

На правах рукописи



МУДИНОВ ХАЙРИДДИН ГУЛОМОВИЧ

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

02.00.01-Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

ДУШАНБЕ–2019

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

**Научный
руководитель:**

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

**Официальные
оппоненты:**

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

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

**Ведущая
организация:**

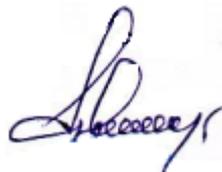
Таджикский государственный педагогический
университет им. С. Айни, кафедра общей и
неорганической химии.

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

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

Автореферат разослан « » _____ 2019 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



Эшов Б.Б.

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

Для достижения поставленной цели нужно было решить следующие задачи:

- установить характер комплексообразования и число комплексных частиц образующихся в системе Ag^+ -1,2,4-триазол (1,2,4-триазолтиол-5)- $H_2O(S)$, где S- водно-органический раствор методом потенциометрического титрования;
- провести количественную оценку устойчивости комплексных соединений серебра(I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5) методом Ледена и нелинейным методом наименьших квадратов;
- рассчитать термодинамические характеристики образования комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5) в ВО и ВОР;

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

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

Основные положения, выносимые на защиту:

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

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

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

- экспериментальные данные об изменении констант устойчивости комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5 при переходе из ВО в ВОР раствор;

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

Научная новизна

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

Практическая значимость.

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

Личный вклад автора.

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

Апробация работы.

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

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

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 131 наименование отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 135 страницах, содержит 37 таблиц и 25 рисунков.

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

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

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

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

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

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

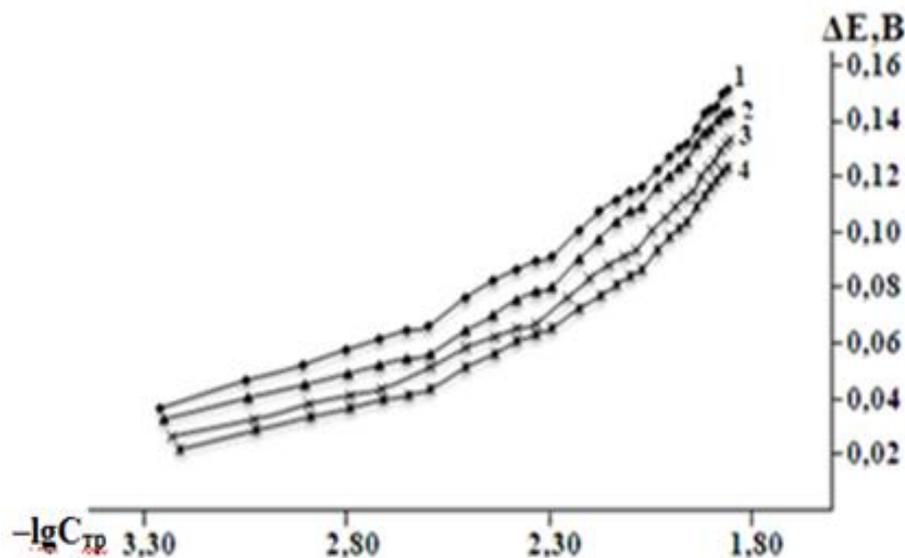


Рис.1. Зависимость ΔE от $-\lg C_{TR}$ для 1,2,4-триазольных комплексов Ag(I) при ионной силе раствора 0,25 моль/л: 1-288К, 2-298К, 3-308К и 4-318К

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

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

Таблица 1

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

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

Таблица 2

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

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

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

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

с экспериментальными данными $\Delta E_{\text{эксп}}$. В вышеприведённое уравнение по отдельности ставили значения общих констант устойчивости, найденные методом Ледена и нелинейным методом наименьших квадратов и рассчитывали величину $\Delta E_{\text{расч}}$. На рис.3 приведены зависимости $\Delta E_{\text{эксп}}$ и $\Delta E_{\text{расч}}$ от $-\lg[\text{TP}]$ для 1,2,4-триазольных комплексов серебра (I) при 298К.

