ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

УДК: 546.3

ББК: 24.234(2Р)

К-23



КАРИМЗОДА ЗАМИРА ИСМАТУЛЛО

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СЕРЕБРА С 2-МЕРКАПТОБЕНЗИМИДАЗОЛОМ В ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.2. Неорганическая химия

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент

Баходуров Юсуф Файзуллоевич

Душанбе – 2026

Содержание

Перечень сокращений, используемых в диссертационной работе ……...……4

ВВЕДЕНИЕ ……5

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ…….……..13

1.1. Кислотно-основные свойства тиоамидных лигандов в водных и водно-органических растворителях…….……13

1.2. Термодинамика комплексообразования серебра (I) с тиоамидными лигандами…….……...21

1.3. Комплексные соединения серебра (I) с имидазолом и некоторыми его производными……31

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ…….……..43

2.1. Методика определения кислотно-основных равновесий 2-меркаптобензимидазола в водно-органических растворителях ……..……..44

2.2. Методики потенциометрического титрования серебра (I) с 2-меркаптобензимидазолом в водных и водно-органических растворителях……...……..49

2.3. Методика определения состава синтезированных комплексов, реактивы и приборы, используемые в работе…….…50

2.4. Синтез комплексных соединений серебра (I) с 2-меркаптобензимидазолом……...…...52

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СЕРЕБРА (I) С 2-МЕРКАПТОБЕНЗИМИДАЗОЛОМ…….……..55

3.1. Определение констант ионизации 2-меркаптобензимидазола в водных и водно-органических растворителях……...……...55

3.2. Влияние температуры на процесс комплексообразования серебра (I) с 2-меркаптобензимидазолом……..…..60

3.3. Влияние природы водно-спиртового раствора на процесс комплексообразования Ag(I) с 2-меркаптобензимидазолом……71

3.4. Комплексообразование Ag(I) с 2-меркаптобензимидазолом в растворах вода-ДМФА и вода -ДМСО……..77

3.5. Динамика сольватации реагентов и продуктов реакции комплексообразования серебра (I) с 2-меркаптобензимидазолом …..……...…95

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Ag(I) С 2-МЕРКАПТОБЕНЗИМИДАЗОЛОМ……..100

4.1. ИК-спектроскопические исследования 2-MBI и его комплексных соединения серебра…….....100

4.25. Изучение электрической проводимости растворов координационных соединений Ag(I) с 2-меркаптобензимидазолом……...110

4.3. Термические свойства и рентгенографическое исследование комплексов серебра……..116

4.4. Вероятные реакции образования координационных соединений серебра (I) с 2-меркаптобензимидазолом…….....123

Выводы……127

Список использованной литературы…….129

Публикации по теме исследования……..…..147

Перечень сокращений, используемые в диссертационной работе

2-MBI (H2-MBI)-2-меркаптобензимидазол

1-M-2-МИ-1-метил-2-меркаптоимидазол

N,N-Eth- N,N-этилентиомочевина

1-Aceth-3-Th -1-ацетил-3-тиосемикарбазид

ДМСО-диметильсульфоксид

ДМФА-диметилформамид

pH-водородный показатель

1-M-2-МИ-1-метил-2-меркаптоимидазол

EtOH-этанол

A-МТИ-1(нитрофенил)-4-монотиосемикарбазид

L-лиганд

OS-(organic solvent) органический растворитель

ТСК-тиосемикарбазид

1-F-3-TSK-1-формилтиосемикарбазид

ЭТМ-этилентиомочевина

2MI-2-меркаптоимидазол

ЯМР-ядерно-магнитный резонанс

ИК-инфракрасный

КОС-кислотно-основные свойства

DTA-диференциальный термический анализ

DTG-диференциальная термогравиграмма

TG-термогравиграмма

1-ЭИ-1-этил-2Н-имидазолин-2-тион

ЖМКО-жесткие и мягкие кислоты и основания

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Вследствие, того, что серебро имеет огромное практическое значение, оно является одним из наиболее исследуемых комплексообразователей среди переходных металлов. На его основе получено большое количество комплексных соединений с азот-, серу- и кислородсодержащими лигандами не только в растворах, но и в твердом виде. Одним из классов органических соединений, который имеет важное значение как в медицинской практике, так и в координационной химии является имидазол и его производные. Сам имидазол является ключевым гетероциклическим компонентом и входит в состав жизненно важных биомолекул (гистамин, кобаламин, гистидин и др.). Наряду с этим, производные имидазола имеют важное значение в ферментативном катализе, регулировании различных аллергических процессов, а также используется как противогрибковое средство.

2-меркаптобензимидазол имеет различные области применения. Это органическое гетероциклическое соединение применяется как антидеградационный агент, для защиты резины от окисления, в качестве промежуточного продукта при получение некоторых лекарственных средств. Наряду с этим, данное соединение применяется в медицинской практике в качестве противолепрозного средства.

В зарубежных и отечественных литературных источниках имеются работы, в которых представлены закономерности образования имидазолсодержащих координационных соединений серебра(I). Установлены закономерности формирования комплексов в зависимости от положения заместителей в имидазольном кольце, природы органического растворителя и ионной силы раствора. Подобные исследования проведены в основном с участием алкилпроизводных имидазолов, а также некоторых меркаптосодержащих лигандов. Наряду с этим следует отметить, что информации о закономерностях

формирования 2-меркаптобензимидазольных комплексов серебра в смешанных растворителях в литературе практически отсутствуют.

Для более подробного механизма воздействия различных соединений серебра на организм и дальнейшего его использования в других областях важное значение имеет исследование комплексообразования данного металла в широком интервале водно-органических растворов.

В этой связи важной задачей является исследование факторов, которые определяют закономерности образования комплексов серебра(I) с 2-меркаптобензимидазолом и разработка методики выделения данных комплексных соединений в твердом состоянии.

Степень научной разработанности проблемы. Комплексообразованию серебра с производными триазола, имидазола, тиосемикарбазида, тиомочевины, посвящены ряд работ. Представлены состав моно- би- и тризамещенных координационных соединений серебра. Выявлен механизм влияния природы органического лиганда, растворителя, ионной силы и температуры на равновесие комплексообразования данного металла. В работах Усачевой Т.Р., С.М.Сафармамадзода [1], У.Раджабова, М. Рахимовой [97] приводятся данные о кислотно-основных свойствах ряда производных имидазола, некоторых аминокислот в водных и водно-органических растворах. Представлены экспериментальные результаты о закономерности изменения энергии Гиббса переноса некоторых производных имидазола из воды в водно-диметилформамидные, диметилсульфоксидные и спиртовые растворы. Рассмотрены закономерности влияния природы органического растворителя на кислотно-основные свойства имидазолов.

Закономерности протекание комплексообразования серебра с некоторыми производными имидазола, тиомочевинной и его производными (N,N-этилентиомочевины, N,N-диэтилентиомочевины и т.), 1,2,4-триазола, 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, 1-ацетил-тиосемикарбазидом, 1-формил-3-

тиосемикарбазидом и 4,4-триметилендипепиридином обсуждены в работах С.М.Сафармамадзода [3,4], А.С.Содатдиновой [3,4] Я.К.Кудратуллозода [5], К.И. Тудоряну [14], Ф.М.Тулюпа [16], П.К.Мигаль, Л.В.Назарова [15, 17,] , Ю.Е.Горбунова, Е.Я. Байбарова [16,60] и др. В представленных работах определены состав, устойчивость и закономерности протекания комплексообразования в зависимости от различных факторов.

Вместе с тем, анализ современной и классической литературы показал, что данные по исследованию кислотно-основных свойств 2-меркаптобензимидазола и его комплексообразующей способности с ионом серебра в водно-диметилформамидных, диметилсульфоксидных и спиртовых растворах в настоящее время практически отсутствуют. Также отсутствуют данные о влиянии состава и природы органических растворителей на константу ионизации 2-меркаптобензимидазола и комплексообразовании с серебром в зависимости от температуры и концентрации органических растворителей.

Связь исследования с программами (проектами) и научными тематиками. Данная диссертационная работа выполнена в соответствие с приоритетными направлениями научных и научно-технических исследований в Республике Таджикистан на 2021-2025 годы, в рамках четвертой цели Национальной стратегии развития Республики Таджикистана-ускоренной индустриализацией страны, и в рамках научной темы кафедры неорганической химии Таджикского национального университета: «Комплексообразование d-переходных металлов с участием амидных, тиоамидных и кислородсодержащих лигандов» (государственный регистрационный номер 0122TJ1434**)** и государственным заказом (проект №ГР 0124Tj158).

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Цель данного исследования заключается в определении и оценке кислотно-основных равновесий и комплексообразующих свойств 2-

меркаптобензимидазола (2-MBI) с серебром в растворах в зависимости от природы органического растворителя, получении новых 2-меркаптоимидазольных координационных соединений серебра и исследовании их свойств.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

-изучить протолитические равновесия 2-меркаптобензимидазола и влияние природы растворителя на доминирование различных форм лиганда в зависимости от кислотности среды;

-исследовать термодинамику комплексообразования Ag(I) с 2-MBI в широком температурном диапазоне. Выявить ключевые закономерности, которые определяют влияние природы неводных растворителей на состав, свойства и термодинамическую стабильность образующихся комплексов в растворе;

-разработать методики синтеза координационных соединений серебра(I) с 2-меркаптобензимидазолом в зависимости от соотношения реагентов. Определить состав и предложить наиболее вероятные реакции образования 2-меркаптобензимидазольных комплексов серебра.

Объект исследования. Координационные соединения серебра (I) с 2-меркаптобензимидазолом**,** образующиеся в водных средах системы Ag^{+}−2-MBI-alc.(C_2H_5OH, CH_3OH) –H_2O, Ag^{+}−2-MBI-ДМСО−H_2O, Ag^{+}−2-MBI-ДМФА−H_2O.

Предмет исследования. Изучение важнейших физико-химических свойств комплексов Ag(I) с 2-меркаптобензимидазолом и выявление закономерности процесса комплексообразования в зависимости от содержания и природы органического растворителя.

Научная новизна. Впервые определены величины констант ионизации 2-меркаптобензимидазола и области доминирования различных форм данного лиганда в зависимости от природы неводного компонента. Осуществлён процесс формирования комплексных форм серебра(I) с 2-

меркаптобензимидазолом в смешанных органических растворителях. Представлена схематическая модель формирования комплексных форм Ag(I) с 2-MBI и предложена матрица их образования. Показано, что в изученных условиях 2-MBI с Ag^+ образует стабильные моно- и билигандные комплексы. Установлены закономерности, связывающие природу и содержание органического растворителя с процессом образования 2-меркаптобензимидазолных комплексов иона серебра.

В результате исследования обнаружено формирование двух стабильных координационных соединения серебра. При этом установлено, что специфика органического растворителя не влияет на число формирующихся комплексов, однако определяет их термодинамическую устойчивость в растворе. Вместе с тем увеличение содержания ДМФА, ДМСО и спирта приводит к стабильности соединений. На основе полученных результатов рассчитаны ΔG, ΔH, ΔS формирования монолигандных и билигандных комплексных форм серебра с 2-MBI, который позволил установить общие закономерности влияние органических растворителей на характер и устойчивость комплексов. Выявлено, что величина энтальпия на обеих стадиях имеет положительное значение.

Энергия Гиббса образования комплексов сопровождается отрицательным значением, который указывает на самопроизвольном протекание процесса комплексообразования. Определены динамика сольватационных эффектов в зависимости от природы и концентрации органических растворителей. Показано, что стабильность монокомплекса серебра при смене растворителя контролируется изменениями в её сольватном состояние. В результате исследования также впервые синтезированы новые координационные соединения в твердой фазе, которые изучены методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, дериватографии, рентгенофазовым анализом и кондуктометрии. Анализ ИК -спектров некоординированного 2-меркаптобензимидазола и его комплексы

с серебром показали, что органический лиганд координируется монодентатно посредством атома серы меркаптогруппы органического лиганда. Определены продукты термолиза некоторых синтезированных комплексов и параметры их кристаллической решетки.

Теоретическая и научно-практическая значимость исследования

Закономерности, выявленные при изменении состава смешанного растворителя, при определении величин констант кислотной ионизации органического лиганда, величины общих констант устойчивости, термодинамических параметров образования комплексов серебра с 2-меркаптобензимидазолом вносят значимый вклад в химию координационных соединений. Численные значения констант устойчивости комплексных частиц, термодинамические характеристики процесса комплексообразования, величины рКа 2-меркаптобензимидазола могут быть использованы как справочный материал при исследовании процесса комплексообразования других металлов с имидазолами. Определенные фундаментальные параметры комплексообразования серебра с 2-меркаптобензимидазолом, позволяют предсказать химические, некоторые биологические и физические свойства известных или ещё недоступных комплексных соединений с производными имидазола.

Разработанные способы получения координационных соединений могут быть использованы для синтеза комплексных соединений ионов различных металлов с производными имидазола как в водных, так и водно-органических средах. Результаты диссертационной работы могут быть использованы при чтении на курсах по соответствующим дисциплинам (химия координационных соединений, методы исследования комплексных соединений и др.) и в образовательных учреждениях в области комплексных соединений.

Положения, выносимые на защиту:

-установленные закономерности по влиянию состава водно-

органических растворов на кислотно-основное равновесие 2-MBI и посроенные диаграммы области доминирования различных форм 2-MBI (протонированной, нейтральной, депротонированной) в широком диапазоне концентраций органических растворителей.

-величины общих констант устойчивости 2-меркаптобензимидазольных комплексов серебра при 278-318 К и термодинамические характеристики реакции образования комплексных форм $[Ag2\text{-}MBI]^+$ и $[Ag(2\text{-}MBI)_2]^+$. Выявленые закономерности образования комплексных форм $[Ag2\text{-}MBI]^+$ и $[Ag(2\text{-}MBI)_2]^+$ в растворах H_2O-$(CH_3)_2SO$, H_2O-$(CH_3)_2NC(O)H$, H_2O -C_2H_5OH и H_2O -CH_3OH.

-разработанные методики синтеза комплексов, состав и реакции протекаемые при взаимодействии серебра с MBI в зависимости от соотношения реагентов и природы исходных солей серебра, результаты элементного анализа, кондуктометрических, ИК-спектроскопических, термических и рентгенофазовых исследований синтезированных комплексов.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов обеспечена использованием современных методов исследования, программами, высокой сходимостью теории с экспериментальными данными и статистической обработкой полученных результатов; с использованием основных принципов системного подхода, обоснованным выбором основных целей исследования при постановке научной задачи и разработки её решения, непротиворечивостью полученных экспериментальных результатов с известными работами ученых и специалистов в области координационной химии.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Научная работа соответствует паспорту специальности 1.2.4. Неорганическая химия:

-определение характера взаимосвязи между составом, структурой и свойствами неорганических соединений (Главы 2 и 3);

-разработка методов синтеза неорганических соединений (Глава 2);

-химия координационных соединений (Главы 1-4).

Личный вклад соискателя. Анализ литературных источников по теме диссертации, проведение экспериментальных работ, постановка задач, публикации научных результатов по теме диссертации в рецензируемых научных журналах, активное участие в научных конференциях и семинарах. Обработка и интерпретация полученных экспериментальных результатов исследования.

Апробация и реализация результатов диссертации.

Материалы диссертационной работы обсуждались на ежегодных научных конференциях профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ (Душанбе, 2018, 2019, 2020), международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 2018, 2025), республиканской научно-теоретической конференции «Основы развития и перспективы химической науки в республике Таджикистан», (Душанбе, 2020), VII международной научной конференции «Вопросы физической и координационной химии» (Душанбе, 2026).

Публикации по теме диссертации. По теме диссертации опубликованы 12 работ. Из них 4 статьи в журналах из перечня рецензируемых научных изданий, 8 тезисов-докладов для научных конференций различного уровня.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, актуальности работы, целей, задач исследования, положения, выносимых на защиту, научной новизны, теоретической и практической значимости работы, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка использованных научных источников (включающих 126 наименований). Работа изложена на 149 страницах машинописного текста, включает 41 таблицы и 22 рисунков.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Кислотно-основные свойства тиоамидных лигандов в водных и водно-органических растворителях

Известно, что изучение кислотно-основных характеристик органических лигандов, содержащих донорные атомы азота и серы имеет научный и практический интерес не только для химии, но и в других дисциплинах.

Важнейшим фактором, который оказывает влияние на эти свойства служит растворитель, определяющий распределение электронной плотности, а также механизмы протонных равновесий. Природа растворителя имеет огромное влияние на химический процесс, а также на кинетические и термодинамические параметры. При этом сам растворитель одновременно выполняет роль среды и собственно, является участником данного процесса.

Результаты по изучению кислотно-основных свойств гетероциклических органических серосодержащих лигандов и влияние природы растворителя на данное равновесие остается слабоизученным в литературе. Так в работах [1-3] приводятся данные по определению констант ионизации имидазолсодержащих органических лигандов.

Содатдиновой А.С. с коллегами с использованием «сольватационно-термодинамического подхода изучили кислотно-основные параметры и представили термодинамические параметры кислотно-основных равновесий 1-метил-2-меркаптобензимидазола и его комплексообразования с ионом серебра(I) в водно-диметилсульфоксидных растворителях. Анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса протонирования 1МИ показал практически нулевые значения изменения энергии Гиббса переноса реакции из воды в растворитель состава 0,1 мол/л.доли диметилсульфоксида, что обусловлено полной компенсацией сольватационного вклада протонирования 1-метил-2-меркаптоимидазола и протона. При этом это приводит к незначительному изменению в сольватном состоянии данного органического

лиганда. Возрастание содержания диметилсульфоксида в растворе и рост отрицательных значений энергии Гиббса переноса 1-метил-2-меркаптоимидазола сопровождается преобладающим вкладом от усиления сольватации протонированой формы лиганда наряду с отрицательным вкладом от пересольватации протона и органической молекулы. Установлено, что изученное соединение является слабым одноосновным основанием (lgK=2.11±0.04 лог.ед.). При введении заместителя (меркаптогруппы) в имидазольное кольцо происходит снижение основных свойств соединений данной группы. Так значение lgK^{H+} данного соединения меньше величины $lgKH^{+}$ имидазолия (в 3,3 раза)» [2].

Данное изменение по мнению автора связано, с тион-тиольной перегруппировкой в молекуле 1М-2МИ. Схему превращения для данного лиганда можно представить следующим образом.



Схема 1.1. - Тион-тиольная перегруппировка в молекуле 1М-2МИ

С использованием полученных величин констант ионизации авторами построены распределительные диаграммы различных форм 1М-2МИ в зависимости от pH среды. С учетом полученных данных авторам удалось представить функции образования ионизированных форм лиганда. С.М. Сафармамадовым «на основании исследований было изучено влияние состава растворителя на величины констант ионизации 1М-2МИ. С использованием межфазного метода распределения рассчитаны коэффициенты распределения и изменения энергии Гиббса переноса 1-метил-2-меркаптоимидазола. Выявлено,

что увеличение концентрации неводных растворителей (этанол, метанол, диметилформамид, диметилсульфоксид) приводит к возрастанию величин констант протонирования. Вместе с тем, показано, что при увеличении концентрации этанола величина $\Delta trG_{1\text{-МИ}}$ снижается, что свидетельствует об усилении сольватации 1-метил-2-меркаптоимидазола.» [3]. Данное изменение можно увидеть на рисунке 1.1.

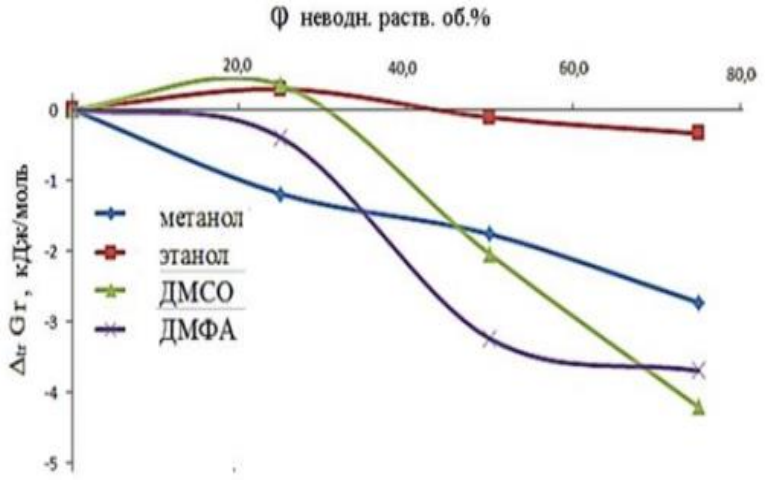


Рисунок 1.1. - Влияние концентрации неводных растворителей на величину энергии Гиббса (ΔG_r, kJ/mol)

Как было выявлено авторами, изменение концентрации органических растворителей приводит к тому, что при увеличении их (этиловый спирт и диметилформамид) концентрации в растворе величина ΔGtr^0 закономерно сперва повышается, а далее понижается.

Содатдинова С.А. сообщает «о результатах кислотно-основных свойств 1-М-2МИ и влияние концентрации диметилсульфоксида на это равновесие. Утверждается, что с учетом подхода сольватационных вкладов исходных реагентов в изменение ΔG в реакции протонирования данного органического лиганда после перехода от H_2O к неводному растворителю, содержащий 0,1 м.д. диметилсульфоксида изменение энергии Гиббса переноса практически отсутствует. Данное явление объясняется полной компенсацией

сольватационного вклада протонированного лиганда и протона и малым изменением сольватационного состояния 1-метил-2-меркаптоимидазола. В работе отмечено, что повышение содержания диметилсульфоксида приводит к росту отрицательных величин энергии Гиббса переноса протонирования данного органического лиганда, который характеризуется преобладающим вкладом от усиления сольватации протонированной формы 1-метил-2-меркаптоимидазола наряду с негативным вкладом от пересольватации протона и 1-метил-2-меркаптоимидазола» [2]. В литературе приводятся данные о влиянии водно-этанольного растворителя на КОС 1-метил-2-меркаптоимидазола, в котором сообщают что «доказано, что 1-метил-2-меркаптоимидазол как в воде, так и в органическом растворителе (EtOH-H_2O) протонируется как слабое основание. По полученным данным авторами построен график зависимости pKa=f(χEtOH), из которой выявлен минимум при концентрации 0,1 мол. доли этанола. Установлено, что переход от воды к её смесям с EtOH очень мало влияет на КОС 1-метил-2-меркаптоимидазола. Вклад сольватации реагентов на КОС равновесия показал, что величины энергии Гиббса пересольватации протонированной формы лиганда ($H1МИ^+$) и протона (H^+) в зависимости от состава водно-этанольного растворителя изменяются симбатно, а незначительное изменение энергии Гиббса связано с ослаблением сольватации 1-метил-2-меркаптоимидазола» [3].

Сангов М.М., с использованием «метода pH-метрии исследовал кислотно-основные свойства тиокарбогидразида в водном и водно-спиртовом растворителях. Константа ионизации тиокарбогидразида в водном растворе, оказалась равной 4,15 лог.ед. Установлено, что на величину константы протонирования оказывает влияние содержания этанола и метанола в растворе. В растворе, содержащем 25, 50 и 75 об. % этанола эти величины равны 3,96, 3,68 и 3,48, а в водном-метанольном растворителе составляют 3,65, 3,55 и 3,45 лог. ед соответственно» [4].

Данные о результатах pH-метрических измерений и определение величин pKa N,N-диэтилтиомочевины в смешанном растворе (вода-ДМФА) приводятся в работе [5]. Авторами установлено, что в зависимости от содержания неводного компонента от 25, 50 до 75 об. % диметилформамида значения констант ионизации изменяются от 2,62, 3,44 до 3,27 лог. ед. соответственно.

Изучены протолитические свойства ряда производных серосодержащих органических лигандов. А.К. Аль-Азрак приводит данные по «исследованию кислотно-основных характеристик некоторых производных тиосемикарбазида. Данные исследования проведены в растворах, содержащих различное количество диметилформамида. Получены сравнительные данные константы ионизации изученных органических соединений pKa для альфа-монотиокарбазонизатина (pKa=8,94), который имеет близкое значение по отношению к данным, представленным в литературе (pKa=8,82) для соединений тиосемикарбазона 1,2-нафтохинона. Этот факт обозначает равнодействующие эффекты ароматического цикла нафтохинона и изатина на кислотно-основное равновесие тиосемикарбазидного фрагмента. Автором данной работы показано, что наличие фенильного радикала приводит к незначительному уменьшению pKa, который объясняется автором как результат электроотягивающего воздействия введенной группы» [6]. По полученным результатам автором определены оптические и кислотно-основные свойства 1-(нитрофенил)-4-монотиосемикарбазида 1(нитрофенил)-4-фенилтиосемикарбазида. (Таблица 1.1.).

Таблица 1.1. - Оптические и кислотно-основные свойства изомерных тиосемикарбазонов изатина и их производных

Органическое вещество	Содержание ДМФА (%)	Молекулярная форма (λ,нм)	Ионная форма (λ, нм)	pKa
1-(нитрофенил)-4-монотиосемикарбазид	0			8,94
	10			9,18

				Продолжение таблицы 1.1.
(α-МТИ)	24	456	505	9,49
	33			9,66
	50			10,03
1(нитрофенил)-4-фенилтиосемикарбазид	20	465	525	8,95

Как показывает автор работы «в растворе в отсутствии диметилформамида величина для рКа для 1-(нитрофенил)-4-монотио-семикарбазида составляет 8,94. Однако увеличение содержания органического растворителя от 10 до 50% приводит к тому, что эта величина изменяется от 9,18 до 10,03 лог.ед. Наряду с этим хотя, и незначительно, но введение радикала также оказывает влияние на значение рКа тиосемикарбазидов. При возрастании содержания ДМФА в растворе величины рКа тиосемикарбазонов закономерно увеличиваются. Наличие фенильного радикала приводит также к незначительному уменьшению рКа (табл.2), что вполне объяснимо электроноottягивающим воздействием введенной группы. Сопоставляя имеющиеся в литературе сведения о возможной таутомерии α-МИТ и α-ФМТИ, и зависимость их оптических свойств от pH обнаружено, что ионизация молекул приводит к таким же спектральным изменениям, что и таутомерный иминогидразинный-аминогидразонный переход» [6].

Данные полученные Я.К. Кудратуллоевой относительно изучение протолитических свойств тиопирина показало «закономерности влияния неводных растворителей на кислотно-основные характеристики тиопирина. При этом выявлено, что независимо от природы органического растворителя, тиопирин протонируется в одной стадии. Представлены величины pK_a и pK_b для изученного соединения в широком интервале концентрации неводных растворителей. На основании полученных данных автором работы удалось определить нахождение протонированных, депротонированных и молекулярных форм тиопирина в широком диапазоне реакционной среды» [7].

Протолитические свойства органических соединений на основе имидазолов рассмотрены в литературе [8-10]. Целенаправленные исследования показали, что «2-меркаптобензимидазол независимо от состава неводного растворителя титруется как слабое основание. В зависимости от содержания органического растворителя константа ионизации изменяется по-разному» [9]. На основании данных pH-метрического титрования определены долевые распределения ионизированных и нейтральных форм данного лиганда в зависимости от pH раствора. Полученные экспериментальные результаты по расчёту диаграмм распределения в растворе 0,5 моль доли этанола при 298,15К представлены в качестве иллюстрации в виде диаграммы распределения (рисунок 1.2).

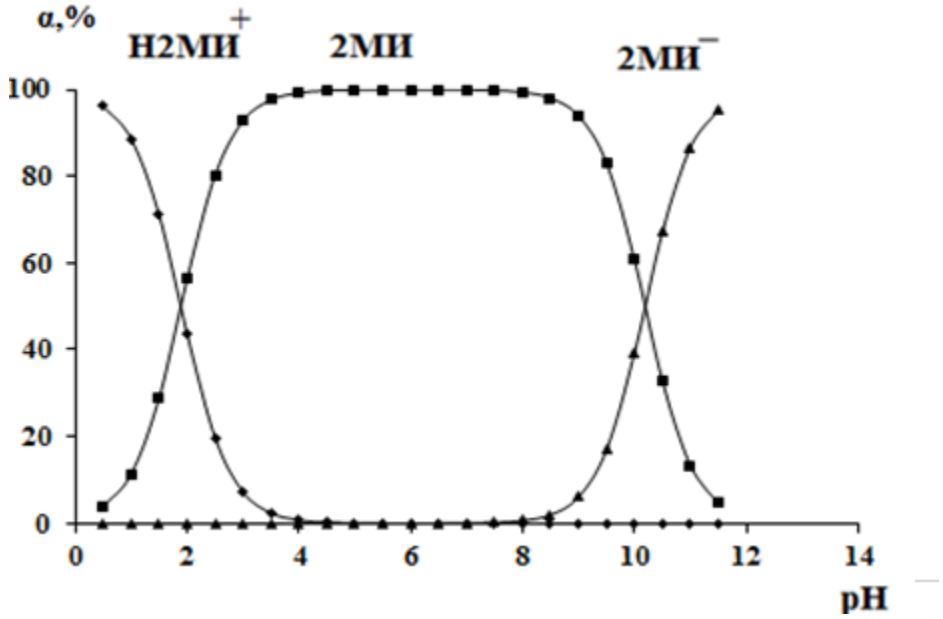


Рисунок. 1.2. - Распределительные диаграммы доминирования протонированных, молекулярных и депротонированных форм 2-меркаптоимидазола

Сурайё С.Б. пишет, что «изученный лиганд в области pH 3-10,5 находится преимущественно в нейтральной форме. При этом ниже этого показателя данный лиганд находится в ионизированном состоянии. С позиции сольватационно-термодинамического подхода автором дана оценка кислотно-основным свойствам 2-меркаптоимидазола. Выявлены закономерности присоединения

протона в молекуле 2-меркаптоимидазола вследствие перехода из растворителя воды в водно-органические растворы переменного состава. Показано, что в растворе, который содержит C_2H_5OH преобладающим фактором в смещение равновесия реакции процесса протонирования 2-меркаптобензимидазола является $\Delta Gtr._{H+}$. Наряду с этим переход от воды к раствору, содержащему этиловый спирт протекает с ослаблением сольватации» [10]. В публикациях [11,12] изложены данные по определению величина рКа для ацетамида, мочевины, S-метилизотиомочевины и других азот- и серосодержащих органических лигандов.

Для ацетамида величина pK_a равна -0,51 лог. ед., а для мочевины, S-метилизотиомочевины, о-метилизомочевины, тиомочевины, цианамида и ацетгидразида эти величины соответственно равны 0,18 (25^0C), 9,83 (20^0C), 9,72 (24^0C), 0,95 (25^0C), 1,1 (29^0C), 3,24 (24^0C) лог.ед.

Показано, что изученные органические соединения в зависимости от природы обладают слабыми основными и кислотными свойствами. При этом выявлено, что основанием для снижения основности в структуре данных веществ служит перераспределение электронной пары атома азота. Так если для органического соединения ацетамида величина pK_a равняется -0,51, то для мочевины эта величина при той же температуре имеет значение pK_a равное 0,18. Наряду с этим важно отметить, что введение заместителей в состав тиомочевины значительно влияет на численные значения pK_a. Например, для о-метилизотиомочевины величина pK_a равна 9,72 логарифмических единиц. При этом изменение температуры оказывает некоторое влияние на их кислотные и основные свойства.

Таким образом, анализ имеющихся сведений даёт основание предположить, что в литературе малоизученным остается исследование в области кислотных и основных свойств меркаптоимидазольных соединений несмотря на то, что для амидных органических лигандов, хотя и ограничено, но такие данные имеются.

Это даёт основание более глубже исследовать поведение данных классов веществ как в растворе, так и в других формах. Также проводить целенаправленные исследования по изучению их комплексообразующих свойств с различными металлами-комплексообразователями в растворах. Полученные экспериментальные данные по кислотно-основным равновесиям в водных и водно-органических растворителях даёт возможность использовать их при дальнейшем изучении их комплексообразующих свойств с различными переходными металлами.

1.2. Термодинамика процесса комплексообразования серебра(I) с тиоамидными лигандами

Одними из важных параметров процесса образования комплексов в растворе считается определение термодинамических характеристик процесса их образования. В литературе имеются сведения о термодинамике процесса комплексообразования ионов серебра с серо- и азотсодержащими органическими лигандами.

Содатдинова А.С. в результате исследований «удалось изучить равновесие комплексообразования Ag(I) с N,N-этилентиомочевиной (N,N-Eth) в широком диапазоне температуры. При этом температура при проведении опытов была увеличена от 288К до 318К. Выявлен характер комплексообразования данного органического лиганда с серебром, который показал ступенчатое образование комплексов. При изученных условиях автором данного исследования удалось получить в растворе моно-, би- и трилигандных комплексов, для каждой из которых определены величины их констант устойчивости в зависимости от температуры. Как было выявлено, температурный фактор оказывает незначительное влияние на устойчивость серебряных комплексов. Полученные величины констант устойчивости авторам были использованы для определения термодинамических параметров процесса комплексообразования N,N-этилентиомочевинных комплексов в растворе. Установлено, что

комплексообразование является экзотермическим процессом» [13]. Наряду с этим представлено изменение энергии Гиббса и энтропии процесса комплексообразования для каждой ступени. Термодинамические функции процесса комплексообразования N,N-этилентиомочевинных комплексов серебра оказались следующими: для образования монокомплекса Ag^{+}+N,N-Eth=[AgN,N-Ethyl]$^{+}$ ΔH=-59кДж/моль, ΔG=-34кДж/моль, ΔS=-82Дж/(моль·К), а для образования билигандного комплекса AgN,N-Eth^{+}+ N,N-Eth =$[Ag(N,N\text{-}Ethyl)_2]^{+}$ ΔH=-47кДж/моль, ΔG=-49кДж/моль, ΔS=9Дж/(моль·К) и трилигандного комплекса AgN,N-Eth^{+} + 2(N,N-Eth) =$[Ag(N,N\text{-}Ethyl)_3]^{+}$ ΔH=-92кДж/моль, ΔG=-68кДж/моль, ΔS=-81Дж/(моль·К) соответственно. Как видно из представленных термодинамических данных образование комплексов протекает самопроизвольно во всех стадиях процесса комплексообразования. Энтропия проходит через максимум при образовании билигандного комплекса серебра.

Рассмотрены процессы образования тиомочевинных комплексов серебра в водно-органических растворах [14,15]. Исходя из данной работы выявлено как природа органического лиганда, так и состав неводного растворителя оказывает влияние на устойчивость образующихся тиомочевинных комплексов серебра. Исследованию комплексообразования данного лиганда с роданидом и серебром в водно-диметилсульфоксидных растворах представлены в литературных источниках. К.И. Тудоряну пишет, что «с учетом анализа полученных результатов автором установлено, закономерности образования комплексов в зависимости от содержания неводного компонента. В том числе отмечено, что при повышенных содержаниях неводного компонента -ДМСО в растворе происходит стремительное возрастание числа молекул неводного растворителя во внутренней сфере координационного соединения серебра. При чем данный процесс сопровождается стремительным ростом функции Ледена. Данное явление не дает возможность определить количественный состав и стабильность комплексных форм серебра, содержащие большое количество лигандов во

внутренней координационной сфере. Выявлено, что в растворе H_2O- DMSO, концентрации диметилсульфоксида равному 60% сопровождается образованием комплексов серебра, содержащие роданидные ионы $[Ag(SCN)_n]^{1-n}$ и $[AgL_4]$». При этом величина n принимает значение от 2 до 4. Автор указывает на тот факт, что с ростом содержания DMSO (пересольватации) образующийся четырехзамещенный комплекс серебра исчезает» [15].

Ряд публикаций посвящены исследованию формирования тиомочевинных комплексов, которые показывают данные по исследованию природы органического лиганда и неводного растворителя. Авторами в качестве лигандов применялся фенил, толил и другие производные тиомочевины. Ф.М. Тулюпа приводит: «обсуждения результатов исследования относительно комплексообразования некоторых тиомочевинсодержащих лигандов с серебром в водно-спиртовых, водно-формамидных и водно-диметилсульфоксидных растворах. На основании полученных данных автором представлен ряд в изменение устойчивости комплексов в зависимости от заместителя в составе тиомочевины. Автор отмечает, что изучение комплексообразования тиомочевинсодержащих комплексов в зависимости от природы и состава органического растворителя характеризуется определенной сложностью. Данный вывод сделан с учетом существенного взаимодействия растворителя с используемыми органическими растворителями, а также их влиянием на состав и стабильность равновесия комплексообразования» [16]. Особое внимание в данных работах уделено взаимодействию комплексообразователя-металла с органическим растворителем. Для данного процесса авторами представлен «процесс взаимодействия сольватов-комплексов с органическими лигандами согласно схеме: $[MeS_m]^{k+}+nL=[Me(S)_{m-n}]^{k}+nS$. В данном процессе S-Solvent- является растворителем. Наряду с этим установлено, что в растворах диметилсульфоксида с содержанием органического растворителя устойчивость комплексов серебра превосходит устойчивость комплексов в аналогичных

формамидных растворах. Этот экспериментальный факт авторами объясняется доминирующим влиянием образования комплексов-сольватов на состав и прочность тиомочевинсодержащих комплексов серебра [17].

