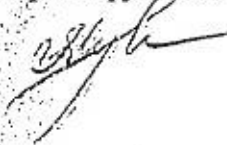


2019-101

u

На правах рукописи



МУДИНОВ ХАЙРИДІНН ГУЛОМОВИЧ

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СЕРЕБРА (I) С 1,2,4-
ТРИАЗОЛОМ И 1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ**

02.00.01-Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

ДУШАНБЕ-2019

Работа выполнена на кафедрах прикладной и неорганической химии химического факультета Таджикского национального университета.

Научный руководитель: Сафармамадов Сафармамад Муборакшоевич, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Таджикского национального университета

Официальные оппоненты: Раджабов Умарали - доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой фармацевтической и токсикологической химии Таджикского государственного медицинского университета им. Абуали ибни Сино

Марфин Юрий Сергеевич - кандидат химических наук, доцент, проректор по научной работе Ивановского государственного химико-технологического университета

Ведущая организация: Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни, кафедра общей и неорганической химии

Защита состоится «22» мая 2019 года в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.03 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: dissovvet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте Института химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан www.chemistry.tj

Автореферат разослан «08» сентября, 2019 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук


Эшов Б.Б.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Одним из наиболее значительных достижений современной координационной химии является синтез и изучение термодинамических свойств новых координационных соединений ионов переходных металлов с азотсодержащими гетероциклами из числа 1,2,4-триазолов. Введение в молекулу триазола серусодержащих заместителей изменяет её координационную ёмкость, позволяет получить на их основе как моно, так и димерные комплексные соединения, а также открывает широкие возможности практического приложения комплексов.

В научной литературе имеются отдельные сведения о синтезе и строении комплексных соединений серебра (I) с 1,2,4-триазолом, что касается исследования комплексообразования серебра(I) с 1,2,4-триазолом(ТР) и 1,2,4-триазолтиолом-5(ТТ) в водных и водно-органических растворах, установление устойчивости комплексов их термодинамических свойств то такие исследования единичны, что не даёт возможность устанавливать закономерности протекания реакций комплексообразования серебра (I) с 1,2,4-триазолами как в водных так и водно-органических растворах. Изучение комплексообразования серебра(I) с 1,2,4-триазолами актуально и с точки зрения электро и биокоординационной химии, поскольку позволяет произвести поиск новых электролитов серебрения и биологически активных соединений серебра. Всё вышесказанное и предопределило целенаправленное исследование процесса комплексообразования серебра(I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5) в водных и водно-органических растворах, установление устойчивости образующихся комплексов, способа координации лигандов к серебру(I).

Целью настоящей работы явилось синтез новых координационных соединений серебра (I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом), изучение их физико-химических свойств, определение устойчивости и выявление факторов, влияющих на устойчивость координационных соединений в водных(ВО) и водно-органических растворах (ВОР).

Для достижения поставленной цели нужно было решить следующие задачи:

- установить характер комплексообразования и число комплексных частиц образующихся в системе Ag^+ -1,2,4-триазол (1,2,4-триазолтиол-5)- $H_2O(S)$, где S- водно-органический раствор методом потенциометрического титрования;

- провести количественную оценку устойчивости комплексных соединений серебра(I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5) методом Ледена и нелинейным методом наименьших квадратов;

- рассчитать термодинамические характеристики образования комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5) в ВО и ВОР;

- установить изменение в величинах констант устойчивости комплексов серебра(I) от природы лиганда, ионной силы, температуры и состава ВОР.

- разработать методики синтеза новых координационных соединений серебра(I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5) с привлечением данных диаграмм распределения в водных растворах. Установить состав и определить способ координации лигандов в полученных комплексах.

Основные положения, выносимые на защиту:

- разработанные методики синтеза новых координационных соединений серебра (I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5), данные о составе, строении и реакции их образования;

- данные о характере комплексообразования, количества и состава частиц в системах Ag^+ -1,2,4-триазол (1,2,4-триазолтиол-5)- $H_2O(S)$, где S- смешанный раствор;

- влияние природы лиганда, температуры и ионной силы раствора на общие и ступенчатые константы устойчивости комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5;

- экспериментальные данные об изменении констант устойчивости комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом при переходе из ВО в ВОР раствор;

- значение термодинамических функций, вклады энтальпийной и энтропийной составляющих в самопроизвольное протекание реакции комплексообразования серебра(I) с 1,2,4-триазолами.

Научная новизна.

В процессе проведенных исследований разработаны методики синтеза одиннадцати новых координационных соединений серебра(I) с 1,2,4-триазолами, состав и строение которых установлены современными физико-химическими методами. Показано, что малорастворимые галогениды серебра при взаимодействии с 1,2,4-триазолтиолом-5 переходят в раствор с образованием новых ацидокомплексов. Методом потенциометрического титрования установлено, что серебро(I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиол-5) как в водных, так и водно-органических растворах реагирует ступенчато. Для всех комплексных форм, образующихся в системах Ag^+ -1,2,4-триазол (1,2,4-триазолтиол-5)- $H_2O(S)$ определены общие константы устойчивости. Установлено, что устойчивость 1,2,4-триазолтиольных комплексов намного превышает устойчивость 1,2,4-триазольных, что связано способом координации этих органических лигандов с серебром(I). Впервые изучено влияние состава водно-органического раствора (вода-этанол, вода-метанол, вода-ДМФА, вода-ДМСО) на величины констант устойчивости комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом в широком интервале состава раствора. Показано, что устойчивость комплексов с возрастанием концентрации ДМФА и ДМСО в составе раствора уменьшается, а в водно-спиртовых растворах с возрастанием в растворе концентрации спирта проходит через минимум.

Практическая значимость.

Предложенные методики синтеза комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолами имеют общий характер и могут быть использованы другими исследователями, работающими в области координационной химии. Полученные в работе данные о количественных характеристиках соединений серебра(I) с 1,2,4-триазолами расширяют знания по химии координационных соединений серебра и могут быть использованы в технологической, аналитической и препаративной практике, а также в лекционных курсах по координационной химии. Новые данные, полученные в работе, могут быть использованы в качестве справочного материала, а также рекомендованы для термодинамических баз данных.

Личный вклад автора.

Весь объем экспериментальных исследований по разработке методик синтеза новых соединений, их идентификация, подготовка образцов для физико-химических измерений, определение констант устойчивости и термодинамических функций комплексов выполнен лично соискателем. Обсуждение результатов исследования и написание научных статей проведено совместно с научным руководителем.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на ежегодных научно-теоретических конференциях профессорского-преподавательского состава и студентов Таджикского национального университета (Душанбе, 2013-2017гг); Международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 2013г); Республиканской конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана» (Душанбе, 2013г); Республиканской научно-теоретической конференции посвященной 65-летию ТНУ (Душанбе 2013); XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, 2014г); XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам» (Иваново, Россия, 2015г); Республиканской конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана» (Душанбе, 2017г).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации и 10 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 131 наименование отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 135 страницах, содержит 38 таблиц и 23 рисунка.

