

На правах рукописи



**СОДАТДИНОВА АНДЖУМАН САДРИДДИНОВНА**

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СЕРЕБРА (I)  
С N,N-ЭТИЛЕНТИОМОЧЕВИНОЙ, 1-ФОРМИЛ- И 1-АЦЕТИЛ-3-  
ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ**

**02.00.01- Неорганическая химия**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата химических наук**

**Душанбе - 2016**

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории «Синтез и испытание координационных соединений» Научно-исследовательского института Таджикского национального университета.

**Научный  
руководитель:**

**Сафармамадов Сафармамад Муборакшоевич**,  
доктор химических наук, профессор кафедры  
неорганической химии Таджикского нацио-  
нального университета

**Официальные  
оппоненты:**

**Раджабов Умарали**, доктор химических наук,  
доцент, заведующий кафедрой  
фармацевтической и токсикологической химии  
Таджикского государственного медицинского  
университета им. Абуали ибн Сино.

**Гагиева Светлана Черменовна**, кандидат  
химических наук, доцент, ведущий научный  
сотрудник химического факультета Московского  
государственного университета имени М.В.  
Ломоносова.

**Ведущая  
организация:**

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

Защита состоится «18» мая 2016 г. в 10<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета Д 047.003.02 при Институте химии им.  
В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе,  
ул. Айни, 299/2. E-mail: [gulchera@list.ru](mailto:gulchera@list.ru).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте  
Института химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан  
[www.chemistry.tj](http://www.chemistry.tj)

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2016 г.

**Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
доктор химических наук, профессор**



**Абулхаев В.Д.**

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Соединения серебра (I) и коллоидное серебро, благодаря уникальным антимикробным свойствам применяются при создании покрытий на диагностических приборах и протезах, вводимых внутрь организма. В последние годы проводятся интенсивные исследования для выявления антимикробной активности комплексов Ag (I) с аминокислотами, тетразолами, имидазолами и другими органическими лигандами. Перспективность комплексообразования с ионами Ag (I) как способа расширения спектра действия известных лекарственных средств отмечена во многих работах. Для создания эффективных лекарственных средств широкого спектра действия могут быть перспективными комплексы Ag (I) с производными тиомочевины и тиосемикарбазида, так как этот класс органических соединений проявляет антимикробные свойства.

Комплексные соединения серебра (I) с тиомочевинной, тиосемикарбазидом и некоторыми их производными в литературе описаны. Имеются отдельные сведения о способе координации этих органических лигандов к иону серебра, а также данные по константам образования комплексов серебра (I) с ними в водных и водно-органических растворах. Вместе с тем комплексообразование серебра (I) с тиомочевинной, тиосемикарбазидом и их производными изучен в узком интервале температур и ионной силы. Имеются противоречия о способе координации этого класса органических соединений к серебру (I). Неизученным остаётся комплексообразование серебра (I) с 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом. В этой связи изучение процесса комплексообразования серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом, определение констант устойчивости и термодинамических функций, образующихся комплексных форм в средах с разным ионным составом, а также разработка оптимальных методик синтеза новых комплексных соединений серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом и изучение их физико-химических свойств является актуальной научной задачей.

**Постановка задачи и цели исследования.** Цель работы состояла в изучении процесса комплексообразования серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом, установлении влияния природы органического лиганда, температуры и ионной силы раствора на термодинамические характеристики образующихся комплексов, а также разработке оптимальных методик синтеза новых координационных соединений серебра (I) с указанными лигандами и изучении их физико-химических свойств.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- установить количество комплексных частиц, образующихся при взаимодействии серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной, 1-формил- и 1-

ацетил-3-тиосемикарбазидом в интервале температур 288-328К при разных ионных силах методом потенциометрического титрования.

- определить общие и ступенчатые константы устойчивости комплексов серебра (I) с N,N-этилентiomочевинной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом в интервале температур 288-328К при разных ионных силах раствора.
- выявить закономерности в изменении величин констант устойчивости комплексов серебра (I) в зависимости от природы органического лиганда, ионной силы и температуры.
- рассчитать термодинамические характеристики реакций комплексообразования серебра (I) с N,N-этилентiomочевинной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом и выявить закономерности в их изменении в зависимости от природы и количества координированного лиганда.
- разработать методики синтеза новых координационных соединений серебра (I) с N,N-этилентiomочевинной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом и изучить их физико-химические свойства.

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

– данные о количестве и составе комплексных частиц, образующихся при взаимодействии серебра (I) с N,N-этилентiomочевинной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом в интервале температур 288-328К.

– общие константы устойчивости комплексов серебра (I) с N,N-этилентiomочевинной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом в воде и водно-этанольных растворах в интервале температур 288-328К, рассчитанные методом Ледена и нелинейным методом наименьших квадратов.

– закономерности в изменении общих констант устойчивости комплексов серебра (I) с N,N-этилентiomочевинной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом в зависимости от природы лиганда, температуры и ионной силы раствора.

– термодинамические константы устойчивости комплексов серебра (I) с N,N-этилентiomочевинной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом.

– значения термодинамических функции ( $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ) реакций образования комплексов серебра (I) с N,N-этилентiomочевинной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом. Выявленные закономерности в измерении величины  $\Delta G$  в зависимости от природы и количества присоединённых молекул органического лиганда.

– методики синтеза новых координационных соединений серебра (I) с N,N-этилентiomочевинной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом.

**Научная новизна.** На основании данных потенциометрического титрования установлено, что серебро (I) в интервале температур 288-328К независимо от ионной силы раствора и состава смещенного растворителя последовательно присоединяет три молекулы N,N-этилентiomочевины, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазида. Определены константы устойчивости комплексов серебра (I) с этими

органическими лигандами в интервале температур 288-328К. Методом температурного коэффициента найдены величины  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta G$  реакций образования комплексов серебра (I). Показано, что уменьшение констант устойчивости комплексов с увеличением температуры связано с экзотермичностью реакций комплексообразования. Выявлено, что большая разница в значениях констант образования моно - и двухзамещённого комплексов связано со стерическими факторами. Установлено, что введение формильной и ацетильной группы в молекулу тиосемикарбазида приводит к уменьшению общих констант устойчивости комплексов серебра (I). Показано, что в водно-этанольном растворе устойчивость комплексов серебра (I) с N,N-этилен-тиомочевинной увеличивается с возрастанием концентрации этанола в растворе. Методом ИК и ПМР спектроскопии установлено, что молекулы N,N-этилен-тиомочевины, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазида координированы серебром (I) посредством атома серы.

**Практическая значимость работы.** Полученные в работе данные по константам образования, термодинамическим функциям и закономерности изменения устойчивости комплексов в зависимости от температуры, ионной силы раствора и природы органического лиганда могут быть использованы при разработке учебных пособий по «Координационной химии». Водные растворы комплексов серебра (I) с 1-формил - и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом перспективны в качестве электролитов в процессах электрохимического покрытия различных изделий. Комплексы серебра (I) с N,N-этилен-тиомочевинной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом могут быть использованы в качестве биологически активных веществ при создании антимикробных препаратов.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на ежегодных научно-теоретических конференциях профессорско-преподавательского состава и студентов Таджикского национального университета (Душанбе, 2012-2015); Международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 2013); X-ой Региональной студенческой научной конференции с международным участием «Фундаментальные науки специалисту нового века» (Иваново, 2014); Республиканской конференции «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды» (г. Душанбе, 2013).

**Публикации.** По результатам исследований опубликовано 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации и 4 тезисов докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 99 наименований отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 145 страницах, содержит 43 таблицы и 35 рисунка.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснованы актуальность и значимость поставленной в диссертации задачи, сформулированы цели научной работы, отражена научная новизна и практическая значимость, описана структура диссертации, перечислены положения, выносимые на защиту.

