

УДК: 549.282

ББК: 24.121

К-88

На правах рукописи

КУДРАТУЛЛОЕВ ЁКУБ КУДРАТУЛЛОЕВИЧ

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

Неорганическая химия - 02.00.01

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Душанбе-2024

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории «Синтез и испытание координационных соединений» им. член-корр. НАНТ, д.х.н., профессора Аминджанова А.А., Научно-исследовательского института Таджикского национального университета

Научный руководитель: **Мабаткадамзода Кимё Сабзкадам**, д.х.н., доцент кафедры неорганической химии химического факультета Таджикского национального университета

Официальные оппоненты: **Раджабов Умарали Раджабович** - доктор химических наук, профессор кафедры фармацевтической и токсикологической химии Таджикского государственного медицинского университета имени Абуали ибни Сино
Низомов Исохон Мусоевич – кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни

Ведущая организация: **Кафедра общей и неорганической химии Таджикского технического университета имени академика М. С. Осими**

Защита состоится **19.09.2024 г. в 13:00** часов на заседании Диссертационного совета 6D. КОА-010 при Таджикском национальном университете по адресу 734025, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17, Таджикский национальный университет, главный корпус, зал диссертационного совета, 2 этаж.

E-mail: ikromovich80@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться на сайте www.tnu.tj и в центральной библиотеки Таджикского национального университета по адресу: 734025, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17.

Автореферат разослан « ___ » _____ 2024 г.

**Ученый секретарь
диссертационного совета,
д.х.н., профессор**



Раджабзода С.И.

Введение

Актуальность темы. В настоящее время получили широкое развитие многие химические направления, включая химия комплексных соединений металлов с содержаниями в качестве лигандов производных различных гетероциклических молекул, которые являются предметом теоретических и прикладных разработок. Это связано, во-первых, с важным значением координационных соединений при изучении биохимических молекул, их строения и механизмов действия, во-вторых, координационные соединения нашли широкое использование современной электронике, аналитической химии, фармакологии, различных отраслях промышленности. Тиосодержащие лиганды и их комплексные соединения с различными ионами металлов проявляют биологическую активность (противоопухолевую, противогрибковую, антивирусную и др.).

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

Тиопирин (1-фенил-2,3-диметилпиразолинтион-5) и N,N'-диэтилтиомочевина, которые выбраны в качестве органических лигандов из-за присутствия в их составе атомов-доноров, принимают активное участие в реакциях комплексообразования. Эти органические лиганды в своём составе имеют атомы-доноры серы, нашли широкое применение в координационной химии. При этом сообщается о некоторых свойствах биологической активности производных тиопирина и тиомочевины (антибактериальное, противоопухолевое, противотуберкулезное, противогрибковое и противомикробное).

В медицинской практике широко используются тиопирин и производные на его основе – как болеутоляющие и жаропонижающие лекарственные препараты. Следует также указать, что расширение областей использования серосодержащих органических реагентов сдерживается в связи с недостаточной дополнительной информацией по термодинамическим характеристикам реакций, степеням протекания реакций, константам ионизации и устойчивости (кислотно-основных характеристиках), в целом влияния различных факторов на кислотно-основные характеристики указанных реагентов. Одна из важнейших термодинамических характеристик металлокомплексов с органическими лигандами – это константа устойчивости. При вычислении значений констант устойчивости устанавливаются связи между реакционной способностью комплексов, их структурой, составом с их термодинамическими характеристиками и термодинамической устойчивостью.

В литературе имеются некоторые сведения о комплексообразовании серебра с производными пиразолона (метилдитиопирилметаном, этилдитиопирилметаном) и тиомочевины (N-фенилтиомочевинной, N,N-

дифенилтиомочевинной, N-ацетилтиомочевинной и др.). Авторы приводят сведения об вычисленных константах устойчивости полученных комплексов в кислых и нейтральных растворах. Предложены составы и определены модели, согласно которым определено влияние природы и концентрации ионов-комплексобразователей на количественные взаимодействия тиопиразолов и тиомочевин с ионами металлов. Наряду с этим в литературе отсутствуют данные, касающиеся изучения комплексообразования серебра (I) с N,N'-диэтилтиомочевинной и тиопирином, которые осуществлены в водном или водно-органическом растворе с переменным составом.

Как показывает анализ литературных данных по рассматриваемой тематике, N,N'-диэтилтиомочевина и тиопирин проявляют высокую устойчивость в различных средах, например, в водно-органических растворах и водных растворах неорганических кислот, с образованием с ионами металлов стабильных комплексных соединений. Одна из областей применения устойчивых комплексных соединений Ag(I) с тиосодержащими органическими лигандами является промышленная технология извлечения различных металлов. Наряду с этим очень важной проблемой является также установление воздействия состав и природы растворителя на химическое равновесие, которая представляет собой важнейшую проблему физической химии растворов.

В этой связи исследование комплексообразования серебра (I) с тиопирином и N,N'-диэтилтиомочевинной, способствующих образованию стабильных комплексов в водных растворах водно-органических растворах, представляется актуальной и практической важной задачей.

Диссертационная работа посвящена исследованию процесса комплексообразования Ag(I) с тиопирином (ТП) и N,N'-диэтилтиомочевинной (N,N'-ДЭТМ) в растворах водном и водно-органическом, для образованных комплексов определены их устойчивости и составы, выявлено влияние на образование комплексов различных растворителей и природы органических лигандов.

Степень изученности научной темы. Исследованию кислотно-основных и комплексообразующих свойств некоторых производных имидазола, пиразола, тиомочевинны в растворах различных растворителей посвящены работы Некрасова Л.П., Волянского О.В., Яковлева М.А., Сальникова Д.С., Девяткова Ф.Б., Юсупова З.Н., Сафармамадзода С.М., Раджабова У.Р. и др. Показано, влияние состава и природы растворителя на константы ионизации органических лигандов. Исследованию процесса комплексообразования ионов металлов с производными пиразолона и тиомочевинны посвящены работы Домина Г.А., Долгорева А.В., Никовского И.А., Петрова Б.И., Акимова В.К. Алиновской Л.А. Бимиша Ф., Чеботарева В.К. Горичева И.Г., Миронова И.В., Нечаевой Е.М., Лобанова Ф.И. и др. В отечественной литературе в работах Аминджанова А.А., Азизкуловой О.А., Бекназаровой Н.С. отражены результаты комплексообразование ряда металлов с тиопирином в водных и водно-кислотных растворах переменного

состава. Этими авторами с использованием окислительно-восстановительного электрода на основе тиопирина и его окисленной формы изучены процессы комплексообразования разных металлов (Re(V), Mo(V), Cu(II), Hg(II)) с данным органическим лигандом. Аминджановым А.А. и Сафармамадзода С.М. исследованы комплексообразования Re(V), Cu(II), Fe(III), Ag(I) с некоторыми производными тиомочевины (N,N'-диэтилтиомочевины, N-ацетилтиомочевины и др.). В результате проведенных исследований установлены состав и термодинамика образования комплексов в растворах. Наряду с этим анализ литературы показал, что комплексообразование серебра (I) с тиопирином и N,N'-диэтилтиомочевиной в воде и водно-органических (вода-этиловый (метилловый) спирт, вода-ДМФА, вода-ДМСО) растворах, остается неизученным.

Связь исследования с научно - исследовательской темой

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

Общая характеристика работы:

Цель работы состояла в исследовании процесса комплексообразования тиопирина (ТП) и N,N'-диэтилтиомочевины (N,N'-ДЭТМ) с Ag (I) в водном и водно-органическом растворе, вычислении для образованных комплексов их энергии Гиббса, выявлении зависимости между составом и устойчивостью полученных комплексов и содержанием некоторых водно-органических растворителей, таких, как вода-ДМСО, вода-ДМФА, вода-этанол.

Задачи исследования:

Для достижения цели в диссертационном исследовании были поставлены и найдены следующие задачи:

- исследование методом рН-метрии кислотно-основного баланса N,N'-диэтилтиомочевины и тиопирина в водных и некоторых гидроорганических растворах, таких, как вода-ДМСО, вода-ДМФА, вода-метилловый спирт, вода – этиловый спирт. Определение зависимостей между константами ионизации органических лигандов и природой водно-органических растворителей;
- построение диаграмм распределения форм N,N'-диэтилтиомочевины тиопирина, как молекулярных, так и ионизированных, присутствующих в водных растворах и в водно-органических растворах при различных значениях рН с определением областей их превалирования;
- используя серебряный электрод, провести изучение процесса комплексообразования Ag(I) и тиопирина в водных растворах в широком диапазоне температур. Выявить механизмы изменения устойчивости комплексов тиопирина с серебром в зависимости от температурных режимов процесса, с определением термодинамических характеристик процесса комплексообразования;
- изучить взаимодействие N,N'-диэтилтиомочевины и тиопирина с Ag(I) в процессе комплексообразования в водной среде и водно-органической среде (вода-ДМСО, вода-ДМФА, вода-метилловый спирт, вода

– этиловый спирт). Выявить влияние природы органического растворителя на устойчивость образующихся комплексов серебра;

- провести обобщающий анализ полученных собственных экспериментальных данных и имеющихся в литературе, касающихся влияния различных факторов на устойчивость и составы образующихся комплексов N,N'-диэтилтиомочевина и тиопирин с серебром (I).

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

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

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

Отрасль исследования: неорганическая и физическая химии.

Основная информационно-экспериментальная база. Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории «Синтез и испытание координационных соединений» им. член-корр. НАНТ, д.х.н., профессора Аманджанова А.А., Научно-исследовательского института Таджикского национального университета.

Научная новизна

Впервые рН-метрическим методом титрования исследованы кислотно-основные равновесия тиопирин и N,N'-диэтилтиомочевина в водных и водно-органических средах (вода-ДМСО, вода-ДМФА, вода-метиловый спирт, вода – этиловый спирт) переменного состава. Установлено, что возрастание содержания неводного растворителя приводит к увеличению основности изученных органических лигандов.

Проведено определение закономерностей, характеризующих устойчивость образующихся комплексов серебра (I) в зависимости от растворителей и природы лигандов. Показана возможность серебра (I) в водной среде и среде водно-органической присоединять одновременно три молекулы тиопирин согласно выражению $Ag^+ + 3L = AgL_3^+$, независимо от содержаний неводных растворителей. Также определено уменьшение общих констант образования тиопириновых комплексов Ag(I) при увеличении температурных режимов процесса. При этом показано, что процесс комплексообразования ТП(AgL_3^+) с частицами серебра сопровождается

выделением тепла. Величина ΔS имеет положительное значение. При этом величина энергии Гиббса принимает отрицательное значение, свидетельствующее в пользу самопроизвольного протекания процесса комплексообразования. Выявлено, что изменение содержаний органических растворителей в растворах практически не влияют на устойчивость трехзамещенного тиопиринового комплекса серебра. С увеличением концентрации органического растворителя устойчивость комплекса незначительно уменьшается.

Предложена схематическая модель образования комплексов серебра в растворах. Экспериментально доказано ступенчатое реагирование N,N'-диэтилтиомочевина и Ag (I) с образованием комплексов трёх форм $[Ag(N,N'\text{-ДЭТМ})]^+$, $[Ag(N,N'\text{-ДЭТМ})_2]^+$ и $[Ag(N,N'\text{-ДЭТМ})_3]^+$ соответственно. Выявлено, что увеличение содержания растворителя сопровождается увеличением констант устойчивости образующихся N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов серебра (I).

Теоретическая и практическая значимость

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

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты, полученные при изучении кислотно-основных свойств (рК) N,N'-диэтилтиомочевина и тиопирина в водных средах и водно-органических средах. Построенные диаграммы образования различных форм органических лигандов (депротонированных, протонированных, молекулярных) в широком диапазоне изменения рН растворов;
- результаты экспериментов с образованными комплексами N,N'-диэтилтиомочевина и тиопирина с серебром (I), определение их состава, устойчивости в водных и водно-органических средах с переменным составом;
- вычисленные общие константы устойчивости комплексов N,N'-диэтилтиомочевина и тиопирина с серебром (I), и влияние на эти величины растворителей и природы органических лигандов;
- выявленные закономерности изменения констант образования комплексов серебра (I) с изученными лигандами в зависимости от изменения

температурного режима процесса, природы органических лигандов, неводных растворителей, их содержаний;

- вычисленные термодинамические характеристики (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса - ΔH , ΔS , ΔG) для образующихся комплексов N,N'-диэтилтиомочевины и тиопирина с серебром (I).

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

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 - Неорганическая химия:

- процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений;

- взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений;

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

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

Апробация работы

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

а) Международные: материалы второй Международной конференции на тему «Химия алифатических и циклических соединений глицерина и области их использования», посвященной 75-летию д.х.н., члена-корреспондента АН РТ, профессора Кимсанова Бури Хакимовича (Душанбе, 2016 г.); материалы Международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 2018 г.); «Современные проблемы и перспективные направления инновационного развития науки»; материалы XV Международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов, посвящённой «Годам развития села, туризма и народных ремесел(2019-2021)» ГОУ «Таджикский государственный медицинский университет им. Абуали ибни Сино» (Душанбе, 2020 г.); Актуальные вопросы современных научных исследований. Материалы XVII научно-практической конференции молодых ученых и студентов ГОУ «ТГМУ им. Абуали ибни Сино» с международным участием (Душанбе, 2022 г.); Сборник статей VI Международной научной конференции на тему: «Вопросы

физической и координационной химий», посвященную «Двадцатилетию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере образования», 90-летию доктора химических наук, профессора Якубова Хамида Мухсиновича и памяти доктора химических наук, профессора Юсуфова Зухуриддина Нуриддиновича, 75-летию и 53-летию научно-педагогической деятельности доктора химических наук, профессора Рахимовой Мубаширхон (Душанбе, 2024).

б) Республиканские: материалы Республиканской научно-теоретической профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «20-ой годовщине Дня национального единства» и «Году молодёжи» (Душанбе, 2017 г.); материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной Международному десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», «Году развития туризма и народных ремесел», «140-ой годовщине со дня рождения Героя Таджикистана Садриддина Айни» и «70-ой годовщине со дня создания Таджикского национального университета» (Душанбе, 2018 г.); сборник статей Республиканской научно-теоретической конференции на тему «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан», посвященный 60-летию химического факультета и памяти д.х.н., профессора, академика АН РТ Нуманова Ишанкула Усмановича (Душанбе, 2020 г.); материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященная празднованию «5500-летию древнего Саразма», «700-летию выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования(2020-2040 годы) (Душанбе, 2020 г.).

Публикации

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

Структура и объем работы

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность, сформулированы цели диссертационной работы, значимость проводимых исследований, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость, указаны

положения, которые выносятся диссертантом на защиту, описывается структура диссертации.

В первой главе представлены имеющиеся литературные данные, касающиеся аналогичных тематик. Приводится анализ имеющихся литературных данных о кислотно-основных свойствах некоторых серосодержащих органических лигандов. Выявлены данные о кислотно-основных свойствах соединений данного класса. Это необходимо для понимания закономерностей процессов, которые протекают с их участием. Представлена закономерность влияния водно-органического состава на константы ионизации тиоамидных лигандов. Показано, что для исследуемых лигандов малоизученным остаётся исследование кислотно-основных свойств в зависимости от различных факторов.

Представлены сведения о комплексных соединениях некоторых d-переходных (Ag^+ , Au^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mo^{+5} , Cr^{6+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{7+} , Pt^{4+} , Sb^{3+} и др.) металлов с производными пиразола и тиомочевины. Определены составы, термодинамические характеристики и устойчивость комплексообразования в зависимости от различных органических лигандов и природы металлов. Рассмотрено образование комплексов между азот- и серосодержащими органическими лигандами и биологически активными металлами в водно-органических средах различных составов. Определены зависимости составов образующихся комплексов от содержания растворителей и их природы. Отдельно приводятся результаты изучения комплексных соединений серебра с неорганическими и органическими лигандами в средах нескольких смесей растворителей, приведены возможные аспекты использования комплексных соединений на основе серебра. Отмечается, что координационные соединения нашли широкое применение во многих областях науки и техники. Известно, что препараты на основе соединений серебра востребованы в медицинской практике. Неорганические комплексы серебра используют для определения органических соединений. В конце главы приводится заключение в целом по литературному обзору.