В первой главе представлен литературный обзор, где проанализировано комплексообразование переходных металлов с 1,2,4-триазолами, приводятся данные о синтезе и строении комплексов серебра(I)

с органическими лигандами, а также количественные характеристики комплексообразования серебра(I) с органическими лигандами в водных и водно-органических растворах. Анализ литературных источников по комплексным соединениям ионов переходных металлов с 1,2,4-триазолом и его производными показал, что способ координации лигандов указанного класса зависит не только от природы металла-комплексообразователя и органического лиганда, но и от среды раствора, в которой проводятся синтезы. Появление в молекуле 1,2,4-триазола заместителей, проявляющих донорные свойства очень сильно влияет на её координационную способность. Комплексообразованию серебра (I) с органическими лигандами в ВО и ВОР за исключением производных 1,2,4-триазола посвящено достаточное количество работ. Установлено влияние природы металла, органического лиганда, температуры и состава ВОР на устойчивость комплексов. Вместе с тем, выявление закономерности по влиянию заместителя в молекуле органического лиганда, а также состава и природы растворителя на устойчивость и термодинамические характеристики комплексов неоднозначны, а в некоторых случаях и противоречивы.

Во второй главе описаны разработанные методики синтеза новых комплексных соединений серебра (I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5), приборы и оборудования, используемые для физико-химического исследования синтезированных комплексов, а также методика проведения потенциометрического титрования и расчётные формулы для определения равновесной концентрации серебра, 1,2,4-триазола (1,2,4-триазолтиола-5) и констант устойчивости.

Инфракрасные спектры поглощения полученных соединений при 400-4000 см⁻¹ снимали на спектрофотометре «SHIMADZU». Терморазложение комплексов изучали с использованием дериватографа марки «Q-1500D», системы «Паулик-Паулик-Эрдей» при скорости подъема температуры 20°С/мин. Порошковые рентгенограммы регистрировали на приборе «Дрон-3». Иницирование рентгенограмм проводили методом Стипла-Липсона. Потенциометрическое титрование проводили с использованием компаратора напряжения Р-3003 с применением гальванического элемента с переносом, где в качестве индикаторного электрода использовали серебряный электрод, а в качестве электрода сравнения - хлоридсеребряный. Температура в ячейке поддерживалась с точностью ±0,1°С. Потенциометрическое титрование при каждой температуре, проводили не менее пяти раз. Содержание водорода, азота, углерода и серы определяли на приборе «vario MICROCHNS».

В третьей главе представлены данные по изучению комплексообразования Ag(I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5) при различных температурах и ионных силах раствора потенциометрическим методом. Для установления количества присоединённых молекул лиганда к иону металла из потенциометрических данных в научной литературе

рекомендуется строить график зависимости $\Delta E = f(-\lg C_L)$ (последнее возможно если концентрация лиганда намного превосходит концентрацию металла в растворе) и по форме кривых судить о том, образуется ли в системе только одна комплексная форма или протекает ступенчатое комплексообразование. На рисунке 1 в качестве примера приведены зависимости ΔE от $-\lg C_{TP}$ для 1,2,4-триазольных комплексов серебра(I) при 288, 298, 308 и 318К.

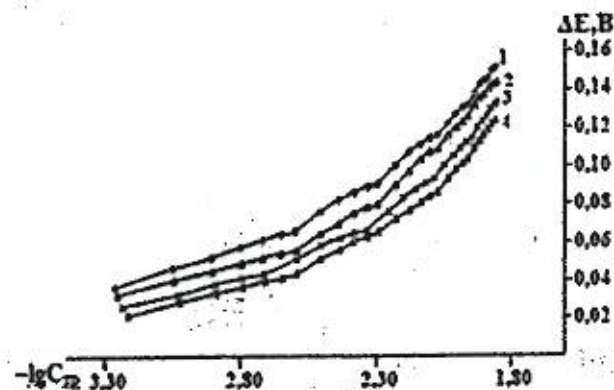


Рис.1. Зависимость ΔE от $-\lg C_{TP}$ для 1,2,4-триазольных комплексов Ag(I) при ионной силе раствора 0,25 моль/л: 1-288К, 2-298К, 3-308К и 4-318К.

Из рисунка 1 видно, что зависимости ΔE от $-\lg C_{TP}$ имеют нелинейный характер, и на этих зависимостях найдены три прямолинейных участка, углы наклона которых близки к ν , 2ν и 3ν , где $\nu = RT/nF$. Зная величину ν , R, T и F находили величину n (среднее число молекул 1,2,4-триазола присоединённых серебром(I)). Далее, имея приближенное значение n из уравнения $[TP] = C_{TP} - n(C_{Me^+} - [Me])$, находили равновесную концентрацию 1,2,4-триазола, затем строили зависимость ΔE от $-\lg [TP]$ и по углам наклона прямолинейных участков находили точное количество частиц, которые образуются в системе Ag(I) - TP - H₂O при 288-318К. Углы наклона $\Delta E = f(-\lg [TP])$ при всех изученных температурах соответствуют образованию трёх комплексных частиц состава $[AgTP]^+$; $[Ag(TP)_2]^+$ и $[Ag(TP)_3]^+$.

Для определения общих констант устойчивости 1,2,4-триазольных комплексов Ag(I) мы остановились на нелинейном методе наименьших квадратов (н.м.н.к) и методе, предложенной Леденом. В таблицах 1 и 2 приведены значения общих констант устойчивости комплексов серебра (I) с 1,2,4-триазолом, определённые методом Ледена и нелинейным методом наименьших квадратов при 288-318К.

Таблица 1

Значения общих констант устойчивости 1,2,4-триазольных комплексов серебра(I), рассчитанные методом Ледена при 288-318К

T, K	$\lg\beta_1([AgTP]^+)$	$\lg\beta_2([Ag(TP)_2]^+)$	$\lg\beta_3([Ag(TP)_3]^+)$
288	3,65±0,08	5,72±0,01	7,72±0,12
298	3,41±0,08	5,55±0,09	7,34±0,09
308	3,27±0,09	5,20±0,08	7,12±0,02
318	3,10±0,05	5,08±0,01	6,91±0,08

Таблица 2

Значения общих констант устойчивости 1,2,4-триазольных комплексов серебра(I), рассчитанные нелинейным методом наименьших квадратов при 288-318К

T, K	$\lg\beta_1([AgTP]^+)$	$\lg\beta_2([Ag(TP)_2]^+)$	$\lg\beta_3([Ag(TP)_3]^+)$
288	3,60±0,09	5,62±0,095	7,86±0,13
298	3,43±0,12	5,44±0,046	7,63±0,14
308	3,26±0,08	5,24±0,064	7,40±0,046
318	3,15±0,07	5,12±0,12	7,15±0,16

С целью контроля правильности полученных значений общих констант устойчивости проведено сопоставление величин $\Delta E_{расч}$, рассчитанных по уравнению

$$\Delta E_{расч} = 2,3RT/nF \cdot \lg(1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3) \quad (1)$$

с экспериментальными данными $\Delta E_{эксп}$. В вышеприведенное уравнение по отдельности ставили значения общих констант устойчивости, найденные методом Ледена и нелинейным методом наименьших квадратов и рассчитывали величину $\Delta E_{расч}$. На рис.2 приведены зависимости $\Delta E_{расч}$ и $\Delta E_{расч}$ от $-\lg[TP]$ для 1,2,4-триазольных комплексов серебра (I) при 298К.