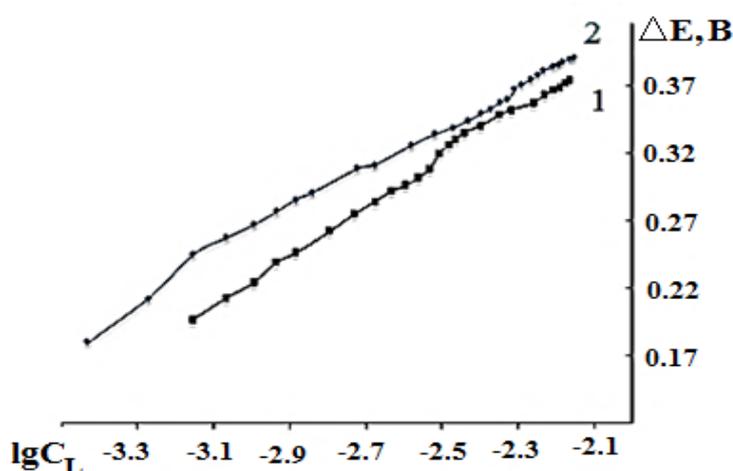
**В первой главе** представлен литературный обзор по исследованию комплексообразования d-переходных металлов с тиомочевинной, тиосемикарбазидом и некоторыми их производными, а также проанализировано современное состояние комплексообразования серебра (I) с органическими и неорганическими лигандами. Анализ литературных источников показал, что комплексные соединения серебра (I) с тиомочевинной, тиосемикарбазидом и некоторыми их производными в некоторой степени изучены. Имеются отдельные сведения о способе координации этих органических лигандов к иону серебра, а также данные по константам образования комплексов серебра (I) с ними в водных и водно-органических растворах. Вместе с тем, установлено, что комплексообразование серебра (I) с вышеуказанными лигандами изучено в узком интервале температуры и ионной силы. Наблюдаются противоречия относительно количества частиц, образующихся в процессе комплексообразования серебра (I) с этим классом органических лигандов в растворах, а также противоречия о способе координации производных тиомочевины и тиосемикарбазида к серебру (I). Показано, что процесс комплексообразования серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной изучен только при одной температуре и ионной силе раствора, а комплексообразование серебра (I) с 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом вовсе не изучено.

**Во второй главе** описаны разработанные методики синтеза новых комплексных соединений серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом, приборы и оборудования, используемые для физико-химического исследования синтезированных комплексов, а также методика проведения потенциометрического титрования и расчётные формулы для определения равновесной концентрации серебра, лиганда и констант устойчивости.

Содержание азота, водорода, углерода и серы определяли на приборе «vario MICROCHNS». Электрическую проводимость комплексов измеряли на кондуктометре марки «HI8733 Conductivity meter». ИК спектры N,N-этилентиомочевины, 1-формил-3-тиосемикарбазида, 1-ацетил-3-тиосемикарбазида и синтезированных комплексов в области 400-4000 см<sup>-1</sup> регистрировали на приборе «SHIMADZU». 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 - хлорсеребряный. Температура в ячейке поддерживалась с точностью ±0,1<sup>0</sup>С. Потенциометрическое титрование при каждой температуре, проводили не менее пяти раз. Порошковые

рентгенограммы снимали на дифрактометре «ДРОН-3» с использованием методов «просвет» и «отражения». Спектры ПМР снимали на спектрометре «TESLA BS 497G» с рабочей частотой 100 МГц в дейтерированном ДМСО.

**В третьей главе** представлены данные по изучению комплексообразования Ag (I) с N,N-этилентиомочевинной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом при различных температурах и ионных силах раствора потенциометрическим методом. Для установления количества присоединённых молекул N,N-этилентиомочевины к серебру (I) по данным потенциометрического титрования строили график зависимости  $\Delta E=f(-\lg C_L)$  и по форме кривых судили о том, образуется ли в системе только одна комплексная форма или протекает ступенчатое комплексообразование. На рисунке 1 в качестве примера приведена зависимость  $\Delta E=f(-\lg C_L)$  для N,N-этилентиомочевинных комплексов серебра (I) при температурах 288 и 298К.



**Рисунок 1. Зависимость  $\Delta E=f(-\lg C_L)$  для N,N-этилентиомочевинных комплексов серебра (I) при: 1-288К; 2-298К.**

Из рисунка 1 видно, что зависимость  $\Delta E=f(-\lg C_L)$  имеет нелинейный характер, и на этих зависимостях нами найдены углы наклона равные 0,058, 0,12 и 0,17 В/моль/л, соответствующие последовательному образованию трёх комплексных частиц состава  $[AgL]^+$ ,  $[AgL_2]^+$  и  $[AgL_3]^+$ . Для систем, в которых протекает ступенчатое комплексообразование константы устойчивости образующихся комплексных частиц могут быть определены из потенциометрических данных несколькими методами: метод Ледена, нелинейный метод наименьших квадратов, метод Фридмана. Нами для определения констант устойчивости комплексов серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной были использованы все выше перечисленные методы.

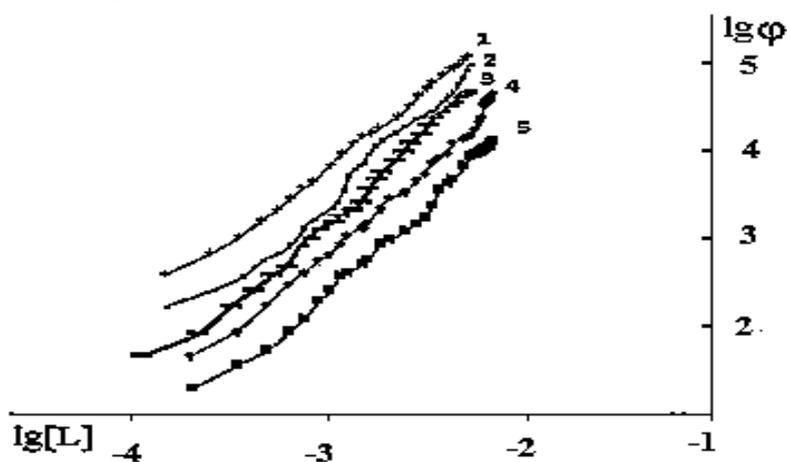
Таблица 1

Значение общих констант устойчивости N,N-этилентииомочевинных комплексов Ag (I), найденные методом Ледена ( $\lg\beta^*$ ) и нелинейным методом наименьших квадратов ( $\lg\beta$ ) при 288-328 К. J=1,0 моль/л

T, К	$\lg\beta_1^*$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2^*$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3^*$	$\lg\beta_3$
288	6,44±0,007	6,50±0,009	9,21±0,01	9,34±0,01	12,41±0,01	12,43±0,01
298	6,03±0,07	6,14±0,006	8,77±0,09	8,44±0,02	12,01±0,009	12,00±0,01
308	5,52±0,009	5,34±0,008	8,76±0,08	8,37±0,05	11,65±0,02	11,43±0,009
318	5,48±0,005	5,31±0,008	8,47±0,001	8,31±0,05	11,04±0,008	11,03±0,006
328	5,04±0,006	5,00±0,01	8,00±0,09	8,07±0,01	10,56±0,009	10,60±0,002

Как видно из данных таблицы 1, полученные двумя независимыми методами величины общих констант устойчивости хорошо согласуются между собой.

Состав комплексов Ag (I) с N,N-этилентииомочевинной и константы их устойчивости были определены также методом Я.Д. Фридмана. На рисунке 2 приведены зависимости логарифма функции Ледена ( $\varphi$ ) от логарифма равновесной концентрации N,N-этилентииомочевинной.