Во второй главе (экспериментальная часть) приведено описание свойств используемых реагентов, приборов, синтез исходных реагентов, методика проведения эксперимента. В экспериментах были использованы такие исходные соединения, как тиопирин (ТП) или 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион, N,N'-диэтилтиомочевина (N,N'-ДЭТМ) и нитрат серебра (AgNO_3) марки «ч.д.а.». Для определения констант ионизации используемых органических лигандов (ТП, N,N'-ДЭТМ) в водной среде и среде вода-органический раствор в опытах использовался комбинированный электрод, состоящий из двух электродов - хлорсеребряного и стеклянного. Титрантами служили водные и водно-органические растворы соляной кислоты и калия гидроокиси, концентрации которых составляли 0.1 моль/литр. В водной среде и среде вода-органический раствор для лигандов N,N'-ДЭТМ и ТП были определены величины рК, которые исследовались при $J = 0,1$ моль/л и температуре $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Для определения констант

ионизации тиопирина и N,N'-диэтилтиомочевины использовали усредненные из несколько опытов значения рН и объема титранта.

Процессы образования комплексов исследованы в следующих растворах переменного состава – водном, водно-спиртовом, водно-диметилформамидном и водно-диметилсульфоксидном. В качестве титрантов использовались растворы тиопирина (N,N'-диэтилтиомочевины) - водно-спиртовые, водно-диметилсульфоксидные или водно-диметилформамидные. Ионную силу при потенциометрическом титровании создавали раствором NaClO₄. Для исследования процесса комплексообразования исходные реагенты брались в концентрациях: N,N'-ДЭТМ и ТП, равных $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а AgNO₃ брался в концентрации $1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/литр.

Электродом-индикатором служила серебряная пластинка. Электрод сравнения был выбран хлорсеребряный. В системе при потенциометрическом титровании измерялся общий электродный потенциал с помощью оборудования - компаратора напряжения Р-3003 и Н-метра 150-МП. Точность определений составляла $\pm 0,1$ мВ. Потенциометрическое и рН-метрическое титрование проводилось 5-6 раз при каждой температуре и разном содержании неводного растворителя. В термостатируемой ячейке температура поддерживалась $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Для титрования использовали гальванический элемент - ячейку с переносом.

В третьей главе представлены результаты обсуждения полученных экспериментальных данных. В подразделе **3.1** рассмотрены результаты кислотно-основных свойств тиопирина в водных и водно-органических растворах. На основании проведенных исследований определены величины констант ионизации тиопирина в водном и водно-органических растворах переменного состава. Значение pK_b , найденное для тиопирина, даёт основание отнести его к очень слабым основаниям ($pK_b=2,1 \pm 0,02$). На основании полученных результатов рН-метрического титрования построена диаграмма распределения протонированных, депротонированных и молекулярных форм тиопирина в широком интервале рН. Полученные экспериментальные результаты по тиопирину и его кислотно-основным характеристикам далее использовались для изучения образования комплексов серебра (I) с органическим лигандом – тиопирином в водной среде и среде вода-органический раствор.

В подразделе **3.2** обобщены результаты изучения образования комплексов серебра (I) и тиопирина в водной среде. В качестве примера в таблице 1 представлены результаты потециометрического титрования по измерению электродного потенциала системы при титровании нитрата серебра тиопирином в широком интервале температур в водном растворе.

Таблица 1. Результаты экспериментального определения изменения потенциала системы $\text{Ag}^+ - \text{ТП} - \text{H}_2\text{O}$ раствором тиопирина ($C_{\text{AgNO}_3} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{ТП}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $J = 0,1$ моль/л)

E, В				
278 К	288 К	298 К	308 К	318 К
0,3075	0,3055	0,3042	0,2875	0,2740
0,2937	0,2875	0,2920	0,2802	0,2612
0,2827	0,2707	0,2810	0,2750	0,1350
0,2530	0,2280	0,2733	0,2681	0,1245
0,2422	0,2065	0,2420	0,2270	0,1133
0,2052	0,1390	0,2276	0,1581	0,1063
0,1815	0,0934	0,1941	0,1202	0,1010
0,1354	0,0870	0,1064	0,1190	0,0940
0,1181	0,0645	0,0817	0,0890	0,0934
0,1040	0,0590	0,0615	0,0672	0,0783
0,0914	0,0541	0,0543	0,0573	0,0764
0,0870	0,0517	0,0473	0,0512	0,0562
0,0700	0,0354	0,0425	0,0446	0,0537
0,0460	0,0290	0,0401	0,0415	0,0500
0,0300	0,0262	0,0320	0,0381	0,0410
0,0174	0,0201	0,0260	0,0320	0,0400
0,0119	0,0116	0,0204	0,0256	0,0360
0,0044	0,0100	0,0114	0,0221	0,0335
-0,0092	-0,0072	-0,0016	0,0220	0,0230
-0,0150	-0,0127	-0,0084	0,0101	0,0187
-0,0239	-0,0201	-0,0123	0,0040	0,0126
-0,0247	-0,0282	-0,0155	0,0017	0,0068
-0,0367	-0,0308	-0,0180	-0,0039	-0,0043
-0,0385	-0,0426	-0,0204	-0,0065	-0,0078
-0,0426	-0,0493	-0,0231	-0,0107	-0,0114
-0,0488	-0,0518	-0,0240	-0,0199	-0,0172
-0,0543	-0,0568	-0,0255	-0,0250	-0,0243

Установлено, что при потенциометрическом титровании серебра (I) тиопирином независимо от изменения температуры наблюдается скачок потенциала. При этом показано, что с увеличением концентрации тиопирина в растворе потенциал индикаторного электрода уменьшается. Этот экспериментальный факт подтверждает возможность комплексообразования серебра (I) с тиопирином. Установлено, что при исследовании комплексообразования Ag^+ (I) с тиопирином в нейтральной среде более высокие концентрации исходных соединений, равные, соответственно, по Ag^+ $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л и ТП $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, приводят к образованию малорастворимого соединения в виде осадка. В связи с чем, концентрацию реагентов уменьшали. При уменьшении концентрации исходных веществ до

концентраций Ag^+ $1.0 \cdot 10^{-5}$ моль/л и ТП $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, образования осадка до конца потенциометрического титрования не наблюдалось. Раствор оставался прозрачным от начала до конца титрования.

На кривой потенциометрического титрования (зависимость ΔE от концентрации ТП) при соотношении $\text{Ag}:\text{ТП}=1:3$ наблюдается скачок потенциала (рис. 1). При дальнейшем добавлении ТП к раствору нитрата серебра образование второго скачка не наблюдается.

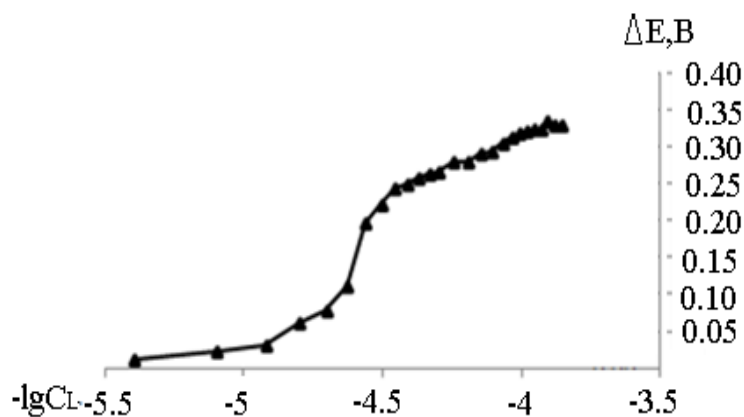
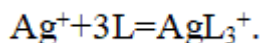


Рисунок 1. Зависимость ΔE от $-\lg C_L$ для процесса комплексообразования $\text{Ag}(\text{I})$ с ТП при 298 К ($J=0,1$ моль/л).

Полученные экспериментальные данные показывают, что для $\text{Ag}(\text{I})$ наблюдается присоединение одновременно трёх молекул тиопирина (L), согласно реакции:



Как видно из анализа литературных данных, при потенциометрическом титровании в процессе комплексообразования происходит резкий скачок, если используются отдельные серосодержащие органические лиганды.

Для комплексного соединения $\text{Ag}(\text{I})$ с тиопирином была определена общая константа устойчивости согласно разработанной программе рН-МЕТР. В таблице 2 представлены величины констант общей устойчивости тиопиринового комплекса серебра при 278-318 К.

Таблица 2. Значения общих констант устойчивости тиопиринового комплекса серебра (I) ($J=0,1$ моль/л)

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

Как видно из данных таблицы 2, при увеличении температуры величина общей константы комплекса серебра (I) с ТП уменьшается. Этот

полученный экспериментальный факт связан с экзотермичностью процесса комплексообразования.

Сравнение полученных нами данных с литературными показало, что в растворе образуется устойчивый тиопириновый комплекс серебра. Показано, что величина трехзамещенного комплекса серебра (I) с тиопирином во всех случаях превосходит таковых для тиокарбогидразидных ($\lg\beta_3=13,87$), N,N-этилентиомочевинных ($\lg\beta_3=12,63$), 1,2,4-триазолтиольных ($\lg\beta_3=12,17$), 1-формил-3-тиосемикарбазидных ($\lg\beta_3=11,94$), 1-ацетил-3-тиосемикарбазидных ($\lg\beta_3=11,42$) и 1,2,4-триазольных ($\lg\beta_3=7,34$) комплексов данного металла.

Соответственно, для процесса комплексообразования серебра (I) с ТП вычислены термодинамические характеристики, на основании использования значений констант устойчивости тиопиринового трехзамещенного комплекса, в широком температурном диапазоне. На рисунке 2 представлен график зависимости $\lg K_i$ от $\left[\frac{1}{298.15} - \frac{1}{T} \right]$ для комплекса серебра (I) с ТП.

Значение ΔH определялось с использованием тангенса угла наклона прямых линий зависимости, а значение ΔS - на основании отрезка, который отсекается на оси ординат прямой линией.

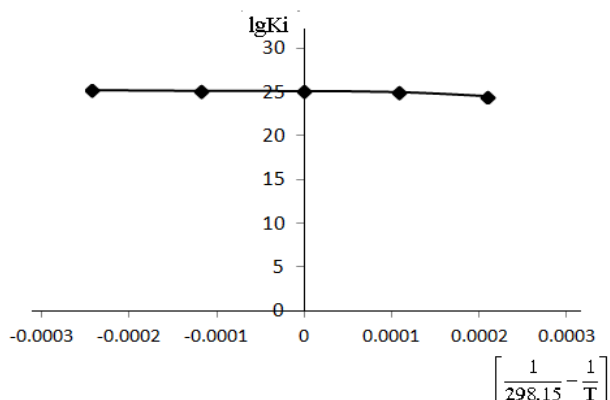


Рисунок 2. Зависимость $\lg K_i$ от $[1/298.15-1/T]$ для комплексного соединения тиопирина с серебром (I) (ионная сила раствора равна 0,1 моль/л).

Таким образом, на рисунке 2 можно увидеть, что зависимость $\lg K_i$ от $[1/298.15-1/T]$ образования трехзамещенного комплексного соединения тиопирина с серебром (I) является линейной зависимостью.

В таблице 3 обобщаются вычисленные значения термодинамических характеристик комплексообразования соединения Ag (I) с тиопирином.

Таблица 3. Значения термодинамических характеристик комплексообразования соединения Ag (I) с тиопирином

Реакция комплексообразования	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
$Ag^+ + 3L = [AgL_3]^+$	-76,93	-140,21	212,46

При анализе полученных термодинамических величин установлено, что образование комплексной частицы серебра с ТП сопровождается выделением тепла. Величина ΔS имеет положительное значение. Известно, что $Ag(I)$ имеет несколько различных между собой координационных чисел. Так, при вхождении в органический лиганд трех молекул, то есть образовании трехзамещенного комплекса происходит переход иона NO_3^- во внешнюю координационную сферу, соответственно, происходит диссоциация комплекса и увеличение количества заряженных частиц, в итоге энтропия приобретает положительное значение. Большой беспорядок относительно исходных веществ, обусловленный образованием продуктов реакции, приводит к увеличению ΔS при реакциях комплексообразования и к большей устойчивости конечных продуктов. При этом величина энергии Гиббса принимает отрицательное значение, свидетельствующее в пользу самопроизвольного протекания процесса комплексообразования.

Для установления влияния содержания органического растворителя и его природы непосредственно на комплексообразовательный процесс, исследовано комплексообразование серебра с ТП в водно-органических растворах переменного состава.

В 3.3. приводятся результаты изучения образования комплексов тиопирина с серебром (I) в различных водно-органических средах.

Методика проведения потенциометрического титрования и обработка экспериментальных результатов практически не отличалась от тех операций, которые были проведены при изучении комплексообразования серебра с ТП в водных растворах. Экспериментальные опыты позволили подтвердить образование комплексной формы $[AgL_3]^+$ в процессе комплексообразования тиопирина с серебром (I), как в водной среде, так и в различных водно-органических средах. В качестве примера на рис. 3 приведена зависимость ΔE от $-\lg C_{ТП}$ для тиопириновых комплексов с содержаниями метанола 25, 50 и 75 об.% при 298 К. Как видно из рис.3, кривая линия потенциометрического титрования раствора с содержанием метанола 25 об.б% метанола при соотношении $Ag:тиопирин=1:2,8$ имеет скачок потенциала. При увеличении в растворе об. % метанола скачок потенциала проявляется не чётким. Такое резкое изменение потенциала мы наблюдали также при образовании комплексной формы серебра (I) с ТП как в водной среде, так и в водно-диметилформамидной среде при температуре, равной 298 К.

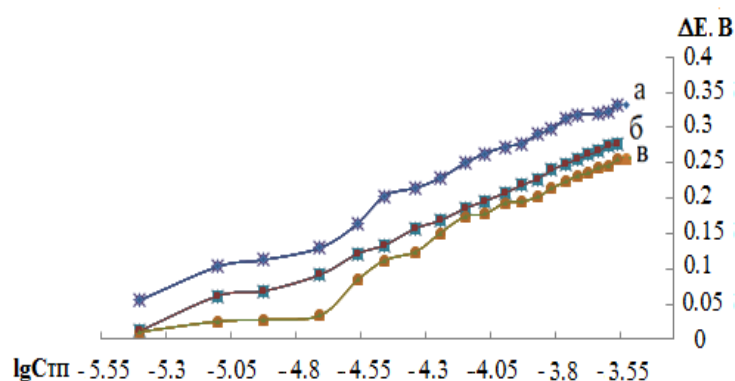


Рисунок 3. Изменение значений $\Delta E=f(-\lg C_{\text{ТП}})$ процесса комплексообразования Ag (I) с ТП в водно-метанольных растворах переменного состава (а - 25; б - 50 и в - 75 об.%) при 298 К ($J=0,1$ моль/л).

По полученным экспериментальным данным нами была определена величина общей константы устойчивости (табл. 4 а, б) комплексного соединения серебра с ТП с различными содержаниями метанола (этанол) и ДМФА (ДМСО).

Таблица 4. Величины общих констант устойчивости комплексообразования Ag с ТП различными содержаниями метанола (этанол) и ДМФА (ДМСО)

а) ДМФА (ДМСО), об. %				
$\lg\beta[\text{AgL}_3]^+$	0,0	25,0	50,0	75,0
	$25,12\pm 0,01$	$20,80\pm 0,36$ ($21,38\pm 0,27$)	$20,52\pm 0,17$ ($20,45\pm 0,57$)	$20,31\pm 0,14$ ($20,04\pm 0,14$)
б) Этанол (метанол), об. %				
$\lg\beta$ [Ag(ТП) ₃] ⁺	0,0	25,0	50,0	75,0
	$25,12\pm 0,01$	$21,855\pm 0,45$ ($21,100\pm 0,25$)	$20,733\pm 0,37$ ($20,389\pm 0,16$)	$20,139\pm 0,31$ ($19,561\pm 0,11$)

Таким образом, в результате проведённого исследования сделано заключение о том, что на особенности комплексообразования серебра природа органических растворителей не оказывает влияния. В частности, три молекулы тиопирин соединяются серебром в спиртовых растворах, растворах диметилсульфоксида и диметилформамида. Увеличение содержания спирта приводит к уменьшению значения констант устойчивости.

С использованием значения общей константы устойчивости рассчитана энергия Гиббса для образования комплекса [Ag(ТП)₃]⁺ (табл. 5)

Таблица 5. Величина энергии Гиббса образования комплекса серебра (I) с ТП при 298 К

ΔG , кДж/моль		
$Ag^+ + 3TP = [Ag(TP)_3]^+$		
Метанол (этанол), об. %		
25,0	50,0	75,0
-124,70 (-120,83)	-118,30 (-116,76)	-114,91 (-112,02)

Из табл. 5 следует, что образование трёхзамещенного комплекса серебра (I) сопровождается отрицательным значением величины ΔG . При возрастании объёмного процента как метанола, так и этанола в растворе значение свободной энергии Гиббса образования комплекса $[Ag(TP)_3]^+$ увеличивается.