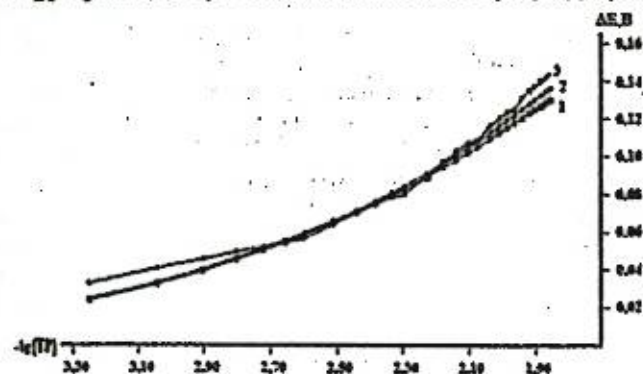


Рис.2. Зависимость ΔE от $-\lg[TP]$ для 1,2,4-триазольных комплексов серебра(I): 1- $\Delta E_{эксп}$; 2- $\Delta E_{расч}$ -найденные н.м.н.к.; 3- $\Delta E_{расч}$ -найденные методом Ледена.

Проведенные исследования показали, что величины $\Delta E_{расч}$, найденные по уравнению (1) из общих констант, рассчитанных нелинейным методом наименьших квадратов дают более сходимые результаты с $\Delta E_{расч}$.

Найденные при разных температурах величины общих констант устойчивости 1,2,4-триазольных комплексов серебра(I) были использованы для определения термодинамических функций реакции комплексообразования. Рассчитанные методом температурного коэффициента (а) и с использованием уравнения Кларка-Глю (б) термодинамические функции реакции образования комплексов серебра (I) с 1,2,4-триазолом приведены в таблице 3.

Таблица 3

Значения термодинамических функций процесса образования 1,2,4-триазольных комплексов серебра(I); а) рассчитанные методом температурного коэффициента; б) методом Кларка-Глю

Реакция образования комплексов	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
$Ag^+ + TP = [AgTP]^+$	-26±5,1	-19±0,68	-24±0,99
$Ag^+ + 2TP = [Ag(TP)_2]^+$	-29±5,4	-31±0,26	4,0±1,21
$Ag^+ + 3L = [Ag(TP)_3]^+$	-41±6,2	-43±0,80	7,0±1,06

б)

Реакция образования комплексов	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
$Ag^+ + TP = [AgTP]^+$	-26,70	-19,57	-23,93
$Ag^+ + 2TP = [Ag(TP)_2]^+$	-29,86	-31,00	3,85
$Ag^+ + 3TP = [Ag(TP)_3]^+$	-41,33	-43,47	7,19

Из данных таблицы видно, что рассчитанные двумя методами термодинамические функции дают хорошую сходимость. Видно, что на всех стадиях комплексообразования величина ΔG отрицательна. Однако, образование монозамещенного комплекса энергетически более выгодно, чем двух и трехзамещенного комплекса.

Одна из основных задач исследования равновесия заключается в расчете концентраций каждого компонента сложной системы. С целью определения области доминирования той или иной комплексной формы в системе Ag^+ -1,2,4-триазол- H_2O строили кривые распределения при температурах 288-318К. На рис. 3 в качестве примера приведены диаграммы распределения всех комплексных частиц в системе Ag^+ -1,2,4-триазол- H_2O при 298К.

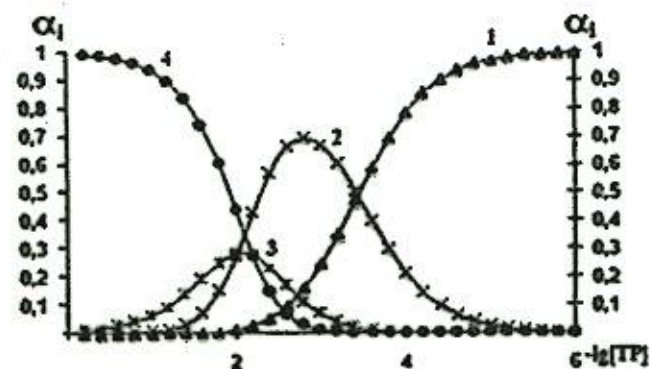


Рис.3. Кривые распределения 1,2,4-триазольных комплексов Ag(I). Зависимость α_i от $-\lg[TP]$ при 298K: 1-[Ag]⁺, 2-[AgTP]⁺, 3-[Ag(TP)₂]⁺ и 4-[Ag(TP)₃]⁺.

Анализ диаграмм распределения показывает, что в системе Ag⁺-1,2,4-триазол-H₂O в широких пределах концентрации 1,2,4-триазола в растворе доминирует монозамещённый комплекс. С увеличением концентрации 1,2,4-триазола наблюдается переход монозамещённого комплекса в бизамещённый и постепенно в трёхзамещённый комплекс.

С целью установления влияния ионной силы раствора на устойчивость комплексов серебра (I) с 1,2,4-триазолом, а так же расчёта термодинамических констант устойчивости нами потенциометрически исследовано комплексообразование при ионных силах раствора 0,1-1,0 моль/л.

Проведённые нами расчёты на основе экспериментальных данных показали, что при всех ионных силах в системе Ag⁺-1,2,4-триазол-H₂O образуются три комплексные частицы. Рассчитанные нелинейным методом наименьших квадратов величины общих констант устойчивости 1,2,4-триазольных комплексов серебра(I) при разных ионных силах приведены в табл. 4.

Таблица 4
Общие константы устойчивости 1,2,4-триазольных комплексов серебра(I) при: 288K

Ионная сила раствора, моль/л	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$
0,10	3,62±0,06	5,69±0,12	7,91±0,11
0,25	3,60±0,09	5,62±0,095	7,86±0,13
0,50	3,34±0,09	5,43±0,09	7,57±0,11
1,00	3,24±0,10	5,51±0,12	7,40±0,10

298K			
Ионная сила раствора, моль/л	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$
0,10	3,49±0,10	5,54±0,11	7,68±0,11
0,25	3,43±0,12	5,44±0,046	7,63±0,14
0,50	3,25±0,08	5,30±0,08	7,38±0,10
1,00	3,09±0,11	5,36±0,10	7,31±0,09

308K			
Ионная сила раствора, моль/л	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$
0,10	3,37±0,11	5,41±0,13	7,46±0,10
0,25	3,26±0,08	5,24±0,064	7,40±0,046
0,50	3,16±0,08	5,18±0,07	7,20±0,10
1,00	2,94±0,10	5,20±0,11	7,17±0,10

318K			
Ионная сила раствора, моль/л	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$
0,10	3,26±0,11	5,28±0,12	7,23±0,11
0,25	3,15±0,07	5,12±0,12	7,15±0,16
0,50	3,06±0,09	5,05±0,07	7,03±0,10
1,00	2,78±0,10	5,05±0,10	7,02±0,11

Из данных таблицы 4 видно, что с возрастанием ионной силы раствора величины общих констант устойчивости, в целом, уменьшаются. Найденные графически из уравнения Васильева термодинамические константы при 298K имели следующие значения: $\lg\beta_1^0=3,52$; $\lg\beta_2^0=5,49$; $\lg\beta_3^0=7,70$.

Для выяснения влияния природы растворителя на устойчивость комплексов нами изучен процесс комплексообразования Ag(I) с 1,2,4-триазолом в водно-метанольных и водно-этанольных растворах с разным содержанием органического растворителя. На рис. 4 представлена зависимость ΔE от $-\lg C_{TP}$ для 1,2,4-триазольных комплексов серебра (I) в водно-метанольных растворах при содержании спирта равной 25 (1), 50 (2) и 75 (3) объём. % при температуре 298K. Углы наклона зависимостей ΔE от $-\lg C_{TP}$ при избытке 1,2,4-триазола равняются 0,182В·л·моль⁻¹, 0,183В·л·моль⁻¹ и 0,178В·л·моль⁻¹ соответственно, что свидетельствует о присоединении трёх молекул 1,2,4-триазола к иону серебра (I) независимо от состава раствора. Формы кривых, представленных на рис. 4 свидетельствуют в пользу ступенчатого комплексообразования между серебром (I) и 1,2,4-триазолом в водно-метанольных растворах.