Влияние природы органического лиганда на комплексообразование серебра сообщается в работах [18-21]. Мудинов Х.Г. «в качестве органических лигандов в данном исследовании использованы 1,2,4-триазол и 1,2,4-триазолтиол, а комплексообразователем послужил ион серебра. Показано влияние температуры на процесс образования 1,24-триазолтиольных комплексов. Причем возрастание температуры от 15 до более высокой температуры по Цельсию приводит к дестабилизации формирующихся комплексов. Данная величина от 6,94 лог. ед. снижается до 6,34 лог. ед. Однако, кроме температуры определенное влияние на комплексообразование оказывает изменение количества координированных молекул органического лиганда во внутренней координационной сфере комплексов серебра» [18]. Данные результаты представлены в виде таблицы (Таблица 1.2.)

Таблица 1.2. - Изменение ступенчатых констант устойчивости 1,2,4-триазолтиольных комплексов в зависимости от температуры

lgK_i	15^0C	25^0C	35^0C	45^0C
$lgK[AgL]^+$	6.94	6.73	2.66	2.45
$lgK[AgL_2]^+$	2.94	2.87	2.87	2.20
$lgK[AgL_3]^+$	2.66	2.57	2.49	1.97
$lgK[AgL_4]^+$	2.45	2.20	2.41	1.75

Увеличение температуры опыта приводит к дестабилизации как 1,2,4-триазольных так и 1,2,4-триазолтиольных комплексов серебра [18]. При этом изменение температуры не оказывает влияния на характер комплексообразования и количество образующихся комплексов серебра. Вместе с тем, на количество, образующихся комплексов оказывает влияние природа органического лиганда. Используя параметры устойчивости комплексов, авторы

работы определили термодинамические функции процесса образования комплексов серебра. Выявлено, что для монозамещенного комплекса серебра ΔH оказалось -35,12 кДж/моль, а величины ΔS и ΔG 11,95 Дж/моль и -38,40 кДж/моль соответственно. Изменение числа молекул органического лиганда во внутренней координационной сфере не оказывает влияние на изменение знака энтропии. Опираясь на собственные [19-21] и литературные данные, автором [18] предложен ряд в зависимости от органического лиганда:

TP<IM< N,N-Eth <TT

5.44 6.93 8.70 9.60 (лог.ед)

К увеличению устойчивости комплексов приводит серосодержащий органический лиганд. Данный факт автором объясняется большей прочностью связи Ag-S, чем серебро –азот. Образованию комплексов серебра (I) 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом(1-Aceth-3-Th) и влиянию ионной силы на данное образование посвящена работа [22]. Исследование комплексообразования при различных ионных силах дало возможность автору определить термодинамические константы устойчивости. Представлены данные по влиянию температуры на образование 1-ацетил-3-тиосемикарбазидных комплексов. Определена термодинамика образования комплексов серебра.

По полученным константам рассчитаны термодинамические функции процесса образования 1-ацетил-3 тиосемикарбазидных комплексов серебра. Для образования монозамещенного комплекса серебра по реакции Ag^{+}+1-Aceth-3-Th =[Ag1-Aceth-3-Th]$^{+}$ ΔH=-35кДж/моль, ΔG=-36кДж/моль, ΔS=5.0Дж/(моль·К), а для образования билигандного комплекса [Ag1-Aceth-3-Th]$^{+}$ + 1-Aceth-3-Th =[Ag(1-Aceth-3-Th)$_2$]$^{+}$ ΔH=-41кДж/моль, ΔG=-49кДж/моль, ΔS=25ж/(моль·К) и трилигандного комплекса [Ag(1-Aceth-3-Th)$_2$]$^{+}$ +1-Aceth-3-Th =[Ag(1-Aceth-3-Th)$_3$]$^{+}$ ΔH=-12кДж/моль, ΔG=-65кДж/моль, ΔS=1689Дж/(моль·К) соответственно.

Выявлено, что величина ΔS независимо от количества координированных молекул 1-ацетил-3-тиосемикарбазида во внутренней координационной сфере комплекса имеет положительное значение, однако увеличение количества лигандов во внутренней сфере приводит к увеличению величины энтропии.

Представлена зависимость энергии Гиббса образования комплекса от ионной силы (рис. 1.3.).

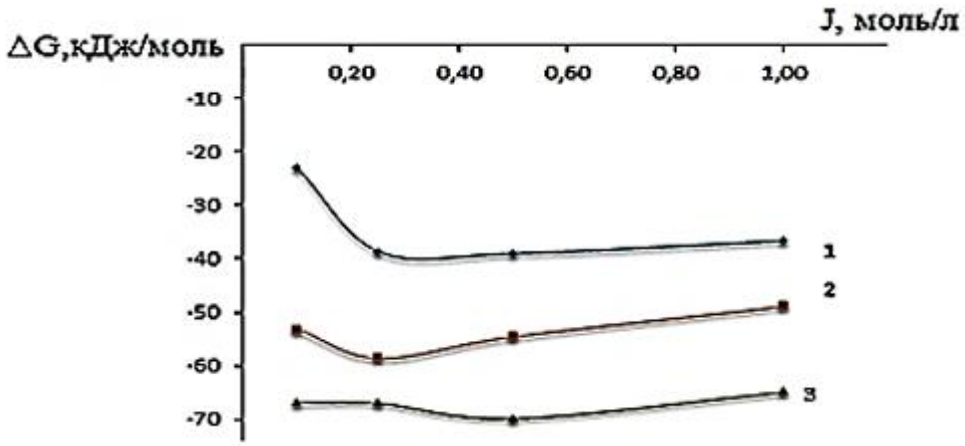


Рисунок 1.3. - Зависимость свободной энергии Гиббса от изменения состава ионной силы.

На величину энергии Гиббса образования комплекса ионная сила влияет мало. При этом увеличение ионной силы приводит к уменьшению энергии Гиббса. На основании большого экспериментального материала автором сделано заключение о влиянии природы серусодержащего лиганда, температуры и других факторов на состав и устойчивость формирующихся комплексных форм в растворе. На основании проведенных исследований автором работы представлены данные о влиянии температуры на прочность N,N-этилентиомочевинных и некоторых производных тиосемикарбазидных комплексов серебра. Мудиновым Х.Г. сделан вывод, что «независимо от природы органического лиганда комплексообразование серебра с изученными лигандами протекает ступенчато. Вхождение каждой молекулы органического лиганда во внутреннюю координационную сферу комплекса серебра приводит к их

дестабилизации. Этот экспериментальный факт автором объясняется стерическими факторами при вхождении объемистых молекул органического лиганда во внутреннюю координационную сферу серебросодержащего комплексного соединения» [22]. С учетом полученных результатов автором работы был представлен ряд, в котором показано изменение устойчивости комплексов в зависимости от природы органического лиганда:

1-F-3-TSC >1-Aceth-3-Th >N,N-Eth

По устойчивости 1-формил-3-тиосемиркарбазидные комплексы являются более стабильными по сравнению с остальными органическими лигандами. При возрастании содержания органического растворителя в растворе устойчивость комплексов серебра увеличивается. Однако содержание этанола в растворе не оказывает существенного влияния на характер и количество образующихся комплексных форм серебра.

Авторами [23,24] рассмотрены закономерности образования N,N-этилентиомочевинных комплексов серебра и влияние температуры на состав и устойчивость образующихся комплексов.

Имеются экспериментальные данные относительно «получения координационных соединениях серебра с N,N этилентиомочевиной. При этом авторами разработаны методики синтеза галогенидных, нитратных и гидросульфитных координационных соединений серебра(I) с N,N-этилентиомочевинных составов $[AgL_2(H_2O)NO_3]$, $[AgL_3X]$, где L- N,N-этилентиомочевина, X-Br, Cl, NO^{3-}, SO_4^{2-}. С помощью ИК-спектроскопических и рентгенографических исследований определены состав и строение полученных координационных соединений» [25,26]. Этими же авторами в работе [27] исследованы термодинамические характеристики реакции образования комплексов серебра с N,N-этилентиомочевиной. Величины констант устойчивости ($lg\beta i$) для монозамещенных, двух- и трехзамещенных комплексов при возрастании температуры от 288К до 328К подвергаются уменьшению. Если

величина констант устойчивости для комплекса состава $[AgL]^+$ при 288 К имеет значение равное 6,47 лог.ед., то при возрастании температуры до 328К эта величина уменьшается до 5,21 лог.ед. Для других комплексных форм также наблюдается снижение константы устойчивости при увеличении температуры. Применяя величины общих констант устойчивости N,N-этилентиомочевинных комплексов серебра автором рассчитаны термодинамические характеристики образования комплексов. При этом величину энергии Гиббса определяли по уравнению $\Delta G=-2.3RT\lg\beta i$, а изменение энтропии из уравнения $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$. В результате анализа термодинамических функций автором показано, что «образование трёх частиц сопровождается выделением тепла. Однако максимальное тепловыделение происходит при образовании комплексного соединения серебра, содержащего три молекулы органического лиганда во внутренней координационной сфере. Величина ΔS на первой стадии комплексообразования отрицательна. Это скорее связано с уменьшением количества частиц вследствие образования данного комплекса. Вхождение второго лиганда во внутреннюю сферу приводит к тому, что нитратный ион переходит во внешнюю сферу и в результате диссоциации комплекса количество заряженных частиц возрастает. Это объясняется положительным знаком энтропии реакции комплексообразования на этой стадии. Вхождение третьего органического лиганда сопровождается изменением координационного числа комплексообразователя. Это приводит к тому, что энтропия приобретает отрицательное значение» [27].

В исследовании [28-37] содержатся сведения о формировании комплексов серебра с серосодержащими органическими лигандами, выявление природы органического лиганда и состава растворителя на состав и устойчивость формирующихся комплексов в растворе. Представлены данные по интерпретации характера комплексообразования серебра с различными

органическими лигандами в зависимости от температуры и состава донорных растворителей.

Ё.К. Кудратуллоевым указано, что «несмотря на изменение температуры при потенциометрическом титровании нитрата серебра тиопирином наблюдается скачок электродного потенциала, который соответствует соотношению Ag:L=1:3. Комплексообразование протекает с образованием трехзамещенного комплексного соединения тиопирина с серебром(I)» [7].

В публикации [39] рассмотрен процесс образования 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов серебра. Представлена стехиометрическая модель формирования 1,2,4-триазолсодержащих комплексов серебра. Обработка экспериментальных результатов показала образование моно- и двузамещенных комплексных частиц для каждой из которых найдены и представлены их константы устойчивости.

Изучению закономерности образования меркаптопуринных координационных соединений серебра и других переходных металлов занимались авторы работы [40]. На основании проведённых авторами исследований установлен состав и устойчивость комплексов, содержащих различное количество органического лиганда. Однако на устойчивость, образующихся комплексов определенное влияние оказывает природа иона комплексообразователя. Это изменение представлено в виде следующего ряда:

серебро<палладий<золото<платина

Как видно аз данного ряда стабильность платиновых комплексов превосходит устойчивость комплексов других вышеуказанных металлов-комплексообразователей.

Работы [41-43] посвящены анализу экспериментальных данных по изучению комплексообразованию тиосодержащих комплексов серебра. Полученные координационные соединения «охарактеризованы с помощью различных физико-химических методов. Авторам удалось определить тип электролита, к

которым можно отнести координационные соединения и установить внутреннюю и внешнюю координационную сферу данных соединений» [41].

Показано, что комплексообразование серебра как с N,N-этилентиомочевиной, так и 1-цетил-3-тиосемикарбазидом в водных растворах имеет ступенчатый характер. При этом выявлено, что «при вхождении последующих молекул 1-цетил-3-тиосемикарбазида во внутренней координационной сфере комплекса серебра происходит уменьшение констант устойчивости. Этот экспериментальный факт объясняется стерическими препятствиями при вхождении объемистых молекул органического лиганда в координационную сферу» [42].

Рассмотрены механизмы термического разложения 1,2,4-триазолсодержащих координационных соединений. С.М Сафармамадов с коллегами выявили, что «дериватограмма 1,2,4-триазольных комплексов отличается от 1,2,4 триазолтиольных координационных соединений. Данное исследование дало возможность определить промежуточные соединения и продукты реакции комплексообразования. В процессе терморазложения наблюдается последовательное удаление ацидо- и органических лигандов как из внешней так внутренней координационной сферы комплексов. Показано, что на изменение начальной температуры термодегидратации оказывает влияние природа комплексного соединения. После каждого получения продукта термолиза был проведен элементный анализ и представлены ИК-спектры продуктов реакций» [44].

Вышеизложенные сведения относительно комплексообразования иона серебра с серосодержащими органическими лигандами дали возможность выявить, что Ag(I) образует различные по составу комплексы как с производными тиомочевины, тиосемикарбазидов, так и с другими лигандами. В большинстве случаев характер комплексообразования с изученными органическими лигандами имеет ступенчатый характер. Вместе с тем следует

отметить, что природа органических растворителей (протонные, апротонные, полярные и неполярные) могут влиять на равновесие процесса комплексообразования и состав формирующихся комплексов. В процессе комплексообразования определены термодинамические характеристики процесса комплексообразования. Выявлены энтропийные и энтальпийные факторы на самопроизвольный процесс комплексообразования. Для каждой стадии комплексообразования анализированы изменения термодинамических параметров.

1.3. Комплексные соединения серебра(I) с имидазолом и некоторыми его производными

С учетом того, что имидазол и его производные имеют в своем составе донорные атомы, а меркаптоимидазол содержит атом серы, то эти органические лиганды в процессе образования координационных соединений способны участвовать как моно- так и в качестве бидентатного лиганда с различными комплексообразователями-металлами.

Фрагмент имидазола является частью различных природных продуктов (пурин, гистамин, гистидин, нуклеиновая кислота). Как известно, производные имидазола обладают широким спектром биологической активности (антрибактериальной, противораковый, противотуберкулезной, противогрибковой, обезболивающей и др.). В литературе имеется ряд сведений о комплексообразовании имидазола и его производных с переходными металлами как в водных, так и водно-органических растворах переменного состава. Известно, что имидазол является высокочувствительным реагентом для флуориметрического определения микроколичества серебра в различных объектах. При этом образующиеся координационные соединения отличаются большой прочностью.

Авторами [45] исследована термодинамика комплексообразования серебра(I) с имидазолсодержащим органическим лигандом (2-меркаптоимидазол)

в зависимости от содержания ДМСО в растворе. Показано, что независимо от концентрации неорганического компонента в растворе образование 2-меркаптоимидазольных комплексов Ag(I) протекает ступенчато.

Определены величины энергии Гиббса органического лиганда. Значения переноса энергии Гиббса 2-меркаптоимидазола определены методом межфазного распределения. Показано, что при переносе 2-MI из воды в воду–ДМСО происходит усиление сольватации протонированной формы. Изменение сольватного состояния 2-MI проявляется незначительно. Как иллюстрация показана зависимость содержание неводного компонента от изменения $\Delta_{tr}G^0$. (рисунок 1.4.)

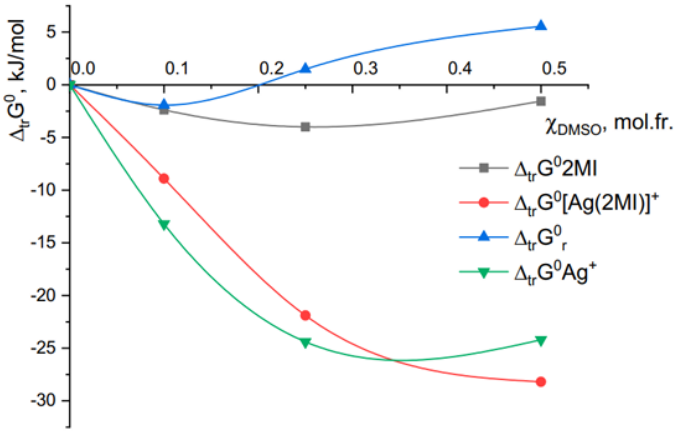


Рисунок 1.4. - Изменение энергии Гиббса в зависимости от содержания ДМСО

С учетом сольватационно-термодинамического подхода интерпретировано изменение ΔtrG^0_r. Анализ полученных данных дал возможность авторам выявить, что стабилизация Ag^+ в процессе перехода из воды к водно-диметилсульфоксидному раствору имеет отрицательное влияние в процессе образования комплексов. Сольватное состояние органического лиганда оказывает незначительный эффект. По полученным результатам выявлено, что $\Delta_{tr}G$ возрастает. Полученные данные рекомендованы для разработки сенсорных материалов на основе данного лиганда для определения ионов серебра в

растворах. По результатам работы определены распределительные диаграммы образования комплексов, которые дали возможность определить области нахождения комплексных форм в определенной диапазона концентрации органического лиганда.

Исходя из литературных источников [45,52], выявлено, что 1-М-2-МИ с ионом серебра соединяется по донорно-акцепторному механизму посредством атома серы тионной группы, находящийся в составе гетероцикла имидазола. При этом авторами работы на основании потенциометрических данных, с учетом координационного числа и дентатности органического лиганда представлена структурная формула комплексной формы:

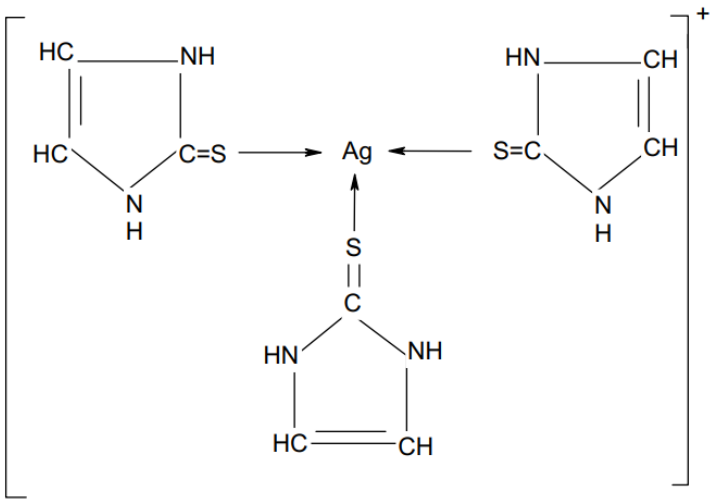


Схема 1.2. - Структурная формула комплексной формы серебра с 1-метил-2-меркаптоимидазолом

Представлены численные значения констант устойчивости 2-меркаптоимида зольных комплексов. Вместе с тем, установлено, что изменение концентрации диметилсульфоксида влияет на стабильность и стехиометрию комплексов. По полученным данным зависимости констант устойчивости от содержания ДМСО показано, что они носят экстремальный характер, достигая максимума при концентрации 0,1 молярной доли ДМСО. Калориметрическим методом определена энтальпия реакции образования монозамещенного комплекса серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом [45].

Комплексообразование меркаптосодержащих имидазолов (1-метил-2-меркаптоимидазол, 2-меркаптоимидазол, 1-метил-2(3H)-имидазолинтион) с ионами серебра в зависимости от органического растворителя изучено в работах [46-55]. В данных исследованиях рассмотрены образования 2-метил-5-нитро-1H-имидазол-1-этанолсодержащих комплексов Ag(I). 2-метил-5-нитро-1H-имидазол-1-этанол является одним из производных имидазола, имеющий в своем составе донорные атомы, способные участвовать в координации с различными металлами.

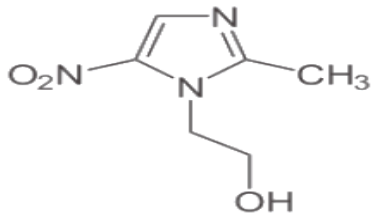


Схема 1.3. - 2-метил-5-нитро-1H-имидазол-1-этанол

Методом оксредметрии было установлено «образование комплексов $AgMH^+$, $Ag(MH)_2^+$, $Ag(MH)_3^+$, $Ag(MH)_4^+$, а также рассчитаны их константы устойчивости. У.Р. Раджабов с коллегами отмечает, что «устойчивость комплексов, образующихся в системе Ag(I)–метронидазол зависит от pH среды, причём в области 6.0-8.5 наблюдается доминирование комплексов с различным числом координированных молекул метронидазола. Это подтверждает важную роль кислотно-основного равновесия в процессе комплексообразования серебра(I) с азольными лигандами. В дополнение к этому показано, что комплексы Ag(I)-метронидазол обладают противомикробной активностью, что связано с изменением окислительно-восстановительных свойств ионов серебра в присутствии метронидазола. Этот аспект интересен для исследования комплексообразования Ag(I) с другими производными имидазола, так как координация серебра(I) с лигандами может изменять их биологическую активность. Однако остаётся открытым вопрос о том, как именно

комплексообразование влияет на доступность серебра(I) для биологических мишеней. Важно учитывать, что природа растворителя может играть значительную роль в изменении антибактериальных свойств комплексов, поскольку изменение сольватации может влиять на кинетику высвобождения ионов Ag(I) из координационного окружения». Авторами установлено, что в системах метронидазол-серебро наблюдается влияние pH на устойчивость комплексов, что может быть важно при прогнозировании устойчивости Ag(I) с другими лигандами» [56]. Сравнение подобных исследований позволяет выделить несколько ключевых аспектов, которые являются важными для изучения равновесия комплексообразования Ag(I) с имидазолами.

Известно, что наряду с другими свойствами серебро является активным комплексообразователем. Ряд работ посвящены исследованию влияния различных факторов на равновесие комплексообразования серебра с различными азот- и серосодержащими лигандами. При этом, авторам данных работ удалось получить координационные соединения в твёрдом виде, так и изучить их образование в растворах [57-73].

Работа [74] посвящена изучению каталитической активности комплексов серебра с имидазолсодержащими органическими лигандами. Установлено, что комплексные соединения иона серебра, содержащие в качестве лиганда имидазол обладают каталитическими свойствами. Меркаптосодержащие производные имидазолов имеют способность образовывать стабильные комплексные соединения с ионами серебра в растворе. Содатдиновой А.С. с коллегами было установлено, что «серебро(I) с 2-меркаптоимидазолом при 288К последовательно образует три комплексные формы. При увеличении числа координированных молекул имидазола во внутренней координационной сфере комплекса численные значение констант устойчивости закономерно уменьшаются» [75].

Влияние состава органического растворителя на кислотно-основные равновесия 2-меркаптоимидазола и его комплексообразование с серебром

рассмотрено в работе [75]. Показано, что «комплексообразование серебра с 2-меркаптоимидазолом в водном растворе при 298К протекает ступенчато с образованием моно-, двух-, и трехзамещенных комплексов. Установлено влияние числа органического лиганда во внутренней координационной сфере на стабильность образующихся комплексов» [77].

Представлен состав, формирующихся комплексов в системе Ag-2-MI. Закономерности влияния неводного растворителя на устойчивость комплексов объяснено с помощью сольватационно-термодинамического подхода. В исследуемой системе последовательно образуются комплексы составов:

$$[AgL]^+,$$

$$[AgL_2]^+$$

$$[AgL_3]^+,$$

где L-2-меркаптоимидазол.

Области доминирования той или иной комплексной формы в зависимости от концентрации органического лиганда автором представлены в виде распределительных диаграмм.

Горцевичем С.Л. в работе [78] представлены данные по изучению окислительного растворения серебра флуориметрическим методом. В результате получены разнолигандные комплексные соединения серебра. Органическим лигандом в данной работе служил 2-(2-гирофенил)-4,5-дифенил-1Н-имидазол.

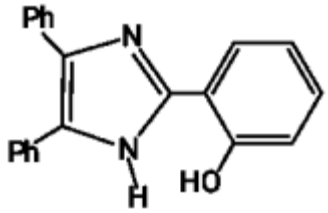


Схема 1.4. - 2-(2-гирофенил)-4,5-дифенил-1Н-имидазол

Доказано образование комплексов серебра при соотношении 1:1. Имеются данные о комплексах серебра, железа и других переходных металллов с рядом органических лигандов (производные пиридина, пиразолона-5, имидазола и др.)

[79]. Изучено влияние природы металла и органического лиганда на состав и координацию комплексообразователя и лиганда в образующихся комплексов. Исследованию комплексообразования серебра с имидазолом и других азотсодержащих органических лигандов посвящена работа [80].

Выявлено, что на устойчивость образующихся комплексов оказывает влияние содержание спирта в растворе. Например, если устойчивость двузамещенного комплекса Ag(I) с имидазолом в водном растворе равна 6,93лог.ед., то при переходе от 25, 50, 75 до 90 об.% это величина изменяется от 7,07, 7,22, 7,30 и 7,63лог.ед. соответственно. Для комплекса Ag(I) с содержанием двух молекул 3-аминопиридина это величина в изученных концентрациях изменяется от 4,44 до 4,52, 4,61, 4,71 и 5,17 лог.ед. соответственно. Комплекс, содержащий в качестве органического лиганда никотинамид, а комплексообразователь-металл серебра в воде имеет значение $\lg\beta_2$=3,21, а в растворах с разным содержанием спирта это величина изменяется 3,15 в растворе 25 об.% спирта, а в растворе, содержащем 90 об.% спирта величина составляет $\lg\beta_2$=3,24. Показано, что наряду с содержанием органического растворителя на устойчивость комплексов оказывает влияние природа органического лиганда.

Авторы [81] в представленных работах исследовали антибактериальную активности комплексов Ag(I) и Zn(II) с имидазолсодержащим лигандом. Работы [82-85] отражают результаты по изучению равновесия комплексообразования серебра с различными органическими лигандами и аспектами их применения.

Представлены результаты процесса формирования ионов серебра с имидазолсодержащими органическими лигандами в зависимости от различных факторов.

Сафармамадзода С.М. с соавторами [85] удалось определить устойчивость 1-этил-2Н-имидазолин-2-тионсодержащих (L) комплексов серебра. Авторами в работе представлены результаты исследования, полученных при изучении кислотно-основных свойств данного лиганда. Установлено, что

комплексообразование серебра с изученным органическими лигандом носит ступенчатый характер и описывается следующими реакциями:

$$2Ag^{+}+L=[Ag_2L]^{+}$$

$$Ag^{+}+L=[AgL]^{+}$$

$$Ag^{+}+2L=[AgL_2]^{+}$$

$$Ag^{+}+3L=[AgL_3]^{+}$$

С.М. Сафармамадзода с коллегами «изучали процесс комплексообразования серебра с 1-этил-2Н-имидазолин-2-тионом, в результате которого для образующихся 1-этил-2Н-имидазолин-2-тионых комплексных форм серебра определены численные значение констант устойчивости в водном растворе при различных температурах. Методом pH-метрического титрования изучены кислотно-основные свойства 1-этил-2Н-имидазолин-2-тиона. Показано, что в изученной системе ступенчато образуются димерные и мономерные комплексы серебра с этил-2Н-имидазолин-2-тионом. Выявлено влияние температуры на численные значения констант устойчивости комплексных форм. Установлено, что повышение температуры приводит к уменьшению устойчивости образующихся комплексных форм серебра с 1-этил-2Н-имидазолин-2-тионом в растворе. Также представлены термодинамические функции процесса комплексообразования серебра с 1-этил-2Н-имидазолин-2-тионом» [85]

Таблица 1.3. - Термодинамические функции процесса образования 1-этил-2Н-имидазолин-2-тионых комплексов серебра в водном растворе

Реакции образования	-ΔH,кДж/моль	-ΔG, кДж/моль	ΔS, Дж/(моль·К)
$Ag^{+}+L=[Ag_2L]^{2+}$	89,88	65,197	-82,823
$Ag+L=[AgL]^{+}$	42,785	39,194	-12,051
$Ag+2L=[AgL_2]^{+}$	51,413	58,003	22,117
$Ag+3L=[AgL_3]^{+}$	51,790	74,436	75,992

Показано, что независимо от количества лиганда во внутренней координационной сфере комплексообразование является экзотермическим процессом. Если для монолигандного комплекса величина энтальпии равняется 89,87кДж/моль, то для трехлигандного комплекса она имеет значение 51,79кДж/моль. При этом величина энтропии изменяет свой знак от отрицательного до положительного значения в зависимости от числа координированного 1-этил-2Н-имидазолин-2-тиона во внутренней координационной сфере комплексной формы. В процессе образования димерного комплекса энтальпийный и энтропийный фактор вносят положительный вклад в самопроизвольное протекание процесса комплексообразования.

В работах [86-101] представлены результаты по изучению комплексных соединений серебра и ряда имидазолсодержащих и триазолных органических лигандов. Определены состав устойчивость и закономерности влияние температуры на процесс формирования комплексов.

Авторами работ [86-90] удалось определить закономерности образования серебряных комплексов с имидазолными лигандами. Содатдиновой А.С., с коллегами «методом потенциометрического титрования исследован процесс комплексообразования иона серебра с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водном растворе в широком интервале температур. Рассчитаны константы устойчивости и термодинамические функции процесса комплексообразования. Выявлено, что с возрастанием температуры константы устойчивости уменьшаются».

Термодинамические функции процесса комплексообразования серебра с 1-М-2-МИ оказались: для первой ступени образования монозамещенного комплекса $[AgL]^+$ ΔG=-35,50 кДж/моль, ΔH=-60,10 кДж/моль, ΔS=-82,61Дж/(моль·К), для второй ступени образования дизамещенного комплекса $[AgL_2]^+$ ΔG=-55,56 кДж/моль, ΔH=-55,11 кДж/моль, ΔS=1,53Дж/(моль·К), а для процесса образования трехзамещенного ΔG=-70,26 кДж/моль, ΔH=-86,60

кДж/моль, ΔS=-55,01Дж/(моль·К). Показано, что во всех стадиях комплексообразования энтропия и энергия Гиббса отрицательны. Нитратные комплексы имидазольного серебра(I) получены авторами в работе [91]. Определены характер и стабильность образующихся комплексных форм.

Авторами работы [92] синтезирована и исследована биологическая активность комплексов ионов серебра с замещенными имидазолами. По полученным исследованиям предложена полимерная структура имидазолатного комплекса серебра.

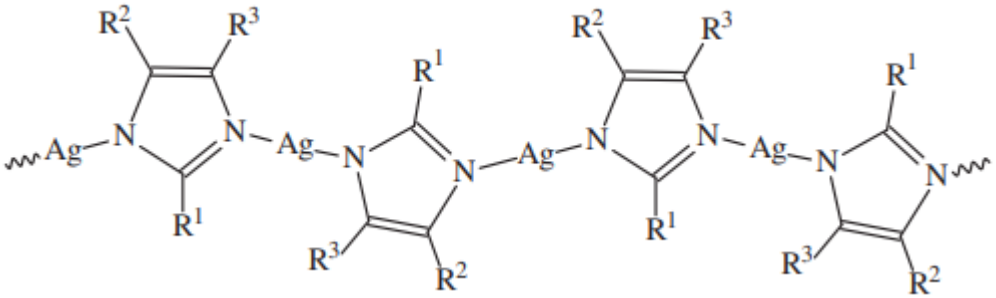


Схема 1.5. - Полимерная структура имидазолатного комплекса серебра.

Показано, что в карбоксилатимидазольных комплексных соединениях органический лиганд находится в нейтральной форме. Вместе с тем в других комплексах имидазольный лиганд депротонирован и карбоксилатный лиганд отсутствует. Авторами выявлено, что «результаты антимикробного скрининга показали, что комплексы серебра были значительно более активны против грибка Candida albicans, чем против бактериальных видов, метициллин-резистентного золотистого стафилококка Escherichiia coli».

Авторами [93-95] рассмотрены синтез, кристаллическая структура и некоторые биологические свойства комплексов серебра с имидазолами и их производными. Калориметрическим и потенциометрическим методом исследования представлены результаты комплексообразования серебра с имидазолом и гистидином. На основании проведенных исследований Рахимовой М.М., Раджабовым У. совместно с коллегами представлены состав и

устойчивость, а также некоторые физико-химические свойства комплексов производных имидазола с серебром и железом [96-101].

Авторам установлено, что «на равновесие комплексообразования серебра(I) с альбендазолом оказывает влияние состав раствора. Увеличение диметилсульфоксида в растворе приводит к изменению устойчивости образующихся комплексов серебра в растворе. Показано, что изученный органический лиганд с серебром образует три комплексные формы» [96].

В литературных источниках представлены «результаты по изучению термодинамических характеристик процесса комплексообразования ионов серебра и железа с имидазолом и его производными» [97,98].А Раджабов У. с коллегами установили, что «серебро с метронидазолом образует различные комплексные соединения, содержащие одну или более молекул органического лиганда во внутренней координационной сфере» [99,100].

Авторами «исследован реакция комплексообразования иона серебра с альбендазолом в среде 6 М CH_3COOH в широком интервале температуры и ионной силе 0,1 моль/л. Методом потенциометрического титровании выявлено, что в изученной системе образуются две комплексные формы серебра. При этом процесс комплексообразования протекает ступенчато, для каждой комплексной формы которых найдены величины их констант устойчивости» [101]

Анализ и интерпретация литературного обзора по комплексообразованию серебра с имидазолами показал, что исследований относительно способности образования комплексов с участием имидазолсодержащих лигандов изучены недостаточно. Представлены факторы, влияющие на стабильность и состав формирования комплексов серебра. Установлено, что в некоторых случаях возрастание процентного содержания неводных компонентов растворе способствует стабилизации комплексов. В твердом виде выделены ряд имидазолсодержащих лигандов. Выявлено, что некоторые координационные

соединения серебра с имидазолами проявляют антибактериальные свойства по отношению к некоторым бактериям.

Отдельные исследования подтверждают использование комплексных соединенный серебра с производными имидазола в качестве катализаторов в различных химических реакциях. При этом равновесие комплексообразования серебра с 2-меркаптобензимидазолом, влияние различных факторов на данный процесс, а также выделение координационных соединений в твердом состоянии все ещё остаются неизученным.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Как исходные реагенты в данной работе применялись соли серебра ($AgNO_3$, Ag_2SO_4, AgГ (Г-Cl, Br)). В качестве органического лиганда в данной работе был использован 2-меркаптобензимидазол (2-MBI) марки «ч.д.а». Методика получения исходных солей серебра, используемых в настоящей диссертационной работе представлена в [102].

Органическое соединение, применяемое в работе, представляет собой соединение, имеющий в составе донорные атомы, которые в зависимости от условий эксперимента способны участвовать в координации с комплексообразователями-металлами. Тионная форма органического лиганда представлена на схеме 2.1.

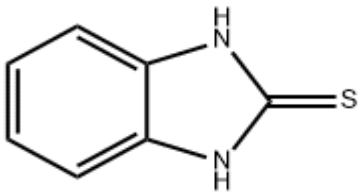


Схема 2.1. - Тионная форма 2-меркаптобензимидазола

2-меркаптобензимидазол (2-бензимидазолтиол) обладает антиоксидантными свойствами. Используемый органический лиганд в твердом состоянии может находится в двух тоутомерных формах: тионной (амидной) и тиольной (меркаптидной).

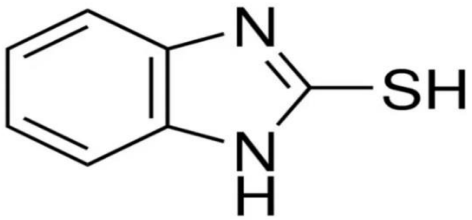


Схема 2.2. Молекулярная формула 2-меркаптобензимидазола $C_7H_6N_2S$

Атом серы является потенциально донорным атомом, который способен

участвовать в координации с комплексообразователями-металлами по донорно-акцепорному механизму. Данное органическое соединение в твердом состоянии и в растворах большинства растворителей термодинамически устойчиво, особенно если в нем преобладает тионная форма.

2.1. Методика определения кислотно-основных равновесий 2-меркаптобензимидазола в водно-органических растворителях

Применяя pH-метрический метод титрования, нами были исследованы кислотно-основные равновесия 2-меркаптобензимидазола, который использовали в качестве органического лиганда для комплексообразования с серебром. Величину pK_a для 2-MBI определили в растворах, содержащий различное количество органических растворителей (ДМСО, ДМФА, спирт). Эксперимент при pH-метрическом титровании проводился при 25^0C. Точность поддержания температуры в термостатируемой ячейке составила $\pm 0{,}1^0$C. Концентрация 2-MBI составила 0,001 моль/л, а для щелочи (KOH) 0,1 моль/л. Титрование проводили с применением бюретки с ценой деления 0,1 мл. pH раствора исследовали с помощью прибора марки pH-150МИ. Расчеты по определению констант ионизации изученного лиганда были проведены с использованием усреднённых значений трех опыта. Величину констант ионизации рассчитывали по уравнению:

$$Ka=[2\text{-MBI}]\cdot[H^+]/[2\text{-MBIH}^+]$$

Комплексообразование серебра с изученным органическим лигандом был исследован при различных содержаниях органического компонента (растворителя). Первоначально были изучены кислотные и основные свойства 2-меркаптобензимидазола в зависимости от содержания и природы органического растворителя. В данной главе нами детально представлены методика проведения исследования по кислотно-основным свойствам используемого органического лиганда и условия, при которых были осуществлены данные исследования. Для

определения содержания ионов водорода в растворе, содержащем органический лиганд был использован комбинированный стеклянный электрод (рис.2.1.).



Рисунок 2.1. - Схема комбинированного электрода

Исследования проводились в растворах, содержащих различное количество органических растворителей (диметилформамид, этанол, метанол, диметилсульфоксид).

В качестве ионной силы применяли перхлорат натрия (0,1моль/л). Титрования проводилось от трех до четырех раз для получения воспроизводимости экспериментальных результатов.

