

**ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

*На правах рукописи*



**МИРЗОХОНОВ ДИЛОВАР ЧУПОНОВИЧ**

**ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Cd(II) С  
2-МЕТИЛИМИДАЗОЛОМ И  
1-МЕТИЛ-2-МЕРКАПТОИМИДАЗОЛОМ В ВОДЕ И  
ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

Специальность: 1.4.4 – физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

**Научный руководитель:**  
доктор химических наук,  
профессор Сафармамадзода  
Сафармамад Муборакшо

Душанбе – 2023

## О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
<b>ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ.....</b>	4
<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	5
<b>ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР</b>	
1.1. Комплексные соединения имидазолов с элементами 12 группы периодической системы.....	13
1.2. Комплексные соединения d-переходных металлов с азот- и серосодержащими органическими лигандами.....	19
1.3. Комплексообразование ионов d-переходных металлов с органическими лигандами в водно-органических растворителях..	35
1.4. Выводы по обзору литературы.....	47
<b>ГЛАВА II. ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КАДМИЯ(II) С 2-МЕТИЛИМИДАЗОЛОМ И 1-МЕТИЛ-2-МЕРКАПТОИМИДАЗОЛОМ</b>	
2.1. Методика и техника потенциометрических измерений. Применяемые в работе вещества.....	49
2.2. Кислотно-основные равновесия в растворах 2-метилимидазола и 1-метил-2-меркаптоимидазола.....	51
2.3. Термодинамика комплексообразования кадмия(II) с 2-метилимидазолом.....	61
2.4. Термодинамика комплексообразования кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом.....	75
<b>ГЛАВА III. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Cd(II) С 2-МЕТИЛИМИДАЗОЛОМ И 1-МЕТИЛ-2-МЕРКАПТОИМИДАЗОЛОМ В ВОДНО – МЕТАНОЛЬНЫХ И ВОДНО – ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ</b>	
3.1. Комплексообразование кадмия(II) с 2-метилимидазолом в водно-спиртовых растворителях переменного состава .....	95

3.1.1. Сольватационные вклады реагентов в изменение энергии Гиббса переноса реакции комплексообразования кадмия(II) с 2-метилимидазолом в водно-этанольных растворителях .....	101
3.2. Комплексообразования кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-спиртовых растворителях .....	105
3.2.1. Сольватационные вклады реагентов в изменение энергии Гиббса переноса реакции комплексообразования кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом из воды в водно-этанольные растворители.....	112
<b>ВЫВОДЫ.....</b>	<b>116</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>118</b>

## ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ

2-МИ-2-метилимидазол  
1-М-2-МИ-1-метил-2-меркаптоимидазол  
ZnP-5,15-дипентил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфин  
Im-имидазол  
Py-пиридин  
DMP-3,5-диметилпиразол  
DMFA (DMF)-диметилформаид  
DMSO-диметилсульфоксид  
РСТА-рентгеноструктурный анализ  
ЯМР-ядерный магнитный резонанс  
ЭСП-электронный спектр поглощения  
УФ-ультрафиолетовый  
ИК-инфракрасный  
КП-координационный полиэдр  
МБИ- меркаптобензимидазол  
2-МБТ-2-меркаптобензотиазол  
АБТД-4-аминобенз-2,1,3-тиадиазол  
МБИ-2-метилбензимидазол  
ДМБИ-1,2-диметилбензимидазол  
hfac-гексафторацетилацетонат  
VIm-бензимидазол  
ОМБИ-2-оксиметилбензимидазол  
МИ-2-меркаптоимидазол  
ФМИ-4-фенил-2-меркаптоимидазол  
Tu, Thio-тиомочевина  
Ptu-N-фенилтиомочевина  
Vptu-N,N-дифенилтиомочевина  
PPtu-N-фенил-N-пропилтиомочевина  
Aptu-N-алил-N-пропилтиомочевина  
ОР – органический растворитель  
МЭА-моноэтаноламин  
ПАВ-поверхностно активные вещества

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Кадмий и его соединения находят применение в электронике, гальванотехнике и машиностроении. По классификации Пирсона кадмий(II) относится к промежуточным металлам. Координационная химия Cd(II) с органическими соединениями в основном представлена лигандами, содержащими в качестве донора атомы азота или серы и намного меньше с соединениями, где донором является атом кислорода. Координационные соединения Cd(II) с амидными и тиамидами лигандами служат прекурсорами для получения наночастиц металла и его сульфида, используются в качестве электролитов для гальванического кадмирования.

2-метилимидазол (2-МИ) и 1-метил-2-меркаптоимидазол (1-М-2-МИ) выбранные в качестве лигандов, обладая высокой донорной активностью, одновременно проявляют и биологическую активность. 2-МИ широко используется в качестве исходного сырья для получения противоинфекционных препаратов, а 1-М-2-МИ нашёл широкое применение в медицинской практике для лечения тиреотоксикоза. Производные имидазола находят все большее применение в качестве хемосенсоров для определения ионов тяжёлых металлов в водных и водно-органических растворителях. Координационные соединения 1-М-2-МИ с некоторыми d-металлами также проявляют высокую биологическую активность и в некоторых случаях эта активность выше, чем у свободного 1-М-2-МИ.

В научной литературе имеются отдельные сведения о синтезе и исследовании физико-химических свойств комплексных соединений кадмия(II) с 1-М-2-МИ. Установлено, что на координацию 1-М-2-МИ к кадмию(II) влияет pH раствора. 1-М-2-МИ в щелочных средах взаимодействует с кадмием(II), как хелатный лиганд в депротонированной форме посредством атомов серы и азота. В нейтральных и слабокислых средах 1-М-2-МИ координирует с кадмием(II) в виде нейтральной молекулы посредством атома серы. Вместе с тем, в литературе отсутствуют сведения об

исследовании процессов комплексообразования кадмия(II) с 1-М-2-МИ в растворе, приводящих к формированию указанных комплексов, не определялись их константы устойчивости и термодинамические характеристики. Для химии кадмия(II) с тиамидами лигандами практически отсутствуют данные о влиянии водно-органических растворителей на равновесие комплексообразования, хотя для других d-металлов такие исследования с лигандами аминного, карбоксилатного, аминокислотного типа проведены и выявлены ряд общих закономерностей в термодинамике реакций и сольватации реагентов. С научной точки зрения было бы правильно проанализировать применимость этих закономерностей и возможность использования водно-органических растворителей на смещение равновесий в растворах тиамидных лигандов.

Учитывая высокую биологическую активность 2-МИ и 1-М-2-МИ актуальным является исследование процесса комплексообразования кадмия(II) с перечисленными лигандами в воде и водно-спиртовых растворителях переменного состава. Установит динамику сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса реакции протонирования органических лигандов и их комплексообразование с кадмием(II) при переносе из воды в водно-спиртовые растворители.

**Степень научной разработанности, теоретико-методологические основы исследования.** Анализ и обобщение литературных источников показали, что в последние годы число публикаций, посвящённых взаимодействию кадмия(II) с амидными и тиамидными лигандами возрастает, что свидетельствует о значимости этих исследований для развития координационной химии кадмия(II). Это научное направление в республике Таджикистан развивается в работах научной школы, созданной профессором Аминджановым А.А. Проведёнными исследованиями показано, что кадмий(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в слабых кислотах реагирует ступенчато, координируя лиганд монодентатно по атому серы, а в

щелочных средах бидентатно по атому серы и пиридиновому азоту гетероцикла.

В работах зарубежных ученых С.М. Земсковой, Н.К. Шыйтыевой, Б.А. Селиванова и др. обобщены результаты исследования по комплексообразованию кадмия(II) с некоторыми производными имидазола. При этом большое внимание уделено синтезу, установлению состава и определению устойчивости комплексных соединений кадмия(II) с имидазолами.

Вместе с тем обобщение литературных источников к началу проведения наших исследований показали, что комплексообразование кадмия(II) с такими производными имидазола, как 2-метилимидазол и 1-метил-2-меркаптоимидазол в водных и водно-органических растворителях переменного состава остаются неизученными, хотя эти органические лиганды являются фрагментами многих биомолекул, лекарственных соединений и других практически важных веществ. Термодинамические исследования комплексообразования кадмия(II) с производными имидазола в водно-органических растворителях представлены в гораздо меньшей степени, что затрудняет проведение полного термодинамического анализа процесса.

При обсуждении результатов диссертации были использованы координационная теория Вернера, химическая теория растворов и сольватационно-термодинамический подход.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Целью настоящего исследования** явилось изучение кислотно-основных равновесий в растворах 2-метилимидазола и 1-метил-2-меркаптоимидазола, взаимодействия кадмия(II) с этими органическими лигандами в воде и водно-спиртовых растворителях переменного состава, определение термодинамических характеристик образующихся комплексов, выявление закономерностей влияния природы органического лиганда, температуры и растворителя на равновесие образования комплексов.

### **Задачи исследования:**

- методом рН метрического титрования исследовать кислотно-основные равновесия 2-МИ и 1-М-2-МИ в воде и водно-метанольных (этанольных) растворителях переменного состава. Выявить, как влияет введение заместителей в имидазольное кольцо на величину  $pK_a$ , дать объяснение влиянию растворителя на кислотно-основные равновесия органических лигандов с использованием сольватационно-термодинамического подхода;
- потенциметрическим методом с использованием кадмиевого ионоселективного электрода исследовать комплексообразования кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ в воде и водно-спиртовых растворителях переменного состава. Дать объяснение изменению устойчивости комплексов в зависимости от температуры и природы органического лиганда.
- рассчитать термодинамические функции реакции комплексообразования с использованием найденных констант устойчивости комплексов кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ, построить диаграммы распределения комплексов.
- установит степен влияния водно-метанольных и водно-этанольных растворителей на константы устойчивости комплексов кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ.
- установить влияние сольватации реагентов в изменении энергии Гиббса переноса реакции комплексообразования кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ при переносе из воды в водно-спиртовые растворители.

**Объектом исследования являются** кислотно-основные свойства 2-МИ и 1-М-2-МИ, комплексообразование кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ в водных и водно-спиртовых растворителях.

**Методы исследования.** При проведении исследования использованы методы рН и потенциметрического титрования. Для расчёта констант устойчивости комплексов использованы методы Ледена и Фридмана. С целью

установления влияния растворителя на кислотно-основные равновесия и протекании реакции комплексообразования использован сольватационно-термодинамический подход.

**Предметом исследования** являются реакции присоединения протона органическими лигандами, процессы комплексообразования кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ в широком пределе температуры в воде и водно-спиртовых растворителях переменного состава.

**Научная новизна исследования.** Впервые экспериментально определены константы устойчивости комплексов кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ в воде и водно-метанольных (этанольных) растворителях переменного состава. В тех же условиях определены величины констант ионизации ( $pK_a$ ) органических лигандов. Полученные экспериментальные данные проанализированы с позиции сольватационно-термодинамического подхода.

Установлено, что уменьшение основных свойств 2-метилимидазола при переносе из воды в водно-этанольные растворители возможно связано, с возрастанием сольватации протона. Показано, что введение меркапто-группы в молекулу имидазола приводит к уменьшению ее основных свойств, что определяется тион-тиольной перегруппировкой молекулы 1-М-2-МИ.

Впервые доказано, что кадмий(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ реагирует ступенчато с образованием четырёх комплексных форм. С возрастанием температуры константы устойчивости 2-МИ и 1-М-2-МИ комплексов кадмия(II) уменьшается, что свойственно для реакций, протекающих с выделением тепла. Установлено, что устойчивость комплексов, образующихся в результате реакции кадмия(II) с 2-МИ в водно-метанольных растворителях выше чем устойчивости комплексов образующихся в водном растворе. В водно-этанольных растворителях на зависимостях  $\lg\beta_i=(\chi_{EtOH})$  наблюдается минимум, а для 1-М-2-МИ комплексов наблюдается обратная зависимость.

Для монолигандного комплекса ( $[Cd1-М-2-МИ]^{2+}$ ) увеличение концентрации этанола в водно-этанольном растворителе приводит к

ослаблению сольватации как лиганда, так и ионов  $\text{Cd}^{2+}$ . Десольватация реагентов способствует увеличению устойчивости комплекса при переходе от воды к ее растворам с этанолом. При начальных добавках этанола наблюдается ослабление сольватации комплексной частицы, что соответствует изменениям в сольватном состоянии лиганда. С ростом концентрации этанола сольватная оболочка комплекса упрочняется и значения  $\Delta_{\text{tr}}G[\text{Cd1-M-2-МИ}]^{2+}$  все больше отличаются от  $\Delta_{\text{tr}}G(1\text{-M-2-МИ})$ , при этом величины  $\Delta_{\text{tr}}G[\text{Cd1-M-2-МИ}]^{2+}$  изменяются симбатно  $\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r1}}$ . Анализ сольватационных характеристик реагентов позволяет сделать вывод о том, что рост отрицательных значений  $\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r1}}$  определяется, преимущественно, разницей сольватационных вкладов комплексной частицы и лиганда.

**Научная и практическая значимость.** Полученные в работе экспериментальные данные и выявление закономерности изменения констант ионизации органических лигандов и констант устойчивости комплексных соединений в зависимости от природы растворителя, температуры и других факторов вносят вклад в развитие координационной и физической химии. Определённые при разных температурах величины констант устойчивости комплексов кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ, а также константы ионизации органических лигандов будут использованы в качестве справочного материала при создании баз термодинамических данных. На основе 2-МИ и 1-М-2-МИ могут быть разработаны эффективные сенсоры или тест-системы для определения  $\text{Cd}^{2+}$  в воде и водно-органических растворах.

**Положения, выносимые на защиту:**

- экспериментальные данные и их обобщения по кислотно-основным характеристикам 2-МИ и 1-М-2-МИ в воде и водно-метанольных (этанольных) растворителях переменного состава. Закономерности влияния сольватации реагентов на уменьшение основных свойств 2-МИ и 1-М-2-МИ при переносе из воды в водно-этанольные растворители.

- результаты исследования процесса образования координационных соединений кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ в воде и водно-спиртовых растворителях. Численные значения констант устойчивости и данные о влиянии температуры и ионной силы раствора на устойчивость образующихся комплексов. Влияния водно-метанольного и водно-этанольного растворителя на устойчивость комплексов кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ.
- значения величины термодинамических функций ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ) реакций образования комплексов кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ, влияние энтальпийного и энтропийного фактора на самопроизвольное протекание реакции комплексообразования.
- учёт сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса переноса реакции образования комплексов кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ из воды в водно-этанольные растворители.

**Достоверность результатов.** Достоверность полученных результатов обусловлено использованием в работе стандартизированных приборов и статистической обработкой результатов исследования.

**Личный вклад соискателя.** Автор диссертационной работы участвовал во всех этапах выполнения экспериментальных исследований, обработке полученных результатов, поиске и анализе научной литературы по теме диссертации. Обсуждение результатов и подготовка научных статей проводилось совместно с научным руководителем, д.х.н., профессором Сафармамадзода С.М.

**Апробация диссертации.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях:

**Международных:** XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Нижний-Новгород-2017; Международная конференция «Комплексные соединения и аспекты их применения» Душанбе–2018; Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы химии, применение и их перспективы»,

посвященная 60-летию кафедры органической химии и памяти д.х.н., профессора Халикова Ширинбека Халиковича. Душанбе-2021.

**Республиканских:** Республиканские научно-теоретические конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, Душанбе 2016-2021 годы.

**Опубликованные результаты диссертации.** По результатам исследований опубликованы 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации и 11 тезисов докладов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация изложена на 135 страницах основного текста и состоит из введения, трёх глав, выводов, включает 27 рисунка и 29 таблиц. Список использованной литературы включает 127 наименований.

## ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Комплексные соединения имидазолов с элементами 12 группы периодической системы

Кадмий и его соединения широко применяют в гальванотехнике, медицине, стеклоделии, фотографии в производстве люминофоров и силиконовых каучуков, а также красок различных цветов. Комплексные соединения на основе кадмия с амидами и тиаамидами являются прекурсорами для получения наноразмерных частиц этого металла, его оксида и сульфида.

В научной литературе имеются сведения о синтезе, строении, физико-химических свойств и термодинамических характеристиках координационных соединений кадмия с производными имидазола. Авторы работы [1] полярографическим методом изучали смешанные комплексные соединения карбоксилатов и дикарбоксилатов меди(II), цинка(II) и кадмия(II) с бензимидазолом, определены ступенчатые и общие константы устойчивости. Установлено влияние метиленовых, спиртовых и углерод-углеродных двойных связей на ступенчатые и общие константы устойчивости бензимидазол-карбоксилатных комплексов. Полярографические исследования изучаемых систем показали, что все они электрохимически обратимы и диффузионно-контролируемы. Установлено, что присутствие во внутренней координационной сфере комплекса карбоксилатного лиганда повышает устойчивость связи металл-бензимидазол. В работе [2] взаимодействием комплекса цинка, содержащего 5,15-дипентил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаметилпорфинам (ZnP) исследован процесс комплексообразования ZnP с амидными лигандами типа (L=2-метилимидазол (2-Me-Im), имидазол (Im), пиридин (Py), 3,5-диметилпиразол (DMP), диметилформамид (DMF)) спектрофотометрическим методом в растворе. Выявлена закономерность в увеличении констант устойчивости комплексов с ростом основности органического лиганда, которая находит отражение в электронных спектрах. Определены структуры соединений,

образующихся в результате межмолекулярного взаимодействия макроциклического комплекса с основаниями. Методом квантовой химии оптимизированы структуры молекул цинкпорфирина и его экстракомплексов. Получены геометрические и энергетические характеристики исследуемых макроциклических соединений. Авторы [3] синтезировали комплекс диэтилдитиокарбамата кадмия с имидазолом состава  $[(C_2H_5)_2NCS_2]_2Cd(C_3H_4N_2)$ . Методом рентгеноструктурного анализа (РСТА) найдено, что комплекс имеет мономерную молекулярную структуру с тетрагонально-пирамидальной координацией кадмия (узел  $CdS_4N$ ), имидазол координирован третичным атомом азота. Показано, что аналогичную структуру имеет и  $[(C_2H_5)_2NCS_2]_2Zn(C_3H_4N_2)$ . В результате термолиза комплекса  $[(C_2H_5)_2NCS_2]_2Cd(C_3H_4N_2)$  образуется  $\alpha$ -CdS.

В [4] взаимодействием хлоридов Zn(II), Cd(II) и других переходных металлов с 2-[бис(2-фенилэтил)тиофосфорилгидроксиметил]-1-органил имидазолами синтезированы ранее неописанные в литературе комплексы. Методом инфракрасной и ЯМР спектроскопии установлено, что в зависимости от природы имидазолфосфинсульфида происходит как монодентатная (по атому азота, находящегося в положении (1) гетероцикла), так и бидентатная координация через атомы азота и серы. Рентгеноструктурным анализом определена структура комплекса  $ZnCl_2 \cdot 2L$ , где L-2-[бис(2-фенилэтил) тиофосфорилгидроксиметил]-1-этилбензимидазол. Установлено, что две координированные молекулы 2-[бис(2-фенилэтил) тиофосфорилгидроксиметил]-1-этилбензимидазола в комплексе выполняют различные функции: первая выполняет сольватную функцию, а вторая, координирована через атомы N(1) и S к атому цинка по вершинам несколько искаженного тетраэдра.

Авторами [5] в зависимости от среды раствора получены разные по составу координационные соединения кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. Показано, что способ координации 1-метил-2-меркаптоимидазол к кадмию(II) во многом определяется pH среды. В кислых

средах происходит монодентатная координация посредством атома серы, а в щелочных бидентатно, через атом серы и пиридинового атома азота кольца, с образованием комплексного соединения хелатного типа.

Работа [6] посвящена синтезу комплексных соединений цинка и других переходных металлов с яблочной кислотой и имидазолом. Предложены оптимальные методики синтеза малатных комплексов этих металлов с имидазолом, изучены спектральные и термические свойства синтезированных комплексов. Методом изомолярных серий показано, что в бинарных системах протекает ступенчатое комплексообразование, определены константы устойчивости образующих комплексов. На основании данных ЭСП, УФ и ИК-спектров сделан вывод об участии в комплексообразовании с кобальтом(II), медью(II) и цинком(II) пиридинового атома азота имидазола.

Авторы [7] рентгеноструктурным анализом определили строение комплексного соединения состава  $[ZnCl_2L]L$ , где L-2-[Бис(2-фенилэтил)тиофосфорилгидроксиметил]-1-этилбензимидазол. Изучено, влияние межмолекулярных взаимодействий на конформацию молекулы (L) при комплексообразовании с  $ZnCl_2$ .

Авторами [8] для выяснения влияния заместителя в молекуле имидазола исследован процесс комплексообразования меди и цинка с винил и этилимидазол-бензимидазолом. Синтезированы комплексы  $[Cu(L)Cl_2]$  (I) и  $[Zn(L')Cl_2]$  (II), где L=2-(1-винилимидазол-2-ил)бензимидазол и L'=2-(1-этилимидазол-2-ил)бензимидазол. Методом рентгеноструктурного анализа установлена структура комплексов. При обсуждении результатов показано, что несмотря на близость состава лигандов, структуры комплексов I и II отличаются. По мнению авторов статьи, наблюдаемые отличия являются следствием электронной структуры металлов комплексообразователей. В комплексах лиганды выполняют бидентатно-хелатную функцию присоединяясь к металлам посредством атомов азота имидазолных колец, занимая в координационных полиэдрах по две вершины. Остальные вершины

заняты атомами хлора. Координационные полиэдры (КП) атомов металлов существенным образом отличаются. Для атома меди в комплекс I это сильно искаженный квадрат, а для цинка менее искажен тетраэдр.

В работе [9] разработаны условия выделения и изучены современными физико-химическими методами координационные соединения меди, цинка, кобальта и никеля с бензимидазолом. В состав синтезированных комплексов на один атом металла приходится две молекулы бензимидазола, независимо от природы комплексообразователя. ИК-спектроскопически и квантово-химически установлено, что молекула бензимидазола координирована металлами монодентатно через атом азота, а хлоридные лиганды образуют мостик между металлами.

В работе [10] приводятся данные о влиянии структуры ацидо-лиганда на координационную сферу металла центра в имидазольных комплексах цинка(II) и кадмия(II). Синтезированы комплексы составов  $ZnL_4SO_4$  (I) и  $CdSO_4 \cdot 2L \cdot 2H_2O$  (II). Методом элементного анализа, рентгенографии, термического анализа и инфракрасной спектроскопии исследованы важнейшие физико-химические свойства комплексов. Показано, что имидазол в комплексах монодентатно координирован к металлам, а способ координации сульфат-ионов в комплексах I и II различаются. В комплексе  $ZnL_4SO_4$  сульфат-ион проявляет свойства мостикового лиганда координируя металл монодентатно, а в  $CdSO_4 \cdot 2L \cdot 2H_2O$  сульфат-ион бидентатно координируясь, становится одновременно и мостиком.

Авторы [11] при сливании теплых метанольных (этанольных) растворов солей цинка(II) (кадмия(II)) с  $L^1=2-(4,5\text{-диметил-1H-имидазол-2-ил})$  пиридин и  $HL^2=2-(1\text{-гидрокси-4,5-диметил-1H-имидазол-2-ил})$  синтезировали комплексы  $ZnL^1Cl_2$ ,  $CdL^1Cl_2$ ,  $ZnL^2Cl_2 \cdot 1.5H_2O$ ,  $CdL^2Cl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $CdL^2Cl_2 \cdot MeOH \cdot H_2O$  и внутрикомплексные соединения  $ZnL^2_2 \cdot 2H_2O$ ,  $CdL^2_2$ . На основании проведенных исследований установлено, что 2-(4,5-диметил-1H-имидазол-2-ил) пиридин проявляет выраженные хемосенсорные свойства и может быть использован для определения цинка(II) и кадмия(II).

Аламанова Э.А. с соавторами [12] квантово-химическим методом исследовали пространственную и электронную структуру молекулы имидазола и комплексов магния и цинка с ним. Квантово-химические расчеты показали, что наибольший отрицательный заряд сконцентрирован на пиридиновом атоме азота имидазольного кольца в связи, с чем этот атом азота считается более предпочтительным центром координации при комплексообразовании.

В работе [13] изучена термическая устойчивость координационных соединений двухвалентных металлов с бензимидазолом методом термогравиметрии. На термогравиграмах комплексов общего состава  $MeCl_2 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O$  ( $Me = Cu, Zn$ ) при 130 – 140°C наблюдаются эндо-эффекты, связанные с удалением кристаллизационной воды из состава комплекса.

В работе [14] проведены квантово-химические и спектроскопические исследования комплексов некоторых переходных металлов в том числе и цинка(II) с бензимидазолом. На основании проведенных исследований установлено, что бензимидазол как монодентатный лиганд координирован металлами через пиридиновый атом азота. Выявлено, что строение координационного полиэдра определяется как природой центрального атома, так и лиганда, а также зависит от дентатности гетероцикла. Показано возможность образования искаженно-октаэдрической  $Co(NO_3)_2 \cdot 2C_7H_6N_2$  и искаженно-тетраэдрической формы комплексов:  $Me(NO_3)_2 \cdot 2C_7H_6N_2 \cdot 2H_2O$ , где  $Me = Cu(II), Zn(II), Ni(II)$ .

О синтезе и строении координационных соединений кобальта(II) и цинка(II) с имидазолом сообщают авторы [15]. Интерпретация ИК-спектров в области 250-4000  $cm^{-1}$  дала возможность авторам определить способ координации имидазола. Рентгенографическим анализом определены структурные параметры комплексов, а термогравиметрическим методом изучен процесс термического разложения синтезированных комплексов.

Авторами [16] выделены соединения состава  $\text{Hg}(\text{меркаптобензимидазол})_2\text{A}_2$  и  $\text{Hg}(\text{меркаптобензимидазол})_4\text{A}_2$ , где  $\text{A}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Установлена координационная насыщенность ионов  $[\text{Hg}(\text{МБИА})_2]^{2+}$  и  $[\text{Hg}(\text{МБИА})_4]^{2+}$  и явно выраженная способность к образованию водородных связей у координированных молекул МБИА в комплексе  $[\text{Hg}(\text{МБИА})_2]^{2+}$ . Результаты анализа выделенных нерастворимых соединений показывают, что при молярных отношениях МБИА:Hg, равных 0,5–2, состав образующихся комплексов отвечает формуле  $\text{HgR}_2\text{A}_2$ , а при молярных отношениях 4–6 образуются комплексы состава  $\text{HgR}_4\text{A}_2$ , где  $\text{A}=\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Выяснение вопроса о способе координации МБИА сделано по характеру ИК-спектров. Принимая во внимание свойства ртути, предположено, что лиганд координируется с ртутью атомом серы. Эта точка зрения подтверждается положением полос при  $1180\text{ см}^{-1}$  и  $720\text{ см}^{-1}$ , отнесённых, по литературным данным, к валентным колебаниям  $\nu(\text{C}=\text{S})$ . Эти полосы в спектрах всех выделенных соединений снижают свою интенсивность, а полоса при  $720\text{ см}^{-1}$  в ряде случаев исчезает совсем.

В работах [17-20] приведены результаты синтеза новых координационных соединений и процесс образования комплексов кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. Определён состав комплексных соединений и изучены некоторые физико-химические свойства. При изучении молярной электрической проводимости установлено, что двухзамещенные комплексы относятся к неэлектролитам, а четырёхзамещенные комплексы к электролитам типа 1:2. Для установления способа координации 1-метил-2-меркаптоимидазола к кадмию(II), применяли ИК-спектроскопический метод. В результате анализа ИК-спектров некоординированного 1-метил-2-меркаптоимидазола и комплексов кадмия авторы пришли к выводу, что в координации с кадмием(II) участвует атом серы 1-М-2-МИ.

Таким образом указано, что в зависимости от pH среды в котором протекает комплексообразование в координации с кадмием участвует как

атом серы, так и атом азота органического лиганда. При комплексообразовании кадмия(II) с 1-М-2-МИ в сильноокислых средах (5 моль/л и 6 моль/л) методом Бьеррума, показано, что последовательно образуются четыре комплексные формы.

## **1.2. Комплексные соединения d-переходных металлов с азот- и серосодержащими органическими лигандами**

В литературе имеются данные относительно координационных соединений различных гетероциклических органических лигандов с рядом переходных металлов. Так, в работе К. В. Котегова и др. [21] исследован процесс комплексообразования ванадия(V) с N,N-этилентииомочевинной спектрофотометрическим и потенциометрическим методами. Определены константы образования хлоридно-этилентииомочевинных комплексов ванадия (V) в 6 моль/л HCl:  $\beta_1=(7,2\pm 0,3)\cdot 10^3$ ;  $\beta_2=(5,6\pm 0,5)\cdot 10^6$ ;  $\beta_3=(3,5\pm 0,7)\cdot 10^8$ ;  $\beta_4=(1,9\pm 1,0)\cdot 10^9$ . В работе [22] сообщается о комплексообразовании солей никеля с 2-метилбензимидазолом и 1,2-диметилбензимидазолом в метаноле. В случае с 1,2-диметилбензимидазолом выделен в кристаллическом состоянии ряд комплексных соединений состава 1:2. Спектрофотометрическое исследование систем нитрат никеля-2-метилбензимидазол-метанол и нитрат никеля-1,2-диметилбензимидазол-метанол показало, что в растворе легко обнаруживается соединение состава 1:2. Установлено, что сольват нитрата никеля в метаноле и растворы комплексов  $2\text{МБИ}\cdot\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  и  $2\text{ДМБИ}\cdot\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  имеют пространственную конфигурацию октаэдра. Для координационных соединений нитрата никеля с МБИ и ДМБИ показано, что в обоих случаях координация лиганда ионом никеля осуществляется по третичному атому азота бензимидазольного ядра.

Авторы [23] синтезировали и изучали структуру и магнитные свойства разнолигандных комплексов гексафторацетилацетоната меди(II) с 4-амидопроизводными нитроксильного радикала 3-имидазолина. Установлено, что разнолигандные комплексы гексафторацетилацетоната меди(II)

(Cu(hfac)<sub>2</sub>) с 2,2,5,5-тетраметил-4-амидо-3-имидазолин-1-оксидом (L<sup>1</sup>) и 2,2-диметил-5,5-диметокси-4-амино-3-имидазолин-1-оксидом (L<sup>2</sup>) имеют общий состав Cu(hfac)<sub>2</sub>L. Методом рентгеноструктурного анализа установлено цепочечно-полимерное строение для Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>1</sup> и молекулярное для Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>2</sup>. Найдено, что в твердых фазах синтезированных комплексов между неспаренными электронами меди(II) и радикалами реализуются обменные взаимодействия ферромагнитного характера, причем энергия косвенных обменных взаимодействий в Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>2</sup> (25 см<sup>-1</sup>) значительно превышает энергию прямых обменных взаимодействий в Cu(hfac)<sub>2</sub>L<sup>1</sup> (3 см<sup>-1</sup>).

Н.В. Пашевская, М.А. Назаренко и другие в работе [24] определяли состав и строение бензимидазольных комплексных соединений меди(II), полученных при взаимодействии CuCl<sub>2</sub> с бензимидазолом (BIm). При pH 4.5-5.5 в зависимости от соотношения реагентов образуются димерные соединения состава Cu(BIm)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и Cu(BIm)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O переходящие в мономеры при температуре близкое к 200°C. При pH>8 независимо от соотношения реагентов образуется полимерное соединение состава (Cu(OH)L)<sub>n</sub>. Комплексообразование меди(II) с бензимидазолом в водном и водно-диоксановых растворах изучено методом потенциометрии. Определены константы устойчивости комплексных соединений и их зависимость от состава растворителя. Кажущееся увеличение устойчивости комплексов в смешанном растворителе по мере роста содержания органического компонента в основном определяется действием фактора разбавления, который рассчитан по уравнению:

$$\lg K_0 = \lg K + \lg [H_2O].$$

Незначительное изменение значения lgK<sub>0</sub>(CuBIm), рассчитанные для различных растворов, объясняется авторами работы отсутствием влияния среды на процесс комплексообразования. Логарифм константы устойчивости комплекса CuBIm<sub>2</sub> меняется при изменении lg[H<sub>2</sub>O] нелинейно, а значение lgK<sub>0</sub> (CuBIm<sub>2</sub>), рассчитанные для растворов разного состава, существенно различаются, что связано с изменением геометрической формы комплекса

при присоединении второй молекулы бензимидазола (возможен переход от искаженной октаэдрической к плоско-квадратной).

В работе [25] приведены данные о синтезе серии новых моноядерных комплексов двухвалентных меди и никеля на основе ароилгидразонов замещенных производных бензимидазола. Изучены магнитные свойства комплексов, ИК-, ЭПР-спектры и спектры диффузионного отражения. На основании полученных физико-химических данных обсуждается состав и строение выделенных соединений. Показано, что ароилгидразоны 1-метил-2-ацилбензимидазола образуют с ионами двухвалентных меди и никеля моноядерные комплексы различного состава и строения, выступая при этом как би- или тридентатные моноосновные лиганды.

Изучено комплексообразование солей никеля с 2-оксиметилбензимидазолом [26]. В кристаллическом виде выделен ряд новых комплексных соединений Ni(II) с 2-оксиметилбензимидазолом (ОМБИ) и 2-метилбензимидазолом (МБИ). Для обоих лигандов получены соответственно продукты присоединения состава 3 ОМБИ NiX<sup>2</sup> и 2МБИ NiX<sup>2</sup>, где X-NCS<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ½SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Кроме того, синтезированы соединения, содержащие анионы (NiX<sup>4</sup>)<sup>2-</sup>, X-Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, а для ОМБИ и NCS<sup>-</sup>. С ацетатом никеля для ОМБИ получен смешанный алкогольт состава 1:1. Для некоторых соединений определена магнитная восприимчивость, зарегистрированы ИК-спектры, измерена молярная электропроводность. Выявлено, что пространственная конфигурация веществ в значительной мере зависит от аниона соли Ni(II). Все рассматриваемые соли никеля при взаимодействии с МБИ и ОМБИ соответственно образуют продукты присоединения состава 1:2 и 1:3. Смешанный алкогольт для ОМБИ получается только с ацетатом никеля. Анион соли никеля практически не влияет на соотношение компонентов в полученных веществах, однако в случае галогенидов, наряду с продуктами присоединения образуются также кислотосоединения. Важно отметить, что соединения с ОМБИ окрашены в зелёные тона, тогда как соединения с МБИ имеют различную окраску.

К.М. Юнусовым, А.Д. Гарновским и др. в [27] синтезированы комплексные соединения бромистого алюминия с лигандами имидазольного ряда: имидазолом, С-арилимидазолами, N- и С-производными бензимидазола и тетрагидробензимидазолом. На основании изучения ИК-спектров установлено, что полученные комплексы являются молекулярными соединениями с донорно-акцепторной связью, образованной при участии  $sp^2$ -гибридизованного атома азота гетерокольца. Обсуждены влияния стерических факторов и основности лигандов на характер полученных комплексов.

Авторы [28] исследовали комплексообразование оксобромид рения(V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. Методом потенциометрического титрования в растворах бромистоводородной кислоты ( $5\text{NHBr}$ ) определены значения констант образования смешанных бромидно-1-метил-2-меркаптоимидазолных комплексов рения(V):  $\kappa_1=(1,16\pm 0,24)\cdot 10^5$ ;  $\kappa_2=(7,58\pm 1,04)\cdot 10^4$ ;  $\kappa_3=(3,32\pm 0,77)\cdot 10^4$ ;  $\kappa_4=(6,34\pm 1,46)\cdot 10^3$ ;  $\kappa_5=5\cdot 10^2$ . Установлено, что бромидно-1-метил-2-меркаптоимидазолные комплексы по устойчивости превосходят аналогичные хлоридные комплексы рения(V) состава  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$  и  $[\text{ReOL}_4\text{Cl}]\text{Cl}_2$ .

Авторами работы [29] методами спектрофотометрии и высокочастотного титрования исследован процесс комплексообразования палладий(II) с 2-меркаптоимидазолином (МИ) и 4-фенил-2-меркаптоимидазолом (ФМИ) в широком диапазоне pH-раствора. Показано, что в этих средах образуется комплексные соединения, где на 1 моль комплексообразователя приходится 2 моля органического лиганда. Определены константы устойчивости образующихся комплексов в воде и смеси воды с ацетоном и амиловым спиртом.

Аминджанов А.А., и Гагиева С.Ч. в работе [30] изучали взаимодействие 1,2,4-триазольных комплексов рения(V) содержащих одновременно координированную воду с диметилформамидом, диметилсульфоксидом, пиридином и ацетонитрилом. При этом в твёрдом виде

были выделены неописанные ранее в литературе комплексы в составе которых молекула воды замещена на молекулы соответствующих органических растворителей. Получить комплексы в которых замещаются молекулы 1,2,4-триазола на молекулу органического растворителя авторам работы не удалось. Данные термогравиметрии в сочетании с элементарным анализом показали, что молекулы органических растворителей удаляются из состава комплексов в области 140-180°C с образованием димерных комплексов состава  $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_2\Gamma_4]$ . В ИК-спектрах комплексов, выделенных из соответствующих органических растворителей, в области 460-495 $\text{cm}^{-1}$  появляются полосы, относящиеся к колебаниям связи рений(V)-1,2,4-триазол, что указывает на неизменность характера координации 1,2,4-триазола к рению(V) в процессе растворения и пересаживания комплексов состава  $[\text{ReO}(\text{OH})\text{L}\Gamma_2(\text{H}_2\text{O})]$ . Также следует отметить неизменность полосы поглощения  $\nu(\text{Re}=\text{O})$ , которая проявляется в спектрах исходных соединений при 960  $\text{cm}^{-1}$ , что, вероятно, свидетельствует об отсутствии процесса димеризации комплексов. ИК-спектры комплексов состава  $[\text{ReO}(\text{OH})\text{LCl}_2\text{S}]$  и  $[\text{ReO}(\text{OH})\text{LBr}_2\text{S}]$  в длинноволновой области содержат полосы, характерные для  $\nu(\text{Re} - \text{Cl})=310-340 \text{ cm}^{-1}$  и  $\nu(\text{Re} - \text{Br})=210-225 \text{ cm}^{-1}$ , что свидетельствует о сохранении галогенидных ионов во внутренней сфере.

Взаимодействие 2-амино-1,3,4-тиадиазола дипропионовой кислоты ( $\text{H}_2\text{L}$ ) с сульфатом цинка исследовано в водной среде [31]. В твердом состоянии выделено соединение состава  $\text{ZnL}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I), строение которого установлено и изучено методами ИК-спектроскопии и дериватографии.