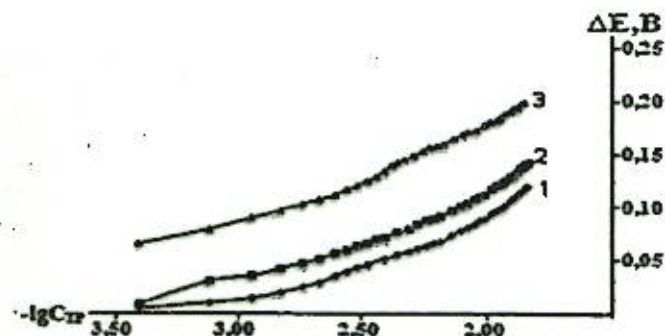


Рис.4. Зависимость ΔE от $-\lg C_{TP}$ для 1,2,4-триазольных комплексов $Ag(I)$ в водно-метанольных растворах, содержащих 1-25; 2-50 и 3-75 объемн. % спирта при 298K. $J=0,1$ моль/л.

На кривых зависимости ΔE от $-\lg C_{TP}$ (рис.4) найдены прямые с углами наклона, равные 0,065; 0,119 и 0,182В·л·моль⁻¹, что соответствует последовательному образованию трех комплексных частиц состава $[AgTP]^+$, $[Ag(TP)_2]^+$ и $[Ag(TP)_3]^+$.

Для определения общих констант устойчивости комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом в водно-спиртовых растворах по данным потенциометрического титрования использовали нелинейный метод наименьших квадратов (табл. 5).

Таблица 5

Логарифмы общих констант устойчивости 1,2,4-триазольных комплексов $Ag(I)$ при 298K. $J=0,1$ моль/л

Состав комплекса	$\lg \beta_i$			
	Метанол масс. %			
	0	25%	50%	75%
$[AgTP]^+$	3,47±0,10	2,77±0,05	3,28±0,09	4,33±0,08
$[Ag(TP)_2]^+$	5,43±0,05	5,35±0,05	5,73±0,08	6,80±0,10
$[Ag(TP)_3]^+$	7,53±0,11	7,04±0,07	7,33±0,09	8,20±0,10

Состав комплекса	$\lg \beta_i$			
	Этанол масс. %			
	0	25%	50%	75%
$[AgTP]^+$	3,47±0,10	2,96±0,09	3,00±0,094	3,13±0,10
$[Ag(TP)_2]^+$	5,43±0,05	4,99±0,12	5,17±0,07	5,36±0,09
$[Ag(TP)_3]^+$	7,53±0,11	6,92±0,12	6,99±0,06	7,21±0,10

Как видно из данных, приведенных в таблице 5, с возрастанием концентрации метанола и этанола в растворе величины $\lg \beta_i$ вначале

уменьшаются, а затем постепенно увеличиваются, то есть проходят через минимум.

На рисунке 5 представлена зависимость ΔE от $(-\lg C_{TP})$ для 1,2,4-триазольных комплексов серебра(I) в водно-диметилформамидных растворах при содержании ДМФА равной 25, 50 и 75 объемн.% при температуре 298K.

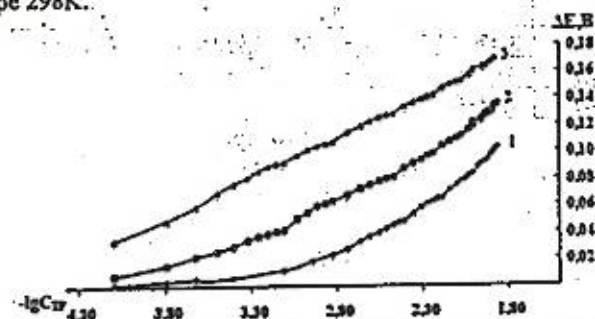


Рис.5. Зависимость ΔE от $-\lg C_{TP}$ для 1,2,4-триазольных комплексов серебра(I) в водно-диметилформамидных растворах, содержащих 1-25; 2-50 и 3-75 объемн.% диметилформамида при 298K. $J=0,1$ моль/л.

Из рисунка 5 видно, что для растворов, содержащих 25 и 50 объемн.% ДМФА зависимость ΔE от $-\lg C_{TP}$ не линейна, что характерно для систем, в которых протекает ступенчатое комплексообразование. Проведённые нами расчеты показали, что в растворах, содержащих 25 и 50 объемн.% ДМФА образуются две комплексные частицы состава $[AgTP]^+$ и $[Ag(TP)_2]^+$. Для раствора, в котором содержится 75 объемн.% ДМФА, зависимость ΔE от $-\lg C_{TP}$ линейна с углом наклона 0,06 В·л·моль⁻¹, что указывает на образование только одной комплексной частицы состава $[AgTP]^+$. Другими словами, увеличение содержания органического растворителя влияет на количество частиц, образующихся в системе $Ag^+-1,2,4$ -триазол- H_2O .

Для системы $Ag^+-1,2,4$ -триазол- H_2O -ДМСО, содержащий 25, 50, 75 и 99,9 объемн.% ДМСО, зависимость ΔE от $-\lg C_{TP}$ не линейна, что свидетельствует о протекании ступенчатого комплексообразования. Проведенные расчеты показали, что в водно-диметилсульфоксидных растворах, содержащих 25; 50; 75 и 99,9 объемн.% ДМСО при 298K образуются две комплексные частицы. Следует отметить, что при переходе от воды к водно-диметилсульфоксидным и водно-диметилформамидным растворам количество частиц в системе $Ag^+-1,2,4$ -триазол уменьшается от трёх до двух и при содержании 75 объемн.% ДМФА до единицы. Таким образом, по способности сольватировать ионы серебра, используемые в работе растворители можно расположить в ряд ДМФА > ДМСО > H_2O . В этом же ряду следовало бы ожидать увеличения прочности комплексов. В таблице 6 приведены логарифмы общих констант устойчивости 1,2,4-триазольных комплексов серебра(I) при 298K в воде и водно-диметилсульфоксидных растворах.

Таблица 6
Логарифмы общих констант устойчивости 1,2,4-триазольных комплексов серебра(I) при 298К в водно-диметилсульфоксидных растворах. $J=0,1$ моль/л

Состав комплекса	ДМСО				
	0	25%	50%	75%	99,9%
[AgTP] ⁺	3,47±0,10	2,97±0,04	2,95±0,06	2,93±0,04	2,88±0,05
[Ag(TP) ₂] ⁺	5,43±0,05	5,27±0,05	5,18±0,04	5,11±0,05	5,04±0,06
[Ag(TP) ₃] ⁺	7,53±0,11	-	-	-	-

Из данных таблицы 6 видно, что при переходе от воды к водно-диметилсульфоксидным растворам устойчивость как монозамещенного, так и бизамещенного комплекса уменьшается, кроме того в воде образуются три комплексные частицы, а в растворе H₂O+ДМСО разного состава только две комплексные формы. Полученные экспериментальные факты свидетельствуют о том, что связь серебро-ДМСО более прочна, чем связь серебро-H₂O.