Экспериментальные результаты pH-метрического титрования раствора, содержащего 2-MBI в зависимости от природы органического растворителя представлены в таблицах 2.1. - 2.4.

Таблица 2.1. - Экспериментальные результаты титрования раствора 2-MBI в водно-этанольном растворителе, содержащем 25 об.% этанола. T=298K, J=0.1 моль/л. $C_{2\text{-MBI}}$=0,001моль/л.

Титрант 0,01н., раствор КОН, мл	pH	C_{HL}, моль/л	$[L^-]$, моль/л	pK_a
1	2	3	4	5
0,0	6,71	0,001	--	--
0,1	9,27	0,000960159	0,0000398406	10,65

Продолжение таблицы 2.1.

1	2	3	4	5
0,2	9,59	0,000920635	0,0000793651	10,65
0,3	9,74	0,000881423	0,000118577	10,61
0,4	9,84	0,00084252	0,000157480	10,57
0,5	9,94	0,000803922	0,000196078	10,55
0,6	10,05	0,000765625	0,000234375	10,56
0,7	10,11	0,000727626	0,000272374	10,54
0,8	10,16	0,000689922	0,000310078	10,51
0,9	10,21	0,000652510	0,000347490	10,48
1	10,29	0,000615385	0,000384615	10,49
1,1	10,32	0,000578544	0,000421456	10,46
1,2	10,34	0,000541985	0,000458015	10,41
1,3	10,39	0,000505703	0,000494297	10,40
1,4	10,41	0,000469697	0,000530303	10,36
1,5	10,45	0,000433962	0,000566038	10,33
1,6	10,48	0,000398496	0,000601504	10,30
1,7	10,51	0,000363296	0,000636704	10,27
1,8	10,55	0,000328358	0,000671642	10,24
1,9	10,57	0,000293680	0,00070632	10,19
2,0	10,58	0,000259259	0,000740741	10,12

Таблица 2.2. - Экспериментальные результаты титрования раствора 2-MBI в водно-этанольном растворителе, содержащего 10 об.% метанола.T=298K, J=0.1 моль/л. C2-MBI=0,001моль/л.

Титрант 0,01 н. Раствор KOH, мл	pH	C_{HL}, моль/л	$[L^-]$, моль/л	pKa
1	2	3	4	5
0,0	6,94	0,001	---	---
0,1	10,22	3,98406E-05	0,000960159	11,602
0,2	10,54	7,93651E-05	0,000920635	11,604
0,3	10,68	0,000118577	0,000881423	11,551

Продолжение таблицы 2.2.

1	2	3	4	5
0,4	10,79	0,00015748	0,00084252	11,518
0,5	10,89	0,000196078	0,000803922	11,503
0,6	10,99	0,000234375	0,000765625	11,504
0,7	11,09	0,000272374	0,000727626	11,517
0,8	11,24	0,000310078	0,000689922	11,587
0,9	11,29	0,00034749	0,00065251	11,564
1,0	11,32	0,000384615	0,000615385	11,524
1,1	11,36	0,000421456	0,000578544	11,498
1,2	11,42	0,000458015	0,000541985	11,493
1,3	11,47	0,000494297	0,000505703	11,48
1,4	11,52	0,000530303	0,000469697	11,467
1,5	11,59	0,000566038	0,000433962	11,475
1,6	11,63	0,000601504	0,000398496	11,451
1,7	11,67	0,000636704	0,000363296	11,426
1,8	11,72	0,000671642	0,000328358	11,409
1,9	11,79	0,00070632	0,00029368	11,409
2	11,82	0,000740741	0,000259259	11,364

С учетом данных таблиц и экспериментальных результатов, которые получены в процессе титрования раствора 2-MBI при других концентрациях метанола, нами рассчитаны значение n и построена зависимость этой функции от pH. Данный график представлен в разделе «Результаты и их обсуждение».

Таблица 2.3. - pH-метрическое титрование раствора 2-MBI в растворе H_2O-ДМФА (10 об.%)ДМФА.T=298К, J=0.1 моль/л. C2-MBI=0,001моль/л

Титрант 0,01 н., Раствор HCI,мл	pH	C_{HL}, моль/л	$[L^-]$, моль/л	pKa
1	2	3	4	5
0,00	7,95	0,001	--	--
0,1	7,21	3,98406E-05	0,00096016	5,83

Продолжение таблицы 2.3				
1	2	3	4	5
0,2	7,06	7,93651E-05	0,00092063	6,00
0,3	6,87	0,000118577	0,00088142	6,00
0,4	6,7	0,00015748	0,00084252	5,97
0,5	6,54	0,000196078	0,00080392	5,93
0,6	6,38	0,000234375	0,00076563	5,87
0,7	6,22	0,000272374	0,00072763	5,79
0,8	6,18	0,000310078	0,00068992	5,83
0,9	6,09	0,00034749	0,00065251	5,82
1,0	5,84	0,000384615	0,00061538	5,64
1,1	5,69	0,000421456	0,00057854	5,55
1,2	5,48	0,000458015	0,00054198	5,41
1,3	5,32	0,000494297	0,0005057	5,31
1,4	5,22	0,000530303	0,0004697	5,27
1,5	5,18	0,000566038	0,00043396	5,30
1,6	5,07	0,000601504	0,0003985	5,25
1,7	4,89	0,000636704	0,0003633	5,13
1,8	4,74	0,000671642	0,00032836	5,05
1,9	4,7	0,00070632	0,00029368	5,08
2	4,68	0,000740741	0,00025926	5,14

Таблица 2.4. - Экспериментальные результаты титрования раствора 2-MBI в водно-диметилсульфоксидном растворителе, содержащего 10 об.% ДМСО. T=298K, J=0.1 моль/л. C2-MBI=0,001моль/л

Титрант 0,01 н. Раствор HCI, мл	pH	C_{HL}, моль/л	$[L^-]$, моль/л	pKa
1	2	3	4	5
0,00	8,32	0,001	--	--
0,1	6,1	3,98406E-05	0,00096016	4,72
0,2	5,75	7,93651E-05	0,00092063	4,69
0,3	5,55	0,000118577	0,00088142	4,68
0,4	5,15	0,00015748	0,00084252	4,42

Продолжение таблицы 2.4.				
1	2	3	4	5
0,5	4,97	0,000196078	0,00080392	4,36
0,6	4,82	0,000234375	0,00076563	4,31
0,7	4,72	0,000272374	0,00072763	4,29
0,8	4,63	0,000310078	0,00068992	4,28
0,9	4,57	0,00034749	0,00065251	4,30
1,0	4,5	0,000384615	0,00061538	4,30
1,1	4,41	0,000421456	0,00057854	4,27
1,2	4,28	0,000458015	0,00054198	4,21
1,3	4,21	0,000494297	0,0005057	4,20
1,4	4,11	0,000530303	0,0004697	4,16
1,5	4,05	0,000566038	0,00043396	4,17
1,6	3,97	0,000601504	0,0003985	4,15
1,7	3,88	0,000636704	0,0003633	4,12
1,8	3,81	0,000671642	0,00032836	4,12
1,9	3,73	0,00070632	0,00029368	4,11
2	3,65	0,000740741	0,00025926	4,11

Обработка экспериментальных результатов позволила рассчитать количественную характеристику кислотно-основного характера лиганда. При этом установлены закономерности влияния органического растворителя на численные значения pK_a (раздел «Результаты и их обсуждение» в главе 3).

2.2. Методики потенциометрического титрования Ag(I) с 2-меркаптобензимидазолом в водно-органических растворителях

Концентрация нитрата серебра при изучении комплексообразования составила 0,00001моль/л ($1 \cdot 10^{-4}$). В качестве ионной силы использовали перхлорат натрия. Индикатором послужил серебряный электрод, а для сравнения был использован хлорсеребряный электрод. Перед изучением комплексообразования серебра проводилась калибровка электрода. В качестве

органических растворителей были использованы этанол, метанол, диметилсульфоксид и диметилформамид. Концентрации неводных компонентов при изучении кислотно-основных свойств 2-MBI и исследования его комплексообразования с серебром составили 25, 35, 45 и 55 об.%. В течение 10-15 минут было установлено равновесие на серебряном электроде. Равновесная концентрация 2-меркаптобензимидазола рассчитана по следующей формуле:

$[2\text{-MBI}]=C_{2\text{-MBI}}-\nu(C_{Me+}+[Me^{+}])$, где Me^{+} ион серебра (2.2.2.12)

Температуру в ячейке поддерживали постоянно ($\pm 0{,}1^{0}$C). С применением нелинейных методов наименьших квадратов и разработанных компьютерных программ рассчитаны величины констант устойчивости. Потенциметрическое титрование при изучении комплексообразования серебра с изученным лигандом проведено в термостатируемой ячейке с переносом (солевой мостик).

2.3. Методика определения состава синтезированных комплексов, реактивы и приборы, используемые в работе

Ионы серебра определили гравиметрическим методом, который основан на переводе труднорастворимого комплекса в раствор и количественно осаждали из его труднорастворимых галогенидов. Ионы хлора и брома в составе синтезированных координационных соединений установили из труднорастворимых галогенидов серебра гравиметрическим методом. Атомы азота, серы, водорода и углерода определяли с помощью элементного анализатора «VarioMICROCHNS». В составе сульфатных координационных соединений серебра, сульфатные ионы обнаружены гравиметрическим методом в форме труднорастворимого сульфата бария. Молярная электрическая проводимость растворов комплексов осуществлено с помощью кондуктометра HANNA “HI8733-Conductivity meter”. Кондуктометрическое исследование проводилось при различных температурах. Точность поддержания температуры в ячейке составила $\pm 0{,}1^{0}$C. Инфракрасное исследование регистрировали на приборе Specord IR-75 SHIMADZU в области 400-4000см$^{-1}$ в виде суспензии в

вазелиновом масле и таблеток бромида калия. Порошковые рентгенограммы регистрировали с применением метода просева и отражения на дифрактометре «ДРОН-3». Дериватограммы сняты на приборе «Паулик-Паулик-Эрдей» Q-1500D-системы.

При потенциометрическом титровании электродный потенциал системы Ag^{+}−2-MBI−H_2O−OS (OS-органический растворитель) измеряли с помощью прибора марки PHS-3CB (погрешность электродного потенциала составила ±0,1мВ).

В процессе проведения исследования были использованы соли серебра, 2-меркаптобензимидазол, органические растворители и другие приборы характеристики, которых представлены в таблице **2.5.**

Таблица 2.5. - Реактивы, приборы, используемые в процессе потенциометрическом pH-метрического титрования

Наименование	Марка/чистота	Назначение
Нитрат серебра $(AgNO)_3$	ч.д.а.	Исходный источник ионов (Ag)
2-меркаптобензимидазол	ч.д.а.	Лиганд для комплексообразования
Этиловый спирт	ч.д.а.	Растворитель
Метиловый спирт	ч.д.а.	Растворитель
Диметилсульфоксид (ДМСО)	ч.д.а.	Растворитель
Диметилформамид (ДМФА)	ч.д.а.	Растворитель
Перхлорат натрия	ч.д.а.	Поддержание ионной силы
Гидрооксид калия (КОН)	ч.д.а.	Сушка образцов в вакуум - эксикаторе
pH-метр pH-150МИ	—	Измерение кислотности растворов
Потенциометр PHS-3CB	—	Измерение потенциала системы Ag^{+} / Ag

		Продолжение таблицы 2.5.
Наименование	Марка/чистота	Назначение
Водяной термостат Бюретка (0,1мл деления)	—	Поддержание постоянной температуры
Вакуум-эксикатор	—	Проведение титрования Высушивание образцов
Серебряный электрод	—	Индикаторный электрод
Хлорсеребряный электрод	—	Электрод сравнение

2.4. Синтез комплексных соединений серебра(I) с 2-мекаптобензимидазолом

Синтез монозамещенного комплекса $[Ag(2\text{-}MBI)(H_2O)_3]NO_3$.

К 25 мл $5{,}9\cdot10^{-2}$ моль/л раствору $AgNO_3$ (процесс растворения нитрата серебра проводили в темноте из-за фоточувствительности ионов серебра (Ag^+)). В водном растворе этанола (10об.%) добавили раствор, содержащий 0,059 моль/л (0,35г) 2-мекаптобензимидазола. Процесс смешивания исходных реагентов осуществлялся на магнитной мешалке при постоянном перемешивании. Появление белого осадка наблюдалось через 2-3 минуты. После трехчасового перемешивания осадок отделили из раствора фильтрованием и промывали холодной дистиллированной водой. Полученный осадок белого цвета был высушен в вакуум-эксикаторе над гранулированным КОН до постоянной массы. Выход комплекса составил 75% от теоретического. Полученное координационное соединения серебра представляет с собой белый кристаллический порошок, устойчивый на воздухе, который имеет хорошую растворимость в диметилформамиде и диметилсульфоксиде. Не растворим в бензоле, толуоле и воде.

Синтез дизамещенного комплекса $[Ag(2\text{-}MBI)_2(H_2O)_2]NO_3$. Смешали 25 мл спиртового раствора нитрата серебра (0,17г, 10об.% этанол) и 20 мл 0,3 моль/л аналогичного раствора органического лиганда. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3 часов. Фильтрованием в

виде белого осадка из раствора выделили комплекс, затем промывали 50 мл этилового спирта (10%). Полученный осадок белого цвета был высушен в вакуум-эксикаторе над гранулированным КОН до постоянной массы. Выход комплекса составил 65% от теоретического.

Синтез монозамещенного хлоридного комплекса [Ag(2-MBI)$_2$Cl]. При интенсивном перемешивании смешали 30 мл водно-спиртового раствора AgCl (0,136г, 10об.% этанола) и 20 мл 0,61 моль/л раствора органического лиганда 2-MBI. Нужно отметить, что используемый органический лиганд вначале растворял труднорастворимый осадок хлорида серебра, а затем после 2-5-минут в растворе наблюдалось появление белого осадка. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 3,5 часов. В виде белого осадка из раствора выделили комплекс при помощи фильтрования, затем промывали 50 мл этилового спирта (10%). Полученный осадок белого цвета был высушен в вакуум-эксикаторе над гранулированным КОН до постоянной массы. Выход комплекса составил 68,5% от теоретического. Полученное координационное соединение серебра представляет с собой белый кристаллический порошок, устойчивый на воздухе.

Синтез монозамещенного бромидного комплекса [Ag(2-MBI)$_2$Br]. К раствору, содержащему этиловый спирт добавили 0,136 г бромида серебра. После перемешивание к раствору добавили 25 мл раствора 0,612 мол/л 2-MBI. После 2,5-часового перемешивания полученный осадок был отфильтрован и высушен в вакуум-эксикаторе над гранулированным КОН до постоянной массы. Выход комплекса составил 65,5% от теоретического. Полученное координационное соединения серебра(I) представляет с собой белый кристаллический порошок, устойчивый на воздухе.

Синтез бизамещенного сульфатного комплекса [Ag(2-MBI)$_2$(H$_2$O)]$_2$SO$_4$. Для получения сульфатного комплекса серебра смешали 30 мл водно-спиртового раствора сульфата серебра (0,136г) с 25 мл 0,64моль/л органического лиганда.

Через 2-3 минуты наблюдалось образование осадка. После двухчасового интенсивного перемешивания на магнитной мешалке был образован осадок белого цвета. Для промывания осадка использовали хлорную дистиллированную воду. Полученный осадок белого цвета был отфильтрован и высушен в вакуум-эксикаторе над гранулированным КОН до постоянной массы. Выход комплекса составил 60,5% от теоретического. Комплекс растворим в ДМФА и ДМСО. Нерастворим или мало растворим в ацетоне и бензоле.

Синтез бизамещенного роданидного комплекса [Ag(2-MBI)$_2$(H$_2$O)SCN]. К раствору, содержащему 0,136 г роданида серебра, добавили 25 мл раствор, содержащий 0,641 моль/л 2-меркаптобензимидазола. Спустя некоторое время из раствора выпал осадок. Осадок комплекса из раствора выделили фильтрованием, затем промыли ледяной дистиллированной водой. Полученный осадок белого цвета был высушен в вакуум-эксикаторе над гранулированным КОН до постоянной массы. Выход комплекса составил 70,5% от теоретического.

Таблица 2.6. - Данные элементного анализа комплексов Ag (I) с 2-меркаптобензимидазолом

№	Состав комплексов	Найдено, % (Вычислено, %)					
		Ag	**C**	**N**	**H**	**S**	**Г**
1	[Ag ($C_7H_6N_2S$)(H_2O)$_2NO_3$]	28,96 (28,87)	22,26 (22,45)	11,06 (11,23)	3.18 (3.21)	8.64 (8.56)	-
2	[Ag ($C_7H_6N_2S$)$_2$(H_2O)NO_3]	21,87 (21,34)	33.21 (33.20)	13,10 (13,83)	3.11 (3.16)	12.84 (12.60)	-
3	[Ag ($C_7H_6N_2S$)$_2$CI]	24,29 (24,36)	37,69 (37,88)	12,47 (12,63)	2,68 (2,71)	14,35 (14,43)	7,93 (8,00
4	[Ag ($C_7H_6N_2S$)$_2$Br]	22,06 (22,13)	34,23 (34,42)	11,44 (11,47)	2,43 (2,46)	13,10 (13,09)	16,37 (16,39
5	[Ag($C_7H_6N_2S$)$_2$(H_2O)$_2$]$_2SO_4$	20,65 (20,56)	15,87 (16,06)	10,74 (10,79)	2,78 (2,86)	18,35 (18,11)	-
6	[Ag ($C_7H_6N_2S$)$_2$(H_2O)SCH]	23,01 (22,92)	38,41 (38,22)	11,88 (12,04)	2,79 (2,76)	20,61 (20,38)	-

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Ag(I) С 2-МЕРКАПТОБЕНЗИМИДАЗОЛОМ

3.1. Определение констант ионизации 2-меркаптобензимидазола в водных и водно-органических растворителях

Для достижения более глубоко представления и понимания нахождения органических лигандов в растворе и изучение комплексообразования с их участием обработка экспериментальных данных при помощи современных компьютерных программ требует знания величин констант ионизации лиганда. В качестве комплексообразователя органического лиганда с ионом серебра использовался 2-меркаптобензимидазол. Экспериментальные результаты по pH-метрическому титрованию при определении КОС 2-меркаптобензимидазола представлены в экспериментальной части работы. Принимая во внимание экспериментальные результаты данных в таблицах 2.1-2.4 были построены график зависимости функции Беррума от pH раствора. В качестве иллюстрации на рисунке 3.1. представлена зависимость $\bar{n}$ от pH при различном содержании метанола в растворе.

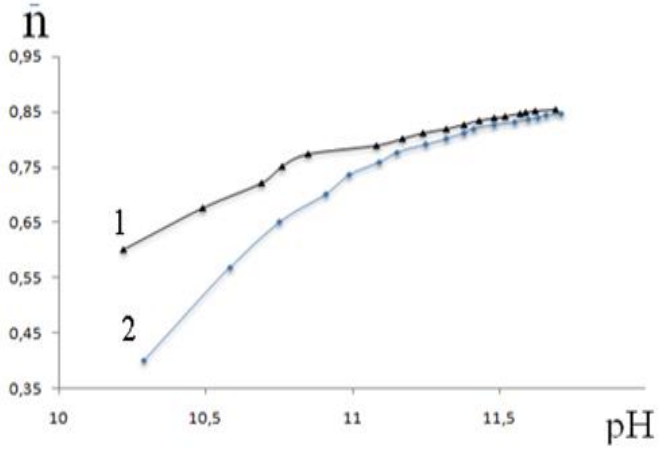


Рисунок 3.1. - Зависимость $\bar{n}$ от pH при 1-10 и 2-25 об.% метанола при 298К.

Изменения, которые показывает построенная кривая характерны для титрования слабой кислоты сильным основанием. Значение $\bar{n}$ в изученной системе изменяется в диапазоне 0,35-0,90. Установлено, что в изученной системе образуется одна заряженная частица, а процесс протонизации, вероятно, происходит посредством атома азота, который расположен в третьем положении имидазольного фрагмента. Наряду с другими факторами на кислотно-основные свойства лигандов оказывают влияние различные факторы. В том числе и среда, в которой исследуется КОС того или иного органического лиганда. На основании этого дальнейшие исследования были направлены на изучение влияния природы растворителя на кислотно-основные равновесия 2-MBI и численные значения pKa. Таблицы 2.1-2.4 отражают результаты опыта по исследованию КОС органического лиганда. Величины pK_a в средах различной концентрации неводного компонента представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. - Значение pKa 2-меркаптобензимидазола в зависимости от природы растворителя

Концентрация, объем.%	Растворитель				
	Вода [104]	Этанол	Метанол	ДМСО	ДМФА
10	9,60	10,27	11,50	4,31	5,52
25		10,38	11,55	4,33	5,60
35		10,57	11,59	4,36	5,65
45		10,61	11,65	4,38	5,70
55		10,80	11,69	4,57	5,82

Выявлено, что в зависимость от природы и концентрации растворителя и его содержание величин констант ионизации подвергаются изменению. Так, если сопоставить значение констант ионизации 2-MBI в спиртовых растворах, установлено, что в метаноле величина констант ионизации лиганда превосходит по сравнению аналогичное значения раствора с этанолом.

На кислотно-основные свойства оказывают влияние как природа алкилного радикала, так и её расположение в данном цикле. Причем сам имидазольный фрагмент ведет себя как основание. Это свойство проявляется в присутствии пиридинового атома азота. Наряду с этим нужно отметить, что кислотные свойства данного фрагмента претерпевают изменения из-за эффекта пиррольного атома N (pKa=6.9).

Согласно полученным данным в работе Мирзохонова Д.Ч. [109], в котором представлены результаты исследования по изучению кислотных и основных свойств производного имидазола 2-метилимидазола установлено, что данное органическое соединение протонируется через пиридиновый атом. Данный процесс представлен на схеме 3.1.

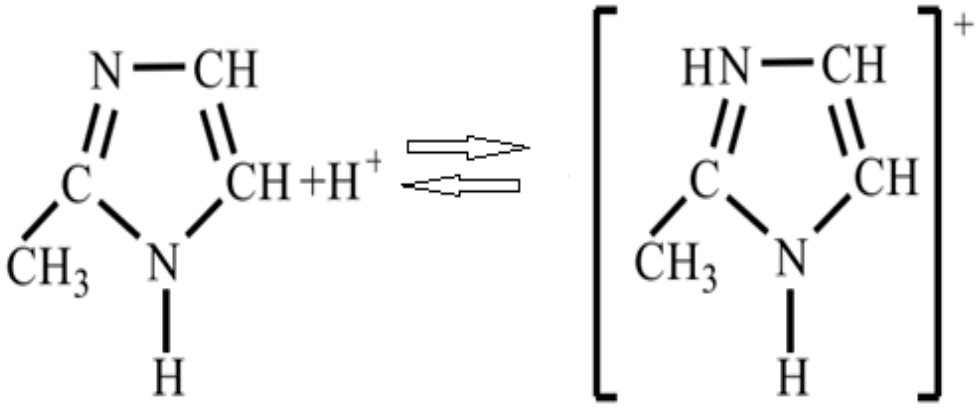


Схема 3.1. – Реакция протонирования 2-метилимидазола

Определены области доминирования 2-метилимидазола в зависимости от pH раствора. Выявлены максимальные формирования ионизированных и молекулярных форм в зависимости от среды раствора.

Сравнение полученных нами данных с литературными источниками показывает, что введение заместителей приводит к уменьшению кислотных свойст имидазола (табл. 3.1.). Сведения об изучении кислотно-основных свойств имидазола и его производных представлены в работе [104]. Представлены и обсуждены кислотно-основные, а также спектральные эффекты процесса

протонирования диаминсодержащих гетероциклов бензимидазольного ряда органических соединений. Для меркаптосодержащего производного значение pK_a составляет 4,45±0,05 при 298К. Этот экспериментальный факт указывает на то, что присоединение меркаптогруппы к его молекулам приводит к снижению его основных свойств.

Согласно литературным данным при возрастании содержания органического растворителя сила катионных кислот в начале увеличивается, а затем снижется [104]. В зависимости от природы органического растворителя рассчитана максимальная доля накопления ионизированных и молекулярных форм 2-меркаптобензимидазола при 298К. Рисунки 3.2. – 3.4. показывают влияние природы органического растворителя на выход различных форм органического лиганда.

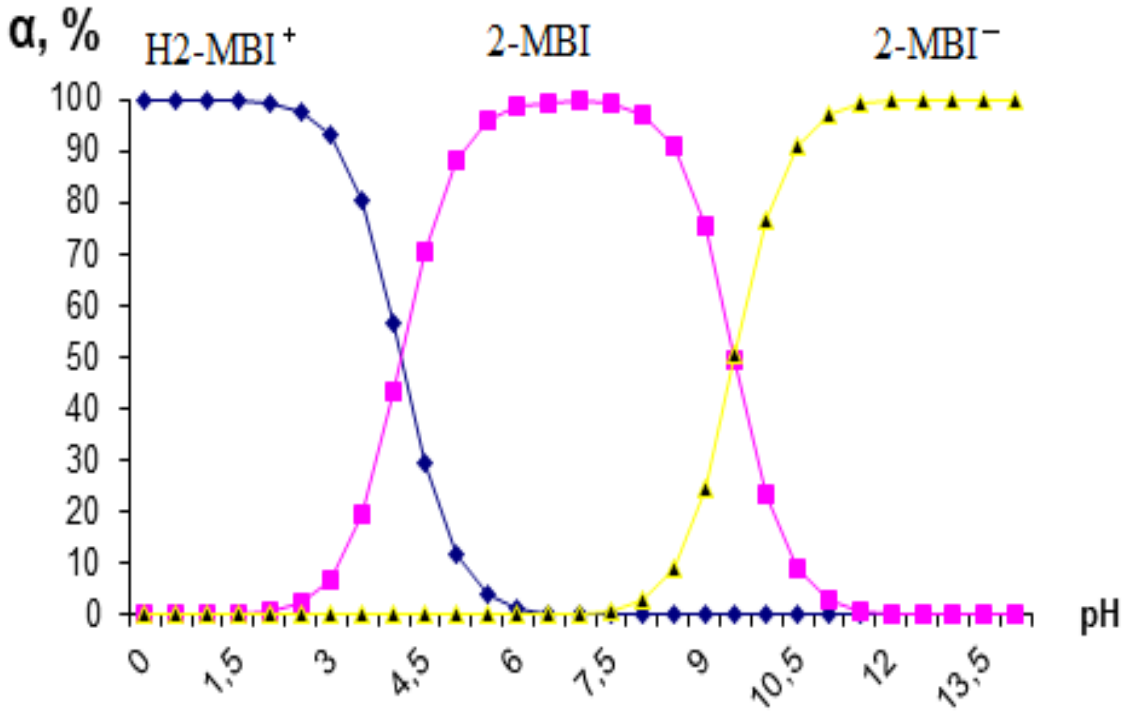


Рисунок 3.2. - Диаграмма распределения 2-MBI в растворе, содержащий 10об.% этанола.

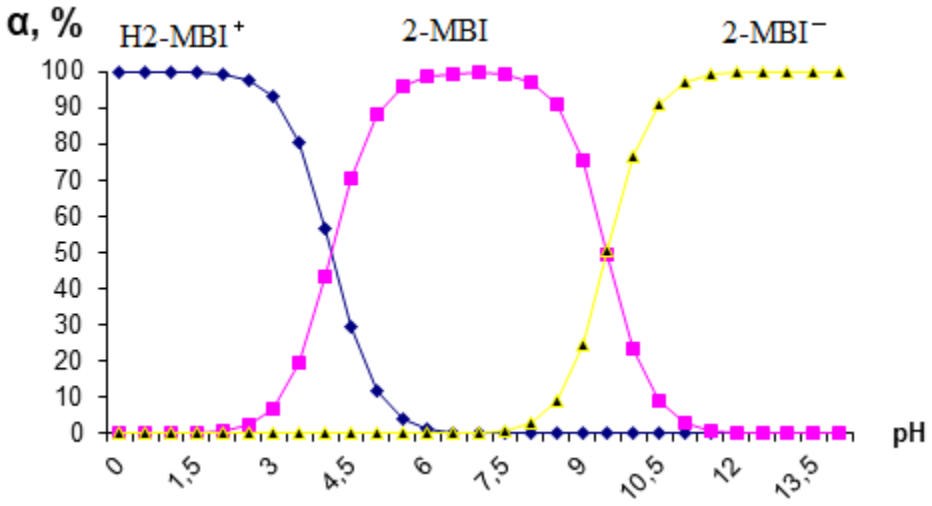


Рисунок 3.3. - Диаграмма распределения 2-MBI в растворе, содержащий 10 об.% ДМФА.

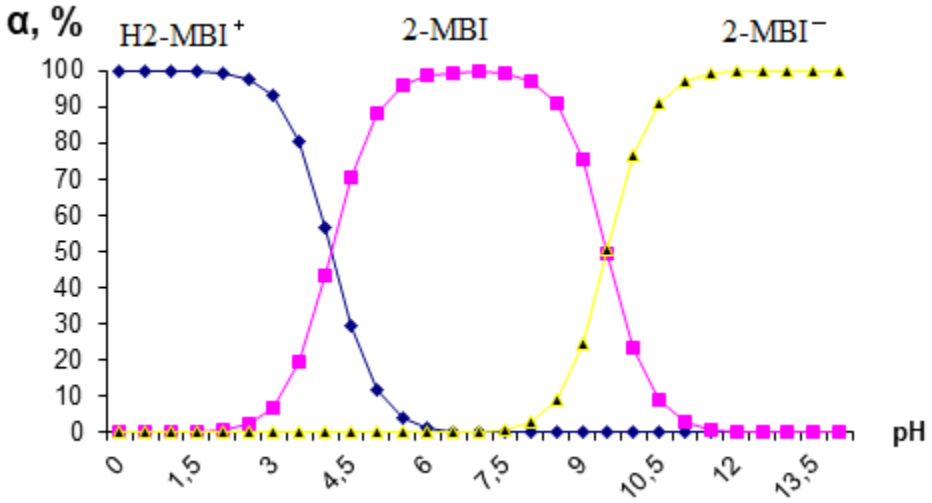


Рисунок 3.4. - Диаграмма распределения 2-MBI в растворе, содержащий 10 об.% ДМСО.

Полученные диаграммы распределения различных форм 2-MBI позволили определить области доминирования данного органического лиганда в изученной системе в зависимости от кислотности среды. Выявлено, что в сильнокислой области (pH 0,5-2,5) органическое соединение находится в протонированном состоянии. В нейтральной и слабощелочной области (pH 7,0-8,5) оно присутствует преимущественно в виде нейтральных молекул, а в сильнощелочной среде выше pH 10 происходит его депротонирование. Данные

экспериментальные результаты позволяют судить о нахождении органического лиганда в процессе комплексообразования с ионами металлов.

3.2. Влияние температуры на процесс комплексообразования Ag(I) с 2-меркаптобензимидазолом

Серебро проявляет стабильную степень окисления +1 (реже +2 и +3) и координационные числа 2, 4 и реже 3. Серебро, как комплексообразователь, согласно классификации Льюиса, относится к мягким кислотам, который предпочитает мягкие основания-лиганды. Оно способно образовывать различные по составу комплексные соединения как с органическими, так и неорганическими (аминокомплексы, серосодержащие, ацидокомплексы и т.п.). По активности данный металл-комплексообразователь занимает промежуточное положение между Au и Cu. Комплексообразующие свойства серебра в виде оксидов проявляются в реакциях при взаимодействии последнего с раствором аммиака, цианида и роданида калия, в результате которых образуются достаточно устойчивые комплексные соединения ($K_{уст.}=1,74\cdot10^{7}$). Как известно наиболее устойчивые комплексы серебро образует как с азот- так и с серосодержащими органическими лигандами. Проведенные исследования показали, что 2-меркаптобензимидазол в области pH=7-8 находится в основном в молекулярном состоянии. Экспериментальные результаты, которые представлены и обсуждаются в данном разделе опубликованы в научных журналах [104-А].

Учитывая плохую растворимость 2-меркаптобензимидазола в чистом воде, комплексообразование данного лиганда с серебром было исследовано в водно-органических растворах, в которых это соединение имеет хорошую растворимость.

Экспериментальные исследования показали, что на электродный потенциал оказывает изменение концентрация органического лиганда. С возрастанием количества органического лиганда в растворе потенциал системы уменьшается. Проведенные исследования показали, что при концентрациях 2-

меркаптобензимидазола равной 0,01 моль/л и ионов серебра 0,00001 моль/л наблюдается образование осадка светло-лимонного цвета. Вместе с тем при снижении концентрации 2-MBI до 0,001 образование осадка не наблюдалось, что дала возможность проводить потенциометрическое титрование. В качестве иллюстрации в таблице 3.2. представлены экспериментальные данные, полученные при измерении электродного потенциала системы Ag^{+}─2-MBI-спиртовый раствор (278-318К).

Таблица 3.2. - Влияние температуры на изменение потенциала системы Ag^{+}/Ag в процессе титрования раствора нитрата серебра раствором 2-MBI (278-318К)

E,мВ				
278 К	***288 К***	***298 К***	***308 К***	***318 К***
308	288	280	274	264
288	283	250	267	256
284	278	244	264	252
280	274	242	257	244
277	268	236	249	233
271	262	230	242	221
267	257	224	233	210
261	253	218	225	200
257	248	212	218	190
253	244	206	212	184
249	241	201	206	178
245	238	196	202	173
235	231	192	195	166
231	226	185	190	159
226	218	180	184	156
213	208	175	175	148
206	200	166	163	136
200	196	155	153	126
189	185	145	146	120

Продолжение таблицы 3.2.				
278 К	***288 К***	***298 К***	***308 К***	***318 К***
175	174	140	131	105
170	164	125	122	95
162	160	115	113	87

Полученные данные показывают, что несмотря на изменение температуры опыта при титровании системы Ag^+/Ag нитрата серебра раствором 2-MBI наблюдется снижение электродного потенциала изученной системы. Данный факт является результатом протекания процесса комплексообразования серебра с изученным лигандом.

Рассчитанные величины (равновесных концентраций металла-комплексообразователя и органического лиганда) в каждой точке титрования при комплексообразовании Ag (I) с 2-MBI представлены в таблице 3.3. Условия проведения эксперимента были следующими: $C_{Ag^+}=1\cdot10^{-3}$ моль/л, $C_{2\text{-}MBI}$=0,001моль/л, J=0.1 моль/л $NaClO_4$.

Таблица 3.3. - Значения электродного потенциала, равновесных концентрации иона металла и органического лиганда в процессе комплексообразования Ag(I) с 2-MBI в растворе вода-этанол (10об. %), Т=298К

E, В	ΔE, В	$[Ag^+]\cdot10^6$, моль/л	$[L]\cdot10^6$, моль /л	F^0
250	----	10.0	------	-----
244	6	7.8	------	------
242	8	7.2	2.63	139078.188
236	14	5.7	3.55	203863.878
230	20	4.5	5.09	231055.957
224	26	3.5	7.12	245768.657
218	32	2.8	9.53	259845.574
212	38	2.2	12.21	277522.588
206	44	1.7	15.12	300507.044
201	49	1.4	18.31	313272.355

				Продолжение таблицы 3.3.
196	54	1.2	21.58	332861.047
192	58	1.0	24.99	342598.746
185	65	0.75	31.93	361936.767
180	70	0.62	38.97	365787.325
175	75	0.51	45.95	381547.691
166	84	0.35	63.19	400480.602
155	95	0.22	96.18	409346.814
145	105	0.14	132.93	440703.922
140	110	0.114	155.85	458045.809
125	125	0.0598	208.19	618648.459
115	135	0.0382	254.46	748922.194
105	145	0.0244	296.0	953035.473

Выявлено, что по мере добавления титранта к раствору, содержащему нитрат серебра в водно-этанольном растворе величина электродного потенциала закономерно уменьшается. Данный факт указывает на участие в комплексообразовании иона металла-комплексообразователя с органическим лигандом. С применением полученных результатов построен график зависимости изменения электродного потенциала от равновесной концентрации 2-MBI (рис.3.5.).

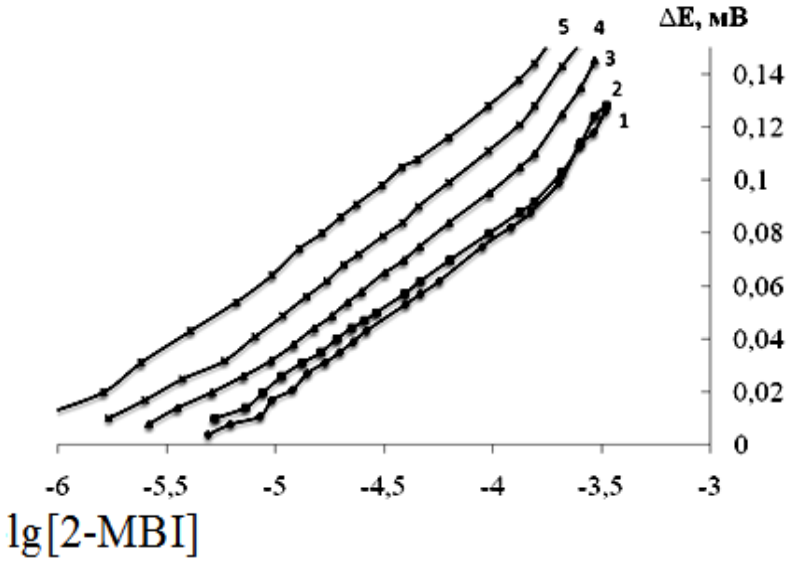


Рисунок 3.5. - Зависимость ΔE от -lg[2-MBI] для процесса комплексообразования Ag (I) с 2-MBI при: 1-298, 2-288, 3-298, 4-308 и 5-318К

Как показывают формы кривых графика зависимости ΔE от -lg[2-MBI] они имеют нелинейный характер. Данное явление характерно для систем, в которых протекает ступенчатый процесс комплексообразования. На кривых данной зависимости найдены две прямые с различными углами наклона (ν и 2ν), где ν=RT/nT. Данное явление соответствует последовательному присоединению двух молекул гетероцикла 2-MBI к иону комплексообразователю, состав которых можно представить следующим образом: [Ag2-MBI] и [Ag$(2\text{-MBI})_2$].