В разделе 3.4 рассматриваются результаты исследования комплексообразования серебра (I) с N,N'-диэтилтиомочевиной (N,N'-ДЭТМ) в водно-органических растворах.

Известно, что на устойчивость, образующихся комплексов влияют различные факторы. Например, устойчивость комплексов зависит от природы металла комплексообразователя. При этом в отношении иона металла важными является природа органического лиганда, которая оказывает определенное влияние на устойчивость и составы образованных комплексов.

Исследованы кислотно-основные свойства N,N'-ДЭТМ и определены величины констант ионизации (pK) в водно-органических растворах.

В качестве примера в табл. 6 представлены величины констант ионизации и область накопления N,N'-ДЭТМ в зависимости от изменения pH при 298 К.

Таблица 6. Значения констант ионизации N,N'-диэтилтиомочевины в растворе, содержащем разное количество этанола

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

Показано, при увеличении концентрации органических растворителей в целом наблюдается тенденция увеличения pK_b органического лиганда.

После экспериментального изучения кислотно-основных характеристик N,N'-диэтилтиомочевины дальнейшее исследование было направлено на изучение образования комплексов Ag (I) с N,N'-

диэтилтиомочевиной, которые изучались в различных водно-органических средах, имеющих переменный состав.

Было проведено потенциометрическое титрование комплексов Ag с N,N'-диэтилтиомочевиной в водных-диметилформаидных растворах и по полученным результатам построены графики зависимости ΔE от $-\lg [N,N'\text{-ДЭТМ}]$, в качестве иллюстрации представленные на рисунке 4.

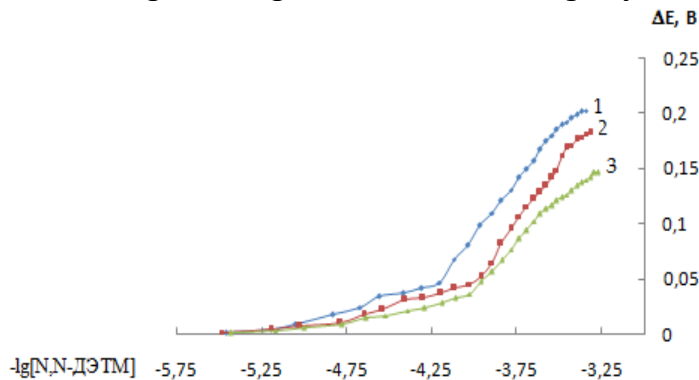
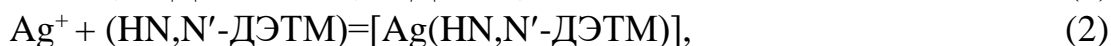


Рисунок 4. Зависимость ΔE от $-\lg [N,N'\text{-ДЭТМ}]$ в системе $\text{Ag}^+\text{-N,N'\text{-ДЭТМ-ДМФА-H}_2\text{O}$. 1 - 25; 2 - 50 и 3 - 75 об.% ДМФА.

Проведёнными исследованиями установлено, что зависимость электродного потенциала от концентрации N,N'-диэтилтиомочевины имеет нелинейный характер. Полученные нами экспериментальные результаты свидетельствуют о ступенчатом характере комплексообразования серебра и N,N'-диэтилтиомочевины. Для определения количества и констант устойчивости комплексов, которые образуются в системе $\text{Ag}^+\text{-N,N'\text{-ДЭТМ-(H}_2\text{O)-R}$ (R-органический растворитель), нами использована программа KEV.

Программа KEV: Constant Evaluator является программным обеспечением, разработанным для решения классов задач теории химического равновесия. Для расчета равновесных констант в программу вводилось значение электродного потенциала для системы Ag^+/Ag и для каждой отдельной точки титрования, их углы наклона. Также для каждой отдельной точки титрования вводились значения содержания ионов и N,N'-диэтилтиомочевины (N,N'-ДЭТМ) и Ag (I), реакции ионизации N,N'-диэтилтиомочевины, константы ионизации и возможные реакции комплексообразования серебра с используемым органическим лигандом:



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

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

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

Влияние величин $E_{\text{экс.}}$ и $E_{\text{теор.}}$ на точки титрования приводятся в виде зависимости на рис. 5.

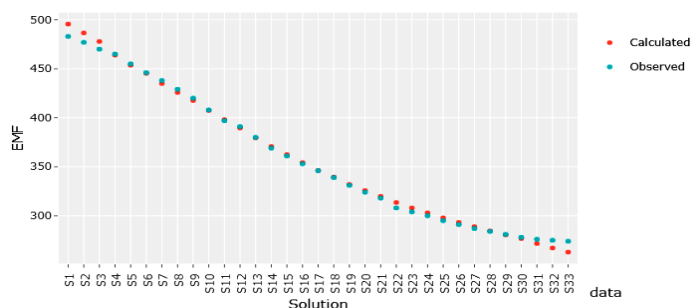


Рисунок 5. Зависимость точек титрования при образовании комплексов Ag в растворе с содержанием 25 об. % ДМСО от величин $E_{\text{экс.}}$ и $E_{\text{теор.}}$.

При сравнении теоретических и экспериментальных точек на графике можно заключить, что они имеют идентичный характер. Надежность образования мономерных комплексных частиц подтверждает удовлетворительное совпадение комплексных $E_{\text{экс.}}$ и $E_{\text{теор.}}$. Если ввести другие комплексные формы, то расхождение кривых становится довольно большим. В этой связи выявлено, что при изученных нами условиях (концентрационных, состав неводного растворителя и др.) в растворе образуются мономерные комплексные формы AgL , AgL_2 и AgL_3 соответственно. Для каждой комплексной формы проведено определение их общих констант устойчивости.

Величины общих констант устойчивости, определённые для комплексов Ag обобщаются в таблице 7 (а, б, в, г), где комплексы включают Ag (I) с N,N'-ДЭТМ (L) в растворе с разным содержанием неводного растворителя - R, где R - ДМСО, ДМФА, метанол, этанол (298 К, J=0,1 моль/л).

Таблица 7. Значения общих констант устойчивости, вычисленные для комплексов Ag (I) с N,N'-ДЭТМ (L), T=298 К, J=0,1 моль/л

а) вода – ДМСО			
Содержание ДМСО, об. %	$\lg\beta_1[\text{AgL}]^+$	$\lg\beta_2[\text{AgL}_2]^+$	$\lg\beta_3[\text{AgL}_3]^+$
25,0	$5,65 \pm 0,07$	$9,54 \pm 0,29$	$13,84 \pm 0,06$

50,0	5,79±0,15	10,35±0,06	13,90±0,14
75,0	7,01±0,15	10,89±0,14	14,16±0,71

б) вода – ДМФА			
Содержание ДМФА, об.%	$\lg\beta_1[\text{AgL}]^+$	$\lg\beta_2[\text{AgL}_2]^+$	$\lg\beta_3[\text{AgL}_3]^+$
25,0	4,81±0,08	8,72±0,18	12,33±0,12
50,0	5,48±0,23	10,01±0,09	13,66±0,06
75,0	6,99±0,20	10,84±0,17	14,19±0,60

в) вода – метанол			
Содержание метанола, об.%	$\lg\beta_1[\text{AgL}]^+$	$\lg\beta_2[\text{AgL}_2]^+$	$\lg\beta_3[\text{AgL}_3]^+$
25,0	4,60±0,44	9,93±0,03	13,53±0,01
50,0	5,33±0,07	9,12±0,29	13,72±0,04
75,0	5,62±0,08	10,29±0,06	13,94±0,04

г) вода – этанол			
Содержание этанола, об.%	$\lg\beta_1[\text{AgL}]^+$	$\lg\beta_2[\text{AgL}_2]^+$	$\lg\beta_3[\text{AgL}_3]^+$
25,0	5,24±0,06	9,32±0,14	13,24±0,06
50,0	5,53±0,06	10,03±0,06	13,62±0,03
75,0	6,01±0,07	10,44±0,07	14,04±0,05

Природа органического растворителя оказывает различное воздействие на устойчивость комплексов Ag (I). Кроме того, устойчивость комплексов при увеличении содержания неводного растворителя возрастает и не зависит от характеристик органических растворителей. Анализ таблицы показывает, что определяющим фактором, влияющим на изменение устойчивости комплексов при изменении растворителя является увеличение различий в сольватном состоянии центрального атома и комплексных ионов. Вероятно, это является результатом глубокой энергетической и структурной перестройки координационной сферы центрального иона в процессе комплексообразования.

Выводы

1. Экспериментальными исследованиями проведено определение кислотно-основных свойств N,N'-диэтилтиомочевины и тиопирина в водных средах и средах водно-органических. Вычислены значения констант ионизации N,N'-диэтилтиомочевины и тиопирина в водной среде и средах

водно-органических. Выявлено, что как тиопирин, так и N,N'-диэтилтиомочевина ведут себя как однокислотные слабые основания [1-А, 2-А, 5-А, 16-А].

2. Методом потенциометрического титрования впервые исследован процесс комплексообразования Ag(I) с тиопирином. На основании экспериментальных результатов сделан вывод, что серебро (I) присоединяет сразу три молекулы тиопирина по уравнению $Ag^+ + 3ТП = [Ag(ТП)_3]^+$ во всех изученных диапазонах температур. Показано, что с увеличением температуры величина общей константы образования тиопиринового комплекса Ag (I) уменьшается [1-А, 2-А, 4-А, 6-А, 7-А].

3. Впервые выявлен ступенчатый механизм реакции Ag (I) и N,N'-диэтилтиомочевины, при котором происходит образование одновременно трех комплексных форм составов $[Ag(N,N'-ДЭТМ)]^+$, $[Ag(N,N'-ДЭТМ)_2]^+$ и $[Ag(N,N'-ДЭТМ)_3]^+$ соответственно. Выявлено, что увеличение содержание растворителя сопровождается увеличением констант устойчивости образующихся N,N'-диэтилтиомочевинных комплексов серебра (I). С целью определения доминирования комплексных форм рассчитаны кривые распределения комплексов серебра (I) в водно-органических растворах [5-А, 16-А].

4. Установлено, что в системе Ag^+/Ag при увеличении в растворах содержаний ДМСО и ДМФА происходит снижение потенциалов. Определено, что при переходе от водного раствора к водно-органическому раствору ДМФА (ДМСО) константа устойчивости комплекса $[Ag(ТП)_3]^+$ уменьшается [2-А, 8-А, 9-А, 15-А].

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

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

Рекомендации по практическому использованию результатов

1. Полученные в диссертационном исследовании экспериментальные результаты имеют прикладную и фундаментальную значимость. Полученные оригинальные экспериментальные данные по кислотно-основным свойствам тиопирина, N,N'-диэтилтиомочевины в водно-

- органических растворах, влияния природы органического лиганда и растворителя на устойчивость их комплексов с серебром как биологически активных объектов, имеют практическое значение для решения прикладных задач медицины, фармакологии и сельского хозяйства.
2. Полученные данные вносят существенный вклад в развитие протекания комплексообразования при смене растворителя и позволяют понять механизм протекающих процессов.
 3. Точность полученных экспериментальных данных позволяет использовать их в качестве справочного материала.

Публикации научных работ по теме диссертации

Статьи рецензируемых научных журналах ВАК при Президенте РТ:

- [1-А]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра (I) с тиопирином при температурах 278-318 К / К.С. Мабаткадамзода, **Ё.К. Кудратуллоев**, А.С. Содатдинова // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. - 2018. - Т. 61. № 4. - С. 382-387.
- [2-А]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра (I) с тиопирином в водно-органических растворителях / **Ё.К. Кудратуллоев**, К.С. Мабаткадамзода // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. - 2018. - № 4. - С. 231-237.
- [3-А]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра (I) с тиопирином в водно-спиртовых растворах / **Ё.К. Кудратуллоев**, К.С. Мабаткадамзода // Известия Академии наук Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. - 2020. - № 1 (178). - С. 89-95.
- [4-А]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра (I) с тиопирином в интервале температур 288-328 К / **Ё.К. Кудратуллоев** // Известия Национальной академии наук Таджикистана. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. - 2023. - № 1 (190). - С. 46-52.
- [5-А]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра (I) с N,N'-диэтилтиомочевинной в водно-диметилформаидных и водно-диметилсульфоксидных растворах / **Ё.К. Кудратуллоев** // Политехнический Вестник, серия инженерные исследования. - 2024. - № 1. - С. 104-108.

Научные статьи и тезисы, опубликованные в материалах научных конференций:

- [6-А]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование Ag(I) с тиопирином при 298 К / С.М. Сафармамадов, К.С. Мабаткадамова, **Ё.К. Кудратуллоев** // Материалы второй Международной конференции на тему «Химия алифатических и циклических соединений глицерина и области их использования», посвященной 75-летию д.х.н., член-корреспондент АН РТ, профессора Кимсанова Бури Хакимовича. - Душанбе, 2016. - С. 102-104.
- [7-А]. **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.

[8-А]. **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», «Год развития туризма и народных ремесел», «140-ой годовщине со дня рождения Героя» Таджикистана Садриддина Айни» и «70-ой годовщине со дня создания Таджикского национального университета». - Душанбе, 2018 - С.651-652

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

[10-А]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра (I) с тиопирином в среде этанола / **Ё.К. Кудратуллоев, К.С. Мабаткадамзода** // Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященная празднованию «5500-летие древнего Саразма», «700-летия выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования(2020-2040 годы)». - Душанбе, 2020. - С. 402.

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

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

[13-А]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра (I) с тиопирином в водно-этанольных растворах при 298,15 К / **Ё.К. Кудратуллоев, К.С. Мабаткадамзода** // Сборник статей Республиканской научно-теоретической конференции на тему «Основы развития и перспективы химической науки в

Республике Таджикистан», посвящено 60-летию химического факультета и памяти д.х.н., профессора, академика АН РТ Нуманова Ишанкула Усмановича. - Душанбе, 2020. –С. 35-37.

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

[15-А]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра (I) с тиопирином в водно-диметилформамидном растворе при 298,15 К / **Ё.К. Кудратуллоев** // Актуальные вопросы современных научных исследований». Материалы XVII научно-практической конференции молодых ученых и студентов ГОУ «ТГМУ им. Абуали ибни Сино» с международным участием. - Душанбе, 2022. – С. 129-130.

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

ВБД: 549.282

ТБК: 24.121

К-88

Бо ҳуқуқи дастнавис

ҚУДРАТУЛЛОЕВ ЁҚУБ ҚУДРАТУЛЛОЕВИЧ

**КОМПЛЕКСҲОСИЛКУНИИ НУҚРА (I) БО ТИОПИРИН ВА
N,N'-ДИЭТИЛТИОМОЧЕВИНА ДАР МАҲЛУЛУҲОИ ОБӢ ВА ОБӢ-
ОРГАНИКӢ**

Химияи ғайриорганикӣ-02.00.01

АВТОРЕФЕРАТИ
рисолаи номзадӣ барои дарёфти
дараҷаи илмии номзади илмҳои химия

Душанбе-2024

Кори илмӣ дар озмоишгоҳи илмию таҳқиқотии «Тавлиф ва озмоиши пайвастаҳои координатсионӣ»-и ба номи узви вобастаи АМИТ, д.и.х., профессор Аминҷонов А.О., Институти илмию таҳқиқотии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон иҷро карда шудааст.

Роҳбари илмӣ:

Мабатқадамзода Кимё Сабзқдам

-

д.и.х., дотсенти кафедраи химияи ғайриорганикии факултети химияи Донишгоҳи миллии Тоҷикистон

Муқарризи расмӣ:

Рачабов Умаралӣ Рачабович - доктори илмҳои химия, профессори кафедраи химияи фарматсевтӣ ва захршиносии Донишгоҳи давлатии тиббии Тоҷикистон ба номи Абӯалӣ ибни Сино

Низомов Исоҳон Мусоевич – номзоди илмҳои химия, дотсенти кафедраи химияи умумӣ ва ғайриорганикии Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи С. Айни

Муассисаи пешбар:

Кафедраи химияи умумӣ ва ғайриорганикии Донишгоҳи техникаи Тоҷикистон ба номи академик М. С. Осимӣ

Ҷимояи диссертатсия санаи **19.09.2024, соати 13:00** дар чаласаи Шурои диссертатсионии 6D. КОА–010-и назди Донишгоҳи миллии Тоҷикистон баргузор мегардад. Суроға: 734025, ш. Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ, 17, Донишгоҳи миллии Тоҷикистон, бинои асосӣ, толори Шурои диссертатсионӣ, ошёнаи 2-юм. E-mail: ikromovich80@mail.ru

Бо матни рисолаи номзадӣ дар сомонаи www.tnu.tj ва дар китобхонаи марказии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон шинос шудан мумкин аст. Суроға: 734025, ш. Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ, 17.