При обсуждении собственных и литературных данных в диссертации показано, что устойчивость комплексных соединений серебра (I) с гетероциклическими аминами зависит от многих факторов, в том числе от природы заместителя в гетероциклическом кольце. Вместе с тем в научной литературе отсутствуют сведения о влиянии серосодержащих заместителей в молекуле 1,2,4-триазола на устойчивость координационных соединений серебра(I). В этой связи целесообразно было исследовать комплексообразование серебра (I) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и произвести сопоставление с полученными данными по комплексообразованию серебра (I) с 1,2,4-триазолом.

В таблице 7 приведены значения общих констант устойчивости комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолтиолом, определенные нелинейным методом наименьших квадратов при 288-318К.

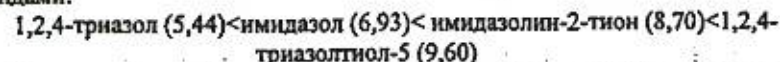
Таблица 7
Значения общих констант устойчивости 1,2,4-триазолтиольных комплексов серебра (I) при 288-318К. $J=0,25$ мол/л

T, K	lgβ ₁	lgβ ₂	lgβ ₃	lgβ ₄
288	6,94±0,08	9,88±0,09	12,54±0,10	14,99±0,09
298	6,73±0,08	9,60±0,09	12,17±0,10	14,37±0,10
308	6,53±0,10	9,32±0,10	11,82±0,09	13,79±0,11
318	6,34±0,11	9,07±0,10	11,49±0,11	13,24±0,12

Проведенные нами исследования показали, что введение в молекулу 1,2,4-триазола серосодержащего заместителя влияет как на число частиц, образующихся в растворе, так и на устойчивость комплексов. Так, в системе Ag⁺-1,2,4-триазол-H₂O при 298К образуются три комплексные частицы, а в системе Ag⁺-1,2,4-триазолтиол-5-H₂O при этой же температуре четыре. Общие константы устойчивости 1,2,4-триазольных комплексов

серебра(I) равны lgβ₁=3,43±0,12; lgβ₂=5,44±0,046 и lgβ₃=7,63±0,14 лог.ед., а для 1,2,4-триазолтиольных комплексов lgβ₁=6,73±0,08; lgβ₂=9,60±0,09; lgβ₃=12,17±0,10 и lgβ₄=14,37±0,10 лог.ед. Таким образом, появление C=S группы в молекуле 1,2,4-триазола приводит к возрастанию устойчивости комплексов серебра (I) в два раза.

На основании проведенных нами исследований и литературных данных предложен ряд в изменении констант устойчивости комплексов серебра (I) с производными имидазола и триазола. В качестве примера приведены значения lgβ₂ в лог.ед. для комплексов серебра с этими лигандами:



Из приведенного ряда видно, что наличие C=S группы в молекуле имидазолин-2-тиона и 1,2,4-триазолтиола-5 приводит к резкому возрастанию устойчивости комплексов серебра(I). Этот экспериментальный факт свидетельствует о большей прочности связи Ag-S, чем Ag-N.

В четвертой главе приводятся результаты исследования по установлению состава и строения синтезированных комплексов серебра (I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5. Необходимо отметить, что для всех синтезированных комплексов проведен элементный анализ, на основании которых написаны химические формулы. Для определения способа координации 1,2,4-триазола (1,2,4-триазолтиола-5) к серебру (I) нами был использован метод ИК-спектроскопии. При интерпретации ИК-спектров синтезированных комплексов мы опирались на отнесение полос в ИК-спектре нитрата серебра, а также данные об ИК-спектре 1,2,4-триазола и его производных. В ИК спектре AgNO₃ проявляются следующие полосы: частота ν₁ нитратного иона проявляется как сильная полоса при 1049см⁻¹, частота ν₂ проявляется при 829см⁻¹, ν₃ при 1400см⁻¹ и ν₄ при 716см⁻¹.

1,2,4-триазол соединение с сильными ароматическими свойствами. Опираясь литературные данные полосы поглощения в ИК-спектре 1,2,4-триазола можно распределить следующим образом: 3130см⁻¹; 3135см⁻¹ ν(NH); 2966см⁻¹; 2931см⁻¹; 2912см⁻¹ и 2846см⁻¹ ν(CH); 1544см⁻¹ и 1483см⁻¹ ν(C=N); 1379 см⁻¹; 1363см⁻¹; 1273см⁻¹ и 1257см⁻¹ ν((CH)+(N-N)+(N=N)+(CH)). С учетом координационного числа и степени окисления серебра (I), а так же на основании данных элементного анализа комплексу серебра(I) с 1,2,4-триазолом синтезированному при соотношении исходных реагентов равной 1:2 с наибольшей вероятностью можно приписать формулу [Ag(C₂N₃H₃)(H₂O)₂NO₃]. В ИК спектре этого комплекса при 3427см⁻¹ (рис.6в) обнаружена широкая полоса которую можно отнести к деформационным колебаниям гидроксильной группы молекулы воды.

В интервале 3200-3100см⁻¹ в ИК спектре 1,2,4-триазола проявляются две полосы разной интенсивности. Слабая малоинтенсивная полоса при 3035см⁻¹ и полоса средней интенсивности при 3130см⁻¹, эти полосы можно отнести к валентным колебаниям ν(N-H) группы. В ИК спектре

$[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]$ эти полосы, незначительно изменяя своё положение, проявляются при 3032см^{-1} и 3128см^{-1} соответственно. Полученный экспериментальный факт свидетельствует о том, что N-H группа молекулы 1,2,4-триазола не участвует в координации с серебром(I).

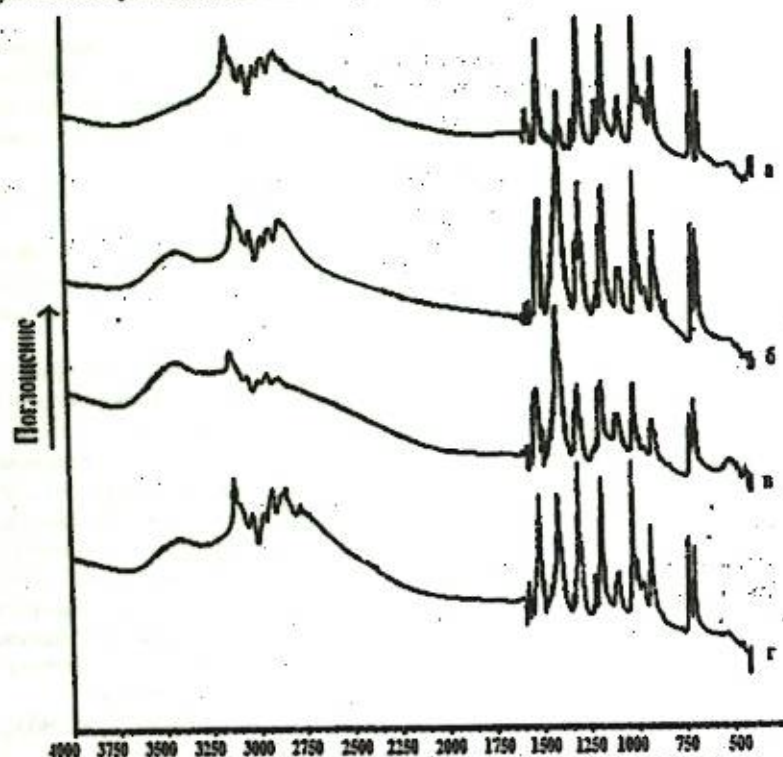


Рис.6. ИК-спектр а) 1,2,4-триазола; б) $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]$; в) $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ и г) $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$.