Наряду с классическими методами (метод Фридмана, нелинейный метод наименьших квадратов) для определения общих констант устойчивости образующихся комплексов в растворе по данным потенциометрического титрования, нами была использована компьютерная программа KEV (Constant Evaluator). Эта современная разработанная программа, которую можно использовать для обработки потенциометрических, спектрофотометрических и pH-метрических экспериментальных данных. При расчете величин констант устойчивости в программу требуется ввести экспериментальные данные

потенциометрического титрования: электродный потенциал, концентрации исходных реагентов в каждой точке титрования, кислотно-основное равновесие органического лиганда и его константу ионизации в зависимости от температуры, содержания и природы неводного компонента. Результаты данного расчета являются более точным и надежным относительно традиционных графических методов.

В связи с вышеизложенным при использовании данной программы в шаблоны для расчета вводят матрицу стехиометрической модели образования комплексов в изучаемой системе. Наряду с этим принимается в расчет кислотно-основное равновесие лиганда. В программу введены аналитические концентрации реагентов, изменение электродного потенциала индикаторного электрода в каждой точке титрования, предположительно протекающие реакции комплексообразования и величина констант ионизации 2-MBI (обратные величины констант ионизации или протонизации 2-MBI):

$$H2\text{-}MBI + H^{+} = H_2 2\text{-}MBI$$

$$Ag^{+} + 2\text{-}MBI = [AgH2\text{-}MBI]^{+}$$

$$Ag^{+} + 2(H2\text{-}MBI) = [Ag(H2\text{-}MBI)_2]^{+}$$

$$Ag^{+} + 3(H2\text{-}MBI) = [Ag(H2\text{-}MBI)_3]^{+}$$

$$Ag^{+} + 4(H2\text{-}MBI) = [Ag(H2\text{-}MBI)_4]^{+}$$

$$Ag^{+} + H_2 2\text{-}MBI = [AgH_2 2\text{-}MBI\ ]^{2+}$$

После обработки экспериментальных данных программа KEV выдала результаты: равновесная концентрация органического лиганда, металла и каждой комплексной формы, образующихся в растворе. В качестве примера в таблице 3.4. представлены результаты экспериментальных данных и их обработки с применением программы KEV.

Таблица 3.4. - Равновесные концентрации исходных и продуктов реакции комплексообразования серебра с 2-меркаптобензимидазолом в водных растворах этанола. CMe=0,00001моль/л, C2-MBI=0,001 моль/л, J=0,1моль/л

E,мВ	$C_L \cdot 10^5$ моль/л	$CAg^+ \cdot 10^5$ моль/л	$[L] \cdot 10^5$ моль/л	$[Ag] \cdot 10^5$ моль/л	$[AgL] \cdot 10^5$ моль/л	$[AgL_2] \cdot 10^5$ моль/л
355	0,00000398	0,00000996	7,666	7,959	2,000	8,312
345	0,00000794	0,00000992	2,436	5,515	4,404	5,815
339	0,00001186	0,00000988	5,758	3,420	6,457	2,015
331	0,00001575	0,00000984	1,198	1,995	7,839	5,092
319	0,00001961	0,00000980	2,318	1,138	8,650	1,087
306	0,00002344	0,00000977	3,969	6,959	9,054	1,947
293	0,00002724	0,00000973	6,200	4,548	9,244	3,106
282	0,00003101	0,00000969	9,002	3,160	9,328	4,553
280	0,00003475	0,00000965	1,228	2,323	9,355	6,228
270	0,00003846	0,00000962	1,6187	1,764	9,361	8,213
263	0,00004215	0,00000958	2,040	1,395	9,337	1,032
253	0,00004580	0,00000954	3,046	9,278	9,264	1,529
249	0,00004943	0,00000951	4,234	6,594	9,153	2,101
242	0,00005660	0,00000943	5,592	4,929	9,036	2,739
236	0,00006367	0,00000936	9,641	2,755	8,707	4,550
231	0,00007407	0,00000926	1,999	1,219	7,991	8,663
225	0,00008425	0,00000916	3,631	5,9615	7,0969	1,397
220	0,00009420	0,00000906	4,817	4,155	6,562	1,713
215	0,0001166	0,00000883	8,242	1,984	5,362	2,395
200	0,00014676	0,00000853	1,188	1,140	4,444	2,286
186	0,00017492	0,00000825	1,564	7,289	3,738	3,170

Важно отметить, что независимо от применения различных методов обработки результатов в настоящей работе нам удалось получить значительно близкие величины общих констант устойчивости. Все используемые методы расчетов дали удовлетворительное совпадение для моно- и двузамещенных 2-

меркаптобензимидазольных комплексов серебра независимо от температуры и методики проведения опыта. Данные величины рассчитаны с помощью НМНК (нелинейный метод наименьших квадратов. (см. таблицу 3.5. и 3.6) и обработанные с помощью программы KEV (табл. 3.6.) в широком интервале температур.

Таблица 3.5. – Общие константы устойчивости комплексных форм серебра с 2-MBI при 278-318К

Т,К	$lg\beta_1$	$lg\beta_2$
278	5,05±0,06	8,66±0,1
288	5,35±0,04	8,97±0,09
298	5,58±0,05	9,25±0,11
308	5,81±0,03	9,50±0,8
318	6,06±0,05	9,76±0,7

Таблица 3.6. – Общие константы устойчивости комплексных форм серебра с 2-MBI при 278-318(обработанные с помощью программы KEV)

Т,К	$lg\beta_1$	$lg\beta_2$
278	5,15±0,1	8,62±0,098
288	5,21±0,09	8,98±0,01
298	5,53±0,1	9,27±0,1
308	5,80±0,2	9,55±0,02
318	5,98±0,1	9,72±0,02

Возрастание температуры приводит к изменению как монолигандного, так и билигандного 2-меркаптобензимидазольного комплекса серебра. При 278К величина монозамещенного комплекса серебра составляет 5,05 логарифмических единиц. Для аналогичного состава комплекса общая константа при 298К увеличивается до 5,35 лог.ед., то ест в 1,06 раза больше по сравнению с комплексом, который формируется при более низкой температуре. Как температура опыта, так и природа органического лиганда оказывает

определенное влияние на стабильность образующихся комплексов.

В зависимости от «природы органического лиганда в растворе могут формироваться как две, так и трехзамещенные комплексные формы, а в некоторых случаях четырехзамещенные. При этом устойчивость комплексов меняется в зависимости от природы донорных атомов, входящих в состав гетероцикла» [18,45, 51, 86-90,113].

Выявлено, что в системах Ag-1-метил-2-меркаптоимидазол последовательно образуются три, а в системе Ag-1,2,4-триазолтиол четыре комплексные формы. При этом, «общие константы устойчивости для моно-, двух- и трехзамещенных 1-метил-2- меркаптоимидазольных комплексов составили: $lg\beta_1 = 8,20$; $lg\beta_2 = 11,17$; $lg\beta_3 = 14.06$, лог.ед, а для триазолтиольных комплексов Ag(I): $lg\beta_1 = 6,73$; $lg\beta_2 = 9,60$; $lg\beta_3 = 12,17$; $lg\beta_4 = 14,37$ лог. Ед.» [18,45].

В работе на основе литературных источников и собственных экспериментальных данных об изменениях устойчивости, образующихся комплексов серебра с другими органическими имидазолсодержащими лигандами было проведено сравнение.

Как известно, определение термодинамики (ΔG^0, ΔS^0, ΔH^0) процесса комплексообразования даёт основание судить о глубине протекания реакции участвующих регентов. При этом важно знать, что ключевым критерием самопроизвольности протекания комплексообразования является энергия Гиббса. Данный термодинамический параметр связан с константой равновесия комплексообразования:

$$\Delta G^0 = -2,202RTlgK$$

(R-универсальная газовая постоянная, Т-абсолютная температура в Кельвинах). Константа устойчивости комплексообразования определяется прочностью координации органического лиганда к металлу по отношению к прочности связывания растворителя с ионом комплексообразователя. Важно

отметить, что чем выше константа устойчивости образующихся комплексных форм в растворе, тем больше выделяется энергия при его образовании. Следовательно, стандартное изменение энергии Гиббса (ΔG^0) процесса комплексообразования будет более отрицательным. Этот факт свидетельствует о термодинамической стабильности и прочности комплексной формы, образующихся при взаимодействии лиганда и металла-комплексообразователя.

Наряду с этим нужно отметить, что изменение энтропии (ΔS^0) связано с упорядоченностью или, наоборот, разупорядоченностью системы комплексообразования, а энтальпия (ΔH^0) образования отражает внутренние энергетические изменения, которые связаны с разрывом химических связей в исходных реагентах, участвующих при комплексообразовании.

Полученные значения констант устойчивости были использованы для расчета термодинамических характеристик комплексообразования 2-меркаптобензимидазольных комплексов. Расчет термодинамических функций процесса комплексообразования серебра представлен в работе [113]. На рисунке 3.6. представлена зависимость величин общей констант устойчивости от обратной температуры для системы Ag-2-MBI-H_2O-S.

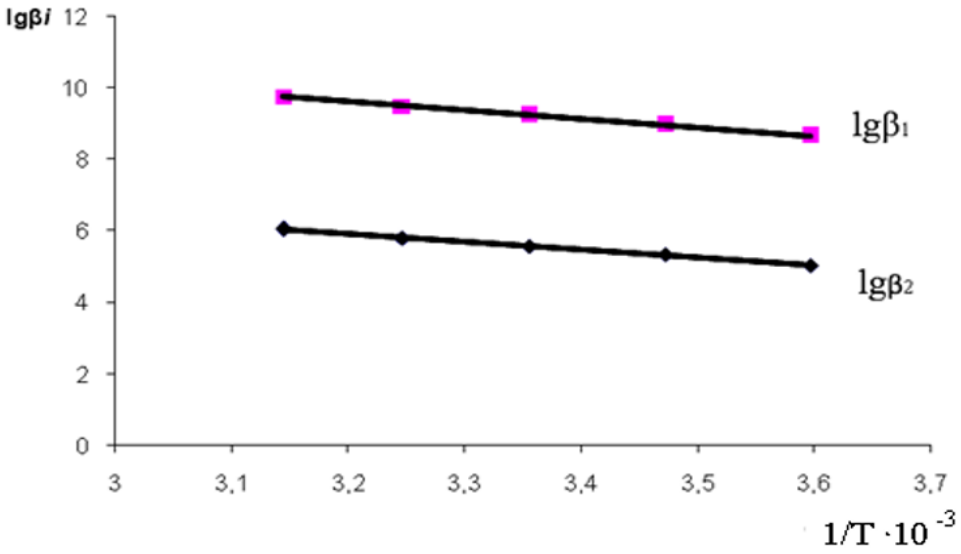


Рисунок 3.6. – Температурная зависимость общей констант устойчивости для 2-меркаптобензимидазольных комплексов Ag(I)

Графическим методом найдены значения энергии Гиббса и энтальпии для процесса комплексообразования. При этом величина энтропии найдена по уравнению Гиббса (1). Величины ΔG^0, ΔS^0 и ΔH^0 образования 2-меркаптобензимидазольных комплексов серебра изображены в виде таблицы 3.7.

Таблица 3.7. – Значения ΔG^0, ΔS^0 и ΔH^0 образования комплексов серебра (I) с 2-меркаптобензимидазолом

Реакция образования комплексов	ΔH,кДж/моль	ΔG, кДж/моль	ΔS, Дж/моль·К
Ag^++2-MBI $\leftrightarrows$[Ag2-MBI]$^+$	41,99±2,79	-29,40±0,3	247,91±9,39
Ag^++2(2-MBI) $\leftrightarrows$[Ag(2-MBI)$_2$]$^+$	46,24±1,22	-52,76±0,57	332,22±4,12

Анализ термодинамических величин процесса комплексообразования показали, что образования комплексов протекает с положительным изменением величины энтальпии. Этот экспериментальный факт свидетельствует в пользу поглощения тепла в процессе комплексообразования. Вместе с тем нужно отметить, что знак величины энтальпии не зависит от природы комплексной формы. При этом ΔG^0 образования комплекса отрицательна, что свидетельствует в пользу того, что реакция комплексообразования протекает самопроизвольно. Существенный вклад в данном процессе вносит энтропийный фактор.

Процесс комплексообразования протекает по-разному, в зависимости от влияния различных факторов. Как природа металла-комплексообразователя, лиганда, так и внешние факторы вносят определенный вклад в процесс протекания комплексообразования. Другой фактор, влияющий на равновесие комплексообразования, это природа растворителя. В этой связи исследование влияния данного компонента на равновесие комплексообразования имеет важное теоретическое и практическое значение при решении физико-химических и биохимических задач.

3.3. Влияние природы водно-спиртового раствора на процесс комплексообразования Ag(I) с 2-меркаптобензимидазолом

В продолжении работы нами были исследованы процессы комплексообразования Ag(I) с 2-MBI в водно-этанольных и водно-метанольных растворителях переменного состава. Для более детального исследования комплексообразующей способности производных имидазола, имеющее важное значение в биологии и медицине в данном разделе представлены результаты комплексообразования серебра с участием имидазолсодержащего органического лиганда 2-меркаптобензимидазола.

В литературе имеются данные о влиянии состава неводного растворителя на кислотно-основные свойства 1-метил-2-меркаптимидазола, 2-меркаптоимидазола, 2-метилимидазола, 2-этилимидазола и их комплексообразование с серебром(I) [49-53]. Выявлено, что «2-меркаптоимидазол относится к слабым основаниям. В зависимости от природы имидазолсодержащих органических лигандов в растворе образуются от трех до четырех комплексных форм. Изучены закономерности динамики сольватационных вкладов в изменении ΔG реакции протонирования 1-М2-МИ и комплексообразования с серебром» [50-51]. В предыдущем разделе установлены области доминирования 2-меркаптобензимидазола в широкой области pH. Была установлена форма нахождения протонированных, депротонированных и молекулярных форм данного органического лиганда, которые принимались во внимание при комплексообразовании с ионом серебра.

Ниже, в таблице 3.8. представлены данные, полученные при потенциометрическом титровании системы серебро-2-меркаптобензимидазол-вода-органический растворитель.

Таблица 3.8. – Результаты потенциометрического титрования и равновесные концентрации иона металла в растворе 55 об.% этанола при 25^{0}С. $C_{2\text{-МВИ}}$-0.001 моль/л, C_{Me}= 1·10^{-5} моль/л, J=0.1 моль/л перхлората натрия

E, мВ	ΔE, мВ	$C_L \cdot 10^6$,моль/л	$[Ag^+] \cdot 10^6$,моль/л	$[L] \cdot 10^6$,моль/л	F^O
302,1	---	-------	-------	--------	--------
297,0	5,1	3,98	8,2	0,46	-------
290,1	12,0	7,94	6,22	0,53	6,05
281,2	21,0	11,9	4,36	0,82	6,19
269,2	33,1	15,7	2,72	1,51	6,24
254,3	48,1	19,6	1,51	3,03	6,26
240,4	62,3	23,4	0,87	5,65	6,26
226,4	76,2	27,2	0,50	8,79	6,32
217,3	85,1	31,0	0,35	12,3	6,33
209,3	93,3	34,7	0,25	16,0	6,36
203,5	99,4	38,5	0,20	19,6	6,37
197,5	105,3	42,1	0,16	23,3	6,40
190,0	112,2	49,4	0,121	30,7	6,40
184,0	118,1	56,6	0,095	37,9	6,41
179,1	123,1	63,7	0,078	45,1	6,42
171,1	131,0	80,9	0,056	62,6	6,42
160,2	142,0	113	0,035	95,8	6,42
150,3	152,0	150	0,022	133	6,45
145,2	157,2	172	0,018	156	6,46
132,2	170,2	224	0,01	208	6,56
124,4	178,3	269	0,007	254	6,60
119,3	183,0	309	0,005	296	6,62
106,3	196,1	346	0,003	332	6,79
99,1	203,0	378	0,002	366	6,87

Полученные экспериментальные результаты потенциометрического титрования показали, что по мере добавления 2-меркаптобензимидазола к водно-этанольному раствору системы Ag^+/Ag^0 электродный потенциал изученной

системы закономерно уменьшался. Этот экспериментальный факт подтверждает участие 2-меркаптобензимидазола в реакции комплексообразования с ионом серебра. Такие исследования проводились и при других концентрациях метанола и этанола в растворе. В качестве примера в таблице 3.9. представлены данные, полученные при потенциометрическом титровании раствора нитрата серебра 2-меркаптобензимидазолом в водно-метанольной среде в среде 25 об.% CH_3OH.

Таблица 3.9. – Результаты потенциометрического титрования и равновесные концентрации иона металла в растворе 25 об.% метанола при 25^{0}С. $C_{2\text{-МВИ}}$-0.001 моль/л, $C_{Me}= 1\cdot10^{-5}$ моль/л, J=0.1 моль/л перхлората натрия

E, мВ	$C_{2\text{-МВИ}}\cdot10^6$, моль/л	$[Ag]^+\cdot10^6$ моль/л
323	-	-
306	3,98	9,96
294	7,93	9,92
280	11,85	9,88
269	15,75	9,84
246	19,60	9,80
218	23,43	9,76
197	27,23	9,72
185	31,01	9,68
178	34,70	9,65
176	38,50	9,61
169	42,14	9,57
155	49,42	9,50
147	56,60	9,43
140	63,67	9,36
120	80,88	9,19
100	113,4	8,50
88	149,6	8,27
62	223,60	7,76
50	269,0	7,30
40	309,22	6,90

Выполненные исследования показали, что для системы Ag^{+}─2-MBI ─H_2O─C_2H_5OH (55об.%) величина изменения потенциала (ΔE) в целом составляет 306 мВ. Исследования показали, что для системы Ag(I)-2-MBI, содержащей 55 об.%, величина ΔE составляет 203,0 мВ. С возрастанием содержания спиртов в растворе значение ΔE увеличивается. Для определения характера комплексообразования Ag(I) с 2-MBI по данным потенциометрического титрования был построен график зависимости ΔE от – lg [L] (рис. 3.7.) при различном содержании этилового спирта (25, 35, 45 и 55 об. %), по которому определяли количество частиц, образующихся в системе Ag(I) с 2-MBI при 298 К, где S – об. % C_2H_5OH.

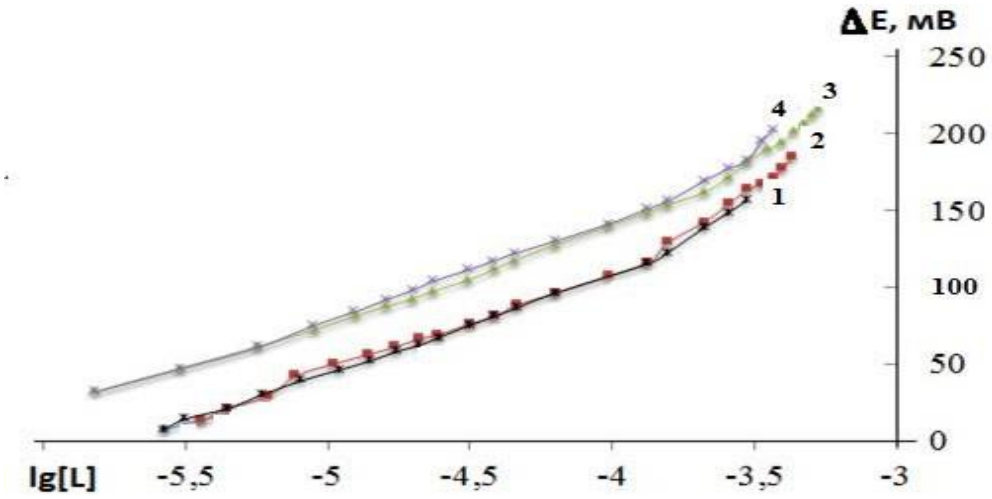


Рисунок 3.7. – Зависимость ΔE от – lgC_L для комплексов Ag(I) с 2-MBI при различных концентрациях этанола: 1 – 25%, 2 – 35%, 3 – 45%, 4 – 55% и температуре 298К. Ионная сила раствора составляла 0,1 моль/*л*

Данная зависимость дала возможность определить количество комплексных форм серебра с 2-меркаптобензимидазолом, образующихся в растворе. В условиях избыточной концентрации 2-меркаптобензимидазола в растворе тангенс угла наклона прямой данной зависимости сохраняет постоянное значение, который соответствует образованию двух комплексных форм изученной системы. Наряду с этим при снижении концентрации 2-меркаптобензимидазола независимо от содержания неводного растворителя

тангенс угла значительно меньше, что указывает на то, что в данной системе протекает ступенчатое комплексообразование. Для определения количественной характеристики (общих констант устойчивости) процесса комплексообразования Ag(I) с 2-MBI применялись различные методы, в том числе нелинейный метод наименьших квадратов и разработанная программа constant evaluator (KEV). В качестве примера в таблице 3.10. представлены результаты определения величины общих констант устойчивости комплексов серебра.

Таблица 3.10. – Численные значения констант образования комплексов серебра (I) с 2-меркаптобензимидазолом в водных растворах этанола, рассчитанные НМНК

Концентрация этанола (об.%)	10	25	35	45	55
$lg\beta_i$					
$lg\beta_1$	5,58±0,05	5,66±0,06	5,73±0,05	6,19±0,04	6,28±0,05
$lg\beta_2$	9,25±0,11	9,84±0,09	10,05±0,07	10,09±0,08	10,38±0,09

Показано, что значения $lg\beta_i$ изменяются в зависимости от содержания этанола в растворе. Для достоверности полученных данных для расчета величин констант устойчивости была использована программа KEV (таблицы 3.11. и 3.12.). Нужно отметить, что при расчете величин констант устойчивости учитывались кислотно-основные свойства органического лиганда в водно-органических растворах.

Таблица 3.11. – Величины констант устойчивости 2-меркаптобензимидазольных комплексов серебра в этанольном растворе, рассчитанные с применением программы KEV

Концентрация этанола, об.%	25	35	45	55
$lg\beta_1[Ag2\text{-}MBI]^+$	5,63±0,04	5,64±0,05	5,84±0,05	5,93±0,1
$lg\beta_2[Ag(2\text{-}MBI)_2]^+$	9,63±0,08	9,67±0,03	9,75±0,06	9,76±0,1

Таблица 3.12. – Величины констант устойчивости 2-меркаптобензимидазольных комплексов серебра в метанольном растворе, рассчитанные с применением программы KEV

Концентрация метанола, об.%	10	25	35	45	55
$lg\beta_1$	6,44±0,07	7,12±0,05	7,59±0,04	7,85±0,03	8,10±0,1
$lg\beta_2$	10,62±0,09	11,22±0,08	11,68±0,05	12,02±0,07	12,52±0,01

Сравнение данных величин $lg\beta_i$ двумя независимыми методами показало, что они мало отличаются друг от друга. При этом, наряду с нелинейным методом наименьших квадратов, результаты обработки с применением компьютерной разработанной программы показали, что комплексообразование имеет ступенчатый характер. Выявлено, что природа растворителя оказывает влияние на устойчивость 2-меркаптобензимидазольных комплексов, но не изменяет характер комплексообразования. Общие константы устойчивости комплексов в метанольном растворе имеют большое значение по сравнению с раствором этанола. Для монолигандного комплекса серебра с 2-меркаптобензимидазолом величина констант устойчивости имеет значение 6,44 лог.ед., тогда как в этанольном растворе эта величина равняется 5,58 лог.ед.

При увеличении содержания как этанола, так и метанола в растворе наблюдается увеличение величин констант устойчивости комплексов. Вероятно, это изменение объясняется тем, что в метанольной среде Ag^+ слабо сольватируется. Этот экспериментальный факт можно объяснить тем, что донорное число метанола ниже, и его молекулы слабо координированы с ионом серебра, который дает возможность легче замещать его на 2-меркаптобензимидазол. При этом также можно предположить, что меньший размер молекулы метанола снижает стерическое затруднение при замещении в первой координационной сфере комплексной формы серебра.

При сопоставлении наших данных с литературными источниками [96] в которых представлены данные комплексообразования серебра(I) с имидазолин-5-тионом в водных растворах этанола было выявлено, что устойчивость комплексов серебра с имидазолин-5-тионом превосходит устойчивость 2-меркаптобезимидазольных комплексов этого металла во всех концентрациях этанола. Если устойчивость комплекса серебра, содержащего одну молекулу имидазолин-5-тиона в растворе 25 об.% равняется значению 6,33 лог.ед., то для комплекса, содержащего 2-меркаптобензимидазола при тех же условиях эта величина равна 5,66. Вместе с тем выявлено, что увеличение содержания неводного компонента приводит к возрастанию устойчивости комплексов серебра как с имидазолин-5-тионом, так и 2-меркаптобезимидазолом.

Таким образом выявлено, что при переходе от растворов, которые не содержат органический компонент к водно-органическим растворам наблюдается незначительное уменьшение кислотных свойств свободного 2-меркаптобензимидазола. Этот экспериментальный факт можно объяснить тем, что молекулярная структура 2-меркаптобензимидазола становится более устойчивой.

3.4. Комплексообразование Ag(I) с 2-меркаптобензимидазолом в растворах вода-ДМФА и вода-ДМСО

Изучение влияния состава ДМФА и ДМСО на равновесие комплексообразования ионов металлов с органическими лигандами является актуальным для создания новых материалов, гидрометаллургии, фармакологии и позволяет управлять реакционной способности ионных систем. Такие апротонные растворители обладают выраженными донорными свойствами по отношению к катионам металлов. Это позволяет соединениям прочно связывать ионы металлов с сольватными комплексами, конкурируя с другими органическими лигандами. Знание данного механизма важно для

прогнозирования устойчивости комплексных соединений в растворах. Исследование комплексообразования в водно-спиртовых растворах дало возможность выявить определенные закономерности изменения устойчивости комплексов и термодинамику образования комплексов в растворе. Были представлены изменения величин свободной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии процесса комплексообразования. Величина ΔG во всех стадиях имеет отрицательный знак, свидетельствующий в пользу того, что реакция комплексообразования протекает самопроизвольно. Существенный вклад в данном процессе вносит энтропийный фактор. Вместе с тем выявлено, что как природа, так и увеличение содержания спиртовых растворов (этанола и метанола) приводит к возрастанию устойчивости комплексов серебра с 2 меркаптобензимидазолом. Как показал анализ литературы на комплексообразование оказывает значительное влияние природа растворителя. В этой связи перед нами была задача изучить комплексообразование серебра(I) с 2-меркаптобензимидазолом, в том числе в растворах вода-ДМСО и вода-ДМФА. В таблицах 3.13.-3.18. представлены данные потенциометрического титрования для системы Ag+─H2O-OS (где OS-ДМФА, ДМСО) при 250С.

Таблица 3.13. – Экспериментальные результаты потенциометрического титрования раствора Ag^+ раствором 2-меркаптобензимидазола. Рассчитанные равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции и в среде 10об.% ДМСО при 25^0С. $C_L=1\cdot10^{-3}$ моль/л, $C_{Ag^+}=1\cdot10^{-5}$ моль/л, J=0.1 моль/л $NaClO_4$

E, мВ	$C_{Ag^+}\cdot10^{-6}$ моль/л	$C_L\cdot10^{-4}$ моль/л	$[Ag]\cdot10^{-9}$ моль/л	$[2МБИ]\cdot10^{-4}$ моль/л	$AgL_1\cdot10^{-6}$ моль/л	$AgL_2\cdot10^{-6}$ моль/л
519	9,96	0,0398	0,006478	0,004646	3,44971	0,03222
510	9,92	0,794	0,003631	0,014676	6,10818	0,18024
503	9,88	0,119	0,001909	0,034095	7,45951	0,51134
485	9,84	0,157	0,001125	0,060286	7,77280	0,94213
473	9,81	0,196	0,073400	0,091095	7,66258	1,40342

Продолжение таблицы 3.13.

E, мВ	$C_{Ag^+}\cdot10^{-6}$ моль/л	$C_L\cdot10^{-4}$ моль/л	$[Ag]\cdot10^{-9}$ моль/л	$[2МБИ]\cdot10^{-4}$ моль/л	$AgL_1\cdot10^{-6}$ моль/л	$AgL_2\cdot10^{-6}$ моль/л
455	9,77	0,234	0,052598	0,122959	7,41171	1,83231
443	9,73	0,272	0,039726	0,156042	7,10399	2,22875
433	9,69	0,313	0,031186	0,189899	6,78688	2,59125
427	9,65	0,347	0,025322	0,223436	6,48397	2,91283
422	9,62	0,385	0,020935	0,258205	6,19473	3,21592
419	9,58	0,421	0,017731	0,291634	5,92723	3,47542
413	9,51	0,494	0,013170	0,360138	5,43954	3,93866
402	9,43	0,566	0,010196	0,428741	5,00966	4,31838
395	9,36	0,537	0,814968	0,496952	4,64122	4,63729
381	9,19	0,809	0,514017	0,664255	3,91287	5,22573
367	8,87	1,130	0,264468	0,981428	2,97440	5,86915
236	8,5	1,501	0,147415	1,351345	2,28285	6,20241
353	8,28	1,720	0,110251	1,572537	1,98694	6,28204
341	7,76	2,241	6,183261	2,097459	1,48625	6,26757
333	7,31	2,690	4,07118	2,553177	1,19119	6,11474
330	6,91	3,091	2,93121	2,958941	9,93947	5,91312
323	6,54	3,4555	2,220496	3,334672	8,4856	5,68922
317	6,22	3,7811	1,773797	3,659850	7,43954	5,47427
313	5,92	4,0758	1,451904	3,964868	6,5971	5,25885
305	5,79	4,2129	1,334682	4,097067	6,26656	5,16201
301	5,66	4,3438	1,228502	4,229298	5,95458	5,06331
297	5,53	4,4691	1,132781	4,360569	5,66067	4,96283
295	5,41	4,5887	1,051736	4,482367	5,40244	4,86872
294	5,33	4,7033	9,812668	4,598927	5,17159	4,78186
292	5,19	4,8132	9,173535	4,710811	4,95237	4,69057
290	5,08	4,9187	8,609685	4,818098	4,75382	4,60506
288	4,98	5,0199	8,104523	4,921114	4,57058	4,52221

Таблица 3.14. Экспериментальные результаты потенциометрического титрования раствора Ag^+ раствором 2-меркаптобензимидазола. Рассчитанные равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции и в среде 25 об.% ДМСО при 25^0С. $C_L=1\cdot10^{-3}$ моль/л, $C_{Ag^+}=1\cdot10^{-5}$ моль/л, J=0.1 моль/л $NaClO_4$

E, мВ	$C_{Ag^+}\cdot10^{-6}$ моль/л	$C_L\cdot10^{-4}$ моль/л	$[Ag]\cdot10^{-9}$ моль/л	$[2МБИ]\cdot10^{-4}$ моль/л	$AgL_1\cdot10^{-6}$ моль/л	$AgL_2\cdot10^{-6}$ моль/л
513	9,96	0,0398	0,006338	0,00341	3,6052	0,0163
501	9,92	0,0794	0,003281	0,01194	6,53464	0,1039
489	9,88	0,1197	0,001512	0,03184	8,02748	0,3402
481	9,84	0,1572	0,083236	0,06010	8,34035	0,6672
462	9,80	0,1960	0,053250	0,09291	8,24754	1,0199
450	9,77	0,2343	0,038167	0,12631	8,03701	1,3513
440	9,73	0,2727	0,029043	0,16062	7,77687	1,6626
430	9,69	0,3111	0,023038	0,19545	7,50666	1,9529
422	9,65	0,3479	0,018916	0,22975	7,24516	2,2156
412	9,62	0,3858	0,015821	0,26515	6,99351	2,4682
407	9,58	0,4215	0,013550	0,29906	6,75537	2,6891
396	9,51	0,4940	0,010282	0,36827	6,31271	3,0944
385	9,43	0,5661	0,810611	0,43730	5,90929	3,4396
377	9,36	0,6373	6,588378	0,50570	5,55471	3,7394
371	9,19	0,8097	4,298885	0,67311	4,82425	4,3227
362	8,87	1,1301	2,313676	0,98971	3,8175	5,0293
353	8,51	1,5101	1,334151	1,35870	3,02179	5,4648
347	8,28	1,7201	1,012612	1,57931	2,66588	5,6039
340	7,76	2,2418	5,822021	2,10299	2,04102	5,7131
331	7,31	2,6902	3,890180	2,55784	1,65874	5,6473
323	6,91	3,0917	2,828647	2,96297	1,39712	5,5101
319	6,54	3,4601	2,158361	3,33819	1,20108	5,3367
313	6,22	3,7817	1,733188	3,66299	1,05832	5,1599
310	5,92	4,0819	1,424647	3,96768	9,42273	4,9763
302	5,79	4,2101	1,311776	4,09976	8,96502	4,8921

Продолжение таблицы 3.14.

E, мВ	$C_{Ag^+}\cdot10^{-6}$ моль/л	$C_L\cdot10^{-4}$ моль/л	$[Ag]\cdot10^{-9}$ моль/л	$[2МБИ]\cdot10^{-4}$ моль/л	$AgL_1\cdot10^{-6}$ моль/л	$AgL_2\cdot10^{-6}$ моль/л
296	5,66	4,3414	1,209377	4,23186	8,53152	4,8056
292	5,53	4,4692	1,116604	4,36302	8,12189	4,7166
284	5,41	4,5887	1,038138	4,48471	7,61060	4,6328
282	5,33	4,7033	9,697147	4,60119	7,43787	4,5552
283	5,19	4,8132	9,081289	4,71292	7,13461	4,4756
280	5,08	4,9187	8,523694	4,82021	6,84897	4,3942
278	4,98	5,0199	8,032810	4,92313	6,59242	4,3199

Таблица 3.15. – Экспериментальные результаты потенциометрического титрования раствора Ag^+ раствором 2-меркаптобензимидазола. Рассчитанные равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции и в среде 35 об.% ДМСО при 25^0C. $C_L=1\cdot10^{-3}$ моль/л, $C_{Ag^+}=1\cdot10^{-5}$ моль/л, J=0.1 моль/л $NaClO_4$

E,мВ	$C_{Ag^+}\cdot10^{-6}$ моль/л	$C_L\cdot10^{-4}$ моль/л	$[Ag]\cdot10^{-10}$ моль/л	$[2\text{-МБИ}]\cdot10^{-4}$ моль/л	$AgL_1\cdot10^{-6}$ моль/л	$AgL_2\cdot10^{-6}$ моль/л
490	9,96	0,0398	0,00061	0,00021	3,95974	0,000073
465	9,92	0,0794	0,00020	0,00134	7,82453	0,000821
430	9,88	0,1191	0,00138	0,02132	9,72234	0,01919
401	9,84	0,1570	0,05063	0,05839	9,73671	0,05264
385	9,83	0,1965	0,03027	0,09713	9,68265	0,08708
374	9,77	0,2349	0,02167	0,13492	9,62806	0,12027
363	9,73	0,2721	0,01679	0,17285	9,56021	0,15299
356	9,69	0,3111	0,01367	0,21081	9,49108	0,18524
350	9,65	0,3470	0,01154	0,24702	9,42228	0,21,617
344	9,62	0,3802	0,99521	0,28569	9,36241	0,24764
339	9,58	0,4211	0,87735	0,32171	9,29438	0,27684
333	9,51	0,4943	0,70542	0,39468	9,16793	0,33501
325	9,43	0,5667	0,58771	0,46679	9,0337	0,39041
317	9,36	0,6371	0,50316	0,71008	8,91123	0,44374

Продолжение таблицы 3.15.						
E,мВ	E,мВ	E,мВ	E,мВ	E,мВ	E,мВ	E,мВ
311	9,19	0,8098	0,36866	1,03174	8,61966	0,66655
306	8,87	1,1301	0,23824	1,03102	8,09439	0,77323
302	8,51	1,5101	0,16279	1,40311	7,52134	0,97703
297	8,28	1,7201	0,13457	1,62459	7,19659	1,08206
291	7,76	2,2419	9,15652	2,14641	6,47262	1,28646
284	7,31	2,6902	6,88238	2,59975	5,89137	1,41794
278	6,91	3,0917	5,46848	3,00202	5,40653	1,50292
267	6,54	3,4601	4,48277	3,37560	4,98248	1,55708
271	6,22	3,7819	3,80479	3,69887	4,63325	1,58637
265	5,92	4,0817	3,27887	4,00111	4,31962	1,60005
255	5,79	4,2101	3,07776	4,13223	4,18765	1,60204
260	5,66	4,3414	2,89064	4,26308	4,05798	1,60173
251	5,53	4,4690	2,71711	4,39310	3,93078	1,59895
256	5,41	4,5887	2,56645	4,51411	3,81514	1,59461
245	5,32	4,7033	2,43304	4,63114	3,70954	1,59022
253	5,19	4,8132	2,31014	4,74141	3,60661	1,58316
250	5,08	4,9187	2,19642	4,84774	3,50613	1,57365
245	4,98	5,0199	2,09510	4,94901	3,41481	1,56499

Таблица 3.16. – Экспериментальные результаты потенциометрического титрования раствора Ag^+ раствором 2-меркаптобензимидазола. Рассчитанные равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции и в среде 45 об.% ДМСО при 25^0C. $C_L=1\cdot10^{-3}$ моль/л, $C_{Ag^+}=1\cdot10^{-5}$ моль/л, J=0.1 моль/л $NaClO_4$

E,мВ	$C_{Ag^+}\cdot10^{-6}$ моль/л	$C_L\cdot10^{-4}$ моль/л	$[Ag]\cdot10^{-9}$ моль/л	$[2\text{-МБИ}]\cdot10^{-4}$ моль/л	$AgL_1\cdot10^{-6}$ моль/л	$AgL_2\cdot10^{-6}$ моль/л
501	9,96	0,0398	0,006218	0,00228	3,74676	0,00320
489	9,92	0,0794	0,002911	0,00974	6,98873	0,02380
480	9,88	0,1191	0,001086	0,03111	8,69483	0,09860
467	9,84	0,1574	0,055041	0,06106	9,07742	0,21216
457	9,80	0,1963	0,034901	0,09741	9,11371	0,33724

Продолжение таблицы 3.16.