Авторы [32] исследовали взаимодействия  $\text{Re(V)}$  с 1-метил-1H-бензо[d]имидазол-2-тионом. Показано, что при взаимодействии  $\text{Re(V)}$  с выше указанным лигандом в среде 6 моль/л  $\text{HCl}$  и 5 моль/л  $\text{HBr}$  образуются галогенсодержащие комплексы. По данным молярном электропроводности, полученные комплексные соединения соответствуют неэлектролитного типа. Установлено, что в синтезированных комплексных соединениях 1-метил-

1Н-бензо[d]имидазол-2-тиол координируется к Re(V) посредством атома серы.

В работе [33] приведены способы получения цианотиомочевинных комплексов состава  $M(CN)_2(Thio)_2 \cdot nH_2O$ , где  $M-Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ . Термографическим методом установлено, что термическая устойчивость синтезированных соединений уменьшается в ряду  $Zn > Cd > Hg$ . Изучены ИК-спектры поглощения этих комплексов в области  $400-4000 \text{ см}^{-1}$ . По смещению полосы  $\nu(CS)$  координированной тиомочевинны в низкочастотную область высказано предположение об упрочнении связи  $M-S$  в образующихся комплексах от цинка к ртути, что согласуется с термографическими данными.

Харитонов Ю.Я., и др. [34] изучали инфракрасные спектры поглощения комплексов состава  $M_4[Zn(NCS)_6] \cdot nH_2O$ ,  $M_3M'[Zn(NCS)_6] \cdot nH_2O$  и  $M_2M_2'[Zn(NCS)_6] \cdot nH_2O$ , где  $M$  и  $M'$  - Na, K, Cs,  $NH_4^+$ ,  $C(NH_2)_3$ ,  $1/2Ba$ , а  $n=0-4$ . Тщательный анализ спектров показал, что NCS-группы во всех исследованных комплексах связаны с атомом цинка через атом азота. Обсуждается влияние природы внешнесферных групп на изменения полосы  $C \equiv N$  и строения комплексов в спектрах кристаллических гексароданоцинкатов.

Авторы [35] методами рН-метрии и распределения установили, что иминодиацетат, оксиэтилиминодиацетат, нитрилтриацетат и этилендиаминтетраацетат цинка образуют в растворе с аминами и серосодержащими лигандами смешанные соединения состава  $ZnL(NH_3)_m$ ,  $ZnL(NH_3)_nX_m$  ( $X-Py$ ,  $H_2O$ ,  $SCN^-$ ,  $Thio$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ;  $L-Imda^{2-}$ ,  $Oximda^{2-}$ ,  $Nta^{3-}$ ,  $Edta^{4-}$ ). Определены концентрационные константы образования соединений и установлено, что устойчивость смешанных комплексов зависит от природы электронодонорных атомов лигандов и потенциала их восстановительных реакций.

Авторы [36] исследовали комплексообразование меди(II), никеля(II) и цинка с изомерами пиридиноилферроценоилметана и

пиридиноилбензоилметана в 75%-ном растворе диоксана методом рН-метрии. В результате исследований авторы работы установили, что устойчивость комплексных соединений уменьшается в ряду  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$  и увеличивается в ряду замещенных комплексообразователей изоникотиноил < никотиноил < николиноил.

Стехиометрический состав и константа образования комплекса цинка(II) с 1-фенилтиосемикарбазидом спектрофотометрическим методом в 90%-ном растворе ДМФА определены в работе [37]. Показано, что при избытке органического лиганда в растворе образуется комплексное соединение состава 1:4. Методами кондуктометрии и ИК-спектроскопии установлены координационные узлы комплексов.

Авторы [38] методом потенциометрического титрования исследовали комплексообразование цинка с иминодиянтарной кислотой в широком интервале рН и ионной силы раствора. Установлено образование комплексных частиц состава  $\text{ZnHL}^-$  и  $\text{ZnL}^{2-}$ , величины  $\lg\beta^0$  которых составляют  $5.39 \pm 0.05$  и  $11.91 \pm 0.07$  соответственно. Показано, что константы устойчивости комплексов  $\text{Zn}^{2+}$  с иминодиянтарной кислотой при повышении ионной силы раствора уменьшаются.

Авторы [39] потенциометрическим методом определяли состав и устойчивость комплексов  $\text{ZnII}$ ,  $\text{NiII}$ ,  $\text{CdII}$ ,  $\text{PbII}$ ,  $\text{BiIII}$  с S-алкил-, фенил-, O-фенилзамещенными 8-меркаптохинолина и с 2-меркаптохинолином в диметилформамиде. На основании проведенных исследований сделано заключение о количестве, присоединенных лигандов центральным атомом которое равно степени окисления иона комплексообразователя. На устойчивость комплексов влияют электронные эффекты заместителей в лигандном фрагменте хелатов.

В работе [40] потенциометрически определены константы образования, произведения молекулярной растворимости оксохинолиноват переходных металлов ( $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ). Количественно найдены перечисленные соединения в интервале температур 25-80°C. Установлено, что константы

образования и произведения растворимости оксихинолинов переходных металлов взаимосвязаны, причем значения  $K_s$  и  $\beta_2$  изменяются антибатно. Показано, что во всех изученных системах при повышении температуры константы образования уменьшается, отсюда сделан вывод, о том, что при высоких температурах полученные комплексы неустойчивы.

Методом Бьеррума в работе [41] определены состав и устойчивость хлоридных комплексов цинка(II) и кадмия(II) в растворах HCl в трибутилфосфате. Общие константы устойчивости при 25°C  $MeCl_n^{n-2}$  при  $n=1-4$  равны:  $(4,6 \pm 0,2) \cdot 10_6$ ,  $(7,3 \pm 0,2) \cdot 10_{12}$ ,  $(1,3 \pm 0,6) \cdot 10_{18}$ ,  $(1,0 \pm 0,2) \cdot 10_{22}$  для  $ZnCl_n^{2-n}$  и  $(5,5 \pm 0,2) \cdot 10_6$ ,  $(4,2 \pm 0,5) \cdot 10_{12}$ ,  $(4,0 \pm 0,9) \cdot 10_{16}$ ,  $(7,6 \pm 1,2) \cdot 10_{19}$  для  $CdCl_n^{2-n}$ . На основании полученных констант устойчивости было вычислено содержание хлорокомплексов состава  $MeCl_n^{2-}$  в растворах HCl в трибутилфосфате. Показано, что в области концентраций соляной кислоты в органической фазе, больше 0,1 моль/л, оба металла присутствуют в виде комплекса  $MeCl_4^{2-}$ .

Авторы [42] установили, что с моноэтаноламином медь и цинк образуют комплексные соединения с координационным числом 4, состава  $[Cu(MЭА)_4]^2+$  и  $[Zn(MЭА)_4]^2+$ , константы нестойкости которых равны  $K_{нCu}=(3,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-16}$  и  $K_{нZn}=(1,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-10}$  соответственно. Свинец с моноэтаноламином образует комплексное соединение состава  $[Pb(MЭА)_2]^2+$  константа нестойкости которой равна  $K_{нPb}=(3,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-8}$ .

В работе [43] полярографически исследован процесс комплексообразования ионов кадмия, цинка и свинца с диэтаноламином в водно-спиртовых растворах, содержащих от 0 до 100% этилового спирта, при постоянной ионной силе равной 0,01. Показано, что с повышением содержания спирта устойчивость комплексов увеличивается, особенно заметно это с 80%-ной концентрации спирта в растворе, когда происходит пересольватация ионов. При этом концентрация растворителя влияет на состав диэтаноламиновых комплексов: для кадмия при этом в 100%-ном этиловом спирте удаётся определить устойчивость двух-, трех- и

четырёхзамещенных комплексов, а для свинца при концентрациях спирта (выше 20%) удаётся определить устойчивость только двухзамещенного комплекса.

Авторы работы [44] полярографическим методом изучали равновесие в системе  $Zn^{2+}$  - td (где td – трансдиен гексаметил –[14]-диен- $N_4$ ) в водных растворах. На основании приведенных исследований установлено образование аква- и гидроксокомплексов состава  $Zntd(H_2O)_x^{2+}$  и  $ZntdOH^+$ . Найдены значения константы устойчивости ( $lgK_{уст}$ ) комплекса  $Zntd(H_2O)_x^{2+}$ , а из зависимости ( $lgK_{уст}$ ) от температуры рассчитаны значения  $\Delta H^0$  и  $\Delta S^0$ . Показано, что комплекс цинка с td на несколько порядков менее устойчив по сравнению с комплексом содержащим в качестве лиганда циклам (циклам-макроцикл не содержащий метильные группы). Значительное уменьшение устойчивости комплекса  $Zn^{2+}$  с td по сравнению с [14]-ан- $N_4$  связано с уменьшением значений как величины  $-\Delta H^0$ , так и величины  $\Delta S^0$ . Уменьшение энтальпийного и энтропийного вкладов можно объяснить большей жесткостью лиганда td по сравнению с [14]-ан- $N_4$ . Большая жесткость лиганда не позволяет комплексу принять конформацию, в которой ион цинка находился бы в наиболее выгодном для него тетраэдрическом окружении. Поэтому происходит неполная дегидратация гексааквоиона  $Zn(H_2O)_6^{2+}$  и образуется смешанный комплекс  $Zntd(H_2O)_x^{2+}$ , что ведет к снижению энтропийного вклада. Меньшая гибкость лиганда трансдиена по сравнению с цикламом обуславливает значительную потерю конфигурационной энтропии. Нететраэдрическая структура координационного окружения иона цинка делает доступным для координации еще одно координационное место, по которому может присоединяться  $OH^-$  - группа.

В [45] методом рН-метрического титрования исследовано комплексообразование цинка(II) с аминокислотами разного состава (глицин, аланин, валин, серин, аспарагиновая кислота) и комплексом. Показано, что в этих системах Zn-аминокислота образуются комплексы мольного состава

1:1, 1:2, а также гидроксокомплекс. В системах Zn-аминокислота-комплексон образуются смешанолигандные комплексы состава 1:1:1, а процесс комплексообразования протекает ступенчато. С помощью констант сопропорционирования доказана совместимость моноаминных комплексон и аминокислот во внутренней координационной сфере иона цинка. Показано, что совместимость лагандов тем выше, чем больше дентатность первичного лиганда.

Авторы [46] методом калориметрии изучали термодинамические характеристики комплексообразования L-серина с двухзарядным ионом цинка. Полученные в работе значения термодинамических функций сопоставлены с литературными данными для других аминокислот (L-серином, D, L-триптофаном,  $\beta$ -аланином, глицином). Положительное значение  $\Delta_r S_3$  для всех комплексов цинка(II) с аминокислотами свидетельствует об уменьшении силы электростатического взаимодействия полярных молекул растворителя с комплексным ионом и высвобождении некоторого числа молекул воды из гидратных оболочек исходных реагентов.

В работе [47] количественно оценены логарифмы условных констант устойчивости монозамещенных комплексов висмута(III), индия(II), свинца(II) и кадмия(II) с seu и tu, где seu-селеномочевина, tu-тиомочевина. Показано, что устойчивость селеномочевинных комплексов превосходить таковые для тиомочевинны. Опираясь на литературные данные согласно которым в  $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{X}$  смещение электронной плотности от атома N $\approx$  на  $\pi$ -связи (C-X) увеличивается в ряду X=O, S, Se, что не согласуется с уменьшением электроотрицательности донорных атомов лигандов в той же последовательности, наибольшая электронная делокализация отнесена за счет большей поляризуемости связи C=Se. Подобная делокализация электронной плотности и возможное  $\pi$ -дативное взаимодействие L $\rightarrow$ M (backdonation) авторы работы объясняют большую устойчивость монокомплексов seu по сравнению с tu.

Р.И. Харитонова и Е.Д. Михеева исследовали [48] процесс комплексообразования солей цинка содержащих в качестве кислотных остатков малоновую, янтарную и яблочную кислот с диэтаноломином в водном растворе при различных соотношениях солей и диэтаноломина в интервале 20-90°C. В твердом виде выделены диэтаноломиновые комплексы цинка с соотношением 1:1, 1:2 и 1:3. Полученные соединения малорастворимы в воде, разлагаются при нагревании. ИК-спектроскопически установлено участие NH-группы диэтаноломина в координации с цинком(II). Показано, что равновесие между малоновокислым цинком и диэтаноломином при 80°C устанавливается за 15 мин, с малеиновокислым цинком – за 8 мин и с яблочнокислым цинком – за 10 мин. Константы устойчивости при изменении температуры от 20 до 80°C с интервалом в 10°C постепенно понижаются, а при 90°C наступает резкое уменьшение константы устойчивости. При 90°C не удается обнаружить комплексы состава 1:3.

Авторы [49] рН-потенциометрическим методом изучали комплексообразование кадмия(II) с мезо-5,5,7,12,12,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадеканом-мезо-Me<sub>6</sub>[15]анN<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O и рац-5,5,7,12,12,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадеканом-рац-Me<sub>6</sub>[14]анN<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (teta и tetb). Показано, что кадмий образует устойчивые комплексы с изомерами тетраазамакроциклического лиганда 5,5,7,12,12,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадекана. Комплексы состава 1:1 выделены в свободном состоянии в виде бесцветных кристаллических соединений. Обнаружено образование в растворе комплексов кадмия с teta и tetb состава металл-лиганд 2:1, т.е. кроме моноядерных образуются и биядерные комплексы кадмия.

рН-метрически авторы [50] оценивали устойчивость смещаннолигандных комплексов Mg(II), Co(II) и Zn(II) с адениннуклеотидами и глицином в широком интервале рН раствора. Построены диаграммы распределения ионов металлов между комплексными частицами в исследованных разнолигандных системах. Показано, что

константы устойчивости разнолигандных комплексов  $M(Aa)(NP)_z$  уменьшаются с уменьшением длины фосфатной цепи уменьшением заряда нуклеозидфосфата:  $ATP^{4-} > ADP^{3-} > AMP^{2-}$ . Изменение констант устойчивости в зависимости от природы иона металла соответствует последовательности Ирвинга – Уильямса:  $Mn^{2+} < Co^{2+} < Zn^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+}$ . Выявлено, что образование разнолигандных комплексов начинается при  $pH > 7$ . Одновременно увеличивается относительное содержание моно- и диглицинатных комплексов. При  $pH \sim 8$  выход разнолигандных комплексов  $M(Gly)(ATP)^{3-}$  составляет 20, 15, 8%, а для комплексов  $M(Gly)(ADP)^{2-}$  - 5, 10, 2%, где  $M - Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}$  соответственно.

Яцимирский К.Б. с соавторами [51] изучали термодинамические параметры реакций комплексообразования ионов цинка с четырьмя тетраазамакроциклическими лигандами с применением метода полярографии и калориметрии. При этом установлено, что как появление азометиновых связей в макроцикле, так и увеличение числа метильных групп в молекуле лиганда приводит к уменьшению по абсолютной величине значений  $\Delta H_{ZnL}^{2+}$ . В реакциях комплексообразования ионов цинка с макроциклическими лигандами изменение энтропии положительна. Оно уменьшается с увеличением числа метильных групп в тетраазамакроциклических лигандах и увеличивается при появлении азометиновых связей в макроцикле.

Мельникова Н.В. [52] исследовала строения комплексов металлов с 2-меркаптобензотиазолом методом колебательной спектроскопии. Получены комплексы 2-меркаптобензотиазола (2-МБТ) с рядом переходных металлов:  $Ni^{II}, Cd^{II}, Cu^{II}, Co^{II}, Zn^{II}, Hg^{II}, Pb^{II}$ . Изучены ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния комплексов в области  $200-2000 \text{ см}^{-1}$ . Сравнения спектров комплексов со спектрами 2-МБТ позволило отнести полосы валентных колебаний «тиоамид-II» в области  $1380-1430 \text{ см}^{-1}$ , а также валентные колебания металл-сера в интервале  $300-400 \text{ см}^{-1}$ . В области  $400-600 \text{ см}^{-1}$  полосы валентных колебаний металл-азот не обнаружены. Показано,

что в комплексах металлов отсутствуют связи металл-азот, а координации 2-МБТ осуществляется через атом серы.

В [53] колориметрическим методом изучены тепловые эффекты взаимодействия аниона DL-а-аланин-DL-а-аланина с ионом  $Zn^{2+}$  в водном растворе при значениях ионной силы 0,25; 0,50 и 0,75. Показано, что в системе протекает ступенчатое комплексообразование. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики процессов образования комплексов цинка(II) с дипептидом в водном растворе. Рассмотрено влияние концентрации фонового электролита и структуры лиганда на термодинамические параметры реакции комплексообразования в растворе и определены стандартные энтальпии образования комплексных частиц в водном растворе.

Авторы [54] исследовали взаимодействие анионов амоксициллина ( $Ax_n$ ) с ионами  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  в водном растворе при  $20^\circ C$  и ионной силе 0.1 ( $KNO_3$ ) методом рН-метрии. Установлено, что в нейтральной и слабощелочной средах образуются комплексы состава  $MAx_{n+1}$  и  $M(OH)Ax_n$ . Определены и уточнены константы образования комплексов и области рН их существования.

Авторам [55] колориметрически удалось определить тепловые эффекты взаимодействия нитрата меди(II) с аланинатом натрия, а также теплоты разведения раствора  $Cu(NO)_2$  в водном этаноле при 298К. Рассчитаны стандартные молярные энтальпии реакций образования комплекса  $Cu(II)$  с аланинат ионом в различных растворителях. Установлено, что процесс комплексообразования в этаноле протекает более экзотермично, чем в воде.

Авторы [56] методом потенциометрического титрования определяли константы протонирования и диссоциации глицилглицина и константы устойчивости его комплексов с никелем(II) в водно-этанолном растворе переменного состава (от 0.00 до 0.55 мол. доли при температуре 298К. Установлено, что с повышением содержания этанола в растворе устойчивость глицилглицинатных комплексов никеля(II) увеличивается.

Проведен анализ сольватационных вкладов реагентов в смещение равновесий реакций комплексообразования. Показано, что возрастание устойчивости комплексов никель(II) с глицилглицином связано с ослаблением сольватации лиганда в водно-этанольном растворителе.

Методом рН-метрического титрования и электронной спектроскопии в видимой области авторы [57] изучали комплексообразование ряда цветных металлов с ацилированными полиэтиленполиаминами (АП) в 90%-ном водном этаноле. Определен состав и константы устойчивости образующихся комплексных соединений. На основании проведенных исследований установлено, что в системе металл(II)-лиганд устойчивость комплексов возрастает в ряду  $Cu > Ni > Co \geq Zn \geq Mn$ , совпадая с известной последовательностью Ирвинга – Уильямса. Такой порядок кривых титрований в зависимости от иона металла в целом характерен для всех изученных АП и почти не зависит от их склонности к комплексообразованию.

Результаты исследований по синтезу и фотолюминесцентных свойств комплексов цинка(II) на основе бензазол- и примидинилгидразона салицилового альдегида представлены в работе [58]. Установлено, что все исследуемые гидразоны с максимумом поглощения при  $\lambda = 315-365$  нм проявляют фотолюминесценцию при возбуждении УФ светом в толуоле, однако различаются по положению максимума испускания и еще более по интенсивности свечения. Для увеличения интенсивности люминофоров авторы работы использовали их комплексообразование с цинком(II). Показано, что комплексы гидразонов с цинком также проявляют люминесценцию, при этом полоса испускания смещена гипсохромно относительно гидразонов, что обусловлено разрушением при комплексообразовании низкоэнергетических хиноидных форм лигандов. Положение полосы испускания и интенсивность люминесценции цинковых комплексов определяются природой гетероцикла. Наибольшая интенсивность свечения наблюдается для комплексов на основе

бензтиазолил- (IV) и бензимидазолилгидразонов (IX), причем для последнего зафиксировано увеличение интенсивности эмиссии в 3 раза.

Работа [59] посвящена синтезу и установлению строения ацетатов цинка с 1,10-фенантролином. Методом РСА установлено, что в мономерном комплексе содержащую сольватную молекулу ацетонитрила, атом цинка имеет тетраэдрическое окружения из двух атомов азота, координированного фенантролина и двух атомов кислорода, принадлежащих ацетат ионам. Показано, что состав и строение комплексов, получаемых взаимодействием ацетата цинка с четырехэлектронодонорным фенантролином, определяется присутствием молекул воды в исходном соединении цинка и полярностью используемого растворителя.

Методом рентгеноструктурного анализа исследовано строение молекулярных комплексов цинк(II) тетрафенилпорфина (Zn-TPP) с N-оксидами 4-метокси-, транс-2-(4-диметиламиностирил)пиридина, 4-метокси-, 4-нитро- и 4-хлорхинолина в работе [60]. Показано, что гетероароматические N-оксиды, как и производные анилина, располагаются в комплексах под углом 26-32° к плоскости порфиринового кольца, тогда как лиганды на основе пиридина координируются почти перпендикулярно.

Авторами работы [61] впервые синтезированы гетеролигандные комплексы состава  $[M(\text{HUK})_2(\text{MЭА})_2]$  ( $M = \text{Cu(I)}, \text{Zn(II)}$ ; (HUK)-  $\alpha$ -нафтилуксусной кислоты, (MЭА) – моноэтаноламин). Методом РСА определены их молекулярная и кристаллическая структуры. Катионы Cu(I) и Zn(II) в присутствии одинаковых количеств HUK и MЭА образуют комплексные соединения с координационными числами 6 и 4 соответственно.

В работе [62] приводятся результаты физико-химического исследования комплексообразования ионов  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  с цитратом натрия в водной среде. Показано, что в этих системах в разбавленных растворах образуются комплексные соединения состава металл(II): цитрат =

1:1. В системе  $ZnSO_4-C_6H_5O_7Na_3$  в концентрированных растворах образуется также комплекс с отношением металла к адденду 1:2.

В растворителях с различной природой авторами работы [63] получены бис-о семихинолятные и катехолатные комплексы  $Zn(II)$  и  $Cd(II)$ , при восстановлении 3,6-ди-трет-бутил-о бензохинон (3,6-Q) амальгамированными металлами. Физико-химическим методом установлено, что окисление катехолатных производных металлов приводит к соответствующим моно-о-семихиноновым комплексам, претерпевающим симметризацию с образованием бис-о-семихинолятом металлов. Исследована молекулярная структура комплексов  $(3,6-SQ)_2Zn \cdot Py$ ,  $(3,6-SQ)_2Zn \cdot H_2O$ ,  $(3,6-SQ)_2Cd \cdot \alpha$ ,  $\alpha'$ - $ViPy(3,6-SQ)$ -анион-радикал 3,6-Q). Для бис-о-семихиноновых комплексов  $Zn(II)$  и  $Cd(II)$  выполнены магнетохимические исследования.

Авторами работы [64] получены новые комплексные соединения цинка(II) с азотосодержащими лигандами состава  $[ZnCl_2(ODA)]$ , где ODA-оксидианилин ( $C_{12}H_{12}N_2O$ ), и  $[ZnCl_2(H_2O)_2](Me_4Pyz)_2$ , где  $Me_4Pyz$  – 2,3,5,6-тетраметилпиразин. С использованием химического анализа и физико-химических методом определен состав и структура полученных комплексов.

Получены и структурно охарактеризованы три новых гетероядерных комплекса  $[Ru(NO)(NO_2)_4(OH)M(Py)_3]$  ( $M = Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ ) в работе [65]. Показано, что природа органического лиганда слабо влияет на особенности строения координационного узла  $Ru/M$ – в комплексах и с ТФФО, и с пиридином фрагмент  $Ru(NO)(NO_2)_4(OH)$  координируется к переходному металлу через мостиковые гидроксогруппы и две нитрогруппы.

Методом рентгеноструктурного анализа в работе [66] изучены комплексные соединения роданидов  $Cd(II)$  и  $Co(II)$  с гидразидом пропионовой кислоты состава  $2Cd(HP)_2(NCS)_2 \cdot Cd(SCN)_2$  (1) и  $Co(HP)_2(NCS)_2$  (2), где  $HP = CH_3CH_2 \cdot CONHNH_2$ . Определены основные кристаллографические параметры комплексов. Установлено, что кристаллы комплекса состава  $2Cd(HP)_2(NCS)_2 \cdot Cd(SCN)_2$  моноклинные, пр. гр.  $C_2$ ,  $a = 18,774(3)$ ,  $b = 10,226(2)$ ,  $c = 9,606(2)$  Å,  $\beta = 92,46(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ , а  $Co(HP)_2(NCS)_2$

имеет ромбическую структуру, пр. гр.  $Rca2_1$ ,  $a=36.619(10)$ ,  $b=10,102(3)$ ,  $c=7,851(5)$  Å,  $Z=8$ . Из взаимного расположения атомов азота и кислорода, способных участвовать в образовании водородных связей N–H...O, можно предположить, что последние служат основной формой межмолекулярного взаимодействия.

Авторы [67] в твердом виде выделили новые комплексы бензамида состава  $M(NO_3)_2 \cdot 4L$ , где M – Co, Ni, Cu, Zn, aL–бензамид. Изучены ИК-спектры комплексов в интервале 4000-60  $cm^{-1}$ . Установлено, что бензамид координируется через атом кислорода карбонильной группы. Нитрат-ион связан с центральным атомом ковалентной связью.

### **1.3. Комплексообразование ионов d-переходных металлов с органическими лигандами в водно-органических растворителях**

Реакционная способность реагентов, энергетика и скорость реакции зависит от сольватного состояния участников химических взаимодействий, происходящих в растворах. Установление взаимосвязи между термодинамическими характеристиками химических реакций и сольватации реагентов представляет интерес для создания научных основ подбора растворителя как средства управления жидкофазными процессами [68]. Авторы работы [69] исследуя комплексообразование серебра и кадмия с пиридином пришли к выводу, что устойчивость пиридинатов при переходе от воды к водно-этанольному растворителю в целом уменьшается. Так для  $AgPy_2^+$  устойчивость изменяется таким образом: вода ( $lgK$  4,19) > 25%-ный этиловый спирт ( $lgK$  4,06) > 50%-ный этиловый спирт ( $lgK$  3,86) ~ 75%-ный этиловый спирт ( $lgK$  3,88). На основании собственных и литературных данных авторы работы предполагают, что для комплексных соединений, имеющих связь металл-азот добавление неводного растворителя приводит к понижению устойчивости.

В работе [70] исследован процесс смешаннолигандного комплексообразования кадмия(II) с тиомочевинной и роданид ионом в

водно-спиртовых растворах переменного состава. Методами Дефорда и Юма, Шаапа и Мак-Мастерса установлен состав и рассчитаны константы устойчивости тиомочевинных, роданидных и роданидно-тиомочевинных комплексов кадмия. При анализе полученных данных авторы работы пришли к выводу о том, что при одном и том же координационном числе смешанные комплексы всегда устойчивее однородных и увеличение количества молекул тиомочевины в составе смешанного комплекса приводит к возрастанию его устойчивости. Установлено, что с увеличением мольной доли растворителя в смеси устойчивость всех форм комплексов возрастает. Повышение стабильности комплексных ионов в водно-органических средах по сравнению с водным, авторы работы связывают с уменьшением диэлектрической проницаемости, изменением структуры раствора, процессом пересольватации. Все эти факторы, несомненно, дают вклад в общее влияние растворителя. Очень сложно выявить основной фактор. С этой целью пытаются находить различные корреляции для устойчивости. Для решения вопроса о вкладе электростатического фактора широко используется зависимость между логарифмом константы устойчивости ( $\beta_{ij}$ ) и обратной величиной диэлектрической проницаемости ( $1/\epsilon$ ). Изменение устойчивости комплексов с изменением состава растворителя можно представить зависимостями логарифмов констант устойчивости от мольной доли растворителя. При отсутствии изменения в первой сольватной оболочке ионов-комплексобразователей должна выполняться линейная зависимость  $\lg\beta_{ij}-X$ . Любое изменение в оболочке должно повлечь за собой нарушение такой закономерности. Отсутствие линейных зависимостей позволяет высказать предположение, что для смешанных тиомочевино-роданидных комплексов кадмия сольватационный эффект дает преимущественный вклад во влияние растворителя (спирта) на их устойчивость. Подтверждает это и тот факт, что кривые зависимостей  $\lg\beta_{ij} - X$  наиболее резкие изломы претерпевают в области концентраций метанола и этанола 80–90 масс.%, а именно в этой области проявляется эффект пересольватации иона кадмия.

Авторы [71] исследуя комплексообразование кадмия(II) с аллилтиомочевинной полярографическим методом в водно-метанольных растворах установили, что резкого изменения устойчивости аллилтиомочевинных комплексов в пределах изученных концентраций метилового спирта не наблюдается, как и в водно-этанольных растворах, что можно объяснить малоизменяющимся окружением иона кадмия при изменении концентрации спирта до 80% по массе.

Влияние водно-спиртового растворителя на устойчивость моноэтанольаминных (МЭА) комплексов кадмия изучено в работе [72]. Состав и Куст соответствующих комплексов кадмия с МЭА в водно-метанольных и водно-этанольных до 40 %-ного спиртового раствора одинаковые и мало отличаются от комплексов в воде. Когда же в сольвате происходит почти полная замена воды на молекулы спирта, то уже изменяется и устойчивость, и состав комплексных частиц: в  $C_2H_5OH$  комплексы значительно прочнее, комплекс  $[Cd(МЭА)_2]^{2+}$  не выявляется, но в 94 и 100%-ном этаноле обнаруживается комплекс с  $p = 5$ , а в метаноле только в 100%-ном  $CH_3OH$  нет частицы  $[Cd(МЭА)_2]$  и появляется  $[Cd(МЭА)_5]^{2+}$ . Хотя изменение устойчивости комплексов  $Cd - МЭА$  в смесях метилового спирта не происходит резко, однако зависимость  $x$  от концентрации  $CH_3OH$ , где  $x$  – статическая молярная доля комплекса, показывает, что образование комплексов за счет вытеснения молекул спирта аддендам происходит в основном с 80% метанола.

В работе [73] методом потенциометрического титрования исследован процесс комплексообразования кадмия и серебра с гексаметилентетраамином в воде и смешанных водно-органических растворителя переменного состава. Для расчета констант устойчивости образующихся комплексов в тех же условиях изучены кислотно-основные свойства гексаметилентетраамина. При сопоставления данных по устойчивости комплексов кадмия и серебра с гексаметилентетраамина в водно-органических растворителях переменного состава показано, что при увеличении концентрации органического

растворителя устойчивость комплексных соединений серебра и кадмия возрастает, наиболее заметный рост устойчивости наблюдается при переходе от раствора, содержащего 50% органического растворителя, к 75%-ному раствору. Для водно-этанольных и водно-пропанольных растворов получены практически одинаковые значения констант устойчивости. Более сильное влияние на устойчивость комплексных соединений оказывает ацетон. Если же сопоставить величины диэлектрических постоянных растворителей, то они наиболее близки у пропанола и ацетона. Следовательно, на устойчивость комплексов большее влияние оказывает химическая природа растворителя, а не величина его диэлектрической постоянной. Значение константы кислотной диссоциации гексаметилентетраамина незначительно понижается с увеличением концентрации органического растворителя. Отмеченные закономерности в характере изменения устойчивости металл – лиганд и протон – лиганд комплексов соблюдаются и для комплексов, изученных и в данной работе.

Влияние растворителя на устойчивость координационных соединений серебра с производными пиридина изучали Г.В. Буду и Л.В. Назарова в работе [74]. Авторы работы так же большое внимание уделяли определению значения  $pK_a$  лигандов. На основании приведенных исследований установлено, что устойчивость протонированных форм лигандов во всех случаях падает при переходе от водных к 50%-ному водно-органическому раствору. Причем такое изменение устойчивости сравнительно мало зависит от природы органического растворителя. В случае аминопиридинов наблюдается незначительное понижение константы устойчивости протонированных форм лигандов по сравнению с пиридином и 4-метилпиридином, с чем, вероятно, и связано наблюдаемое повышение устойчивости комплексных соединений серебра с аминопиридинами при переходе от водных к водно-органическим растворам.

Авторы [75] методом потенциометрического титрования исследовали комплексообразование ионов  $Ag^+$  с тиокарбамидом и  $SCN^-$  в водно-

диметилсульфоксидных растворителях. Установлен состав и определены величины констант устойчивости индивидуальных и смешанолигандных комплексов серебра. Показано, что в системе Ag-ДМСО образуются две комплексные частицы, содержащие одну и две молекулы координированного ДМСО с устойчивостью  $K_1=0,2$  и  $K_2=0,06$ . Устойчивость комплексных форм с большим координационным числом определить не удалось. На основании приведенных исследований сделан вывод о том, что ДМСО оказывает влияние на комплексообразование серебра с тиомочевинной и тиоцианат ионом через специфическую сольватацию.

В.А. Исаева и др. [76] потенциометрическим методом изучали устойчивость глицинатных комплексов серебра(I) в водно-ацетоновых и водно-изопропанольных растворителях переменного состава. Рассчитаны  $\Delta G$  переноса глицинат-иона из воды в водно-ацетоновые (изопропанольные) растворители. На основании сольватационного подхода дано объяснение возрастанию устойчивости глицинатных комплексов при переходе от воды к водно-органическому растворителю. Показано, что изменение  $\lg K_i$  для глицинатных комплексов Ag(I) в водно-органических растворителях в основном зависит от сольватного состояния глицинат-иона.

Профессор Шарнин С.В. с соавторами в работе [77] определяли устойчивость никотинамидных комплексов серебра в растворителях  $H_2O$ -EtOH и  $H_2O$ -ДМСО. Установлено, что в водно-этанольных растворителях устойчивость комплексов возрастает с увеличением содержания неводного растворителя в смеси, а для водно-диметилсульфоксидного наоборот. Полученному экспериментальному факту дается объяснение с позиции сольватационно-термодинамического подхода. Известно, что перенос  $Ag^+$  из воды в водный раствор ДМСО сопровождается уменьшением величины  $\Delta_{tr}G(Ag^+)$ . При увеличении концентрации ДМСО его молекулы постепенно вытесняют молекулы воды из сольватной оболочки иона серебра, что приводит к стабилизации сольваток комплексов иона серебра с молекулами ДМСО.

Таким образом, данные об изменении сольватного состояния центрального иона в водных растворах этанола и ДМСО коррелируют с изменением устойчивости никотинамидных комплексов серебра(I) в этих средах. На изменение устойчивости комплексов пиридина и его производных с ионами серебра значительное влияние оказывают также процессы сольватации, приводящие к стабилизации лигандов. Это может быть обусловлено дисперсионными взаимодействиями между гетероциклическим лигандом и компонентами смешанного растворителя. Видимо наибольшее влияние, дисперсионные взаимодействия оказывают на стабилизации 2,2'-дипиридила и пиридина. В случае никотинамида кроме дисперсионных сил на стабилизацию лиганда оказывают также влияние особенности сольватации амидной группы, с чем, по-видимому, связано увеличение экзотермичности переноса  $\text{NiCNH}_2$  из воды в смеси  $\text{H}_2\text{O}$  с ДМСО.

В работе [78] методом Ледена оценены общие константы устойчивости моно-, ди-, и триэтиламинных комплексов серебра в водно-этанольных растворителях переменного состава (концентрация спирта изменилось от 20-100 вес. %). Для каждого амина измеряли изменение потенциала серебряного электрода при различных содержаниях спирта. С применением уравнения ступенчатого комплексообразования установлено, что серебро с моноэтаноломинам и диэтаноломином образует три комплексные частицы во всех растворах спирта. С триэтаноломином образуются три комплекса до концентрации спирта равной 40%-ов. Другими словами, увеличение концентрации спирта в смешанном растворителе влияет как на состав, так и на устойчивость образующихся комплексов. Показано, что при возрастании концентрации спирта в растворе устойчивость всех комплексных форм увеличивается.

Авторы [79] методом потенциометрического титрования с использованием амальгамно-кадмиевого электрода изучали комплексообразование ионов кадмия с N-метил-, N-этил-, N-изопропил-, N-бутил-, N,N'-диэтил-, N,N'-дибутил-, N,N'-триметил-, N,N'-метилфенил-,

N,N'-диметилфенилтиомочевинной в водных и водно-этанольных растворах при 25°C и ионной силе раствора 0,1 (LiClO<sub>4</sub>). Определен состав и рассчитаны константы устойчивости комплексных соединений кадмия с выше указанными лигандами. Установлено, что для растворителей любого состава устойчивость комплексных соединений кадмия меняется в зависимости от природы заместителей в Thio следующим образом: Thio<MeThio<EtThio≤i-PrThio>BuThio.

В работе [80] калориметрическим методом определены тепловые эффекты реакций и количественно определено влияние растворителя вода-ДМСО на энтальпию и энтропию реакции ступенчатого комплексообразования кадмия(II) с этилендиамином. Выявлено, что энтальпия координации этилендиамина практически не зависит от степени комплексообразования при любом составе смешанного растворителя. Установлено, что для энтропии ступенчатых реакций  $\Delta_r S^0_1 > \Delta_r S^0_2 > \Delta_r S^0_3$ ; для первой и второй ступеней комплексообразования наблюдается энтальпийно-энтропийный «компенсационный эффект».

Авторы [81] методом потенциометрии установили состав и вычислили устойчивость 2-меркаптоимдазолных комплексов серебра в водно-этанольных растворителях переменного состава. В тех же условиях определены величины рK<sub>a</sub> 2-меркаптоимидазола. Выявлено, что молекула 2-меркаптобензимидазола в области рН 0.5-2.5 полностью протонирована, а при рН 7-8 находится преимущественно в форме нейтральной молекулы. Устойчивость 2-меркаптобензимидазолных комплексов серебра изменяется в зависимости от содержания этилового спирта в следующем порядке:

C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, объёмн. %	lgβ <sub>1</sub> [AgL] <sup>+</sup>	lgβ <sub>2</sub> [AgL <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
25	5.63±0.04	9.63±0.08
35	5.64±0.02	9.67±0.03
45	5.84±0.05	9.75±0.06
55	5.93±0.1	9.76±0.1

Известно, что при увеличении концентрации неводного компонента в водно-органических растворителях сила катионных кислот сначала возрастает, а затем уменьшается. Положение и глубина минимума на зависимости  $pK_{BH^+}$  от состава растворителя зависит от природы как амина, так и растворителя. В соответствии с литературными данными, если устойчивость протонированных форм лигандов значительно понижается в водно-органических растворах, то для комплексных соединений этих лигандов с металлами значения констант устойчивости проходят через минимум. При незначительном понижении устойчивости протонированных форм лигандов в водно-органических растворах наблюдается только рост устойчивости металл-лиганд комплексов при добавлении к воде органического растворителя. Учитывая литературные данные, авторы работы показывают, что кислотные свойства 2-меркаптобензимидазола при переходе от воды к водно-этанольным растворам уменьшаются незначительно, т.е., происходит упрочнение молекулярной формы 2-меркаптобензимидазола в спиртовых растворах. В связи с этим устойчивость комплексных соединений серебра(I) с этим органическим лигандом увеличивается при переходе от водных к водно-этанольным растворам.