В ИК спектре 1,2,4-триазола в области $2700-1600\text{см}^{-1}$ появляется одна полоса очень слабой интенсивности при 2551см^{-1} . В области $1600-1400\text{см}^{-1}$ имеются две полосы, первая средней интенсивности при 1544см^{-1} , а вторая сильной интенсивности при 1483см^{-1} . Эти полосы в соответствии с литературными данными можно отнести к валентным колебаниям C=N группы. В ИК спектре $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]$ в области $2700-1600\text{см}^{-1}$ обнаружены три полосы, первая со слабой интенсивностью при 1540см^{-1} , вторая полоса средней интенсивности при 1502см^{-1} и полоса средней интенсивности при 1485см^{-1} . В отличие от спектра 1,2,4-триазола в спектре комплекса происходит расщепление полосы, ответственной за колебание C=N группы (1483см^{-1}) и её высокочастотное смещение до 1502см^{-1} . Полученный экспериментальный факт можно интерпретировать в пользу участия атома азота гетероцикла в координации с серебром(I).

В ИК спектре 1,2,4-триазола в области $1400-1200\text{см}^{-1}$ имеются четыре полосы разной интенсивности. Полосы средней интенсивности при 1379см^{-1} и 1257см^{-1} , полоса слабой интенсивности при 1363см^{-1} и полоса сильной интенсивности при 1273см^{-1} . Эти полосы в соответствии с литературными данными относятся к смешанным колебаниям $\nu(\text{C-H})+(\text{N-N})+(\text{N=N})+(\text{CH})$. В ИК спектре комплекса состава $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]$ в отличие от спектра лиганда мы наблюдаем очень интенсивную полосу при 1382см^{-1} . Эта полоса в ИК спектре комплекса возникает, скорее всего, в результате наложения двух полос, имеющих в спектре лиганда при 1379 и 1363см^{-1} , то есть происходит высокочастотное смещение полосы 1363см^{-1} . Этот экспериментальный факт указывает на участие одного из атомов азота гетероцикла в координации с серебром(I). Что касается других полос, проявляющихся в спектре 1,2,4-триазола в области $1400-1200\text{см}^{-1}$ то они практически не претерпевают изменения.

Молекула 1,2,4-триазола в области $1000-800\text{см}^{-1}$ имеет четыре полосы разной интенсивности: полоса при 981см^{-1} сильно интенсивная, полосы при 954 и 931см^{-1} слабой интенсивности и полоса при 885см^{-1} средней интенсивности. В ИК спектре комплекса эти полосы, практически не претерпевая изменения, проявляются при тех же частотах. Вместе с тем в спектре комплекса при 825см^{-1} обнаружена слабо интенсивная полоса, которая нами отнесена к частоте ν_2 нитратного иона. В ИК спектре 1,2,4-триазола в области $800-400\text{см}^{-1}$ обнаружены две полосы средней интенсивности при 680 и 650см^{-1} . В ИК спектре комплекса эти полосы, не изменяя свою интенсивность, проявляются при тех же частотах.

ИК спектры $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ и $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ по количеству полос, частоте и области их проявления очень мало отличаются от спектра $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]$. Проведенные ИК спектроскопические исследования 1,2,4-триазольных комплексов серебра (I) показали, что молекула 1,2,4-триазола координирует к серебру (I) посредством атома азота, скорее всего находящегося в положении 4 триазольного кольца. Нитратные ионы координированы к серебру (I) посредством атома кислорода.

Введение в молекулу 1,2,4-триазола заместителей приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле, что приводит к изменению колебательных частот в ИК спектрах его производных. Сравнение ИК спектра 1,2,4-триазола с 1,2,4-триазолтиолом-5 показало, что в ИК спектре последнего появляются ряд новых полос, а так же полосы, имеющиеся в спектре 1,2,4-триазола. В ИК спектре 1,2,4-триазола в области $2700-1600\text{см}^{-1}$ появляется одна полоса очень слабой интенсивности при 2551см^{-1} . В ИК спектре 1,2,4-триазолтиола в этой области нами обнаружена так же полоса с такой же интенсивностью при 2553см^{-1} . Другими словами в ИК спектре 1,2,4-триазолтиола-5 нами не обнаружена полоса, которая относится к колебаниям $\nu(\text{S-H})$ группы. Вместе с тем в ИК спектре 1,2,4-триазолтиола-5 в области $1700-1500\text{см}^{-1}$, $1400-1000\text{см}^{-1}$ и $600-500\text{см}^{-1}$

появляются новые полосы сильной и средней интенсивности которые можно отнести к колебаниям ν (C=S). Полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют в пользу нахождения молекулы 1,2,4-триазолтиола-5 в твердом виде в тиольной форме.

В ИК спектре 1,2,4-триазолтиола-5 в области $1300-1100\text{см}^{-1}$ проявляются три полосы: полоса средней интенсивности при 1259см^{-1} полоса сильной интенсивности при 1188см^{-1} и полоса средней интенсивности при 1138см^{-1} . Полосу сильной интенсивности в ИК спектре 1,2,4-триазолтиола-5 можно отнести к валентным колебаниям C=S группы. В ИК спектре комплекса $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ эта полоса уменьшает свою интенсивность и в виде двух малоинтенсивных полос проявляется при 1186 и 1153см^{-1} . Такое изменение частоты и места проявления полосы C=S группы может быть связано с участием атома серы тионной группы в координации с серебром(I). В отличие от ИК спектра 1,2,4-триазолтиола-5 в ИК спектре комплекса $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при 1384см^{-1} проявляется полоса сильной интенсивности, которая относится к валентным колебаниям NO_3 группы.

Для определения кристаллографических параметров синтезированных комплексов были сняты их рентгенограммы. Расшифровку рентгенограмм производили по методу Липсона. Установлено, что при переходе от нитрата серебра к комплексам наблюдается смещение положения характеристических линий от базисных плоскостей на рентгенограммах в сторону малых значений 2θ . Это смещение обусловлено изменением параметра ячейки при замене нитратных, сульфатных и бромидных ионов на органический лиганд. В таблице 8 представлены параметры кристаллической структуры комплексов $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$, $[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]$ и $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2\text{Br}]$. Для изоструктурных соединений при переходе от одного лиганда к другому наблюдается изменение параметров элементарных ячеек.

Таблица 8

Структурные параметры кристаллических решеток комплексов

$[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]$ и $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2\text{Br}]$

Соединения	Параметры элем. ячеек				Число мол. в ячейках	Плот. соед. $\text{г}/\text{см}^3$	Рел. плот соед. $\text{г}/\text{см}^3$	Синг.
	a, Å	b, Å	c, Å	v, Å				
$[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$	14,5	11,8	9,3	1591,2	4	1,52	1,58	Орт.
$[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]$	15,5	12,5	10,2	1976,2	4	1,24	1,32	Орт.
$[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2\text{Br}]$	14,3	11,4	8,4	1369,4	4	1,66	1,68	Орт.