E,мВ	E,мВ	E,мВ	E,мВ	E,мВ	E,мВ	E,мВ
445	9,77	0,2347	0,025352	0,13488	9,05783	0,45866
435	9,73	0,2724	0,019681	0,17914	8,95576	0,57736
423	9,69	0,3111	0,015975	0,07135	8,83747	0,69275
414	9,65	0,3470	0,013423	0,43012	8,71406	0,80170
405	9,62	0,3856	0,011492	0,28154	8,59427	0,91081
396	9,58	0,4219	0,011614	0,31504	8,46908	1,01031
387	9,51	0,4941	0,796837	0,38712	8,22661	1,20371
379	9,43	0,5667	0,653605	0,45714	7,98286	1,38178
372	9,36	0,6373	0,551017	0,52778	7,75721	1,54768
366	9,19	0,8091	0,389146	0,69741	7,24138	1,90978
361	8,87	1,1304	0,235799	1,01103	6,39131	2,45512
356	8,51	1,5113	0,150723	1,38124	5,56889	2,91604
351	8,28	1,7202	0,120165	1,16012	5,14546	3,12252
347	7,76	2,2411	7,572724	2,12123	4,29696	3,45546
343	7,31	2,6909	5,372267	2,58147	3,69769	3,60694
338	6,91	3,0912	4,077129	2,98120	3,24521	3,66072
330	6,54	3,4614	3,215815	3,35456	2,88042	3,65637
325	6,22	3,7803	2,646991	3,68123	2,59946	3,61788
320	5,92	4,0810	2,220802	3,98021	2,36081	3,55691
313	5,79	4,2101	2,061641	4,11023	2,26410	3,52383
317	5,66	4,3404	1,915583	4,24145	2,17120	3,48707
301	5,53	4,4692	1,781902	4,37854	2,08165	3,44653
296	5,41	4,5878	1,667441	4,51234	2,00194	3,40638
291	5,31	4,7037	1,566972	4,61891	1,92980	3,36854
288	5,19	4,8111	1,475644	4,72560	1,86123	3,32723
287	5,08	4,9101	1,392216	4,83113	1,79584	3,28281
286	4,98	5,0194	1,318363	4,93037	1,73661	3,24211

Таблица 3.17. – Экспериментальные результаты потенциометрического титрования раствора Ag^+ раствором 2-меркаптобензимидазола. Рассчитанные равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции и в среде 55 об.% ДМСО при 25^0С. $C_L=1\cdot10^{-3}$ моль/л, $C_{Ag^+}=1\cdot10^{-5}$ моль/л, J=0.1 моль/л $NaClO_4$

E, мВ	$C_{Ag^+}\cdot10^{-6}$ моль/л	$C_L\cdot10^{-4}$ моль/л	$[Ag]\cdot10^{-10}$ моль/л	$[[2МБИ]]\cdot10^{-4}$ моль/л	$AgL_1\cdot10^{-6}$ моль/л	$AgL_2\cdot10^{-6}$ моль/л
485	9,96	0,0398	0,000618	0,001880	3,75519	0,01799
473	9,92	0,0794	0,000284	0,007490	6,92376	0,13211
464	9,88	0,119	0,000102	0,025072	8,32032	0,53140
454	9,84	0,157	0,004888	0,052301	8,25174	1,09938
442	9,87	0,196	0,002895	0,083858	7,83645	1,67398
430	9,77	0,234	0,001973	0,116037	7,38870	2,18399
421	9,73	0,272	0,001442	0,014924	6,94533	2,64047
412	9,69	0,310	0,001105	0,183148	6,53204	3,04745
403	9,65	0,347	0,088095	0,216704	6,16095	3,40095
395	9,62	0,385	0,071710	0,251483	5,81996	3,72833
387	9,58	0,421	0,059988	0,284934	5,51621	4,00380
380	9,51	0,494	0,043659	0,353510	4,98095	4,48539
375	9,43	0,566	0,033224	0,422230	4,52734	4,86944
367	9,36	0,637	0,026205	0,490582	4,14895	5,18485
355	9,19	0,809	0,016131	0,658289	3,42707	5,74680
342	8,87	1,130	0,806705	0,976237	2,54156	6,32037
328	8,51	1,501	0,441088	1,346902	1,91730	6,57829
317	8,28	1,720	0,327332	1,568451	1,65688	6,61985
308	7,76	2,240	0,181240	2,094034	1,22481	6,53338
300	7,31	2,690	0,184711	2,550170	9,75011	6,33381
292	6,91	3,090	8,489513	2,956222	8,09936	6,09921
288	6,54	3,460	6,409110	3,332163	6,89215	5,85014
283	6,22	3,780	5,107311	3,657491	6,02848	5,61664
275	5,92	4,080	4,172423	3,962610	5,33579	5,38610

Продолжение таблицы 3.17.						
E, мВ	E, мВ	E, мВ	E, мВ	E, мВ	E, мВ	E, мВ
270	5,79	4,211	3,832645	4,094864	5,06484	5,28313
263	5,66	4,340	3,525411	4,227133	4,80939	5,17871
260	5,53	4,469	3,248333	4,358441	4,56906	5,07277
253	5,41	4,588	3,014101	4,480272	4,35817	4,97388
249	5,32	4,703	2,810741	4,596874	4,16980	4,88274
246	5,19	4,813	2,628145	4,708721	3,99373	4,79036
244	5,08	4,918	2,463201	4,816120	3,82849	4,69690
239	4,98	5,019	2,318322	4,919140	3,68035	4,61173

В качестве примера в таблицах 3.18. – 3.20. также представлены результаты потенциометричесого титорвания в растворах вода-ДМФА при 25^0C, содержащий 10, 25 и 25 об.% ДМФА.

Таблица 3.18. – Экспериментальные результаты потенциометрического титрования раствора Ag^+ раствором 2-меркаптобензимидазола. Рассчитанные равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции и в среде 10 об.% ДМФА при 25^0C. $C_L=1\cdot10^{-3}$ моль/л, $C_{Ag^+}=1\cdot10^{-5}$ моль/л, J=0.1 моль/л $NaClO_4$

E,мВ	$C_{Ag^+}\cdot10^{-6}$ моль/л	$C_L\cdot10^{-4}$ моль/л	$[Ag]\cdot10^{-9}$ моль/л	$[2\text{-МБИ}]\cdot10^{-4}$ моль/л	$AgL_1\cdot10^{-6}$ моль/л	$AgL_2\cdot10^{-6}$ моль/л
517	9,96	0,0398	0,0064	0,004587	3,48925	0,01555
504	9,92	0,0794	0,0035	0,014912	6,26427	0,09075
501	9,88	0,1191	0,0018	0,035827	7,76927	0,27044
487	9,84	0,1573	0,0013	0,064220	8,23749	0,51397
472	9,81	0,1961	0,0720	0,097220	8,29281	0,78331
463	9,77	0,2340	0,0531	0,130942	8,19615	1,04279
453	9,73	0,2724	0,0412	0,165598	8,02714	1,29149
443	9,69	0,3107	0,0339	0,200776	7,83133	1,52765
431	9,65	0,3471	0,0277	0,235391	7,62995	1,74497
429	9,62	0,3853	0,0230	0,271092	7,43035	1,95705
423	9,58	0,4211	0,0201	0,305247	7,23362	2,14527

Продолжение таблицы 3.18.						
E,мВ	E,мВ	E,мВ	E,мВ	E,мВ	E,мВ	E,мВ
419	9,51	0,4942	0,0155	0,374871	6,85725	2,49751
415	9,43	0,5665	0,0124	0,444193	6,50044	2,80537
403	9,36	0,6374	0,0102	0,512856	6,17893	3,07883
393	9,19	0,8094	0,6847	0,680516	5,49102	3,63051
383	8,87	1,1312	0,3818	0,996959	4,48637	4,34552
381	8,51	1,5008	0,2264	1,365328	3,64388	4,83355
367	8,28	1,7292	0,1741	1,585547	3,25238	5,01021
365	7,76	2,2411	0,1023	2,108362	2,54222	5,20755
352	7,31	2,6990	6,9305	2,562544	2,09275	5,21032
341	6,91	3,0914	5,0862	2,967159	1,77833	5,12658
331	6,54	3,4601	3,9081	3,341956	1,53901	4,99708
326	6,22	3,7811	3,1542	3,666423	1,36269	4,85416
322	5,92	4,0802	2,6032	3,970832	1,21808	4,69931
319	5,79	4,2111	2,4008	4,102802	1,16073	4,62687
315	5,66	4,3401	2,2168	4,234794	1,10624	4,55154
313	5,53	4,4690	2,0499	4,365851	1,05469	4,47335
311	5,41	4,5887	1,9081	4,487457	1,00899	4,39912
307	5,31	4,7033	1,7844	4,603848	9,68068	4,33015
305	5,19	4,8132	1,6729	4,715502	9,29564	4,25876
303	5,08	4,9187	1,5717	4,822719	8,93205	4,18522
302	4,98	5,0199	1,4825	4,925573	8,60508	4,11801

Таблица 3.19. – Экспериментальные результаты потенциометрического титрования раствора Ag^+ раствором 2-меркаптобензимидазола. Рассчитанные равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции и в среде 25 об.% ДМФА при 25^0C. $C_L=1\cdot10^{-3}$ моль/л, $C_{Ag^+}=1\cdot10^{-5}$ моль/л, J=0.1 моль/л $NaClO_4$

E,мВ	$C_{Ag^+}\cdot10^{-6}$ моль/л	$C_L\cdot10^{-4}$ моль/л	$[Ag]\cdot10^{-9}$ моль/л	$[2\text{-МБИ}]\cdot10^{-4}$ моль/л	$AgL_1\cdot10^{-6}$ моль/л	$AgL_2\cdot10^{-6}$ моль/л
510	9,96	0,0398	0,000607	0,000922	3,87962	0,00186
500	9,92	0,0791	0,000245	0,004382	7,44783	0,01699

Продолжение таблицы 3.19.

E,мВ	E,мВ	E,мВ	E,мВ	E,мВ	E,мВ	E,мВ
485	9,88	0,1190	0,005588	0,023802	9,20702	0,11411
473	9,84	0,1573	0,002378	0,056663	9,32698	0,27519
451	9,80	0,1965	0,001433	0,928434	9,21134	0,44531
425	9,77	0,2347	0,001017	0,128651	9,06123	0,60701
409	9,73	0,2729	0,077906	0,164853	8,88905	0,76304
397	9,69	0,3102	0,062564	0,201243	8,71428	0,91315
388	9,65	0,3471	0,052128	0,236817	8,54425	1,05362
381	9,62	0,3854	0,044307	0,273345	8,38257	1,19312
374	9,58	0,4216	0,038551	0,308159	8,22212	1,31933
367	9,51	0,4941	0,030196	0,378854	7,91783	1,56197
360	9,43	0,5662	0,024533	0,448951	7,62334	1,78213
351	9,36	0,6373	0,020507	0,518181	7,35496	1,98453
343	9,19	0,8090	0,014223	0,686616	6,75918	2,41659
335	8,87	1,1301	0,838422	1,003121	5,82106	3,04055
329	8,50	1,5017	0,5,2262	1,370478	4,95723	3,53755
323	8,28	1,7229	0,4,1147	1,589837	4,52769	3,74819
317	7,76	2,2411	0,2,5304	2,110349	3,69601	4,06146
311	7,31	2,6922	0,1,7652	2,562491	3,13079	4,17745
305	6,91	3,0901	0,1,3231	2,965367	2,71558	4,19315
301	6,54	3,4614	0,1,0333	3,338645	2,38782	4,15114
296	6,22	3,7825	8,441781	3,661872	2,13954	4,07961
293	5,92	4,0817	7,037815	3,965160	1,93145	3,98785
290	5,79	4,2101	6,516749	4,096665	1,84776	3,94159
286	5,66	4,3402	6,040233	4,228211	1,76764	3,89176
282	5,53	4,4693	5,605612	4,358823	1,69113	3,83831
280	5,41	4,5880	5,234672	4,480027	1,62311	3,78637
279	5,30	4,7031	4,909741	4,596049	1,56182	3,73771
277	5,19	4,8132	4,615344	4,707347	1,50371	3,68583
274	5,08	4,9182	4,347156	4,814214	1,44849	3,63108
273	4,98	5,0191	4,110143	4,916755	1,39868	3,58091

Таблица 3.20. Экспериментальные результаты потенциометрического титрования раствора Ag^+ раствором 2-меркаптобензимидазола. Рассчитанные равновесные концентрации исходных веществ и продуктов реакции и в среде 35 об.% ДМФА при 25^0С. $C_L=1\cdot10^{-3}$ моль/л, $C_{Ag^+}=1\cdot10^{-5}$ моль/л, J=0.1 моль/л $NaClO_4$

E,мВ	$C_{Ag^+}\cdot10^{-6}$ моль/л	$C_L\cdot10^{-4}$ моль/л	$[Ag]\cdot10^{-9}$ моль/л	$[2МБИ]\cdot10^{-4}$ моль/л	$AgL_1.10^{-6}$ моль/л	$AgL_2.10^{-6}$ моль/л
498	9,96	0,0398	0,000601	0,000353	3,94088	0,00897
482	9,92	0,0794	0,00021	0,001914	7,72022	0,09385
454	9,88	0,1191	0,00249	0,020558	9,50569	0,12501
434	9,84	0,1573	0,09316	0,054504	9,41843	0,32845
416	9,81	0,1911	0,05468	0,090807	9,21027	0,53504
398	9,77	0,2340	0,03837	0,126499	9,00305	0,72857
385	9,73	0,2725	0,02915	0,162516	8,78727	0,91357
372	9,69	0,3137	0,02327	0,198699	8,57654	1,09019
361	9,65	0,3474	0,01929	0,234069	8,37642	1,25429
353	9,62	0,3851	0,01632	0,27039	8,18744	1,41623
347	9,58	0,4212	0,01414	0,305019	8,00403	1,56182
342	9,51	0,4946	0,01137	0,375366	7,65967	1,83933
337	9,43	0,5662	0,88812	0,445163	7,33284	2,08827
331	9,36	0,6371	0,73804	0,514135	7,03783	2,31479
325	9,19	0,8093	0,50547	0,682082	6,39466	2,79029
319	8,87	1,1324	0,29234	0,998066	5,41173	3,45534
315	8,51	1,5011	0,17915	1,365181	4,53638	3,96183
306	8,28	1,7230	0,13989	1,584525	4,11121	4,16739
297	7,76	2,2412	8,46813	2,105168	3,30637	4,45279
290	7,31	2,6930	5,84553	2,557513	2,77287	4,53661
284	6,91	3,0913	4,34813	2,960581	2,38758	4,52199
278	6,54	3,4611	3,37568	3,334040	2,08743	4,45224
270	6,22	3,7822	2,74538	3,657437	1,86233	4,35741
263	5,92	4,0813	2,28026	3,960879	1,67515	4,24462
258	5,79	4,2151	2,10829	4,092432	1,60023	4,18953

						Продолжение таблицы 3.20.
E,мВ	$C_{Ag^+}\cdot10^{-6}$ моль/л	$C_L\cdot10^{-4}$ моль/л	$[Ag]\cdot10^{-9}$ моль/л	$[2МБИ]\cdot10^{-4}$ моль/л	$AgL_1.10^{-6}$ моль/л	$AgL_2.10^{-6}$ моль/л
253	5,66	4,3472	1,95134	4,224036	1,52876	4,13105
247	5,53	4,4690	1,80848	4,354741	1,46066	4,06915
245	5,41	4,5881	1,68675	4,475950	1,40028	4,00955
240	5,32	4,7030	1,58032	4,592026	1,34594	3,95393
238	5,19	4,8132	1,48404	4,703365	1,29459	3,89526
236	5,08	4,9185	1,39648	4,810283	1,24597	3,83396

С применением экспериментальных даннных потенциометрического титрования построена зависимость электродного потенциала в каждой точке титрования изученной системы в зависимости от концентрации органического лиганда. (рисунок 3.8)

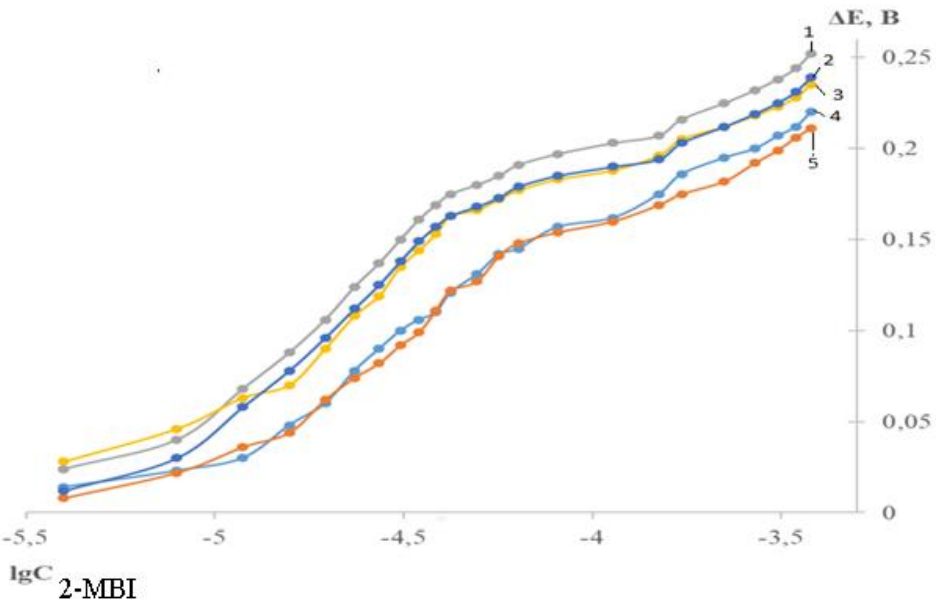


Рисунок. 3.8. – Зависимость ΔE,B от – lgC_L для комплексов Ag(I) с 2-MBI при различных концентрациях ДМФА: 1 – 55%, 2 – 45%, 3 – 35%, 4 – 25% и 5 –10% температуре 298К. Ионная сила раствора составляла 0,1 моль/л.

Показано, что в водно-диметилформамидных и диметилсульфоксидных растворах переменного состава образуются моно- и бизамещенный 2-

меркаптобензимидазольный комплекс Ag(I). Сафармамадзода С.М. с коллегами в работах [50-55] выявили, что комплексообразование с имидазолсодержащими лигандами, содержащими в составе меркаптогруппы, преимущественно координируются через атом серы тионной группы. Данные результаты, полученные авторами этих работ подтверждены ИК-спектроскопическими и рентгеноструктурными исследованиями.

Общие константы устойчивости с учетом кислотно-основных свойств 2-меркаптобензимидазола, аналитические концентрации реагентов, значения ΔE,мВ в зависимости от точки титрования, протекающие процессы, pKa органического лиганда 2-MBI (обратные величины констант ионизации или протонизации 2-MBI) использованы при обработке с применением программы KEV, которая применялась для расчета констант устойчивости в других средах раствора. Схематическая модель была построена на основе следующих предполагаемых процессов:

$$H2\text{-}MBI+H^{+}=H_{2}2\text{-}MBI$$

$$Ag^{+}+ 2\text{-}MBI=[AgH2\text{-}MBI]^{+}$$

$$Ag^{+}+ 2(H2\text{-}MBI)=[Ag(H2\text{-}MBI)_{2}]^{+}$$

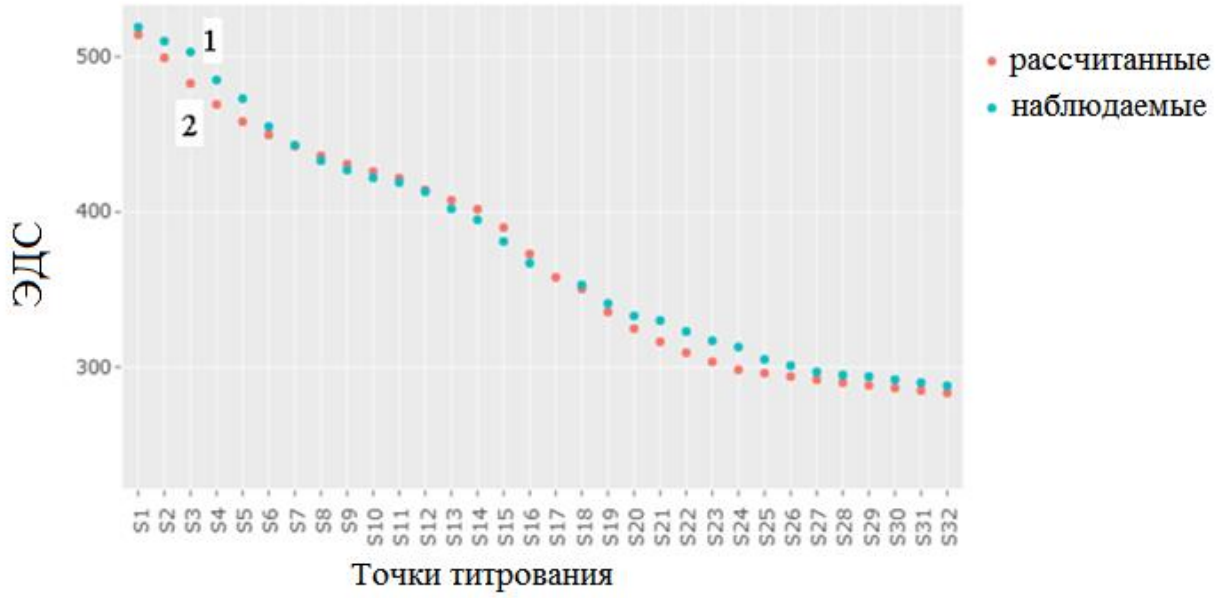
$$Ag^{+}+ 3(H2\text{-}MBI)=[Ag(H2\text{-}MBI)_{3}]^{+}$$

$$Ag^{+}+ 4(H2\text{-}MBI)=[Ag(H2\text{-}MBI)_{4}]^{+}$$

$$Ag^{+}+ H_{2}2\text{-}MBI=[AgH_{2}2\text{-}MBI\ ]^{2+}$$

Использованная нами программа KEV имеет преимущество рассчитывать теоретический электродный потенциал и сравнивать их с экспериментально-измеренными данными, полученными в результате потенциометрического титрования. Для иллюстрации экспериментально-измеренных и теоретических данных на рисунке 3.9. представлена зависимость (а–вода–ДМСО, б-вода–ДМФА) изменения величин электродного потенциала от точки титрования.

А)



б)

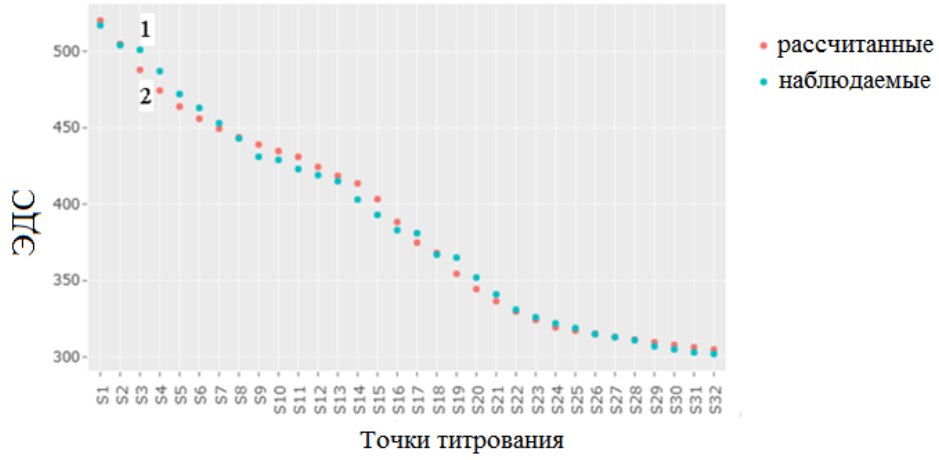


Рисунок 3.9. – Изменение потенциал системы Ag^{+}/Ag^{0} для образования комплексных форм (I) с 2-меркаптобензимидазолом: 1-Obs.-наблюдаемый и 2-Calc-рассчитанный.

В результате обработки полученных экспериментальных результатов показано, что в системе образуются моно и двузамещенные 2-меркаптобензимидазольные комплексы серебра. Для каждой ступени процесса комплексообразования рассчитаны их константы устойчивости в зависимости от природы и концентрации неводного компонента (таблица 3.21.-3.22.).

Таблица 3.21. – Величины $lg\beta_i$ образования 2-меркаптобензимидазольных комплексов серебра(I) в водных растворах диметилсульфоксида

Содержания вода-ДМСО в растворе об.%	$lg\beta_1[AgL]^+$	$lg\beta_2[AgL_2]^+$
10 %	6,05±0,1	10,36±0,12
25%	6,22±0,05	10,34±0,05
35%	7,51±0,03	10,48±0,18
45%	6,42±0,06	10,00±0,07
55%	6,50±0,1	10,91±0,04

Таблица 3.22. Величины $lg\beta_i$ образования 2-меркаптобензимидазольных комплексов серебра(I) в водных растворах диметилформамида

Содержания вода-ДМФА в растворе об.%	$lg\beta1\ [AgL_1]^+$	$lg\beta2\ [AgL_2]^+$
10 %	6,07±0,03	10,05±0,03
25%	6,84±0,07	10,56±0,10
35%	7,26±0,06	11,01±0,08
45%	7,23±0,06	11,07±0,08
55%	7,42±0,06	11,15±0,05

Проведенные исследования показали, что природа органического растворителя оказывает влияния на устойчивость образующихся комплексных форм серебра, но не влияет на количество образующихся комплексов. Это влияние можно объяснить свойствами самого органического растворителя. Как показывают данные таблиц устойчивость комплексов серебра в среде ДМСО меньше, по сравнению с комплексами, которые образуются в диметилформамидных растворах. Вероятно, это связано с тем, что диметилсульфоксид обладает более высоким донорным числом, чем диметилформамид. Это объясняется тем, что диметилсульфоксид является более сильным конкурентом с 2-меркаптобензимидазолом за координационные связи с

ионом комплексообразователем, вытесняя его из внутренней сферы. При этом ДМФА являющийся слабым донором в результате слабо сольватирует с органическим лиганд, вследствие чего 2-меркаптобензимидазол активнее связывается с ионом-комплексообразователем, образуя устойчивые связи.

С учетом анализа полученных экспериментальных данных выявлено, что на равновесие комплексообразования серебра с 2-меркаптобензимидазолом влияет природа растворителя. При этом установлено, что независимо от растворителя во всех изученных концентрациях образуются две устойчивые комплексные формы. Анализируя собственные экспериментальные данные нами были проведены сравнивания этих результатов с литературными данными о комплексообразования серебра с производными имидазола (таблица.3.3.4.32.).

Таблица 3.23. – Устойчивость имидазолсодержащих монозамещенных комплексных форм различных металлов

Состав комплекса	Органический лиганд	Величина общей констант устойчивости ($lg\beta_1$)	Температура
$[AgL]^+$ [114]	2-меркаптоимидазол	6,90	25^0C
$[AgL]^+$ [54]	1-метил-2-меркаптоимидазол	6,27	25^0C
$[AgL]^+$	2-меркаптобензимидазол	5,58	25^0C
$[CdL]^{2+}$[109]	2-метилимидазол	8,80	25^0C
$[AuLCl_3]^0$	2-метилимидазол	7,52	35^0C
$[AuLCl]^-$[113]	2-этилимидазол	4,41	25^0C

$[Ag2МИ]^+ > [Ag1МИ]^+ > [Ag2\text{-}MBI]^+$

Из полученного ряда можно видеть, что введенный заместитель в имидазольном гетероцикле влияет на устойчивость образующихся комплексов серебра. При этом анализ литературы показал, что в зависимости от природы радикала в имидазольном кольце серебро с этим рядом органических лигандов

образует от одного до трех комплексных форм. Причем с 2-меркаптобензимидазолом, несмотря на природу органического растворителя и изменение температуры, во всех случаях образуются двухзамещенные комплексные формы. Представленный ряд показывает, что наибольшей устойчивостью обладает монозамещенный 2-меркаптоимидазольный комплекс серебра. Полученные константы устойчивости комплексных форм Ag(I) с 2-меркаптобензимидазолом были использованы для определения энергии Гиббса образования комплексов.

В таблице 3.24. а) и б) представлены значения ΔG образования комплексов Ag(I) с 2-меркаптобензимидазолом в зависимости от природы растворителя. (диметиформамидных и диметилсульфоксидных растворах переменного состава).

Таблица 3.24. – Значения ΔG образования комплексов Ag(I) с 2-меркаптобензимидазолом в растворах вода-ДМСО и вода-ДМФА при 298К

а)

Вода-ДМСО в растворе об.%	ΔG, кДж/моль	
	$Ag^{+}+L= [AgL]^{+}$	$Ag^{+}+2L= [AgL_2]^{+}$
10	-34,589	-57,269
25	-39,877	-60,175
35	-41,200	-62,740
45	-41,370	-63,081
55	-42,282	-63,537

б)

Вода-ДМФА в растворе об.%	ΔG, кДж/моль	
	$Ag^{+}+L= [AgL]^{+}$	$Ag^{+}+2L= [AgL_2]^{+}$
10	-34,475	-59,136
25	-35,444	-59,822
35	-37,101	-59,719
45	-36,584	-60,802
55	-42,795	-62,170

Анализ величин энергии Гиббса образования моно- и билигандных 2-меркаптобензимидазольных комплексов серебра(I) показывает, что в обеих ступенях ΔG имеет отрицательное значение. При этом при возрастании концентрации как ДМСО, так и ДМФА в растворе данная величина закономерно снижается. Несмотря на концентрации органических растворителей при переходе от диметилсульфоксидного раствора к диметилформамидной среде значение ΔG претерпевает незначительное изменение. Изложены данные по изучению равновесия комплексообразования ионов серебра с 2-меркаптобензимидазолом в зависимости от состава растворителей. Определена термодинамика комплексообразования 2-меркаптобензимидазольных комплексов.

Как показали результаты исследования природа органического растворителя по-разному оказывает влияние на устойчивость образующихся комплексных форм серебра, формирующихся в растворах диметилформамида, диметилсульфоксида, метанола и этанола. Для более детального объяснения наблюдаемых изменений в стабилизации 2-меркаптобензимидазольных комплексов нами была изучена динамика сольватации реагентов и продуктов процесса комплексообразования серебра.

3.5. Динамика сольватации реагентов и продуктов реакции комплексообразования серебра (I) с 2-меркаптобензимидазолом

Проведённые нами исследования показали, что комплексообразование Ag(I) с 2-MBI как в водном растворе, так и в водно-органических растворителях (C_2H_5OH, ДМСО, ДМФА) протекает ступенчато по одному и тому же механизму. Вместе с тем, природа растворителя оказывает определённое влияние на равновесие комплексообразования, вследствие чего изменяются значения констант устойчивости комплексов.

Для объяснения влияния природы растворителя на равновесие комплексообразования используют различные подходы, в том числе и сольватационно-термодинамический подход. В соответствии с теорией устойчивость образующихся комплексов напрямую связана с сольватацией участников химического равновесия. В этой связи для того, чтобы описать динамику изменения стабильности формирующихся 2-меркаптобензимидазольных комплексов при изменении состава раствора, требуется термодинамические параметры сольватации реагентов реакции и продукты их образования (ΔG_{tr}). Так как ион серебра был использован в качестве металла-комплексообразователя, данные об энергии Гиббса переноса этого иона также учитываются при оценке изменения устойчивости в водно-органических растворах. В научной литературе приводятся ΔG_{tr} переноса иона серебра из воды в водно-органические растворы [98]. Наряду с этим нужно отметить, что величины $\Delta_{tr}G$ для 2-меркатобензимидазола в литературных источниках практически отсутствуют. В связи с чем оценка влияния сольватации органического лиганда из раствора в водно-органический растворитель проводилось качественно.

Величину энергии Гиббса из воды в водно-органической среде рассчитывали с использованием уравнения, которое представлено ниже:

$$\Delta_r G = 2{,}3RT\lg\beta$$

$$\Delta_{tr}G = \Delta_r G_s - \Delta_r G_w$$

s-solvent

w-water

Расчёт энергии Гиббса переноса комплексной частицы осуществляли по формуле:

$$\Delta_{tr}G_{AgL} = \Delta_{tr}G + \Delta_{tr}G_{Ag^+}$$

На рисунках 3.10. – 3.11. приведены графики вклада сольватации реагентов монозамещённых комплексов серебра (I) с 2-MBI, в водно-этаноловых, водно-ДМСО и водно-ДМФА растворителях переменного состава.

Из рисунка 3.10. видно, что увеличение доли этилового спирта приводит к росту устойчивости комплексной формы, содержащий одну молекулу 2-меркаптобензимидазола. Полученные данные показали, что стабилизация иона серебра в растворе, содержащий раствор вода-этанол оказывает отрицательное влияние на стабильность формирования комплексной формы. Наряду с этим показано, что сольватация монолигандного комплекса при переносе от растворителя H_2O в смешанные растворители H_2O-C_2H_5OH также растёт. Однако такое изменение способствует тому, что она оказывает положительное влияние на стабильность формирования комплексной формы.

Следовательно, изменение энергии Гиббса в ходе процесса комплексообразования определяется разностью между энергией сольватации комплексной частицы и ионов Ag^+. При этом основной причиной отрицательного изменения энергии Гиббса при переносе служит стабилизация комплексной формы.

Оценка вклада сольватации реагирующих веществ при переносе процесса комплексообразования моно-2-меркаптобензимидазольного комплекса серебра из водных растворов в водно-органические растворители (ДМСО ($(CH_3)_2SO$), ДМФА (-$(CH_3)_2NC(O)H$)) (рисунок 3.10 – 3.11.) показала, что изменение в сольватном состоянии комплексной частицы определяет устойчивость образования комплексов.