В работе [82] приведены результаты исследования комплексообразования никеля(II) с глицинат-ионом методом калориметрического титрования при 298К. Установлено, что с ростом концентрации этанола экзотермичность комплексообразования несколько увеличивается для первой ступени координации. Показано, что основной причиной увеличения экзотермичности реакций комплексообразования является ослабление сольватации лиганда при увеличении концентрации этанола.

В работе [83] изучено изменение устойчивости комплексов никеля(II) с глицином в водно-изопропанольных растворителях. Установлено, что при добавлении в водный раствор изопропанола повышается устойчивость как

моно-, так и би-глицинатных комплексов никеля(II) следующим образом (х-мол. доли изопропанола,  $\mu=0.1(\text{NaClO}_4)$ ):

х	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4
$\lg K_1 \pm 0.04$	5.70	6.06	6.34	6.59	6.78
$\lg K_2 \pm 0.06$	4.91	5.14	5.24	5.33	5.60

Основываясь на данные расчёта энергии Гиббса переноса участников реакции из воды в водно-изопропанольные растворители показано, что рост устойчивости определяется ослаблением сольватации глицина, которое превышает различие в изменении сольватации комплексного иона и иона никеля.

Характеристики пересольватации глицилглицинат-иона и их вклад в изменение термодинамических характеристик процесса комплексообразования Cu(II) и Ni(II) в водно-этанольных (диметилсульфоксидных) растворителях изучено авторами работы [84]. Показаны причины повышения устойчивости комплексов с позиций сольватационного подхода на примере моноглицилглицинатов  $[\text{CuGG}]^+$  и  $[\text{NiGG}]^+$  в водно-этанольном растворителе. Установлено, что изменение сольватного состояния иона-комплексообразователя в водно-этанольных смесях не является определяющим фактором упрочнения комплексных частиц. Изменение энергии Гиббса пересольватации  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  по литературным данным в водно-этанольных растворах имеет противоположную направленность при том, что изменения  $\Delta G$  реакций образования  $[\text{CuGG}]^+$  и  $[\text{NiGG}]^+$  соизмеримы, поэтому определяющий вклад в изменение устойчивости комплексов вносит ослабление сольватации глицилглицинат-иона.

В работе [85] даны количественные оценки термодинамическим характеристикам реакции протонирования глицинат-иона в водных растворах этанола и диметилсульфоксида и одновременно исследован процесс комплексообразования глицинат-иона в смеси этих органических растворителей. Выявлено различные влияние органических соразтворителей

на изменение термодинамических характеристик переноса реакций протонирования глицинат-иона и его комплексообразования с ионом  $\text{Ag}^+$ . Однако показано, что для реакций образования глицинатных комплексов серебра(I) и кислотно-основных равновесий лиганда в смешанных растворителях пересольватация лиганда играет определяющую роль в изменении термодинамических характеристик реакций.

Авторы [86] исследовали взаимодействие гемина (соединения трёхвалентного железа) с имидазолом и гистидином в водно-органических растворителях, а также изучали влияние поверхностно активного вещества (ПАВ) на процесс комплексообразования железа(III) методом спектрофотометрии. На основании проведенных исследований установлено, что устойчивость комплексных соединения гемина с биолигандами в мицелярных растворах выше, чем в водно-органических растворах при отсутствии ПАВ.

Система Fe(III)-салициловая кислота-дифенилгуанин в водно-ацетоновых и водно-этанольных растворах изучена авторами [87]. Различными вариантами спектрофотометрического метода найдены мольные отношения железа(III) - салициловая кислота и железа (III) – дифенилгуанин. Показано, что независимо от природы органического растворителя в образующихся комплексах соотношение Fe(III)-лиганд = 1:1.

Бородина А.Ф. в обзорной статье [88] приводит сведения о комплексообразовании Ni(II) и Cu(II) с органическими растворителями разной природы. В работе большое внимание уделяется влиянию природы комплексообразователя и свойств органических растворителей (ОР), как лигандов, на процесс комплексообразования иона металла и взаимосвязи этих процессов со структурой раствора. Показано, что у иона  $\text{Ni}^{2+}$  замещение воды на молекулы ОР происходит статически и определяется только тем, сильнее или слабее ОР как лиганд по сравнению с водой. Для  $\text{Cu}^{2+}$  комплексообразования в водно-органических растворителях определяется прежде всего его ян-теллеровской природой, т.е. неэквивалентностью

позиций в его координационном полиэдре (КП) в отношении замещения лигандов. Слабые  $\sigma$ -лиганды встают в аксиальные позиции, сильные лиганды  $\sigma$ - и  $\pi$ -типов - в экваториальные позиции КП  $\text{Cu}^{2+}$ . Это свойственно как органическим, так и неорганическим лигандам. В случае водно-органических растворителей ярко проявляются гидрофобные и гидрофильные свойства органических растворителей, оказывающих определенное влияние на расстояние металл–лиганд в КП  $\text{Cu}^{2+}$  при замещении воды на органический лиганд, т.е. на степень тетрагонального искажения этого полиэдра.

Авторы [89] исследовали кинетику образования комплексов цинка и кадмия с тетрафенилпорфирина в бинарных растворителях спирты разной природы-хлороформ. Показано, что зависимости константы скорости реакции от состава бинарного растворителя имеет экстремальный характер. В бинарных растворителях так же исследована электропроводность ацетата цинка. Показано, что при возрастании содержания спиртов в бинарном растворителе наблюдается монотонное увеличение электропроводности. В работе [90] обсуждается вопрос координации 3,3',4,4',5,5'-гексаметил-2,2'-дипирролилметаном (HL) с некоторыми переходными металлами в диметилформамиде. На основании приведенных исследований показано, что комплексообразование сопровождается характерным преобразованием полосы поглощения лиганда в ЭСП в полосу комплекса с большим сдвигом в батохромную область ( $>57$  нм) за счет аукохромного эффекта иона металла на сопряженные  $\pi$ -системы дипирролилметеновых фрагментов хромофора. Продуктами реакций преимущественно оказываются достаточно устойчивые моноядерные хелаты состава  $[\text{ML}_2]$ .

Авторы [91] методом потенциометрии определяли константы протонирования никотинаг-иона и константы устойчивости никотинатных комплексов железа(III) в водно-этанольном растворителе переменного состава. Установлено, что увеличение содержания этанола в смешанном растворителе способствует устойчивости комплексных частиц.

В работе [92] изучен процесс комплексообразования серебра(I) с тиокарбогидразидом в водно-спиртовых растворах переменного состава. Показано, что для моно и двухзамещённого комплексов при переходе от чистой воды к водно-спиртовому раствору (25% спирта) наблюдается минимум. Для трехзамещённого комплекса увеличение концентрации спирта в растворе приводит к непрерывному возрастанию её устойчивости. На основании проведенных исследований сделан вывод о большей прочности связи  $\text{Ag-H}_2\text{O}$  по сравнению с  $\text{Ag-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

В работе [93] приведены результаты исследования влияния органических растворителей (ДМФА, ДМСО) на процесс комплексообразования серебра(I) с тиопирином. Показано, что как в воде, так и водных растворах диметилформаида и диметилсульфоксида серебро с тиопирином образует комплексную частицу состава  $\text{AgL}_3^+$ . Полученные авторами экспериментальные данные показали, что при переходе из воды в водно-органический растворитель вначале (при содержании в растворе 25 масс.%) (ДМФА, ДМСО) сопровождается значительным изменением константы устойчивости комплекса  $[\text{AgL}_3]^+$ . Дальнейшее увеличение содержания органического растворителя в растворе не оказывает существенного влияния на устойчивость комплексов, хотя значения  $K_i$  с возрастанием содержания ДМФА (ДМСО) в растворе уменьшаются.

В работе [94] с применением сольватационно термодинамического подхода дано объяснение экстремальному изменению констант устойчивости комплексов серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-этанольном растворителе. Установлено, что для образования монокомплекса состава  $\text{AgL}_1^+$  во всей области составов водно-этанольного растворителя наблюдается компенсационный эффект сольватационных вкладов центрального иона и лиганда в изменение устойчивости. В результате, изменения сольватного состояния комплексной частицы  $[\text{Ag}(1\text{МИ})]^+$  определяют устойчивость комплекса.

Мудинов Х.Г., Сафармамадов С.М. методом потенциометрического титрования изучали систему Ag-1,2,4-триазол-S, где S-вода, метанол, этанол [95]. На основании проведенных исследований установлено, что серебро с 1,2,4-триазолом реагирует ступенчато с образованием трех комплексных частиц, как в воде, так и водно-спиртовых растворителях. Показано, что на зависимостях  $\lg\beta_{it}$  от концентрации спирта наблюдается минимум при малых содержаниях органического растворителя.

Исследованию устойчивости 2-меркаптобензимидазольных (2-МИ) комплексов серебра в водно-метанольных растворителях посвящена работа [96]. Авторы работы для достоверной оценки констант устойчивости образующихся комплексов определяли величину  $pK_a$  2-меркаптобензимидазола при переходе от воды к водно-метанольному растворителю. Показано, что основность 2-МИ при переходе от воды к водно-спиртовому растворителем уменьшается. Установлено, что серебро с 2-МИ как в воде, так и водно-метанольном растворителе образуется две комплексные частицы, устойчивость которых при возрастании в растворе содержания органического растворителя увеличиваются.

#### **1.4. Выводы по обзору литературы**

Анализ и обобщение литературных источников по комплексообразованию кадмия(II) и других переходных металлов с серо- и азотсодержащими лигандами, а в особенности с производными имидазола показало, что при исследовании комплексообразования этих металлов большое внимание уделено синтезу, установлению состава, определению устойчивости их комплексных соединений с выше перечисленными органическими лигандами. Имеются так же данные по определению устойчивости координационных соединений d-переходных металлов с некоторыми азот- и серосодержащими лигандами в водно-органических растворителях переменного состава.

Таким образом, обобщение литературных источников к началу проведения наших исследований показали, что комплексообразование кадмия(II) с такими производными имидазола, как 2-метилимидазол и 1-метил-2-меркаптоимидазол в водных и водно-органических растворителях переменного состава остаются неизученными, хотя эти органические лиганды являются фрагментами многих биомолекул, лекарственных соединений и других практически важных веществ. Термодинамические исследования комплексообразования кадмия(II) с производными имидазола в водно-органических растворителях представлены в гораздо меньшей степени, что затрудняет проведение полного термодинамического анализа процесса.

Подводя итог анализу литературы нами была поставлена, задача исследовать процесс комплексообразования кадмия(II) с 2-метилимидазолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом в воде и водно-спиртовых растворителях переменного состава. Определить состав и константы устойчивости образующихся комплексов. Установить влияние температуры, ионной силы раствора, состава и природы неводного растворителя на устойчивость и термодинамические характеристики реакций комплексообразования. С использованием сольватационно-термодинамического подхода, установить вклад всех частиц, участвующих в химическом процессе и показать их долю в результирующие термодинамические характеристики реакции комплексообразования.

## ГЛАВА II. Исследование комплексообразования кадмия(II) с 2-метилимидазолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом

### 2.1. Методика и техника потенциометрических измерений.

#### Применяемые в работе вещества

При выполнении экспериментальных исследований в качестве исходных соединений использовали имеющиеся в продаже 2-метилимидазол и 1-метил-2-меркаптоимидазол перекристаллизованные из этилового спирта с температурами плавления соответственно 142-143°C и 142-144°C, хлорид кадмия  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  марки «ч.д.а.» [97]. Ионную силу раствора при рН-метрическом титровании органических лигандов создавали с помощью  $\text{KCl}$  (ч.д.а.), а при исследовании комплексообразования дважды перекристаллизованной  $\text{NaClO}_4$ . Используемая в работе  $\text{HCl}$  имела марку «ч.д.а.». Метиловый и этиловый спирты очищали перегонкой при атмосферном давлении. Содержание воды в растворе определяли по Фишеру и учитывали при приготовлении водно-органических растворителей. Используемые в работе растворы готовили из бидистиллята.

Индикаторным электродом для исследования процесса комплексообразования потенциометрическим методом служил ионоселективный кадмиевый электрод марки «Вольта», электродом сравнения-хлорсеребряный.

Процесс комплексообразования исследовали в водном растворе при 278-318К, а в водно-спиртовых растворах, переменного состава содержащих 15, 35, 55, 75 и 96 объемн.% спирта при 298К. В качестве титранта использовали соответствующие водные и водно-спиртовые растворы органических лигандов. Начальная концентрация  $C_{\text{Cd}^{2+}}=1 \cdot 10^{-3}$  моль/л, а  $C_{\text{L}}=1 \cdot 10^{-1}$  моль/л. Объем раствора хлорида кадмия в ячейке был равен 25мл. Равновесную концентрацию  $[\text{Cd}^{2+}]$  и используемых в работе органических лигандов определяли с использованием уравнений 1 и 2.

$$\lg[\text{Cd}^{2+}] = \lg C_{\text{Cd}^{2+}} - \frac{\Delta E}{1,985 \cdot 10^{-4} \cdot T/n} \quad (1)$$

$$[L]=C_L - v (C_{Cd^{2+}} - [Cd^{2+}]) \quad (2)$$

где:  $[Cd^{2+}]$  – равновесная концентрация ионов кадмия в каждой точке титрования;  $\Delta E = E_1 - E_2$ ;  $E_1$  – начальный потенциал системы;  $E_2$  – потенциал системы в каждой точке титрования;  $C_{Cd^{2+}}$  – концентрация кадмия в каждой точке титрования с учётом разбавления;  $n$  – заряд Cd(II),  $T$  – температура;  $C_L$  – начальная концентрация лигандов в каждой точке титрования с учётом разбавления;  $v$  – среднее число лигандов, присоединённых ионом  $Cd^{2+}$ .

Константы устойчивости образующихся комплексов определяли по методам Фридмана и Ледена описанных в работах [98, 99]. Для определения общих констант устойчивости по методике, предложенной Фридманом Я.Д. строили зависимости функции Ледена ( $\lg \phi$ ) от равновесной концентрации лиганда, а затем к экспериментальным кривым проводились касательные до пересечения с осью ординат при тех углах наклонов, которые соответствуют образованию комплексных частиц с определённым количеством органического лиганда. Все расчёты проводились с использованием программы Excel.

Для определения  $pK_a$  2-метилимидазола и 1-метил-2-меркаптоимидазола в воде и водно-спиртовых растворителях использовали комбинированный электрод, состоящий из стеклянного и хлорсеребряного электродов. В качестве титранта использовали водный и водно-спиртовые растворы HCl с концентрацией 0,1 моль/л. Изменение концентрации ионов водорода регистрировали с использованием pH-Meter 150МП. Константу ионизации 2-МИ и 1-М-2-МИ в воде и водно-спиртовых растворителях определяли при  $25 \pm 0,1^\circ C$  и ионной силе 0,1 моль/л, которую регулировали введением в раствор хлорида калия. Для расчета использовали данные титрования  $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л растворов 2-МИ и 1-М-2-МИ. Для расчета констант ионизации 2-метилимидазола и 1-метил-2-меркаптоимидазола использовали усредненные из трёх опытов численные значения pH и объема титранта.  $pK_a$  2-метилимидазола и 1-метил-2-меркаптоимидазола в воде и водно-спиртовых

растворителях находили по методике описанный в [100]. Величину  $pK_a$  органических лигандов рассчитывали по уравнению:

$$pK_a = pH + \lg [HA^+] - \lg [A] \quad (3)$$

где  $pK_a$ -константа ионизация,  $pH$ -раствора в каждой точке титрования,  $[HA^+]$ -равновесная концентрация органического лиганда,  $[A]$ - равновесная концентрация депротонированной формы органического лиганда.

Экспериментально установлена обратимость ионоселективного кадмиевого электрода. Показано, что угол наклона электрода при 298К составляет 29,8мВ, что соответствует Нернстовскому углу с формальным электродным потенциалом 174,4мВ (рисунок 1).

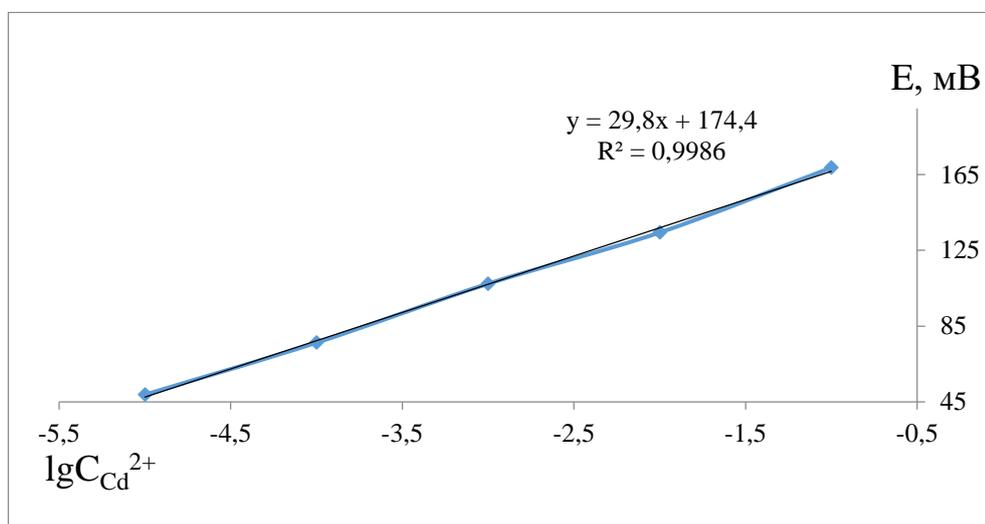


Рисунок 1. Зависимость  $E$  от  $\lg C_{Cd^{2+}}$  для ионоселективного кадмиевого электрода

## 2.2. Кислотно-основные равновесия в растворах 2-метилимидазола и 1-метил-2-меркаптоимидазола

Экспериментальные данные и результаты, представленные в настоящем разделе, опубликованы в работах [101, 110]. Константу ионизации ( $pK_a$ ) 2-метилимидазола определяли  $pH$ -метрическим методом в водном и водно-метанольных (этанольных) растворителях содержащих 15, 35, 55, 75, 96 объемн.% спирта при  $25 \pm 0,1^\circ C$ . Для каждого исследуемого раствора

проводилось не менее трёх измерений рН. Ионную силу раствора создавали хлоридом калия ( $I=0.1$ ).

В таблице 1 в качестве примера приведены результаты рН-метрического титрования 2-метилимидазола.

Таблица 1

Результаты рН-метрического титрования 2-метилимидазола в водном (а) и водно-метанольном (15%) (б) растворителях при 298К,  $C_{2-МИ} = 0.01$  моль/л

а)

Титрант 0,1 моль/л HCl, мл	рН	$C_{2-МИ}$ , моль/л	$[H_2MI]^+$ , моль/л	$pK_a$	$\bar{n}$
0,0	10,48	0,01	-	-	-
0,1	10,15	0,0096	0,0004	8,77	0,450
0,2	9,90	0,0092	0,0008	8,84	0,602
0,3	9,76	0,0088	0,0012	8,89	0,678
0,4	9,64	0,0084	0,0016	8,91	0,723
0,5	9,53	0,0080	0,0020	8,92	0,753
0,6	9,44	0,0077	0,0023	8,93	0,774
0,7	9,34	0,0073	0,0027	8,91	0,791
0,8	9,28	0,0069	0,0031	8,93	0,803
0,9	9,19	0,0065	0,0035	8,92	0,813
1,0	9,12	0,0062	0,0038	8,92	0,821
1,1	9,03	0,0058	0,0042	8,89	0,828
1,2	8,97	0,0054	0,0046	8,90	0,834
1,3	8,88	0,0051	0,0049	8,87	0,839
1,4	8,83	0,0047	0,0053	8,88	0,843
1,5	8,75	0,0043	0,0057	8,87	0,847
1,6	8,69	0,0040	0,0060	8,87	0,850
1,7	8,61	0,0036	0,0064	8,85	0,853
1,8	8,50	0,0033	0,0067	8,81	0,856
1,9	8,41	0,0029	0,0071	8,79	0,858
2,0	8,27	0,0026	0,0074	8,73	0,860
2,1	8,16	0,0023	0,0077	8,70	0,862
2,2	8,01	0,0019	0,0081	8,64	0,864
2,3	7,84	0,0016	0,0084	8,57	0,866
2,4	7,67	0,0012	0,0088	8,52	0,867
				$pK_a=8,80\pm 0,1$	

б)

Титрант 0,1 моль/л HCl, мл	pH	C <sub>2-ми</sub> , моль/л	[H <sub>2</sub> MI] <sup>+</sup> , моль/л	pK <sub>a</sub>	$\bar{n}$
0,0	10,70	0,01	-	-	-
0,1	10,29	0,0096	0,0004	8,91	-
0,2	9,94	0,0092	0,0008	8,88	0,402
0,3	9,77	0,0088	0,0012	8,90	0,569
0,4	9,67	0,0084	0,0016	8,94	0,653
0,5	9,45	0,0080	0,0020	8,84	0,703
0,6	9,33	0,0077	0,0023	8,82	0,737
0,7	9,22	0,0073	0,0027	8,79	0,760
0,8	9,14	0,0069	0,0031	8,79	0,778
0,9	9,08	0,0065	0,0035	8,81	0,792
1,0	9,00	0,0062	0,0038	8,80	0,803
1,1	8,89	0,0058	0,0042	8,75	0,813
1,2	8,82	0,0054	0,0046	8,75	0,820
1,3	8,79	0,0051	0,0049	8,78	0,827
1,4	8,69	0,0047	0,0053	8,74	0,832
1,5	8,65	0,0043	0,0057	8,77	0,837
1,6	8,54	0,0040	0,0060	8,72	0,841
1,7	8,42	0,0036	0,0064	8,66	0,845
1,8	8,32	0,0033	0,0067	8,63	0,848
1,9	8,19	0,0029	0,0071	8,57	0,851
2,0	8,02	0,0026	0,0074	8,48	0,853
2,1	7,48	0,0023	0,0077	8,02	0,856
2,2	6,87	0,0019	0,0081	7,50	0,978
				pK <sub>a</sub> =8,36±0,05	

На рисунке 2 в качестве примера приведены зависимости функции Бьеррума от pH для 2-метилимидазола в воде и водно-метанольном растворителе. Формы кривых образования соответствуют слабым одноосновным кислотам. Величина  $\bar{n}$  для изучаемых систем изменяется в пределах 0.40-0.97, что соответствует образованию одной протонированной формы 2-метилимидазола в воде и водно-метанольном растворителе.

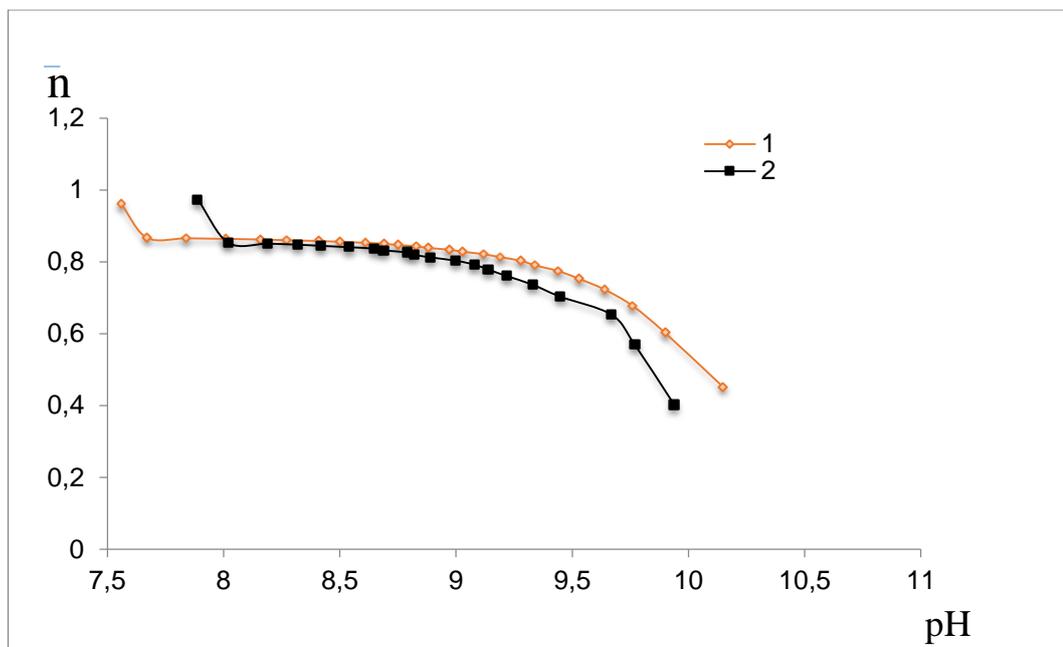


Рисунок 2. Зависимость функции Бьеррума от рН для системы: (1) 2-метилимидазол-вода; (2) 2-метилимидазол-15 объёмн.% CH<sub>3</sub>ОН

На основании проведённых исследований установлено, что 2-МИ присоединяет протон атомом азота пиридинового фрагмента по уравнению:

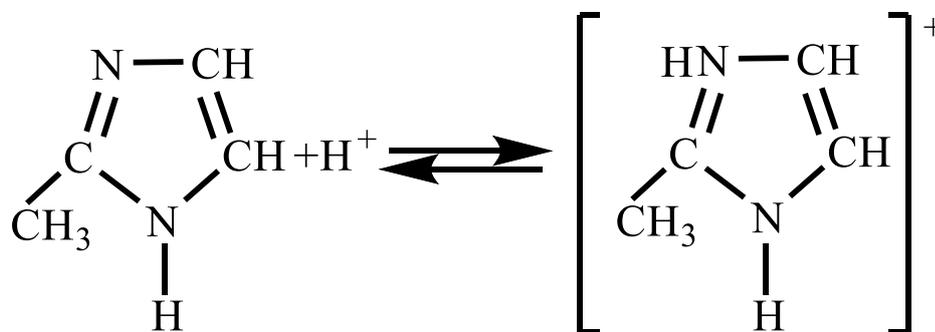
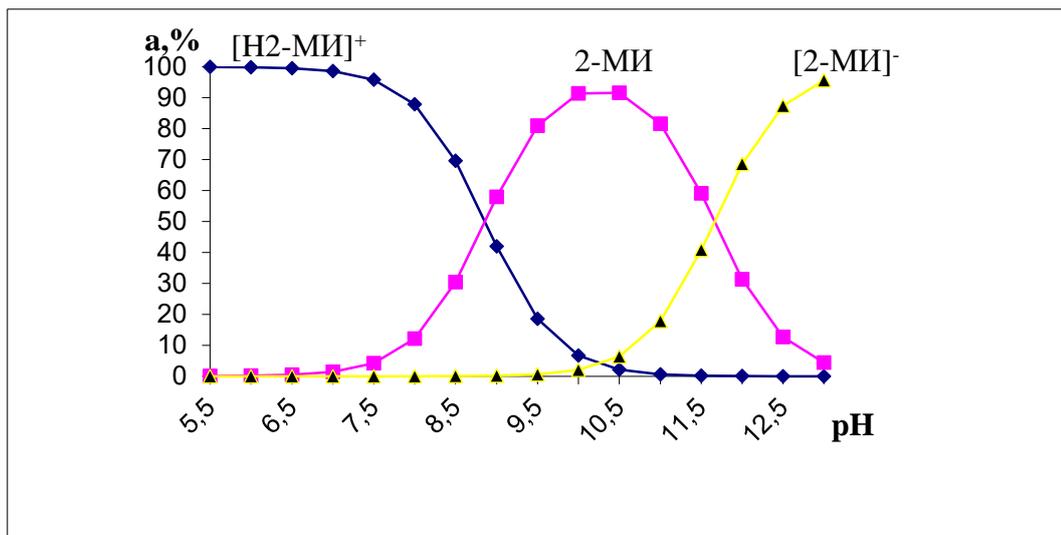


Рисунок 3 (а, б) отражает доленое распределение протонированных, молекулярных и депротонированных форм 2-метилимидазола в зависимости от рН в воде и содержащем 15 объёмн. % CH<sub>3</sub>ОН растворе.

a)



б)

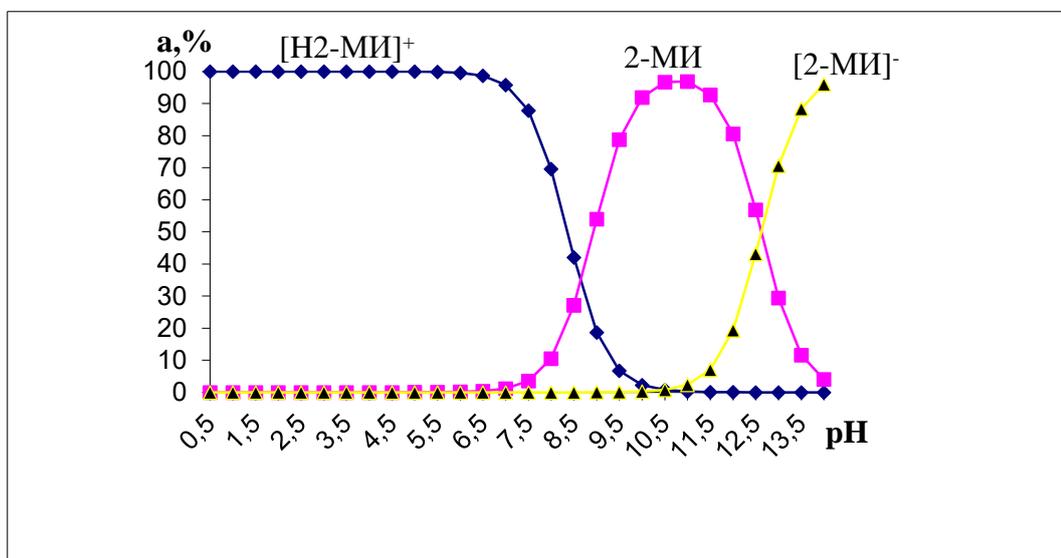


Рисунок 3. Долевое распределение протонированных, молекулярных и депротонированных форм: а) 2-метилимидазола в водном  
б) 15 объёмн.%  $\text{CH}_3\text{OH}$

Максимальная доля накопления молекулярной формы приходится на  $\text{pH} = 10\text{-}10,5$ . Ниже  $\text{pH}=10$  в растворе начинает накапливаться протонированная форма 2-метилимидазола. Начиная от  $\text{pH}=7$  лиганд находится в растворе полностью в протонированной форме.

В таблице 2 приведены значения  $\text{pK}_a$  2-МИ в воде и водно-спиртовых растворителях.

Константа ионизации ( $pK_a$ ) 2-МИ в воде и водно-спиртовых растворителях  
переменного состава

		0%	15%	35%	55%	75%	96%
$pK_a$	CH <sub>3</sub> OH	8,80±0,1	8,36±0,1	8,14±0,05	7,99±0,04	7,76±0,06	-
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		8,56±0,1	8,31±0,04	8,27±0,07	8,22±0,04	8,13±0,06

С увеличением концентрации спирта в растворе (табл.2) наблюдается усиление кислотных и уменьшение основных свойств 2-метилимидазола (т.е., устойчивость протонированной формы 2-метилимидазола уменьшается).

Для объяснения полученного экспериментального факта нами был использован сольватационно-термодинамический подход. В работе [102] методом межфазного распределения между двумя несмешивающимися жидкостями определены энергии Гиббса переноса 2-метилимидазола из воды в водно-этанольные растворители переменного состава. Показано, что сольватация 2-метилимидазола при малых добавках неводного соразтворителя ослабывает, но при возрастании содержания этанола начинает расти. Другими словами на зависимостях  $\Delta_{tr}G^0_{2-ми}$  от  $\chi_{мол.доли}$  наблюдается экстремум. Из литературных данных [109] известно, что протон ( $H^+$ ) при переносе из воды в водно-этанольные растворители подвергается пересольватации, то есть  $\Delta_{tr}G^0_{H^+}$  принимает отрицательные значения. Нами экспериментально из величины  $pK_a$  в воде и водно-этанольных растворителях найдены энергии Гиббса переноса реакции протонированный 2-МИ ( $\Delta_{tr}G^0_r$ ), а затем из уравнения:

$$\Delta_{tr}G^0_r = \Delta_{tr}G^0_{H_2-ми^+} - \Delta_{tr}G^0_{H^+} - \Delta_{tr}G^0_{2-ми} \quad (4)$$

находили  $\Delta_{tr}G^0_{H_2-ми^+}$ .

На рисунке 4 приведена динамика сольватационных вкладов исходных веществ и продукта реакции в изменение  $\Delta_{tr}G^0_r$  в растворителях вода-этанол.

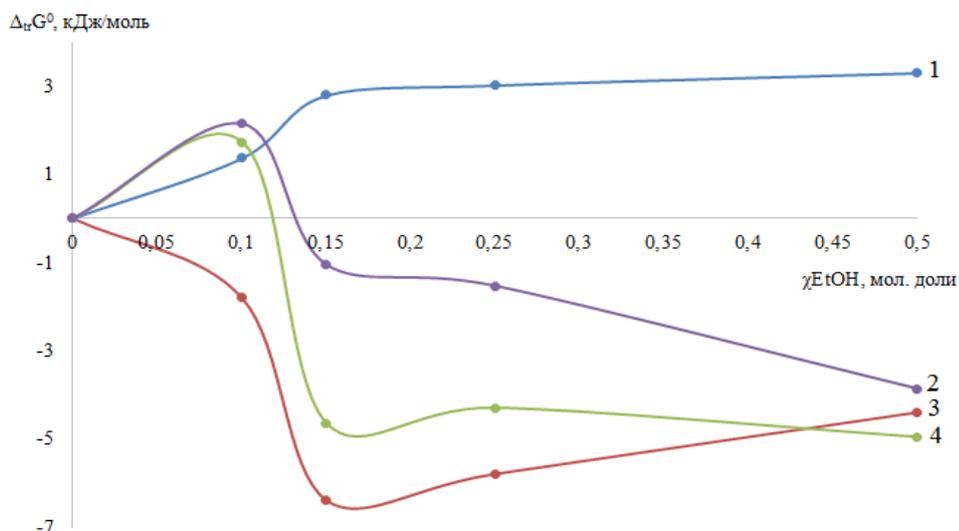


Рисунок 4. Изменение энергии Гиббса переноса реакции протонирования 2-МИ, а также исходных веществ и продукта реакции при переносе из воды в водно-этанольные растворители: 1- $\Delta_{tr}G^0_r$ ; 2- $\Delta_{tr}G^0_{2-МИ}$ ; 3- $\Delta_{tr}G^0_{H^+}$ ; 4- $\Delta_{tr}G^0_{H_2-МИ^+}$

Всесторонний анализ динамики влияния реагентов на  $\Delta_{tr}G^0_r$  показал, что ослабление основных свойств 2-метилимидазола при переходе из воды в водно-этанольные растворители в основном связан с пересольватацией протона.

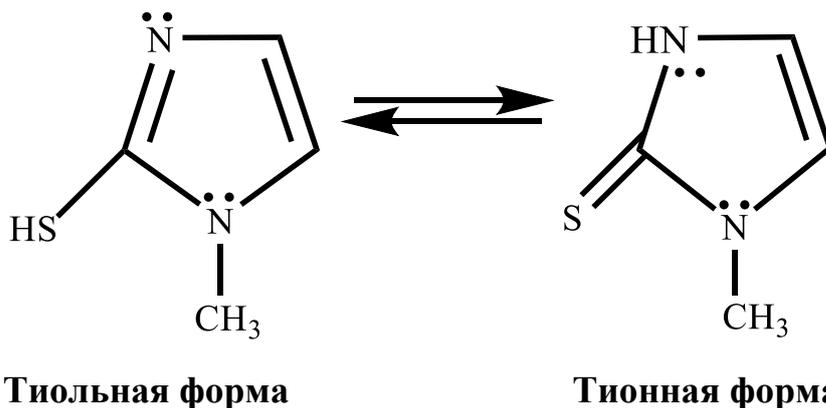
Известно, что введение заместителя в молекулу органического соединения влияет на его химические и физико-химические свойства. В этом плане целесообразно было исследовать кислотно-основные свойства, определить ( $pK_a$ ) 1-М-2-МИ, сопоставить их с таковыми для 2-МИ, выявить влияние заместителя на кислотно-основные свойства 1-М-2-МИ и использовать полученные результаты при расчетах констант устойчивости комплексов. В таблице 3 приведены величины  $pK_a$  1-М-2-МИ, определенные нами в водном растворе при 298К.