Автореферат « ____ » _____ соли 2024 фириастода шуд.

Котиби Шурои диссертатсионӣ,
д.и.х., профессор

Рачабзода С.И.

Сарсухан

Мубрамии мавзӯи таҳқиқот. Химияи пайвастаҳои металлҳо, ки дар таркибашон ҳамчун лиганд ҳосилаҳои молекулаҳои гетеросиклиро доранд, солҳои охир аз ҷиҳати назариявӣ амалӣ рушд ёфтааст. Ин аз як тараф боиси нақши муҳим доштани пайвастаҳои координатсионӣ дар таҳқиқи сохт ва механизми таъсири молекулаҳои биохимиявӣ гардида бошад, аз тарафи дигар сабаби дар саноат, катализ, фармакология, химияи таҳлилӣ ва соҳаҳои нави электроникаи муосир истифодашавии пайвастаи комплексӣ гаштааст. Лигандҳои сулфурдор ва пайвастаҳои комплекси онҳо бо ионҳои мухталифи металлҳо фаъолнокии биологӣ (зиддиилтиҳобӣ, зиддизанбӯруғӣ, зиддивирӯсӣ ва ғайра) зоҳир мекунад.

Дар адабиёт қорҳои мавҷуданд, ки ба омӯзиши комплексҳосилкунии як қатор металлҳо бо лигандҳои тиоамидӣ ҳам дар маҳлули обӣ ва ҳам дар маҳлули ғайриобӣ бахшида шудаанд. Инчунин маълумот дар бораи таъсири табиат ва таркиби ҳалкунандаи ғайриобӣ ба раванди комплексҳосилкунии ин металлҳо бо лигандҳои тиоамидӣ мавҷуд аст.

Тиопирин(1-фенил-2,3-диметилпирозолинтион-5) ва N,N'-диэтилтиомочевина, ки ба сифати лигандҳои органикӣ аз ҳисоби дар таркибашон мавҷуд будани атомҳои донорӣ интиҳоб шудаанд, дар реаксияи комплексҳосилшавӣ фаъолона иштирок мекунад. Махсусан дар таркибашон доштани атоми донории сулфур сабаби истифодаи васеи ин лигандҳои органикӣ дар химияи координатсионӣ гардидааст. Зимнан доир ба баъзе ҳосиятҳои фаъолияти биологӣ (зиддибактериявӣ, зиддиилтиҳобӣ, зидди бемориҳои сил, зиддизанбӯруғӣ ва зиддимикробӣ) ҳосилаҳои тиопирин ва тиомочевина маълумот дода мешавад. Тиопирин ва ҳосилаҳои он ҳамчун воситаҳои табшикан ва рафъкунандаи дард дар амалияи тиб истифода мешаванд. Қайд кардан лозим аст, ки соҳаҳои васеъ шудани истифодаи реагентҳои органикии сулфурдор бо мавҷуд набудани маълумоти иловагӣ доир ба тавсифоти термодинамикии реаксияҳо, собитҳои устуворӣ ва ионизатсия (ҳосияти кислотигию асосӣ), дараҷаи гузариши реаксияҳо, таъсири омилҳои гуногун ба ҳосиятҳои кислотагӣ-асосии реаксияҳо монеа пайдо мекунад. Яке аз тавсифи муҳими термодинамикии комплекси металл бо лиганди органикӣ ин собитҳои устуворӣ мебошад. Қимати онро барои муайян кардани робитаи байни устувории термодинамикии комплексҳо бо таркиби онҳо, сохт ва қобилияти реаксионии онҳо истифода бурдан мумкин аст.

Дар адабиёт баъзе маълумот оид ба комплексҳосилкунии нуқра бо ҳосилаҳои пиразолон (метилдитиопириметан, этилдитиопириметан) ва тиомочевин (N-фенилтиомочевина, N,N-дифенилтиомочевина, N-атсетилтиомочевина ва ғайра) оварда шудааст. Собитҳои устувории комплексҳои ҳосилшуда дар маҳлулҳои кислотагӣ ва нейтралӣ муайян карда шуданд. Таркиб ва қонунияти таъсири табиати ҳалкунанда ва консентратсияи иони комплексҳосилкунанда ба таъсири миқдории байниҳамдигарии ионҳои

металлҳо бо тиопиразолҳо ва тиомочевинаҳо пешниҳод карда шуданд. Дар баробари ин дар адабиёт маълумот дар бораи таҳқиқи раванди комплексҳосилкунии нукра (I) бо тиопирин ва N,N'-диэтилтиомочевина дар маҳлулҳои обӣ ва обию органикии таркибашон тағйирёбанда мавҷуд нест.

Аз маълумоти адабиёт маълум аст, ки тиопирин ва N,N'-диэтилтиомочевина ҳам дар маҳлулҳои оби кислотаҳои ғайриорганикӣ ва ҳам дар маҳлулҳои обию органикӣ устувор буда, бо ионҳои металлҳо пайвастаҳои устувори комплексиرو ҳосил мекунад. Яке аз соҳаҳои истифодабарии пайвастаҳои координатсионии устувори Ag(I) бо лигандҳои органикии сулфурдор ин технологияи саноатии ҷудокунии металлҳои мухталиф мебошад. Дар қатори ин инчунин муайян намудани таъсири таркиб ва табиати ҳалкунанда ба мувозинати химиявӣ, ки ифодакунандаи яке аз масъалаҳои мубрами химияи физикии маҳлулҳо мебошад, хело муҳим ба ҳисоб меравад.

Вобаста ба ин таҳқиқ намудани раванди комплексҳосилкунии нукра (I) бо тиопирин ва N,N'-диэтилтиомочевина, ки қобилияти ҳам дар маҳлулҳои обӣ ва ҳам дар маҳлулҳои обӣ-органикӣ ҳосил кардани пайвастаҳои комплекси устуворро доранд, масъалаи мубрам ва аз ҷиҳати амалӣ муҳим мебошад.

Кори диссертатсионӣ ба омӯзиши раванди комплексҳосилкунии Ag(I) бо тиопирин (ТП) ва N,N'-диэтилтиомочевина (N,N'-ДЭТМ) дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ, ба муайян намудани таркиб, устувори комплекси ҳосилшуда, таъсири табиати лиганди органикӣ ва ҳалкунанда ба раванди комплексҳосилшавӣ бахшида шудааст.

Дарачаи таҳқиқи мавзӯи илмӣ

Ба таҳқиқ намудани хосиятҳои кислотагиро асосӣ ва комплексҳосилкунии баъзе ҳосилаҳои имидазол, пиразол ва тиомочевина дар маҳлулҳои ҳалкунандаҳои гуногун корҳои Некрасов Л.П., Волянский О.В., Яковлев М.А., Салников Д.С., Девятков Ф.Б., Юсупов З.Н., Сафармамадзода С.М., Раҷабов У.Р. ва ғайра бахшида шудаанд. Дар ин корҳо таъсири таркиб ва табиати ҳалкунанда ба собитҳои ионизатсияи лигандҳои органикӣ нишон дода шудааст. Ба омӯзиши раванди комплексҳосилкунии ионҳои металлҳо бо ҳосилаҳои пиразолон ва тиомочевина бошад, корҳои Домина Г.А., Долгорев А.В., Никовский И.А., Петров Б.И., Акимов В.К., Алиновская Л.А., Бимиш Ф., Чеботарев В.К., Горичев И.Г., Миронов И.В., Нечаева Е.М., Лобанов Ф.И. ва ғайраҳо бахшида шудаанд. Дар адабиёти ватанӣ дар корҳои Аминҷонов А.О., Азизкулова О.А., Бекназарова Н.С. натиҷаҳои комплексҳосилкунии як қатор металлҳо бо тиопирин дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикии таркибашон тағйирёбанда дарҷ гардидаанд. Ин муаллифон бо истифодаи электроди оксиду барқароршавӣ дар асоси тиопирин ва шакли оксидшудаи он раванди комплексҳосилкунии металлҳои гуногун (Re(V), Mo(V), Cu(II), Hg(II))-ро бо лигандҳои органикии дар боло қайдшуда омӯхтанд. Аминҷонов А.О. ва Сафармамадзода С.М. раванди комплексҳосилкунии Re(V), Cu(II), Fe(III) ва Ag(I)-ро бо баъзе ҳосилаҳои тиомочевина (N,N'-диэтилтиомочевина,

N-атсетилтиомочевина ва ғайра) таҳқиқ намуданд. Дар натиҷаи таҳқиқоти гузаронидашуда таркиб ва термодинамикаи ҳосилшавии пайвастаҳои комплексӣ дар маҳлул муайян карда шуд. Дар баробари ин таҳлили адабиёт нишон дод, ки комплексҳосилкунии нукра (I) бо тиопирин ва N,N'-диэтилтиомочевина дар об ва маҳлулҳои обӣ-органикӣ(маҳлулҳои обӣ-этанолӣ(метанолӣ), обӣ-диметилформамидӣ ва обӣ-диметилсулфоксидӣ) омӯхта нашудааст.

Робитаи таҳқиқот бо мавзӯи илмӣ-таҳқиқотӣ

Кори илмӣ дар доираи корҳои илмию таҳқиқоти ИИТ ДМТ, ки таҳти №0114ТJ00360 ба қайди давлатӣ гирифта шудааст, иҷро карда шуд.

Тавсифи умумии таҳқиқот:

Мақсади таҳқиқот аз таҳқиқи раванди комплексҳосилкунии Ag(I) бо тиопирин ва N,N'-диэтилтиомочевина(N,N'-ДЭТМ) дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ, ҳисоб кардани қиматҳои энергияи Гиббси ҳосилшавии комплексҳо, муайян намудани таъсири микдори ҳалкунандаҳои органикӣ(об-спирт, об-ДМФА ва об-ДМСО) ба таркиб ва устувории комплексҳо иборат мебошад.

Вазифаҳои таҳқиқот

Барои ноил шудан ба мақсади гузошташуда масъалаҳои зерин ҳал карда шуданд:

- бо усули рН-метрӣ омӯхтани ҳосиятҳои кислотагӣ-асосии тиопирин ва N,N'-диэтилтиомочевина дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ(об-этанол, об-метанол, об-ДМФА, об-ДМСО). Нишон додани таъсири табиати ҳалкунанда ба бузургии собитҳои ионизатсияи лигандҳои органикӣ;
- сохтани диаграммаи тақсимшавии шаклҳои ионӣ ва молекулавии тиопирин ва N,N'-диэтилтиомочевина дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ, дар ҷои ҳамаи рН ва муайян кардани соҳаи бартаридоштаи онҳо;
- бо истифодаи электроди нукрагӣ таҳқиқ намудани раванди комплексҳосилкунии нукра (I) бо тиопирин дар маҳлулҳои обӣ, дар ҳароратҳои гуногун. Шарҳ додани тағйирёбии устувории комплексҳои тиопиринии нукра (I) вобаста ба ҳарорат. Муайян намудани функсияҳои термодинамикии ҳосилшавии комплексҳо;
- омӯхтани раванди комплексҳосилкунии нукра (I) бо тиопирин ва N,N'-диэтилтиомочевина дар об ва маҳлулҳои обӣ-органикӣ(об-этанол, об-метанол, об-ДМФА, об-ДМСО). Нишон додани таъсири табиати лиганд ва ҳалкунандаи органикӣ ба устувории комплексҳои ҳосилшудаи нукра (I);
- чамбаст кардани таҳлили маълумоти ҳосилшуда ва адабиёт дар бораи таъсири омилҳои гуногун ба таркиб ва устувории комплексҳои ҳосилшудаи нукра (I).

- **Объекти таҳқиқот:** системаи $Ag(I)$ -тиопирин- R (спирти этил(метил), ДМФА, ДМСО)- H_2O ; $Ag(I)$ - N,N' -диэтилтиомочевина- R (спирти этил(метил), ДМФА, ДМСО)- H_2O .
- **Мавзӯи таҳқиқот:** нишон додани қонуниятҳои гузариши раванди комплексҳосилкунии нукра (I) бо тиопирин ва N,N' -диэтилтиомочевина дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ.

Усулҳои таҳқиқот: асоси методологии таҳқиқот гузаронидани таҷриба, коркардкунӣ, таҳлил намудан ва муқоиса кардан мебошад. Барои омӯзиши хосиятҳои кислотагӣ-асосии тиопирин, N,N' -диэтилтиомочевина ва таҳқиқи раванди комплексҳосилкунии нукра (I) бо тиопирин ва N,N' -диэтилтиомочевина тариқаҳои препаративии химияи координатсионӣ, рН-метрия, потенциометрия, усулҳои Фридман, Леден, Кларк ва Глю ва усулҳои муосири коркарди оморӣ(статистикӣ) натиҷаҳои таҷрибавӣ барои нишон додани эътимоднокии маълумоти бадастовардашуда тариқи барномаҳои компютерӣ бо забони барномасозии «Excel», «BorlandDelhi» и «KEV» истифода шуданд.

Соҳаи таҳқиқот: химияи ғайриорганикӣ ва химияи физикӣ.

Пойгоҳи асосии иттилоотӣ озмоишӣ. Кори илмӣ дар озмоишгоҳи илмӣ таҳқиқотии «Тавлиф ва озмоиши пайвастаҳои координатсионӣ»-и ба номи узви вобастаи АМИТ, д.и.х., профессор Аминҷонов А.О., Институти илмӣ таҳқиқотии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон иҷро карда шудааст.

Навгони илмӣ таҳқиқот

Аввалин маротиба бо усули титронидани рН-метрӣ хосияти кислотагӣ-асосии тиопирин ва N,N' -диэтилтиомочевина дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ(бо-этанол, об-метанол, об-ДМФА ва об-ДМСО)-и таркибашон тағйирёбанда омӯхта шуд. Муайян карда шуд, ки зиёдшавии миқдори ҳалқунандаи ғайриобӣ ба афзудани асоснокии лигандҳои органикӣ оварда мерасонад.

Қонуниятҳои таъсири табиати ҳалқунанда ва лиганди органикӣ ба устувории комплексҳои ҳосилшудаи нукра (I) нишон дода шуд. Муайян карда шуд, ки нукра (I) ҳам дар маҳлулҳои обӣ ва ҳам дар маҳлулҳои обӣ-органикӣ, новобаста аз миқдори ҳалқунандаи органикӣ се молекулаи тиопирин(ТП)-ро аз рӯи муодилаи $Ag^+ + 3L = AgL_3^+$ пайваст мекунад. Нишон дода шуд, ки бо зиёдшавии ҳарорат бузургии собитҳои умумии устувории ҳосилшавии комплексҳои тиопиринии $Ag(I)$ кам мешавад. Муқаррар карда шуд, ки ҳосилшавии зарраи комплекси нукраи (I) бо ТП (AgL_3^+) бо ҳосилшавии гармӣ ба амал меояд. Бузургии ΔS қимати мусбатро мегирад. Бузургии энергияи Гиббс бошад, қимати манфӣ дорад ва аз гузариши худ баҳудии реаксияи комплексҳосилшавӣ шаҳодат медиҳад. Нишон дода шуд, ки зиёд шудани миқдори лиганди органикӣ ба устувории комплекси сеивазшудаи тиопиринии нукра (I) таъсири назаррас намерасонад. Бо афзудани консентратсияи ҳалқунандаи органикӣ устувории комплекс кам тағйир меёбад.

Моделҳои нақшавии ҳосилшавии комплексҳо дар маҳлул пешниҳод карда шуд. Муайян карда шуд, ки $Ag(I)$ бо N,N' -диэтилтиомочевина таъсир карда, се шакли комплекси таркибашон $[AgN,N'-ДЭТМ]$, $[Ag(N,N'-ДЭТМ)_2]^+$ ва $[Ag(N,N'-ДЭТМ)_3]^+$ -ро ҳосил мекунад. Нишон дода шуд, ки бо зиёд шудани миқдори ҳалкунанда собитҳои устувории комплексҳои ҳосилшудаи N,N' -диэтилтиомочевинии нукра (I) меафзоянд.