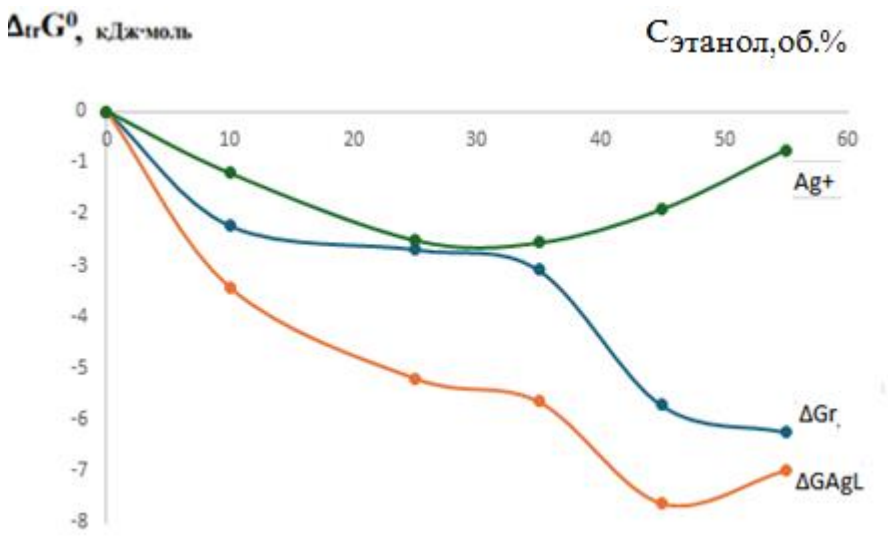


Рисунок 3.10 – Изменение энергии Гиббса образования комплексов серебра с 2-меркаптобензимидазолом в водно-этанольном растворе

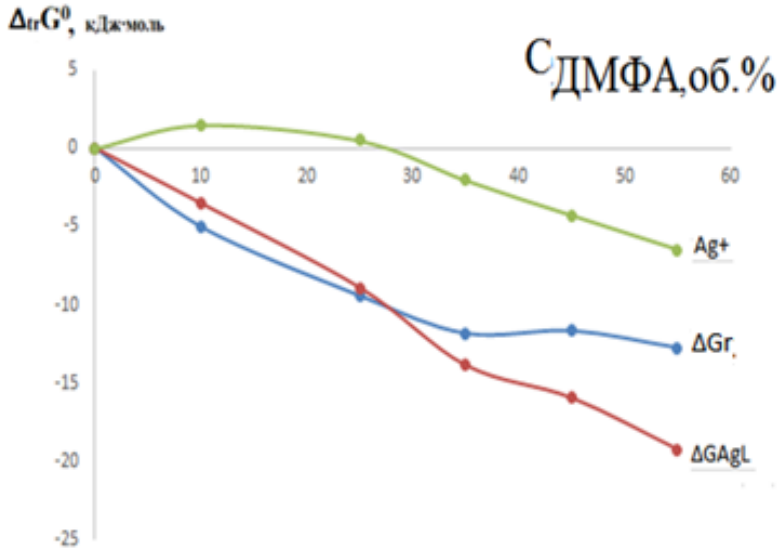


Рисунок 3.11. – Изменение энергии Гиббса образования комплексов серебра с 2-меркаптобензимидазолом в растворе вода-ДМФА

На рисунке 3.12. представлена зависимость энергии Гиббса реакции иона серебра и комплексной частицы в водно-диметилсульфоксидных растворах переменного состава. Установлено, что при увеличении содержания диметилсульфоксида в растворе от 10 до 55 об.% величина $\Delta G_{\text{trю}}$ как для реакции, так и комплексной частицы уменьшается.

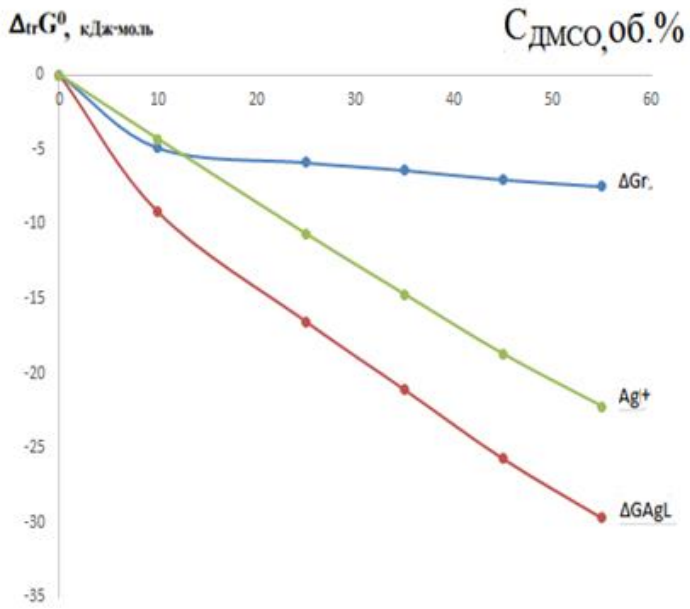


Рисунок 3.12. Изменение энергии Гиббса образования комплексов серебра с 2-меркаптобензимидазолом в растворе вода-ДМСО

В литературных источниках имеются сведения об изменении энергии Гиббса переноса из воды в водно-органические растворители для 2-меркаптоимидазола-органический лиганд, структурно близкого к 2-меркаптобензимидазолу [88]. Согласно данным, полученным при изучении сольватации 2-меркаптоимидазола, при переносе из воды в водно-органические растворители переменного состава лиганд сольватируется незначительно. В связи с чем, нами при обработки полученных результатов данный фактор о сольватации 2-меркаптобензимидазола не учитывался.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Ag(I) С 2-МЕРКАПТОБЕНЗИМИДАЗОЛОМ

4.1. ИК-спектроскопические исследования 2-MBI и его комплексные соединения серебра

Известно, что в процессе интерпретации инфракрасных спектров тех или иных химических соединений важно обращать внимание не только на положение максимумов характеристических полос, но также важно учитывать их интенсивность, форму и расположение по отношению к другим полосам. ИК-спектроскопический метод позволяет быстро и надежно идентифицировать различные функциональные группы, а также закономерность внутри и межмолекулярного взаимодействия. Важно обращать внимание на различные колебания (ароматическое, плоскостные, валентное, симметричное и т.д.), которое наблюдается в ИК-спектрах как в органических, так и в неорганических соединениях.

Изучение колебательных спектров имидазольного гетероцикла является важным, поскольку имидазольное кольцо является частью биологически активных веществ (азотистые основания нуклеиновых кислот, аденин, гуанин, гистидин и др.).

В настоящем разделе приводятся сопоставительные данные, ранее изученных имидазолов, и интерпретация экспериментальных данных по исследованию ИК-спектра некоординированного 2-меркаптобензимидазола и синтезированные 2-меркаптобензимидазольные координационные соединения с серебром.

Имидазолы способны координироваться с ионами переходных металлов различными способами. В частности, это зависит от функциональных групп, имеющиеся в их составе. В ИК-спектре имидазольного цикла имеются полосы

поглощения в диапазонах 1670-1577 $см^{-1}$, 1540-1324$см^{-1}$ и 1261-1324$см^{-1}$. Вместе с тем более высокочастотные полосы наблюдаются в области 1668 и 1577$см^{-1}$. Эти характеристические полосы, согласно литературным данным, можно отнести к валентным колебаниям имидазольного фрагмента. 2-меркаптобензимидазол относится к производным бензимидазола. В своем составе 2-меркаптобензимидазол имеет несколько донорных атомов, которые в зависимости от природы металла и условий эксперимента могут участвовать в координации с ионами металлов.

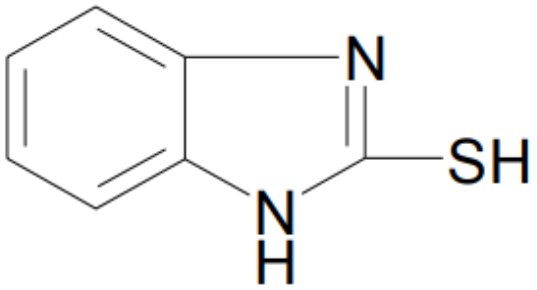


Схема 4.1 - Структурная формула 2 меркаптобензимидазола (тиольная форма)

В ИК-спектре некоординированного органического лиганда проявляются полосы при 2574 $см^{-1}$ (S-H), 1642 $см^{-1}$(N=C), 1320$см^{-1}$, 1250$см^{-1}$ (C-N-C), 2696, 2666, 2439, 2288$см^{-1}$ (C-NH-C). Нужно отметить, что в зависимости от расположения и природы донорных атомов проявление полос в ИК-спектрах несколько отличаются. Например, в спектре 2-меркаптобензоксазола полосы проявляются при 1617, 1596$см^{-1}$ 1684,1655, 2590, 2583$см^{-1}$ (S-H) соответственно [117]. Для меркаптоимидазолов в зависимости от агрегатного состояния характерна тион- тиольная таутомерия, которую можно изобразить на схеме 4.2.

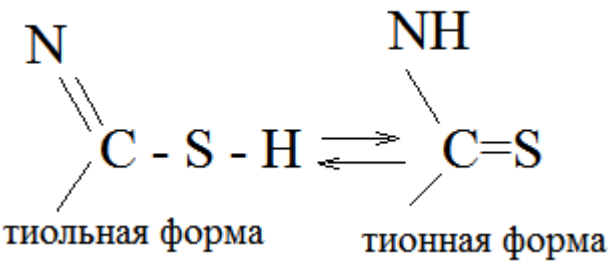
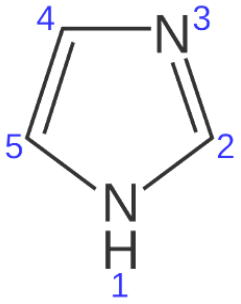
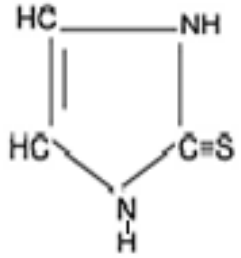
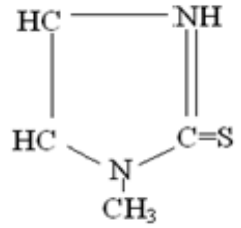
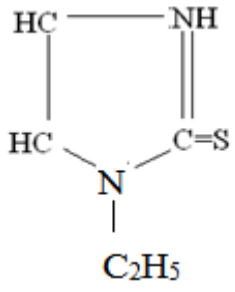


Схема 4.2 - тион- тиольная таутомерия меркаптобензимидазолов

В литературе приводятся сведения об ИК-спектроскопических исследованиях производных имидазолов (таблица 4.1) [117,118].

Таблица 4.1. - Полосы поглощения имидазола и некоторые его производные

Наименование имидазолсодержащего лиганда	Структура лиганда	Полосы поглощения ($см^{-1}$)	Группы
Имидазол		1675-1570, 1550-1320, 1255-1318	(C=N), (C-N) Валентные колебания имидазольного кольца
2-меркаптоимидазол		2500, 2600 (сл.)	(S-H) сульфгидридная группа
		1472, 1219,1060, 726(с)	C=S (тиоамидная группа)
1-метил-2-меркаптоимидазол		2584,2609(оч.сл.)	(S-H) сульфгидридная группа
1-этил-2-меркаптоимидазол		1022(с), 1259(ср) 2613(ср)	Тионная группа Тиоамидная группа

Сравнительный анализ экспериментальных данных и литературных источников показывает, что введение в гетероцикле имидазола различных заместителей приводит к перераспределению электронной плотности в кольце. Это перераспределение приводит к тому, что в инфракрасных спектрах данного фрагмента с учетом заместителей протекает изменение колебательных частот. Из данных, представленных в литературных источниках, показано, что в ИК-спектре некоординированного 1-этил-2-меркаптоимидазола в полосах поглощений с сильной интенсивностью при 1022 и 1259см$^{-1}$ значительный вклад вносит тиоамидная группа [118].

Интерпретация ИК-спектра некоординированного 2-меркаптобензимидазола показало, что в спектре проявляются характерные валентные и деформационные колебания групп, находящиеся в составе гетероцикла. Так в области 3400-2400см$^{-1}$ в ИК-спектре 2-меркаптобензимидазола проявляются полосы поглощения, относящиеся к N-H и S-H связям. Нужно отметить, что, как и другие меркаптосодержащие производные имидазола это органическое соединение подвергается таутомерному превращению. При этом валентные колебания ароматического кольца бензимидазола проявляются в области 1600-1500см$^{-1}$ (C=C, C=N). Полосы, относящиеся к тиоамидной группы проявляются в диапазоне 1500-1400см$^{-1}$. Нужно отметить, что 2-меркаптобензимидазол преимущественно находится в тионной форме, в твердом состоянии, который усиливает полосы C=S и N-H. Используемый органический лиганд имеет в своем составе несколько донорных атомов.

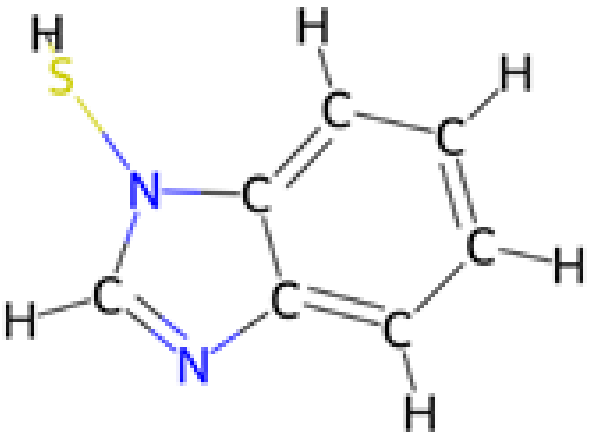


Схема 4.3. Структурная формула 2-меркаптобензимидазола с указанием донорных атомов

Для получения более достоверных результатов были сняты ИК-спектры солей серебра и свободного 2-меркаптобензимидазола. В качестве примера для сравнения представлены ИК-спектры исходных реагентов, т.е. нитрата серебра и некоординированного 2-меркаптобензимидазола (рисунок 4.1. и 4.2.).

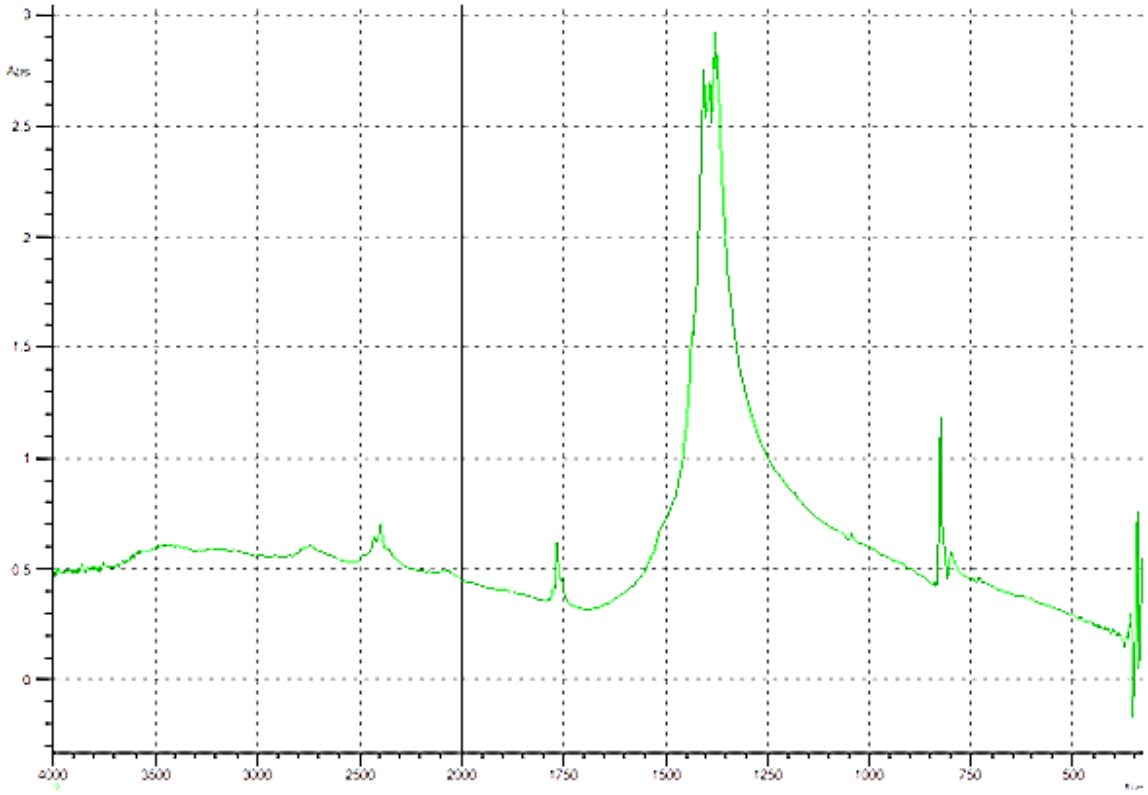


Рисунок 4.1. - ИК-спектр $AgNO_3$

В спектре нитрата серебра проявляются полосы при 983(сл.), 1190(сл.), 1219(сл.),1242(сл.), 1371(с.), 1845(сл.), 1850(сл.), 1958 (ср.), 2036(сл.), 2478сл.(см$^{-1}$) различной интенсивности. Самая интенсивная полоса, проявляющаяся в ИК-спектре нитрата серебра, проявляется в диапазоне 1350-1380см$^{-1}$, которая соответствует ассиметричному валентному колебанию связи азот-кислород (N-O). Ещё одна полоса средней интенсивности проявляется в области 750-800см$^{-1}$, относящаяся к деформационному колебанию нитратного иона.

Нужно отметить, что ИК-спектр нитрата серебра и органического лиганда снято исключительно для проведения сравнительного анализа с ИК-спектрами координационных соединений серебра. Анализ ИК-спектров некоординированного 2-меркаптобензимидазола показал, что в отличие от нитрата серебра в нем наблюдаются проявление различных полос поглощений (рис. 4.1.). Значительные интенсивные полосы в ИК-спектре свободного лиганда проявляются в диапазонах 3400-3100см$^{-1}$, 3100-3000см$^{-1}$, 1600-1400, 1100-1400см$^{-1}$. Наиболее интенсивные полосы поглощения в ИК-спектре 2-меркаптобензимидазола проявляются при 1510, 1467, 1384, 1178, 3070см$^{-1}$ и др.

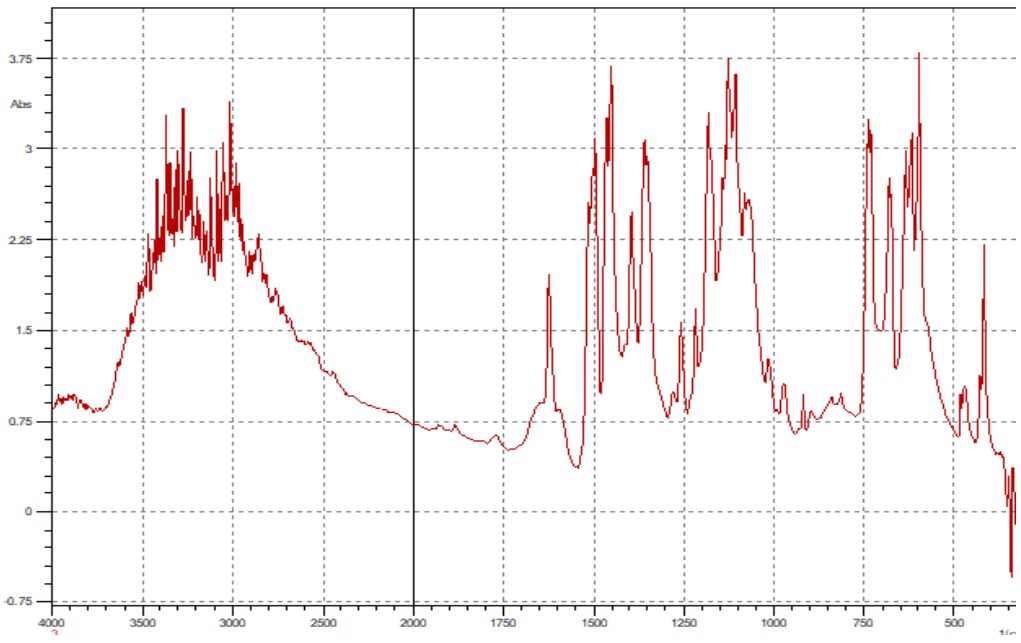


Рисунок 4.2. - ИК-спектр некоординированного 2-меркаптобензимидазола

Полосы средней интенсивности проявляются в области 500-800см$^{-1}$,

которые наблюдаются при 598, 661, 744 $см^{-1}$. Так как, данный органический лиганд наряду с имидазольным кольцом имеет в своем составе также бензольное кольцо, то ИК-спектр данного соединения может отличатся от других производных имидазола. Согласно данным, представленным в литературе введение радикалов в имидазольное кольцо оказывает влияние на тион-тиольное равновесие производных имидазола [118]. На это равновесие оказывает влияние также среда реакции. В средах pH>7 эти соединения находится в имидатиольной, а pH<7 имидотионной форме.

Проведенные нами исследования показали, что в отличие от ИК-спектра некоординированного 2-меркаптобензимидазола и солей серебра в спектре координационных соединений серебра с этим органическим лигандом наблюдается изменение и смещение полос поглощения (рисунок 4.3. и 4.4.). В ИК-спектре комплексов серебра с 2-MBI по сравнению со спектром некоординированного 2-меркаптобензимидазола интенсивность полосы при 1180$см^{-1}$ снижается, становясь более слабой.

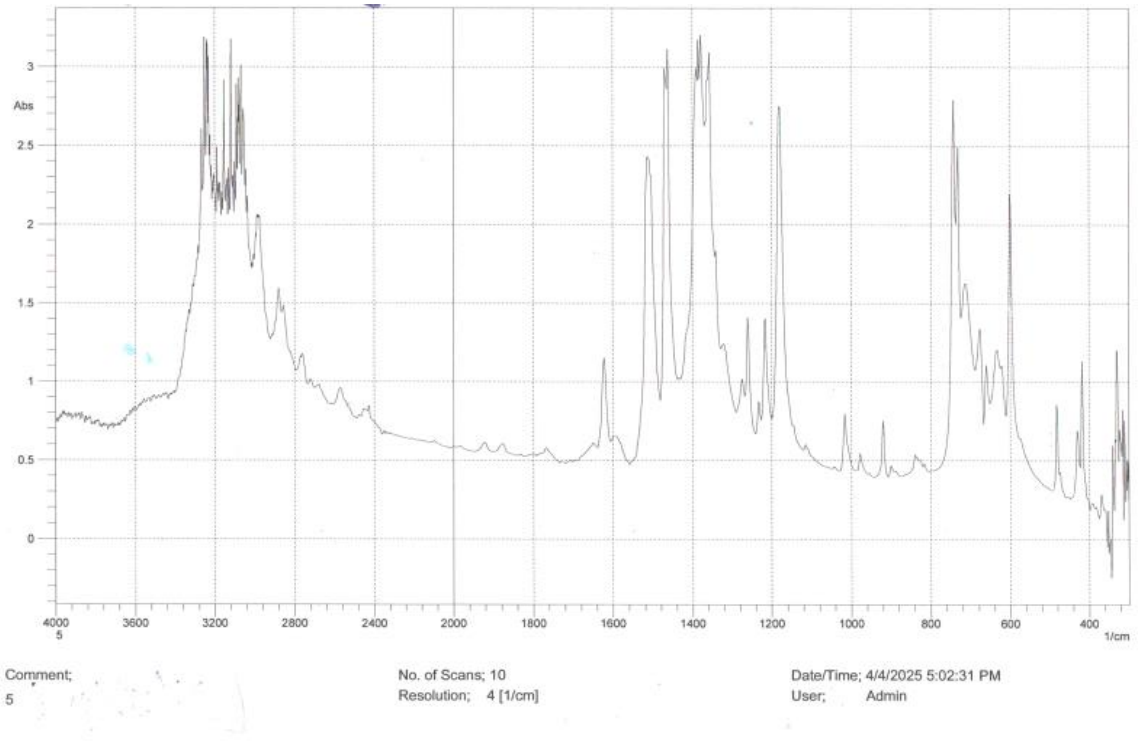


Рисунок 4.3. - ИК-спектр комплекса состава $[Ag(2MBI)_2(H_2O)NO_3]$

Деформационные колебания, которые характерны для нитрат-ионов должны проявляться в области 700-800см$^{-1}$. Эти полосы в ИК-спектрах нитратных комплексов серебра проявляются при 720см$^{-1}$ со средней интенсивностью. Что касается валентных колебаний, то эта полоса наблюдается при 1392см$^{-1}$ В соответствии с литературными данными [125, 126] в процессе координации при комплексообразовании симметрия нитратного иона подвергается изменению т.е. снижается. Интерпретация изученных нами координационных соединений показало, что валентное колебание для координированного нитратного иона появляется в области 1470-1540см$^{-1}$. Важно отметить, что в ИК-спектре двузамещенного нитратного комплекса полосы валентных колебаний $>NH$ группы, проявляющиеся в области 3000-3200см$^{-1}$ не претерпевают изменений в ИК-спектре синтезированных комплексов серебра с этим органическим лигандом. Этот экспериментальный факт и наблюдаемые изменения, проявляющиеся в области валентных колебаний связи C=S свидетельствует в пользу того, что в координации с серебром участвует атом серы тионной группы.

При этом появились новые полосы при 1140 и 1125см$^{-1}$. Согласно литературным данным [117-123] в полосу 1180см$^{-1}$ имеет вклад связи C=S. С учетом этих данных появление полосы данного колебания свидетельствует о том, что в координации с 2-меркаптобензимидазолом атом металла участвует с атомом серы.

Наряду с нитратными 2-меркаптобензимидазольными комплексами также синтезированы комплексы серебра, содержащие сульфатный остаток.

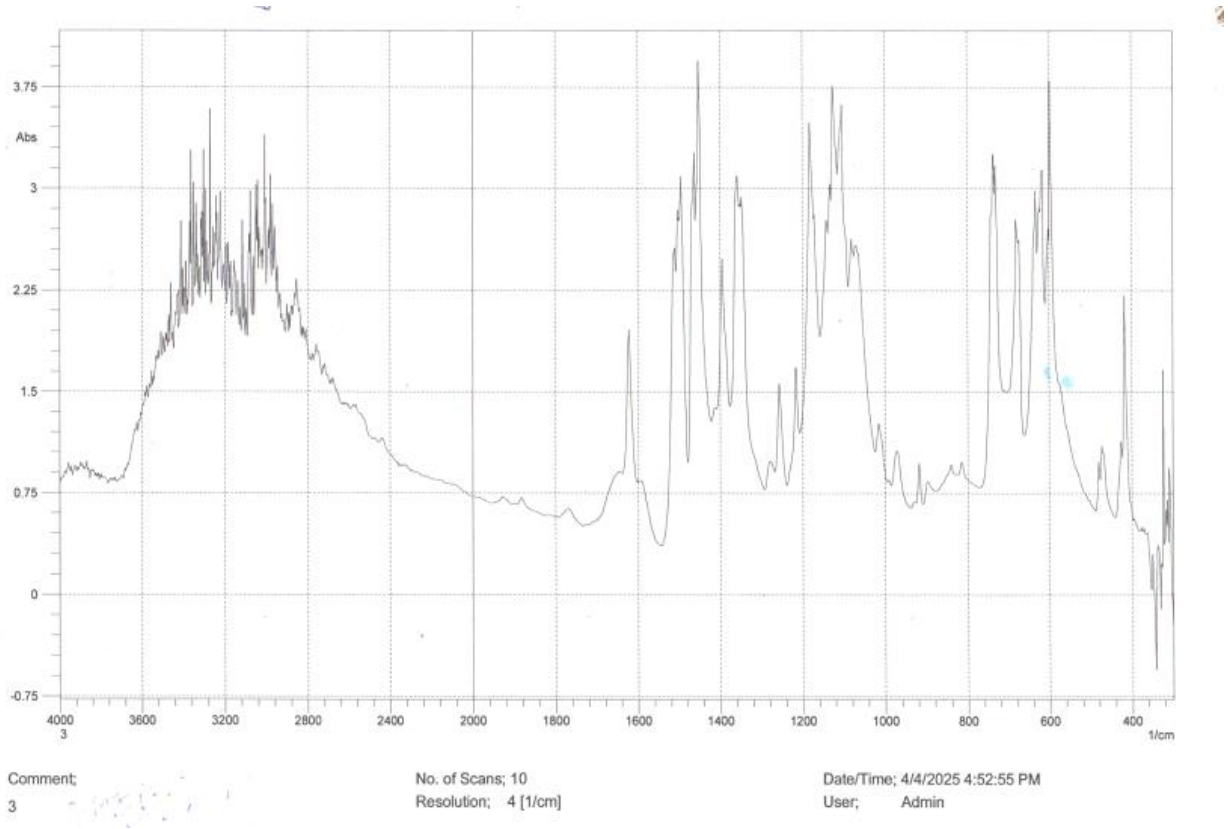


Рисунок 4.4. - ИК-спектр комплекса состава $[Ag(2MBI)_2(H_2O)_2]_2SO_4$

В ИК-спектре комплекса состава $[Ag(2MBI)_2(H_2O)_2]_2SO_4$ в диапазонах 500-700см$^{-1}$, 1000-1500см$^{-1}$ наблюдаются проявление сильных и средних частот. В области 1000-1250см$^{-1}$ в спектре комплекса $[Ag(2MBI)_2(H_2O)_2]_2SO_4$ проявляется широкая полоса. При 450см$^{-1}$ в ИК-спектре некоординированного лиганда проявляется сильная интенсивная полоса, которая в ИК-спектре комплекса, снижая свою интенсивность, смещается в низкочастотную область и с плечом проявляется при 445см$^{-1}$. В ИК-спектре сульфатного комплекса наблюдается проявление интенсивной широкой полосы (валентные колебания S-O) с плечом в области 1000-1250см$^{-1}$ (рис.4.4.). В диапазоне 550-600см$^{-1}$ проявляется полосы, относящиеся к деформационному колебанию группы S-O. Сопоставление ИК-спектра некоординированного 2-меркаптобензимидазола с комплексным соединениями серебра показало, что полосы в ИК-спектре лиганда при 744см$^{-1}$ претерпевают незначительное низкочастотное смещение и проявляются в спектре комплекса при 742 см$^{-1}$. Полосы, проявляющиеся при 597, 661, 700см$^{-1}$

проявляются в ИК-спектре комплекса при 569, 680 и 710см$^{-1}$. Полосы при 839, 970, 1064, 1103 в ИК-спектре лиганда проявляются при 850, 950, 1016 и 1172см$^{-1}$. Полоса при 1645см$^{-1}$ проявляется в той же области в ИК-спектре комплексного соединения серебра с 2-меркаптобензимидазолом.

Нужно отметить, что наблюдается существенное отличие спектра некоординированного органического лиганда от ИК-спектров координационных соединений серебра с этим органическим лигандом. В таблице 4.2. представлены некоторые волновые числа максимумов в ИК-спектрах 2-MBI и комплексы серебра с ним.

Таблица 4.2. - Волновые числа максимумов(см$^{-1}$) в ИК-спектрах 2-MBI и комплексы с ним

Интервал частот, см$^{-1}$	2-MBI	[Ag(2MBI)$_2$ (H_2O)NO_3]	[Ag(2MBI)$_2$(H_2O)$_2$]$_2SO_4$
400-600	597,661 ср.,	599,86ср.	450ср, 569ср,
600-800	744 ср	711ср,744 с.	680, 742 ср
800-1000	-	900сл, 950ср.	839сл.,970ср.
1000-1200	1015,9, 1172, 1184 оч.с.	1176с. 1182с.,	1064ср.
1200-1400	1215, 1259ср.	1357сл, 1321с,1394с	1103с., 1134с.1172с.,1217ср., 1348с.1359с.,
1400-1600	1460, 1465 (с)	1508ср, 1514с	1452с, 1465с.1494ср.
1600-1800	1751оч.сл.	1750сл	1622ср., 1645ср., 1768сл.
1800-2000	1874сл	-	2438ср.,2522ср.
2000-3000	2569сл,2762сл,	2679сл., 2762ср.	2760ср, 2966с.,
3000-4000	3172, сл.,	3217с.	3082ср.3246ср., 3388ср.

(с-сильный, сл.-слабый, ср.средный)

Полосы, которые проявляются в спектре некоординированного 2-меркаптобензимидазола и могут быть отнесены к колебаниям имидазольного фрагмента в спектрах координационных соединения серебра с этим

органическим лигандом, либо остаются неизменными, либо подвергаются незначительному высокочастотному сдвигу. Данные факты могут служить основанием, для того чтобы исключить возможность участия донорных атомов 2-меркаптобензимидазола в координации с ионом серебра. С учетом этих данных, а также на основе низкочастотного смещения и ослабления полос поглощения, в которых существенный вклад вносят валентные колебания тионной группы 2-меркаптобензимидазола, можно заключить, что этот органический лиганд к Ag(I) координируется монодентатно посредством атома серы тионной группы. Наряду с этим выявлено, что в сульфатных 2-меркаптобензимидазольных комплексах серебра, сульфатный ион находится во внешней координационной сфере. Для подтверждения данного факта проводились целенаправленные исследования по изучению электрической проводимости синтезированных комплексов.

4.2. Изучение электрической проводимости растворов координационных соединений Ag(I) с 2-меркаптобензимидазолом

Проведены исследования молярной электрической проводимости, полученных комплексов Ag(I) с 2-MBI ($C_7H_6N_2S$) в растворе диметилформамида (ДМФА). Электропроводность раствора координационных соединений отражает степень их ионной диссоциации в растворе и служит показателем их строения и устойчивости.

Метод кондуктометрии позволяет получить сведения о процессе комплексообразования, прочности координационных связей и распределении ионов между внутренней и внешней сферами комплекса, а также определять ключевые физико-химические параметры исследуемых соединений. В этой связи, нами были проведены целенаправленные исследования по изучению влияния температуры и концентрации на молярную электрическую проводимость растворов комплексов серебра с 2-меркаптобензимидазолом. Для этого были проведены целенаправленные исследования по определению типа электролита, к которым относятся полученные комплексы. Результаты по изучению влияния

температуры на молярную электрическую проводимость растворов комплексов представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3. - Изменение величин молярной электрической проводимости в зависимости от температуры, $C_{комплекса} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л

п/н	Комплексные соединения Ag(I) с 2-меркаптобензимидазолом	Растворитель-ДМФА	Молярная электропроводности, (μ, $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$) при разных температурах (^0C)				
			1 15	2 25	3 35	4 45	5 55
1	$[Ag(C_7H_6N_2S)(H_2O)_3NO_3]$	ДМФА	5,5	5,6	64,5	3,5	2,5
2	$[Ag(C_7H_6N_2S)_2(H_2O)_2NO_3]$	ДМФА	6,5	6,7	6,4	5,5	3,3
3	$[Ag(C_7H_6N_2S)_2CI]$	ДМФА	8,5	8,9	9,5	9,6	9,5
4	$[Ag(C_7H_6N_2S)_2Br]$	ДМФА	0,5	0,3	1,2	1,4	1,5
5	$[Ag(C_7H_6N_2S)_2(H_2O)_2]_2SO_4$	ДМФА	0,2	0,3	1,4	2,3	3,1
6	$[Ag\ (C_7H_6N_2S)_2(H_2O)\ SCN]$	ДМФА	1,3	0,9	2,9	4,8	5,5

Приведённые исследования показали, что молярная электропроводность растворов исследуемых координационных соединений в ДМФА возрастает с повышением температуры. Наблюдаемая зависимость согласуется с положениями теории электропроводности электролитов, согласно которой увеличение температуры способствует росту ионной подвижности в растворе.

Следует отметить, что при температурах выше 45 °C все синтезированные комплексные соединения демонстрируют поведение, характерное для электролитов типа 1:1. Подобное поведение, по-видимому, обусловлено частичной сольватацией анионов (NO_3^-, CI^-, Br^-, HSO_4^-, SCN^-) молекулами растворителя в координационной сфере комплексов, а также их диссоциацией с образованием ионов в растворе.

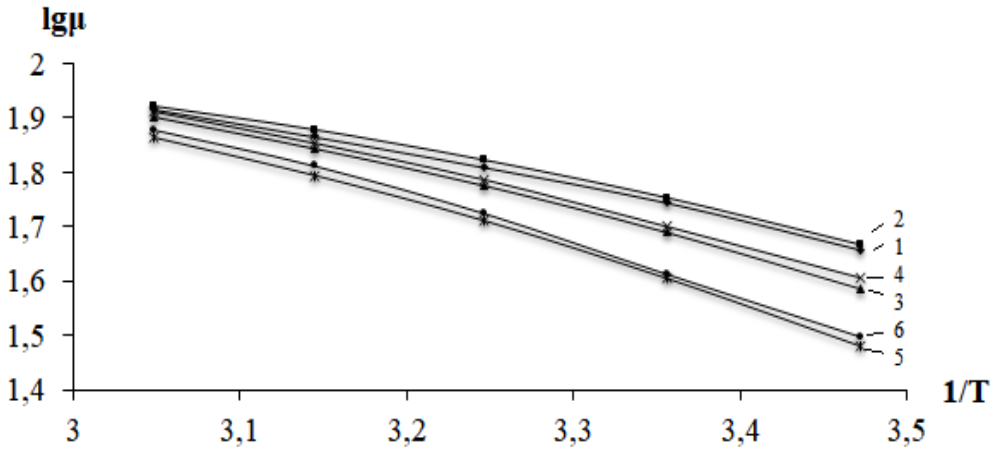


Рисунок 4.5. - Температурные зависимости молярной электропроводности lgμ от 1/T, 1-[Ag($C_7H_6N_2S$)(H_2O)$_3$ NO_3]; 2-[Ag($C_7H_6N_2S$)$_2$(H_2O)$_2NO_3$]; 3-[Ag($C_7H_6N_2S$)$_2$CI]; 4-[Ag($C_7H_6N_2S$)$_2$Br]; 5-[Ag($C_7H_6N_2S$)$_2$(H_2O)$_2$]$_2SO_4$ и 6-[Ag($C_7H_6N_2S$)$_2$(H_2O)SCN]

Температурные зависимости молярной электропроводности (lgμ от 1/T) для растворов (рисунок.4.5.) исследуемых координационных соединений были проанализированы с целью определения энергии активации процесса переноса заряда. Расчёты осуществлялись на основе уравнения Аррениуса для молярной электропроводимости, в результате чего были количественно охарактеризованы энергетические параметры переноса заряда в системе.

$$E_{\text{акт}} = \frac{2{,}3RT_1 \cdot T_2 \cdot \lg \frac{\mu_{T_2}}{\mu_{T_1}}}{T_2 - T_1}$$

Таблица 4.4. - Значения tg α, и энергия активации ($E_{акт.}$) для комплексов Ag(I) с 2-меркаптобензимидазолом в растворе ДМФА при температуре 298 К.