Таблица 3

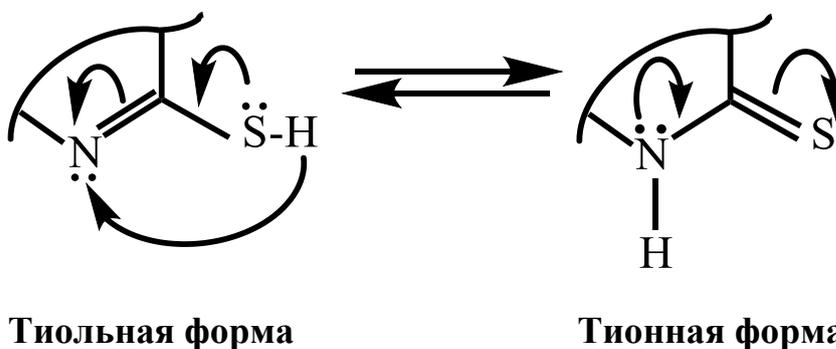
Результаты рН-метрического титрования протонированной формы 1-М-2-МИ  
в воде при 298К,  $C_{1-М-2-МИ}=0,01$  моль/л

Титрант 0,1 моль/л НСl, мл	рН	$C_{1-М-2-МИ} \cdot 10^3$ моль/л	$[1-М-2-МИ]^+ \cdot 10^4$ моль/л	рK <sub>a</sub>
0,0	5,66	10	0	
0,1	5,18	9,98	0,20	2,48
0,2	4,65	9,96	0,39	2,25
0,3	4,45	9,94	0,59	2,23
0,4	4,32	9,92	0,79	2,23
0,5	4,18	9,90	0,99	2,18
0,6	4,06	9,88	1,19	2,14
0,7	3,98	9,86	1,38	2,13
0,8	3,91	9,84	1,57	2,12
0,9	3,86	9,82	1,77	2,12
1,0	3,81	9,80	1,96	2,12
1,1	3,78	9,78	2,15	2,13
1,2	3,71	9,77	2,34	2,10
1,3	3,67	9,75	2,53	2,10
1,4	3,63	9,73	2,72	2,09
1,5	3,59	9,71	2,91	2,08
1,6	3,56	9,69	3,10	2,08
1,7	3,52	9,67	3,29	2,07
1,8	3,47	9,65	3,47	2,04
1,9	3,44	9,63	3,66	2,04
2,0	3,41	9,62	3,85	2,03
2,1	3,38	9,60	4,03	2,02
2,2	3,34	9,58	4,21	2,00
2,3	3,32	9,56	4,40	2,00
2,4	3,31	9,54	4,58	2,01
2,5	3,30	9,52	4,76	2,02
2,6	3,29	9,51	4,94	2,03
				рK <sub>a</sub> (ср.)=2,11 ±0,04

При сопоставлении данных таблицы 3 с данными таблицы 2 приведенной в этом разделе установлено, что введение меркапто-группы в молекулу 2-МИ сильно влияет на его кислотно-основные свойства. Так, если для 2-МИ в водном растворе  $pK_a$  составляет 8,8, то для 1-М-2-МИ эта величина равна 2,11. Для 1-М-2-МИ, содержащего фрагмент  $-N=C-SH$ , типична тиоль-тионная таутомерия как частный случай прототропной таутомерии:



Взаимопревращение таутомерных форм связано с переносом протона от тиольной группы, к основному центру – пиридиновому атому азота и обратно:



В полярных растворителях и в кристаллическом состоянии тионные формы явно преобладают, что связано с большим сродством к протону пиридинового атома азота, нежели атома серы. Очевидно, что в тиольной форме, имидазольное ядро ароматично. Однако и в тионной форме ароматичность не нарушена, так как ароматическая система образована в результате участия в сопряжении неподеленной пары электронов «амидного» атома азота (типа крос сопряжение). Разрыв сопряжения в кольце отсутствует

и это приводит к тому что у амидного атома азота, способность к присоединению протона уменьшается.

Величины констант ионизации ( $pK_a$ ) 1-М-2-МИ использовали для построения диаграмм распределения возможных форм этого органического лиганда в области рН от 0,5 до 12,5. На рисунке 5 в качестве примера приведена диаграмма распределения 1-М-2-МИ при 298К.

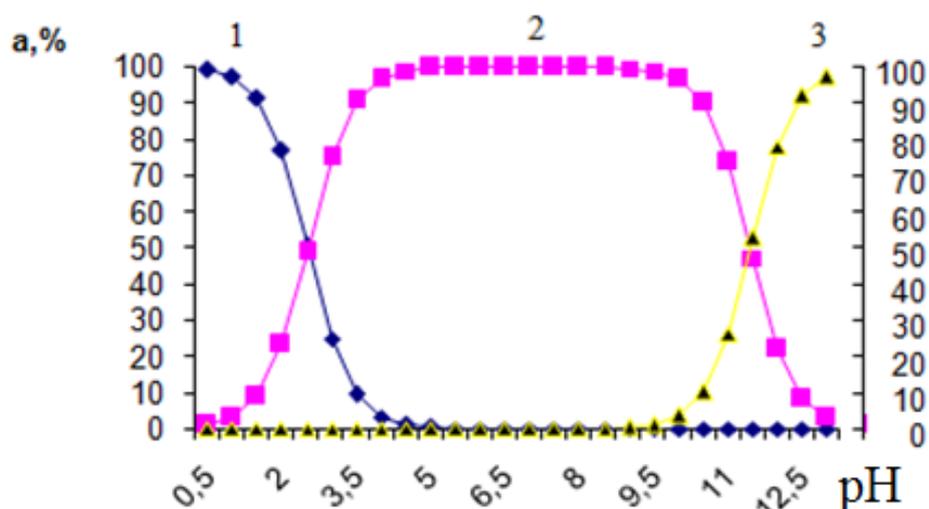


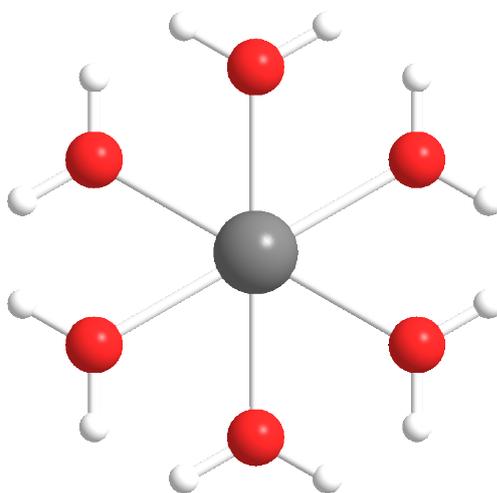
Рисунок 5. Диаграмма распределения различных форм 1-метил-2-меркаптоимидазола в зависимости от рН: 1-[H1-М-2-МИ]<sup>+</sup>; 2-[1-М-2-МИ]<sup>0</sup>; 3-[1-М-2-МИ]<sup>-</sup>

Как видно из рисунка при  $pH \leq 2$  в растворе в основном доминирует ион H1-М-2-МИ<sup>+</sup>. 1-М-2-МИ в интервале рН 4-10 находится в виде нейтральной молекулы, а при  $pH > 10$  доминирует его депротонированная форма.

Полученные экспериментальные данные по кислотно-основным свойствам 2-МИ и 1-М-2-МИ нами были использованы при исследовании комплексообразования Cd(II) в воде и водно-спиртовых растворителях переменного состава.

### 2.3. Термодинамика комплексообразования кадмия(II) с 2-метилимидазолом

Кадмий в степени окисления +2 проявляет координационные числа 4 и 6 образуя ковалентные связи за счёт  $SP^3$  и  $SP^3d^2$  гибридных орбиталей. Комплексы с координационным числом четыре имеют тетраэдрическое, а с координационным числом шесть октаэдрическое строение. По классификации Арланда-Чатта-Дэвиса кадмий относится к промежуточным металлам, то есть проявляет склонность к образованию связи, как с жесткими, так и мягкими основаниями [103]. В классификации кислот по Пирсону кадмий(II) отнесён так же к промежуточным металлам. В монографии [104] показано, что в водном растворе в ближнем окружении иона  $Cd^{2+}$  находятся шесть молекул воды с расстоянием  $Cd^{2+}-OH_2$  равное 0.225-0.230 нм. Так как комплексообразование кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ нами исследовано в воде и водно-спиртовых растворителях, можно предположить, что в исходном растворе ионы кадмия(II) сольватированы и имеют координационное число шесть:  $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$ .



Результаты, которые приводятся и обсуждаются в настоящем разделе, опубликованы в работе [101]. На основании проведенных исследований установлено, что при титровании водного раствора кадмия(II) раствором 2-метилимидазола в интервале 278-318К потенциал гальванической цепи, состоящей из кадмиевого ионоселективного и хлорсеребряного электродов плавно уменьшается. Уменьшение потенциала связано с убылью

концентрации кадмия в результате реакции комплексообразования. В таблицах 4-8 приведены данные потенциометрического титрования водного раствора кадмия(II) раствором 2-метилимидазола при 278-318К и рассчитанные на их основе равновесные концентрации кадмия(II) и 2-метилимидазола.

Таблица 4

Результаты потенциометрического титрования кадмия(II)

2-метилимидазолом в водном растворе при 278К

$C_{Cd^{2+}}=1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{2-МИ}=1 \cdot 10^{-1}$  моль/л,  $I=0,1$  моль/л ( $NaClO_4$ )

Е, мВ	$\Delta E$ , мВ	$C_{2-МИ} \cdot 10^2$ моль/л	$[2-МИ] \cdot 10^2$ моль/л	$C_{Cd^{2+}} \cdot 10^4$ моль/л	$[Cd^{2+}] \cdot 10^4$ моль/л
-254,1	-	-	-	-	-
-258,4	4,40	0,0398	-	9,960	6,898
-265,1	11,10	0,0794	-	9,921	3,927
-267,2	13,20	0,119	-	9,881	3,283
-277,1	23,10	0,234	-	9,766	1,420
-281,2	27,20	0,347	0,001	9,653	0,996
-290,1	36,10	0,458	0,095	9,542	0,469
-294,4	40,40	0,566	0,202	9,434	0,323
-300,1	46,10	0,672	0,306	9,328	0,199
-301,2	47,20	0,775	0,413	9,225	0,179
-303,4	49,40	0,942	0,586	9,058	0,146
-304,2	50,20	1,103	0,753	8,897	0,135
-310,2	56,20	1,409	1,068	8,591	0,079
-312,5	58,50	1,694	1,365	8,306	0,063
-325,6	71,60	2,089	1,773	7,911	0,020
-330,2	76,20	2,447	2,146	7,553	0,013
-333,1	79,10	2,775	2,486	7,225	0,009
-336,4	82,40	3,169	2,896	6,831	0,007

## Результаты потенциометрического титрования кадмия(II)

2-метилимидазолом в водном растворе при 288К

 $C_{Cd^{2+}}=1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{2-МИ}=1 \cdot 10^{-1}$  моль/л,  $I=0,1$  моль/л ( $NaClO_4$ )

Е, мВ	$\Delta E$ , мВ	$C_{2-МИ} \cdot 10^2$ моль/л	$[2-МИ] \cdot 10^2$ моль/л	$C_{Cd^{2+}} \cdot 10^4$ моль/л	$[Cd^{2+}] \cdot 10^4$ моль/л
-222,1					
-230,2	8,20	0,019	-	9,980	5,1489
-236,1	14,10	0,039	-	9,960	3,1919
-246,5	24,50	0,079	-	9,921	1,3734
-251,5	29,50	0,118	-	9,881	0,9137
-257,7	35,70	0,157	-	9,842	0,5518
-261,5	39,50	0,196	-	9,804	0,4045
-264,1	42,10	0,234	-	9,766	0,3266
-269,5	47,50	0,310	-	9,689	0,2096
-274,2	52,20	0,385	0,006	9,615	0,1423
-276,3	54,30	0,458	0,081	9,542	0,1192
-280,1	58,10	0,566	0,192	9,434	0,0867
-281,4	59,40	0,672	0,301	9,328	0,0772
-287,1	65,10	0,842	0,478	9,157	0,0478
-289,3	67,30	1,007	0,649	8,993	0,0393
-296,4	74,40	1,319	0,973	8,681	0,0214
-300,1	78,10	1,611	1,276	8,389	0,0153
-308,4	86,40	1,883	1,559	8,117	0,0076
-309,5	87,50	2,138	1,824	7,862	0,0067
-314,2	92,20	2,492	2,192	7,507	0,0044
-318,2	96,20	2,816	2,529	7,184	0,0030
-321,2	99,20	3,113	2,837	6,887	0,0023
-323,3	101,30	3,386	3,122	6,614	0,0018
-325,1	103,10	3,639	3,384	6,361	0,0015
-329,4	107,40	3,947	3,704	6,053	0,0010
-330,5	108,50	4,227	3,995	5,774	0,0009

Таблица 6

## Результаты потенциометрического титрования кадмия(II)

2-метилимидазолом в водном растворе при 298К

 $C_{Cd^{2+}}=1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{2-МИ}=1 \cdot 10^{-1}$  моль/л,  $I=0,1$  моль/л ( $NaClO_4$ )

Е, мВ	$\Delta E$ , мВ	$C_{2-МИ} \cdot 10^2$ моль/л	$[2-МИ] \cdot 10^2$ моль/л	$C_{Cd^{2+}} \cdot 10^4$ моль/л	$[Cd^{2+}] \cdot 10^4$ моль/л
-137,1	-	-	-	10	-
-156,4	19,3	0,347	0,049	9,652	2,193
-160,3	23,2	0,530	0,214	9,469	1,575
-164,2	27,1	0,706	0,379	9,294	1,132
-167,4	30,3	0,876	0,546	9,124	0,879
-170,5	33,4	1,039	0,708	8,961	0,683
-174,3	37,2	1,197	0,865	8,803	0,491
-177,2	40,1	1,349	1,019	8,650	0,382
-179,0	41,9	1,496	1,169	8,503	0,321
-184,1	47,0	1,694	1,371	8,305	0,212
-187,0	49,9	1,883	1,565	8,117	0,164
-189,3	52,2	2,063	1,751	7,936	0,137
-192,4	55,3	2,308	2,004	7,692	0,106
-193,7	56,6	2,537	2,242	7,463	0,095
-195,4	58,3	2,857	2,574	7,143	0,077
-198,2	61,1	3,151	2,879	6,849	0,059
-199,5	62,4	3,421	3,159	6,579	0,052
-201,6	64,5	3,750	3,502	6,250	0,042
-204,7	67,6	4,118	3,884	5,882	0,032
-207,3	70,2	4,444	4,223	5,555	0,024
-209,1	72,0	4,737	4,527	5,263	0,019
-211,2	74,1	5,049	4,852	4,950	0,015
-212,4	75,3	5,327	5,141	4,673	0,013
-215,3	78,2	5,726	5,555	4,273	0,009
-217,4	80,3	6,063	5,906	3,937	0,008
-220,2	83,3	6,599	6,463	3,401	0,005
-224,5	87,0	7,006	6,886	2,994	0,003
-227,7	90,6	7,326	7,219	2,674	0,002

Результаты потенциометрического титрования кадмия(II)  
 2-метилимидазолом в водном растворе при 308К  
 $C_{Cd^{2+}}=1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{2-МИ}=1 \cdot 10^{-1}$  моль/л,  $I=0,1$  моль/л ( $NaClO_4$ )

Е, мВ	$\Delta E$ , мВ	$C_{2-МИ} \cdot 10^2$ моль/л	$[2-МИ] \cdot 10^2$ моль/л	$C_{Cd^{2+}} \cdot 10^4$ моль/л	$[Cd^{2+}] \cdot 10^4$ моль/л
-131,3					
-135,2	4,20	0,0398	-	9,960	7,254
-136,2	5,20	0,0794	-	9,921	6,700
-138,1	7,10	0,157	-	9,843	5,759
-140,4	9,40	0,234	0,036	9,766	4,803
-144,5	13,50	0,348	0,101	9,653	3,484
-147,3	16,30	0,458	0,188	9,542	2,787
-151,1	20,10	0,566	0,271	9,434	2,069
-153,4	22,40	0,671	0,367	9,328	1,719
-157,5	26,50	0,842	0,526	9,158	1,239
-161,3	30,30	1,007	0,684	8,993	0,913
-165,2	34,20	1,166	0,835	8,834	0,668
-168,1	37,10	1,319	0,993	8,681	0,527
-171,4	40,40	1,468	1,142	8,532	0,404
-174,5	43,50	1,611	1,288	8,389	0,314
-176,1	45,10	1,749	1,430	8,251	0,274
-181,3	50,30	2,013	1,700	7,987	0,179
-185,4	54,40	2,260	1,956	7,740	0,127
-188,1	57,10	2,492	2,196	7,508	0,101
-190,2	59,20	2,711	2,423	7,289	0,083
-194,3	63,30	3,017	2,740	6,983	0,059
-197,4	66,40	3,298	3,031	6,702	0,044
-199,1	68,10	3,557	3,300	6,443	0,038
-202,2	71,20	3,873	3,629	6,127	0,028
-204,3	73,30	4,159	3,926	5,841	0,023
-206,4	75,40	4,420	4,197	5,580	0,019
-208,1	77,10	4,770	4,561	5,230	0,0155
-212,3	81,30	5,265	5,076	4,735	0,010
-214,4	83,40	5,675	5,502	4,325	0,008
-216,2	85,20	6,019	5,860	3,981	0,006
-219,4	88,40	6,566	6,429	3,434	0,004

Таблица 8

## Результаты потенциометрического титрования кадмия(II)

2-метилимидазолом в водном растворе при 318К

 $C_{Cd^{2+}}=1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{2-МИ}=1 \cdot 10^{-1}$  моль/л,  $I=0,1$  моль/л ( $NaClO_4$ )

E, мВ	$\Delta E$ , мВ	$C_{2-МИ} \cdot 10^2$ моль/л	$[2-МИ] \cdot 10^2$ моль/л	$C_{Cd^{2+}} \cdot 10^4$ моль/л	$[Cd^{2+}] \cdot 10^4$ моль/л
-127,3					
-133,2	6,20	0,039	-	9,960	6,331
-134,1	7,10	0,079	-	9,921	5,905
-135,4	8,40	0,157	0,022	9,843	5,328
-137,1	10,10	0,234	0,081	9,766	4,668
-140,4	13,40	0,347	0,167	9,653	3,626
-143,2	16,20	0,458	0,259	9,542	2,921
-146,5	19,50	0,566	0,351	9,434	2,269
-149,1	22,10	0,672	0,447	9,328	1,855
-152,3	25,30	0,775	0,542	9,225	1,452
-157,2	30,20	0,876	0,632	9,124	1,004
-161,4	34,40	0,975	0,726	9,025	0,731
-163,5	36,50	1,071	0,822	8,929	0,620
-169,2	42,20	1,228	0,977	8,772	0,402
-174,3	47,30	1,379	1,129	8,621	0,272
-179,4	52,40	1,525	1,277	8,475	0,184
-183,2	56,20	1,667	1,421	8,333	0,137
-186,4	59,40	1,803	1,561	8,197	0,107
-189,5	62,50	1,935	1,696	8,065	0,084
-192,1	65,10	2,063	1,827	7,937	0,068
-195,3	68,30	2,188	1,955	7,813	0,053
-197,4	70,40	2,308	2,078	7,692	0,045
-200,2	73,20	2,537	2,314	7,463	0,035
-203,3	76,30	2,754	2,537	7,246	0,027
-205,4	78,40	2,958	2,747	7,042	0,023
-208,3	81,30	3,243	3,041	6,757	0,018
-211,2	84,20	3,506	3,312	6,494	0,014
-213,1	86,10	3,750	3,563	6,250	0,012
-215,3	88,30	4,048	3,869	5,952	0,009
-218,2	91,20	4,382	4,214	5,618	0,007
-220,4	93,40	4,737	4,579	5,263	0,006

Экспериментальные данные приведённые в таблицах 4-8 были использованы для построения графиков зависимости  $\Delta E$  от  $-\lg[2\text{-МИ}]$  при всех изученных температурах. В качестве примера приведены такие зависимости для двух температур (рисунок 6). В соответствии с литературными данными [99] по тангенсу угла наклона зависимости  $\Delta E$  от  $-\lg[2\text{-МИ}]$  можно определить количество частиц, образующихся при комплексообразовании. Для системы  $\text{Cd(II)}\text{-}2\text{-МИ}\text{-H}_2\text{O}$  при всех изученных температурах зависимость  $\Delta E$  от  $-\lg[2\text{-МИ}]$  имеет нелинейный характер, что свидетельствует о протекании ступенчатого комплексообразования между  $\text{Cd(II)}$  и 2-метилимидазолом по общему уравнению:



где L – 2-МИ.

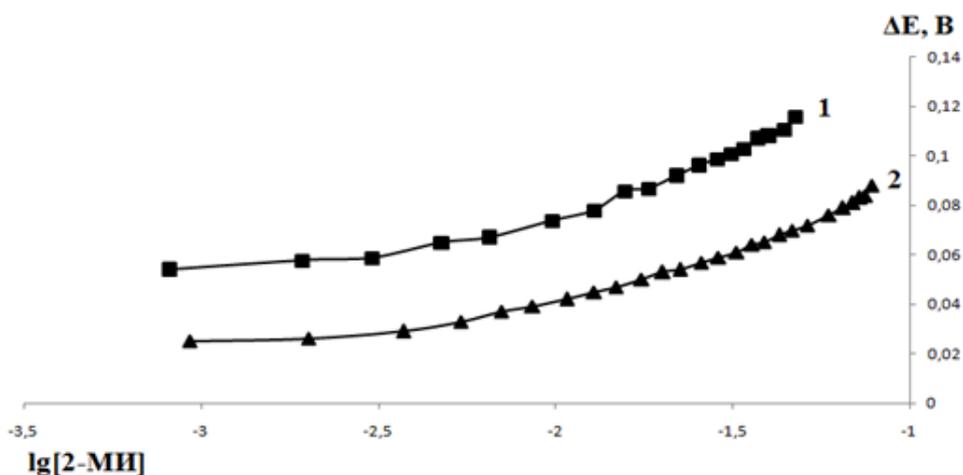
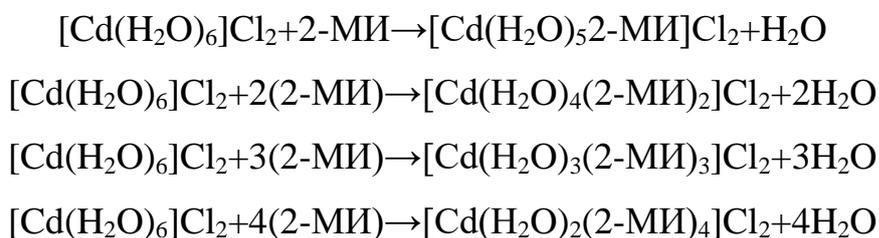


Рисунок 6. Зависимость  $\Delta E$  от  $-\lg[2\text{-МИ}]$  для 2-метилимидазольных комплексов кадмия(II) в водном растворе при 288 (1) и 298К (2)

Необходимо отметить, что, хотя для системы  $\text{Cd(II)}\text{-}2\text{-МИ}\text{-H}_2\text{O}$  при 278-308К зависимость  $\Delta E$  от  $-\lg[2\text{-МИ}]$  в целом нелинейно, но на них можно найти прямолинейные участки углы которых будут соответствовать последовательно образующимся комплексным частицам. Так при избытке 2-МИ в растворе углы наклона  $\Delta E$  от  $-\lg[2\text{-МИ}]$  в интервале температур 278-

308К были следующими: 278К-0,111; 288К-0,114; 298К-0,118 и 308К-0,121В, что соответствует образованию насыщенного комплекса состава  $[\text{Cd}(\text{2-МИ})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ . При температуре же 318К угол наклона составил 0,095В, что соответствует образованию комплекса состава  $[\text{Cd}(\text{2-МИ})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ . При более низких концентрациях 2-МИ углы наклонов меняются (точнее уменьшаются), что соответствует образования комплексных частиц с меньшим числом лигандов.

Долевое распределение протонированных и молекулярных форм 2-метилимидазола от рН (рисунок 3) показывает, что при рН=10-11 2-метилимидазол в основном находится в молекулярной форме (водный раствор 2-метилимидазола используемый нами для исследования комплексообразования имеет рН=10,5). Исходя из этого мы предполагаем, что 2-метилимидазол вступает в реакцию комплексообразования с кадмием (II) в молекулярной форме образуя при температурах 278-308К-четыре, а при 318К-три комплексные частицы по уравнениям:



Необходимо отметить, что даже при очень большом избытке 2-МИ в растворе в области 278-318 К не удаётся обнаружить комплексные формы, содержащие пять или шесть молекул координированного 2-МИ.

Координационная химия на сегодняшний день обладает широким набором классических и современных методов расчёта констант устойчивости комплексных частиц в растворе. Профессором Фридманом Я.Д. [98] предложен очень несложный метод определения общих констант устойчивости последовательно образующихся комплексных частиц, на основании данных потенциометрического титрования, который нами и был использован для определения общих констант устойчивости комплексов

кадмия(II) с 2-МИ. В таблице 9 приведены логарифмы общих констант устойчивости комплексов кадмия(II) с 2-МИ.

Таблица 9

Величины общих констант устойчивости 2-метилимидазольных комплексов кадмия(II) при разных температурах

T, K	$\lg\beta_1[\text{Cd}(2\text{-MI})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	$\lg\beta_2[\text{Cd}(2\text{-MI})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$\lg\beta_3[\text{Cd}(2\text{-MI})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	$\lg\beta_4[\text{Cd}(2\text{-MI})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$
278	4,32±0,04	6,25±0,03	7,68±0,03	9,11±0,02
288	3,92±0,09	5,76±0,12	7,06±0,14	8,35±0,02
298	3,52±0,02	5,23±0,09	6,54±0,08	7,66±0,16
308	3,22±0,13	4,86±0,12	6,22±0,01	7,05±0,01
318	2,90±0,24	4,46±0,05	5,85±0,02	-

Из данных таблицы видно, что для всех комплексных форм, образующихся в системе Cd(II)-2-МИ-H<sub>2</sub>O с возрастанием температуры устойчивость уменьшается и это изменение имеет закономерный характер. Отрицательное влияние температуры на устойчивость комплексов приводит к тому, что для комплексной формы, содержащей четыре молекулы 2-МИ при температуре 318К и выше не удаётся определить устойчивость.

При пересчёте общих констант на ступенчатые установлено, что в целом наблюдается тенденция к уменьшению устойчивости последовательно образующихся комплексных форм во всем изученном интервале температур (так, при температуре 298К для монолигандного комплекса  $\lg K_1=3.52$ , а  $\lg K_4=1.12$ ). Такое изменение значения ступенчатых констант устойчивости находится в согласии со статической теории изменения устойчивости последовательно образующихся комплексов в растворе.

В связи с тем, что общие константы устойчивости комплексов кадмия(II) с 2-МИ найдены при очень низких концентрациях иона металла, их можно принять за термодинамические константы. В препаративной координационной химии для расчёта термодинамических функций реакции комплексообразования очень часто используют температурную зависимость констант устойчивости ( $\lg\beta^0=f(1/T)$ ). В настоящей работе для определения

термодинамических функций графическим методом нами были использованы уравнения 5 и 6:

Из первого уравнения графическим методом (рисунок 7) находили  $\Delta H$  и  $\Delta S$  [105], а величину  $\Delta G$  находили из уравнения Гиббса, из второго уравнения так же графически (рисунок 8) были найдены величины  $\Delta H$  и  $\Delta G$  [106], а затем рассчитывалась величина  $\Delta S$ . Близость значений величин  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta G$  найденные двумя методиками подтверждают достоверность полученных результатов.

$$\lg \beta_i = \frac{-\Delta H}{2,3RT} - \frac{\Delta S}{2,3RT} \cdot \frac{1}{T} \quad (5)$$

$$\lg \beta_i = -\frac{\Delta_r G^0}{R \cdot 298,15 \cdot 2,3} + \frac{\Delta H}{R \cdot 2,3} \left[ \frac{1}{298,15} - \frac{1}{T} \right] \quad (6)$$

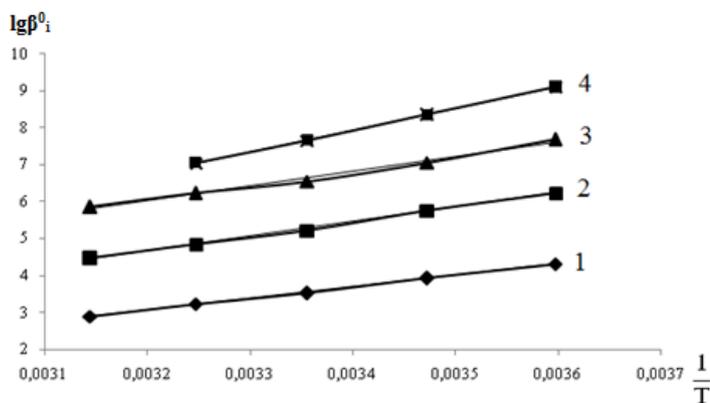
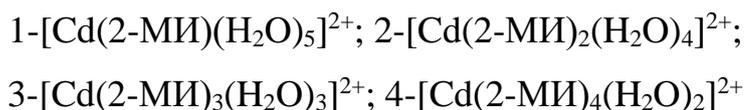


Рисунок 7. Зависимость  $\lg \beta_i^0$  от  $1/T$  для реакций образования комплексов кадмия(II) с 2-МИ



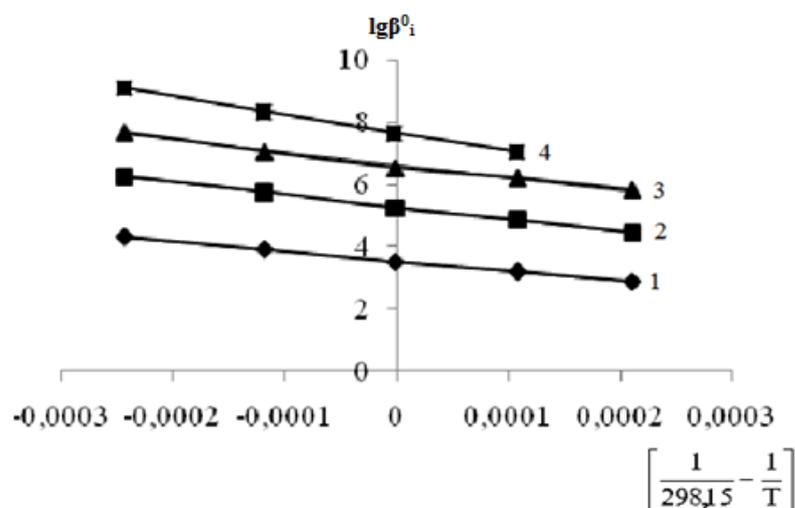
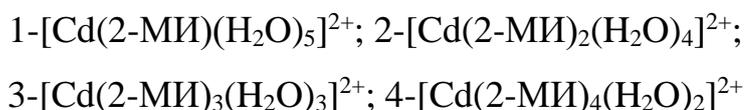


Рисунок 8. Зависимость  $\lg\beta^0_i$  от  $\left[\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T}\right]$  для реакций образования моно, двух, трех и четырехзамещённых 2-МИ комплексов кадмия(II) при 278-318К



В таблицах 10 и 11 приведены величины термодинамических функций реакции образования комплексов кадмия(II) с 2-МИ рассчитанные из температурной зависимости общих и ступенчатых констант образования.

Таблица 10

Термодинамические характеристики реакции образования комплексов кадмия(II) с 2-МИ рассчитанные из общих констант устойчивости

Реакции образования комплексов кадмия(II) с 2-МИ	$-\Delta G$ , кДж/ моль	$-\Delta H$ , кДж/ моль	$-\Delta S$ , Дж/ моль
$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 + 2\text{-МИ} \rightarrow [\text{Cd}(2\text{-МИ})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	20,2	60,0	133,8
$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 + 2(2\text{-МИ}) \rightarrow [\text{Cd}(2\text{-МИ})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	30,1	75,9	153,7
$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 + 3(2\text{-МИ}) \rightarrow [\text{Cd}(2\text{-МИ})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	37,9	76,5	129,6
$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2 + 4(2\text{-МИ}) \rightarrow [\text{Cd}(2\text{-МИ})_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	43,8	112,7	231,3

Термодинамические характеристики реакции образования комплексов кадмия(II) с 2-МИ рассчитанные из ступенчатых констант устойчивости

Реакции образования комплексов кадмия(II) с 2-МИ	$-\Delta G$ , кДж/ моль	$-\Delta H$ , кДж/ моль	$-\Delta S$ , Дж/ моль
$[Cd(H_2O)_6]Cl_2 + 2-МИ \rightarrow [Cd(2-МИ)(H_2O)_5]Cl_2 + H_2O$	20,2	60,0	133,8
$[Cd(H_2O)_5(2-МИ)]Cl_2 + 2-МИ \rightarrow [Cd(2-МИ)_2(H_2O)_4]Cl_2 + H_2O$	9,87	15,94	20,38
$[Cd(H_2O)_4(2-МИ)_2]Cl_2 + 2-МИ \rightarrow [Cd(2-МИ)_3(H_2O)_3]Cl_2 + H_2O$	7,75	0,55	-24,16
$[Cd(H_2O)_3(2-МИ)_3]Cl_2 + 2-МИ \rightarrow [Cd(2-МИ)_4(H_2O)_2]Cl_2 + H_2O$	6,05	32,11	87,39

Из данных таблиц видно, что образование всех четырёх комплексных частиц является самопроизвольным. Если посмотреть на разницу в величинах  $\Delta G$  последовательно образующихся комплексов (таблица 11), то можно увидеть, что с возрастанием молекул 2-МИ во внутренней координационной сфере величина энергии Гиббса возрастает. Такое изменение величины  $\Delta G$  связано, скорее всего со стерическими затруднениями при вхождении последующих молекул 2-МИ во внутреннюю координационную сферу комплекса.

Для последовательно образующихся комплексных частиц  $\Delta H$  отрицательна, но её численные значения отличаются друг от друга на несколько порядков. Так, если реакция образования  $[Cd(2-МИ)(H_2O)_5]Cl_2$  сопровождается выделением -60 кДж/моль тепла, то при образовании комплекса  $[Cd(2-МИ)_3(H_2O)_3]Cl_2$  выделяется всего -0,55 кДж/моль тепла. Полученный экспериментальный факт свидетельствует, о том, что при образовании каждой комплексной частицы вклад от разрыва имеющихся и образования новых химических связей отличаются между собой. Необходимо отметить, что отрицательный знак энтальпии вносить положительный вклад в самопроизвольном протекании ступенчатых реакций комплексообразования.

Если посмотреть на уравнения образования последовательно образующихся комплексных частиц, проведённых в таблице 10, то можно

увидеть, что при протекании реакций количество частиц, вступающих в реакции равно количеству частиц, образующихся после реакции. Для таких реакций  $\Delta S$  стремится к нулю. Полученные нами величины  $\Delta S$  на первой и второй ступенях имеют маленькое значение с отрицательным знаком, при переходе к комплексной частице, содержащей три лиганда, знак  $\Delta S$  меняется на положительный, а затем снова принимает отрицательное значение для комплексной частицы, которая содержит четыре координированных молекул лиганда. Дать объяснение такому изменению величины  $\Delta S$ , можно, если учитывать сольватацию исходных веществ и продуктов реакции. Скорее всего, при протекании реакции комплексообразования молекулы растворителя которые находятся в дальнем окружении от исходных веществ освобождаются, а продукты реакции неспособны присоединить это количество молекул растворителя, что приводит к возрастанию количества частиц в растворе. Необходимо отметить, что если величина  $\Delta S$  на первой, второй и четвёртой ступенях реакции ступенчатого комплексообразования вносит отрицательный вклад в самопроизвольном протекании реакции, то третья ступень самопроизвольно протекает благодаря положительному изменению величины  $\Delta S$ .

В координационной химии очень часто прибегают к использованию графиков, где изображаются область проявления и выход комплексных частиц в зависимости от концентрации органического лиганда. Такие диаграммы построить не сложно, если определены константы образования последовательно образующихся комплексных частиц. Нами для определения мольной доли последовательно образующихся комплексных частиц кадмия(II) с 2-МИ в зависимости от концентрации лиганда были использованы уравнения, предложенные в работе [107], для которых на языке программирования Excel, были составлены программы расчёта. На рисунке 9 в качестве примера приведена диаграмма распределения комплексных частиц кадмия(II) с 2-МИ при 278К.

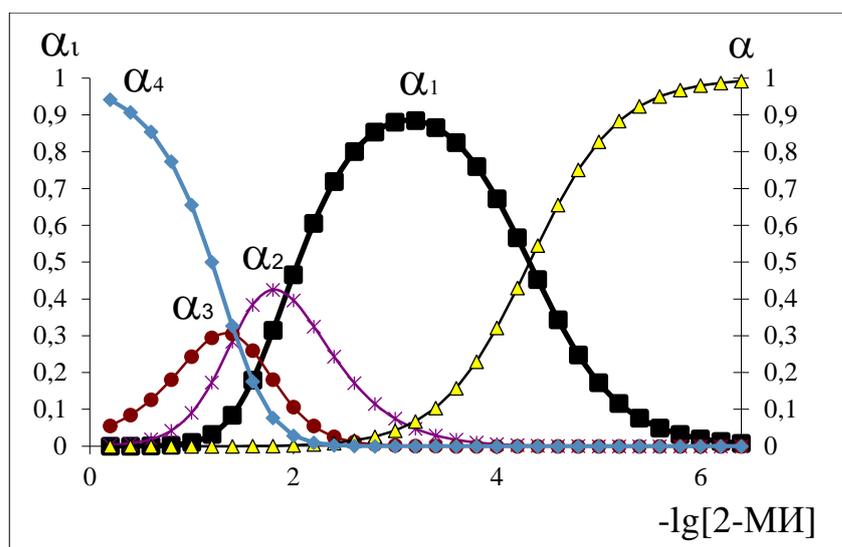


Рисунок 9. Кривые распределения 2-МИ комплексов кадмия(II) при 278К, где  
 $\alpha_0$ - $\text{CdCl}_2$ ,  $\alpha_1$ - $[\text{Cd}(2\text{-МИ})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ;  $\alpha_2$ - $[\text{Cd}(2\text{-МИ})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ;  
 $\alpha_3$ - $[\text{Cd}(2\text{-МИ})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ;  $\alpha_4$ - $[\text{Cd}(2\text{-МИ})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$

Диаграмма представляет собой случай, когда в системе протекает ступенчатое комплексообразование и показывает начало образования и область существования комплексных частиц. Из диаграммы в любой точке можно найти область существования и выход той или иной комплексной частицы, что очень часто используется при разработке оптимальных методик синтеза комплексов в твёрдом виде. В таблице 12 приведены выходы комплексных форм кадмия(II) с 2-МИ в зависимости от температуры, рассчитанные из диаграмм распределения.

Таблица 12

Максимальные выходы комплексных частиц кадмия(II) с 2-МИ в интервале температур 278-318К

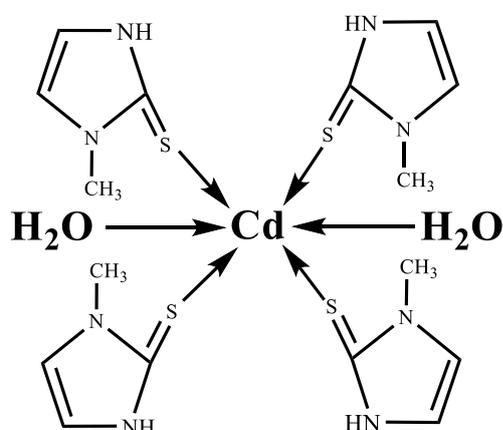
Комплексные частицы	Максимальная мольная доля, %				
	278К	288К	298К	308К	318К
$[\text{Cd}(2\text{-МИ})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	88	84	80	74	68
$[\text{Cd}(2\text{-МИ})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	42	42	40	38	37
$[\text{Cd}(2\text{-МИ})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	32	31	29	28	-

Как видно, из данных таблицы с возрастанием температуры выход всех комплексных форм уменьшается. При всех изученных температурах выход монолигандного комплекса в 2-2,5 раза превышает таковые для двух и трёхзамещенного комплексов.