Аҳамияти назариявӣ ва амалии таҳқиқот

Маълумоти нави таҷрибавии доир ба хосиятҳои кислотагӣ-асосии тиопирин ва N,N' -диэтилтиомочевина дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ гирифташуда, таъсири табиати ҳалкунанда ва лиганди органикӣ ба устувории комплексҳои нукра (I) бо ин лигандҳо ҳамчун объектҳои аз ҷиҳати биологӣ ҷаҳид барои ҳалли масъалаҳои татбиқии тиб, фармакология ва хоҷагии халқ аҳамияти амалӣ доранд. Маълумоти бадастоварда барои рушди гузариши реаксияи комплексҳосилшавӣ ҳангоми иваз намудани ҳалкунанда сахми асосӣ гузошта, имкон медиҳад, ки механизми равандҳои гузаранда дарк карда шавад. Саҳеҳии маълумотҳои таҷрибавии гирифташуда имкон медиҳад, ки он ба сифати маводи маълумотӣ истифода бурда шавад. Вобастагии ҳароратии собитҳои устувории комплексҳои ҳосилшуда имконият медиҳад, ки ҳосилшавии комплексҳои нукра (I) бо дигар лигандҳои органикӣ дар фосолаи васеи ҳарорат пешгӯӣ карда шавад.

Нуктаҳои асосии ҳимояшавандаи диссертатсия:

-натиҷаҳои хосиятҳои кислотагӣ асосии (рК) тиопирин ва N,N' -диэтилтиомочевина дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ Диаграммаи ҳосилшавии шаклҳои гуногун (протонишуда, молекулавӣ, депротонидашуда)-и лигандҳои органикӣ истифодашуда дар ҳудуди васеи рН-и маҳлул;

-маълумоти таҷрибавӣ оид ба муайянкунии таркиб ва устувории комплексҳои ҳосилшудаи нукра (I) бо тиопирин ва N,N' -диэтилтиомочевина дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ таркибашон тағйирёбанда;

-бузургиҳои собитҳои устувории комплексҳои $Ag(I)$ бо тиопирин ва N,N' -диэтилтиомочевина вобаста аз табиати лиганд ва ҳалкунандаи органикӣ;

-натиҷаҳо оид ба муқарраркунии қонуниятҳои таъсирукунии ҳарорат, табиати лиганд ва ҳалкунандаи органикӣ (миқдори ҳалкунандаи ғайриобӣ) ба собитҳои ҳосилшавии комплексҳои нукра (I) бо лигандҳои омӯхташуда;

-функсияҳои термодинамикӣ (ΔH , ΔG , ΔS)-и раванди комплексҳосилкунии нукра (I).

Эътимоднокии натиҷаҳо. Эътимоднокии натиҷаҳои ҳосилшуда бо боварибахшии қори дастгоҳҳо (қоршоямии таҷҳизоти илмӣ мувофиқи дараҷабандӣ (калибровка)) санҷида шуд; такроршавандагии натиҷаҳои таҷрибаҳо, наздик будани қиматҳои аз таҷриба бадастомада бо маълумоти адабиётӣ таъмин карда шуда, маводи асосии таҷрибавӣ дар маҷаллаҳои ба рӯйхати маҷаллаҳои тақризшавандаи илмӣ воридшуда бо истифодаи усулҳои муносири физикию химиявӣ таҳқиқот ва қорқарди омории (статистикӣ) натиҷаҳо муҳокима ва нашр карда шуд.

Мутобиқати диссертатсия ба шиносномаи ихтисоси илмӣ (бо шарҳ ва соҳаи таҳқиқот)

-равандҳои комплексҳосилшавӣ ва қобилияти реаксионии пайвастаҳои координатсионӣ;

-робита мутақобила дар байни таркиб, сохт ва хосиятҳои пайвастаҳои ғайриорганикӣ;

-асосҳои бунёдии (фундаменталии) ба даст овардани объектҳои таҳқиқоти химияи ғайриорганикӣ ва маводҳо дар асоси онҳо.

Саҳми шахсии довталаб аз интиҳоб ва таҳлил намудани адабиёти илмӣ оид ба мавзӯи диссертатсия, гузоштани мақсад ва вазифаҳои банақшагирии таҳқиқот, гузаронидани таҷрибаҳо, коркарди натиҷаҳо ва навиштани фишурдаи мақола ва мақолаҳо доир ба мавзӯи таҳқиқот иборат мебошад.

Таъйиди диссертатсия

Натиҷаҳои асосии кори диссертатсионӣ дар конференсияҳои зерин маъруза ва муҳокима карда шуданд:

а) байналмилалӣ: конференсияи байналмилалӣ дар мавзӯи «Химияи пайвастагиҳои алифатӣ ва сиклии глитсерин ва соҳаҳои истифодабарии онҳо», бахшида ба 75-солагии д.и.х., узви вобастаи АИ ҶТ, профессор Кимсанов Бурӣ Ҳакимович (Душанбе, 2016); конференсияи байналмилалии «Пайвастагиҳои комплексӣ ва ҷанбаҳои истифодабарии онҳо» (Душанбе, 2018); «Проблемаҳои муосир ва самтҳои дурнамои рушди инноватсионии илм». Конференсияи XV байналмилалии илмию амалии олимони ҷавон ва донишҷӯён бахшида ба «Солҳои рушди деҳот, сайёҳӣ ва ҳунарҳои мардумӣ (2019-2021)» МДТ «Донишгоҳи давлатии тиббии Тоҷикистон ба номи Абӯалӣ ибни Сино» (Душанбе, 2020); масъалаҳои мубрами таҳқиқотҳои илмию муосир. Конференсияи XVII байналмилалии илмию амалии олимони ҷавон ва донишҷӯён, МДТ «ДДТТ ба номи Абӯалӣ ибни Сино» бо иштироки хориҷӣ (Душанбе, 2022); маҷмуи мақолаҳои конференсияи VI байналмилалӣ: «Масъалаҳои химияи физикӣ ва координатсионӣ», бахшида ба «Бистсолаи омӯзиш ва рушди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф» (солҳои 2020-2040), 90-солагии доктори илмҳои химия, профессор Ҳомид Муҳсинович Якубов, гиромидошти хотираи доктори илмҳои химия, профессор Зухуриддин Нуриддинович Юсуфов, 75-солагии ва 53-солагии фаъолияти илмӣ-таълимии доктори илмҳои химия, профессор Раҳимова Мубаширхон (Душанбе, 2024).

б) ҷумҳуриявӣ: конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-назариявии ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба «20-солагии рӯзи Ваҳдати миллӣ» ва «Соли ҷавонон» (Душанбе, 2017), конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-назариявии ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба Даҳсолаи байналмилалии амал «Об барои рушди устувор, солҳои 2018-2028», «Соли рушди сайёҳӣ ва ҳунарҳои мардумӣ», «140-солагии қаҳрамони Тоҷикистон Садриддин Айнӣ» ва «70-солагии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон» (Душанбе, 2018), конференсияи ҷумҳуриявии илмию амалӣ дар мавзӯи

«Заминаҳои рушд ва дурнамои илми химия дар Ҷумҳурии Тоҷикистон», бахшида ба 60-солагии факултети химия ва гиромидошти хотираи д.и.х., профессор, академики АИ ҶТ Нӯъмонов Ишонқул Усмонович (Душанбе, 2020), конференсияи ҷумҳуриявӣ илмию назариявӣ ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба чашнҳои «5500-солагии Саразми бостонӣ», «700-солагии шоири барҷастаи тоҷик Камоли Хучандӣ» ва «Бистсолаи омӯзиш ва рушди фанҳои табиатшиносӣ, дақиқ ва риёзӣ дар соҳаи илму маориф(солҳои 2020-2040)» (Душанбе, 2020).

Интишорот

Аз рӯи натиҷаҳои таҳқиқот 16 мавод, аз ҷумла, 5 мақола дар маҷаллаҳои тақризшавандаи Комиссияи олии аттестатсионии назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ва Федератсияи Россия, инчунин 11 фишурдаи маърузаҳо дар конференсияҳои байналмилалӣ ва ҷумҳуриявӣ нашр шудааст.

Сохтор ва ҳаҷми диссертатсия. Кори диссертатсионӣ дар ҳаҷми 159 саҳифаи чопи компютерӣ таҳия шуда, аз 3 боб, шарҳи адабиёт, қисми таҷрибавӣ, хулосаҳо ва рӯйхати адабиёт иборат буда, 58 ҷадвал ва 18 расм, рӯйхати библиографияи адабиёт бо 157 номгӯй ва замимаҳоро дар бар мегирад.

МУНДАРИҶАИ АСОСИИ КОР

Дар сарсухан мубрамият ва мақсади кори диссертатсионӣ, аҳамияти таҳқиқоти гузаронидашуда, нағзҳои илмӣ, аҳамияти назариявӣ амалии таҳқиқот аниқ қарда шуда, сохтори диссертатсия навишта ва нуқтаҳои асосии химояшавандаи диссертатсия оварда шуданд.

Дар боби якум шарҳи адабиёт оварда шудааст. Дар ин боб ҳолати таҳқиқот доир ба ҳосияти кислотагӣ-асосии баъзе лигандҳои органикии сулфурдор муҳокима шудааст. Нишон дода шудааст, ки маълумот оид ба ҳосиятҳои кислотагӣ асосии пайвастаҳои органикии сулфурдор барои дарк намудани қонуниятҳои равандҳои, ки бо иштироки онҳо мегузаранд, зарур мебошад. Қонуниятҳои таъсири таркиби маҳлулҳои обӣ-органикӣ ба собитҳои ионизатсияи лигандҳои тиоамидӣ оварда шудааст. Нишон дода шудааст, ки барои лигандҳои таҳқиқшаванда омӯзиши ҳосиятҳои кислотагӣ асосии онҳо вообста ба омилҳои мухталиф кам ба роҳ монда шудааст. Дар бораи пайвастаҳои комплекси баъзе d-металлҳои интиқолий (Ag^+ , Au^{3+} , Bi^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mo^{+5} , Cr^{6+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{7+} , Pt^{4+} , Sb^{3+} ва ғ.) бо ҳосилаҳои пиразолон ва тиомочевина маълумот оварда шудааст. Таркиб, устуворӣ ва термодинамикаи ҳосилшавии комплексҳо вобаста ба табиати металл ва лиганди органикӣ муайян қарда шудааст. Оид ба комплексҳосилкунии металлҳои аз ҷиҳати биологӣ фаъол бо лигандҳои органикии сулфур- ва нитрогендор дар маҳлулҳои обӣ-органикӣ маълумот пешниҳод шудааст. Таъсири табиат ва миқдори ҳалкунада ба таркиб ва ҳосилшавии комплексҳо муайян қарда шудааст. Дар алоҳидагӣ маълумот дар бораи пайвастаҳои комплекси нукра (I) бо лигандҳои ғайриорганикӣ ва органикӣ дар ҳалқунандаҳои омехта ва ҷабҳаҳои истифодабарии онҳо муҳокима шудааст.

Қайд карда шудааст, ки пайвастаҳои координатсионӣ дар аксарияти соҳаҳои илм ва техника истифодаи худро ёфтаанд. Маълум аст, ки препаратҳои дар асоси пайвастаҳои нукра ҳосилшуда дар амалияи тиб талаботдоранд. Комплексиҳои нукра бо лигандҳои ғайриорганикӣ барои муайян намудани пайвастаҳои органикӣ истифода мешаванд. Оид ба шарҳи адабиёт хулосаи умумӣ бароварда шудааст.

Дар боби дуҷум(қисми таҷрибавӣ) тавсифи хосиятҳои реагентҳои аввала, методикаи гузаронидани таҷриба оварда шудааст. Дар раванди таҳқиқоти таҷрибавӣ ба сифати пайвастаҳои аввала тиопирин(1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион), N,N'-диэтилтиомочевина ва нитрати нукра(AgNO₃)-и тамғааш «т.б.т.»(тоза барои таҳлил)(«ч.д.а.») истифода шуданд. Барои муайян намудани собитҳои ионизатсияи лигандҳои истифодашуда(ТП, N,N'-ДЭТМ) дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ электродҳои якҷояшудаи шишагӣ ва хлорнукрагӣ истифода бурда шуд. Ба сифати титрант маҳлулҳои обӣ ва обию органикии 0,1 моляраи HCl ва KOH истифода шуданд. рК-и лигандҳои истифодашуда(ТП, N,N'-ДЭТМ) дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ, дар ҳарорати 25±0,1 °C(J=0,1 мол/л) муайян карда шуд. Барои муайян кардани собитҳои ионизатсияи тиопирин ва N,N'-диэтилтиомочевина қиматҳои миёнаи рН ва ҳаҷми титрант(аз се таҷриба) истифода шуданд.

Комплексҳосилшавӣ дар маҳлулҳои обӣ, обӣ-спиртӣ, обӣ-диметилформамидӣ ва обӣ-диметилсулфоксидии таркибашон тағйирёбанда омӯхта шуд. Ба сифати титрант маҳлулҳои обию спиртӣ, обию диметилформамидӣ ва обию диметилсулфоксидии тиопирин(N,N'-диэтилтиомочевина) истифода шуданд. Қувваи ионӣ ҳангоми титронидани потенциометрӣ бо истифодаи маҳлули 0,1 моляраи NaClO₄ ташкил карда шуд. Ҳангоми титронидани потенциометрӣ консентратсияи аввалаи AgNO₃ ба 1·10⁻⁵ мол/л ва консентратсияи ТП ва N,N'-ДЭТМ ба 1·10⁻³ мол/л баробар буд.

Ба сифати электроди индикаторӣ лавҳаи нукрагӣ ва ҳамчун электроди муқоисавӣ электроди хлорнукрагӣ истифода бурда шуд. Потенсиали электродии система ҳангоми титронидани потенциометрӣ бо ёрии асбоби рН-метри тамғааш 150 МП(бо саҳеҳии ±0,1 мВ) ва бо истифодаи компаратори шиддати Р-3003 чен карда шуд. Титронидани потенциометрӣ дар ҳар як ҳарорат ва дар ҳар як маҳлули таркибаш тағйирёбандаи ҳалқунандаи ғайриобӣ 5-6 маротиба гузаронида шуд. Дар ячейкаи термостатӣ ҳарорат бо саҳеҳии ±0,1 °C нигоҳ дошта шуд. Барои титронидан элементи галванӣ бо ячейкаи дорои кӯпрукчаи намакӣ истифода шуд.

Дар боби сеюм натиҷаҳои муҳокимаи маълумоти таҷрибавии ҳосилшуда пешниҳод карда шудааст. Дар қисми **3.1** натиҷаҳои хосиятҳои кислотагӣ асосии тиопирин баррасӣ шудаанд. Дар асоси таҳқиқоти гузаронидашуда бузургии собитҳои ионизатсияи тиопирин дар маҳлулҳои обӣ муайян карда шуд. Аз қимати рК_b-и тиопирин бармеояд, ки он асоси хеле суст(заиф) (рК_b=2,1±0,02) мебошад. Бо истифодаи маълумоти таҷрибавии

титронидани рН-метрӣ диграммаи тақсимшавии шаклҳои протонидашуда, молекулавӣ ва депротонидашудаи тиопирин дар фосилаи васеи рН сохта шуд. Натиҷаҳои таҷрибавии бадастовардашуда доир ба хосиятҳои кислотагӣ-асосии тиопирин ҳангоми таҳқиқ намудани раванди комплексҳосилкунии нукра (I) бо ин лиганди органикӣ истифода шуданд.

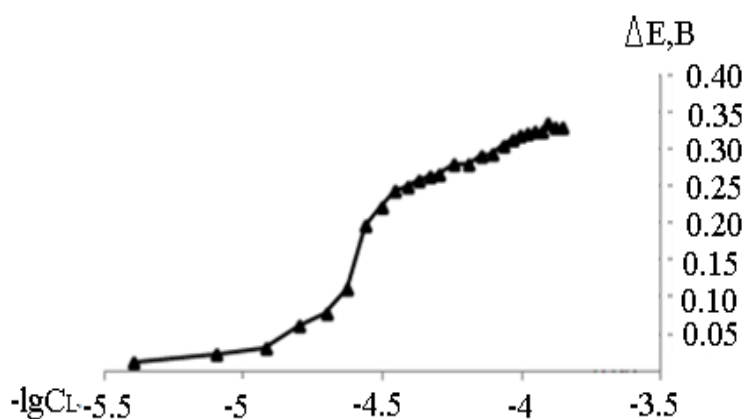
Дар қисми **3.2** натиҷаҳои омӯзиши раванди комплексҳосилкунии нукра (I) бо тиопирин дар маҳлулҳои обӣ оварда шудаанд. Ба сифати мисол дар ҷадвали 1 натиҷаҳои титронидани потенциометрӣ мувофиқи ҷенкунии потенцилаи индикатории система ҳангоми титронидани нитрати нукра (I) бо тиопирин, дар фосилаи васеи ҳарорат, дар маҳлули обӣ пешниҳод шудаанд.