**Рисунок 2. Зависимость  $\lg\varphi$  от  $-\lg[L]$  для N,N-этилентииомочевинных комплексов серебра (I) при 273 К (1), 288 К (2), 298 К (3), 308 К (4), 318 К (5) и ионной силы раствора равной 1 моль/л.**

К экспериментальным кривым зависимости  $\lg\varphi$  от  $-\lg[L]$  проводились касательные с тангенсом угла наклона, равным предполагаемому числу координированных молекул N,N-этилентииомочевинной. Касательные проводилось до пересечения с осью ординат, что давало возможность определить общие константы устойчивости образующихся комплексов. Определённые методом Фридмана общие константы устойчивости также хорошо согласуются с данными, полученными методом Ледена и нелинейным методом наименьших квадратов. Из рассчитанных тремя методами значений общих констант устойчивости находили среднее

значение констант и для дальнейших расчётов использовали эти константы устойчивости (таблица 2).

Таблица 2

Усреднённые значения общих констант устойчивости N,N-этилентиомочевинных комплексов Ag (I) при 288-328К.  
J=1,0 моль/л

T, K	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$
288	6,47±0,01	9,31±0,05	12,42±0,09
298	6,13±0,09	8,70±0,02	12,00±0,01
308	5,44±0,08	8,59±0,01	11,49±0,009
318	5,40±0,01	8,45±0,009	11,02±0,008
328	5,21±0,05	8,12±0,008	10,58±0,01

Из данных таблицы 2 следует, что общие константы устойчивости закономерно возрастают независимо от температуры с увеличением количества присоединённых молекул N,N-этилентиомочевины к серебру (I). Сравнение общей константы устойчивости тиомочевинного комплекса при ионной силе 1 моль/л с полученными нами данными для N,N-этилентиомочевинных комплексов серебра (I) показывает, что общая константа устойчивости  $\lg\beta_3$  для тиомочевинного комплекса ( $\lg\beta_3=13,10$  при 298К) больше, чем для N,N-этилентиомочевинного комплекса (таблица 2).

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

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

с экспериментальными данными  $\Delta E_{\text{эксп}}$ , которое дало удовлетворительное совпадение (рисунок 3).

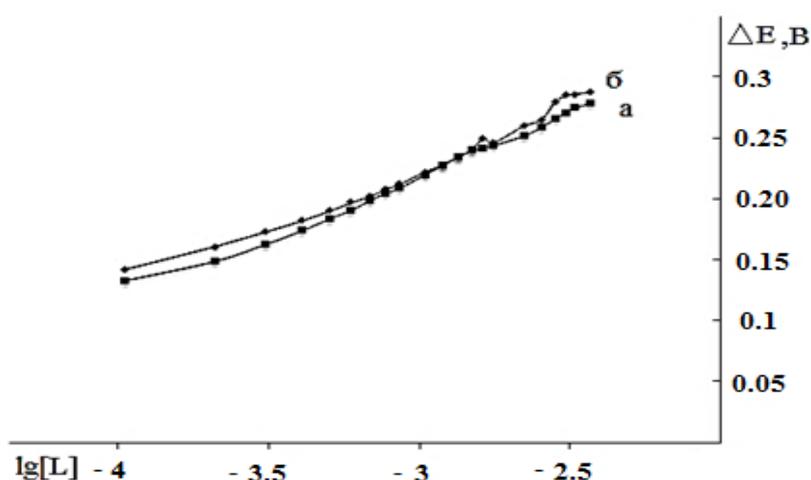


Рисунок 3. Зависимость  $\Delta E$  от  $-\lg[L]$  для N,N-этилентиомочевинных комплексов Ag(I): а)  $\Delta E_{\text{эксп}}$ , б)  $\Delta E_{\text{расч}}$ .

Одним из распространённых методов оценки  $\Delta H$  реакции комплексообразования считается метод температурного коэффициента. Для определения  $\Delta H$  сначала находили тангенс угла наклона зависимости  $\lg\beta_i=f(1/T)$ , а затем расчёт проводили по уравнению  $\Delta H=-2,3Rt\text{tg}\alpha$ . Величину  $\Delta G$  определяли по уравнению  $\Delta G=-2,3RT\lg\beta$ , а  $\Delta S$  из уравнения  $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ . Термодинамические функции реакций образования комплексов серебра (I) с N,N-этилентииомочевинной представлены в таблице 3.

Таблица 3

Значения термодинамических функций реакций образования комплексов серебра (I) с N,N-этилентииомочевинной. J=1 моль/л

Уравнение реакции	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/(моль·К)
$\text{Ag}^+ + \text{L} = [\text{AgL}^+]$	-59	-34	-82
$\text{AgL}^+ + \text{L} = [\text{AgL}_2^+]$	-47	-49	9
$\text{AgL}_2^+ + \text{L} = [\text{AgL}_3^+]$	-92	-68	-81

Анализ термодинамических функций показывает, что образование всех трёх частиц сопровождается выделением тепла.

Для расчёта концентраций отдельных комплексов, образующихся в системе серебро (I) – N,N-этилентииомочевина –  $\text{H}_2\text{O}$  с использованием общих констант устойчивости нами были рассчитаны мольные доли в соответствии с общим уравнением  $\alpha_i = [\text{ML}_i]/C_M$  при всех изученных температурах. На рисунке 4 в качестве примера приведена диаграмма распределения комплексов серебра(I) при 288К и ионной силе раствора 1 моль/л.

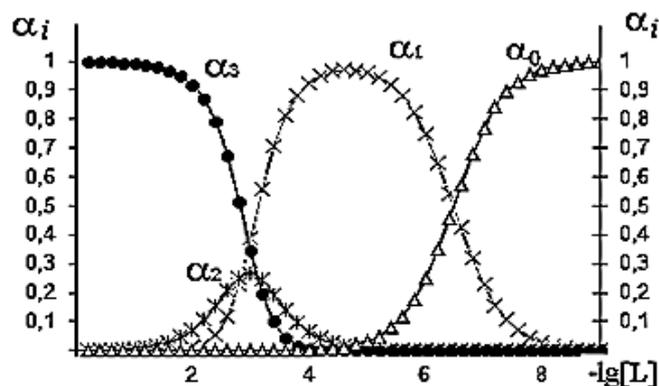


Рисунок 4. Диаграмма распределения N,N-этилентииомочевинных комплексов Ag (I) при 288 К, где  $\alpha_0$ - $\text{AgNO}_3$ ,  $\alpha_1$ - $[\text{AgL}^+]$ ;  $\alpha_2$ - $[\text{AgL}_2^+]$ ;  $\alpha_3$ - $[\text{AgL}_3^+]$ .

Анализ диаграмм распределения показывает, что при взаимодействии серебра (I) с N,N-этилентииомочевинной в пределах концентрации N,N-этилентииомочевинной равной  $1,0 \cdot 10^{-8}$  -  $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л в основном образуется и накапливается монозамещённый комплекс практически с 99,0%-ным выходом. С увеличением концентрации органического лиганда

наблюдается переход монозамещённого комплекса в двух - и постепенно в трёхзамещённый комплекс. Возрастание температуры влияет одновременно как на область существования, так и на выход образующихся комплексных форм. При этом  $\alpha_i^{\max}$  смещается в область более высоких значений равновесной концентрации N,N-этилентииомочевины, а выход комплексных форм в целом уменьшается.

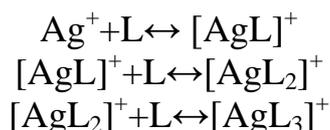
На величины констант устойчивости комплексных соединений в растворах наряду с другими факторами оказывает влияние ионная сила раствора. В этой связи нами был исследован процесс комплексообразования серебра (I) с N,N-этилентииомочевинной в водных растворах со значениями ионной силы равными 1 моль/л, 0,5 моль/л, 0,25 моль/л и 0,1 моль/л в интервале температур 288-328К.

Найденные нами при различных ионных силах концентрационные константы устойчивости были использованы для определения термодинамических констант устойчивости N,N-этилентииомочевинных комплексов Ag (I) графическим методом с использованием уравнения Васильева:

$$\lg \beta_0 = \lg \beta_c - \frac{\Delta v z^2 A \sqrt{J}}{1 + 1.6 \sqrt{J}} + bJ,$$

где  $\Delta v z^2 = \Delta v z^2_{\text{пр.р}} - \Delta v z^2_{\text{исх.в}}$ .