#### 2.4. Термодинамика комплексообразования кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоиммидазолом

В молекуле 1-метил-2-меркаптоиммидазола, в отличие от 2-метилимидазола, имеются 2 потенциально донорных атома (атом серы и пиридиновый атом азота). С научной точки зрения важным является установление влияния меркапто-группы на донорную активность молекулы 1-М-2-МИ. Имея в своём составе 2 донорных атома молекула 1-М-2-МИ может координироваться с кадмием(II) монодентатно, бидентатно или мостиково. Исследуя комплексообразование кадмия(II) с 1-М-2-МИ, нами определены количественные характеристики реакции комплексообразования и сопоставлены с таковыми для 2-МИ.

Нет сомнения, что в тех условиях, при которых мы изучали комплексообразование Cd(II) с 1-М-2-МИ (рисунок 10. pH=5-8) последний находится в форме нейтральной молекулы (тионной форме) и в этой форме участвует в комплексообразовании с кадмием(II).



Экспериментально полученные данные потенциометрического титрования при температурах 283-323К и рассчитанные на их основе равновесие концентрации металла комплексообразователя и 1-М-2-МИ приведены в таблицах 13-17.

Таблица 13

Результаты потенциометрического титрования кадмия(II)  
1-метил-2-меркаптоимидазолом в водном растворе при 283К  
 $C_{Cd^{2+}}=1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{1-М-2-МИ}=1 \cdot 10^{-1}$  моль/л,  $I=0,1$  моль/л ( $NaClO_4$ )

Е, мВ	$\Delta E$ , мВ	$C_{1-М-2-МИ} \cdot 10^2$ моль/л	$[1-М-2-МИ] \cdot 10^2$ моль/л	$C_{Cd^{2+}} \cdot 10^4$ моль/л	$[Cd^{2+}] \cdot 10^4$ моль/л
-126,5					
-127,4	1,4	0,039	-	9,960	8,888
-130,3	4,3	0,119	0,0099	9,881	6,942
-133,4	7,4	0,196	0,017	9,804	5,339
-141,5	15,5	0,310	0,031	9,690	2,713
-156,2	30,2	0,421	0,071	9,579	0,8021
-171,3	45,3	0,530	0,161	9,470	0,295
-178,1	52,1	0,637	0,267	9,363	0,129
-188,3	62,3	0,741	0,373	9,259	0,055
-193,6	67,6	0,842	0,478	9,158	0,035
-205,3	79,3	1,007	0,648	8,993	0,013
-214,2	88,2	1,166	0,813	8,834	0,006
-219,4	93,4	1,319	0,972	8,681	0,004
-227,1	101,1	1,468	1,126	8,532	0,002
-230,3	104,3	1,611	1,275	8,389	0,0016
-235,4	109,4	1,883	1,558	8,117	0,0010
-247,2	121,2	2,138	1,824	7,862	0,0004
-252,5	126,5	2,378	2,073	7,622	0,0002
-254,3	128,3	2,604	2,308	7,396	0,0000
-259,3	133,3	3,017	2,737	6,983	0,00013
-274,5	148,5	3,386	3,122	6,614	0,000035
-279,2	153,2	3,719	3,467	6,281	0,000022
-282,3	156,3	4,019	3,780	5,981	0,000016
-284,2	158,2	4,658	4,444	5,342	0,000012
-287,4	161,4	5,599	5,423	4,401	0,000008
-290,1	164,1	6,257	6,108	3,743	0,000005

Результаты потенциометрического титрования кадмия(II)  
 1-метил-2-меркаптоимिдазолом в водном растворе при 293К  
 $C_{Cd^{2+}}=1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{1-М-2-МИ}=1 \cdot 10^{-1}$  моль/л,  $I=0,1$  моль/л ( $NaClO_4$ )

Е, мВ	ΔЕ, мВ	$C_{1-М-2-МИ} \cdot 10^2$ моль/л	$[1-М-2-МИ] \cdot 10^2$ моль/л	$C_{Cd^{2+}} \cdot 10^4$ моль/л	$[Cd^{2+}] \cdot 10^4$ моль/л
-123,5					
-124,4	1,4	0,0398	-	9,960	8,915
-126,3	3,3	0,119	0,028	9,881	7,608
-128,5	5,5	0,234	0,107	9,766	6,317
-132,2	9,2	0,347	0,148	9,653	4,657
-136,5	13,5	0,458	0,207	9,542	3,275
-142,4	19,4	0,566	0,269	9,434	2,029
-146,5	23,5	0,672	0,356	9,328	1,449
-152,2	29,2	0,775	0,442	9,225	0,913
-157,3	34,3	0,876	0,536	9,124	0,603
-162,4	39,4	0,975	0,630	9,025	0,398
-166,5	43,5	1,071	0,726	8,929	0,285
-171,2	48,2	1,228	0,885	8,772	0,193
-175,3	52,3	1,379	1,040	8,621	0,137
-179,4	56,4	1,525	1,190	8,475	0,097
-183,2	60,2	1,667	1,336	8,333	0,071
-187,4	64,4	1,803	1,477	8,197	0,050
-191,5	68,5	1,935	1,614	8,065	0,035
-196,4	73,4	2,063	1,747	7,937	0,024
-199,2	76,2	2,188	1,876	7,813	0,019
-204,3	81,3	2,424	2,122	7,576	0,012
-208,4	85,4	2,647	2,353	7,353	0,009
-212,3	89,3	2,857	2,572	7,143	0,006
-218,5	95,5	3,243	2,973	6,757	0,004
-223,4	100,4	3,590	3,333	6,410	0,002
-226,3	103,3	3,902	3,659	6,098	0,002
-231,4	108,4	4,318	4,091	5,682	0,001
-235,2	112,2	4,681	4,468	5,319	0,0007
-238,5	115,5	5,000	4,800	5,000	0,0005
-242,3	119,3	5,283	5,094	4,717	0,0004
-244,5	121,5	5,690	5,517	4,310	0,0003
-249,2	126,2	6,032	5,873	3,968	0,0002

Результаты потенциометрического титрования кадмия (II) 1-М-2-МИ в  
водном растворе при 303К

$C_{Cd^{2+}}=1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{1-М-2-МИ}=1 \cdot 10^{-1}$  моль/л,  $I=0,1$  моль/л ( $NaClO_4$ )

Е, мВ	$\Delta E$ , мВ	$C_{1-М-2-МИ} \cdot 10^2$ моль/л	$[1-М-2-МИ] \cdot 10^2$ моль/л	$C_{Cd^{2+}} \cdot 10^4$ моль/л	$[Cd^{2+}] \cdot 10^4$ моль/л
-125,3					
-126,2	1,2	0,039	0,005	9,960	9,084
-127,1	2,1	0,119	0,059	9,881	8,411
-129,3	4,3	0,234	0,125	9,766	7,022
-131,4	6,4	0,348	0,198	9,653	5,908
-135,5	10,5	0,530	0,321	9,470	4,232
-141,1	16,1	0,706	0,443	9,294	2,703
-146,6	21,6	0,876	0,581	9,124	1,740
-151,3	26,3	1,039	0,729	8,961	1,192
-157,6	32,6	1,197	0,874	8,803	0,722
-162,2	37,2	1,349	1,023	8,651	0,499
-165,4	40,4	1,497	1,172	8,503	0,383
-170,1	45,1	1,776	1,458	8,224	0,259
-176,2	51,2	2,038	1,726	7,962	0,157
-181,3	56,3	2,284	1,979	7,716	0,103
-187,2	62,2	2,515	2,218	7,485	0,063
-192,4	67,4	2,733	2,444	7,267	0,041
-196,2	71,2	2,938	2,657	7,062	0,030
-200,4	75,4	3,132	2,858	6,868	0,021
-203,5	78,5	3,316	3,049	6,684	0,016
-207,2	82,2	3,573	3,317	6,427	0,018
-211,1	86,1	3,888	3,643	6,112	0,008
-215,5	90,5	4,172	3,940	5,828	0,006
-218,2	93,2	4,432	4,210	5,568	0,004
-221,1	96,1	4,670	4,456	5,330	0,003
-225,4	100,4	4,990	4,790	5,010	0,002
-228,2	103,2	5,274	5,085	4,726	0,0017
-231,4	106,4	5,682	5,510	4,318	0,0012
-234,2	109,2	6,025	5,866	3,975	0,0009
-237,3	112,3	6,318	6,171	3,682	0,0007

Результаты потенциометрического титрования кадмия(II) 1-М-2-МИ в  
водном растворе при 313К

$C_{Cd^{2+}}=1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{1-М-2-МИ}=1 \cdot 10^{-1}$  моль/л,  $I=0,1$  моль/л ( $NaClO_4$ )

Е, мВ	$\Delta E$ , мВ	$C_{1-М-2-МИ} \cdot 10^2$ моль/л	$[1-М-2-МИ] \cdot 10^2$ моль/л	$C_{Cd^{2+}} \cdot 10^4$ моль/л	$[Cd^{2+}] \cdot 10^4$ моль/л
-122,3					
-123,4	1,4	0,039		9,960	8,978
-124,2	2,2	0,119	0,059	9,881	8,394
-127,1	5,1	0,234	0,112	9,766	6,691
-131,4	9,4	0,347	0,154	9,653	4,808
-135,2	13,2	0,458	0,219	9,542	3,585
-141,2	19,2	0,566	0,279	9,434	2,272
-148,5	26,5	0,672	0,351	9,328	1,307
-154,6	32,6	0,775	0,439	9,225	0,822
-156,3	34,3	0,876	0,539	9,124	0,718
-163,5	41,5	0,975	0,630	9,025	0,416
-166,1	44,1	1,071	0,728	8,929	0,339
-174,3	52,3	1,228	0,884	8,772	0,181
-180,3	58,3	1,379	1,039	8,621	0,114
-185,1	63,1	1,525	1,190	8,475	0,079
-190,3	68,3	1,667	1,335	8,333	0,053
-195,2	73,2	1,803	1,477	8,197	0,036
-200,4	78,4	1,935	1,614	8,065	0,024
-205,5	83,5	2,063	1,747	7,937	0,016
-209,3	87,3	2,188	1,875	7,813	0,012
-214,4	92,4	2,424	2,122	7,576	0,008
-219,2	97,2	2,647	2,353	7,353	0,005
-224,4	102,4	2,857	2,572	7,143	0,004
-228,2	106,2	3,056	2,778	6,944	0,003
-232,3	110,3	3,243	2,973	6,757	0,002
-236,7	114,7	3,590	3,333	6,410	0,001
-241,2	119,2	3,902	3,659	6,098	0,0009
-245,4	123,4	4,186	3,954	5,814	0,0006
-249,1	127,1	4,565	4,348	5,435	0,0004
-253,5	131,5	4,898	4,694	5,102	0,0003
-256,2	134,2	5,370	5,185	4,630	0,0002
-260,3	138,3	5,763	5,593	4,237	0,0001
-263,4	141,4	6,094	5,938	3,906	0,00011
-267,1	145,1	6,377	6,232	3,623	0,00008

## Результаты потенциометрического титрования кадмия(II)

1-метил-2-меркаптоимидазол в водном растворе при 323К

 $C_{Cd^{2+}}=1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{1-М-2-МИ}=1 \cdot 10^{-1}$  моль/л,  $I=0,1$  моль/л ( $NaClO_4$ )

Е, мВ	$\Delta E$ , мВ	$C_{1-М-2-МИ} \cdot 10^2$ моль/л	$[1-М-2-МИ] \cdot 10^2$ моль/л	$C_{Cd^{2+}} \cdot 10^4$ моль/л	$[Cd^{2+}] \cdot 10^4$ моль/л
-120,3					
-121,4	1,4	0,039	0,011	9,960	9,006
-122,2	2,2	0,119	0,075	9,881	8,435
-126,5	6,5	0,234	0,125	9,766	6,118
-129,1	9,1	0,347	0,208	9,653	5,015
-133,3	13,3	0,458	0,282	9,542	3,665
-139,4	19,4	0,637	0,425	9,363	2,319
-146,2	26,2	0,775	0,540	9,225	1,400
-152,3	32,3	0,909	0,663	9,091	0,889
-158,3	38,3	1,135	0,886	8,865	0,563
-163,4	43,4	1,259	1,008	8,741	0,385
-169,2	49,2	1,438	1,189	8,562	0,248
-175,4	55,4	1,525	1,276	8,475	0,157
-180,2	60,2	1,694	1,448	8,306	0,109
-185,4	65,4	1,667	1,419	8,333	0,075
-190,3	70,3	1,987	1,748	8,013	0,051
-196,4	76,4	2,212	1,979	7,788	0,032
-201,2	81,2	2,401	2,174	7,599	0,022
-206,3	86,3	2,690	2,471	7,310	0,015
-211,5	91,5	2,958	2,747	7,042	0,009
-218,5	98,5	3,280	3,078	6,720	0,006
-222,4	102,4	3,573	3,381	6,427	0,004
-227,5	107,5	3,902	3,720	6,098	0,003
-229,4	109,4	4,266	4,094	5,734	0,002
-233,2	113,2	4,589	4,426	5,411	0,0015
-236,4	116,4	5,059	4,911	4,941	0,0011
-240,2	120,2	5,446	5,310	4,554	0,0008
-243,4	123,4	5,935	5,813	4,065	0,0006

Анализ данных приведённых в таблицах 13-17 показывает, что в системе  $\text{Cd}^{2+}$ -1-М-2-МИ- $\text{H}_2\text{O}$  при возрастании концентрации органического лиганда относительно ионов  $\text{Cd}^{2+}$ , наблюдается изменение электродного потенциала в отрицательную сторону, то есть к уменьшению, что является следствием связывания ионов  $\text{Cd}^{2+}$  в реакцию комплексообразования.

Очень важным при исследовании комплексообразования является правильное определение количества и состава комплексных частиц, образующихся в системе по имеющимся экспериментальным данным. Количество и состав комплексных частиц при взаимодействии кадмия(II) с 1-М-2-МИ определяли по методикам, описанным в [99, 98]. На рисунке 10 в качестве примера приведена зависимость  $\Delta E$  от  $-\lg[1\text{-М-2-МИ}]$  при 283 и 293К.

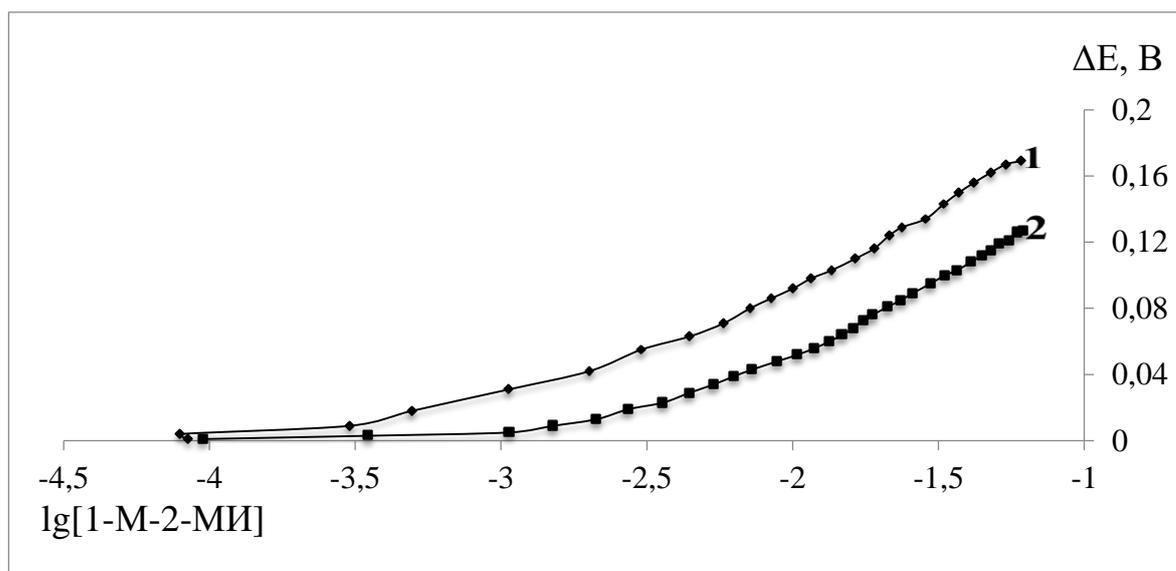
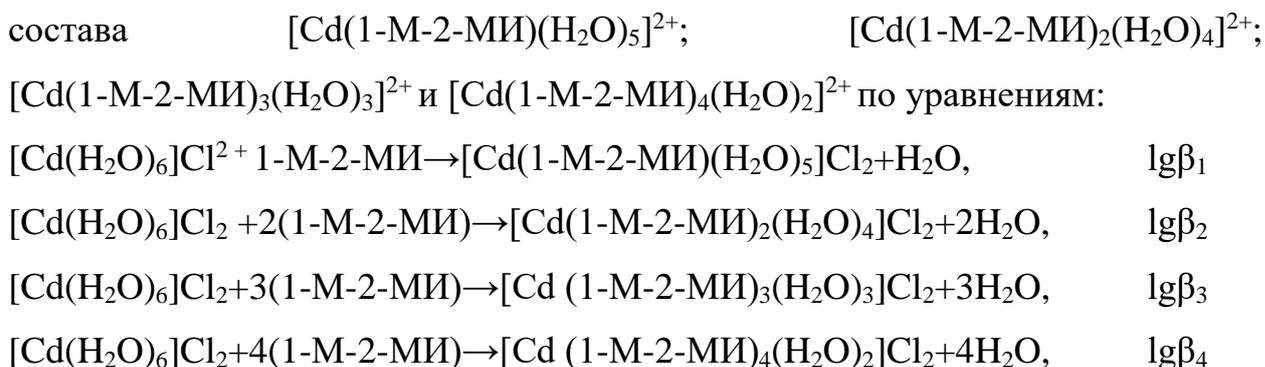


Рисунок 10. Зависимость  $\Delta E$  от  $-\lg[1\text{-М-2-МИ}]$  для 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов кадмия(II): (1)-283К; (2)-293К.

Формы кривых приведенных на рисунке 10 однозначно подтверждают возможность ступенчатого комплексообразования в системе  $\text{Cd(II)}$ -1-М-2МИ- $\text{H}_2\text{O}$ . Из данных зависимости,  $\Delta E$  от  $-\lg[1\text{-М-2-МИ}]$  с применением метода К.Б. Яцимирского нами установлено, что  $\text{Cd(II)}$  с 1-метил-2-меркаптоимидазолом ступенчато образует четыре комплексные частицы



Методика определения величин общих констант устойчивости комплексов кадмия(II) с 1-М-2-МИ была той же, что и при определении констант устойчивости 2-МИ комплексов кадмия(II) (раздел 2.3). В таблице 18 приведены общие константы устойчивости комплексов кадмия(II) с 1-М-2-МИ.

Таблица 18

Значение общих констант устойчивости комплексов кадмия(II) с 1-М-2-МИ при 283 – 323К; I=0,1 моль/л

Т, К	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$
283	3,87±0,05	6,87±0,1	8,91±0,05	10,82±0,1
293	2,90±0,05	5,21±0,03	7,16±0,05	8,89±0,1
303	2,86±0,05	5,20±0,03	7,16±0,05	8,82±0,1
313	2,58±0,05	4,95±0,09	7,14±0,2	8,81±0,2
323	2,52±0,06	4,89±0,2	7,00±0,3	-

Надёжность определения величин  $\lg\beta_i$  приведенных в таблице 18 доказано близостью экспериментально найденных величин изменения потенциала ( $\Delta E_{\text{эксп.}}$ ) с теоретическими значениями ( $\Delta E_{\text{теор.}}$ ) рассчитанными по уравнению:

$$\Delta E_{\text{теор.}} = 2,3RT/nF \lg(1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4), \quad (7)$$

где  $\beta_i$  – численные значения общих констант устойчивости, найденные из экспериментальных данных;  $[L]$  – равновесные концентрации 1-М-2-МИ (рисунок 11).

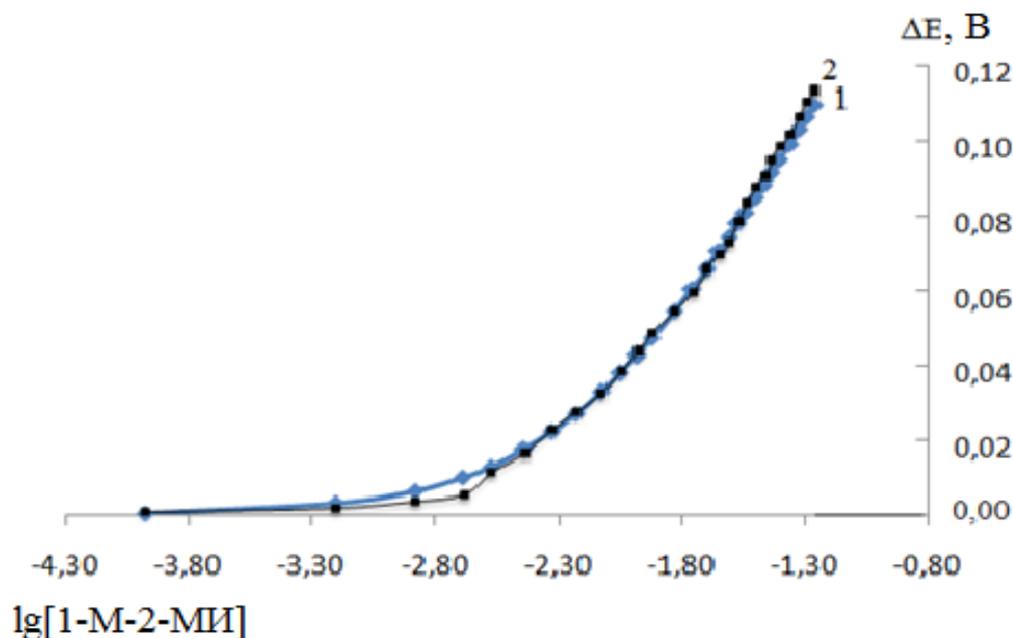


Рисунок 11. Зависимость  $\Delta E$  от  $-\lg[1-M-2-MI]$  для комплексов кадмия (II) с 1-M-2-MI: 1- $\Delta E_{\text{теор.}}$ ; 2- $\Delta E_{\text{эксп.}}$ .

Обобщения и анализ данных таблицы 18 показал, что на равновесие комплексообразования отрицательно влияет температура (устойчивость всех комплексных форм при возрастании температуры падает), что характерно для экзотермических реакций. При переходе от монолигандного комплекса к комплексам с большим содержанием органического лиганда устойчивость комплексов закономерно уменьшается. Так, если при 293К  $\lg K_1=2,90$  то  $\lg K_4=1,73$ . Такое изменение в значениях ступенчатых констант устойчивости характерно для большинства комплексов переходных металлов с тиамидами лигандами [116-120]. Уменьшение устойчивости последовательно образующихся комплексов, скорее всего, связано со стерическими препятствиями при вхождения последующих молекул органического лиганда во внутреннюю координационную сферу комплекса.

При сравнение общих констант устойчивости 1-M-2-MI и 2-MI комплексов кадмия(II) выявлено, что введение меркапто-группы в молекулу

имидазола (таблицы 12 и 18) влияет на величины общих констант устойчивости по-разному. Для моно и двухзамещенных комплексов устойчивость 2-МИ комплексов выше чем, для 1-М-2-МИ, а для комплексов, содержащих три и четыре молекулы лиганда устойчивость 1-М-2-МИ комплексов превосходить таковые для 2-МИ (табл. 12 и 18). В молекуле 2-МИ донорным является пиридиновый атом азота и через него происходит координация с кадмием(II). Молекула 1-М-2-МИ имеет два центра координации (пиридиновый атом азота и атом серы). Ввиду того, что 1-М-2-МИ в водных растворах находится в тионной форме пиридиновый атом азота не может принимать участие к координации с кадмием(II) и донорным атомом является атом серы тионной группы. Косвенным подтверждением этому является исследование комплексообразования серебра(I) с 1-М-2-МИ и 2-МИ [116-117]. Авторами этих работ установлено, что серебро(I) с 2-МИ и 1-М-2-МИ ступенчато образует три комплексные формы, устойчивость которых отличаются друг от друга. Так  $\lg\beta_1$  2-МИ комплекса серебра составляет 4,38 лог.ед., а для 1-М-2-МИ эта величина равна 6,27 лог.ед. Серебро координирует с 2-МИ посредством атома азота, а с 1-М-2-МИ через донорный атом серы [121], так как является мягкой кислотой по классификации Пирсона. Полученные нами экспериментальные данные подтверждают, что кадмий(II) по классификации Пирсона относится к промежуточным металлам.

Для определения термодинамических характеристик процесса комплексообразования с использованием уравнения Кларка и Глю графически были рассчитаны изменения величин  $\Delta G$  и  $\Delta H$ . Изменение энтропии в ходе реакций находили из уравнения:

$$T\Delta S = \Delta H - \Delta G$$

В таблице 19 приведены изменение термодинамических функции реакции образование комплексов  $Cd^{2+}$  с 1-М-2-МИ.

Значения термодинамических функций процесса образования 1-М-2-МИ комплексов Cd(II)

Реакции образования комплексов	-ΔH, кДж/моль	-ΔG, кДж/моль	-ΔS, Дж/моль
[Cd(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub> +1-М-2-МИ→ [Cd(1-М-2-МИ)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ]Cl <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	53,74	16,55	121,36
[Cd(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub> +2(1-М-2-МИ)→ [Cd(1-М-2-МИ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O	75,54	29,73	145,99
[Cd(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub> +3(1-М-2-МИ)→ [Cd(1-М-2-МИ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub> +3H <sub>2</sub> O	68,67	40,85	83,95
[Cd(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]Cl <sub>2</sub> +4(1-М-2-МИ)→ [Cd(1-М-2-МИ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> +4H <sub>2</sub> O	105,88	50,72	177,15

Из данных таблицы видно, что образование комплексов Cd(II) с 1-М-2-МИ сопровождается отрицательным значением ΔH. При этом поглощение тепла уменьшается при переходе от монозамещенного к двухзамещенному, затем увеличивается для трёхзамещенного комплекса и опять уменьшается для четырёхзамещенного комплекса, то есть проходить через минимум. Отрицательное значение ΔH на всех стадиях комплексообразования можно объяснить стремлением исходных веществ объединяться за счёт более прочных связей в сложные комплексные частицы. Величина ΔS при переходе от монозамещенного к двухзамещенному комплексу проявляет тенденцию к уменьшению, а при переходе к трёхзамещенному увеличивается, затем наблюдается резкое уменьшение её значения для четырёхзамещенного комплекса. Отрицательное значение ΔS находится в согласии с теорией комплексообразования в растворе т.е., при комплексообразовании в системе Cd(II)-1-М-2-МИ-H<sub>2</sub>O на каждой стадии происходит уменьшение степени свободы за счёт уменьшения количества частиц в растворе.

Анализ изменения  $\Delta G$  показывает, что по мере увеличения числа координированных молекул 1-М-2-МИ во внутренней сфере величина  $\Delta G$  становится более положительной. Самопроизвольному протеканию комплексообразования в системе  $\text{Cd(II)-1-М-2-МИ-H}_2\text{O}$  способствует энтальпийный фактор.

На устойчивость комплексных соединений в растворах влияют разные факторы, в том числе ионная сила раствора. В соответствии с теорией растворов электролитов при возрастании ионной силы раствора коэффициент активности уменьшается, а, следовательно, и активная концентрация иона комплексообразователя уменьшается, что приводит к уменьшению устойчивости комплексов. Однако, на практике ученые приводят различные выводы экспериментальных данных о влиянии ионной силы раствора на комплексообразование. Так в работе [122] приводятся данные по константам устойчивости роданидного комплекса железа  $\text{FeSCN}^{2+}$  в присутствии различных электролитов при ионных силах 0,31-5,0 моль/л. Анализ данных приведённых в этой работе показывает, что константа устойчивости комплекса  $\text{FeSCN}^{2+}$  при увеличении ионной силы раствора от 0,31-1,61 моль/л уменьшается, а начиная с ионной силы 1,70-5,0 моль/л начинает возрастать. В работе [123] приводятся данные о влиянии ионной силы раствора на комплексообразование золота(III) с 1,2,4-триазолом. Данные приведенные в этой работе указывают на уменьшение констант устойчивости комплексов с возрастанием ионной силы раствора. Работа [124] содержит данные о влиянии ионной силы раствора на образование моногиокарбамидного комплекса свинца(II). Анализ данных приведенных в этой работе показывает, что с возрастанием ионной силы раствора устойчивость комплекса возрастает.

Следует отметить, что при исследовании комплексообразования кадмия (II) с 1-М-2-МИ исходная концентрация иона комплексообразователя была равна 0,001 моль/л, что считается довольно разбавленным раствором и определённые константы устойчивости можно было принять за

термодинамические. Несмотря на это мы поставили перед собой задачу исследовать комплексообразование при различных ионных силах и определить термодинамические константы при нулевой ионной силе раствора. Таким образом, комплексообразования кадмия(II) с 1-М-2-МИ исследовали в водных растворах с ионной силой 0,05; 0,1; 0,25; 0,5 и 0,75 моль/л создаваемой перхлоратом натрия, при 298К. Таблица 20 содержит экспериментальные данные по определению равновесной концентрации металла комплексообразователя и 1-М-2-МИ в растворе с ионной силой 0,05 моль/л.

Таблица 20

Результаты потенциометрического титрования кадмия(II)

1-метил-2-меркаптоимидазолом в водном растворе при 298К

$C_{Cd^{2+}}=1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{1-М-2-МИ}=1 \cdot 10^{-1}$  моль/л,  $I=0,05$  моль/л ( $NaClO_4$ )

Е, мВ	ΔЕ, мВ	$C_{1-М-2-МИ} \cdot 10^2$ моль/л	$[1-М-2-МИ] \cdot 10^2$ моль/л	$C_{Cd^{2+}} \cdot 10^4$ моль/л	$[Cd^{2+}] \cdot 10^4$ моль/л
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
-125,3					
-126,2	1,2	0,039	0,004	9,960	9,070
-128,1	3,1	0,119	0,034	9,881	7,759
-131,4	6,4	0,196	0,042	9,804	5,952
-137,2	12,2	0,310	0,072	9,690	3,742
-145,3	20,3	0,421	0,117	9,579	1,967
-152,2	27,2	0,530	0,197	9,470	1,135
-159,4	34,4	0,637	0,288	9,363	0,640
-164,2	39,2	0,741	0,388	9,259	0,435
-170,5	45,5	0,842	0,487	9,158	0,264
-180,4	55,4	1,007	0,652	8,993	0,119
-188,2	63,2	1,166	0,815	8,834	0,064
-191,4	66,4	1,319	0,974	8,681	0,049
-194,1	69,1	1,611	1,277	8,389	0,038
-197,5	72,5	1,883	1,560	8,117	0,028
-204,6	79,6	2,260	1,951	7,740	0,016
-212,3	87,3	2,604	2,308	7,396	0,008
-220,5	95,5	2,918	2,635	7,082	0,004

1	2	3	4	5	6
-228,2	103,2	3,207	2,935	6,793	0,002
-233,1	108,1	3,473	3,212	6,527	0,001
-238,4	113,4	3,797	3,548	6,203	0,0009
-242,2	117,2	4,090	3,853	5,910	0,0006
-247,3	122,3	4,481	4,261	5,519	0,0003
-252,6	127,6	4,824	4,617	5,176	0,0002
-255,4	130,4	5,310	5,122	4,690	0,0001
-257,4	132,4	5,712	5,540	4,288	0,00014
-260,3	135,3	6,340	6,193	3,660	0,00009

Данные по изменению электродного потенциала системы Cd(II)-1-M-2-МИ-H<sub>2</sub>O приведённые в таблице 20 незначительно отличаются от данных приведённых в таблице 13 (ионная сила 0,1 моль/л). На рисунке 12 приведены зависимости ΔE от -lg[1-M-2-МИ] при ионных силах раствора 0.1 и 0.25.

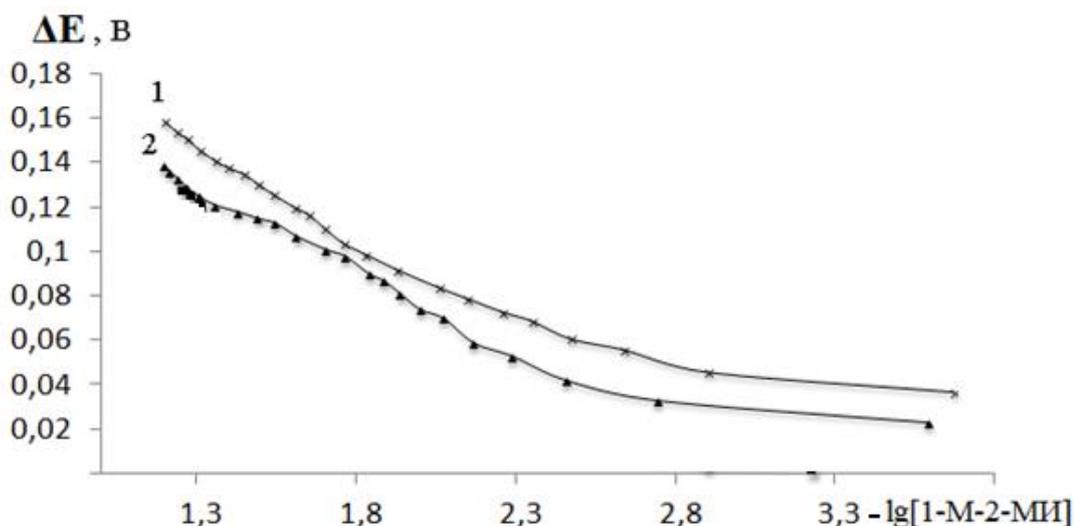


Рисунок 12. Зависимость ΔE от -lg[1-M-2-МИ] для 1-M-2-МИ комплексов кадмия (II) при ионных силах: (1)-0,1 моль/л; (2)-0,25 моль/л

Данные рисунка 12 показывают, что зависимость ΔE от -lg[1-M-2-МИ] имеет нелинейный характер, что является следствием ступенчатого комплексообразования в системе Cd(II)-1-M-2-МИ-H<sub>2</sub>O. Углы наклона кривых зависимости ΔE от -lg[1-M-2-МИ] при ионных силах 0.1 и 0.25 при

избытке 1-М-2-МИ в растворе оказались равными 0.121, 0.120 В, что соответствует образованию комплексной частицы состава  $[Cd(1-М-2-МИ)_4]^{2+}$ . На кривых зависимости  $\Delta E$  от  $-\lg[1-М-2-МИ]$  при меньших концентрациях 1-М-2-МИ найдены углы наклона, соответствующие моно-, би-, и трехзамещенным комплексам. Другими словами, изменение ионной силы раствора не оказывает влияние на количества комплексных частиц, образующихся в системе  $Cd(II)-1-М-2-МИ-H_2O$ .

В таблице 21 приведены общие константы образования комплексов кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в растворах с разной ионной силой.

Таблица 21

Значение общих концентрационных констант устойчивости комплексов кадмия(II) с 1-М-2-МИ при разных ионных силах.  $T=298K$

Комплексные частицы	Константы устойчивости при разных ионных силах, моль/л				
	0,05	0,1	0,25	0,5	0,75
$[Cd(1-М-2-МИ)(H_2O)_5]^{2+}$	2,95±0,13	2,90±0,05	3,95±0,05	3,92±0,2	3,20±0,2
$[Cd(1-М-2-МИ)_2(H_2O)_4]^{2+}$	5,62±0,15	5,20±0,03	6,60±0,2	6,64±0,1	6,06±0,2
$[Cd(1-М-2-МИ)_3(H_2O)_3]^{2+}$	7,61±0,08	7,16±0,05	8,51±0,2	8,74±0,1	8,42±0,3
$[Cd(1-М-2-МИ)_4(H_2O)_2]^{2+}$	9,48±0,09	8,89±0,1	10,07±0,2	10,20±0,1	10,10±0,1

Из данных таблицы видно, что определённой закономерности в изменении концентрационных констант устойчивости комплексов при возрастании ионной силы не наблюдается. Полученные при разных ионных силах концентрационные константы использовали для нахождения термодинамических констант устойчивости с использованием методики предложенной в работе [122]. В правой части уравнения (8).

$$\lg \beta_0 = \lg \beta_c - \frac{\Delta v z^2 A \sqrt{J}}{1 + 1.6 \sqrt{J}} + bJ, \quad (8)$$

$\Delta vZ^2$  ( $\Delta vZ^2 = \Delta vZ^2_{\text{пр.р.}} - \Delta vZ^2_{\text{исх.в}}$ ) зависит от природы протекающей реакции в связи с чем для систем в которых протекает ступенчатое комплексообразование  $\Delta vZ^2$ , нужно рассчитывать для каждой реакции в отдельности. Реакции ступенчатого комплексообразования в системе  $\text{Cd}^{2+}$ -1-М-2-МИ- $\text{H}_2\text{O}$  можно представить уравнениями:



Проведённые нами расчёты показали, что величина  $\Delta vZ^2$  для выше приведённых реакций равно нулю, то есть, все реакции являются изозарядными. Для изозарядных реакций уравнение (8) упрощается и термодинамические константы можно найти графическим методом из уравнения  $\lg\beta_0 = \lg\beta_c + bJ$  (рисунок 13).

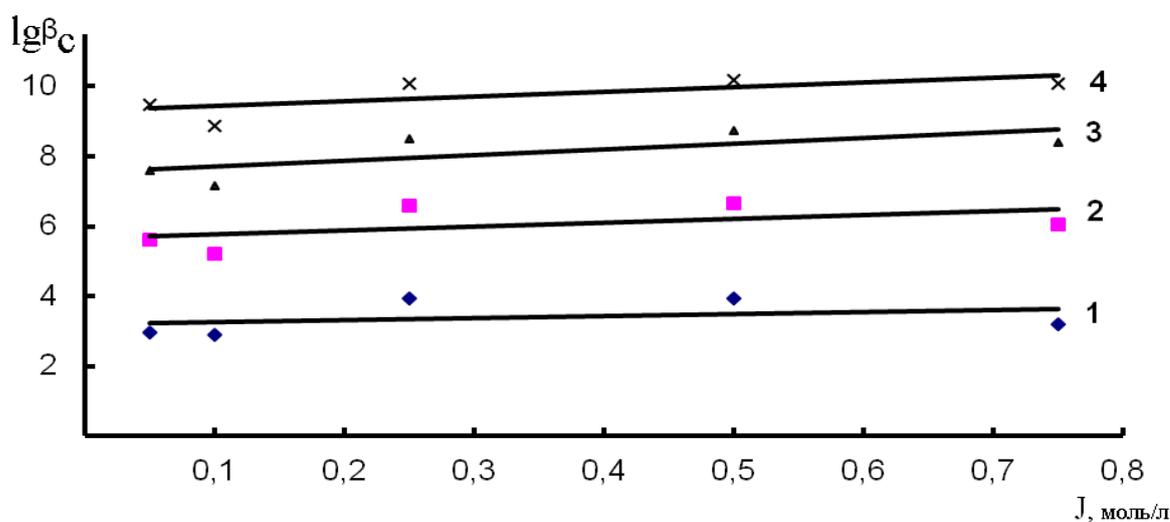
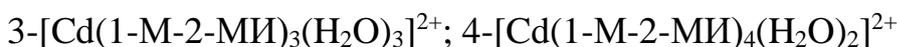
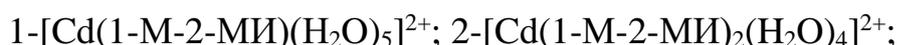


Рисунок 13. Графическое определение термодинамических констант

устойчивости комплексов  $\text{Cd}(\text{II})$  с 1-М-2-МИ при 298 К:



Термодинамические константы, определённые из зависимости  $\lg\beta_c = f(J)$  при 298К имели следующие значения:  $\lg\beta_0^1 = 3,19$ ;  $\lg\beta_0^2 = 5,68$ ;  $\lg\beta_0^3 = 7,58$ ;  $\lg\beta_0^4 = 9,33$ .

