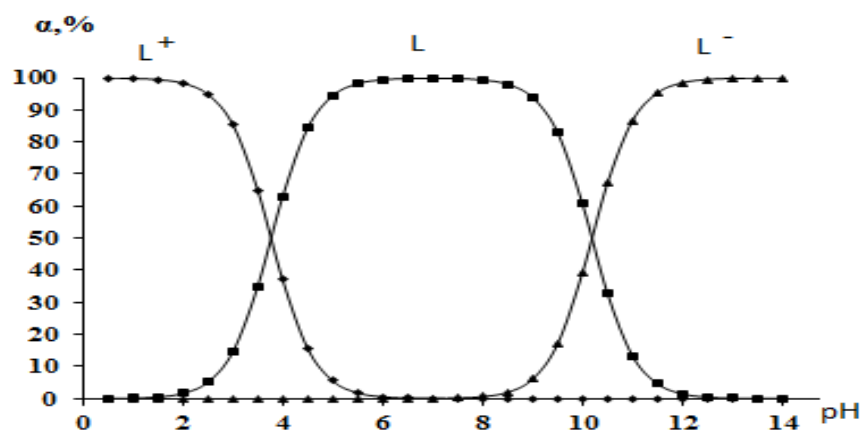
ЕМВ	V_L,мл	V_{умумӣ}	ΔE	C_L, мол/л	C_{Ag⁺} мол/л
339,0					
335	0,1	25,1	4,00	0,00003984	0,00009960

326	0,2	25,2	13,00	0,00007937	0,00009921
308	0,3	25,3	31,00	0,00011858	0,00009881
278	0,4	25,4	61,00	0,00015748	0,00009843
251	0,5	25,5	88,00	0,00019608	0,00009804
231	0,6	25,6	108,00	0,00023438	0,00009766
216	0,7	25,7	123,00	0,00027237	0,00009728
203	0,8	25,8	136,00	0,00031008	0,00009690
198	0,9	25,9	141,00	0,00034749	0,00009653
190	1,0	26,0	149,00	0,00038462	0,00009615
185	1,1	26,1	154,00	0,00042146	0,00009579
177	1,2	26,2	162,00	0,00045802	0,00009542
171	1,3	26,3	168,00	0,00049430	0,00009506
166	1,4	26,4	173,00	0,00053030	0,00009470
163	1,5	26,5	176,00	0,00056604	0,00009434
157	1,6	26,6	182,00	0,00060150	0,00009398
155	1,7	26,7	184,00	0,00063670	0,00009363
150	1,8	26,8	189,00	0,00067164	0,00009328
147	1,9	26,9	192,00	0,00070632	0,00009294
143,0	2,0	27,0	196,00	0,00074074	0,00009259
137,0	2,2	27,2	202,00	0,00080882	0,00009191
133,0	2,4	27,4	206,00	0,00087591	0,00009124
125,0	2,6	27,6	214,00	0,00094203	0,00009058
119,0	2,8	27,8	220,00	0,00100719	0,00008993
116,0	3,0	28,0	223,00	0,00107143	0,00008929
114,0	3,2	28,2	225,00	0,00113475	0,00008865
108,0	3,4	28,4	231,00	0,00119718	0,00008803
105,0	3,6	28,6	234,00	0,00125874	0,00008741
104,0	3,8	28,8	235,00	0,00131944	0,00008681
99,0	4,2	29,2	240,00	0,00143836	0,00008562
96,0	4,6	29,6	243,00	0,00155405	0,00008446
86,0	5,0	30,0	253,00	0,00166667	0,00008333
71,0	5,4	30,4	268,00	0,00177632	0,00008224
46,0	5,8	30,8	293,00	0,00188312	0,00008117
44,0	6,2	31,2	295,00	0,00198718	0,00008013
36,0	6,6	31,6	303,00	0,00208861	0,00007911
32,0	7,0	32,0	307,00	0,00218750	0,00007813
30,00	7,4	32,4	309,00	0,00228395	0,00007716
28,0	8,0	33,0	311,00	0,00242424	0,00007576
21,0	8,6	33,6	318,00	0,00255952	0,00007440
16,0	9,2	34,2	323,00	0,00269006	0,00007310
15,0	9,8	34,8	324,00	0,00281609	0,00007184
7,2	10,4	35,4	331,80	0,00293785	0,00007062
5,0	11,0	36,0	334,00	0,00305556	0,00006944
2,6	11,6	36,6	336,40	0,00316940	0,00006831
-3,0	12,2	37,2	342,00	0,00327957	0,00006720
-4,0	12,8	37,8	343,00	0,00338624	0,00006614
-5,0	13,4	38,4	344,00	0,00348958	0,00006510
-6,0	14,0	39,0	345,00	0,00358974	0,00006410
-7,0	14,6	39,6	346,00	0,00368687	0,00006313
-8,0	15,8	40,8	347,00	0,00387255	0,00006127

-9,0	16,4	41,4	348,00	0,00396135	0,00006039
------	------	------	--------	------------	------------

**Натиҷаи таҳқиқоти рН-ӣ барои муайян кардани собитҳои протонизатсияи
ҳосилаҳои имидазол**

V, HCl	pH	[L], мол/л	C _L , мол/л
0	4,28	0	0,01
0,1	4,26	0,00040	0,00996
0,2	4,21	0,00079	0,00992
0,3	4,14	0,00119	0,00988
0,4	4,09	0,00157	0,00984
0,5	4,04	0,00196	0,00980
0,6	4	0,00234	0,00977
0,7	3,95	0,00272	0,00973
0,8	3,91	0,00310	0,00969
0,9	3,87	0,00347	0,00965
1	3,83	0,00385	0,00962
1,1	3,79	0,00421	0,00958
1,2	3,75	0,00458	0,00954
1,3	3,72	0,00494	0,00951
1,4	3,68	0,00530	0,00947
1,5	3,65	0,00566	0,00943
1,6	3,62	0,00602	0,00940
1,7	3,59	0,00637	0,00936
1,8	3,56	0,00672	0,00933
1,9	3,53	0,00706	0,00929
2	3,5	0,00741	0,00926
2,1	3,47	0,00775	0,00923
2,2	3,44	0,00809	0,00919
2,3	3,42	0,00842	0,00916
2,4	3,4	0,00876	0,00912
2,5	3,38	0,00909	0,00909



Графики вобатсагии рН аз ҳаҷми кислота