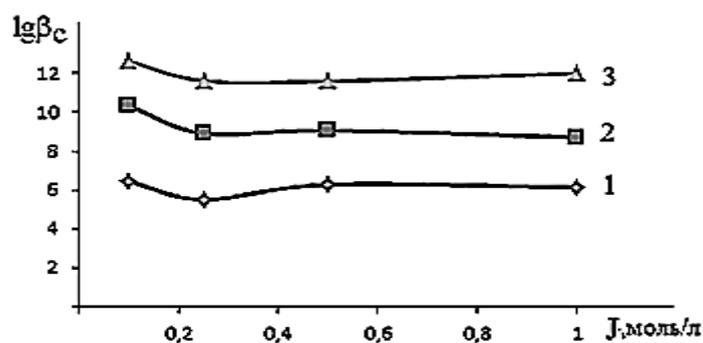
Из этого уравнения вытекает, что характер влияния ионной силы на термодинамические константы равновесия определяется знаком множителя  $\Delta v z^2$ . При  $\Delta v z^2 > 0$  константа равновесия с ростом ионной силы будет возрастать, при  $\Delta v z^2 < 0$  будет уменьшаться, а при  $\Delta v z^2 = 0$  становится мало зависимой от ионной силы. Константы равновесия изозарядных реакций ( $\Delta v z^2 = 0$ ), к которым относится исследуемая нами система  $\text{Ag}^+ - \text{N,N-этилентииомочевина} - \text{H}_2\text{O}$



зависят от ионной силы в значительно меньшей степени, о чём свидетельствуют полученные нами зависимости  $\lg \beta_c$  от J. Поскольку для изученной нами системы  $\Delta v z^2 = 0$ , то член

$$\frac{\Delta v z^2 A \sqrt{J}}{1 + 1.6 \sqrt{J}}$$

в уравнении Васильева становится равным нулю. Поэтому для определения термодинамических констант мы построили зависимость  $\lg \beta_c = f(J)$  (рисунок 5).



**Рисунок 5. Графическое определение термодинамических констант устойчивости N,N-этилентиомочевинных комплексов Ag (I) в растворах нитрата натрия при 298 К: 1- [AgL]<sup>+</sup>; 2-[AgL<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; 3-[AgL<sub>3</sub>]<sup>+</sup>.**

Определенные при 298К значения термодинамических констант оказались следующими:  $\beta_1^0 = 1,12 \cdot 10^6$ ;  $\beta_2^0 = 7,41 \cdot 10^9$ ;  $\beta_3^0 = 1,32 \cdot 10^{12}$ .

Исследование комплексообразования тиомочевинных и аминных комплексов серебра (I) в смешанных растворителях по данным научной литературы показало, что на устойчивость координационных соединений в смешанных растворителях, кроме других факторов влияет и природа связи металл-лиганд. В этой связи для установления влияния смешанного растворителя на устойчивость комплексов серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной нами исследовано комплексообразование серебра (I) с этим органическим лигандом в водно-спиртовых растворах, содержащих 25, 50, 75 и 85% этилового спирта.

Устойчивость образующихся комплексных частиц определяли методом Ледена. В таблице 4 приведены общие константы устойчивости комплексов серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной в воде и водно-этанольных растворах при 298К.

Таблица 4

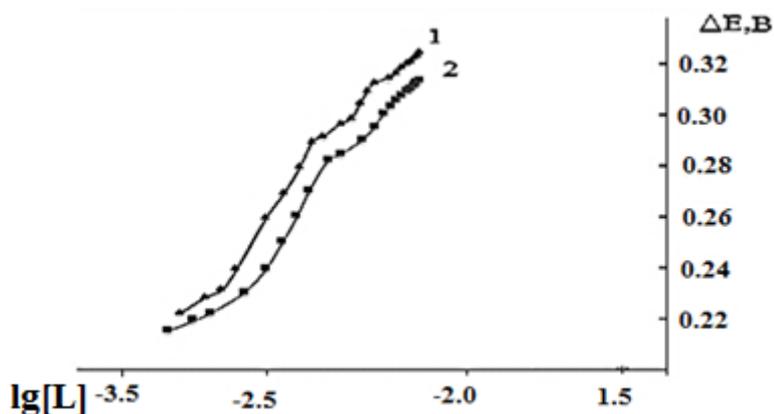
Значения общих констант устойчивости комплексов серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной в воде и водно-этанольных растворах при 298К

Этанол	lgβ <sub>1</sub>	lgβ <sub>2</sub>	lgβ <sub>3</sub>
0	6,13±0,02	8,70±0,02	12,00±0,01
25%	6,33 ±0,03	9,32±0,01	12,51±0,02
50%	6,54 ±0,04	9,62±0,05	12,64±0,09
75%	6,76 ±0,01	9,92±0,01	12,98±0,09
85%	6,99 ±0,01	10,20±0,01	13,09±0,01

Из данных таблицы видно, что при увеличении концентрации неводного растворителя устойчивость всех комплексных форм возрастает.

Для определения количества частиц, образующихся при взаимодействии серебра (I) с 1-формил-3-тиосемикарбазидом, по данным потенциометрического титрования, нами был использован метод,

предложенный Яцимирским К.Б. На рисунке 6 в качестве примера представлены кривые зависимости  $\Delta E = f(-\lg[L])$  при ионной силе раствора 1 моль/л и температурах 318 и 328 К. Форма кривых, приведённых на рисунке 6, свидетельствует о протекании ступенчатого комплексообразования между ионом серебра (I) и 1-формил-3-тиосемикарбазидом. Угол наклона этих зависимостей при избытке 1-Ф-3-ТСК составляет 0,17 и 0,19 В/моль/л соответственно, что соответствует присоединению трёх молекул 1-Ф-3-ТСК к иону серебра (I).



**Рисунок 6. Зависимость  $\Delta E = f(-\lg[L])$  для 1-формил-3-тиосемикарбазидных комплексов серебра(I) при: 1-318К; 2-328К.**

На кривых зависимости  $\Delta E = f(-\lg[L])$  имеются три прямолинейных участка, которые соответствуют образованию комплексных частиц состава  $[AgL]^+$ ,  $[AgL_2]^+$  и  $[AgL_3]^+$ . Для определения общих констант устойчивости 1-Ф-3-ТСК комплексов серебра (I) данные потенциометрического титрования обрабатывались методом Ледена.

Таблица 5

Значения общих констант устойчивости 1-Ф-3-ТСК комплексов Ag (I) при 273-328К, определённые методом Ледена.  $J=1,0$  моль/л

T, K	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_3$
273	$1,58 \cdot 10^7$	$1,02 \cdot 10^{10}$	$3,98 \cdot 10^{12}$
288	$1,48 \cdot 10^7$	$6,61 \cdot 10^9$	$1,99 \cdot 10^{12}$
298	$1,41 \cdot 10^7$	$1,74 \cdot 10^9$	$1,73 \cdot 10^{12}$
308	$1,29 \cdot 10^7$	$8,71 \cdot 10^9$	$1,15 \cdot 10^{13}$
318	$5,75 \cdot 10^5$	$4,07 \cdot 10^8$	$1,07 \cdot 10^{11}$
328	$5,25 \cdot 10^5$	$1,70 \cdot 10^8$	$5,50 \cdot 10^{10}$

Для 1-Ф-3-ТСК с увеличением температуры в целом наблюдается уменьшение значений общих констант устойчивости (табл.5). Температурный фактор по-разному влияет на величины общих констант устойчивости. Так, увеличение температуры от 273 до 328К приводит к

уменьшению  $\beta_1$  в 30,09 раза, а величин  $\beta_2$  и  $\beta_3$ , соответственно, в 60 и 72 раза.