Диаграммы распределения дают ценную информацию об области доминирования последовательно образующихся комплексов в зависимости от концентрации лиганда в системах, где протекает ступенчатое комплексообразование. В работе [125] этому вопросу уделено большое внимание и предложены уравнения, с использованием которых можно вычислять мольную долю всех образующихся комплексных частиц сложной системы. Используя уравнения, приведенные в этой работе:

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4} \quad (9)$$

$$\alpha_1 = \beta_1 \cdot [L] \cdot \alpha_0 \quad (10) \quad \alpha_2 = \beta_2 \cdot [L]^2 \cdot \alpha_0 \quad (11)$$

$$\alpha_3 = \beta_3 \cdot [L]^3 \cdot \alpha_0 \quad (12) \quad \alpha_4 = \beta_4 \cdot [L]^4 \cdot \alpha_0 \quad (13)$$

нами были рассчитаны мольные доли всех образующихся комплексных частиц и построены диаграммы их распределения в зависимости от концентрации 1-М-2-МИ при всех изученных температурах. На рисунках 14-18 приведены диаграммы распределения 1-М-2-МИ комплексов кадмия(II) в интервале температур 283-323 К.

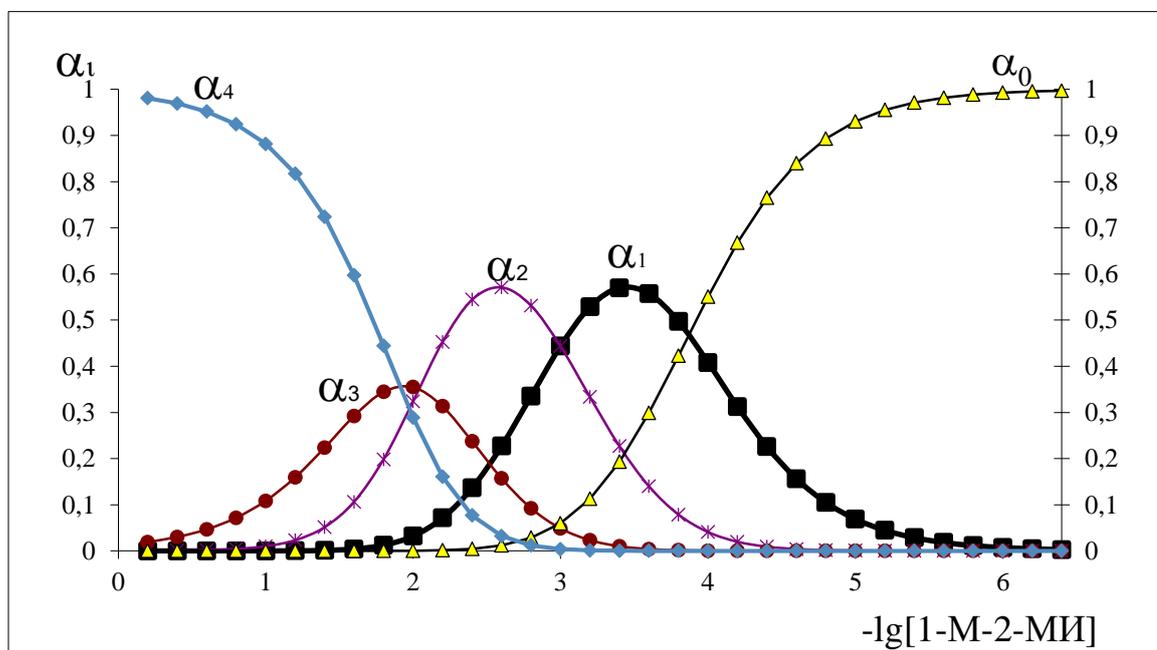


Рисунок 14. Кривые распределения 1-М-2-МИ комплексов Cd(II) при 283 К, где  $\alpha_0$ -[Cd]<sup>2+</sup>;  $\alpha_1$ -[Cd(1-М-2-МИ)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>;  $\alpha_2$ -[Cd(1-М-2-МИ)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>;  $\alpha_3$ -[Cd(1-М-2-МИ)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>;  $\alpha_4$ -[Cd(1-М-2-МИ)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>

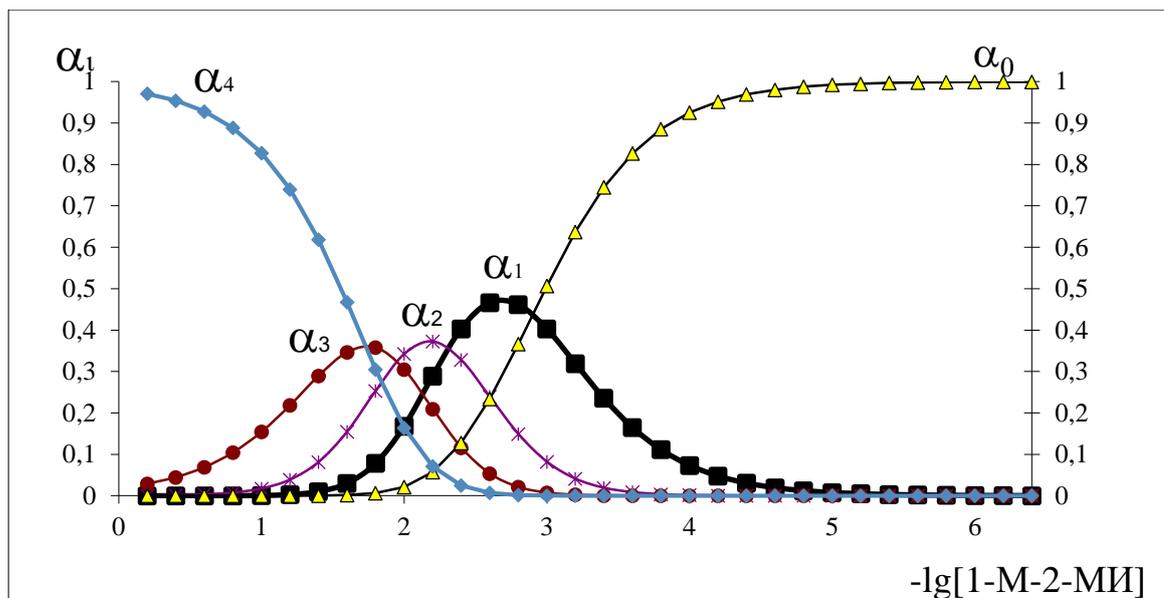


Рисунок 15. Кривые распределения 1-М-2-МИ комплексов Cd(II) при 293 К, где  $\alpha_0$ -[Cd]<sup>2+</sup>;  $\alpha_1$ -[Cd(1-М-2-МИ)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>;  $\alpha_2$ -[Cd(1-М-2-МИ)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>;  $\alpha_3$ -[Cd(1-М-2-МИ)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>;  $\alpha_4$ -[Cd(1-М-2-МИ)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>

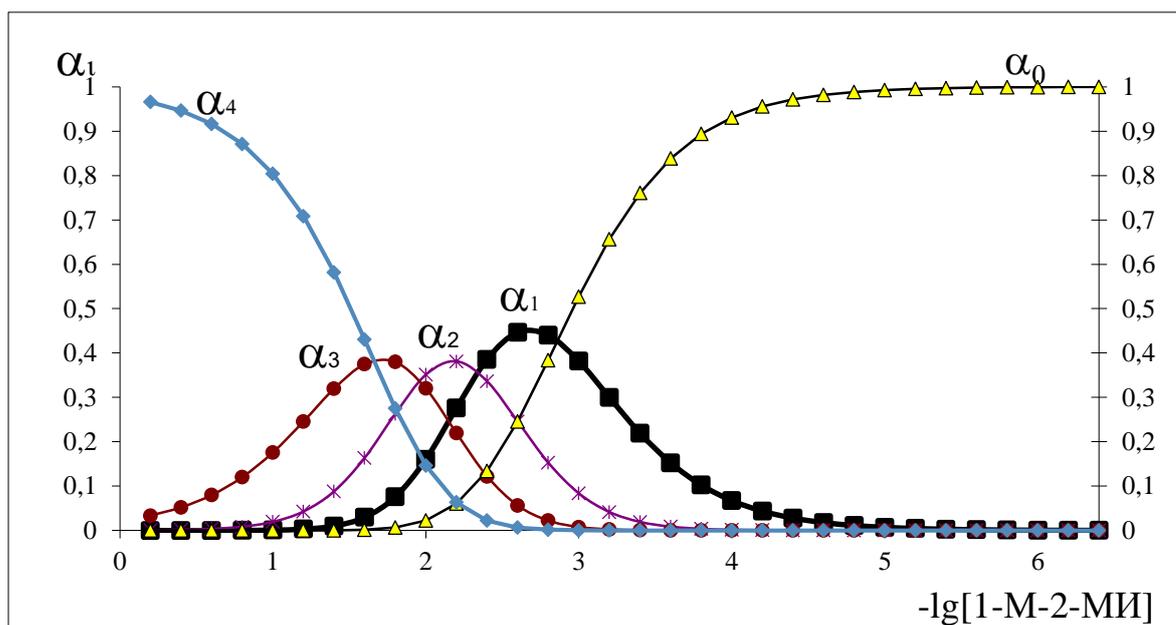


Рисунок 16. Кривые распределения 1-М-2-МИ комплексов Cd(II) при 303 К, где  $\alpha_0$ -[Cd]<sup>2+</sup>;  $\alpha_1$ -[Cd(1-М-2-МИ)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>;  $\alpha_2$ -[Cd(1-М-2-МИ)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>;  $\alpha_3$ -[Cd(1-М-2-МИ)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>;  $\alpha_4$ -[Cd(1-М-2-МИ)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>

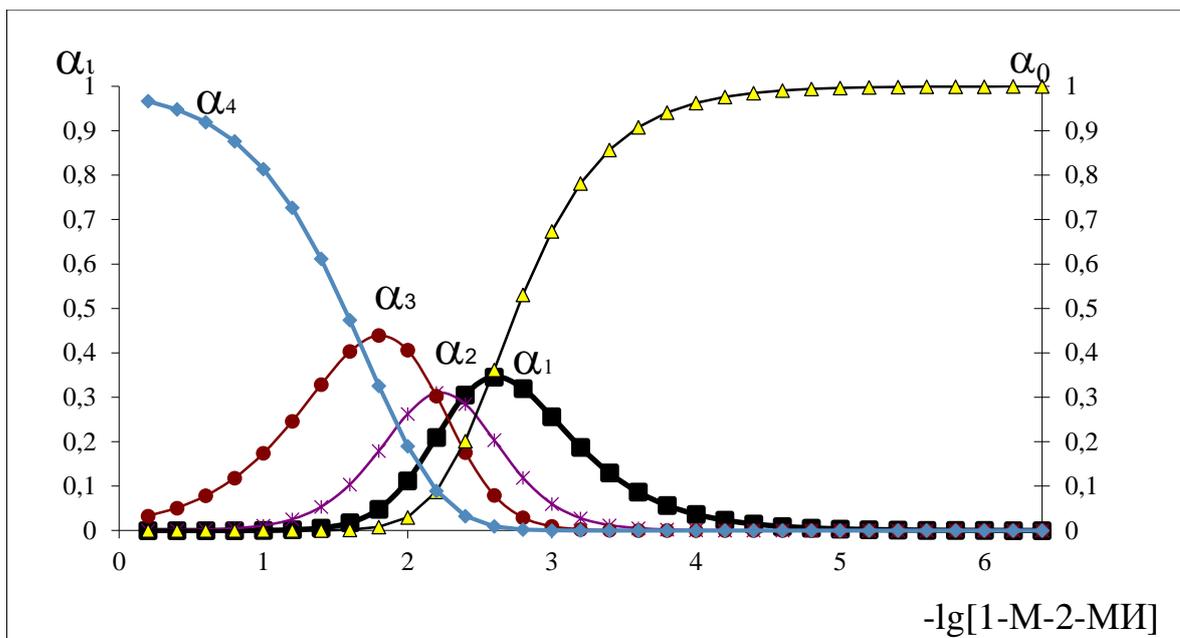


Рисунок 17. Кривые распределения 1-М-2-МИ комплексов Cd(II) при 313 К,

где  $\alpha_0$ -[Cd]<sup>2+</sup>;  $\alpha_1$ -[Cd(1-М-2-МИ)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>;

$\alpha_2$ -[Cd(1-М-2-МИ)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>;

$\alpha_3$ -[Cd(1-М-2-МИ)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>;  $\alpha_4$ -[Cd(1-М-2-МИ)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>

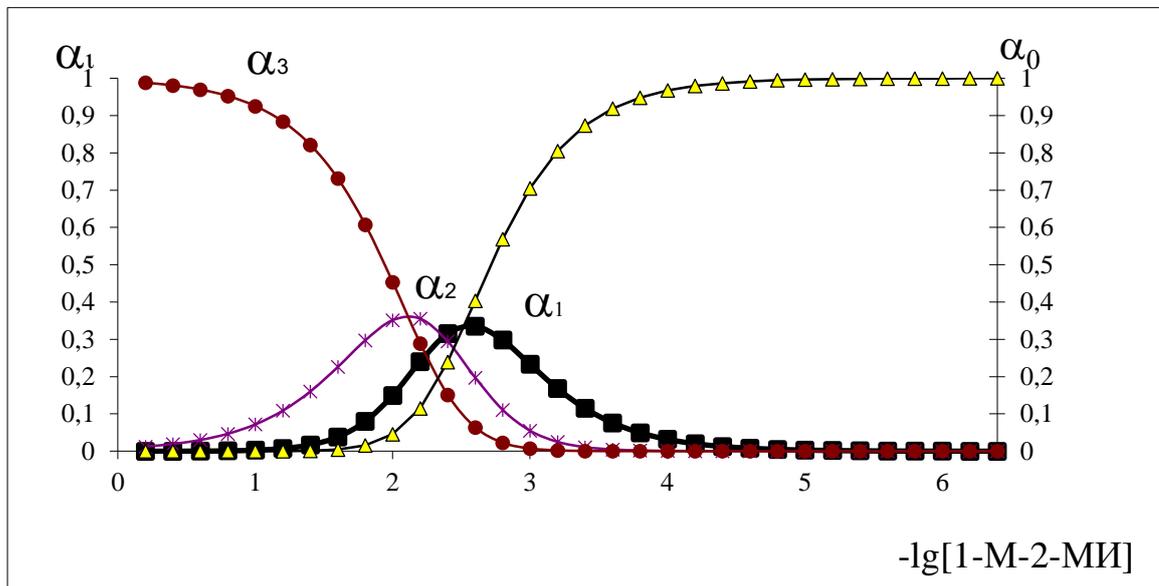


Рисунок 18. Кривые распределения 1-М-2-МИ комплексов Cd(II) при 323 К,

где  $\alpha_0$ -[Cd]<sup>2+</sup>;  $\alpha_1$ -[Cd(1-М-2-МИ)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>;  $\alpha_2$ -[Cd(1-М-2-МИ)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>;

$\alpha_3$ -[Cd(1-М-2-МИ)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>

Построенные диаграммы дали возможность найти долю образования и доминирование каждой комплексной частицы в любой точке системы в зависимости от концентрации лиганда в растворе.

С другой стороны, эти диаграммы дают ценную информацию о выходе комплексных форм. Информация, полученная из диаграмм распределения, так же представляет большую ценность при разработке оптимальных методик синтеза комплексных соединений кадмия(II) с 1-М-2-МИ.

На рисунке 19 приведены диаграммы распределение комплексных частиц системы  $\text{Cd}^{2+}$ -1-М-2-МИ- $\text{H}_2\text{O}$  при двух температурах.

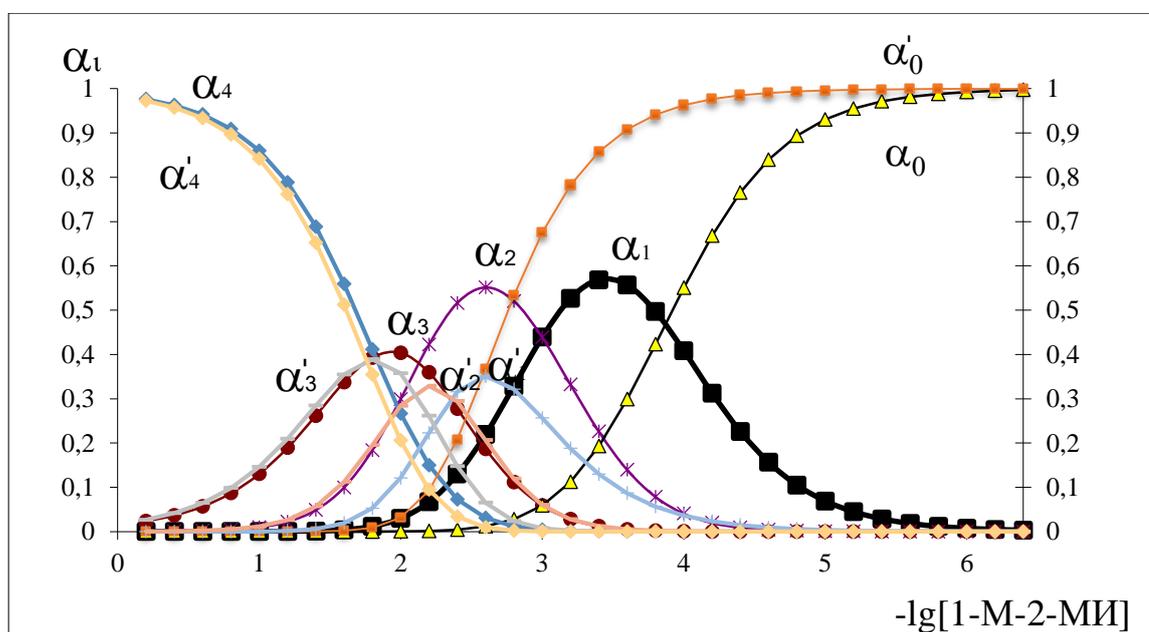
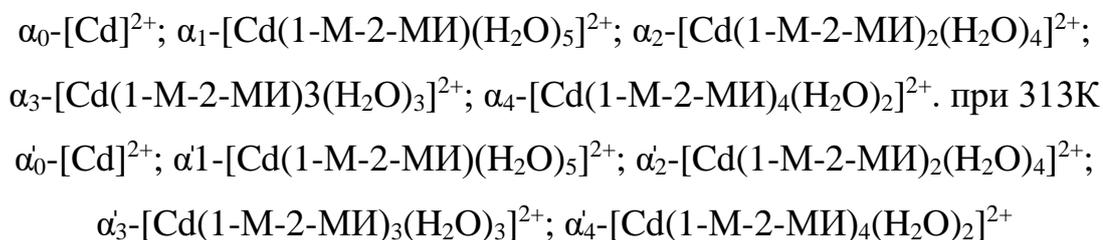


Рисунок 19. Кривые распределения 1-М-2-МИ комплексов Cd(II) при 283К



Данные приведенные на рисунке 19 показывают, что с возрастанием температуры выход всех комплексных форм уменьшается, кроме того наблюдается смещение области доминирования образующихся комплексных форм, что однозначно свидетельствует в пользу отрицательного влияния температуры на равновесие комплексообразования.

**ГЛАВА III. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Cd(II) С  
2-МЕТИЛИМИДАЗОЛОМ И  
1-МЕТИЛ-2-МЕРКАПТОИМИДАЗОЛОМ В  
ВОДНО – МЕТАНОЛЬНЫХ И ВОДНО – ЭТАНОЛЬНЫХ  
РАСТВОРИТЕЛЯХ**

**3.1. Комплексообразование кадмия(II) с 2-метилимидазолом в водно-спиртовых растворителях переменного состава**

В разделе 1.3. обсуждается влияние водно-органических растворителей на равновесие комплексообразования ионов d-переходных металлов с некоторыми азот- и кислородсодержащими лигандами с позиции сольватационно-термодинамического подхода, которые позволили, установит ряд закономерностей в термодинамике реакции сольватации реагирующих веществ и продуктов реакции. Вместе с тем данные о влиянии водно-органических растворителей на термодинамику сольватации производных имидазола и их комплексообразование с кадмием(II) к проведению настоящих исследований в литературе отсутствовали. В настоящем разделе нами приводятся полученные экспериментальные результаты и их интерпретация о комплексообразовании кадмия(II) с 2-метилимидазолом в водно-спиртовых растворителях переменного состава с учётом имеющихся литературных данных. Методика проведения потенциометрического титрования для исследования комплексообразования кадмия(II) с 2-МИ в водно-спиртовых растворителях переменного состава при 298К приведены в экспериментальной части диссертации. В таблицах 22 и 23 приведены данные потенциометрического титрования раствора CdCl<sub>2</sub> 2-МИ в водно-метанольном и водно-этанольном растворителях содержащих 55 объёмн.% спирта.

Результаты потенциметрического титрования раствора  $\text{CdCl}_2$   
 2-метилимидазолом в водно-метанольном растворителе содержащий 55  
 объёмн.% спирта при 298К

$C_{\text{Cd}^{2+}}=1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_{2\text{-МИ}}=1 \cdot 10^{-1}$  моль/л,  $I=0,1$  моль/л ( $\text{NaClO}_4$ )

Е, мВ	$\Delta E$ , мВ	$C_{2\text{-МИ}} \cdot 10^2$ моль/л	$[2\text{-МИ}] \cdot 10^2$ моль/л	$C_{\text{Cd}^{2+}} \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{Cd}] \cdot 10^4$ моль/л
-96,6					
-105,5	9,5	0,039	-	9,960	4,748
-113,4	17,4	0,079	-	9,921	2,554
-115,4	19,4	0,119	-	9,881	2,176
-118,5	22,5	0,157	-	9,843	1,702
-120,3	24,3	0,196	-	9,804	1,474
-121,2	25,2	0,234	-	9,766	1,368
-123,2	27,2	0,310	-	9,690	1,162
-128,3	32,3	0,385	0,030	9,615	0,774
-136,4	40,4	0,458	0,093	9,542	0,409
-139,5	43,5	0,530	0,164	9,470	0,318
-142,4	46,4	0,601	0,236	9,398	0,252
-148,3	52,3	0,672	0,305	9,328	0,158
-153,5	57,5	0,741	0,374	9,259	0,104
-157,2	61,2	0,809	0,444	9,191	0,078
-160,4	64,4	0,875	0,513	9,124	0,060
-166,6	70,6	0,975	0,615	9,025	0,037
-169,4	73,4	1,071	0,715	8,929	0,029
-173,2	77,2	1,166	0,814	8,834	0,021
-177,5	81,5	1,259	0,909	8,741	0,015
-179,2	83,2	1,349	1,004	8,651	0,013
-185,4	89,4	1,438	1,096	8,562	0,008
-188,5	92,5	1,525	1,187	8,475	0,006
-189,3	93,3	1,611	1,275	8,389	0,0058
-192,4	96,4	1,749	1,419	8,251	0,0045
-193,2	97,2	1,883	1,559	8,117	0,0041
-195,4	99,4	2,138	1,824	7,862	0,0039
-197,5	101,5	2,378	2,073	7,622	0,0028
-198,3	102,3	2,604	2,308	7,396	0,0025
-202,4	106,4	2,918	2,635	7,082	0,0017

Результаты потенциометрического титрования раствора  $\text{CdCl}_2$   
2-метилимидазолом в водно-этанольном растворителе содержащий 55  
объёмн.% спирта при 298К

Е, мВ	$\Delta E$ , мВ	$C_{2\text{-МИ}} \cdot 10^2$ моль/л	$[2\text{-МИ}] \cdot 10^2$ моль/л	$C_{\text{Cd}^{2+}} \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{Cd}] \cdot 10^4$ моль/л
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
-128,4					
-129,5	1,5	0,034	-	9,960	8,861
-130,3	2,3	0,079	0,014	9,921	8,292
-131,4	3,4	0,119	0,026	9,881	7,580
-133,5	5,5	0,196	0,059	9,804	6,384
-136,2	8,2	0,272	0,088	9,728	5,132
-139,3	11,3	0,347	0,121	9,653	3,999
-141,5	13,5	0,458	0,209	9,542	3,330
-142,2	14,2	0,530	0,277	9,470	3,129
-145,4	17,4	0,637	0,359	9,363	2,410
-150,5	22,5	0,741	0,434	9,259	1,601
-155,1	27,1	0,842	0,520	9,158	1,106
-156,4	28,4	0,942	0,619	9,058	0,989
-162,5	34,5	1,259	0,933	8,741	0,593
-167,3	39,3	1,554	1,232	8,446	0,394
-172,6	44,6	1,830	1,513	8,170	0,252
-176,3	48,3	2,089	1,779	7,911	0,183
-180,5	52,5	2,331	2,030	7,669	0,128
-183,4	55,4	2,560	2,266	7,440	0,099
-187,3	59,3	2,775	2,488	7,225	0,071
-190,4	62,4	2,978	2,699	7,022	0,054
-195,4	67,4	3,169	2,898	6,831	0,036
-197,3	69,3	3,351	3,086	6,649	0,029

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
-198,5	70,5	3,523	3,265	6,477	0,026
-201,4	73,4	3,766	3,517	6,234	0,020
-205,3	77,3	3,990	3,751	6,010	0,014
-209,2	81,2	4,200	3,968	5,800	0,010
-210,5	82,5	4,395	4,171	5,605	0,009
-212,5	84,5	4,635	4,421	5,365	0,007
-214,2	86,2	4,856	4,650	5,144	0,006
-215,5	87,5	5,155	4,961	4,845	0,005
-217,3	89,3	5,421	5,238	4,579	0,004
-221,2	93,2	5,805	5,638	4,195	0,003
-225,4	97,4	6,130	5,975	3,870	0,002
-228,3	100,3	6,408	6,264	3,592	0,0014
-230,5	102,5	6,649	6,515	3,351	0,0011
-232,2	104,2	7,045	6,927	2,955	0,0009

Из данных таблиц видно, что при потенциометрическом титровании водно-спиртовых растворов  $\text{CdCl}_2$  аналогичным раствором 2-МИ потенциал кадмиевого электрода закономерно уменьшается, что является следствием участия ионов кадмия(II) в комплексообразовании. При этом изменение потенциала кадмиевого электрода в растворе метилового спирта значительно превосходить таковые для этилового спирта, что отражается на значениях констант устойчивости комплексов.

В разделе 2.3. нами было установлено, что кадмий(II) с 2-МИ в воде при 298К образует четыре комплексные формы. С целью установления влияния состава водно-органического растворителя на количество образующихся комплексных частиц нами построены зависимости  $\Delta E$  от  $-\lg[2\text{-МИ}]$  в водно-метанольном (этанольном) растворителях переменного состава. В качестве примера на рисунке 20 приведены зависимости  $\Delta E$  от -

$\lg[2\text{-МИ}]$  для водно-спиртовых растворителей содержащих 55 объёмн.% спирта.

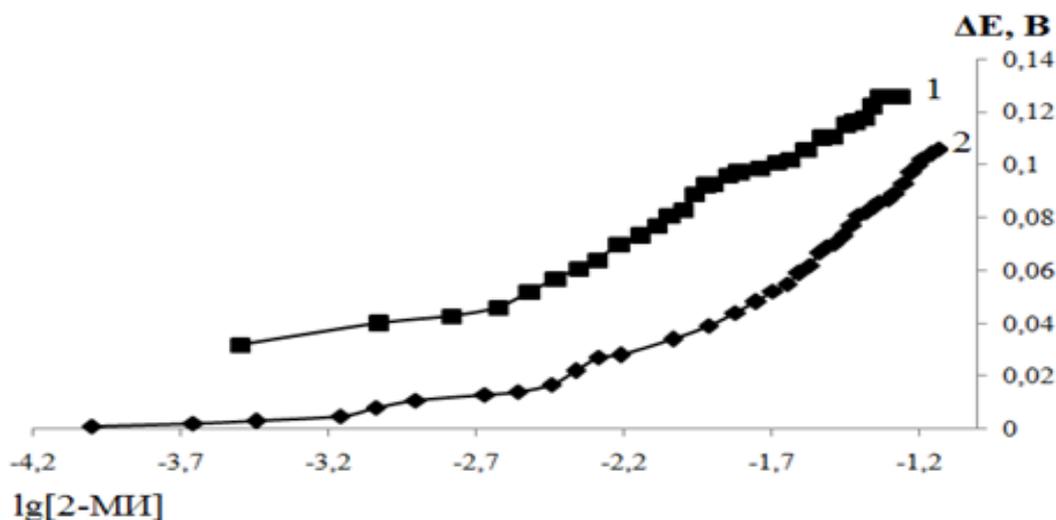


Рисунок 20. Зависимость  $\Delta E$  от  $-\lg[2\text{-МИ}]$  для 2-метилимидазольных комплексов кадмия(II) в водно-спиртовых растворителях содержащих 55 объёмн.% спирта при 298К: 1- $\text{CH}_3\text{OH}$ , 2- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Характер изменения кривых зависимости  $\Delta E$  от  $-\lg[2\text{-МИ}]$  приведенных на рисунке 20 сходень с таковыми приведенными на рисунке 6 для водного раствора, что свидетельствует о протекании ступенчатого комплексообразования как в воде, так и водно-спиртовых растворителях. Найденные из зависимости  $\Delta E$  от  $-\lg[2\text{-МИ}]$  углы наклонов показывают, что в водно-спиртовых растворителях переменного состава образуются четыре комплексных частицы. Другими словами, при переносе из воды к водно-метанольные (этанольные) растворители количество образующихся комплексных частиц остается постоянным и равен четырём как в воде, так и в водно-спиртовых растворителях.

В таблицах 24 и 25 приведены значения общих констант устойчивости комплексов кадмия(II) с 2-МИ в водно-метанольных и водно-этанольных растворителях переменного состава при 298К, определенные по методике предложенной Я.Д. Фридманом.

Таблица 24

Величины общих констант устойчивости 2-метилимидазольных комплексов кадмия(II) в водных и водно-метанольных растворителях при 298К, I=0,1 моль/л NaClO<sub>4</sub>

Комплексные частицы	CH <sub>3</sub> OH-объёмн.%					
	Общая константа устойчивости, lgβ <sub>i</sub>					
	0%	15%	35%	55%	75%	96%
[Cd(2-МИ)] <sup>2+</sup>	3,52±0,02	3,74±0,08	3,79±0,03	4,12±0,08	4,35±0,23	4,56±0,2
[Cd(2-МИ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	5,23±0,09	5,84±0,02	5,88±0,06	6,48±0,24	6,77±0,04	6,97±0,02
[Cd(2-МИ) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	6,54±0,08	7,25±0,05	7,49±0,06	8,01±0,30	8,28±0,13	8,43±0,05
[Cd(2-МИ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	7,66±0,16	7,87±0,09	8,56±0,01	9,09±0,45	9,33±0,07	9,45±0,09

Таблица 25

Величины общих констант устойчивости 2-метилимидазольных комплексов кадмия(II) в водных и водно-этанольных растворителях при 298К, I=0,1 моль/л NaClO<sub>4</sub>

Комплексные частицы	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH-объёмн.%					
	Общая константа устойчивости, lgβ <sub>i</sub>					
	0%	15%	35%	55%	75%	96%
[Cd(2-МИ)] <sup>2+</sup>	3,52±0,02	2,89±0,09	2,99±0,08	3,10±0,02	3,14±0,09	3,60±0,03
[Cd(2-МИ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	5,23±0,09	4,64±0,12	4,87±0,11	4,90±0,09	4,99±0,02	5,85±0,16
[Cd(2-МИ) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	6,54±0,08	6,41±0,15	6,59±0,12	6,66±0,01	6,73±0,18	7,53±0,10
[Cd(2-МИ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	7,66±0,16	7,84±0,13	8,10±0,19	8,13±0,07	8,32±0,12	9,01±0,02

Как видно из данных таблиц 24 и 25 смена растворителя оказывает влияние на равновесие комплексообразования кадмия(II) с 2-МИ. Так при возрастании в смешанном растворителе содержания метанола от 0 до 96 объёмн.% устойчивость монолигандного комплекса состава [Cd(2-МИ)]<sup>2+</sup> возрастает на 1,02 лог. ед. Для комплексной частицы состава [Cd(2-МИ)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> эта разница составляет 1,18 лог. ед. В водно-этанольных растворителях зависимость lgβ от содержания спирта имеет сложный характер. При содержании 15 объёмн. % спирта наблюдается уменьшение, а затем постепенное ее увеличение. В растворе, содержащем 96 объёмн. % спирта

устойчивость всех комплексных частиц больше чем в воде. Объяснение полученным экспериментальным данным будет дано на основании сольватационно-термодинамического подхода в следующем разделе.

### **3.1.1. Сольватационные вклады реагентов в изменение энергии Гиббса переноса реакции комплексообразования кадмия(II) с 2-метилимидазолом в водно-этанольных растворителях**

Сольватационно-термодинамический подход все чаще используется для объяснения изменения устойчивости координационных соединений при переносе из воды в водно-органический растворитель. Суть метода заключается в определении сольватационных вкладов каждого из участников реакции комплексообразования в изменение  $\Delta_{tr}G^0$  реакции из воды в водно-органический растворитель.

Так как, комплексообразование кадмия(II) с 2-МИ в воде и водно-этанольных растворителях исследовались в разбавленных растворах значение  $\Delta G$  реакций принимались за стандартные ( $\Delta G = \Delta G^0$ ). На незначительное изменение  $\Delta G^0$  реакции комплексообразования золота(III) с 2-МИ в водных растворах при различных ионных силах обратили внимание и авторы работы [108].

В научной литературе имеются данные по энергии Гиббса переноса ионов кадмия(II) из воды в водно-этанольные растворители переменного состава [109]. Авторами этой работы установлено, что величина  $\Delta_{tr}G^0Cd^{2+}$  имеет положительное значение во всей области составов растворителей (сольватация  $Cd^{2+}$  при переносе из воды в водно-этанольные растворители ослабевает), что указывает на более прочную связь иона кадмия(II) с водой по сравнению с этанолом. Авторы работы [102] изучали энергию Гиббса переноса 2-метилимидазола ( $\Delta_{tr}G^0_{2-МИ}$ ) из воды в водно-этанольные растворители переменного состава. При этом установлено, что на зависимостях  $\Delta_{tr}G^0 = \chi_{EtOH}$  имеется максимум при концентрации 0,1

мол.доли. этанола, то есть при малых концентрациях этанола сольватации 2-МИ уменьшается, а затем возрастает и принимает отрицательное значение.

Константы устойчивости, определенные в воде и водно-этанольных растворителях, нами были использованы для определения энергии Гиббса реакции ( $\Delta G^0_r$ ) и энергии Гиббса переноса реакции ( $\Delta_{tr}G^0_r$ ) из воды (W) в водно-этанольные растворители (S), а имеющиеся литературные данные переноса  $\Delta_{tr}G^0_{Cd^{2+}}$  и  $\Delta_{tr}G^0_{2-МИ}$  использовали для расчета энергии Гиббса переноса комплексных частиц по уравнениям:

$$\Delta G^0_r = - 2,303 RT \lg \beta_0 \quad (14)$$

$$\Delta_{tr}G^0_r = \Delta G^0_S - \Delta G^0_W \quad (15)$$

$$\Delta_{tr}G^0_{r1} = \Delta_{tr}G^0_{[CdL]^2+} - \Delta_{tr}G^0_{Cd^{2+}} - \Delta_{tr}G^0_{2-МИ} \quad (16)$$

$$\Delta_{tr}G^0_{r2} = \Delta_{tr}G^0_{[CdL_2]^2+} - \Delta_{tr}G^0_{Cd^{2+}} - 2\Delta_{tr}G^0_{2-МИ} \quad (17)$$

$$\Delta_{tr}G^0_{r3} = \Delta_{tr}G^0_{[CdL_3]^2+} - \Delta_{tr}G^0_{Cd^{2+}} - 3\Delta_{tr}G^0_{2-МИ} \quad (18)$$

$$\Delta_{tr}G^0_{r4} = \Delta_{tr}G^0_{[CdL_4]^2+} - \Delta_{tr}G^0_{Cd^{2+}} - 4\Delta_{tr}G^0_{2-МИ} \quad (19)$$

В таблице 26 приведены данные по изменению значений энергии Гиббса переноса 2-МИ, иона кадмия(II), реакций комплексообразования и комплексных частиц при разных соотношениях вода-этанол.

Таблица 26

Изменение энергии Гиббса переноса 2-МИ, иона кадмия, ступенчатых реакций комплексообразования и образования комплексных частиц при разных соотношениях водно-этанольного растворителя при 298К

	$\chi_{EtOH}$ , мол.доли			
	0,1	0,15	0,25	0,5
$\Delta_{tr}G^0_{2-МИ[102]}$	2,16	-1,05	-1,53	-3,87
$\Delta_{tr}G^0_{Cd^{2+}[109]}$	0,26	0,42	0,47	0,77
$\Delta_{tr}G^0_{r1}$	3,57	3,02	2,4	2,17
$\Delta_{tr}G^0_{r2}$	3,37	2,06	1,89	1,38
$\Delta_{tr}G^0_{r3}$	0,74	-0,28	-0,68	-1,08
$\Delta_{tr}G^0_{[Cd(2-МИ)]^{2+}}$	5,99	2,39	1,34	-0,93
$\Delta_{tr}G^0_{[Cd(2-МИ)_2]^{2+}}$	7,95	0,38	-0,7	-5,59
$\Delta_{tr}G^0_{[Cd(2-МИ)_3]^{2+}}$	7,48	-3,01	-4,8	-11,92
$\Delta_{tr}G^0_{[Cd(2-МИ)_4]^{2+}}$	7,88	-6,29	-8,33	-18,47

Как видно из данных таблицы, ступенчатые реакции комплексообразования кадмия(II) с 2-МИ при переносе из воды в водно-этанольные растворители характеризуются экстремумом при содержании в растворе 0,1 мол. доли спирта. То есть, при переходе от воды к водно-этанольному растворителю, содержащему 0,1 мол. доли спирта величины  $\Delta_{tr}G^0_r$  возрастают, а затем начинают плавно уменьшаться.