Ҷадвали 1. Натиҷаи муайянкунии таҷрибавии тағйирёбии потенцилаи системаи Ag^+ -ТП- H_2O . $C_{\text{AgNO}_3}=1 \cdot 10^{-5}$ мол/л, $C_{\text{ТП}}=1 \cdot 10^{-3}$ мол/л, $J=0,1$ мол/л

E, В				
278 К	288 К	298 К	308 К	318 К
0,3075	0,3055	0,3042	0,2875	0,2740
0,2937	0,2875	0,2920	0,2802	0,2612
0,2827	0,2707	0,2810	0,2750	0,1350
0,2530	0,2280	0,2733	0,2681	0,1245
0,2422	0,2065	0,2420	0,2270	0,1133
0,2052	0,1390	0,2276	0,1581	0,1063
0,1815	0,0934	0,1941	0,1202	0,1010
0,1354	0,0870	0,1064	0,1190	0,0940
0,1181	0,0645	0,0817	0,0890	0,0934
0,1040	0,0590	0,0615	0,0672	0,0783
0,0914	0,0541	0,0543	0,0573	0,0764
0,0870	0,0517	0,0473	0,0512	0,0562
0,0700	0,0354	0,0425	0,0446	0,0537
0,0460	0,0290	0,0401	0,0415	0,0500
0,0300	0,0262	0,0320	0,0381	0,0410
0,0174	0,0201	0,0260	0,0320	0,0400
0,0119	0,0116	0,0204	0,0256	0,0360
0,0044	0,0100	0,0114	0,0221	0,0335
-0,0092	-0,0072	-0,0016	0,0220	0,0230
-0,0150	-0,0127	-0,0084	0,0101	0,0187
-0,0239	-0,0201	-0,0123	0,0040	0,0126
-0,0247	-0,0282	-0,0155	0,0017	0,0068
-0,0367	-0,0308	-0,0180	-0,0039	-0,0043
-0,0385	-0,0426	-0,0204	-0,0065	-0,0078
-0,0426	-0,0493	-0,0231	-0,0107	-0,0114
-0,0488	-0,0518	-0,0240	-0,0199	-0,0172
-0,0543	-0,0568	-0,0255	-0,0250	-0,0243

Муайян карда шуд, ки ҳангоми титронидани потенциометрии нитрати нуқра (I) бо тиопирин, новобаста ба тағйирёбии ҳарорат ҷаҳиши потенциал мушоҳида мешавад. Дар ин маврид бо зиёд шудани консентратсияи тиопирин дар маҳлул потенциали индикаторӣ кам мешавад. Ин далели таҷрибавӣ комплексҳосилкунии нуқра (I)-ро бо тиопирин тасдиқ мекунад. Нишон дода шуд, ки зимни омӯзиши раванди комплексҳосилкунии нуқра (I) бо тиопирин, дар муҳити нейтралӣ ва бо консентратсияҳои баланди моддаҳои аввала ($C_{\text{ТП}}=1 \cdot 10^{-2}$ мол/л ва $C_{\text{Ag}^+}=1 \cdot 10^{-4}$ мол/л) пайвастаи камҳалшаванда дар намуди таҳшин ҳосил мешавад. Вобаста ба ин консентратсияи реагентҳои бо ҳамдигар таъсиркунанда кам карда шуд. Ҳангоми кам кардани консентратсияи моддаҳои аввала ($C_{\text{ТП}}=1 \cdot 10^{-3}$ мол/л; $C_{\text{Ag}^+}=1 \cdot 10^{-5}$ мол/л) ҳосил шудани таҳшин аз аввал то охири титронидани потенциометрӣ мушоҳида карда нашуд. Маҳлул аз аввал то охири раванди титронидан шаффоф буд.

Дар қачхатаи титронидани потенциометрӣ (вобастагии ΔE аз логарифмаи манфии консентратсияи ТП) дар таносуби $\text{Ag}^+:\text{ТП}=1:3$ ҷаҳиши потенциал ба назар мерасад (расми 1). Ҳангоми минбаъд илова кардани тиопирин ба маҳлули нитрати нуқра (I) ҷаҳиши дуҷуми потенциал мушоҳида намешавад.



Расми 1. Вобастагии ΔE аз $-\lg C_L$ раванди комплексҳосилкунии нуқра (I) бо тиопирин дар ҳарорати 298 К ($J=0,1$ мол/л).

Натиҷаҳои таҷрибавии ҳосилшуда нишон медиҳанд, ки Ag^+ се молекулаи тиопиринро мувофиқи муодилаи зерин пайваस्त мекунад:



Таҳлили адабиёт нишон дод, ки ба амал омадани ҷаҳиши потенциал зимни титронидани потенциометрӣ, дар раванди комплексҳосилкунӣ бо истифодаи баъзе аз лигандҳои сулфурдори дигар низ мушоҳида карда мешавад.

Барои муайян кардани собитҳои умумии устувории пайвастаҳои комплекси Ag(I) бо ТП барномаи рН-METR истифода бурда шуд. Дар ҷадвали 2 бузургиҳои собитҳои умумии устувории комплекси тиопиринии нуқра (I) дар ҳароратҳои 273-318 К оварда шудаанд.

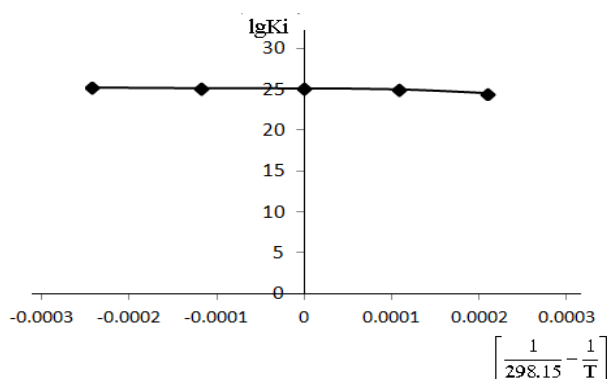
Чадвали 2. Бузургиҳои собитҳои умумии устувори комплекси тиопиринии нукра (I) ($J= 0,1$ мол/л)

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

Маълумоти чадвали 2 нишон медиҳад, ки бо зиёдшавии ҳарорат бузургии собитҳои умумии устувори комплекси нукра (I) бо ТП кам мешавад. Ин натиҷаи таҷрибавӣ бо экзотремӣ будани раванди комплексошавӣ алоқаманд аст.

Муқоиса кардани маълумоти бадастовардаи мо бо маълумоти адабиёт нишон дод, ки дар маҳлул комплекси устувори тиопиринии нукра (I) ҳосил мешавад. Нишон дода шуд, ки бузургии собитҳои умумии устувори комплекси сеивазшудаи нукра (I) бо тиопирин (AgL_3^+) дар ҳамаи мавридҳо аз бузургии собитҳои умумии устувори комплекси нукра (I) бо тиокарбогидразид ($\lg\beta_3=13,87$), N,N-этилентиомочевина ($\lg\beta_3=12,63$), 1,2,4-триазолтиол ($\lg\beta_3=12,17$), 1-формил-3-тиосемикарбазид ($\lg\beta_3=11,94$), 1-атсетил-3-тиосемикарбазид ($\lg\beta_3=11,42$) ва 1,2,4-триазол ($\lg\beta_3=7,34$) зиёд мебошад.

Бо истифодаи бузургиҳои собитҳои умумии устувори комплекси сеивазшудаи тиопиринӣ, дар ҳароратҳои гуногун функсияҳои термодинамикии раванди комплексошавии нукра (I) ҳисоб карда шуданд. Дар расми 2 вобастагии $\lg K_i$ аз $\left[\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right]$ барои комплекси нукра (I) бо тиопирин оварда шудааст. Аз рӯи кунҷи майлқунии вобастагии мустақим бузургии ΔH муайян карда шуда, бузургии ΔS бошад, аз буррише, ки ба тири ординатаи ин хати рост расанда гузаронида шудааст, муайян карда шуд.



Расми 2. Вобастагии $\lg K_i$ аз $\left[\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right]$ барои комплекси нукра (I) бо

тиопирин дар қувваи ионии 0,1 мол/л.

Чи тавре ки аз расми 2 дида мешавад, ҳангоми ҳосилшавии комплекси сеивазшудаи нукра (I) бо ТП вобастагии $\lg K_i$ аз $\left[\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right]$ хати рост мебошад.

Бузургиҳои ҳисобкардашудаи функсияҳои термодинамикии раванди комплексҳосилкунии нукра (I) бо ТП дар ҷадвали 3 оварда шудаанд.

Ҷадвали 3. Бузургиҳои функсияҳои термодинамикии раванди комплексҳосилкунии нукра (I) бо ТП

Реаксияи ҳосилшавии комплекс	ΔH , кҶ/мол	ΔG , кҶ/мол	ΔS , Ҷ/(мол·К)
$Ag^+ + 3L = [AgL_3]^+$	-76,93	-140,21	212,46

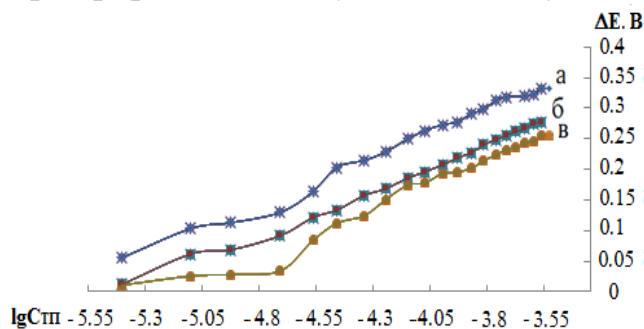
Ҳангоми таҳлил намудани бузургиҳои термодинамикии ҳисобшуда муайян карда шуд, ки ҳосилшавии зарраҳои комплекси нукра (I) бо ТП бо ихроҷи гармӣ мегузарад. Бузургии ΔS қимати мусбат дорад. Маълум аст, ки барои нукра (I) якчанд адади координатсионӣ ҳос мебошад. Ҳангоми ҳосилшавии комплекси сеивазшуда, яъне зимни ба сфераи дохилӣ воридшавии се молекулаи лиганди органикӣ иони нитрат (NO_3^-) ба сфераи беруна мегузарад ва дар натиҷаи диссоциатсия шудани комплекс шумораи зарраҳои заряднок афзуда, энтропия дорои қимати мусбат мегардад. Ҳаракати зиёди бетартибонаи зарраҳои аввала сабаби ҳосилшавии маҳсули реаксионӣ мегардад ва ба афзудани қимати ΔS дар реаксияи комплексҳосилшавӣ ва инчунин ба устувории зиёди маҳсули охирини реаксия оварда мерасонад. Дар ин ҳолат бузургии энергияи Гиббс қимати манфӣ гирифта, аз гузариши худбахудии раванди комплексҳосилшавӣ шаҳодат медиҳад.

Барои муайян намудани таъсири табиат ва миқдори ҳалқунандаи органикӣ ба раванди комплексҳосилшавӣ, реаксияи комплексҳосилкунии нукра (I) бо ТП дар маҳлулҳои обӣ-органикии таркибашон тағйирёбанда омӯхта шуд.

Дар қисми 3.3. натиҷаҳои омӯзиши комплексҳосилкунии нукра (I) бо тиопирин дар маҳлулҳои обӣ-органикӣ оварда шудаанд.

Методикаи гузаронидани титронидани потенсиометрӣ ва коркарди натиҷаҳои таҷрибавӣ амалан аз амалиёте, ки зимни таҳқиқи комплексҳосилкунии нукраи (I) бо ТП дар муҳитҳои обӣ анҷом дода шуд, фарқ намекунад. Таҳқиқоти таҷрибавии гузаронидашуда нишон дод, ки комплексҳосилкунии нукра (I) бо тиопирин дар маҳлулҳои обӣ-органикӣ, ба монанди маҳлулҳои обӣ бо ҳосилшавии шакли комплекси $[AgL_3]^+$ мегузарад. Ба сифати намуна дар расми 3 вобастагии ΔE аз $-\lg C_{ТП}$ барои комплекси тиопиринии нукра (I) дар маҳлулҳои дорои 25, 50 ва 75 %-и ҳаҷми

метанол, дар ҳарорати 298 К оварда шудааст. Дар қачхатаи титронидани потенциометрии маҳлули дорои 25 %-и ҳаҷмии метанол, дар таносуби $Ag^+ : TP = 1; 2,8$ ҳақиқи потенциал мушоҳида мешавад. Ҳангоми зиёд кардани фоизи ҳаҷмии метанол дар маҳлул, ҳақиқи потенциал кам мешавад. Чунин яқбора тағйирёбии потенциалро мо инчунин зимни омӯзиши раванди комплексҳосилкунии нукра (I) бо тиопирин дар муҳити обӣ ва обӣ-диметилформаидӣ, дар ҳарорати 298 К мушоҳида намудем.



Расми 3. Вобастагии $\Delta E = f(lgC_{TP})$ барои комплекси нукра (I) бо TP дар муҳитҳои обӣ ва обӣ-метанолий таркибашон тағйирёбанда (а-25; б-50 ва в-75 %-и ҳаҷмӣ), дар ҳарорати 298 К ($J=0,1$ мол/л).

Бо истифодаи маълумоти таҷрибавии ҳосилкарда мо бузургҳои собитҳои умумии устувории (ҷадвали 4 а, б) пайвастаи комплекси нукра (I) бо TP-ро дар миқдорҳои гуногуни ДМФА, ДМСО ва метанол (этанол) муайян намудем.

Ҷадвали 4. Қиматҳои собитҳои умумии устувории комплекси нукра (I) бо TP дар миқдорҳои гуногуни ДМФА ва ДМСО

$lg\beta[AgL_3]^+$	а) ДМФА(ДМСО), %-и ҳаҷмӣ			
	0,0	25,0	50,0	75,0
	25,12±0,01	20,80±0,36 (21,38±0,27)	20,52±0,17 (20,45±0,57)	20,31±0,14 (20,04±0,14)

Қиматҳои собитҳои умумии устувории ҳосилшавии комплекси $[Ag(TP)_3]^+$ дар маҳлулҳои обӣ-метанолий ва обӣ-этанолӣ

$lg\beta [Ag(TP)_3]^+$	(б) Метанол(этанол), %-и ҳаҷмӣ			
	0.0	25.0	50.0	75.0
	25,12±0,01	21,855±0,45 (21,100±0,25)	20,733±0,37 (20,389±0,16)	20,139±0,31 (19,561±0,11)

Таҳқиқоти гузаронидашуда нишон дод, ки табиати ҳалкунандаи органикӣ ба характери комплексҳосилкунии нукра таъсир намерасонад. Ба таври дигар, ҳам дар маҳлули спирт ва ҳам дар маҳлулҳои диметилформаид ва диметилсулфоксид нукра (I) се молекулаи тиопиринро пайваст мекунад. Зиёдшавии миқдори спирт ба камшавии қимати собитҳои устуворӣ оварда мерасонад.

Бо истифодаи қиматҳои собитҳои умумии устуворӣ энергияи Гиббс барои ҳосилшавии комплекси $[Ag(TP)_3]^+$ ҳисоб карда шуд (ҷадвали 5).

Ҷадвали 5. Бузургии энергияи Гиббси ҳосилшавии комплекси нуқра (I) бо ТП дар ҳарорати 298 К

ΔG , кҶ/мол		
$Ag^+ + 3TP = [Ag(TP)_3]^+$		
Метанол(этанол), %-и ҳаҷмӣ		
25,0	50,0	75,0
-124,70 (-120,83)	-118,30 (-116,76)	-114,91 (-112,02)

Аз ҷадвали 5 дида мешавад, ки ҳосилшавии комплекси сеивазшудаи нуқра (I) бо қимати манфӣ гирифтани бузургии ΔG ба амал меояд. Ҳангоми дар маҳлул зиёдшавии фоизи ҳаҷмии ҳам метанол ва ҳам этанол, қимати энергияи озоди Гиббси ҳосилшавии комплекси $[Ag(TP)_3]^+$ меафзояд.

Дар қисми 3.4. натиҷаҳои таҳқиқи комплексҳосилкунии нуқра (I) бо N,N'-диэтилтиомочевина(N,N'-ДЭТМ) дар маҳлулҳои обӣ-органикӣ дида баромада шудааст.

Маълум аст, ки ба устувории комплексҳои ҳосилшуда омилҳои гуногун таъсир мерасонанд. Масалан, устувории комплексҳо аз табиати метали комплексҳосилкунанда вобастагӣ дорад. Дар ин маврид нисбат ба иони металл ба назар гирифтани табиати лиганди органикӣ, ки ба таркиб ва устувории комплексҳои ҳосилшуда таъсири муайян мерасонад, муҳим мебошад.