№ п/н	Комплексные соединения Ag(I) с 2-меркаптобензимидазолом	Растворитель	tg α	(E_aкт). кДж/моль
1	[Ag($C_7H_6N_2S$)(H_2O)$_3$ NO_3]	ДМФА	-598,4	11442,72
2	[Ag($C_7H_6N_2S$)$_2$(H_2O)$_2NO_3$]	ДМФА	-604,8	11565,11
3	[Ag($C_7H_6N_2S$)$_2$CI]	ДМФА	-719,7	13762,25
4	[Ag($C_7H_6N_2S$)$_2$Br]	ДМФА	-742,5	14198,23
5	[Ag($C_7H_6N_2S$)$_2$(H_2O)$_2$]$_2SO_4$	ДМФА	-914,2	17481,52
6	[Ag($C_7H_6N_2S$)$_2$(H_2O) SCN]	ДМФА	-907,4	17351,48

Из таблицы 4.4. видно, что энергия активации увеличивается в ряде: $[Ag(C_7H_6N_2S)(H_2O)_3NO_3] < [Ag(C_7H_6N_2S)_2(H_2O)_2NO_3] < [Ag(C_7H_6N_2S)_2(H_2O)_2NO_3] < [Ag\ (C_7H_6N_2S)_2CI] < [Ag\ (C_7H_6N_2S)_2Br] <[Ag(C_7H_6N_2S)_2(H_2O)SCN] < [Ag(C_7H_6N_2S)_2(H_2O)_2]_2SO_4$.

Полученные данные свидетельствуют об усложнении строения комплексных частиц, повышении их устойчивости и снижении подвижности ионов в растворе. Абсолютные значения tg α также возрастают по мере замещения нитрат-аниона более крупными и менее подвижными ионами ($CI^- \rightarrow Br^- \rightarrow HSO_4^- \rightarrow SCN^-$), что указывает на более резкое снижение электропроводности с понижением температуры, и соответствует увеличению энергетического барьера переноса заряда.

Установлено, что увеличение количества лиганда и изменение природы аниона существенно влияет на термодинамическую стабильность и электропроводность комплексов. Комплексы с двумя лигандами и крупными, слабо ионизируемыми анионами ($HSO_4^- \rightarrow SCN^-$) характеризуются высокой энергией активации, что указывает на низкую склонность к диссоциации в растворе. Это также отражает высокую прочность координационной сферы комплекса. Полученные результаты следует учитывать при разработке термостойких координационных соединений серебра, особенно при создании материалов с низкой электропроводностью и высокой термостабильностью. В таблице 4.5. представлены данные о концентрационной зависимости молярной электропроводности комплексов Ag(I) с 2-меркаптобензимидазолом в растворе ДМФА при 298 К.

Таблица 4.5. - Концентрационная зависимость молярной электропроводности комплексов Ag(I) с 2-меркаптобензимидазолом в растворе ДМФА

Комплексные соединения Ag(I) с 2-меркаптобензимидазолом	Растворитель-ДМФА	Молярная электропроводности (μ, $Ом^{-1}$ $см^2$ $моль^{-1}$)				
		Значения при различных концентрациях, моль/л				
		$1\cdot10^{-3}$	$5\cdot10^{-4}$	$2{,}5\cdot10^{-4}$	$1{,}25\cdot10^{-4}$	$6{,}25\cdot10^{-5}$
$[Ag(C_7H_6N_2S)(H_2O)_3NO_3]$	ДМФА	5,6	103,9	199,2	360,4	695,5
$[Ag\ (C_7H_6N_2S)_2(H_2O)NO_3]$	ДМФА	56,7	107,7	209,9	385,7	725,3
$[Ag\ (C_7H_6N_2S)_2CI]$	ДМФА	48,9	90,6	170,4	326,4	600,5
$[Ag\ (C_7H_6N_2S)_2Br]$	ДМФА	50,3	95,8	174,2	340,9	648,9
$[Ag(C_7H_6N_2S)_2(H_2O)_2]_2SO_4$	ДМФА	40,3	80,5	140,6	290,8	530,7
$[Ag\ (C_7H_6N_2S)_2(H_2O)\ SCN]$	ДМФА	40,9	82,6	145,2	300,1	551,2

Установлено, что при концентрации $1\cdot10^{-3}$ моль/л комплекс $[Ag(C_7H_6N_2S)(H_2O)_3\ NO_3]$ обладает молярной электропроводностью 55,6 $Ом^{-1}$ $см^2$ $моль^{-1}$, тогда как аналогичный показатель для комплекса $[Ag(C_7H_6N_2S)_2(H_2O)_2NO_3]$ составляет 56,7 $Ом^{-1}$ $см^2$ $моль^{-1}$. Диметилформамидный раствор сульфатного комплекса той же концентрации демонстрирует молярную электропроводность, равную 40,3 $Ом^{-1}$ $см^2$ $моль^{-1}$. Комплексы Ag(I), содержащие хлорид- и бромид- ионы, характеризуются значениями молярной электропроводности в диапазоне 48,9–50,3 $Ом^{-1}$ $см^2$ $моль^{-1}$ для комплексов Ag(I) с 2-меркаптобензимидазолом установлены значения молярной электропроводности, свидетельствующие об их принадлежности к неэлектролитическому типу соединений. Для комплекса состава $[Ag\ (C_7H_6N_2S)_2(H_2O)\ SCN]$ формула, которого подтверждена данными элементного анализа, молярная электропроводность в ДМФА при 298 К составляет 40,9 $Ом^{-1}$ $см^2$ $моль^{-1}$, что характерно для неэлектролитов.

Анализ показал, что все синтезированные комплексы Ag(I) в среде ДМФА демонстрируют поведение, характерное для неэлектролитов, либо слабых электролитов. При разбавлении растворов наблюдается нелинейная зависимость молярной электропроводности от концентрации, что свидетельствует о низкой степени электролитической диссоциации (рис.4.6.).

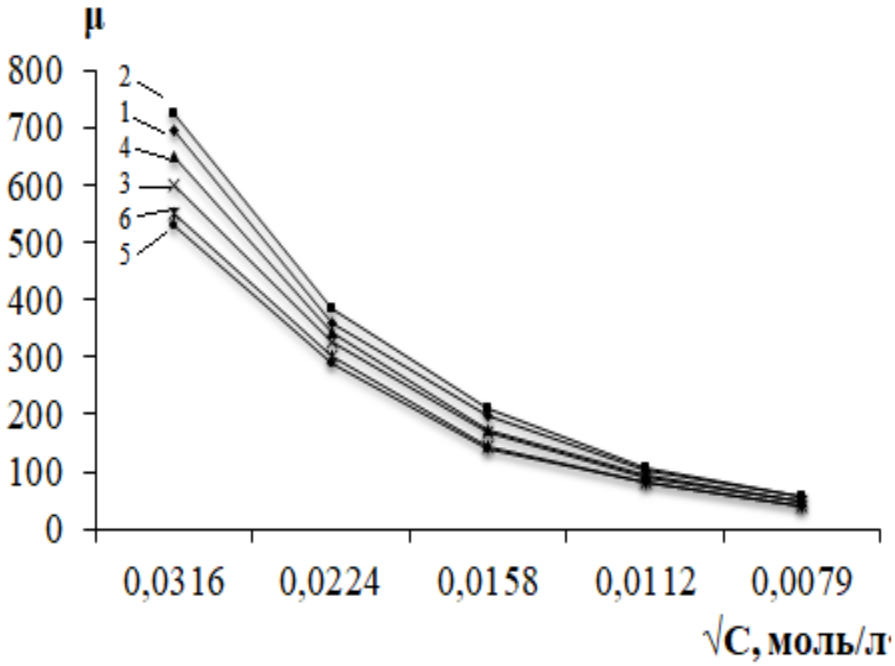


Рисунок 4.6. - Зависимость молярной электрической проводимости (μ) от √C, где кривые относятся 1-[Ag($C_7H_6N_2S$)(H_2O)$_3$ NO_3]; 2-[Ag ($C_7H_6N_2S$)$_2$(H_2O)$_2$$NO_3$]; 3-[Ag ($C_7H_6N_2S$)$_2$CI]; 4-[Ag ($C_7H_6N_2S$)$_2$Br]; 5-[Ag($C_7H_6N_2S$)$_2$($H_2O$)$_2$]$_2$$SO_4$ и 6-[Ag ($C_7H_6N_2S$)$_2$(H_2O) SCN]

Для более точной оценки способности к диссоциации исследуемых соединений применён метод Фуосса-Брэя [11], позволяющий на основании данных молярной электропроводности определить такие параметры, как предельная молярная проводимость ($\lambda\infty$), тангенс степени диссоциации (tgα) и константу диссоциации ($К_Д$). Расчётные данные представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6. Значения tg α, λ∞, $К_д$ и степень диссоциации (α) для комплексов Ag(I) с 2-MBI

№ п/п	Комплексное соединение	Tgα	λ∞	$К_д$	α
1	$[Ag(C_7H_6N_2S)(H_2O)_3NO_3]$	204	0,015	$3,604\cdot10^{-7}$	$1,898\cdot10^{-7}$
2	$[Ag(C_7H_6N_2S)_2(H_2O)_2NO_3]$	209	0,02	$4,578\cdot10^{-7}$	$2,139\cdot10^{-7}$
3	$[Ag\ (C_7H_6N_2S)_2CI]$	405	0,001	$6,096\cdot10^{-9}$	$2,470\cdot10^{-7}$
4	$[Ag\ (C_7H_6N_2S)_2Br]$	201	0,0012	$2,970\cdot10^{-8}$	$5,450\cdot10^{-7}$
5	$[Ag(C_7H_6N_2S)_2(H_2O)_2]_2SO_4$	850	0,000021	$2,90\cdot10^{-11}$	$1,704\cdot10^{-7}$
6	$[Ag(C_7H_6N_2S)_2(H_2O)SCN]$	800	0,000012	$1,87\cdot10^{-11}$	$1,369\cdot10^{-7}$

Анализ результатов, представленных в таблице, свидетельствует о том, что величины констант ионной диссоциации для всех исследуемых соединений находятся в пределах значений, характерных для слабых электролитов.

4.3. Термические свойства и рентгенографические исследования комплексов серебра

Одно из важных направлений в исследовании структуры, поведения веществ при нагревании, а также использования считается изучение термических свойств и рентгенофазовые исследования комплексных соединений.

Координационные соединения при определенных температурах подвергаются термическому разложению. По термограммам можно наблюдать изменения, происходящие с комплексами, и где можно предложить промежуточные и конечные продукты термолиза полученных веществ. В зависимости от природы синтезированных координационных соединений, термолиз этих веществ часто бывает ступенчатым. При этом на кривых термогравиметрии (TG), дифференциального термического анализа (DTA) проявляются изменение массы изученных соединений и экзотермические и эндотермические эффекты. Данный подраздел посвящен анализу термических и рентгенографических данных координационных соединений серебра с 2-меркаптобензимидазолом. Так как одним из исходных солей является нитрат

серебра для сравнительного анализа полученных соединений представлены также данные термического разложения этого соединения (таблица 4.7.).

Таблица 4.7. Данные по термическому разложению нитрата серебра (при скорости изменения температуры 10 ^{0}C/мин)

Кривые	Процессы и температура (t^0C)	Эффекты протекающие в процессе нагревания
DTA(ДТА)	плавления нитрата серебра (фазовое превращение) 212	Эндоэффект
TG(ТГ)	Начало терморазложения ~440	Без потери массы
DTG(ДТГ)	Максимум скорости, 485	Пик
TG(ТГ)	Конечное разложение ~520	Потеря массы 36-36,5%

В отличие от координационных соединений серебра, нитрат серебра разлагается в одну ступень, без промежуточных соединений. Согласно термическим свойствам нитрата серебра до 400^{0}C наблюдается резкая потеря массы. При этом до 200 ^{0}C иногда потери составляет 0,5-1 %. Это объясняется потерей абсорбированной воды, которая иногда содержится в нитрате серебра. При 400-500^{0}C происходит разложение нитрата серебра. Процесс является эндотермическим, но на кривой DTA часто протекает экзопроцесс, в связи быстрым окислением диоксида нитрата кислородом воздуха.

В отличие от нитрата серебра на термогравиграмме монозамещенного 2-меркаптобензимидазольного комплекса серебра до 110 ^{0}C масса комплекса остается неизменной.

В качестве примера на рисунке 4.7. представлена дериватограмма монозамещенного нитратного комплексного соединения серебра. Из дериватограммы видно, что на кривой DTA наблюдаются незначительные эффекты.

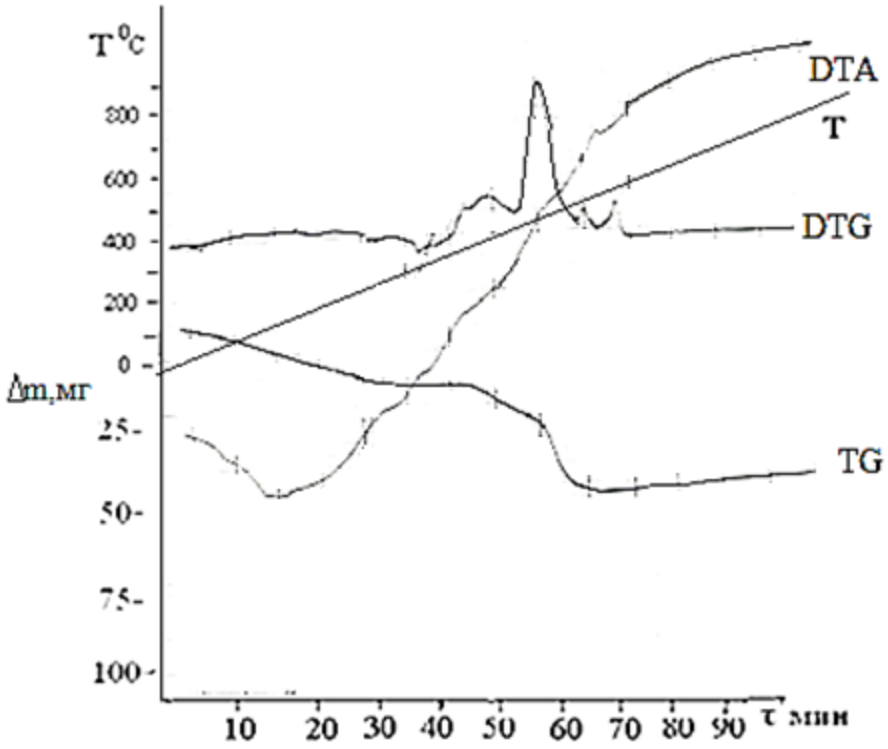


Рисунок 4.7. - Дериватограмма комплекса [Ag(2MBI)(H₂O)₂NO₃]

В области 400-550 ^{0}C на термограмме комплекса серебра наблюдается эндоэффекты. На кривой DTA эндоэффект наблюдается при 170^{0}C. На кривой TG этому эффекту соответствует около 15% массы. Этот процесс сопровождается удалением из состава монозамещенного комплекса молекулы воды.

$$[Ag(2MBI)(H_2O)_2NO_3] \xrightarrow{-2H_2O} [Ag(2MBI)NO_3]$$

На следующей стадии при температуре около 200-250 ^{0}C из внутренней сферы комплекса последовательно удаляется молекулы органического лиганда по реакции:

$$[Ag(2MBI)NO_3] \xrightarrow{-2MBI} AgNO_3$$

Полученные результаты показывают, что 2-меркаптобензимидазол полностью не удаляется, а разрывается с образованием сероводорода. В конечном итоге потеря на данном стадии термолиза составляет около 29%.

В области 260-380 ^{0}C происходит разложение нитрата серебра с образованием сульфида серебра, так как особенность серосодержащих комплексных соединений является связывание ионов серебра с сульфидом

$$2AgNO_3+S \longrightarrow Ag_2S+2NO_2+O_2$$

По полученным результатам определено последовательное удаление ацидолиганда, органического лиганда и координационной молекулы воды. При этом терморазложение комплексного соединения существенно отличается от термолиза нитрата серебра.

С целью установления фазовой индивидуальности синтезированных координационных соединений серебра с 2-меркаптобензимидазолом и определения параметров кристаллической решетки был проведен рентгенофазовый анализ исходных реагентов и их комплексов. Одним из методов количественного и качественного определения фазового состава кристаллических соединений широко является рентгенофазовый анализ. Этот метод позволяет определить фазовый состав комплексных соединений, идентифицировать фазы и кристаллохимические параметры элементарной ячейки. Исследование фазового состава проводилось методом порошковой рентгеновской дифракции.

На рисунках 4.8. и 4.9. представлены рентгенограммы полученных моно- и двузамещенных нитратных комплексов серебра.

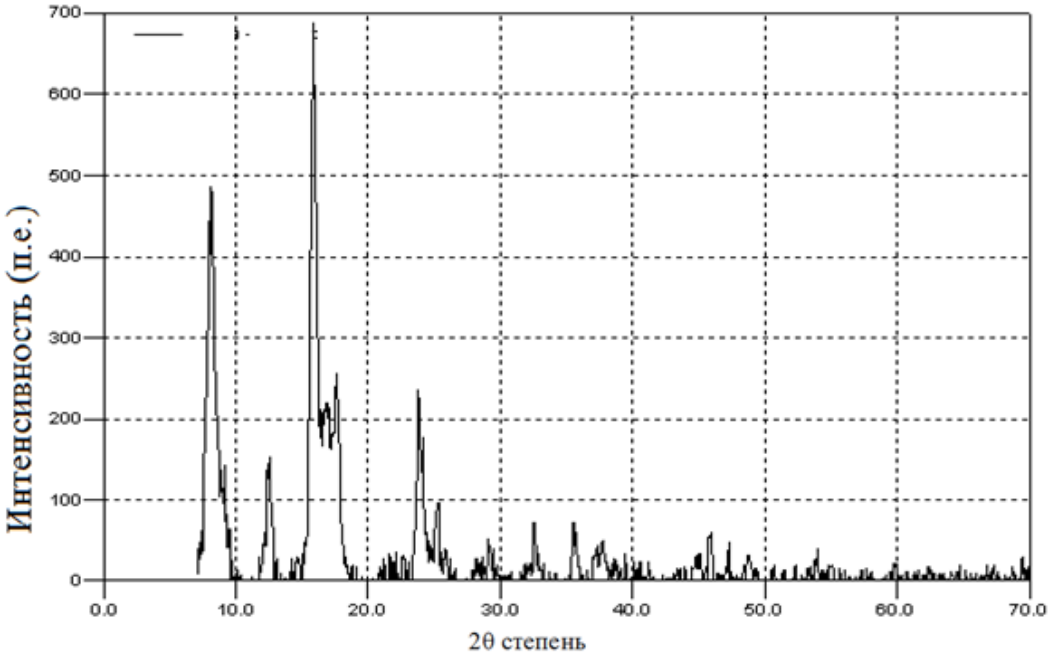


Рисунок 4.8. - Рентгенограмма комплекса $[Ag(2MBI)_2(H_2O)NO_3]$

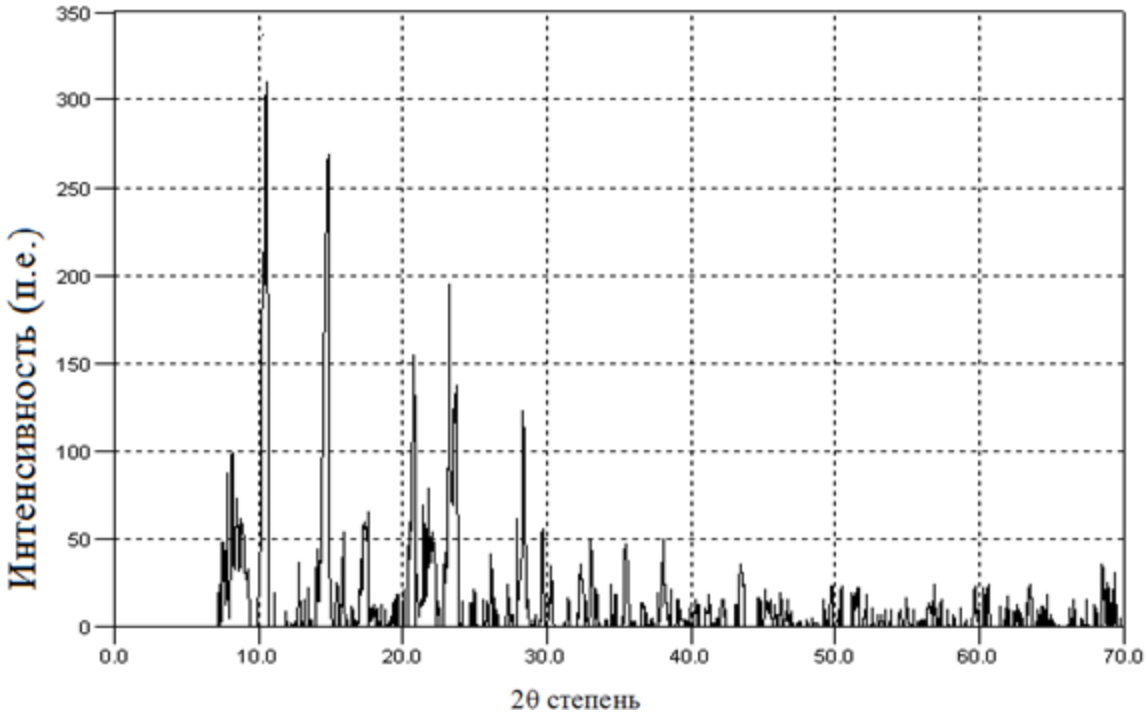


Рисунок 4.9. - Рентгенограмма комплекса $[Ag(2MBI)(H_2O)_2NO_3]$

На дифрактограмме комплексов наблюдаются рефлексы, которые свидетельствует о высокой степени кристалличности соединений. Сравнение

полученных дифрактограмм с дифрактограммом нитрата серебра [22] показало отсутствие рефлексов исходных фаз. В таблицах 4.8. – 4.9. представлены характеристические результаты, полученные по рентгенограммам комплексов.

Таблица 4.8. Характеристические данные рентгенограммы комплекса [Ag(2MBI)$_2$(H$_2$O)$_2$NO$_3$]

2-θ	*D-расстояние*	*Интенсивность*	*Ширина*	*Доверительн.интервал*
7.859	11.2399	68	0.080	99.4%
8.141	10.8520	60	0.080	98.8%
10.512	8.4087	141	0.101	100%
12.781	6.9203	43	0.078	99.1%
14.774	5.9913	145	0.114	100%
15.910	5.5657	32	0.077	94.2%
17.595	5.0365	33	0.077	92.1%
20.101	4.4137	32	0.076	90.7%
20.758	4.2756	113	0.089	100%
21.445	4.1400	39	0.088	97.0%
21.766	4.0797	40	0.082	96.6%
23.211	3.8289	118	0.088	100%
24.985	3.5610	29	0.074	93.5%
27.940	3.1907	46	0.079	99.7%
28.416	3.1384	55	0.092	99.8%
29.662	3.0092	33	0.079	97.0%
33.016	2.7108	39	0.117	98.1%
34.490	2.5983	26	0.080	96.9%
35.472	2.5286	27	0.125	91.6%
44.614	2.0294	21	0.072	93.2%
50.436	1.8079	22	0.072	94.4%
60.660	1.5254	33	0.086	93.9%

Таблица 4.9. - Характеристические данные рентгенограммы комплекса [Ag(2MBI)(H_2O)$_2$$NO_3$]

2-θ	*D-расстояние*	*Интенсивность*	*Ширина*	*Доверительн.интервал*
7.913	11.1634	64	0.072	91.8%
8.123	10.8757	68	0.076	95.1%
12.338	7.1682	64	0.079	99.8%
12.563	7.0401	56	0.093	99.1%
13.049	6.7792	31	0.091	92.1%
14.139	6.2588	27	0.087	91.3%
15.822	5.5966	233	0.172	100%
17.613	5.0313	53	0.126	97.0%
18.802	4.7157	25	0.079	93.2%
19.112	4.6399	28	0.090	94.9%
21.615	4.1080	34	0.079	96.9%
23.018	3.8607	29	0.073	94.0%
23.768	3.7405	73	0.110	99.9%
24.145	3.6829	72	0.083	99.9%
25.238	3.5258	55	0.128	99.4%
28.677	3.1103	25	0.086	91.7%
29.021	3.0743	27	0.074	92.0%
29.444	3.0311	29	0.078	95.6%
29.711	3.0044	22	0.077	92.9%
32.530	2.7502	31	0.108	96.7%
33.262	2.6913	21	0.075	92.3%
35.499	2.5267	32	0.081	95.8%
40.096	2.2470	30	0.071	98.0%
41.239	2.1873	25	0.107	95.7%
43.926	2.0596	22	0.080	94.1%
48.390	1.8794	23	0.077	93.9%
64.818	1.4374	29	0.071	91.5%

Структурные параметры кристаллических решеток координационных соединений серебра с 2-меркаптобензимидазолом представлены в таблице 4.10.

Таблица 4.10. - Параметры кристаллических решеток комплексных соединений серебра

Состав комплексов	Параметры элементарных ячеек				Число молекул в ячейках	Плотность соединений, г/см^3	Рент.плот. г/см^3	Сингония
	a, Å	b, Å	c, Å	V,Å				Орт.
[Ag(2MBI)$(H_2O)_2NO_3$]	9,8	4,43	7,5	337,1	2	4,5	4,45	
Ag$(2MBI)_2(H_2O)NO_3$]	9,9	4,31	7,2	330,2	2	4,01	4,15	Орт.

При сравнении штрих диаграмм комплексных соединений серебра, которые содержат различное число органического лиганда во внутренней координационной сфере, в целом общий характер рентгенограмм не меняется. Это свидетельствует в пользу того, что полученные координационные соединения являются изоструктурными. При этом на рентгенограммах комплексов наблюдается перераспределение интенсивности в рефлексах и смещение характеристических полос.

4.4. Вероятные реакции образования координационных соединений серебра (I) С 2-меркаптобензимидазолом

С учётом полученных результатов по изучению состава и строения координационных соединений серебра с 2-MBI (данные потенциометрического титрования, элементного анализа, ИК-спектров координационных соединений и исходных соединений, кондуктометрических измерений, и др.), способности донорных атомов органического лиганда к координации с металлами и координационного числа-металла комплексообразователя нами были приведены наиболее вероятные процессы образования комплексов.

Потенциометрическим методом был установлен характер комплексообразования и закономерности влияния природы растворителя на равновесие комплексообразования. Выявлено, что несмотря на природу органического растворителя серебро последовательно присоединяет две молекулы органического лиганда во внутреннюю координационную сферу.

Нужно отметить, что при взаимодействии нитрата серебра с 2-меркаптобензимидазолом сразу образуется осадок белого цвета. При взаимодействии серебра и 2-меркаптобензимидазола при молярном соотношении 1:1 (Me:2-MBI) получается комплекс, который имеет состав $[Ag2MBI(H_2O)_2NO_3]$. Реакция образования данного комплекса протекает по уравнению:

$$AgNO_3+2\text{-}MBI+2H_2O=[Ag2MBI(H_2O)_2NO_3]$$

При увеличении соотношения реагирующих соединений до 1:2 получается двузамещенное комплексное соединение серебра, содержащий нитратный ион во внутренней координационной сфере. Процесс образования двузамещенного нитратного 2-меркаптобензимидазола можно представить следующим образом:

$$AgNO_3+2(2\text{-}MBI)+2H_2O=[Ag(2MBI)2(H_2O)NO_3]$$

В процессе синтеза координационных соединений серебра с 2-меркаптобензимидазолом исходными солями серебра также служили хлорид, бромид, сульфат и роданид серебра. Показано, что в зависимости от соотношения исходных реагентов образуются различные ацидокомплексы. Процесс образования комплексов с галогенидными ионами можно представит по реакциям:

$$AgCl+2(2\text{-}MBI) =[Ag(2MBI)_2(H_2O)Cl]$$

$$AgBr+2(2\text{-}MBI)=[Ag(2MBI)_2(H_2O)Br]$$

Особенностью образования галогенидных координационных соединений заключается в том, что малорастворимые галогениды солей серебра начинают растворятся только при высоких концентрациях 2-меркаптобензимидазола в

растворе. При этом взаимодействие Ag_2SO_4 с 2-MBI приводит к образованию димерного сульфатного комплекса серебра по реакции:

$$Ag_2SO_4+4(2\text{-MBI})+4H_2O = [Ag(2MBI)_2(H_2O)_2]_2SO_4$$

Также получены комплексные соединения, содержащие роданидные ионы в своем составе. Образование комплекса протекает по следующей схеме:

$$Ag_2SCN+2(2\text{-MBI})+H_2O =[Ag(2MBI)_2(H_2O)SCN]$$

Нужно отметить, что все синтезы проводились в водно-этанольных растворах. Это связано с тем, что 2-меркаптобензимидазол плохо растворяется в воде. Таким образом установлено, что независимо от природы исходных веществ серебро координирует две молекулы органической молекулы во внутренней координационной сфере. При этом комплексообразование в зависимости от исходных соединений протекает ступенчато. Все реакции синтеза координационных соединений серебра с 2-меркаптобензимидазолом проведены при комнатной температуре. В зависимости от природы координационного соединения выход составил от 65 до 85 %.

На основании совокупности проведенных исследований представлен состав и структура комплексных соединений серебра с 2-меркаптобензимидазолом. В качестве примера на схеме 4.4. представлена предполагаемая общая структурная формула монолигандных комплексов серебра.

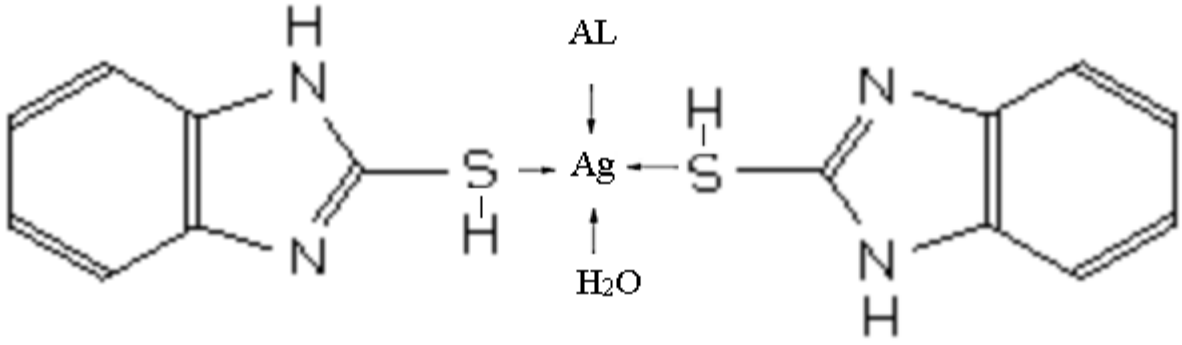


Схема 4.4. - Структурная формула билигандного комплекса серебра

AL-ацидолиганд(NO_3, Cl,Br.)

Учитывая несколько факторов, можно объяснить, что комплексообразователь-серебро с серой и азотсодержащими лигандами координируется в большинстве случаев посредством атома серы. Во-первых, само серебро как комплексообразователь является «мягкой» кислотой Льюиса (электронная конфигурация $[Kr]4d^{10}5s^{0}$). Наряду с этим комплексообразователь характеризуется большим радиусом, поляризуемым ионом с низким зарядом, что классифицирует его как мягкую кислоту. При этом нужно учитывать, что сера является «мягким» основанием Льюиса. Атомы серы в гетероциклах в органических соединениях (тиоэфирная сера, тиокарбонильная группа) имеют низкую электроотрицательность, большую атомную массу, высокую поляризуемость и способны легко отдавать электронную пару. В соответствии с теорией ЖЖКО, мягкие кислоты (Ag+) образуют наиболее прочные, преимущественно ковалентные связи с мягкими основаниями (S). Хотя серебро может координироваться с азотом (N) гетероцикла, взаимодействие с серой термодинамически более выгодно. Согласно литературными данными известно, что в гетероциклах (тиосодержащих органических лигандов) неподеленная электронная пара атома серы не всегда полностью вовлекается в ароматическую систему, что делает её доступной для координации.

На основании большого экспериментального исследования удалось изучить закономерности образования комплексов серебра с 2-меркаптобензимидазолом с учетом влияния состава растворителей, температуры и соотношения реагирующих веществ удалось синтезировать различные по составу комплексы. ИК-спектроскопически установлено, что 2-меркаптобензимидазол к Ag(I) координируют монодентатно посредством атома серы. Установлены промежуточные и конечные продукты термолиза 2-меркаптобензимидазольных комплексов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые исследованы кислотно-основные равновесия 2-MBI в зависимости от природы и содержания органических растворителей. Установлен характер изменения кислотно-основных равновесий изученного лиганда от содержания органических компонентов; Определены области формирования различных форм органического лиганда в широком интервале pH раствора в средах ДМСО, ДМФА и в спиртах [1-A, -A, 2-A, 4-A, 5-A, 6-A,7-A, 9-A];

2. С применением метода потенциометрии впервые было исследовано равновесие комплексообразования ионов серебра с 2-MBI. На основе экспериментальных данных была определена устойчивость комплексов [Ag2-MBI]$^+$ и [Ag(2MBI)$_2$]$^+$, влияние состава, содержание растворителя и температура равновесия образования этих комплексных форм. [2-A, 3-A, 4-A, 5-A, 6-A,7-A,8-A, 10-A];

3. Рассчитаны величины ΔG, ΔS, ΔH образования комплексов Ag(I) с 2-меркаптобензимидазолом. Выявлено, что процесс образования комплексов [Ag2-MBI]$^+$ и [Ag(2MBI)$_2$]$^+$ сопровождается положительным изменением энтальпии. Установлено, что формирования 2-меркаптобензимидазольных комплексов является самопроизвольным процессом. Изменение энергии Гиббса в процессе комплексообразования определяется разностью между энергиями сольватации комплексной частицы и ионов Ag$^+$. При этом основной причиной отрицательного изменения энергии Гиббса при переносе служит стабилизация комплексной формы [3-A, 4-A];

4. Синтезированы новые координационные соединения серебра с 2-меркаптобензимидазолом. Представлен состав, некоторые физико-химические свойства и реакции образования координационных соединений;

5. Исследована молярная электрическая проводимость растворов комплексов. Выявлено, что полученные координационные соединения относятся

к слабым электролитам, а некоторые к электролитам типа 1:1. Представлен ряд в изменение энергии активации комплексов [11-А];

6. ИК-спектроскопическим методом исследования был установлен способ координации комплексообразователя к органическому лиганду. Доказано, что координация осуществляется посредством донорного атома серы молекулы 2-меркаптобензимидазола. Определены параметры кристаллических решеток и состав продукта термолиза некоторых координационных соединений серебра.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРАКТИЧЕСКОМУ ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

1. Полученные экспериментальные данные о комплексообразования Ag(I) с 2-меркаптобензимидазолом могут быть рекомендованы для прогнозирования закономерностей формирования комплексов 2-меркаптобензимидазола в зависимости от различных факторов с другими металлами-комплексообразователями.

2. Результаты протолитических свойств 2-меркаптобензимидазола в водно-органических растворах можно использовать для оценки константы устойчивости комплексов данного лиганда с другими центральными атомами.

3. в связи с тем, что используемый металл и органический лиганд являются биологическими активными веществами, полученные координационные соединения в твердом виде на их основе могут проявлять активные биологические свойства

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Содатдинова, А.С. Кислотно-основные свойства 1-метил-2-меркаптоимидазола / А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадзода // Вестник ТНУ. – 2021. – № 1. – С. 145–157.
2. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-диметилсульфоксидном растворителе / А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадзода, Т.Р. Усачева, К.С. Мабаткадамзода // Журн. физ. химии. – 2024. – Т. 98, № 4. – С. 25–31.
3. 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. – Т. 65, № 8. – С. 22–31.
4. Сангов, М.М. Комплексообразование серебра(I), меди(I) с тиокарбогидразидом и N-ацетилтиомочевиной в водных и водно-спиртовых растворителях : автореф. дисс. канд. хим. наук / М.М. Сангов. – Душанбе, 2022. – 25 с.
5. Кудратуллоев, Ё.К. Комплексообразование серебра(I) с N,N-диэтилтиомочевиной в водно-диметилформамидных и водно-диметилсульфоксидных растворах / Ё.К. Кудратуллоев // Политехнический вестник. – 2024. – № 1 (65). – С. 98–102.
6. Аль Азрак, А.К. Химико-аналитические свойства некоторых органических реагентов на основе тиосемикарбазида : автореф. дисс. канд. хим. наук / А.К. Аль Азрак. – Одесса, 2006. – 18 с.
7. Кудратуллоев, Ё.К. Комплексообразование серебра(I) с тиопирином и N,N′-диэтилтиомочевиной в водных и водно-органических растворах : автореф. дисс. канд. хим. наук / Ё.К. Кудратуллоев. – Душанбе, 2024. – 25 с.
8. Сурайё, С.Б. Протонирование 2-меркаптоимидазола в водно-этанольных

растворах / А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадзода, С.Б. Сурайё // Комплексные соединения и аспекты их применения: материалы республиканской конференции с международным участием, посвященной 70-летию памяти члена-корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора А.А. Аминджанова. – Душанбе, 2021. – С. 17–19.