С целью определения влияния ионной силы раствора на константы образования 1-Ф-3-ТСК комплексов серебра (I) нами также были поставлены опыты при ионных силах раствора, равных 0,5 моль/л, 0,25 моль/л и 0,1 моль/л при 288-328К. Анализ полученных данных показал, что величины общих констант устойчивости при всех ионных силах с понижением температуры имеют тенденцию к уменьшению.

Проведённые нами исследования по изучению комплексообразования серебра (I) с 1-Ф-3-ТСК и сопоставление полученных значений констант образования 1-Ф-3-ТСК комплексов серебра (I) с константами образования тиосемикарбазидных комплексов серебра (I) показали, что численные значения констант близки друг другу, (например для тиосемикарбазидного комплекса при температуре 298К величина  $\beta_3$  равна  $5,7 \cdot 10^{12}$ , а для 1-формил-3-тиосемикарбазидного комплекса  $\beta_3=1,73 \cdot 10^{12}$ ). Этот экспериментальный факт свидетельствует о том, что введение формильной группы в молекулу тиосемикарбазиды, не влияет на способ её координации к серебру (I).

С практической и теоретической точки зрения актуальным является исследование комплексообразования серебра (I) с 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом (1-А-3-ТСК), так как информация по константам устойчивости 1-А-3-ТСК комплексов серебра (I) дает возможность установить ряд в изменении устойчивости комплексов серебра (I) с тиосемикарбазидом и его ацилпроизводными.

Состав и константы устойчивости комплексных частиц, образующихся при взаимодействии Ag (I) с 1-А-3-ТСК, рассчитывали по методике, предложенной Фридманом, Леденом и нелинейным методом наименьших квадратов. В таблице 6 приведены усреднённые значения общих констант устойчивости 1-ацетил-3-тиосемикарбазидных комплексов Ag (I) при 288-328К, найденные тремя разными методами при разных ионных силах раствора.

Таблица 6

Усреднённые значения общих констант устойчивости 1-ацетил-3-тиосемикарбазидных комплексов Ag (I) при 288-328К.

$J=0,1$  моль/л

<b>T, K</b>	<b>lg<math>\beta_1</math></b>	<b>lg<math>\beta_2</math></b>	<b>lg<math>\beta_3</math></b>
288	6,22±0,01	9,74±0,01	12,20±0,02
298	6,17±0,009	9,05±0,02	11,42±0,03
308	6,05±0,006	8,84±0,06	11,22±0,02
318	5,82±0,02	8,81±0,08	11,19±0,01
328	5,62±0,03	8,27±0,009	10,89±0,09

$J=0,25$  моль/л

<b>T, K</b>	<b><math>\lg\beta_1</math></b>	<b><math>\lg\beta_2</math></b>	<b><math>\lg\beta_3</math></b>
288	$7,22\pm 0,01$	$10,68\pm 0,02$	$12,46\pm 0,03$
298	$6,55\pm 0,009$	$9,95\pm 0,04$	$11,76\pm 0,003$
308	$6,06\pm 0,08$	$9,90\pm 0,03$	$11,45\pm 0,002$
318	$5,81\pm 0,01$	$8,95\pm 0,009$	$11,44\pm 0,09$
328	$5,56\pm 0,02$	$8,21\pm 0,008$	$11,18\pm 0,01$

$J=0,5$  моль/л

<b>T, K</b>	<b><math>\lg\beta_1</math></b>	<b><math>\lg\beta_2</math></b>	<b><math>\lg\beta_3</math></b>
288	$6,92\pm 0,01$	$9,75\pm 0,008$	$12,01\pm 0,009$
298	$6,72\pm 0,05$	$9,64\pm 0,009$	$11,82\pm 0,007$
308	$6,66\pm 0,01$	$9,45\pm 0,01$	$11,56\pm 0,09$
318	$6,45\pm 0,01$	$8,91\pm 0,02$	$11,50\pm 0,01$
328	$6,04\pm 0,07$	$8,41\pm 0,01$	$11,38\pm 0,02$

$J=1$  моль/л

<b>T, K</b>	<b><math>\lg\beta_1</math></b>	<b><math>\lg\beta_2</math></b>	<b><math>\lg\beta_3</math></b>
288	$6,45\pm 0,09$	$8,87\pm 0,002$	$11,08\pm 0,01$
298	$6,23\pm 0,002$	$8,59\pm 0,04$	$10,92\pm 0,002$
308	$5,93\pm 0,001$	$8,56\pm 0,06$	$10,88\pm 0,001$
318	$5,91\pm 0,03$	$8,45\pm 0,001$	$10,61\pm 0,09$
328	$5,86\pm 0,08$	$8,15\pm 0,003$	$10,52\pm 0,01$

С возрастанием температуры величины общих констант устойчивости 1-А-3-ТСК комплексов серебра (I) при всех ионных силах уменьшаются. Влияние стерического фактора на комплексообразование серебра (I) с 1-А-3-ТСК проявляется в уменьшении ступенчатых констант устойчивости с возрастанием количества молекул 1-А-3-ТСК во внутренней сфере комплекса. При этом устойчивость монозамещённого комплекса в два раза больше, чем двух- и трёхзамещённого комплексов. С возрастанием ионной силы раствора от 0,1 до 0,5 моль/л для монозамещённого комплекса при 298К наблюдается возрастание общих констант устойчивости, а при переходе от 0,5 к 1 моль/л величины общих констант устойчивости уменьшаются. Такая же закономерность наблюдается для трёхзамещённого комплекса. Для двухзамещённого комплекса уменьшение общих констант устойчивости происходит при переходе от ионной силы 0,25 к 0,5 моль/л.

Проведенные нами исследования показали, что в интервале температур 288-328К устойчивость комплексов серебра (I) с 1-А-3-ТСК меньше, чем комплексов с 1-Ф-3-ТСК. Так, величина  $\lg\beta_3$  для комплексов

серебра (I) с этими лигандами при 288К в зависимости от ионной силы изменяется следующим образом:

J, моль/л	0,1	0,25	0,5	1,0
1-Ф-3-ТСК ( $\lg\beta_3$ )	12,85	12,67	12,53	12,30
1-А-3-ТСК ( $\lg\beta_3$ )	12,20	12,46	12,01	11,08

Проведёнными исследованиями установлено, что в зависимости от природы лиганда устойчивость трёхзамещённых комплексов серебра (I) с тиосемикарбазидом ( $\lg\beta_3=12,76$ ) и его ацилпроизводными при 298К и ионной силе раствора 1 моль/л изменяется в следующем ряду: ТС>1-Ф-3-ТСК>1-А-3-ТСК. Близость численных значений констант устойчивости тиосемикарбазидных, 1-формил-3-тиосемикарбазидных и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидных комплексов свидетельствует о том, что все три соединения координируются к серебру (I) посредством одного и того же атома. Уменьшение общих констант устойчивости комплексов серебра в вышеприведённом ряду связано с перераспределением электронной плотности в молекуле тиосемикарбазидов, и видимо её уменьшение на атоме серы, посредством которого предположительно происходит координация тиосемикарбазидов и его производных к серебру (I).

**В четвёртой главе** приводятся результаты исследования по установлению состава и строения синтезированных комплексов серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной (ЭТМ), 1-формил-3-тиосемикарбазидом и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом. Для установления типа электролита, к которым относятся полученные координационные соединения, были изучены их электропроводность в воде и этиловом спирте.