Ҳосияти кислотагӣ асосии N,N'-ДЭТМ таҳқиқ шуда, бузургиҳои собитҳои ионизатсия(pK)-и он дар маҳлулҳои обӣ-органикӣ муайян карда шуданд.

Ба сифати намуна дар ҷадвали 6 бузургиҳои собитҳои ионизатсия ва соҳаҳои ҷамъшавии N,N'-ДЭТМ вобаста аз pH, дар ҳарорати 298 К оварда шуданд.

Ҷадвали 6. Қимати собитҳои ионизатсияи N,N'-диэтилтиомочевина дар маҳлули дорои миқдори гуногуни этанол

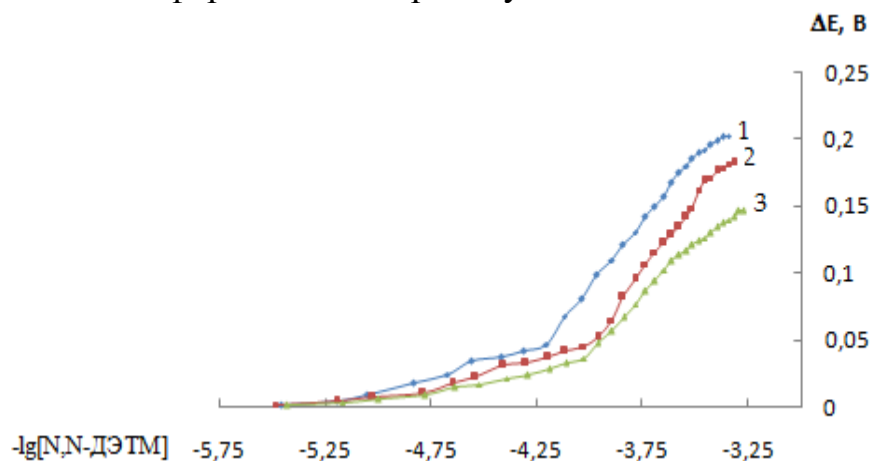
№ р/т	%- ҳаҷмии этанол	pK_b	pK_a	Соҳаи ҷамъшавии N,N'- ДЭТМ вобаста аз pH		
				HL ⁺	L	L ⁻
1	25	2,27±0,08	10,64±0,54	0-1,0	1,0-9,0	9,0-13,00
2	50	2,39±0,02	10,94±0,60	0-1,5	1,5-10,0	10,0-13,5
3	75	2,47±0,07	11,09±0,78	0-1,0	1,0-9,5	9,5-14,0

Нишон дода шуд, ки бо зиёдшавии консентратсияҳои ҳалкунандаҳои органикӣ афзудани қиматҳои pK -и лиганди органикӣ мушоҳида мешавад.

Бо истифодаи маълумоти таҷрибавии бадастовардашуда оид ба ҳосиятҳои кислотагӣ асосии N,N'-диэтилтиомочевина таҳқиқоти минбаъда

ба омӯзиши раванди комплексҳосилкунии нукра (I) бо N,N'-диэтилтиомочевина дар маҳлулҳои обӣ-органикии таркибашон тағйирёбанда равона карда шудааст.

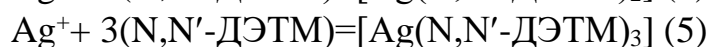
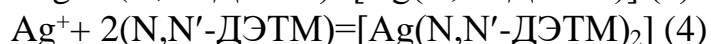
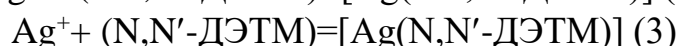
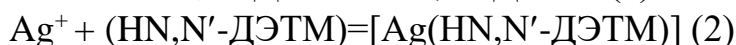
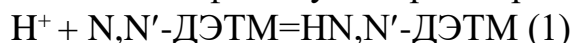
Дар расми 4 ба сифати намуна графикаи вобастагии ΔE аз -lg[N,N'-ДЭТМ] барои комплексҳои N,N'-диэтилтиомочевинии нукра (I) дар маҳлулҳои обӣ-диметилформамидӣ оварда шудааст.



Расми 4. Вобастагии ΔE аз -lg[N,N'-ДЭТМ] дар системаи Ag⁺-N,N'-ДЭТМ-ДМФА-H₂O. 1-25; 2-50 ва 3-75 %-и ҳаҷмии ДМФА.

Таҳқиқоти анҷомдодашуда нишон дод, ки вобастагии потенциали электродӣ аз консентратсияҳои N,N'-диэтилтиомочевина характери ғайрихатӣ дорад. Натиҷаҳои таҷрибавии бадастовардаи мо аз он шаҳодат медиҳанд, ки комплексҳосилкунии нукра (I) бо N,N'-ДЭТМ характери зинагӣ дорад. Барои муайян кардани миқдор ва собитҳои устувории комплексҳои дар системаи Ag⁺-N,N'-ДЭТМ-H₂O-R (R-ҳалқунандаи органикӣ) ҳосилшуда мо аз барномаи KEV истифода намудем.

Барномаи KEV: Constant Evaluator барномаи таъминотӣ буда, барои ҳал намудани як қатор масъалаҳои назарияи мувозинати химиявӣ коркард шудааст. Барои ҳисоб кардани собитҳои мувозинатӣ дар барномаи потенциали электродии системаи Ag⁺/Ag дар ҳар як нуқтаи титронидан, қимати кунҷи майлқунии он, консентратсияҳои иони нукра (I) ва N,N'-диэтилтиомочевина (N,N'-ДЭТМ) дар ҳар як нуқтаи титронидан, реаксияҳои ионизатсияи N,N'-ДЭТМ ва реаксияҳои имконпазири комплексҳосилкунии нукра (I) бо лиганди органикӣ истифодашуда ворид карда шуданд:

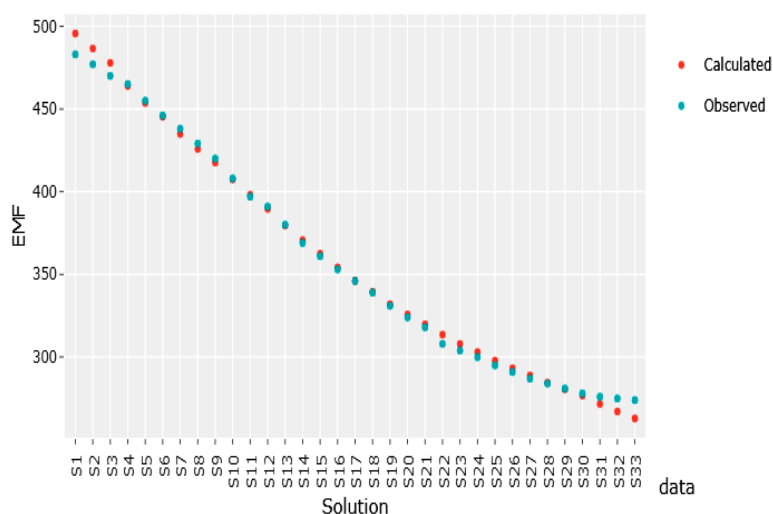


Қайд намудан лозим аст, ки пас аз коркард намудани маълумоти таҷрибавии ҳосилшуда барномаи KEV барои ҳосилшавии пайвастаҳои комплексӣ мувофиқи реаксияҳои (3), (4) ва (5), натиҷаҳои қаноатбахш медиҳад.

Аз рӯи натиҷаҳои коркарди барномаи KEV бузургҳои бо роҳи таҷриба бадастомада ва назариявӣ ($E_{\text{таҷр.}}$ ва $E_{\text{назар.}}$) ҳисоб карда ва гузошта мешаванд. Дар ҳолати мувофиқати қаноатбахш доштани маълумотҳои ин бузургҳои барнома бузургҳои имконпазири собитҳои устуворӣ ва фосилаҳои боварибахши онҳоро меёбад.

Қайд кардан зарур аст, ки барои осон намудани таҳлили ҳатогиҳои таҷриба дар барномаи KEV имконияти соختани графики (plot) натиҷаҳои таҷрибавии ҳисобкардашуда вобаста аз шумораи нуқтаҳои титронидан амалӣ карда шудааст.

Ба сифати мисол дар расми 5 вобастагии шумораи нуқтаҳои титронидан аз $E_{\text{таҷр.}}$ ва $E_{\text{назар.}}$ оварда шудааст.



Расми 5. Вобастагии шумораи нуқтаҳои титронидан аз $E_{\text{таҷр.}}$ ва $E_{\text{назар.}}$ ҳангоми комплексҳосилкунии нуқра (I) бо N,N'-ДЭТМ дар маҳлули 25 %-аи ҳаҷмии ДМСО.

Муқоисаи муайянкунандаҳои таҷрибавӣ ва назариявӣ график нишон дод, ки онҳо аз якдигар қариб фарқ намекунанд. Эҳтимолияти ҳосилшавии зарраҳои комплекси мономери мувофиқати қаноатбахши комплексҳоро дар $E_{\text{таҷр.}}$ ва $E_{\text{назар.}}$ тасдиқ мекунад. Агар ба барнома дигар шаклҳои комплекси ворид карда шаванд, он гоҳ, масофаи байни қачхатаҳо зиёд мешавад. Вобаста ба ин, нишон дода шуд, ки дар шароитҳои омӯхташудаи мо (шароити консентратсионӣ, таркиби ҳалкунандаи ғайриобӣ ва ғ.) дар маҳлул шаклҳои комплекси мономери AgL , AgL_2 ва AgL_3 ҳосил мешаванд. Барои ҳар як шакли комплекси бузургии собитҳои умумии устуворӣ муайян карда шуда, дар ҷадвали 7(а, б, в, г) қиматҳои собитҳои умумии устувории комплекси нуқра (I) бо N,N'-ДЭТМ(L) дар маҳлулҳои дорои миқдори гуногуни ҳалкунандаи ғайриобӣ: об-R, ки дар ин ҷо R-ДМСО, ДМФА, метанол, этанол мебошад ($T=298\text{ K}$, $J=0,1\text{ мол/л}$), оварда шудаанд.

Ҷадвали 7. Бузургҳои собитҳои умумии устувории комплексҳои нуқра (I) бо N,N'-ДЭТМ(L), T=298 K, J=0,1 мол/л

а) об-ДМСО			
Миқдори ДМСО, %-и ҳаҷмӣ	$\lg\beta_1[\text{AgL}]^+$	$\lg\beta_2[\text{AgL}_2]^+$	$\lg\beta_3[\text{AgL}_3]^+$
25,0	5,65±0,07	9,54±0,29	13,84±0,06
50,0	5,79±0,15	10,35±0,06	13,90±0,14
75,0	7,01±0,15	10,89±0,14	14,16±0,71

б) об-ДМФА			
Миқдори ДМФА, %-и ҳаҷмӣ	$\lg\beta_1[\text{AgL}]^+$	$\lg\beta_2[\text{AgL}_2]^+$	$\lg\beta_3[\text{AgL}_3]^+$
25,0	4,81±0,08	8,72±0,18	12,33±0,12
50,0	5,48±0,23	10,01±0,09	13,66±0,06
75,0	6,99±0,20	10,84±0,17	14,19±0,60

в) об-метанол			
Миқдори метанол, %-и ҳаҷмӣ	$\lg\beta_1[\text{AgL}]^+$	$\lg\beta_2[\text{AgL}_2]^+$	$\lg\beta_3[\text{AgL}_3]^+$
25,0	4,60±0,44	9,93±0,03	13,53±0,01
50,0	5,33±0,07	9,12±0,29	13,72±0,04
75,0	5,62±0,08	10,29±0,06	13,94±0,04

г) об-этанол			
Миқдори этанол, %-и ҳаҷмӣ	$\lg\beta_1[\text{AgL}]^+$	$\lg\beta_2[\text{AgL}_2]^+$	$\lg\beta_3[\text{AgL}_3]^+$
25,0	5,24±0,06	9,32±0,14	13,24±0,06
50,0	5,53±0,06	10,03±0,06	13,62±0,03
75,0	6,01±0,07	10,44±0,07	14,04±0,05

Табиати ҳалқунандаи органикӣ ба таври гуногун ба устувории комплексҳои нуқра таъсир мекунад. Новобаста аз табиати ҳалқунандаи органикӣ устувории комплексҳо ҳангоми афзудани миқдори ҳалқунандаи ғайриобӣ зиёд мешавад. Таҳлил намудани адабиёт нишон медиҳад, ки омили муайяншаванда, ки ба тағйирёбии устувории комплексҳо зимни иваз кардани ҳалқунанда таъсир мерасонад, ин фарқияти зиёд дар ҳолати солватии атоми

марказӣ ва ионҳои комплексӣ мебошад. Эҳтимолан ин натиҷаи дигаргуншавии амиқи энергетикӣ ва сохтори сфераи координатсионии иони марказӣ дар раванди комплексҳосилшавӣ ба ҳисоб меравад.

Хулоса

1. Аз рӯи натиҷаҳои таҳқиқоти гузаронидашуда хосиятҳои кислотагӣ-асосии тиопирин ва N,N'-диэтилтиомочевина дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ муайян карда шуд. Бузургҳои собитҳои ионизатсияи ТП ва N,N'-ДЭТМ дар об ва маҳлулҳои обӣ-органикӣ муайян карда шуданд. Нишон дода шуд, ки ҳам тиопирин ва ҳам N,N'-диэтилтиомочевина ҳамчун асоси заифи яккислотагӣ рафтор мекунад. [1-М, 2-М, 5-М, 16-М].
2. Бо тариқаи титронидани потенциометрӣ аввалин маротиба раванди комплексҳосилкунии нукра (I) бо тиопирин таҳқиқ карда шуд. Дар асоси натиҷаҳои таҷрибавӣ хулоса кардан мумкин аст, ки нукра (I) дар ҳамаи ҳароратҳои омӯхташуда якбора се молекулаи типиринро аз рӯи муодилаи $Ag^{++}+3L=AgL_3^{+}$ пайваस्त мекунад. Нишон дода шуд, ки бо зиёд шудани ҳарорат бузургии собити умумии устувории комплексҳои тиопиринии Ag(I) кам мешавад [1-М, 2-М, 4-М, 6-М, 7-М].
3. Аввалин маротиба муайян карда шуд, ки Ag(I) бо N,N'-диэтилтиомочевина ба таври зинагӣ бо ҳосилкунии шаклҳои комплекси таркибашон $[Ag(N,N'-ДЭТМ)]^{+}$, $[Ag(N,N'-ДЭТМ)_2]^{+}$ ва $[Ag(N,N'-ДЭТМ)_3]^{+}$ таъсир мекунад. Муайян карда шуд, ки зиёд шудани миқдори ҳалқунанда ба афзудани собитҳои устувории комплексҳои ҳосилшудаи N,N'-диэтилтиомочевинии нукра (I) оварда мерасонад. Бо мақсади муайян намудани баромади шаклҳои комплексӣ дар маҳлул қачхатаҳои тақсимшавии комплексҳои нукра (I) дар маҳлулҳои обӣ-органикӣ сохта шуданд [5-М, 16-М].
4. Муайян карда шуд, ки дар маҳлул потенциали системаи Ag^{+}/Ag бо зиёдшавии миқдори фоизии ДМФА ва ДМСО кам мешавад. Нишон дода шуд, ки ҳангоми гузариш аз об ба маҳлули обӣ-органикии ДМФА(ДМСО) собити устувории комплекси $[Ag(ТП)_3]^{+}$ кам мешавад [2-М, 8-М, 9-М, 15-М].
5. Нишон дода шуд, ки зимни гузариш аз об ба маҳлули обӣ-спиртӣ (25 %-и ҳаҷмӣ)-и метанол(этанол) дар аввал якбора камшавии собити устуворӣ мушоҳида шуда, сипас ҳангоми афзудани консентратсияи ҳалқунандаи органикӣ камшавии мунтазами қимати $lg\beta[Ag(ТП)_3]^{+}$ дида мешавад [3-М, 10-М, 11-М, 13-М, 14-М].
6. Бо истифодаи собитҳои устуворӣ функсияҳои термодинамикии раванди комплексҳосилкунӣ муайян карда шуданд. Муайян карда шуд, ки ҳосилшавии комплекси сеивазшудаи тиопиринии нукра (I) бо хоричшавии гармӣ ба амал меояд. Бузургии ΔS қимати мусбатро мегирад. Нишон дода шуд, ки зимни ҳосилшавии комплекси сеивазшудаи тиопиринии нукра (I) бузургии ΔG қимати манфӣ дорад. Ҳангоми дар маҳлул зиёд шудани фоизи ҳаҷмии метанол ва этанол қимати энергияи озоди Гиббси ҳосилшавии комплекси $[Ag(ТП)_3]^{+}$ меафзояд [1-М, 4-М].