9. Сурайё, С.Б. Омӯзиши хосияти кислотагӣ-асосии 2-меркаптоимидазол / С.Б. Сурайё, С.М. Сафармамадзода, А.С. Содатдинова // Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «30-летию Государственной независимости Республики Таджикистан» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020–2040 годы)». – Душанбе, 2021. – Т. 1. – С. 830–831.

10. Сурайё, С.Б. Омӯзиши хосияти кислотагӣ-асосии 2-меркаптоимидазол дар маҳлулҳои обӣ-ДМСО / А.С. Содатдинова, С.Б. Сурайё, Н. Ниёзов // Комплексные соединения и аспекты их применения : материалы республиканской конференции с международным участием, посвященной 70-летию памяти члена-корреспондента АН РТ, доктора химических наук, профессора Аминджанова Азимджона Алимовича (20–21 октября 2021 г.). – Душанбе, 2021. – С. 36–38.

11. Мабаткадамзода, К.С. Комплексообразование d-переходных металлов с амидными и тиоамидными лигандами в водных и водно-органических растворах : автореф. дисс. д.х.н. / К.С. Мабаткадамзода. – Душанбе, 2023. – 50 с.

12. Альберт, А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сержент ; перевод с английского Е.Ю. Беляева, В.И. Зайонца, И.Я. Квитко, Б.В. Пассета. – Москва; Ленинград: Химия, 1964. – 180 с.

13. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра с N,N'-этилентиомочевиной при 288–328 К / А.С. Содатдинова, К.С. Мабаткадамова, С.М. Сафармамадов, А.А. Аминджанов // Доклады АН РТ. – 2013. – Т. 56, № 7. –

С. 541–547.

14. Тудоряну, К.И. Исследование смешанного комплексообразования ионов серебра с тиомочевиной и роданид-ионом в водно-ацетоновых растворах / К.И. Тудоряну, П.К. Мигаль, С.И. Вражмаш // Журн. неорган. химии. – 1981. – Т. 26, № 10. – С. 2786–2791.

15. Тудоряну, К.И. Термодинамика комплексообразования серебра с тиомочевиной и роданид-ионом в водно-диметилсульфоксидных растворах / К.И. Тудоряну, П.К. Мигаль, С.И. Вражмаш // Журн. неорган. химии. – 1990. – Т. 35, вып. 1. – С. 129–132.

16. Тулюпа, Ф.М. Состав и устойчивость комплексов серебра с производными тиомочевины в смесях воды с формамидом и диметилсульфоксидом / Ф.М. Тулюпа, Е.Я. Байбарова, В.В. Мовчан, О.Г. Дзюба // Журн. неорган. химии. – 1979. – Т. 24, вып. 4. – С. 988–993.

17. Назарова, Л.В. Устойчивость комплексных соединений серебра с тиомочевиной в водно-спиртовых растворах / Л.В. Назарова, В.И. Прижилевская // Журн. неорган. химии. – 1967. – Т. 12, вып. 11. – С. 3051–3054.

18. Мудинов, Х.Г. Комплексообразование серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом : автореф. дис. к.х.н / Х.Г. Мудинов. – Душанбе, 2019. – 24 с.

19. Мудинов Х.Г., Сафармамадов С.М. Комплексообразование серебра (i) с 1,2,4-триазолом в водно-спиртовых растворах. Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. 2015. № 1-6 (191). С. 98-102.

20. Мудинов, Х.Г. Комплексообразование серебра(I) с 1,2,4-триазолом в интервале температур 288–318 К / Х.Г. Мудинов, С.М. Сафармамадов // Вестник ТНУ. – 2015. – № 1/5 (188). – С. 136–142.

21. Мудинов, Х.Г. Исследование комплексообразования в системе серебро(I)–1,2,4-триазолтиол–H_2O / Х.Г. Мудинов, С.М. Сафармамадов // Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности

Таджикистана: материалы Республиканской конференции. – Душанбе: ТНУ, 2017. – С. 102–103.

22. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра(I) с N,N-этилентиомочевиной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом : автореф. дисс. к.х.н. / А.С. Содатдинова. – Душанбе, 2016. – 26 с.

23. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра(I) с N,N-этилентиомочевиной / А.С. Содатдинова, К.С. Мабаткадамова, С.М. Сафармамадов, А.А. Аминджанов // Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2012. – № 4. – С. 41–50.

24. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра(I) с N,N-этилентиомочевиной при 288–328 К / А.С. Содатдинова, К.С. Мабаткадамова, С.М. Сафармамадов, А.А. Аминджанов // Доклады АН РТ. – 2013. – Т. 56, № 7. – С. 541–547.

25. Сафармамадов, С.М. Комплексные соединения серебра(I) с N,N-этилентиомочевиной / С.М. Сафармамадов, А.С. Содатдинова // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. – Душанбе – 2015. – № 1/1. – С. 123–128.

26. Содатдинова, А.С. Комплексные соединения серебра(I) с N,N-этилентиомочевиной / А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадов, К.С. Мабаткадамова, А.А. Аминджанов // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. – Пермь – 2016. – Вып. 1 (21). – С. 69–76.

27. Содатдинова, А.С. Термодинамические характеристики реакции образования комплексов серебра(I) с N,N-этилентиомочевиной / А.С. Содатдинова, К.С. Мабаткадамова // Вестник ТНУ. – Душанбе – 2017. – № 1/3. – С. 215–218.

28. Кудратуллоев, Ё.К. Комплексообразование Ag(I) с тиопирином при 298 К / С.М. Сафармамадов, К.С. Мабаткадамова, Ё.К. Кудратуллоев // Химия алифатических и циклических соединений глицерина и области их использования : материалы второй Международной конференции, посвященной

75-летию доктора химических наук, члена-корреспондента АН РТ, профессора Кимсанова Бури Хакимовича. – Душанбе, 2016. – С. 102–104.

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

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

31. Кудратуллоев, Ё.К. Комплексообразование серебра(I) с тиопирином в водно-диметилсульфоксидном растворе при 298 К / Ё.К. Кудратуллоев, С.М. Сафармамадов, К.С. Мабаткадамова // Комплексные соединения и аспекты их применения : материалы Международной конференции. – Душанбе, 2018. – С. 50–51.

32. Кудратуллоев, Ё.К. Комплексообразование серебра(I) с тиопирином в среде этанола / Ё.К. Кудратуллоев, К.С. Мабаткадамзода // Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной празднованию «5500-летия древнего Саразма», «700-летия выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летия изучения и развития естественных, точных и

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

33. Кудратуллоев, Ё.К. Комплексообразование серебра(I) с тиопирином в водно-метанольных растворах при 298,15 К / Ё.К. Кудратуллоев, К.С. Мабаткадамзода // Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан : сборник статей республиканской научно-теоретической конференции, посвященной 60-летию химического факультета и памяти доктора химических наук, профессора, академика АН РТ Нуманова Ишанкула Усмановича. – Душанбе, 2020. – С. 34–35.

34. Кудратуллоев, Ё.К. Комплексообразование серебра(I) с тиопирином в водно-этанольных растворах при 298,15 К / Ё.К. Кудратуллоев, К.С. Мабаткадамзода // Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан: сборник статей республиканской научно-теоретической конференции, посвященной 60-летию химического факультета и памяти доктора химических наук, профессора, академика АН РТ Нуманова Ишанкула Усмановича. – Душанбе, 2020. – С. 35–37.

35. Кудратуллоев, Ё.К. Комплексообразование серебра(I) с тиопирином в водно-метанольном растворе при 298,15 К / Ё.К. Кудратуллоев // Актуальные вопросы современных научных исследований: материалы XVII научно-практической конференции молодых ученых и студентов ГОУ «ТГМУ им. Абуали ибни Сино» с международным участием. – Душанбе, 2022. – С. 129.

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

37. Кудратуллоев, Ё.К. Комплексообразование серебра(I) с N,N-диэтилтиомочевиной в водно-этанольном растворе / Ё.К. Кудратуллоев, К.С. Мабаткадамзода // Вопросы физической и координационной химии : сборник статей VI Международной научно-практической конференции, посвященной «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере образования», 90-летию доктора химических наук, профессора Якубова Хамида Мухсиновича и памяти доктора химических наук, профессора Юсуфова Зухуриддина Нуриддиновича, 75-летию и 53-летию научно-педагогической деятельности доктора химических наук, профессора Рахимовой Мубаширхон. – Душанбе, 2024. – С. 44–48.

38. Мабаткадамзода, К.С. Комплексообразование серебра(I) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом / К.С. Мабаткадамзода // Вестник ТНУ. – Душанбе – 2021. – № 3. – С. 203–212.

39. Гельфман, М.И. Константы неустойчивости комплексов Pt(II), Pd(II), Au(I) и Ag(I) с 6-меркаптопурином / М.И. Гельфман, Н.А. Кустова // Журн. неорган. химии. – 1969. – Т. 14, вып. 1. – С. 212–215.

40. 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. – Т. 29, вып. 4. – С. 1016–1018.

41. Содатдинова, А.С. Синтез и электрические свойства водных растворов координационных соединений Ag(I) с N,N-этилентиомочевиной / А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадов, Б. Имомназаров // Координационные соединения и аспекты их применения : сборник материалов международной конференции. – Душанбе, 2013. – С. 70.

42. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра с 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом / А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадов // Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических

материалов: сборник материалов республиканской конференции. – Душанбе, 2013. – С. 70.

43. Содатдинова, А.С. Комплексообразование в системе серебро(I)–1-ацетил-3-тиосемикарбазид–H_2O / А.С. Содатдинова, С.А. Самадов, С.М. Сафармамадов // Фундаментальные науки – специалисту нового века : материалы X региональной студенческой научной конференции с международным участием. – Иваново, 2014. – С. 155.

44. Сафармамадзода С.М., Мудинов Х.Г., Мабаткадамзода К.С. Исследование термических свойств координационных соединений серебра(I) с 1,2,4-триазолами. Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. 2024. № 1. С. 156-164

45. Bobosaidzoda, S. Thermodynamics of Ag(I) Complex Formations with 2-Mercaptoimidazole in Water–Dimethyl Sulfoxide Solvents / S. Bobosaidzoda, A. Sodatdinova, Kh. Akimbekova, D. Alister, E. Molchanov, Yu. Marfin, T. Usacheva, S. Safarmamadzoda // Inorganics. – 2023. – Vol. 11, No. 5. – Art. 199. – DOI: 10.3390/inorganics11050199.

46. Casas, J.S. 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. Martínez, A. Sánchez, A. Sánchez González, J. Sordo, U. Casellato, R. Graziani // Inorganica Chimica Acta. – 1996. – Vol. 241, No. 2. – P. 117–123. – DOI: 10.1016/0020-1693(95)04729-8.

47. 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 A. – 2024. – Vol. 98, No. 14. – P. 3389–3393.

48. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом в растворителе вода–ДМСО при ионной силе 0,2 моль/л / А.С. Содатдинова // Материалы III научно-практической конференции молодых

ученых ТНУ, посвященной «Дню молодежи Таджикистана» – 23 мая и «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020–2040 годы)». – Душанбе, 2023. – С. 33–38.

49. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-диметилформамидном растворителе / А.С. Содатдинова // Вестник Хорогского университета. – 2023. – № 2 (26). – С. 94–101.

50. Содатдинова, А.С. Термодинамика сольватации 1-метил-2-меркаптоимидазола в водно-этанольном растворителе / А.С. Содатдинова // Известия НАН Таджикистана. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. – 2022. – № 2 (187). – С. 83–89.

51. Бобосаидзода, С.С. Устойчивость комплексов серебра с 2-меркаптоимидазолом / С.С. Бобосаидзода, А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадзода, Н.Н. Ниёзов // Доклады НАН Таджикистана. – 2021. – Т. 64, № 11–12. – С. 687–693.

52. Содатдинова, А.С. Комплексные соединения серебра с 1-метил-2-меркаптоимидазолом: устойчивость, термодинамические свойства, практическое приложение / А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадзода, М.М. Сангов, Б.Ф. Абдурахмонов, М.З. Ёдалиева // Известия НАН Таджикистана. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. – 2021. – № 1 (182). – С. 90–99.

53. Содатдинова, А.С. Комплексные соединения серебра с 1-метил-2-меркаптоимидазолом / А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадзода, Б.Ф. Абдурахмонов // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. – 2020. – № 4. – С. 198–208.

54. Содатдинова, А.С. Термодинамикаи комплексҳосилкунии Ag(I) бо 1-метил-2-меркаптоимидазол / А.С. Содатдинова, Б.Ф. Абдураҳмонов // Паёми Донишгоҳи миллии Тоҷикистон. Бахши илмҳои табиӣ. – 2020. – № 4. – С. 302–

311.

55. Сафармамадов, С.М. Потенциометрический метод исследования процесса комплексообразования серебра с 2-метилимидазолом при 288–318 К / С.М. Сафармамадов, А.С. Содатдинова, А. Бахридин // Образование и наука в XXI веке: современные тенденции и перспективы развития : материалы международной научно-практической конференции, посвященной 70-ой годовщине со дня образования Таджикского национального университета. – Душанбе: ТНУ, 2018. – С. 46–50.

56. Раджабов, У.Р. Координационные соединения серебра(I) с метронидазолом / У.Р. Раджабов, М. Шухратзода, С.Г. Ёрмамадова, А.У. Козихонов // Доклады АН РТ. – 2018. – Т. 61, № 2. – С. 176–182.

57. Торопова, В.Ф. Комплексные соединения ртути и серебра с тиосемикарбазоном ацетона / В.Ф. Торопова, Ю.П. Китаев, Г.К. Будников // Журн. неорган. химии. – 1961. – Т. 6, вып. 3. – С. 647–652.

58. Фридман, Я.Д. Устойчивость смешанных соединений серебра в растворах / Я.Д. Фридман, Дж.С. Сарбаев, Р.А. Вересова // Журн. неорган. химии. – 1962. – Т. 7, вып. 2. – С. 306–311.

59. Игначак, М. Комплексообразование и редокс-потенциалы системы Ag(I)/Ag(II) в присутствии пиридина в растворе пропиленкарбоната / М. Игначак, А. Гжейдзиак, Э. Деген-Пиотровска // Журн. неорган. химии. – 1991. – Т. 36, вып. 6. – С. 1477–1482.

60. Кокунов, Ю.В. Синтез и кристаллическая структура смешанолигандного координационного полимера серебра [Ag(CH_3SO_3)(2,3-Et2Pyz)]·H2O / Ю.В. Кокунов, Ю.Е. Горбунова, В.В. Ковалев // Журн. коорд. химии. – 2010. – Т. 55, вып. 6. – С. 947–952.

61. Кокунов, Ю.В. Трех- и четырехсвязанные ионы серебра(I) в катионных координационных полимерах [Ag($Me_4Pyz)_2$]PF_6 и [Ag(2,3-$Et_2Pyz)_2$]PF_6 / Ю.В. Кокунов, Ю.Е. Горбунова, В.В. Ковалев // Журн. коорд. химии. – 2010. – Т. 55,

вып. 10. – С. 1645–1651.

62. Яцимирский, К.Б. Комплексные соединения серебра(I) и палладия(II) с макроциклическим лигандом 4,7,13,16-тетраоксо-1,10-дитиоциклооктадеканом / К.Б. Яцимирский, В.А. Бидзиля, А.Н. Бойко // Журн. неорган. химии. – 1982. – Т. 27, вып. 1. – С. 152.

63. Мигаль, П.К. Комплексные соединения серебра с этаноламинами в водно-спиртовых растворах / П.К. Мигаль, К.И. Плоае // Журн. неорган. химии. – 1965. – Т. 10, вып. 11. – С. 2517–2520.

64. Поддымов, В.П. Исследование комплексообразования Ag(I) с некоторыми аминокислотами / В.П. Поддымов, А.А. Устинова // Журн. неорган. химии. – 1977. – Т. 12, вып. 6. – С. 1617–1620.

65. Грачев, С.А. Комплексные соединения β-меркаптоэтиламина с никелем(II), серебром(I) и кадмием(II) / С.А. Грачев, Л.И. Щелкунова, Ю.А. Макашев // Журн. неорган. химии. – 1972. – Т. 17, вып. 5. – С. 1364–1366.

66. Удовенко, В.В. Комплексные соединения серебра с моноэтаноламином, 2-этил- и 2-диэтиламиноэтанолом / В.В. Удовенко, Г.Б. Померанц, В.А. Краснов // Журн. неорган. химии. – 1970. – Т. 15, вып. 11. – С. 2923–2925.

67. Кокунов, Ю.В. Синтез и строение координационных полимерных соединений $AgReO_4$ и $AgPF_6$ с пиперазином / Ю.В. Кокунов, Ю.Е. Горбунова, В.В. Ковалев // Журн. коорд. соед. – 2011. – Т. 56, вып. 11. – С. 1816–1821.

68. Кокунов, Ю.В. Синтез и кристаллическая структура координационного соединения нитрата серебра с 4,4'-триметилендипиперидином $[Ag(C_{13}H_{26}N_2)]NO_3$ / Ю.В. Кокунов, Ю.Е. Горбунова, В.В. Ковалев // Журн. коорд. соед. – 2011. – Т. 56, вып. 1. – С. 43–47.

69. Зайцев, Б.Е. Синтез и строение комплексных соединений палладия(II), серебра(I) с диазоаминобензолом и его производными / Б.Е. Зайцев, И.А. Педро, В.А. Зайцева, А.И. Ежов, Е.С. Лисицина // Журн. неорган. химии. – 1987. – Т. 32, вып. 12. – С. 2994–2998.

70. Гундорина, А.А. Изучение взаимодействия солей серебра(I) и ртути(II) с этилтиосульфонатом / А.А. Гундорина, А.Н. Сергеева // Журн. неорган. химии. –

1974. – Т. 19, вып. 2. – С. 334–337.

71. Байбарова, Е.Я. Комплексообразование серебра с тиомочевиной и некоторыми её производными в водно-диметилформамидных растворах / Е.Я. Байбарова, В.В. Мовчан, О.Г. Дзюба // Журн. неорган. химии. – 1973. – Т. 23, вып. 6. – С. 1546–1548.

72. Гундорина, А.А. Изучение взаимодействия солей серебра (I) и ртути (II) с этилтисульфонатом / А.А. Гундорина, А.Н.Сергеева // Журн. неорган. химии. - 1974. - Том 19. - Вып.2. - С. 334-337

73. Горностаева, Т.Д. Исследование тиомочевинных комплексов серебра в сернокислых растворах потенциометрическим методом / Т.Д. Горностаева, О.Д. Хмельницкая, А.Ф. Панченко, В.В. Лодейщиков // Журн. неорган. химии. – 1986. – Т. 13, вып. 1. – С. 115–118.

74. Гончаров, Т.В. Каталитическая активность комплексов серебра с ди(имидазолилидиен)алканами / Т.В. Гончаров, А.С. Потапов // Ползуновский вестник. – 2015. – Т. 1, № 4. – С. 92–94.

75. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом при 288 К / А.С. Содатдинова, С.Б. Сурайё, Т.Б. Бобокалонов, З.А. Одилова // Вопросы физической и координационной химии : материалы VI Международной научной конференции, посвященной «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020–2040 годы)», 90-летию доктора химических наук, профессора Якубова Хамида Мухсиновича и памяти доктора химических наук, профессора Юсуфова Зухуриддина Нуриддиновича, 75-летию и 53-летию научно-педагогической деятельности доктора химических наук, профессора Рахимовой Мубаширхон (15–16 мая 2024 г.). – [Душанбе], 2024. – С. 97–104.

76. Сурайё, С.Б. Влияние состава растворителя на кислотно-основные и комплексообразующие свойства 2-меркаптоимидазола / С.Б. Сурайё, А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадзода, С.С. Саидов // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. – 2022. – № 3. – С. 327–339.

77. Сурайё, С.Б. Комплексообразование серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом при 298 К / С.Б. Сурайё, С.М. Сафармамадзода, А.С. Содатдинова // Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений и аспекты их применения : сборник статей первой международной научно-практической конференции, посвященной памяти профессора Баситовой Саодат Мухаммедовны, 80-летию со дня рождения и 60-летию педагогической и научно-исследовательской деятельности доктора химических наук, профессора Азизкуловой Онаджон Азизкуловны (30–31 марта 2022 г.). – 2022. – С. 66–68.
78. Горцевич, С.Л. Исследование окислительного растворения серебра флуориметрическим методом при образовании разнолигандных комплексов с имидазолом / С.Л. Горцевич, А.Е. Соболев, А.И. Пичугина, М.А. Эсауленко // Вестник Тверского государственного технического университета. – 2024. – № 3 (23). – С. 78–84.
79. Ковальчукова, О.В. Координационные соединения d- и f-металлов с гетероциклическими соединениями пиридинового и пиримидинового рядов : автореф. дисс. д.х.н. / О.В. Ковальчукова. – Москва, 2006. – 38 с.
80. Буду, Г.В. Комплексообразование серебра с некоторыми гетероциклическими аминами в водно-этанольных растворах / Г.В. Буду, А.П. Тхоряк // Журн. неорган. химии. – 1980. – Т. 25, вып. 4. – С. 1006–1008.
81. Гришина, Е.П. Бинарные ионные жидкости бромид 1-бутил-3-метилимидазолия – бромид серебра (бромид меди): возможности применения в гальванотехнике / Е.П. Гришина, А.М. Пименова, Н.О. Кудрякова, Л.М. Раменская // Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах : тезисы докладов XI Международной конференции и VI Конференции молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения)» (10–14 октября 2011 г.). – Иваново: ИХР РАН, 2011. – С. 230.
82. Tavman, A. Synthesis, characterization, and antibacterial effect of 4-methoxy-2-(5-H/Me/Cl/NO2-1H-benzimidazol-2-yl)-phenols and some transition metal complexes / A. Tavman, S. Ikiz, A.F. Bagcigil, N.Y. Özgür, S. Ak // Turkish Journal

of Chemistry. – 2009. – Vol. 33, Issue. 3. – P. -321-331.

83. Логинова, Н.В. Биоактивные комплексы серебра с серосодержащими производными пирокатехина – новое направление для создания препаратов комбинированной терапии смешанных инфекций / Н.В. Логинова // Вестник БГУ. Серия 2. – 2012. – № 3. – С. 3–15.

84. Cheng C-H. Synthesis and catalytic activity of N-heterocyclic carbine silver complexes derived from 1-[2-(pyrazol-1-yl)phenyl]imidazole/ C-H.Cheng, D.-F. Chen. H-B. Song, L-F. Tang// Journal of Organometalic Chemistry. 2013.–V. 726.–P.1-8.

85. Сафармамадзода, С.М. Комплексообразование серебра(I) с 1-этил-2Н-имидазолин-2-тионом / С.М. Сафармамадзода, М.О. Ашуралиев, З.А. Одилова // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. – 2025. – № 1. – С. 152–163.

86. Содатдинова А.С., Акимбекова Х.А., Сафармамадзода С.М. Комплексообразование серебра(I) с 2-этилимидазолом в водно-этанольном растворителе. В сборнике: Аналитическая химия и её значение в развитии естественных и технических наук. Материалы международной научно-практической конференции. Душанбе, 2025. С. 139-142.

87. Сафармамадзода С.М., Содатдинова А.С., Акимбекова Х.А. Меркаптоимидазолы: сольватация, кислотно-основные и комплексообразующие свойства при переносе из воды в водно-этанольные растворы. В сборнике: Комплексные соединения и аспекты их применения. Международной научно-практической конференции. Душанбе, 2025. С. 1-9.

88. Сурайё С.Б., Содатдинова А.С., Сафармамадзода С.М. Устойчивость комплексов серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом в водно-ДМФА растворителей. В сборнике: Комплексные соединения и аспекты их применения. Международной научно-практической конференции. Душанбе, 2025. С. 38-42

89. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в растворителе вода–этанол / А.С. Содатдинова, Т.Р. Усачева, С.М. Сафармамадзода // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2022. –

Т. 65, вып. 8. – С. 22–31.

90. Содатдинова, А.С. Потенциометрический метод исследования комплексообразования серебра(I) с 2-метилимидазолом при 288–318 К / А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадов, А. Бахридин // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. – 2019. – № 2. – С. 210–218.

91. Isab, A.A. Complexation of silver nitrate with imidazolidine-2-thione and its derivatives / A.A. Isab // Transition Metal Chemistry. – 1992. – Vol. 17, No. 5. – P. 374–376.

92. McCann, M. Synthesis, structure and biological activity of silver(I) complexes of substituted imidazoles / M. McCann, R. Curran, M. Ben-Shoshan, V. McKee, M. Devereux, K. Kavanagh, A. Kellett // Polyhedron. – 2013. – Vol. 56. – P. 180–188.

93. Hensel, S. Second generation silver(I)-mediated imidazole base pairs / S. Hensel, N. Megger, K. Schweizer, J. Müller // Beilstein Journal of Organic Chemistry. – 2014. – Vol. 10. – P. 2139–2144.

94. Jiu-Fu, L. Synthesis, crystal, and biological activity of a novel carbene silver(I) complex with imidazole derivative / L. Jiu-Fu, G. Hong-Guang, S. Juan // Crystallography Reports. – 2015. – Vol. 60, No. 7. – P. 1089–1092. – DOI: 10.1134/S1063774515070159.

95. Czoik, R. Complexes of Silver with Histidine and Imidazole Investigated by the Calorimetric and Potentiometric Methods / R. Czoik, A. Heintz, E. John, W. Marczak // Acta Physica Polonica A. – 2008. – Vol. 114, No. 6A. – P. A-51–A-56. – DOI: 10.12693/APhysPolA.114.A-51.

96. Бойназарзода, К.У. Комплексообразование серебра(I) с альбендазолом в растворе органических растворителей – ДМСО / К.У. Бойназарзода, С.Г. Ёрмамадова, У. Раджабов // Вестник Дангаринского государственного университета. – 2026. – № 1 (35). – С. 148–155.

97. Раджабов, У. Термодинамические характеристики реакций комплексообразования железа(II) и железа(III) в водных растворах имидазола / У. Раджабов, М.М. Рахимова // Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения): материалы XI Международной

научно-практической конференции. – Иваново, 2011. – С. 17–18.
98. Раджабов, У. Изучение физико-химических свойств координационного соединения серебра(I) с альбендазолом / У. Раджабов, С.Г. Ёрмамадова, К.У. Бойназарова // Доклады НАН Таджикистана. – 2023. – Т. 66, № 7–8. – С. 445–452
99. Ёрмамадова, С.Г. Синтез и исследование комплексов серебра(I) с альбендазолом / С.Г. Ёрмамадова, К.У. Байназарова, У. Раджабов // Endless Light in Science. – 2022. – № 3-3. – С. 116–119.
100. Шухратзода, М. Синтез координационного соединения серебра(I) с метронидазолом и его исследование методом спиновых меток / М. Шухратзода, У.Р. Раджабов, И.Х. Юсупов, А.У. Козихонов // Доклады АН РТ. – 2019. – Т. 62, № 5–6. – С. 320–325.
101. Ёрмамадова С.Г., Бойназарова К.У., Раджабов У.Исследование комплексообразования в системе Ag(I) - альбендазол - уксусная кислота. Доклады Национальной академии наук Таджикистана. 2025. Т. 68. № 9-10. С. 879-888..
102. Карякин, Ю.В. Чистые химические вещества: руководство по приготовлению неорганических реактивов и препаратов в лабораторных условиях / Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов. – 4-е изд., перераб. и доп. – Москва: Химия, 1974. – 408 с.
103. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-диметилформамидном растворителе / А.С. Содатдинова // Вестник Хорогского университета. – 2023. – № 2 (26). – С. 94–101.
104. Некрасова, Л.П. Кислотно-основные свойства и спектральные эффекты протонирования диаминов бисбензимидазольного ряда / Л.П. Некрасова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2017. – № 8-2. – С. 231
105. [Новый справочник химика и технолога. Общие сведения]. – Текст: электронный // ChemAnalytica.com: [сайт]. – URL: http://chemanalytica.com/book/novyy_spravochnik_khimika_i_tekhnologa/12_obshchie_svedeniya/617717 (дата обращения: 15.03.2020).

106. 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. 200–205.
107. Комплексообразование в неводных растворах / Г.А. Крестов [и др.]. – Москва: Наука, 1989. – 256 с.
108. Буду, Г.В. Влияние природы растворителя на устойчивость комплексных соединений серебра с производными пиридина / Г.В. Буду, Л.В. Назарова // Журн. неорган. химии. – 1973. – Т. 18, вып. 6. – С. 1531.
109. Мирзохонова, Д.Ч. Термодинамика комплексообразования Cd(II) с 2-метилимидазолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом в воде и водно-спиртовых растворителях : автореф. дисс. канд. хим. наук / Д.Ч. Мирзохонова. – Душанбе, 2024. – 25 с.
110. Сафармамадов, С.М. Устойчивость 2-меркаптобензимидазольных комплексов серебра в водно-метанольных растворах / С.М. Сафармамадов, З.И. Каримова, К.С. Мабаткадамзода, Ю.Ф. Баходуров, А.С. Содатдинова // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. – 2020. – № 2. – С. 168–177.
111. Kapustin, E.I. The solution of certain classes of mathematical problems in the program Excel / E.I. Kapustin. – Текст: электронный // Exponenta.ru: [сайт]. – URL: http://exponenta.ru/educat/systemat/Kapustin/014.asp (дата обращения: [указать]).
112. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра(I) с N,N-этилентиомочевиной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом : автореф. дисс. к.х.н. / А.С. Содатдинова. – Душанбе, 2016. – 23 с.
113. Сафармамадзода, С.М. О взаимодействиях [AuCl2]– с 2-этилимидазолом в интервале температур 278–318 К / С.М. Сафармамадзода, Дж.С. Курбонбеков, Д.А. Мубораккадамов // Вестник ТНУ. – 2024. – № 1. – С. 135–145.
114. Сурайё, С.Б. Влияние растворителя на комплексообразование серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом : автореф. дис. к.х.н. / С.Б. Сурайё. – Душанбе, 2024. – 26 с.
115. Kalidas, C. Gibbs Energies of Transfer of Cations from Water to Mixed Aqueous Organic Solvents / C. Kalidas, G. Hefter, Y. Marcus // Chemical Reviews. – 2000. –

Vol. 100, No. 3. – P. 819–852.

116. Тен, Г.Н. О механизме процесса переноса протона в имидазоле / Г.Н. Тен, Т.Г. Бурова, В.И. Баранов // Журн. структур. химии. – 2007. – Т. 48, № 4. – С. 674–685.

117. Аминджанов, А.А. Комплексные соединения рения(V) с амидными и тиоамидными лигандами : автореф. дисс. д.х.н. / А.А. Аминджанов. – Иваново, 1992. – 42 с.

118. Баходуров, Ю.Ф. Комплексные соединения рения(V) с 1-этил-2-меркаптоимидазолом : автореф. дисс. к.х.н. / Ю.Ф. Баходуров. – Душанбе, 2007. – 24 с.

119. Гарновский, А.Д. Комплексные соединения тетрахлоридов олова и титана с имидазолом и его производными / А.Д. Гарновский // Журн. общ. химии. – 1966. – Т. 36, вып. 6. – С. 1063–1069.

120. Сафармамадов, С.М. Комплексные соединения рения(V) с производными тиомочевины, азолсодержащими лигандами и аспекты их применения : автореф. дисс. д.х.н. / С.М. Сафармамадов. – Воронеж, 2008. – 42 с.

121. Кукушкин, Ю.Н. Закономерности трансвлияния И.И. Черняева / Ю.Н. Кукушкин, Р.И. Бобоходжаев. – Москва: Наука, 1977. – 183 с.

122. Самусь, Н.М. Реакции замещения в координационных соединениях кобальта / Н.М. Самусь, О.Н. Дамаскина, Т.С. Лукьянец. – Кишинев, 1979. – 165 с.

123. Кукушкин, Ю.Н. Реакционная способность координационных соединений / Ю.Н. Кукушкин. – Ленинград: Химия, 1987. – 288 с.

124. Накамото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – Москва: Мир, 1966. – 411 с.

125. Беллами, Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул / Л. Беллами. – Москва: Мир, 1971. – 318 с.

126. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – Москва: Мир, 1965. – 216 с.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи рецензируемых научных журналах ВАК при Президенте РТ:

[1-А]. **Каримова З.И.,** Комплексообразование серебра(I) с 2-меркаптобензимидазолом при 278-318К / **З.И. Каримова**, Ю.Ф. Баходуров, К.С. Мабаткадамзода // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. -20018. -Т61, № 4. - С. 759-765.

[2-А]. **Каримова З.И.,** Комплексообразования серебра(I) с 2-меркаптобензимидазолом в водно-этанольных растворах / С.М.Сафармамадов, **З.И.Каримова,** Ю.Ф. Баходуров, К.С. Мабаткадамзода // Журнал физической химии, 2020. -Т94, № 6. - С. 844-849.

[3-А]. **Каримова З.И.,** Устойчивость 2-меркаптобензимидазольных комплексов серебра(I) в водно- метанольных растворах / С.М. Сафармамадов, **З.И. Каримова,** К.С. Мабаткадамзода Ю.Ф. Баходуров, А.С. Содатдинова // Вестник Таджикского национального университета Серия естественных наук. -2020. - № 2.- С. 168-176.

[4-А]. **Каримова З.И.,** Комплексные соединения серебра (I) с 2-меркаптобензимидазолом/**З.И. Каримова,** С.М. Сафармамадзода, Ю.Ф. Баходуров, З.А. Одилова, К.С. Мабаткадамзода // Вестник Хорогского университета. Серия естественных и математических наук. -2026. №1(05)- С. 28-34.

Научные статьи и тезисы, опубликованные в материалах научных конференций:

[5-А]. **Каримова З.И.,** Комплексные соединения серебра(I) с 2-меркаптобензимидазолом при 298К / **З.И. Каримова,** Ю.Ф.Баходуров // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной Международному десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», «Году развития туризма и народных ремесел», «140-ой годовщине со дня рождения

Героя Таджикистана Садриддина Айни», и «70-ой годовщине со дня создания Таджикского национального университета».- Душанбе, 2018.-С. 74.

[6-А]. **Каримова З.И.,** Комплексные соединения серебра (I) с 2-меркаптобензимидазолом в водно-этанолом растворе / **З.И. Каримова,** Ю.Ф. Баходуров // Материалы международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применении» (11-12 октября 2018г). - Душанбе - 2018 .- С. 98-99.

[7-А]. **Каримова З.И.,** Комплексообразование Ag(I) с 2-меркаптобензимидазолом в водно-этанольном растворе при 288К / **З.И. Каримова,** Ю.Ф.Баходуров, К.С. Мабаткадамзода // Материалы международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применении » (11-12 октября 2018г). -Душанбе – 2018.-С.95-96.

[8-А]. **Каримова З.И.,** Влияние водно-спиртового раствора на устойчивость комплексов Ag(I) с 2-меркаптобензимидазолом / **З.И. Каримова,** Ю.Ф. Баходуров // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «Году развития села, туризма и народных ремёсел (2019-2021г.)», и «400-летию Миробидина Сайидо Насафи» (20-27 апреля 2019 года). Том I. -Душанбе -2019. - С.75.

[9-А]. **Каримова З.И.,** Изучение устойчивости комплексов серебра(I) с 2-меркаптобензимидазолом в этанольном растворе / **З.И. Каримова,** Ю.Ф. Баходуров // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «5500-летию древнего Саразма», «700-летию выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020- 2040 годы)».- Душанбе -2020. – С.58-59

[10-А]. **Каримова З.И.,** Определение устойчивости комплексов серебра(I) с 2-меркаптобензимидазолом в этанольном растворе при 298 К / **З.И. Каримова,** Ю.Ф. Баходуров, К.С. Мабаткадамзода // Сборник статей республиканской научно-теоретической конференции на тему «Основы развития и перспективы химической науки в республики Таджикистан», Посвященной 60-летию химического факультета и памяти д.х.н., профессора, академика АНРТ Нуманова Ишанкула Усмановича (12-14 сентября 2020 г).-Душанбе, 2020. С. 64-67.

[11-А]. **Каримова З.И**., Изучение молярной электрической проводимости комплексных соединений Ag(I) с 2-меркаптобензимидазолом / **З.И. Каримова,** С.М. Сафармамадзода, Ю.Ф. Баходуров, К.С. Мабаткадамзода // Сборник материалов международной научно-практической конференции на тему «Комплексные соединения и аспекты их применения » (17 сентября 2025г).-Душанбе , 2025.- С.23-25.

[12-А]. **Каримова З.И.** Кислотно-основные свойства 2-меркаптобензимидазола в растворах вода-ДМФА при 298К / **З.И. Каримова,** Ю.Ф. Баходуров, К.С. Мабаткадамзода // Материалы VII международной научной конференции: «Вопросы физической и координационной химии», посвящённой 35-летию государственной независимости Республики Таджикистан, «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в области науки и образования» (2020-2040 годы), 80-летию доктора химических наук, профессора Юсуфова Зухуриддина Нуриддиновича и памяти профессора Якубова Хамида Мухсиновича (14 мая 2026 года).-Душанбе, 2026.-С.418- 423.