Таблица 7

Данные концентрационной зависимости молярной электрической проводимости комплексов серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной, 1-формил-3-тиосемикарбазидом- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом в воде при 298К

№ п/п	Соединение	$\mu, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$			
		Концентрация комплекса, моль/л			
		$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-5}$
1	$[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_2 (\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$	85,0	87,5	100,0	105,0
2	$[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{NO}_3]$	59,0	65,0	98,0	110,0
3	$[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{Cl}]$	92,0	98,0	100,0	118,0
4	$[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{HSO}_4]$	89,0	95,2	105,0	108,0
5	$[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{Br}]$	46,0	50,0	85,0	99,0
6	$[\text{Ag}(1\text{-Ф-3-ТСК})_3 \text{NO}_3]$	125,0	130,0	147,0	151,0
7	$[\text{Ag}(1\text{-Ф-3-ТСК})_3\text{HSO}_4]$	117,0	120,0	125,0	130,0
8	$[\text{Ag}(1\text{-А-3-ТСК})_3 \text{NO}_3]$	74,0	97,5	100,0	106,0

Проведённые исследования показали, что при концентрации  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л и температуре 298К в воде, соединение состава  $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$  имеет значение молярной электропроводности, равное  $85,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ , для  $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{NO}_3]$  при этой же температуре электропроводность равна  $59,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Сульфатный комплекс при концентрации  $1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л в воде имеет значение молярной электропроводности равное  $89,0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что все синтезированные соединения серебра (I) с N,N-этилентииомочевинной имеют электропроводность соответствующую соединениям неэлектролитного типа. Для 1-ацетил-3-тиосемикарбазидного комплекса состава  $[\text{Ag}(1\text{-А-3-ТСК})_3\text{NO}_3]$  в воде электрическая проводимость при 298К равна  $74 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ , что характерно для соединений неэлектролитного типа. Изучение молярной электрической проводимости 1-формил-3-тиосемикарбазидных комплексов серебра (I), которым по данным элементного анализа соответствуют формулы  $[\text{Ag}(1\text{-Ф-3-ТСК})_3\text{NO}_3]$  и  $[\text{Ag}(1\text{-Ф-3-ТСК})_3\text{HSO}_4]$ , показало, что они в воде имеют значение электропроводности, близкое к электролитам один к одному (таблица 9).

Для изучения электропроводности синтезированных комплексных соединений наряду с водой нами был использован безводный этиловый спирт, в котором полученные комплексные соединения растворяются. Проведенные нами исследования показали, что в целом, электрическая проводимость полученных соединений, как в воде, так и в этиловом спирте соответствуют соединениям неэлектролитного типа. Исключение составляют 1-формил-3-тиосемикарбазидные комплексы серебра (I), которые в воде проявляют электрическую проводимость, соответствующую электролитам типа 1:1, а в этиловом спирте их электропроводность соответствует неэлектролитам. Этот экспериментальный факт связан либо с протеканием гидролиза 1-формил-3-тиосемикарбазидных комплексов серебра (I), либо с замещением нитратных и сульфатных ионов на молекулу воды во внутренней сфере комплексов.

Для установления способа координации N,N-этилентииомочевинной, 1-формил-3-тиосемикарбазидна и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидна к серебру (I) проводили ИК-спектроскопические исследования. Проведённые исследования показали, что в ИК спектре некоординированной N,N-этилентииомочевинной в области  $600\text{-}850 \text{ см}^{-1}$  проявляются три полосы при  $604 \text{ см}^{-1}$ ,  $611 \text{ см}^{-1}$  и  $678 \text{ см}^{-1}$ . В эти полосы определенный вклад вносит C=S группа. Полоса N,N-этилентииомочевинной при  $678 \text{ см}^{-1}$ , снижая свою интенсивность в два раза в ИК спектре комплекса состава  $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ , проявляется при  $663 \text{ см}^{-1}$ . В ИК спектре комплекса состава  $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{NO}_3]$  эта полоса обнаружена при  $670 \text{ см}^{-1}$ . Что касается полос, проявляющихся в спектре N,N-этилентииомочевинной при  $604 \text{ см}^{-1}$  и  $611 \text{ см}^{-1}$ , то они также, снижая свою интенсивность, накладываются друг на друга и проявляются в ИК спектре  $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$  при  $582 \text{ см}^{-1}$ , а в

спектре  $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{NO}_3]$  при  $590 \text{ см}^{-1}$  соответственно. Низкочастотные смещения полос, в которые вносит вклад  $\text{C}=\text{S}$  группа, свидетельствуют в пользу участия атома серы молекулы  $\text{N,N}$ -этилентиомочевины в координации с  $\text{Ag}(\text{I})$ .

Определенные изменения в спектрах синтезированных комплексов по отношению к некоординированной  $\text{N,N}$ -этилентиомочевине наблюдаются в области  $1400\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$ . В ИК спектре  $\text{N,N}$ -этилентиомочевины в области  $1400\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$  проявляются полосы средней интенсивности при  $1450 \text{ см}^{-1}$ ,  $1470 \text{ см}^{-1}$ ,  $1477 \text{ см}^{-1}$  и  $1493 \text{ см}^{-1}$ . В спектре комплекса состава  $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$  мы наблюдаем только две полосы при  $1477 \text{ см}^{-1}$  и  $1458 \text{ см}^{-1}$ . В спектре комплекса  $[\text{Ag}(\text{ЭТМ})_3\text{NO}_3]$  в этой области обнаружены полосы при  $1406 \text{ см}^{-1}$ ,  $1444 \text{ см}^{-1}$ ,  $1450 \text{ см}^{-1}$  и  $1481 \text{ см}^{-1}$ . Сопоставление спектров комплексов со спектром  $\text{N,N}$ -этилентиомочевины в области  $1400\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$  показывает, что все полосы, имеющиеся в спектре  $\text{N,N}$ -этилентиомочевины в этой области, претерпевают низкочастотное смещение. Факт низкочастотного смещения полос в области  $1400\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$  является также следствием участия атома серы молекулы  $\text{N,N}$ -этилентиомочевины в координации с серебром (I).

В области  $1500\text{-}1600 \text{ см}^{-1}$  в ИК спектре  $\text{N,N}$ -этилентиомочевины наблюдаются полосы поглощения средней и сильной интенсивности при  $1512 \text{ см}^{-1}$ ,  $1527 \text{ см}^{-1}$  и  $1535 \text{ см}^{-1}$ . В ИК спектре комплекса состава  $[\text{AgL}_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$  полосы лиганда при  $1527 \text{ см}^{-1}$  и  $1535 \text{ см}^{-1}$  накладываются и проявляются при  $1529 \text{ см}^{-1}$ , полоса при  $1512 \text{ см}^{-1}$  в спектре комплекса проявляется при  $1510 \text{ см}^{-1}$ . По данным научной литературы в эти полосы основной вклад вносят  $\text{HNC}$ ,  $\text{HNH}$  группы. Незначительное смещение полос, ответственных за  $\text{HNC}$ ,  $\text{HNH}$  группы, свидетельствует в пользу неучастия атома азота молекулы  $\text{N,N}$ -этилентиомочевины в координации с серебром (I). В пользу такого предположения свидетельствует и то, что полосы, ответственные за валентные колебания  $\text{NH}$  группы, проявляющиеся в ИК спектре  $\text{N,N}$ -этилентиомочевины в области  $3250\text{-}3350 \text{ см}^{-1}$ , в спектрах комплексов не претерпевают значительных изменений.