В соответствии с сольватационно-термодинамическим подходом рассмотрим влияние каждого из участников равновесий комплексообразования в изменение энергии Гиббса реакции при переносе из воды в водно-этанольный растворитель на примере монозамещенного комплекса кадмия(II) состава  $[Cd(2-МИ)]^{2+}$ . На рисунке 21 показано, как влияет состав водно-этанольного растворителя на изменении  $\Delta_{tr}G^0_r$  и энергии Гиббса переноса исходных веществ и продукта реакции.

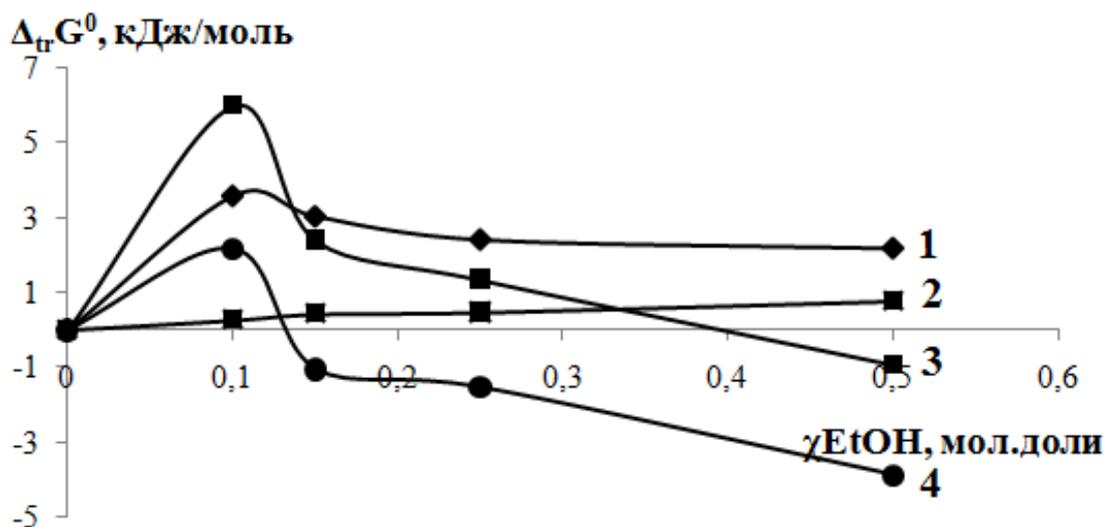


Рисунок 21. Влияние водно-этанольного растворителя на энергии Гиббса переноса реакции образования монокомплекса кадмия(II) с 2-МИ, исходных веществ и продуктов реакции: 1-  $\Delta_{tr}G^0_r$ ; 2-  $\Delta_{tr}G^0_{Cd^{2+}}$ ; 3-  $\Delta_{tr}G^0_{[Cd(2-МИ)]^{2+}}$ ; 4-  $\Delta_{tr}G^0_{2-МИ}$

Из данных рисунка видно, что при переносе реакции из воды в водно-спиртовой растворитель наблюдается дестабилизация иона  $\text{Cd}^{2+}$ , что вносит положительный вклад в протекании реакции комплексообразования. Сольватация молекулы 2-МИ в водно-этанольном растворителе усиливается при возрастании содержания неводного растворителя и вносит отрицательный вклад в протекании реакции комплексообразования. Сольватация комплексной частицы при переносе из воды в водно-этанольный растворитель имеет сложный характер. При малых содержаниях неводного растворителя наблюдается ослабление, а затем постепенное возрастание её сольватации. Скорее всего, десольватация иона  $\text{Cd}^{2+}$  при возрастании в смешанном растворителе неводного компонента и усиление сольватации комплексной частицы определяют характер протекания реакции образования  $[\text{Cd}(2\text{-МИ})]^{2+}$ .

Таким образом, при изучение кислотно-основных и комплексообразующих свойств 2-МИ в воде и водно-спиртовых растворителях нами выявлены следующие закономерности: 1) 2-МИ обладает выраженными основными свойствами ( $\text{pK}_a=8,8\pm 0,1$ ), которые при переносе из воды в водно-спиртовые растворители уменьшаются, что в основном определяется усилением сольватации протона в водно-спиртовых растворителях. Максимальная доля накопления молекулярной формы 2-МИ приходится на  $\text{pH} = 10-10,5$ , ниже  $\text{pH}=10$  в растворе начинает накапливаться его протонированная форма. 2) в воде и водно-спиртовых растворителях 2-МИ с кадмием(II) реагирует ступенчато с образованием четырёх комплексных частиц, устойчивость которых уменьшается с возрастанием температуры. Показано, что уменьшение устойчивости последовательно образующихся комплексов связано со стерическими факторами. Положительное изменение  $\Delta_{\text{tr}}G_r^0$  при переносе из воды в водно-этанольные растворители связано с десольватацией иона  $\text{Cd}^{2+}$  при возрастании в смешанном растворителе неводного компонента и усилением сольватации комплексной частицы.

### 3.2. Комплексообразования кадмия(II) с

#### 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-спиртовых растворителях

Авторами [116] изучено влияние состава бинарного растворителя вода-этанол ( $\chi_{\text{EtOH}}=0,10-0,50$  мол. доли) на изменения в сольватном состоянии 1-метил-2-меркаптоимидазола, кислотно-основные равновесия 1-метил-2-меркаптоимидазола и изменение устойчивости координационных соединений серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. Проанализирована динамика сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса реакции протонирования 1-метил-2-меркаптоимидазола и его комплексообразования с ионом  $\text{Ag(I)}$  при переходе от воды к растворителям  $\text{H}_2\text{O-EtOH}$ . Необходимо отметить, что кроме вышеприведенной работы подобных исследований о влиянии водно-спиртовых растворителей на комплексообразование 1-М-2-МИ с другими d-переходными металлами в литературе отсутствуют. В этой связи нами были проведены целенаправленные исследования комплексообразования кадмия(II) с 1-М-2-МИ в водно-метанольных и водно-этанольных растворителях переменного состава и проанализированы установленные в работе [116] закономерности, а также возможность использование водно-спиртовых растворителей для смещения равновесие комплексообразования кадмия(II) с 1-М-2-МИ.

Комплексообразования кадмия(II) с 1-М-2-МИ в водно-метанольных и водно-этанольных растворителях переменного состава исследовали методом потенциометрического титрования при 298К. В таблице 27 приведены экспериментальные данные потенциометрического титрования раствора  $\text{Cd(II)}$  с 1-М-2-МИ, в водно-спиртовых растворителях переменного состава.

Проведенные исследования показали, что при увеличении содержания органического растворителя в растворе начальное значение потенциала системы  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$  закономерно увеличивается (таблица 27).

Изменение потенциала системы  $\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$  при её титровании  
1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-спиртовых растворителях  
переменного состава.  $T=298\text{K}$ ,  $J=0,1$  моль/л  $\text{NaClO}_4$

Метанол					Этанол					
E, мВ										
№	15%	35%	55%	75%	96%	15%	35%	55%	75%	96%
1	-143,9	-139,1	-133,2	-123,2	-108,3	-144,1	-141,3	-127,2	-113,2	-81,2
2	-145,1	-140,1	-134,2	-126,2	-109,3	-145,1	-142,	-128,2	-115,2	-83,2
3	-146,0	-141,1	-136,1	-128,2	-112,2	-146,3	-144,2	-129,2	-116,1	-85,3
4	-148,2	-142,1	-138,0	-133,2	-114,2	-148,9	-146,2	-131,2	-119,2	-87,2
5	-149,1	-143,1	-142,1	-136,4	-116,2	-150,3	-149,2	-134,2	-123,2	-91,2
6	-154,1	-145,1	-146,2	-138,3	-121,2	-155,8	-151,3	-136,2	-127,2	-98,2
7	-159,0	-148,2	-152,3	-145,2	-127,3	-165,5	-154,2	-145,3	-134,2	-107,2
8	-163,0	-151,1	-158,4	-152,3	-132,3	-176,4	-164,12	-148,3	-141,1	-116,3
9	-169,2	-154,1	-163,3	-156,4	-138,3	-186,2	-165,1	-158,4	-146,2	-124,3
10	-178,2	-157,3	-165,3	-161,4	-144,3	-193,6	-170,2	-165,2	-149,3	-128,3
11	-181,2	-164,4	-172,2	-164,2	-149,4	-195,1	-190,2	-171,1	-157,3	-138,4
12	-190,1	-170,5	-180,2	-173,2	-156,4	-209,4	-199,2	-181,1	-160,2	-142,2
13	-194,3	-177,2	-185,2	-183,3	-160,4	-211,3	-212,2	-182,3	-165,2	-154,4
14	-201,1	-180,5	-189,2	-185,2	-167,3	-217,3	-218,1	-187,4	-172,3	-165,1
15	-205,1	-185,4	-191,1	-200,1	-174,1	-220,1	-221,2	-200,3	-179,3	-171,1
16	-211,1	-189,6	-194,2	-204,2	-180,4	-225,0	-225,4	-205,3	-181,1	-175,2
17	-215,4	-195,7	-199,2	-206,2	-183,3	-236,2	-227,3	-210,2	-191,3	-177,1
18	-227,4	-199,4	-208,3	-214,3	-188,2	-237,2	-235,3	-217,2	-201,4	-187,2
19	-231,2	-204,2	-217,4	-223,2	-194,3	-241,2	-240,4	-218,1	-205,4	-197,3
20	-235,4	-209,5	-224,4	-225,3	-199,3	-243,2	-244,4	-224,5	-211,3	-200,3
21	-238,2	-213,3	-230,0	-233,4	-201,1	-253,3	-249,2	-230,4	-216,3	-212,4
22	-242,4	-218,2	-237,0	-239,3	-207,2	-259,5	-250,3	-232,5	-218,4	-220,3
23	-248,4	-223,4	-239,2	-243,1	-213,4	-261,2	-253,2	-234,2	-223,4	-224,3
24	-250,2	-228,1	-244,3	-246,2	-220,1	-266,2	-259,3	-236,3	-229,1	-229,3
25	-253,1	-232,1	-248,1	-252,3	-225,4	-269,5	-262,2	-245,4	-233,1	-234,2
26	-255,1	-237,1	-253,2	-259,1	-231,2	-272,1	-264,3	-247,1	-239,3	-236,4
27	-260,2	-242,0	-261,3	-259,5	-238,4	-276,1	-267,1	-253,4	-242,1	-242,2
28	-265,2	-247,2	-265,2	-262,1	-240,4	-281,1	-271,1	-259,1	-249,2	-247,4
29	-268,2	-254,1	-268,3	-269,1	-243,3	-282,2	-272,2	-265,2	-251,4	-250,2
30	-271,4	-259,0	-270,1	-270,1	-252,3	-283,0	-275,1	-268,2	-256,3	-255,1

В работе [109] приводятся экспериментальные данные по энергии Гиббса переноса кадмия(II) из воды в водно-этанолные (метанольные) растворители. При этом установлено, что энергия Гиббса переноса  $Cd^{2+}$  принимает положительное значение, то есть сольватация ионов кадмия(II) при переходе от воды к водно-спиртовым растворителям ослабевает. Возможно, изменение потенциала системы  $Cd^{2+}/Cd$  в положительную сторону с возрастанием концентрации спирта в растворе связано с сольватационными процессами. Изменение начального потенциала системы  $Cd^{2+}/Cd$  было учтено при расчетах равновесных концентраций кадмия(II) при комплексообразовании в водно-спиртовых растворителях.

Анализ данных таблицы 27 показывает, что при потенциометрическом титровании системы  $Cd^{2+}/Cd$  водно-спиртовыми растворами 1-М-2-МИ наблюдается закономерное уменьшение потенциала, что является следствием уменьшения концентрации кадмия(II) при вступлении его в реакции комплексообразования.

В таблице 28 в качестве примера приведены данные потенциометрического титрования кадмия(II) 1-метил-2-меркаптоимидазолом при 298К в растворе, содержащем 15% этанола.

Таблица 28

Данные по определению равновесной концентрации кадмия(II),  
1-метил-2-меркаптоимидазола при содержании в растворе 15% этанола при  
298К,  $J=0,1$  моль/л

Е, мВ	$\Delta E$ , мВ	$C_{1-М-2-МИ} \cdot 10^2$ моль/л	[1-М-2- МИ] · 10 <sup>2</sup> моль/л	$C_{Cd^{2+}} \cdot 10^4$ моль/л	$[Cd^{2+}] \cdot 10^4$ моль/л
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
-144,1	-	-	-	-	-
-145,1	1,0	0,039	0,011	9,960	9,235
-146,3	2,2	0,119	0,058	9,881	8,358
-148,9	4,8	0,234	0,113	9,766	6,724
-150,3	6,2	0,347	0,199	9,653	5,946
-155,8	11,7	0,530	0,304	9,470	3,818
-165,5	21,4	0,706	0,404	9,294	1,749
-176,4	32,3	0,876	0,540	9,124	0,735

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
-186,2	42,1	1,039	0,694	8,961	0,337
-193,6	49,5	1,197	0,852	8,803	0,186
-195,1	51,0	1,349	1,010	8,651	0,163
-209,4	65,3	1,554	1,218	8,446	0,052
-211,3	67,2	1,749	1,421	8,251	0,044
-217,3	73,2	2,013	1,694	7,987	0,027
-220,1	76,0	2,260	1,951	7,740	0,021
-225,0	80,9	2,492	2,193	7,508	0,014
-236,2	92,1	2,711	2,420	7,289	0,006
-237,2	93,1	2,918	2,635	7,082	0,005
-241,2	97,1	3,207	2,935	6,793	0,003
-243,2	99,1	3,473	3,212	6,527	0,0029
-253,3	109,2	3,797	3,548	6,203	0,0012
-259,5	115,4	4,090	3,853	5,910	0,0007
-261,2	117,1	4,357	4,131	5,643	0,0006
-266,2	122,1	4,715	4,503	5,285	0,0004
-269,5	125,4	5,030	4,831	4,970	0,0003
-272,1	128,0	5,479	5,298	4,521	0,0002
-276,1	132,0	6,172	6,018	3,828	0,00013
-281,1	137,0	6,680	6,547	3,320	0,00008

Данные таблицы 27, а также данные полученные при титровании кадмия(II) 1-М-2-МИ в водно-этанольных растворителях, содержащих 35, 55, 75 и 96% спирта использовали для определения количества и состава комплексных частиц. Количество частиц и их состав определяли по методике, описанной в работе [98]. На рисунке 22 приведены зависимости  $\Delta E$  от  $-\lg[1-М-2-МИ]$  для 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов кадмия(II) при разных концентрациях этанола.

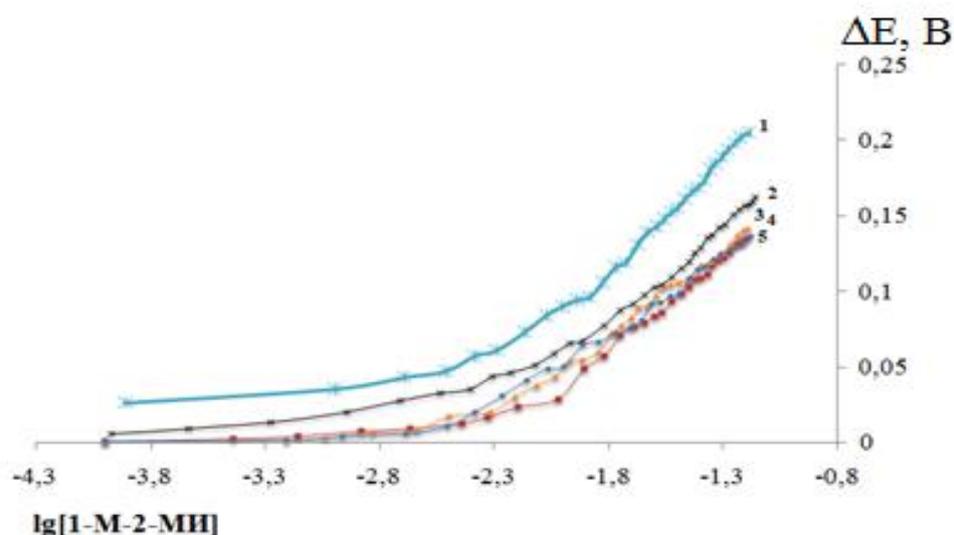


Рисунок 22. Зависимость  $\Delta E$  от  $-\lg[1\text{-M-2-MI}]$  для 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов кадмия(II) при разных концентрациях этанола: 1-15%, 2-35%, 3-55%, 4-75% и 5-96%

Углы наклона зависимости  $\Delta E$  от  $-\lg[1\text{-M-2-MI}]$  при избытке 1-метил-2-имидазола в растворе при 298К с разным содержанием этанола были равны 0,112; 0,115; 0,112; 0,120; 0,115 В, что соответствует присоединению четырех молекул 1-М-2-МИ к кадмию(II) с образованием комплексной частицы  $[\text{Cd}(1\text{-M-2-MI})_4]^{2+}$ . Форма кривых зависимости  $\Delta E$  от  $-\lg[1\text{-M-2-MI}]$  свидетельствует о том, что Cd(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-спиртовых растворах реагирует ступенчато. При этом природа неводного растворителя и её содержание в растворе не влияет на количество частиц, образующихся между Cd(II) и 1-М-2-МИ. Другими словами, Cd(II) с 1-М-2-МИ, как в воде, так и водно-спиртовых растворах образует четыре комплексные частицы. Общие константы устойчивости комплексов из данных потенциометрического титрования находили методами Ледена и Фридмана [98, 99]. В таблице 29 приведены численные значения общих констант устойчивости 1-М-2-МИ комплексов кадмия(II) рассчитанные методом Ледена.

Общие константы устойчивости 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов кадмия (II) при 298К в воде [110] и водно – спиртовых растворителях

а)

Комплексные частицы	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ОН-объёмн.%					
	Общая константа устойчивости, lgβ <sub>i</sub>					
	0%	15%	35%	55%	75%	96%
[Cd(1-М-2-МИ)] <sup>2+</sup>	2,9±0,05	3,17±0,02	3,42±0,16	3,59±0,04	3,80±0,09	4,18±0,10
[Cd(1-М-2-МИ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	5,21±0,03	5,49±0,02	5,77±0,03	5,89±0,08	6,19±0,02	6,53±0,10
[Cd(1-М-2-МИ) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	7,16±0,05	7,49±0,02	7,65±0,02	7,89±0,02	8,00±0,01	8,82±0,06
[Cd(1-М-2-МИ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	8,89±0,1	8,91±0,06	8,98±0,09	9,16±0,13	9,48±0,04	10,9±0,13

б)

Комплексные частицы	СН <sub>3</sub> ОН-объёмн.%					
	Общая константа устойчивости, lgβ <sub>i</sub>					
	0%	15%	35%	55%	75%	96%
[Cd(1-М-2-МИ)] <sup>2+</sup>	2,9±0,05	2,70±0,13	2,87±0,02	3,13±0,11	3,32±0,08	3,51±0,09
[Cd(1-М-2-МИ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	5,21±0,03	5,17±0,04	5,24±0,09	5,27±0,03	5,69±0,03	5,77±0,06
[Cd(1-М-2-МИ) <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	7,16±0,05	7,21±0,05	7,29±0,06	7,35±0,04	7,83±0,06	7,85±0,03
[Cd(1-М-2-МИ) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>	8,89±0,1	8,94±0,05	9,12±0,13	9,13±0,08	9,32±0,13	9,43±0,14

Надёжность определения общих констант устойчивости были проверены совпадением экспериментально найденных величин ( $\Delta E_{\text{эксп.}}$ ) с теоретически рассчитанными величинами ( $\Delta E_{\text{теор.}}$ ) по уравнению:

$$\Delta E_{\text{теор.}} = 2,3RT/nF \lg(1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4)$$

На рисунке 23 приведены зависимости  $\Delta E_{\text{теор.}}$  и  $\Delta E_{\text{эксп.}}$  от  $-\lg[1\text{-М-2-МИ}]$  для комплексов кадмия(II) с 1-М-2-МИ при 298К в растворе, содержащем 15% этанола.

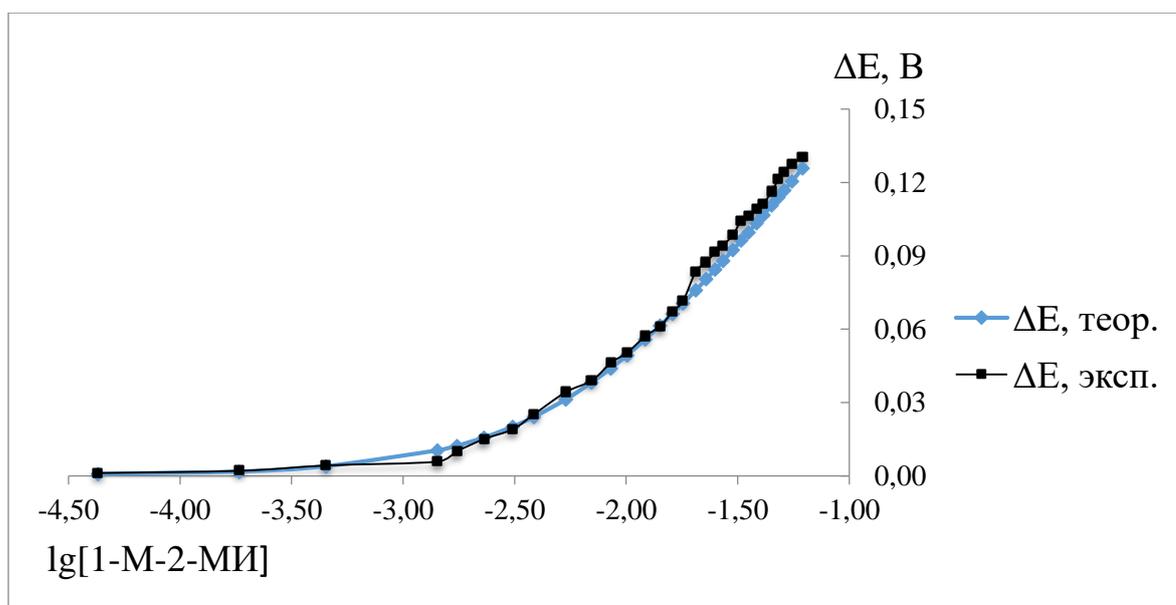


Рисунок 23. Зависимость  $\Delta E_{\text{экс.}}$  и  $\Delta E_{\text{теор.}}$  от  $-\lg[1-M-2-MI]$  для комплексов кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазол в растворе, содержащем 15% этанола

Из рисунка 23 видно, что расчетные и экспериментально найденные величины  $\Delta E$  дают удовлетворительное совпадение. При этом различие в величинах  $\Delta E_{\text{теор.}}$  и  $\Delta E_{\text{эксп.}}$  составляет 1-1,5 мВ.

Данные таблицы 29 (а) показывают, что по мере добавление к воде этанола устойчивость комплексов Cd(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом возрастают. Так, устойчивость монозамещенного комплекса при переходе от воды к 35%-этанолу увеличивается в 1,18 раза, а к 75%-этанолу в 1,31 раза.

Зависимость  $\lg\beta^0=f(\chi_{\text{MeOH}})$  имеет более сложный характер, эта зависимость экстремальна при концентрации метанола 15 объёмн.%. В целом с возрастанием концентрации метанола в растворе наблюдается увеличение устойчивости комплексов. На устойчивость комплексов оказывает влияние так же и природа растворителя. Для воды устойчивость монозамещенного комплекса составляет 2,9 лог.ед., для 96% - метилового спирта 3,51 лог.ед. а для этилового спирта 4,18 лог.ед. соответственно. Проведенные исследования показали, что при переносе реакции комплексообразования кадмия(II) с 1-M-2-MI из воды в водно-этанольные (метанольные)

растворители механизм протекания реакций остается неизменным. Вместе с тем устойчивость образующихся координационных соединений заметно возрастает.

Известно, что влияния растворителя на химическое равновесия, кинетику реакции определяется изменением сольватации реагентов и переходного состояния [126]. Следующий подраздел диссертации посвящен объяснению причины изменения устойчивости координационных соединений кадмия(II) с 1-М-2-МИ при переходе из воды в водно-этанольные растворители с позиции сольватационного-термодинамического подхода.

### **3.2.1. Сольватационные вклады реагентов в изменение энергии Гиббса переноса реакции комплексообразования кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом из воды в водно-этанольные растворители**

Авторы работы [116] изучали энергию Гиббса переноса 1-М-2-МИ ( $\Delta_{tr}G^0_{1M-2MI}$ ) из воды в водно-этанольные растворители переменного состава. Константы устойчивости 1-М-2-МИ комплексов Cd(II) рассчитанные нами в воде и водно-этанольных растворителях, были использованы для определения энергии Гиббса реакции ( $\Delta G^0_r$ ) и энергии Гиббса переноса реакции из воды в водно-этанольные растворители ( $\Delta_{tr}G^0_r$ ), а имеющиеся литературные данные переноса  $\Delta_{tr}G^0_{Cd^{2+}}$  и  $\Delta_{tr}G^0_{1M-2MI}$  использованы для расчёта энергии Гиббса переноса комплексных частиц.

На рисунках 24-27 представлен анализ влияния водно-этанольного растворителя на изменение энергии Гиббса переноса реакции образования комплексов кадмия(II) с 1-М-2-МИ и на изменение энергии Гиббса сольватации участников реакции комплексообразования.

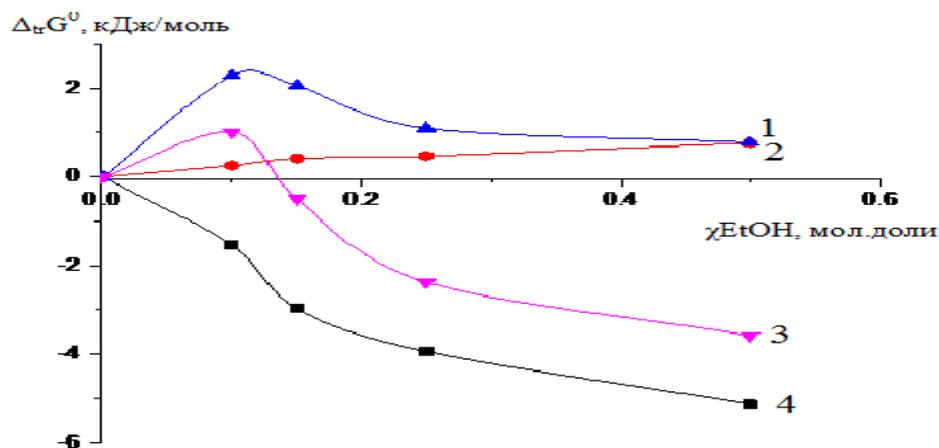


Рисунок 24. Влияние водно-этанольного растворителя на изменение энергии Гиббса переноса реакции образования монокомплекса кадмия(II) с 1-М-2-МИ, реагентов и продукта реакции: 1- $\Delta_{\text{tr}}G^0_{1\text{-М-2-МИ}}$ ; 2- $\Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{Cd}^{2+}}$ ; 3- $\Delta_{\text{tr}}G^0[\text{Cd}(1\text{-М-2-МИ})]^{2+}$ ; 4- $\Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{реакция}}$

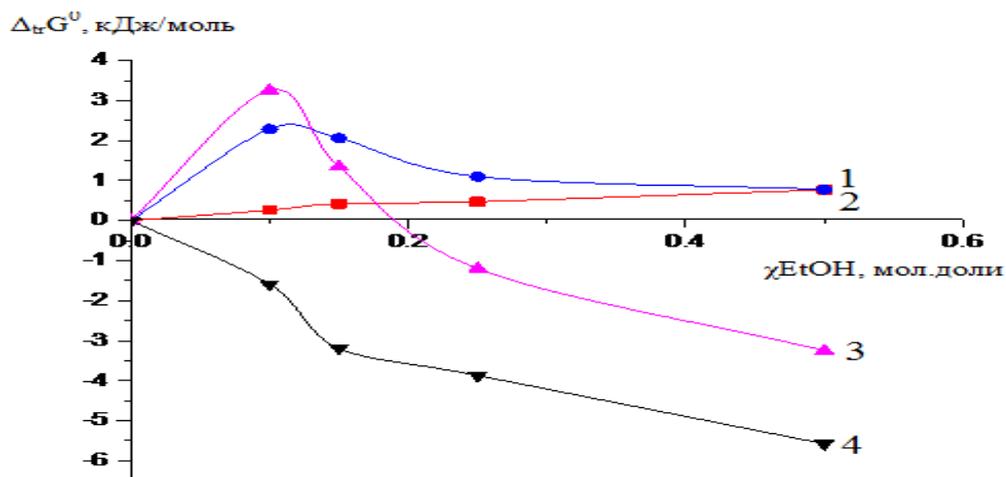


Рисунок 25. Влияние водно-этанольного растворителя на изменение энергии Гиббса переноса реакции образования бисамещенного комплекса кадмия(II) с 1-М-2-МИ, реагентов и продукта реакции: 1- $\Delta_{\text{tr}}G^0_{1\text{-М-2-МИ}}$ ; 2- $\Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{Cd}^{2+}}$ ; 3- $\Delta_{\text{tr}}G^0[\text{Cd}(1\text{-М-2-МИ})_2]^{2+}$ ; 4- $\Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{реакция}}$

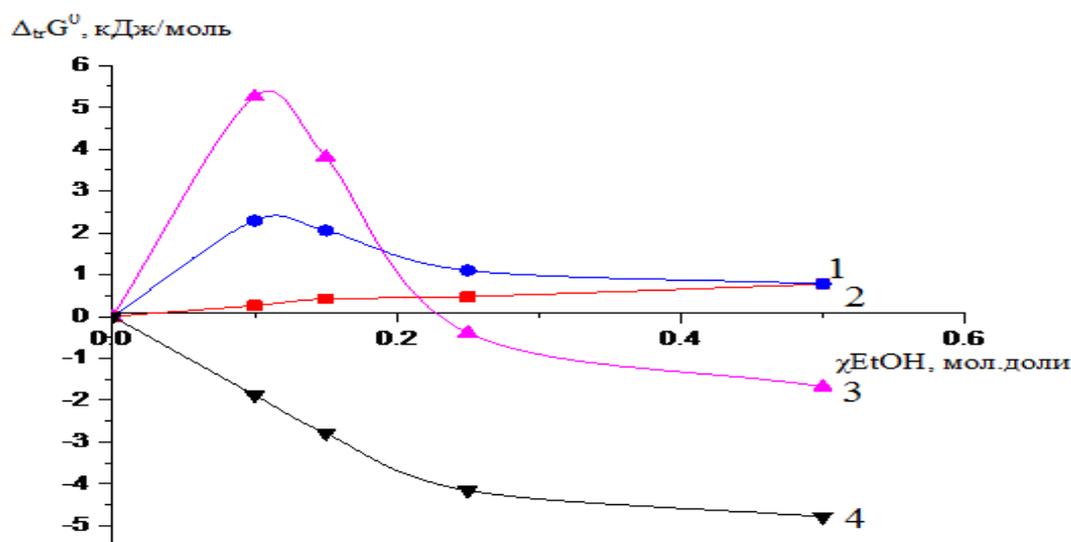


Рисунок 26. Влияние водно-этанольного растворителя на изменение энергии Гиббса переноса реакции образования трёхзамещенного комплекса кадмия(II) с 1-М-2-МИ, реагентов и продукта реакции:  
 1- $\Delta_{\text{tr}}G^0$  1-М-2-МИ; 2- $\Delta_{\text{tr}}G^0$   $\text{Cd}^{2+}$ ; 3- $\Delta_{\text{tr}}G^0$   $[\text{Cd}(1\text{-М-2-МИ})_3]^{2+}$ ; 4- $\Delta_{\text{tr}}G^0$  реакция

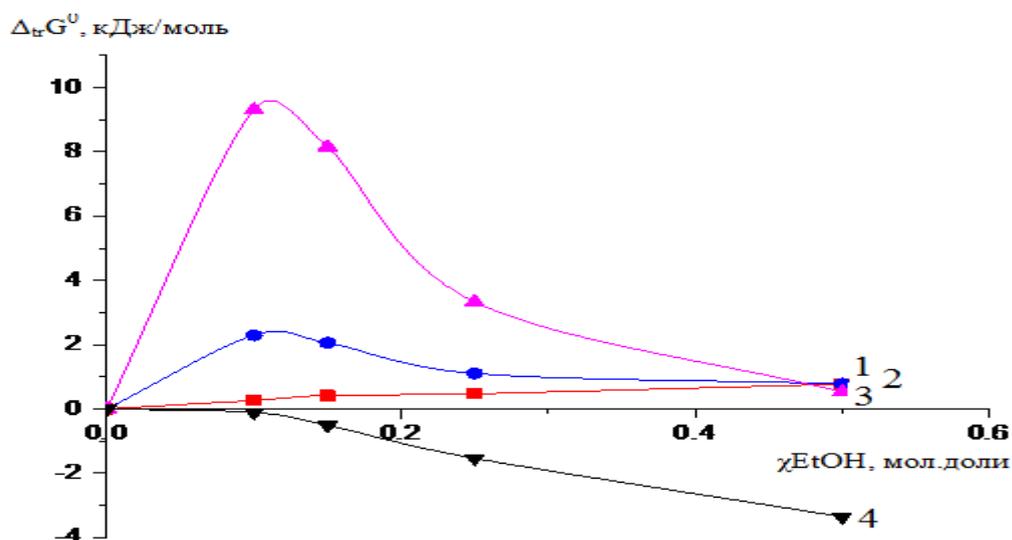


Рисунок 27. Влияние водно-этанольного растворителя на изменение энергии Гиббса переноса реакции образования четырёхзамещенного комплекса кадмия(II) с 1-М-2-МИ, реагентов и продукта реакции: 1- $\Delta_{\text{tr}}G^0$  1-М-2-МИ; 2- $\Delta_{\text{tr}}G^0$   $\text{Cd}^{2+}$ ; 3- $\Delta_{\text{tr}}G^0$   $[\text{Cd}(1\text{-М-2-МИ})_4]^{2+}$ ; 4- $\Delta_{\text{tr}}G^0$  реакция

Как видно из рисунка 24 увеличение содержания этанола в водно-этанольном растворителе приводит к ослаблению сольватации как лиганда, так и ионов  $\text{Cd}^{2+}$ . Однако для ионов  $\text{Cd}^{2+}$  изменения в сольватном состоянии незначительны во всех исследуемых составах растворителя, а для 1-метил-2-меркаптоимидазола наблюдается максимум изменения энергии Гиббса при содержании  $\approx 0,1$  мол.доли этанола. В растворителях состава 0,25 - 0,5 мол.долей этанола практически не происходит изменений в сольватном состоянии  $\text{Cd}^{2+}$  и лиганда, и при  $X_{\text{EtOH}}=0.5$  значения  $\Delta_{\text{r}}G(\text{Cd}^{2+}) \approx \Delta_{\text{r}}G(1\text{-M-2MI})$ . Десольватация реагентов способствует увеличению устойчивости комплекса при переходе от воды к ее смесям с этанолом.

При начальных добавках этанола наблюдается ослабление сольватации комплексной частицы, (рисунок 24), что соответствует изменениям в сольватном состоянии лиганда. С ростом концентрации этанола сольватная оболочка комплекса упрочняется, и значения  $\Delta_{\text{r}}G[\text{Cd1-M-2-MI}]^{2+}$  все больше отличаются от  $\Delta_{\text{r}}G(1\text{-M-2-MI})$ , при этом величины  $\Delta_{\text{r}}G[\text{Cd1-M-2-MI}]^{2+}$  изменяются симбатно  $\Delta_{\text{r}}G_{\text{L}}$ . Анализ сольватационных характеристик реагентов позволяет сделать вывод о том, что рост отрицательных значений  $\Delta_{\text{r}}G_{\text{L}}$  определяется, преимущественно, разницей сольватационных вкладов комплексной частицы и лиганда.

Сравнительный анализ сольватационных характеристик реагентов и реакций ступенчатого комплексообразования выявил сходные соотношения сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса ступенчатого комплексообразования (рисунки 24-27). Можно отметить, что при присоединении второй и последующих молекул лиганда к иону  $\text{Cd}^{2+}$  наблюдается ослабление сольватации комплексных частиц, что не способствует росту устойчивости комплексов.

## ВЫВОДЫ

1. Методом рН-метрического титрования рассчитаны величины констант ионизации 2-МИ в воде и водно-метанольных (этанольных) растворителях переменного состава. Расчет функции Бьеррума показал, что 2-МИ протонируется как однокислотное основания. Введение меркапто-группы в молекулу имидазола снижает основные свойства 1-М-2-МИ, что связано с тион-тиольной перегруппировкой, молекулы 1-М-2-МИ. С использованием сольватационно-термодинамического подхода показано, что уменьшение основных свойств 2-метилимидазола при переносе из воды в водно-этанольные растворители является следствием пересольватации протона в растворе [101, 110, 127].

2. С использованием ионоселективного кадмиевого электрода потенциометрическим методом доказано образование координационных соединений кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ. Установлено, что кадмий(II) с метилпроизводными имидазола реагирует ступенчато с образованием четырёх комплексных форм, для которых рассчитаны константы устойчивости и термодинамические функции ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) в воде и водно-спиртовых растворителях переменного состава. С возрастанием температуры константы устойчивости 2-МИ и 1-М-2-МИ комплексов кадмия(II) уменьшается, что свойственно для реакций, протекающих с выделением тепла. Выявлено, что введение меркапто-группы в молекулу имидазола приводит к возрастанию общих констант устойчивости, что связано со способом координации 2-МИ и 1-М-2-МИ с кадмием(II) [101, 110-115].

3. Методом температурного коэффициента рассчитаны значение величин термодинамических функции реакций образования комплексов кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ. Установлено, что протекаемые реакции энтальпийно стабилизированы. Отрицательное значение  $\Delta H$  на всех стадиях комплексообразования связана со стремлением исходных веществ объединяться за счёт более прочных связей в сложные комплексные частицы [110].