Проведенные исследования показали, что процесс термического разложения комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5) сложный и состоит из нескольких стадий. На рисунке 7 приведена дериватограмма комплекса состава $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$. На дериватограмме до температуры 200°C (кривая TG) не наблюдается потеря

массы, не наблюдаются также эффекты на кривой DTA. В интервале температур $210-330^\circ\text{C}$ на кривой TG потеря массы комплекса составляет 3,5% от массы навески. На кривой DTA комплекса в этом интервале температур наблюдается эндозффект. Полученный экспериментальный факт можно интерпретировать в пользу удаления из состава $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ внутрисферной воды по реакции;

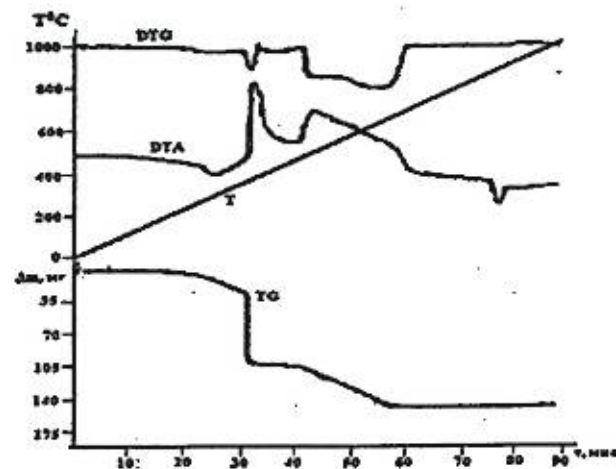
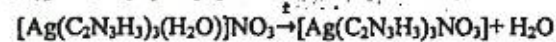
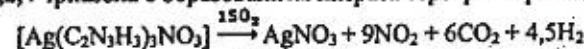
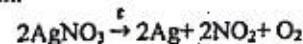


Рис. 7. Дериватограмма комплекса состава $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$.

Начиная с 350°C дериватограмма комплекса характеризуется очень быстрой потерей массы, которая по кривой TG составляет 62% от массы навески. На кривой DTA при этой температуре наблюдается очень четкий экзозффект. В соответствии с литературными данными, нитрат серебра начинает разлагаться при 350°C . Однако, исходя из потери массы комплекса состава $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ и наблюдаемого экзозффекта мы предполагаем, что на этой стадии происходит разложение внутрисферных молекул 1,2,4-триазола с образованием нитрата серебра по реакции:



Интервал температур $360-500^\circ\text{C}$ для AgNO_3 характеризуется неизменностью массы. На кривой DTA в этом интервале температур, также никакие эффекты не наблюдаются. Вместе с тем в интервале температур $520-700^\circ\text{C}$ AgNO_3 начинает терять свою массу, которая достигает 25,7% от массы навески. В этом интервале температур происходит разложение нитрата серебра по реакции:



На кривой TG в интервале температур $700-1000^\circ\text{C}$ изменение массы не происходит. Вместе с тем кривая DTA характеризуется эндозффектом

при 930°C, что соответствует температуре плавления металлического серебра.

Дериватограмма сульфатного комплекса состава $[Ag_2(C_2N_3H_3)_2(H_2O)_4]SO_4$ как на кривой TG, так и на кривой DTA до 200°C не имеет никаких эффектов, то есть при нагревании комплекса до 200°C с ним никаких изменений не происходит.

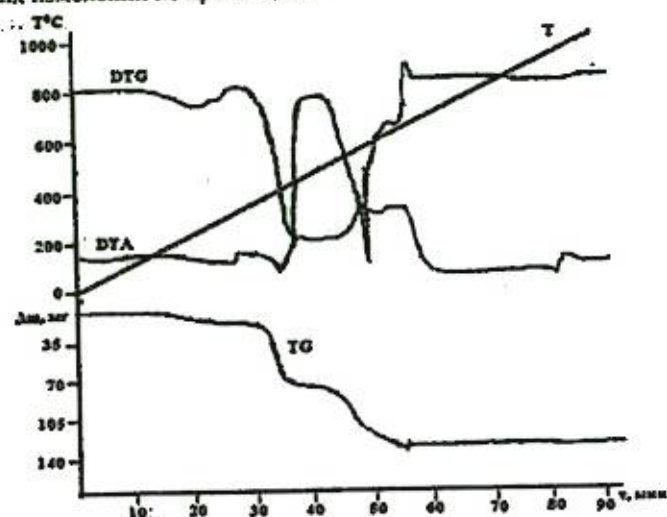
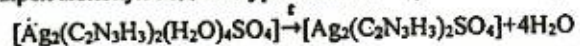
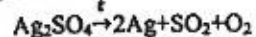


Рис. 8. Дериватограмма комплекса состава $[Ag_2(C_2N_3H_3)_2(H_2O)_4]SO_4$. В области 220-300°C комплекс теряет свою массу приблизительно на 11% от общей массы. На кривой DTA в этой области наблюдается четкий эндозффект. Теоретически это соответствует удалению из состава комплекса четырех молекул воды по уравнению:



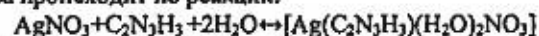
Область температур 300-400°C характеризуется неизменностью массы комплекса. Начиная с 400°C комплекс теряет свою массу, которая при 450°C составляет 27% от массы $[Ag_2(C_2N_3H_3)_2]SO_4$. На кривой DTA этой потери массы соответствует эндозффект. Полученные экспериментальные данные дают основание предположить, что на этой стадии термолитза происходит разложение органического лиганда и удаление его из состава комплекса с образованием Ag_2SO_4 .

Область температур 450-530°C для взятой навески характеризуется неизменностью массы. Начиная с 500°C и заканчивая 700°C потеря массы составляет 30,43%. На кривой DTA в этой области температур наблюдается сильный экзозффект. Потеря массы, равная 30,43% скорее всего соответствует термическому разложению Ag_2SO_4 с образованием металлического серебра по уравнению:

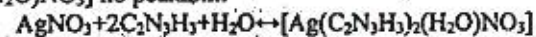


Дальнейшее нагревание от 700°C и по 1000°C не приводит к изменению массы образца, то есть на кривой TG никаких изменений не наблюдается. Вместе с тем при температуре 940°C на кривой DTA наблюдается экзозффект, который соответствует плавлению металлического серебра.

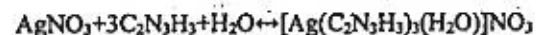
Данные элементного анализа и проведенных физико-химических исследований позволили нам предположить реакции образования комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5. Показано, что нитрат серебра с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5) реагирует ступенчато. Так, при взаимодействии $AgNO_3$ с 1,2,4-триазолом при соотношении $1 \leq 1$ из раствора выпадает осадок, которому по данным элементного анализа и совокупности проведенных физико-химических исследований соответствует формула $[Ag(C_2N_3H_3)(H_2O)_2]NO_3$. Образование этого комплекса происходит по реакции:



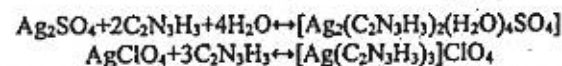
Увеличение содержания 1,2,4-триазола в растворе до соотношения 1:3 приводит к образованию двухзамещенного комплекса состава $[Ag(C_2N_3H_3)_2(H_2O)]NO_3$ по реакции:



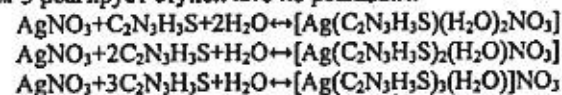
Образование нитратного комплекса состава $[Ag(C_2N_3H_3)_3(H_2O)]NO_3$ происходит при соотношении серебра(I) с 1,2,4-триазолом, равное $1 \leq 3$ по реакции:



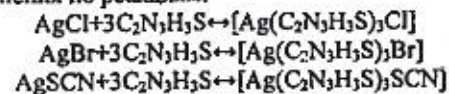
Установлено, что 1,2,4-триазол с сульфатом и перхлоратом серебра независимо от соотношения реагирующих компонентов образует комплексы состава $[Ag_2(C_2N_3H_3)_2(H_2O)_4]SO_4$ и $[Ag(C_2N_3H_3)_3]ClO_4$ по реакциям:



Проведенное исследование показало, что нитрат серебра с 1,2,4-триазолтиолом-5 реагирует ступенчато по реакциям:



Установлено, что в отличие от 1,2,4-триазола, который не реагирует с труднорастворимыми галогенидами и роданидом серебра, 1,2,4-триазолтиол-5 при избытке взаимодействует с вышеуказанными солями, образуя комплексные соединения по реакциям:



При этом образуются водорастворимые комплексы серебра содержащие три молекулы 1,2,4-триазолтиола-5.

Выводы

1. Разработаны условия синтеза 11 новых координационных соединений серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5. Показано, что в отличие от 1,2,4-триазола, молекула 1,2,4-триазолтиола-5 взаимодействует с малорастворимыми галогенидами и роданидом серебра, образуя комплексные соединения. Полученные комплексы изучены современными физико-химическими методами исследования. ИК-спектроскопическим методом доказано, что молекула 1,2,4-триазола координируется с серебром(I) посредством атома азота, находящегося в положении 4-триазольного кольца, а молекула 1,2,4-триазолтиола-5 посредством атома серы.
2. Методом потенциометрического титрования установлено, что серебро(I) с 1,2,4-триазолом как в водных, так и водно-органических растворах реагирует ступенчато. Для всех комплексных форм, образующихся в системах Ag^+ -триазол (1,2,4-триазолтиол-5)- $H_2O(S)$, определены общие константы устойчивости.
3. Установлено, что с возрастанием температуры и ионной силы раствора устойчивость комплексов уменьшается. Показано, что устойчивость 1,2,4-триазолтиольных комплексов намного превышает устойчивость 1,2,4-триазольных, что связано со способом координации этих органических лигандов с серебром(I).
4. Изучено влияние состава водно-органического раствора (вода-этанол, вода-метанол, вода-ДМФА, вода-ДМСО) на характер комплексообразования и величины констант устойчивости комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом в широком интервале составов раствора. Показано, что устойчивость комплексов с возрастанием концентрации ДМФА и ДМСО в составе раствора уменьшается, а в водно-спиртовых растворах проходит через минимум.
5. Определены термодинамические функции комплексообразования серебра(I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5) и выявлены вклады энтропийной и энтропийной составляющих в самопроизвольное протекание реакций комплексообразования.

Основные положения диссертации отражены в следующих публикациях:

1. Мудинов Х.Г. Комплексообразование серебра (I) с 1,2,4-триазолом при 288-318 / Х.Г. Мудинов, С.М. Сафармамадов, А.Д.Хусайнов // Известия АН РТ. Душанбе-2015. №1 (158). -С.99-105.
2. Мудинов Х.Г., Комплексообразования серебра (I) с 1,2,4-триазолом в интервале температур 288-318К / Х.Г.Мудинов, С.М. Сафармамадов // Вестник ТНУ № 1/5(188) 2015. -С.136-142.
3. Мудинов Х.Г., Комплексообразования серебра (I) с 1,2,4-триазолом в водно-спиртовых растворах / Х.Г. Мудинов, С.М Сафармамадов. // Вестник ТНУ № 1/6(191) 2015. -С.103-108.

4. Мудинов Х.Г., Ацидокомплексы серебра(I) с 1,2,4-триазолом / Х.Г. Мудинов, С.М Сафармамадов // Вестник ТНУ № 3. 2018.-С.168-176.

-материалах научных конференций, симпозиумах и семинарах:

5. Мудинов Х.Г., Исследование комплексообразования в системе серебро (I)-1,2,4-триазол- H_2O / Х.Г. Мудинов, С.М. Сафармамадов, А.Д.Хусайнов // Сборник международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения». Душанбе-2013 ТНУ. -С.74-75.
6. Мудинов Х.Г., Комплексообразование серебра (I) с 1,2,4-триазолом ($J=0.5$ моль/л) / Х.Г. Мудинов, С.М. Сафармамадов, А.Д.Хусайнов // Материалы республиканской конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана». Душанбе -2013, ТНУ. -С.11-12.
7. Мудинов Х.Г., Термодинамика образования 1,2,4-триазольных комплексов серебра (I) / Х.Г. Мудинов, С.М. Сафармамадов // Сборник материалов республиканской научно-теоретической конференции. ТНУ. Душанбе-2013. ТНУ. -С.362-366.
8. Мудинов Х.Г., Комплексообразование серебра (I) с 1,2,4-триазолом в интервале температур 288-318К / Х.Г. Мудинов, С.М. Сафармамадов, А.Д.Хусайнов // XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Казань-2014.-С.650.
9. Мудинов Х.Г., Комплексообразование серебра (I) с 1,2,4-триазолом при 288-318К / Х.Г. Мудинов, С.М. Сафармамадов, А.Д.Хусайнов // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной 20-летию Конституция Республика Таджикистан» Душанбе-2014. -С.61.
10. Мудинов Х.Г., Термодинамика образования комплексов серебра (I) с 1,2,4-триазолом / Х.Г. Мудинов, С.М. Сафармамадов // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «700-летию Мир Сайида Али Хамадонии» «Году семьи» и международному десятилетию действия «Вода для жизни» 2005-2015 годы. Душанбе-2015. -С.54.
11. Мудинов Х.Г., Влияние ионной силы на устойчивость 1,2,4-триазольных комплексов серебра (I) / Х.Г. Мудинов, С.М. Сафармамадов // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «700-летию Мир Сайида Али Хамадонии» «Году семьи» и международному десятилетию действия «Вода для жизни» 2005-2015 годы. Душанбе-2015. -С.55.
12. Мудинов Х.Г., Комплексообразования серебра (I) с 1,2,4-триазолом при 288-318К / Х.Г. Мудинов, С.М. Сафармамадов // Сборник тезисов XII Всероссийская конференции с международным участием «Проблемы

сольватации и комплексообразования в растворах от эффектов в растворах к новым материалам. Иваново, Россия 2015г. -С.144.

13. Мудинов Х.Г., Исследование комплексообразования в системе серебро (I)-1,2,4-триазолом в водно-диметилформамидных растворах / Х.Г. Мудинов, С.М. Сафармамадов //Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «20-ой годовщине Дня национального единства» и «Году молодёжи». Душанбе-2017. -С.94-95.

14. Мудинов Х.Г., Исследование комплексообразования в системе серебро (I)-1,2,4-триазолтиол-Н₂О / Х.Г. Мудинов, С.М. Сафармамадов // Материалы Республиканской конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана». Душанбе -2017. ТНУ. -С.102-103.

Сдано в набор 12.03.2019 г. Подписано в печать 18.03.2019 г.

Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Усл. п.л. 1,5.

Заказ № 27. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии ТНУ

Душанбе, ул. Лахути, 2.