В соответствии с литературными данными в области  $500\text{-}650 \text{ см}^{-1}$  могут проявляться полосы, относящиеся к сложным валентно-деформационным колебаниям связей и углов  $\text{SCN}$ ,  $\text{CNN}$ ,  $\text{NNH}$ ,  $\text{HCN}$  в молекуле тиосемикарбазида и его производных. В области  $400\text{-}700 \text{ см}^{-1}$  в ИК спектре 1-формил-3-тиосемикарбазида проявляются полосы при  $440 \text{ см}^{-1}$ ,  $505 \text{ см}^{-1}$ ,  $528 \text{ см}^{-1}$ ,  $607 \text{ см}^{-1}$  и плечо при  $640 \text{ см}^{-1}$ . В ИК спектре комплекса состава  $[\text{Ag}(1\text{-Ф-3-ТСК})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$  в этой области нами обнаружены полосы при  $414 \text{ см}^{-1}$ ,  $509 \text{ см}^{-1}$ ,  $594 \text{ см}^{-1}$  и  $648 \text{ см}^{-1}$ . Сравнение ИК спектра комплекса и некоординированного 1-формил-3-тиосемикарбазида в области  $400\text{-}700 \text{ см}^{-1}$  показывает, что большинство полос претерпевают низкочастотное смещение. Так, полоса при  $440 \text{ см}^{-1}$  в спектре комплекса смещена на  $26 \text{ см}^{-1}$  и проявляется при  $414 \text{ см}^{-1}$ . Полосы, имеющиеся в спектре 1-формил-3-тиосемикарбазида при  $505 \text{ см}^{-1}$  и  $528 \text{ см}^{-1}$ ,

в спектре комплекса проявляются в виде одной полосы при  $509\text{ см}^{-1}$ . Полоса 1-формил-3-тиосемикарабазида при  $607\text{ см}^{-1}$  в спектре комплекса обнаружена при  $594\text{ см}^{-1}$ .

В области  $1100\text{-}1500\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре 1-формил-3-тиосемикарабазида проявляются полосы средней и сильной интенсивности при  $1165\text{ см}^{-1}$ ,  $1222\text{ см}^{-1}$ ,  $1296\text{ см}^{-1}$ ,  $1369\text{ см}^{-1}$  и  $1460\text{ см}^{-1}$ . В ИК спектре комплекса  $[\text{Ag}(1\text{-Ф-3-ТСК})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$  в этой области обнаружены полосы при  $1199\text{ см}^{-1}$ ,  $1276\text{ см}^{-1}$ ,  $1375\text{ см}^{-1}$ ,  $1384\text{ см}^{-1}$  и  $1419\text{ см}^{-1}$ . При сопоставлении ИК спектра 1-формил-3-тиосемикарабазида и комплекса в этой области выявлено, что интенсивная полоса, проявляющаяся в спектре 1-формил-3-тиосемикарабазида при  $1460\text{ см}^{-1}$ , в спектре комплекса смещена на  $41\text{ см}^{-1}$  и проявляется при  $1419\text{ см}^{-1}$ . В соответствии с литературными данными в полосу при  $1460\text{ см}^{-1}$  могут внести вклад группы  $\text{NHC}$ ,  $\text{NCS}$ ,  $\text{CN}$ . Низкочастотное смещение претерпевают также полосы при  $1296\text{ см}^{-1}$ ,  $1222\text{ см}^{-1}$  и  $1165\text{ см}^{-1}$ , которые в ИК спектре комплекса обнаружены при  $1276\text{ см}^{-1}$ ,  $1199\text{ см}^{-1}$  и  $1087\text{ см}^{-1}$  соответственно. В вышеуказанные полосы определённый вклад вносит  $\text{C}=\text{S}$  группа. Низкочастотное смещение полос, в которые существенный вклад вносит  $\text{C}=\text{S}$  группа, свидетельствует в пользу участия атома серы в координации с серебром  $\text{Ag (I)}$ .

В ИК спектре 1-ацетил-3-тиосемикарабазида в области  $400\text{-}700\text{ см}^{-1}$  проявляются полосы при  $470\text{ см}^{-1}$ ,  $526\text{ см}^{-1}$ ,  $557\text{ см}^{-1}$ ,  $597\text{ см}^{-1}$  и  $690\text{ см}^{-1}$ . В ИК спектре комплекса состава  $[\text{Ag}(1\text{-А-3-ТСК})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$  в изучаемой области нами обнаружены полосы при  $470\text{ см}^{-1}$ ,  $516\text{ см}^{-1}$ ,  $556\text{ см}^{-1}$  и  $650\text{ см}^{-1}$ . Сопоставление ИК спектра 1-ацетил-3-тиосемикарабазида со спектром  $[\text{Ag}(1\text{-А-3-ТСК})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$  показало, что низкочастотные смещения претерпевают полосы лиганда при  $690\text{ см}^{-1}$  и  $597\text{ см}^{-1}$ . В ИК спектре комплекса эти полосы обнаружены при  $650\text{ см}^{-1}$  и  $556\text{ см}^{-1}$ . Остальные полосы, проявляющиеся в спектре 1-ацетил-3-тиосемикарабазида в области  $400\text{-}700\text{ см}^{-1}$ , в спектре комплекса проявляются в той же области практически без изменений. Низкочастотное смещение полос при  $650\text{ см}^{-1}$  и  $556\text{ см}^{-1}$ , в которые определённый вклад вносит  $\text{C}=\text{S}$  группа, свидетельствует в пользу участия в координации с серебром  $\text{(I)}$  атома серы молекулы 1-ацетил-3-тиосемикарабазида.

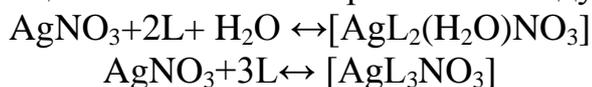
Полосы, относящиеся к колебанию  $\text{C}=\text{O}$  амидной группы, в спектре 1-ацетил-3-тиосемикарабазида обнаружены при  $1680\text{ см}^{-1}$  и  $1650\text{ см}^{-1}$ . В спектре комплекса эти полосы, снижая свою интенсивность, проявляются при  $1675\text{ см}^{-1}$  и  $1656\text{ см}^{-1}$ . Что касается полос, ответственных за валентные колебания  $\nu(\text{NH})$  молекулы 1-ацетил-3-тиосемикарабазида, то они в ИК спектре обнаружены при  $3147\text{ см}^{-1}$  и  $3309\text{ см}^{-1}$ . В спектре комплекса эти полосы обнаружены в той же области, что и в спектре 1-ацетил-3-тиосемикарабазида.

Для установления строения синтезированных комплексных соединений и способа их координации к серебру  $\text{(I)}$  наряду с ИК спектроскопией нами была использована ПМР – спектроскопия. При

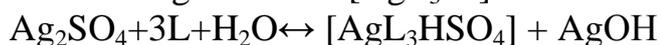
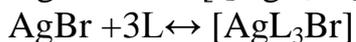
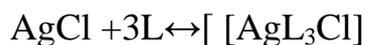
сопоставлении ПМР спектра 1-Ф-3-ТСК со спектрами комплексов обнаружено незначительное смещение некоторых полос, что вероятно, связано с перераспределением электронной плотности в молекуле 1-Ф-3-ТСК в результате координации. В спектре некоординированного 1-Ф-3-ТСК сигналы протонов могут быть отнесены следующим образом: 3,5 м.д. – резонанс протонов NH<sub>2</sub>-NH- группы; 4,3; 9,3; м.д. - резонанс протонов NH- групп. В спектрах комплексов сигналы протонов NH<sub>2</sub>-NH и NH-групп претерпевают незначительные высокополные и низкополные сдвиги. Протоны СН карбонильной группы остаются без изменения в спектрах синтезированных комплексов. Эти данные дают основание предположить о неучастии атомов азота NH и NH<sub>2</sub>- групп и кислорода карбонильной группы в координации с серебром (I). Полученные данные находятся в согласии с данными ИК спектроскопических исследований, в соответствии с которыми атомы азота и кислорода не участвуют в координации с серебром (I), а координация осуществляется посредством атома серы.

С целью получения сведений о кристаллической структуре комплексов нами были проведены рентгенографические исследования. Проведённые исследования показали, что среди синтезированных комплексов серебра (I) только трёхзамещённые комплексы являются высоко кристаллическими. На рентгенограммах этих комплексов наблюдается большое количество резких рефлексов. При переходе от AgNO<sub>3</sub> к [Ag(ЭТМ)<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>] наблюдается тенденция смещения положения характеристических линий от базисных плоскостей на рентгенограммах в сторону малых значений 2θ. Это смещение, вероятно, обусловлено изменением параметра ячейки при замене нитратных ионов на органический лиганд.