Тавсияҳо оид ба истифодаи амалии натиҷаҳо

1. Натиҷаҳои таҷрибавии бадастовардаи кори илмӣ ҳам аҳамияти фундаменталӣ ва ҳам аҳамияти татбиқӣ доранд. Маълумоти нави таҷрибавии ҳосилкардашуда доир ба ҳосиятҳои кислотагӣ-асосии тиопирин ва N,N'-диэтилтиомочевина дар маҳлулҳои обӣ-органикӣ, таъсири табиати лиганд ва ҳалқунандаи органикӣ ба устувории комплексҳои онҳо бо нукра ҳамчун объектҳои аз ҷиҳати биологӣ ғайр барои ҳалли масъалаҳои татбиқии тиб, фармакология ва хоҷагии халқ аҳамияти амалӣ дорад.
2. Маълумоти ҷамъоваришуда барои вусъат додани гузариши реаксияи комплексҳосилшавӣ ҳангоми иваз намудани ҳалқунанда сахми асосӣ гузошта, имконият медиҳад, ки механизми равандҳои баамалоянда фаҳмида шавад.
3. Саҳеҳии маълумоти таҷрибавии ҳосилшуда имкон медиҳад, ки он ба сифати маводи маълумотӣ истифода шавад.

Рӯйхати маводҳои нашршуда оид ба мавзӯи диссертатсия Мақолаҳои, ки дар маҷаллаҳои тақризишавандаи ҚОА-и назди Президенти ҚТ нашр шудаанд:

- [1-М]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра (I) с тиопирином при температурах 278-318 К / К.С. Мабаткадамзода, **Ё.К. Кудратуллоев**, А.С. Содатдинова // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. - 2018. - Т. 61. № 4. - С. 382-387.
- [2-М]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра (I) с тиопирином в водно-органических растворителях / **Ё.К. Кудратуллоев**, К.С. Мабаткадамзода // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. - 2018. - № 4. - С. 231-237.
- [3-М]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра (I) с тиопирином в водно-спиртовых растворах / **Ё.К. Кудратуллоев**, К.С. Мабаткадамзода // Известия Академии наук Республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. - 2020. - № 1 (178). - С. 89-95.
- [4-М]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра (I) с тиопирином в интервале температур 288-328 К / **Ё.К. Кудратуллоев** // Известия Национальной академии наук Таджикистана. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. - 2023. - № 1 (190). - С. 46-52.
- [5-М]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра (I) с N,N'-диэтилтиомочевинной в водно-диметилформамидных и водно-диметилсульфоксидных растворах / **Ё.К. Кудратуллоев** // Политехнический Вестник, серия инженерные исследования. - 2024. - № 1. - С. 104-108.

Мақолаҳои илмӣ ва фишурдаҳои, ки дар маводҳои конференсияҳои илмӣ нашр шудаанд:

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

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

[7-М]. **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.

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

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

[10-М]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра (I) с тиопирином в среде этанола / **Ё.К. Кудратуллоев**, К.С. Мабаткадамозода // Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященная празднованию «5500-летие древнего Саразма», «700-летия выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования(2020-2040 годы)». - Душанбе, 2020. - С. 402.

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

[12-М]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра (I) с тиопирином в водно-метанольных растворах при 298,15 К / **Ё.К. Кудратуллоев**, К.С. Мабаткадамозода // Сборник статей республиканской научно-теоретической конференции на тему «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан», посвящено 60-летию химического факультета и

памяти д.х.н., профессора, академика АН РТ Нуманова Ишанкула Усмановича. - Душанбе, 2020. –С. 34-35.

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

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

[15-М]. **Кудратуллоев Ё.К.** Комплексообразование серебра (I) с тиопирином в водно-диметилформамидном растворе при 298,15 К / **Ё.К. Кудратуллоев** // Актуальные вопросы современных научных исследований». Материалы XVII научно-практической конференции молодых ученых и студентов ГОУ «ТГМУ им. Абуали ибни Сино» с международным участием. - Душанбе, 2022. – С. 129-130.

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

АННОТАТСИЯИ

рисолаи Қудратуллоев Ёқуб Қудратуллоевич дар мавзӯи «Комплексообразование серебра(I) с тиопирином и N,N'-диэтилтиомочевинной в водных и водно-органических растворах»

Калидвожаҳо: нукра (I), тиопирин, N,N'-диэтилтиомочевина, комплексҳосилкунӣ, собити умумии устуворӣ, лиганди органикӣ, функсияҳои термодинамикӣ, собити ионизатсия, ҳосияти кислотагӣ асосӣ.

Объекти таҳқиқот: системаи Ag(I)-тиопирин-R(спирти этил(метил), ДМФА, ДМСО)-H₂O; Ag(I)-N,N'-диэтилтиомочевина-R(спирти этил(метил), ДМФА, ДМСО)-H₂O.

Ҳадафи таҳқиқот: таҳқиқи раванди комплексҳосилкунии Ag(I) бо тиопирин(ТП) ва N,N'-диэтилтиомочевина(N,N'-ДЭТМ) дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ, муайян кардани қиматҳои энергияи Гиббси ҳосилшавии комплексҳо, муайян намудани таъсири миқдори ҳалқунандаҳои органикӣ(об-спирт, об-ДМФА ва об-ДМСО) ба таркиб ва устувории комплексҳо

Усулҳои таҳқиқот: асоси методологии таҳқиқот гузаронидани таҷриба, коркардкунӣ, таҳлил намудан ва муқоиса кардан мебошад. Барои омӯзиши ҳосиятҳои кислотагӣ-асосии тиопирин, N,N'-диэтилтиомочевина ва таҳқиқи раванди комплексҳосилкунии нукра (I) бо тиопирин ва N,N'-диэтилтиомочевина тариқаҳои препаративии химияи координатсионӣ, рН-метрия, потенциометрия, усулҳои Фридман, Леден, Кларк ва Глю ва усулҳои муносири коркарди омории(статистикӣ) натиҷаҳои таҷрибавӣ барои нишон додани эътимоднокии маълумоти бадастовардашуда тариқи барномаҳои компютерӣ бо забони барномасозии «Excel», «VorlandDelhi» и «KEV» истифода шуданд.

Наиҷаҳои таҳқиқот ва навиғониҳо: аввалин маротиба бо усули титронидани рН-метрӣ ҳосияти кислотагӣ асосии тиопирин ва N,N'-диэтилтиомочевина дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ(бо-этанол, об-метанол, об-ДМФА ва об-ДМСО)-и таркибашон тағйирёбанда омӯхта шуд. Муайян карда шуд, ки зиёдшавии миқдори ҳалқунандаи ғайриобӣ ба зиёдшавии қимати рК-и лигандҳои органикӣ оварда мерасонад.

Аввалин маротиба бо роҳи таҷрибавӣ собитҳои устувории комплексҳои Ag(I) с ТП ва N,N'-ДЭТМ дар об, маҳлулҳои обии метанол, этанол, диметилформамид ва диметилсулфоксид муайян карда шуд. Қонуниятҳои таъсири табиати ҳалқунанда ва лиганди органикӣ ба устувории комплексҳои ҳосилшудаи нукра (I) нишон дода шуд. Муайян карда шуд, ки новобаста аз миқдори ҳалқунандаи органикӣ нукра (I) ҳам дар маҳлулҳои обӣ ва ҳам дар маҳлулҳои обӣ-органикӣ се молекулаи тиопирин(ТП)-ро аз рӯи муодилаи $Ag^+ + 3L = AgL_3^+$ пайваст мекунад. Нишон дода шуд, ки бо зиёдшавии ҳарорат бузургии собитҳои умумии устувории ҳосилшавии комплексҳои тиопирини Ag(I) кам мешавад. Муқаррар карда шуд, ки ҳосилшавии зарраи комплекси нукра (I) бо ТП (AgL_3^+) бо ҳосилшавии гармӣ ба амал меояд. Бузургии ΔS қимати мусбатро мегирад. Бузургии энергияи Гиббс бошад, қимати манфӣ дорад ва аз гузариши худбахудии реаксияи комплексҳосилшавӣ шаҳодат медиҳад. Нишон дода шуд, ки зиёд шудани миқдори лиганди органикӣ ба устувории комплекси сеивазшудаи тиопирини нукра (I) таъсири назаррас намерасонад. Бо афзудани консентратсияи ҳалқунандаи органикӣ устувории комплекс кам тағйир меёбад.

Моделҳои нақшавии ҳосилшавии комплексҳо дар маҳлул пешниҳод карда шуд. Муайян карда шуд, ки Ag(I) бо N,N'-диэтилтиомочевина таъсир карда, се шакли комплекси таркибашон $[AgN,N'-ДЭТМ]$, $[Ag(N,N'-ДЭТМ)_2]^+$ ва $[Ag(N,N'-ДЭТМ)_3]^+$ -ро ҳосил мекунад. Нишон дода шуд, ки бо зиёд шудани миқдори ҳалқунандаи собитҳои устувории комплексҳои ҳосилшудаи N,N'-диэтилтиомочевини нукра (I) меафзояд.

Дарачаи истифода: маълумоти бадастоварда барои рушди гузариши реаксияи комплексҳосилшавӣ ҳангоми иваз намудани ҳалқунанда саҳми асосӣ гузошта, имкон медиҳад, ки механизми равандҳои гузаранда дарк карда шавад. Саҳеҳии маълумотҳои таҷрибавии гирифташуда имкон медиҳад, ки он ба сифати маводи маълумотӣ истифода бурда шавад. Вобастагии ҳароратии собитҳои устувории комплексҳои ҳосилшуда имконият медиҳад, ки ҳосилшавии комплексҳои нукра (I) бо дигар лигандҳои органикӣ дар фосилаи васеи ҳарорат пешгӯӣ карда шавад.

Татбиқи амалӣ натиҷаҳои таҳқиқот: маълумоти нави таҷрибавии доир ба ҳосиятҳои кислотагӣ-асосии тиопирин ва N,N'-диэтилтиомочевина дар маҳлулҳои обӣ ва обӣ-органикӣ гирифташуда, таъсири табиати ҳалқунанда ва лиганди органикӣ ба устувории комплексҳои нукра (I) бо ин лигандҳо ҳамчун объектҳои аз ҷиҳати биологӣ фаъол барои ҳалли масъалаҳои татбиқии тиб, фармакология ва хоҷагии халқ аҳамияти амалӣ дорад.

АННОТАЦИЯ

диссертации Кудратуллоева Ёкуба Кудратулловича на тему: «Комплексообразование серебра(I) с тиопирином и N,N'-диэтилтиомочевинной в водных и водно-органических растворах»

Ключевые слова: серебро (I), тиопирин, N,N'-диэтилтиомочевина, комплексообразование, общая константа устойчивости, органический лиганд, термодинамические функции, константа ионизация, кислотно-основные свойства.

Объект исследования-система Ag(I)-тиопирин-R(вода-этиловый(метилловый) спирт, вода-DMFA, вода-DMCO)-H₂O; система Ag(I)-N,N'-диэтилтиомочевина-R(этиловый(метилловый) спирт, DMFA, DMCO)-H₂O.

Цель исследования: исследование процесса комплексообразования Ag(I) с тиопирином (ТП) и N,N'-диэтилтиомочевинной(N,N'-ДЭТМ) в водных и водно-органических растворах, определение энергии Гиббса образования комплексов, установление влияния содержания органических растворителей(вода-спирт, вода-DMFA, вода-DMCO) на состав и устойчивость комплексов.

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

Полученные результаты и их новизна: Впервые pH-метрическим методом титрования исследовано кислотно-основное равновесие тиопирина и N,N'-диэтилтиомочевинной в водных и водно-органических растворах(вода-этанол, вода-метанол, вода-DMFA, вода-DMCO) переменного состава. Установлено, что возрастание содержания неводного растворителя приводит к увеличению значения pK органических лигандов.

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

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

Степень использования: Полученные данные вносят существенный вклад в развитие протекания комплексообразования при смене растворителя и позволяют понять механизм протекающих процессов. Точность полученных экспериментальных данных позволяет использовать их в качестве справочного материала. Температурные зависимости констант устойчивости образующихся комплексов дают возможность предсказывать образования комплексов серебра с другими органическими лигандами в широком температурном интервале.

Область применения: полученные новые экспериментальные данные о кислотно-основных свойствах тиопирина, N,N'-диэтилтиомочевинной в водно-органических растворах, влияния природы органического лиганда и растворителя на устойчивость их комплексов с серебром как биологически активных объектов, имеют практическое значение для решения прикладных задач медицины, фармакологии и сельского хозяйства.

ANNOTATION

dissertation of Qudratulloev Yokub Qudratulloevich on the topic: “Complexation of silver (I) with thiopyrine and n N,N'-diethylthiourea in aqueous and aqueous-organic solutions”

Key words: silver (I), thiopyrine, N,N'-diethylthiourea, complexation, general stability constant, organic ligand, thermodynamic functions, ionization constant, acid-base properties.

The object of investigation: is the system Ag(I)–thiopyrine–R(water–ethyl(methyl) alcohol, water–DMF, water–DMSO)–H₂O; system Ag(I)–N,N'-diethylthiourea–R(ethyl(methyl) alcohol, DMF, DMSO)–H₂O.

Purpose of the study: to study the process of complexation of Ag(I) with thiopyrine(TP) and N,N'-diethylthiourea(N,N'-DETM) in aqueous and aqueous-organic solutions, determination of the Gibbs energy of complex formation, establishment of the influence of the content of organic solvents (water - alcohol, water-DMF, water-DMSO) on the composition and stability of the complexes.

Research methods: The methodological basis of the research is experiment, processing, analysis and comparison. To study the acid-base properties of thiopyrine, N,N'-diethylthiourea and the process of complex formation of silver(I) with thiopyrine and N,N'-diethylthiourea, methods of preparative coordination chemistry, pH-metry, potentiometry, the method of Friedman, Leden, Clark and Glue and modern methods of statistical processing of experimental results to determine the reliability of the data obtained; computer programs in the programming languages “Excel”, “BorlandDelhi” and “KEV”.

The results obtained and their novelty:

For the first time, the acid-base equilibrium of thiopyrine and N,N'-DETM -diethylthiourea in aqueous and aqueous-organic solutions (water-ethanol, water-methanol, water-DMF, water-DMSO) of variable composition was studied using the pH-metric titration method. It has been established that an increase in the content of a non-aqueous solvent leads to an increase in the pK value of organic ligands.

The stability constants of Ag(I) complexes with TP and N,N'-DETM in water, aqueous solutions of methanol, ethanol, dimethylformamide and dimethylsulfoxide were determined experimentally for the first time. The patterns of influence of the nature of the organic ligand and solvent on the stability of the resulting silver(I) complexes have been revealed. It has been established that silver(I), both in aqueous and aqueous-organic solutions, regardless of the content of the non-aqueous solvent, immediately attaches three molecules of thiopyrine according to the equation $Ag^+ + 3L = AgL_3^+$. It has been shown that with increasing temperature, the value of the overall formation constant of the Ag(I) thiopyrine complex decreases. It was revealed that the formation of a complex silver particle with TP (AgL_3^+) is accompanied by the release of heat. The value ΔS has a positive value. In this case, the value of the Gibbs energy takes on a negative value, indicating the spontaneous occurrence of the complex formation process. It was found that increasing the content of organic solvent in the solution does not have a significant effect on the stability of the trisubstituted thiopyrine silver complex. As the concentration of the organic solvent increases, the stability of the complex decreases slightly.

A schematic model of the formation of silver complexes in solution is proposed. It has been established that Ag(I) reacts with N,N'-diethylthiourea stepwise to form three complex forms of the compositions $[Ag(N,N'-DETM)]^+$, $[Ag(N,N'-DETM)_2]^+$ and $[Ag(N,N'-DETM)_3]^+$, respectively. It was revealed that an increase in the solvent content is accompanied by an increase in the stability constants of the resulting N, N'-diethylthiourea silver(I) complexes.

Degree of use: The data obtained make a significant contribution to the development of complex formation when changing the solvent and allow us to understand the mechanism of the ongoing processes. The accuracy of the experimental data obtained allows them to be used as reference material. The temperature dependences of the stability constants of the resulting complexes make it possible to predict the formation of silver complexes with other organic ligands in a wide temperature range.

Scope: New experimental data obtained on the acid-base properties of thiopyrine, N,N'-diethylthiourea in aqueous-organic solutions, the influence of the nature of the organic ligand and solvent on the stability of their complexes with silver as biologically active objects, are of practical importance for solving applied problems medicine, pharmacology and agriculture.