4. Установлено, что при переносе реакции комплексообразования кадмия(II) с 2-МИ из воды в водно-метанольные растворители происходит закономерное увеличение устойчивости комплексов, а в водно-этанольных растворителях на зависимостях  $\lg\beta_i=(\chi\text{EtOH})$  наблюдается минимум. Определение сольватационных вкладов каждого из участников реакции комплексообразования в изменение  $\Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{r}}$  реакции из воды в водно-этанольный растворитель для монолигандного комплекса показало, что десольватация иона  $\text{Cd}^{2+}$  при возрастании в смешанном растворителе этанола и усиление сольватации комплексной частицы определяют характер протекания реакции [101].

5. Выявлено, что при образовании монолигандного комплекса кадмия(II) с 1-М-2-МИ рост содержания этанола в водно-этанольном растворителе приводит к ослаблению сольватации как лиганда, так и ионов  $\text{Cd}^{2+}$ . При начальных добавках этанола наблюдается ослабление сольватации комплексной частицы, что соответствует изменениям в сольватном состоянии лиганда. С ростом концентрации этанола сольватная оболочка комплекса упрочняется и значения  $\Delta_{\text{tr}}G[\text{Cd1-М-2-МИ}]^{2+}$  все больше отличаются от  $\Delta_{\text{tr}}G(1\text{-М-2-МИ})$ , при этом величины  $\Delta_{\text{tr}}G[\text{Cd1-М-2-МИ}]^{2+}$  изменяются симбатно  $\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r1}}$ . Анализ сольватационных характеристик реагентов позволяет сделать вывод о том, что рост отрицательных значений  $\Delta_{\text{tr}}G_{\text{r1}}$  определяется, преимущественно, разницей сольватационных вкладов комплексной частицы и лиганда [127].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харитонов, Г.В. Об устойчивости бензимидазол карбоксилатных комплексов некоторых d-металлов / Г.В. Харитонов, В.М. Болотов, Р.И. Харитонova // Журн. неорган. химии. – 1979. – Т.24. – вып.12. – С. 3337-3339.
2. Зайцева, С.В. Структура и координационные свойства стерически напряженного мезо-алкилзамещенного Zn-порфирина / С.В. Зайцева, С.А. Занович, О.И. Койфман // Журн. неорган. химии. – 2008. – Т. 53. – вып.6. – С. 973-978.
3. Земскова, С.М. Получение, кристаллическая и молекулярная структура, термические свойства комплексов диэтилдитиокарбаматов цинка и кадмия с имидазолом  $[(C_2H_5)_2NCS_2]_2Zn(C_3H_4N_2)$  и  $[(C_2H_5)_2NCS_2]_2Cd(C_3H_4N_2)$  / С.М. Земскова, Л.А. Глинская, Р.Ф. Клевцова, С.В. Ларионов // Журн. неорган. химии. – 1993. – Т. 38. – вып.3. – С.466-470.
4. Байкалова, Л.В. Синтез комплексов металлов с 2-[бис(2-фенилэтил)-тиофосфорилгироксиметил]-1-органилимиазолами: кристаллическая структура  $ZnCl_2 \cdot 2L$  / Л.В. Байкалова, В.И. Сокол, Н.Н. Чипанина, Н.И. Иванова, Н.К. Гусарова, А.В. Афонин, П.Н. Андреев, В.С. Сергиенко, Б.А. Трофимов // Коорд. химии. – 2008. – Т. 34. – вып.7. – С.488-499.
5. Сафармамадов, С.М. Комплексные соединения кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом / С.М. Сафармамадов, К.С. Мабаткадамова // Доклады АН Республики Таджикистан. - Душанбе, - 2010. – Т. 53. – вып.1. – С.40-44.
6. Скорик, Н.А. Соединения кобальта(II), меди(II) и цинка с яблочной кислотой и имидазолом / Н.А. Скорик, Е.И. Бухольцева, М.М. Филиппова // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2015. – вып.2. – С.87-100.
7. Сокол, В.И. Влияние межмолекулярных взаимодействия на конформацию молекулы 2-[бис(2-фенилэтил)

- тиофосфорилгироксиметил]-1-этилбензимидазола (L) при комплексобразовании с  $ZnCl_2$ : кристаллическая и молекулярная структура молекулы L / В.И. Сокол, Л.В. Байкалова, В.С. Сергиенко, Н.Н. Чипанина, Н.И. Иванова, Н.К. Гусарова, Б.А. Трофимов // Журн. неорган. химии. – 2009. – Т. 54. вып.6. – С.971-980.
8. Сокол, В. И. Синтез и кристаллическая структура комплексов хлоридов меди и цинка с бидентатными имидазол – бензимидазольными лигандами / В. И. Сокол, В. С. Сергиенко, Л. В. Байкалова, Л. Н. Паршина // Журн. неорган. химии. - 2012. - Т.57. №10. - С.1397-1405.
  9. Шыйтыева, Н. Исследование комплексобразования солей бивалентных металлов с бензимидазолом / Н. Шыйтыева, Ж.И. Бардалиева, К.С. Сулайманкулов // Наука, новые технологии и инновации кыргызстана. - 2015. - №4. - С.112-115.
  10. Малабаева, А.М. Комплексы сульфатов  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$  на основе имидазола: влияние структуры ацидо-лиганда на координационную сферу металлоцентра / А.М. Малабаева, Н.К. Шыйтыева, К.Т. Шалпыков, Ж.И. Бердалиева, Э.А. Аламанова, А.Т. Дуйшонбаева // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. - 2019. - № 7. - С.145-150.
  11. Бушуев, М.Б. Люминесцирующие комплексы цинка(II) и кадмия(II) на основе 2-(4,5-диметил-1Н-имидазол-2-ил) пиридина и 2-(1-гидрокси-4,5-диметил-1Н-имидазол-2-ил)пиридина / М.Б. Бушуев, Б.А. Селиванов, Н.В. Первухина, Д.Ю. Наумов, М.И. Рахманова, Л.А.Шелудякова, А.Я. Тихонов, С.В. Ларионов // Журнал общей химии. - 2012. - Т. 82. - вып. 11. - С.1870-1879.
  12. Аламанова, Э.А. Квантово – химическое исследование донорно-акцепторных взаимодействиях в хелатных комплексах  $MG(II)$  и  $ZN$  с имидазолом / Аламанова Э.А., Шыйтыева Н., Арыстанбеккызы А. // Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана. - 2021. - №3. - С.29-32.

13. Шыйтыева, Н. Термическая устойчивость комплексов солей бивалентных металлов с бензимидазолом / Н. Шыйтыева, К.С. Сулайманкулов, Ж.И. Бардалиева, А.Т. Дуйшенбаева, Ч.К. Дюшеналиева // Известия вузов. – 2011. - №6. - С.102-105.
14. Шыйтыева, Н. Спектроскопическое и квантово-химическое изучение свойств и строение бензимидазольных комплексов / Н. Шыйтыева // Наука и новые технологии. - 2009. - №7. - С.47-53.
15. Малабаева, А.М. Синтез, состав и строение координационных соединений хлоридов Co(II) и Zn(II) с имидазолом / А.М. Малабаева, Н. Шыйтыева, Э.А. Аламанова, Ж.И. Бердалиева // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. - 2018. - №4. - С.203-210.
16. Уварова, К.А. Исследование свойств и строения меркаптобензимидазолов ртути / К.А. Уварова, Т.И. Зубцова // Журн. неорган. химии. – 1978. – Т. 23. вып.9. – С.2410-2414.
17. Аминджанов, А.А. Комплексные соединения Cd(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, К.С. Мабаткадамова // Материалы Международной конференции «Наука и современное образование: проблемы и перспективы», посвященной 60-летию ТГНУ. – Душанбе 2008. С. - 179-180.
18. Аминджанов, А.А. Синтез и ИК-спектроскопические исследования комплексных соединений Cd(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, К.С. Мабаткадамова // Материалы Международной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения», посвященной 50-летию химического факультета. – Душанбе. - 2009. - С. 30.
19. Аминджанов, А.А. ИК-спектроскопические исследования комплексов кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, К.С. Мабаткадамова // Материалы республиканской

- научной конференции «Проблемы современной координационной химии». – Душанбе. - 2011. - С. 17-18.
20. Аминджанов, А.А. Комплексообразования комплексов кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в среде 5 моль/л HCl при 298K / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, К.С. Мабаткадамова // Материалы республиканской научной конференции «Проблемы современной координационной химии». – Душанбе. - 2011. - С. 118.
  21. Котегов, К.В. Исследование комплексообразования рения (V) с N,N-этилентиомочевинной / К.В. Котегов, Т.В. Зегжда, Н.В. Фадеева, Ю.Н. Кукушкин // Журн. неорганической химии. – 1974. – Т. 19. вып.8. – С.2118-2123.
  22. Артеменко, М.В. Изучение комплексообразования солей никеля с 2-оксиметилбензимидазолом / М.В. Артеменко, Е.А. Чистякова // Журн. неорганической химии. – 1970. – Т. 15. Вып.9. – С.2423-2429.
  23. Бурдуков, А.Б. Синтез, структура и магнитные свойства разнолигандных комплексов гексафтороацетилацетоната меди(II) с 4-амидопроизводными нитроксильного радикала 3-имидазолина / А.Б. Бурдуков, В.И. Овчаренко, Н.В. Первухина, В.Н. Икорский // Журн. неорганической химии. – 1993. – Т. 38. вып.3. – С.496-502.
  24. Пащевская, Н.В. Влияние условий синтеза на состав и строение координационных соединений меди(II) с бензимидазолом / Н.В. Пащевская, М.А. Назаренко, С.Н. Болотин, А.И. Офлиди, В.Т. Панюшкин // Журн. неорганической химии. – 2010. – Т. 55. вып.9. – С.1510-1517.
  25. Луков, В.В. Синтез и физико-химическое исследование новых хелатов меди (II) и никеля (II) с ароилгидразонами 1-метил-2-ацилбензимидазола / В.В. Луков, Н.А. Абрамова, В.А. Коган, В.А. Анисимова, А.Г. Стариков, Г.И. Бондаренко // Журн. неорганической химии. – 1988. – Т. 33. вып. 2. – С.391-397.

26. Артеменко, М.В. Изучение комплексообразования солей никеля с 2-оксиметилбензимидазолом / М.В. Артеменко, Е.А. Чистякова // Журн. неорган. химии. – 1970. – Т. 15. вып.9. – С.2123-2129.
27. Юнусов, К.М. Комплексные соединения бромистого алюминия с имидазолом и его производными / К.М. Юнусов, А.Д. Гарновский, О.А. Осипов, Н.Д. Виткевич // Журн. неорган. химии. – 1970. – Т. 15. вып.7. – С.1802-1805.
28. Котегов, К.В. Исследование комплексообразования оксобромид рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом / К.В. Котегов, А.А. Аминджанов, Ю.Н. Кукушкин // Журн. неорган. химии. – 1977. – Т. 22. вып.10. – С.2742-2744.
29. Книжко, П.О. Комплексообразование палладия с производными 2-меркаптоимидазола / П.О. Книжко, М.И. Михайленко, К.В. Церкаевич // Журн. неорган. химии. – 1969. – Т. 14. вып.11. – С.3039-3042.
30. Аминджанов, А.А. О взаимодействии триазольных комплексов рения(V) с некоторыми органическими растворителями / А.А. Аминджанов, С.Ч. Гагиева // Журн. неорган. химии. – 1992. – Т. 37. вып.12. – С.2731-2736.
31. Нейковский, С.И. Комплексное соединение цинка(II) с 2-амино -1,3,4-тиадиазолом дипропионовой кислоты / С.И. Нейковский, Ф.М. Тулюпа, В.А. Красовский // Журн. неорган. химии. – 1992. – Т. 37. вып.12. – С.2727-2730.
32. Гагиева, С.Ч. Метилмеркаптобензимидазольные координационные соединения рения(V) / С.Ч. Гагиева, А.Т. Целоев, Н.А. Гутнова, А.Б. Хубулов, М.А. Таутиева, Ю.Б. Галимов // Журн. неорган. химии. – 2008. -Т.53. -№2. - С.969-972.
33. Сергеева, А. Н. Цианотиомочевинные комплексы металлов подгруппы цинка / А. Н. Сергеева, Л. А. Киселева, С. М. Галицкая // Журн. неорг. химии. – 1971. – Т. 16. вып.7. – С.1782-1786.

34. Харитонов, Ю. Я. Инфракрасные спектры поглощения гексароданидных комплексов цинка / Ю. Я. Харитонов, Г. В. Цинцадзе, А. Ю. Цивадзе // Журн. неорган. химии. – 1970. – Т. 15. вып.5. – С.1196-1202.
35. Фридман, А. Я. Образование в растворе смешанных соединений комплексонатов цинка с аминами и серусодержащими лигандами / А. Я. Фридман, Н. М. Дятлова, Р. П. Ластовский // Журн. неорган. химии. – 1970. – Т. 15. вып.3. – С.701-706.
36. Вольф, Л. Потенциометрическое определение констант устойчивости комплексов меди(II), никеля(II) и цинка с изомерами пиридиноилферроценоилметана и пиридиноилбензоилметана / Л. Вольф, Х. Хенних, И. Н. Середа // Журн. неорган. химии. – 1967. – Т.12. вып.2. – С.450-454.
37. Присяжнюк, А. И. Комплексообразование цинка(II) с 1-фенилтиосемикарбазидом / А. И. Присяжников, Т. В. Кокшарова // Журн. неорган. химии. – 1988. – Т.33. вып.2. – С.517-521.
38. Васильев, В. П. Комплексообразование  $Zn^{2+}$  с иминодиянтарной кислотой / В. П. Васильев, А. В. Катровцева, В. И. Шорохова, И. А. Щесняк // Журн. неорган. химии. – 1993. – Т.39. вып.3. – С.470-472.
39. Улахович, Н. А. Влияние заместителей на устойчивость комплексов металлов с 8-меркаптохинолином в диметилформамиде / Н. А. Улахович, Г. К. Будников, Т. С. Горбунова, А. П. Стурис // Журн. неорган. химии. – 1986. – Т.31. вып.1. – С.111-114.
40. Матросович, Т. Ю. Потенциометрическое определение констант образования оксихинолинов переходных металлов / Т. Ю. Матросович, Ф. И. Лобанов, Н. В. Макаров // Журн. неорган. химии. – 1986. – Т.31. вып.6. – С.1441-1446.
41. Белоусов, Е. А. Потенциометрическое исследование комплексообразования хлоридов цинка(II) и кадмия(II) в трибутилфосфате / Е. А. Белоусов, А. А. Аловяйников, В. Е. Миронов,

- К. К. Константинова // Журн. неорганической химии. – 1974. Т.19. вып.6. – С.608-611.
42. Мигаль, П. К. Изучение состава и устойчивости комплексов меди, свинца и цинка с моноэтаноламином / П. К. Мигаль, А. Н. Пушняк // Журн. неорганической химии. – 1959. - Т.14. - вып.4. – С.1336-1340.
43. Мигаль, П. К. Полярографическое исследование диэтаноламиновых комплексов кадмия, цинка и свинца в водно-спиртовых растворах / П. К. Мигаль, Г. Ф. Серова // Журн. неорганической химии. – 1964. - Т.9. - вып.8. – С.1806-1809.
44. Яцимирский, К.Б. Термодинамические характеристики комплексообразования ионов цинка с 5,7,7,12,14,14-гексаметил-1,4,8,11-тетраазациклотетрадека-4,11-диеном (трансдиеном) / К. Б. Яцимирский, В. В. Павлищук // Журн. неорганической химии. – 1980. - Т.25. вып.7. – С.1784-1787.
45. Чернова, С. П. Потенциометрическое изучение поведения ионов Zn(II) в водных растворах аминокислот и комплексонов / С. П. Чернова, Л. В. Трубачева // Журн. аналитика и контроль. – 2006. - Т.10. вып. 3-4. – С.336-341.
46. Кочергина, Л.А. Термодинамические характеристики реакций комплексообразования в системе ион цинка(II) – L-серин – вода / Л. А. Кочергина О. М. Дробилова, Сивкина С. Е. // Журнал общей химии. - 2010. - Т. 80. - вып.8 – С.1370-1376.
47. Головнев, Н. Н. Устойчивость монокомплексов Bi(III), In(III), Pb(II) и Cd(II) с селеномочевинной и тиомочевинной / Н. Н. Головнев, А. А. Лешок, Г. В. Новикова, А. И. Петров // Журн. неорганической химии. – 2010. Т.55. вып.1 – С.133-135.
48. Харитонова, Р. И. Комплексные соединения солей цинка с диэтаноламином / Р. И. Харитонова, Е. Д. Михеева // Журн. неорганической химии. – 1969. - Т.14. вып.10 – С.2693-2696.

49. Яцимирский, К. Б. Комплексообразование кадмия(II) с тетраазамакроциклическими лигандами мезо- $\text{Me}_6[14]\text{анN}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и рац- $\text{Me}_6[14]\text{анN}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  / К. Б. Яцимирский, Т. М. Сайков // Журн. неорган. химии. – 1985. - Т.30. вып.5 – С.1206-1212.
50. Манорик, Ц. А. Разнолигандные комплексы марганца(II), кобальта(II) и цинка(II) с адениннуклеотидами и глицином / Ц. А. Манорик, Н. К. Давиденко // Журн. неорган. химии. – 1983. - Т.28. вып.10 – С.2551-2555.
51. Яцимирский, К. Б. Термодинамические характеристики реакций комплексообразования ионов цинка с четырнадцатичленными тетраазамакроциклами / К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, Т. Д. Орлова, В. В. Павлищук // Журн. неорган. химии. – 1981. Т.26. вып.11 – С.2937-2942.
52. Мельникова, Н.В. Исследование строения комплексов металлов с 2-меркаптобензотиазолом методом колебательной спектроскопии / Н.В. Мельникова // Журн. неорган. химии. – 1988. –Т. 33. вып.12. –С.3094-3099.
53. Кочергина, Л. А. Энтальпии реакций комплексообразования иона цинка(II) с DL-а-аланил-DL-а-аланином в водном растворе / Л. А. Кочергина, О. М. Дробилова // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. – 2009. -Т.52. вып.3 –С.38-41.
54. Алексеев, В. Г. Комплексообразование амоксицилина с катионами марганца(II), кобальта(II), никеля(II), цинка(II) и кадмия(II) / В. Г. Алексеев, О. И. Лямцева, И. С. Самуйлова // Журн. неорган. химии. – 2007. -Т.52. вып.3 –С.433-435.
55. Вандышев, В. Н. Термохимическое изучение комплексообразования и сольватации в системе  $\beta$ -аланин –  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  – вода – этанол. Энтальпийные характеристики комплексообразования иона  $\text{Cu}(\text{II})$  с  $\beta$ -аланином / В. Н. Вандышев, С. Ф. Леденков // Журн. неорган. химии. – 2011. -Т.56. вып.3 –С.518-522.

56. Наумов, В. В. Комплексообразование глицилглицина с ионами никеля(II) и кислотно-основные равновесия лиганда в водно-этанольных растворителях / В. В. Наумов, В. А. Исаева, В. А. Шарнин // Журн. неорган. химии. – 2011. -Т.56. вып.7 –С.1208-1211.
57. Бондарева, С. О. Комплексообразование хлоридов меди(II), никеля(II), кобальта(II), цинка(II), марганца(II) с ацилированными полиэтиленполиаминами / С. О. Бондарева, Ю. И. Муринов, В. В. Лисицкий // Журн. неорган. химии. – 2010. -Т.55. вып.4 –С.598-604.
58. Мелкозеров, С. А. Синтез и фотолюминесцентные свойства комплексов цинка(II) с гетарилгидразонами салицилового альдегида / С.А. Мелкозеров, И.Г. Первова, Г.Н. Липунова, В.А. Барачевский, И.Н. Липунов, Е.А. Двоскин // Журн. общей. химии. – 2013. –Т.83. вып.4. – С. 558-563.
59. Уварова, М.А. Строение продуктов реакций водного и безводного ацетатов цинка с 1,10-фенантролином / М.А. Уварова, Е.В. Кушан, С.Е. Нефедов // Журн. неорг. химии. – 2012. –Т.57. вып.4. –С. 577 - 586.
60. Андреев, В.П. Кристаллическая строения молекулярных комплексов цинка(II) тетрафенилпорфина с N-оксидами пиридина и хинолина / В.П. Андреев, П.С. Соболев, Н.Ш. Лебедева, В.А. Тафеенко // Журн. общей. химии. – 2015. –Т. 85. вып.4. –С. 666-670.
61. Ашуров, Ж.М. Синтез и кристаллическая структура гетеролигандных комплексов цинка(II) и меди(II) с нафтилуксусной кислотой и моноэтаноламином / Ж.М. Ашуров, Б.Т. Ибрагимов // Коорд. химия. – 2014. –Т.40. вып.10. –С. 600 - 603.
62. Мигаль, П.К. Физико-химическое исследование комплексообразования ионов цинка, кадмия, меди с лимоннокислым натрием в водной среде / П.К. Мигаль, А.Я. Сычев // Журн. неорг. химии. – 1958. –Т. III. вып.2. – С. 309-313.
63. Пискунов, А.В. Комплексы цинка и кадмия на основе 3,6 – ди – трет – бутил – о бензохинона / А.В. Пискунов, А.В. Малеев, Г.А. Абакумов,

- В.К. Черкасов, Г.К. Фукин, А.С. Богомяков // Коорд. химия. – 2011. – Т.37. вып.4. –С. 243-255.
64. Кокунов, Ю.В. Тетраэдрические комплексные хлорида цинка(II) с N- и O-содержащими органическими лигандами. Синтез и кристаллическая структура  $[ZnCl_2(C_{12}H_{12}N_2O)]$  и  $[ZnCl_2(H_2O)_2](Me_4Pyz)_2$  / Ю.В. Кокунов, Ю.Е. Горбунова, В.В. Ковалев // Журн. неорг. химии. – 2009. –Т. 54. вып.10. – С. 1678-1685.
65. Костин, Г.А. Гетерометаллические комплексы  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  с анионом  $[RuNO(NO_2)_4OH]^{2-}$  и придином: синтез, кристаллическая структура и термолиз / Г.А. Костин, А.О. Бородин, Ю.В. Шубин, Н.В. Куратьева, В.А. Емельянов, П.Е. Плюснин, М.Р. Галлямов // Коорд. химия. – 2009. –Т.35. вып.1. –С. 57-64.
66. Мащичек, Й. О кристаллических структурах комплексов роданидов кадмия и кобальта (II) с гидразидом пропионовой кислоты / Й. Мащичек, В.К. Трунов, Р.И. Мачхошвили // Журн. неорг. химии. – 1981. –Т. 26. вып.6. –С. 1690.
67. Барвинок, М.С. Комплексные соединения бензамида с нитратами двухвалентных кобальта, никеля, меди и цинка / М.С. Барвинок, Л.В. Машков // Журн. неорганич. химии. – 1980. –Т. 25. вып.2. –С.445-448.
68. Усачева, Т.Р. Сольватация малеиновой кислоты в смешанных растворителях вода-этанол / Т.Р. Усачева, И.А. Кузьмина, В.А. Шарнин, И.Р. Тукумова // Журн. физ. химии. - 2012. -Т. 86. вып.4. - С.656-658.
69. Назарова, Л.В. Пиридинаты серебра и кадмия в водно-этанольных растворах // Журн. неорганич. химии. -1965. -Т. 10. вып.11. -С. 2509-2511.
70. Циплякова, В.А. Смешанно-лигандные комплексы кадмия с тиомечвиной и роданид-ионами в водно-спиртовых растворах / В.А. Циплякова, Чан Тхи Тхань Фыонг, Нгуен Тхань Бат // Журн. неорганич. химии. - 1982. -Т.27. вып.7. –С.1701-1706.

71. Циплякова, В.А. Изучение комплексообразования кадмия с аллилтиомочевинной в водно-метанольных растворах / В.А. Циплякова, П.К. Мигаль, Е.В. Йорга // Журн. неорган. химии. – 1973. – Т. 28. вып.5. –С.1191-1193.
72. Мигаль, П.К. Комплексообразование кадмия с моноэтаноламином в водно-метанольных и метанольном растворах / П.К. Мигаль, Г.Ф. Серова // Журн. неорган. химии. - 1965. -Т.10. вып.11. –С.2513-2516.
73. Буду, Г.В. Комплексообразование серебра и кадмия с гексаметилентетрамином в водных и водно – органических растворах / Г.В. Буду, Л.В. Назарова, А.П. Тхоряк // Журн. неорган. химии. 1975. - Т.20. №11. –С.2094-2097.
74. Буду, Г.В. Влияние природы растворителя на устойчивость комплексных соединений серебра с производными пиридина / Г. В. Буду, Л. В. Назарова // Журн. неорган. химии. - 1973. -Т.28. №6. – С.1531 – 1535.
75. Тудоряну, К. И. Термодинамика комплексообразования серебра с тиомочевинной и роданид-ионом в водно-диметилсульфоксидных растворах / К. И. Тудоряну, П. К. Мигаль, Л. Ф. Конишеску // Журн. неорган. химии. - 1990. -Т.35. №1. –С.129-132.
76. Исаева, В. А. Изменение устойчивости глицинатных комплексов серебра(I) в водно-ацетоновых и водно-изопропанольных растворах / В. А. Исаева, Ж. Ф. Гессе, В. В. Наумов, В. А. Шарнин // Журн. неорган. химии. - 2007. -Т.52. №7. –С.1243-1246.
77. Зевакин, М. А. Комплексообразование никотинамида с ионами  $Ag^+$  в водно-органических растворителях / М. А. Зевакин, К. В. Граждан, В. А. Шарнин, С. В. Душина // Журн. неорган. химии. - 2006. -Т.51. №3. – С.543-547.
78. Мигаль, П.К. Комплексные соединения серебра с этаноламинами в водно-спиртовых растворах / П. К. Мигаль, К. И. Плоае // Журн. неорган. химии. - 1965. -Т.10. №11. –С.2517-2523.

79. Федоров, В. А. Исследование комплексообразования ионов кадмия с алкилпроизводными тиомочевины в растворах / В. А. Федоров, А. В. Федорова, Г. Г. Нифантьева // Журн. неорган. химии. - 1975. -Т.20. №7. –С.1748-1751.
80. Леденков, С.Ф. Энтальпии и энтропии комплексообразования Cd(II) с этилендиамином в различных растворителях / С. Ф. Леденков, Г. В. Чистякова // Журн. физ. химии. - 2003. -Т.77. №4. –С.600-604.
81. Сафармамадов, С.М. Комплексообразование серебра(I) с 2-меркаптобензимидазолом в водно-этанольных растворах / С. М. Сафармамадов, З.И. Каримова, Ю.Ф. Баходуров, К.С. Мабаткадамзода // Журн. физ. химии. - 2020. -Т.94. №6. –С.844-849.
82. Михеев, С.В. Термодинамические характеристики реакций образования глицинатов никеля (II) и сольватации реагентов в водных растворах этанола / С. В. Михеев, В. А. Шарнин // Журн. физ. химии. - 2010. -Т.84. №2. –С.205-209.
83. Исаева, В.А. Комплексообразование никеля(II) с глицином в водно-изопропанольном растворе / В. А. Исаева, В. А. Шарнин, Н. В. Ганичева // Журн. физ. химии. - 2003. -Т.77. №.7. –С.1330-1332.
84. Исаева, В.А. Термодинамические характеристики пересольватации глицилглицинат-иона и их вклад в изменение устойчивости комплексов с Cu(II) и Ni(II) в водно-органических растворителях / В. А. Исаева, А. С. Молчанов, К. А. Кипятков, В. А. Шарнин // Журн. физ. химии. - 2020. -Т.94. №1. –С.16-20.
85. Исаева, В.А. Термодинамические характеристики комплексообразования серебра(I) с глицинат-ионом и кислотно-основных равновесий лиганда в смесях воды и этанолом и диметилсульфоксидом / В. А. Исаева Г. И. Репкин, Ж. Ф. Гессе, В. А. Шарнин // Журн. химия и хим. технология. - 2014. -Т.57. №3. –С.54.
86. Перевощикова, Н. Б. Исследование комплексообразования железо(III) протопорфирина IX с биолигандами в водно-органических растворах в

- присутствии поверхностно-активных веществ / Н. Б. Перевощикова, А. Н. Мальцева // Вестник удмуртского университета. - 2008. №2. –С.97-106.
87. Аликина, Е.Н. Исследование комплексообразования в системе железо(III) – салициловая кислота – дифенилгуанидин в водно-ацетоновых и водно-этанольных растворах спектрофотометрическим методом / Е. Н. Аликини, О. Ю. Александрова, П. М. Староверова, Э. С. Заплата // Вестник Пермского университета. - 2016. №1(21). – С.60-68.
88. Борина, А.Ф. Влияние природы центрального иона на процесс его комплексообразования в водно-органических растворителях. Проявление эффекта Яна-Теллера в растворах  $\text{Cu}^{2+}$  / А. Ф. Борина // Журн. коорд. химии. - 2007. -Т.33. №11. –С.845-851.
89. Кононов, В.Д. Особенности образования комплексов цинка и кадмия с тетрафенилпорфином в амфипротонных средах / В.Д. Канонов, И.П. Трифонова, В.В. Александрыйский, В.А. Бурмистров, О.И. Койфман// Журн. неорг. химии. –2009. –Т. 54. вып.3. – С.460-463.
90. Гусева, Г.Б. Процессы координации ацетатов меди(II), никеля(II), цинка(II), кобальта(II) и кадмия(II) с 3,3',4,4',5,5'-гексаметилдипрорилметаном / Г.Б. Гусева, Е.В. Антина, А.И. Вьюгин, А.Е. Логинова // Коорд. химия. – 2008. –Т.34. вып.8. –С.606 - 612.
91. Куранова, Н. Н. Влияние водно-этанольного растворителя на комплексообразование и протолитические равновесия в растворах никотиновой кислоты / Н. Н. Куранова, С. В. Душина, В. А. Шарнин // Журн. неорган. химии. –2008. -Т.53. вып.12 –С.2076-2080.
92. Сангов, М.М. Комплексообразование серебра(I) с тиокарбогидразидом в водно-спиртовых растворах / М.М. Сангов, С.М. Сафармамадов // Вестник таджикского национального университета. Серия естественных наук. - 2016. -Т.1/3(200) -С.179-182.

93. Кудратуллоев, Ё.К. Комплексообразование серебра(I) с тиопирином в водно-органических растворителях / Ё.К. Кудратуллоев, К.С. Мабаткадамзода // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. - 2018. №4. С.231-237.
94. Содатдинова, А. С. Комплексообразование серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в растворителе вода-этанол / А.С. Содатдинова, Т.Р. Усачева, С.М. Сафармамадзода // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. - 2022. -Т.65. вып.8. -С.22-31.
95. Муудинов, Х.Г. Комплексообразование серебра (I) с 1,2,4-триазолом в водно-спиртовых растворах / Х.Г. Муудинов, С.М. Сафармамадов // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. - 2015. 1/6 (191). С.98-102.
96. Сафармамадов, С.М. Устойчивость 2-меркаптобензимидазольных комплексов серебра (I) в водно-метанольных растворах / С.М. Сафармамадов, З.И. Каримова, К.С. Мабаткадамзода, Ю.Ф. Баходуров, А.С. Содатдинова // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. - 2020. №2. -С.168-176.
97. Карякин, Ю. В. Чистые химические вещества / Ю. В. Карякин. – М.: 1974.- 406, 397, 119 с.
98. Фридман, Я.Д. Изучение равновесий в растворах гетерогенных комплексных соединений металлов / Я.Д. Фридман, Дж. С. Сарбаев, Р. И. Сорчан // Журн. неорган. химии. – 1960. –Т.5. вып. 4. –С. 791-804.
99. Новаковский, М.С. Лабораторные работы по химии комплексных соединений // Изд. Харьковского университета. Харьков. - 1972 –21 с.
100. Альберт, А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сергент. - М.: Л.: Химия, - 1964.- 175 с.
101. Сафармамадов С.М. Комплексообразование кадмия(II) с 2-метилимидазолом в водных и водно-спиртовых растворах / С.М. Сафармамадов, Д.Ч. Мирзохонов, К.С. Мабаткадамзода // Известия

- высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2020. -Т.63 вып.10. -С.36-45.
102. Содатдинова, А.С. Влияние состава растворителя на термодинамику сольватации 2-метилимидазола / А.С. Содатдинова // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. - 2022. №3(59). -С.62-66.
103. Кукушкин, Ю.Н. Химия координационных соединений. / Ю.Н. Кукушкин. - Москва, «Высшая школа». 1985.-454 с.
104. Смирнов, П.Р. Структурные параметры ближнего окружения ионов в водных растворах неорганических электролитов / П.Р. Смирнов, В.Н. Тростин // Российская академия наук институт химии растворов. Изд. Иванова. - 2011. -С.399.
105. Сафармамадов, С.М. Комплексообразование золота(III) с 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазолом при 288-318 К / С.М. Сафармамадов, Д.А. Мубораккадамов, К.С. Мабаткадамова // Журн. хим. и хим. технология. - 2017. -Т.60. № 5. -С.37-43.
106. Шоедарова, З.А. Комплексообразование Fe(II), Fe(III) и Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолами: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Шоедарова Замира Азимшоевна. – Душанбе, 2017. – 161с.
107. Хартли, Ф. Равновесия в растворах Ф. Хартли [и др.] -М.: Мир, 1983. - 365с.
108. Бахроми Д. Комплексообразование  $H[AuCl_4]c$  2-метилимидазолом / Д. Бахроми, С.М. Сафармамадзода, И.О. Фрицкий, Д.А. Мубораккадамов // Журн. неорган. химии. - 2021. -Т.66. № 6. -С.721-728.
109. Kalidas C. / Gibbs Energies of Cations from Water to Mixed Aqueous Organic Solvents // C. Kalidas, Glenn Hefter, Yizhak Marcus. CHEMICAL REVIEWS. Volume 100, Number 3. March 2000. P.
110. Мирзохонов Д.Ч., Сафармамадов С.М., Мабаткадамова К.С. Комплексообразование кадмия(II) с 1-метил-2- меркаптоимидазолом в интервале 283-323К / Д.Ч. Мирзохонов, С.М. Сафармамадов, К.С.

- Мабаткадамова // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук. - 2016. №1/3(200). -С.194-200.
111. Мирзохонов, Д.Ч. Сафармамадов С.М., Содатдинова А.С. Комплексообразование кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водных растворах / Д.Ч. Мирзохонов, С.М. Сафармамадов, А.С. Содатдинова // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «25-летию государственной независимости Таджикистана» Душанбе. - 2016. -С.105-106.
112. Мирзохонов, Д.Ч., Мабаткадамова К.С., Сафармамадов С.М. Комплексообразование кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом при разных ионных силах / Д.Ч. Мирзохонов, К.С. Мабаткадамова, С.М. Сафармамадов // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук. - 2017. №1/4 -С.146-150.
113. Мабаткадамова, К.С. Комплексообразование кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом при 298К / К.С. Мабаткадамова, Д.Ч. Мирзохонов, 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.90-91.
114. Мирзохонов, Д.Ч. Сафармамадов С.М. Мабаткадамова К.С. Комплексообразование кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водных и водно-спиртовых растворах / Д.Ч. Мирзохонов, С.М. Сафармамадов, К.С. Мабаткадамова // XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. – 2017. - Нижний-Новгород. -С.280.
115. Мирзохонов, Д.Ч. Комплексообразование кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-спиртовых растворах / Д.Ч. Мирзохонов, К.С. Мабаткадамзода, С.М. Сафармамадов // Известия Санкт-

- Петербургского государственного технологического института (технического университета). - 2018. №2. -С.3-6.
116. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в растворителе вода-этанол / А.С. Содатдинова, Т.Р. Усачева, С.М. Сафармамадзода // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. - 2022. -Т.65. вып.8 -С.22-31.
117. Содатдинова, А.С. Потенциометрический метод исследования комплексообразования серебра(I) с 2-метилимидазолом при 288-318К / А.С. Содатдинова, С.М. Сафармамадов, Бахридин Абдурасул // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. – 2019. №2. -С.210-218.
118. Сафармамадов, С.М. Влияние природы растворителя на процесс комплексообразования серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной / С.М. Сафармамадов, А.С. Содатдинова // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. -Душанбе. -2015. С.29-30.
119. Муудинов, Х. Г. Комплексообразование серебра(I) с 1,2,4-триазолом в интервале температур 288-318К / Х. Г. Муудинов, С. М. Сафармамадов // Вестник ТНУ. Серия естественных наук. – 2015. №1-5-1(188). -С.145-150.
120. Аминджанов, А.А. Координационные соединения ванадия(V) с амидными и тиоамидными лигандами, аспекты их применения : монография / А.А. Аминджанов, Н. С. Бекназарова. – Душанбе, 2021.- 325 с.
121. Jose Sergio Casas, Emilia Garcia Martinez, Agustin Sanchez, Angeles Sanchez Gonzalez, Jose Sordo, Umberto Casellato, Rodolfo Graziani // Complexes of Ag(I) with 1-methyl-2(3H)-imidazolinethione. The crystal structure of tris[1-methyl-2(3H)-imidazolinethione]-silver(I) nitrate. Inorganica Chimica Acta 241. -1996. -117-123p.

122. Васильев, В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов / В.П. Васильев. – М.: Высшая школа. -1982. –319 с.
123. Мубораккадамов, Д.А. Комплексообразование золота (III) с триазолами : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Мубораккадамов Даврон Ахмадчонович. – Душанбе, 2019. – 145 с.
124. Логинова, О. Н. Полянская С. В. Влияние ионной силы на константу устойчивости моноиокарбамидного комплекса свинца(II) / О.Н. Логинова, С.В. Полянская // Алтайский государственный университет. -2002. №3(25). -С.31-32.
125. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования / М. Бек. Пер. с англ. – М.: Мир. -1973. –359 с.
126. Крестов, Г.А. Комплексообразование в неводных растворах / Г.А. Крестов, В.Н. Афанасьев, А.В. Агафонов и др. М.: Наука, -1989. –256 с.
127. Мирзохонов Д.Ч. Влияние сольватации реагентов на термодинамические характеристики реакции комплексообразования кадмия(II) с 2-метилимидазолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом / Д.Ч. Мирзохонов // Политехнический вестник, серия: инженерные исследования. 1 (61). Душанбе-2023 ISSN 2520-2227 С.88-94.