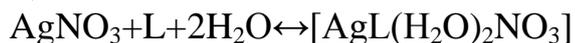
Данные элементного анализа, кондуктометрических, ИК и ПМР-спектроскопических исследований позволили нам предложить наиболее вероятные реакции образования комплексных соединений серебра (I) с N,N-этилентииомочевинной, 1-формил-3-тиосемикарбазидом и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом в водных растворах. Реакции образования нитратных комплексов серебра (I) с N,N-этилентииомочевинной в зависимости от соотношения реагирующих компонентов протекают следующим образом:



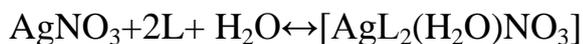
Проведенные исследования показали, что взаимодействие AgCl, AgBr и Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с N,N-этилентииомочевинной в соотношении 1:1 не приводит к каким-либо изменениям реакционной среды, то есть реакция комплексообразования не протекает. Однако увеличение соотношения исходных реагентов до 1:5 приводит к растворению AgCl, AgBr и Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в растворе, и через 30-50 минут нами было обнаружено выделение осадков белого цвета. Эти соединения растворимы в воде и образуются в соответствии с реакциями:



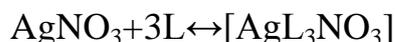
При прибавлении к водному раствору  $\text{AgNO}_3$  1-формил-3-тиосемикарбазида и 1-ацетил-3-тиосемикарбазида в соотношении  $1 \leq 1$  из раствора очень быстро выделяются осадки белого цвета. Данные элементного анализа показали, что в этих соединениях на 1 моль серебра (I) приходится 1 моль 1-формил-3-тиосемикарбазида или 1-ацетил-3-тиосемикарбазида. Образование этих комплексов можно представить следующей общей реакцией:



При соотношении  $\text{AgNO}_3$ :1-формил-3-тиосемикарбазид (1-ацетил-3-тиосемикарбазид), равном 1:2, из раствора выпадают осадки белого цвета, которым по данным элементного анализа соответствует общая формула  $[\text{AgL}_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ . Реакции образования этих комплексов можно представить уравнением:



При добавлении к раствору  $\text{AgNO}_3$ :1-формил-3-тиосемикарбазида (1-ацетил-3-тиосемикарбазида), при соотношении 1:4 и выше в начале наблюдаем образование осадков, а затем растворение этих осадков в избытке органических лигандов. При стоянии из растворов выпадает осадок белого цвета. Реакции образования этих соединений можно представить следующей общей реакцией:



Необходимо отметить, что взаимодействие  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$  и  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  с 1-формил-3-тиосемикарбазидом (1-ацетил-3-тиосемикарбазидом) протекает с образованием комплексов состава  $[\text{AgL}_3\text{Cl}]$ ,  $[\text{AgL}_3\text{Br}]$  и  $[\text{AgL}_3\text{HSO}_4]$ .

## Выводы

1. Методом потенциометрического титрования исследован процесс комплексообразования серебра (I) с N,N-этилентииомочевинной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом в интервале температур 288-328K при различных ионных силах. Показано, что серебро (I) с N,N-этилентииомочевинной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом реагирует ступенчато с образованием трёх комплексных частиц. Для всех комплексных частиц определены концентрационные и термодинамические константы устойчивости.
2. Показано, что численные значения общих констант устойчивости комплексов серебра (I) с N,N-этилентииомочевинной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом с возрастанием температуры уменьшаются. Обнаружена закономерность в изменении ступенчатых констант устойчивости, которые с возрастанием количества молекул органических лигандов во внутренней сфере

комплексов уменьшаются. Установлено, что константа устойчивости монозамещённого комплекса серебра (I) с изученными лигандами в два раза превосходит устойчивость двух- и трёхзамещённых комплексов, что связано со стерическими факторами. Предложен ряд в изменении устойчивости комплексов при 298К: 1-Ф-3-ТСК>1-А-3-ТСК>ЭТМ.

3. Показано, что ионная сила раствора не влияет на количество частиц, образующихся при взаимодействии серебра (I) с N,N-этилен-тиомочевинной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом, но оказывает влияние на численные значения общих констант устойчивости.
4. Установлено, что возрастание концентрации органического растворителя в составе водно-этанольного раствора приводит к увеличению общих констант устойчивости N,N-этилен-тиомочевинных комплексов серебра (I).
5. Методом температурного коэффициента определены изменения энтальпии реакции образования комплексов, вычислены значения свободной энергии Гиббса и энтропии, которые позволили определить степень самопроизвольности реакций и закономерность влияния природы лиганда на процесс комплексообразования.
6. Разработаны условия синтеза и получены в твёрдом виде 17 новых координационных соединений серебра (I) с N,N-этилен-тиомочевинной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом. Полученные соединения охарактеризованы различными независимыми физико-химическими методами исследования. ИК спектроскопическим методом показано, что координация молекул N,N-этилен-тиомочевинной, 1-формил-3-тиосемикарбазидом и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом с серебром (I) происходит посредством атома серы.

**Основные положения диссертации отражены в следующих публикациях:**

1. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра (I) с N,N-этилен-тиомочевинной / А.С. Содатдинова, К.С. Мабаткадамова, С.М. Сафармамадов, А.А. Аминджанов // Изв. АН РТ. Отд. физ. - мат., хим., геол. и техн. наук.– Душанбе, 2012. – №4. – С.41-50.
2. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра (I) с N,N-этилен-тиомочевинной при 288-328К / А.С. Содатдинова, К.С. Мабаткадамова, С.М. Сафармамадов, А.А. Аминджанов // Доклады АН Республики Таджикистан. – Душанбе, 2013 – Т. 56, №7. – С. 541-547.
3. Аминджанов, А. А. Комплексообразование серебра (I) с 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом при 273-328К / А.А. Аминджанов, К.С. Мабаткадамова, С.М. Сафармамадов, А.С.

- Содатдинова // Извест. высш. учеб. завед. Химия и химич. техн. Иваново, 2014. –Т.57. – №7. – С. 62-65.
4. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра (I) с 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом / А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадов, А.А. Амиджанов, К.С. Мабаткадамова // Вестник ТНУ. Сер. естеств. наук. – Душанбе, 2014. - № 1/1 – С. 119-123.
  5. Сафармамадов, С.М. Комплексные соединения серебра (I) с N,N-этиленгликольдиимидом / С.М. Сафармамадов, А.С. Содатдинова, // Вестник ТНУ. Сер. естеств. наук. – Душанбе, 2015. – № 1/1 – С.123-128.
- материалах научных конференций, симпозиумах и семинарах:**
6. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра (I) с 1-формил-3-тиосемикарбазидом / А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадов, К.С. Мабаткадамова // Сборник международной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения». – Душанбе, 2013 – С. 67-69.
  7. Содатдинова, А.С. Синтез и электрические свойства водных растворов координационных соединений Ag (I) с N,N-этиленгликольдиимидом / А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадов, Б.Имомназаров // Сборник международной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения». – Душанбе, 2013 – С. 70.
  8. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра с 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом / А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадов // Сборник республиканской конференции «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов» – Душанбе, 2013 – С.70.
  9. Содатдинова, А.С. Комплексообразование в системе серебро (I) – 1-ацетил-3-тиосемикарбазид–H<sub>2</sub>O /А.С. Содатдинова, С.А. Самадов, С.М. Сафармамадов // Материалы X региональной студенческой научной конференции с международным участием «Фундаментальные науки - специалисту нового века». – Иваново, 2014 – С.155.

**Сдано в набор 05.03.2016 г.  
Подписано в печать 03.03.2016 г.  
Формат 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>, усл. п.л. 1,5  
Заказ № 31. Тираж 100 экз.  
Отпечатано в типографии ТНУ  
г. Душанбе, ул. Лахути, 2**