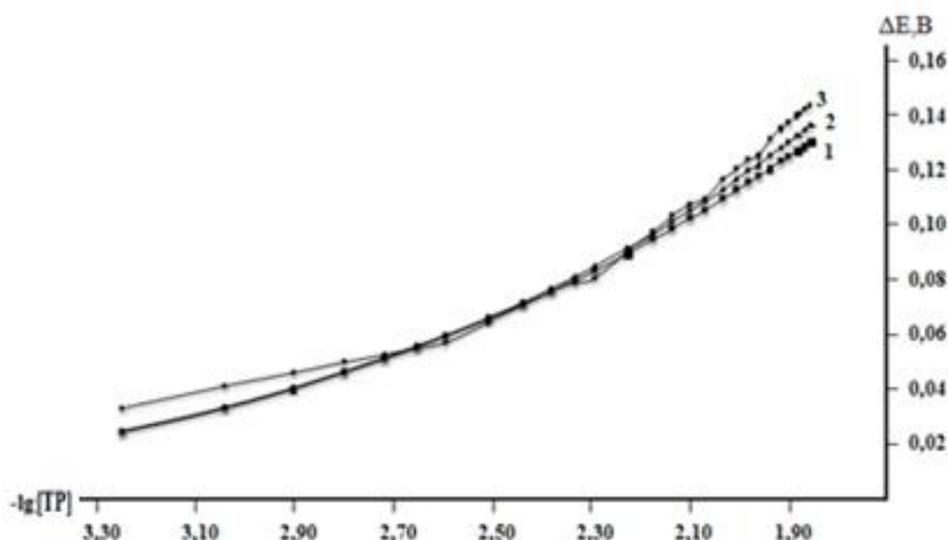


Рис.2. Зависимость ΔE от $-\lg[\text{TP}]$ для 1,2,4-триазольных комплексов серебра(I): 1- $\Delta E_{\text{эксп}}$; 2- $\Delta E_{\text{расч}}$ -найденные н.м.н.к; 3- $\Delta E_{\text{расч}}$ -найденные методом Ледена

Проведённые исследования показали, что величины $\Delta E_{\text{рассч.}}$, найденные по уравнению (I) из общих констант, рассчитанных нелинейным методом наименьших квадратов дают более сходимые результаты с $\Delta E_{\text{эксп.}}$.

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

Таблица 3

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

а)

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

б)

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

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

Одна из основных задач исследования равновесия заключается в расчете концентраций каждого компонента сложной системы. С целью определения области доминирования той или иной комплексной формы в системе Ag^+ -1,2,4-триазол- H_2O строили кривые распределения при температурах 288-318К. На рис. 5 в качестве примера приведены диаграммы распределения всех комплексных частиц в системе Ag^+ -1,2,4-триазол- H_2O при 298К.

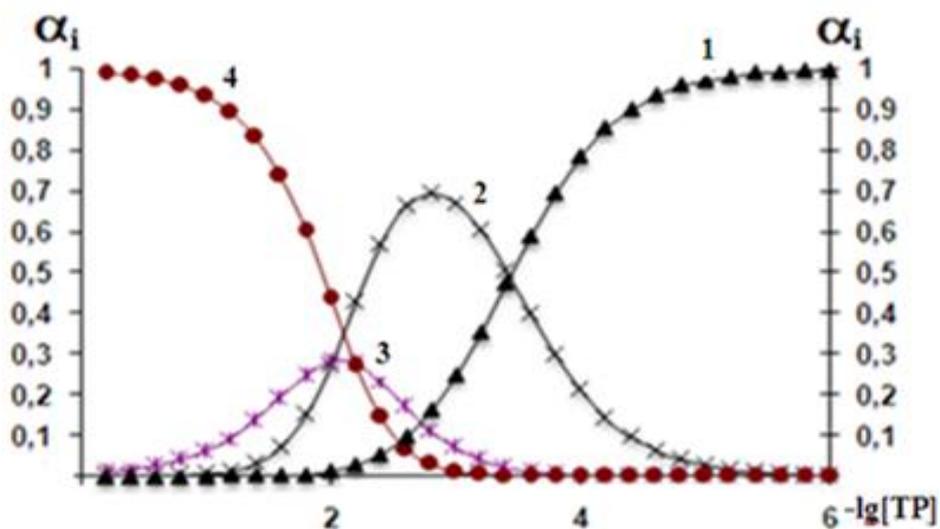


Рис.3. Кривые распределения 1,2,4-триазольных комплексов Ag(I).
Зависимость α_i от $-\lg[TP]$ при 298К: 1- Ag^+ , 2- $[AgTP]^+$, 3- $[Ag(TP)_2]^+$ и 4- $[Ag(TP)_3]^+$

Анализ диаграмм распределения показывает, что в системе Ag^+ -1,2,4-триазол- H_2O в широких пределах концентрации 1,2,4-триазола в растворе доминирует монозамещённый комплекс. С увеличением концентрации 1,2,4-триазола наблюдается переход монозамещённого комплекса в бизамещённый и постепенно в трёхзамещённый комплекс.

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

Проведённые нами расчеты на основе экспериментальных данных показали, что при всех ионных силах в системе Ag^+ -1,2,4-триазола- H_2O образуются три комплексные частицы. Рассчитанные нелинейным методом наименьших квадратов величины общих констант устойчивости 1,2,4-триазольных комплексов серебра(I) при разных ионных силах приведены в табл. 4.

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

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

298K

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

308K

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

318K

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

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

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

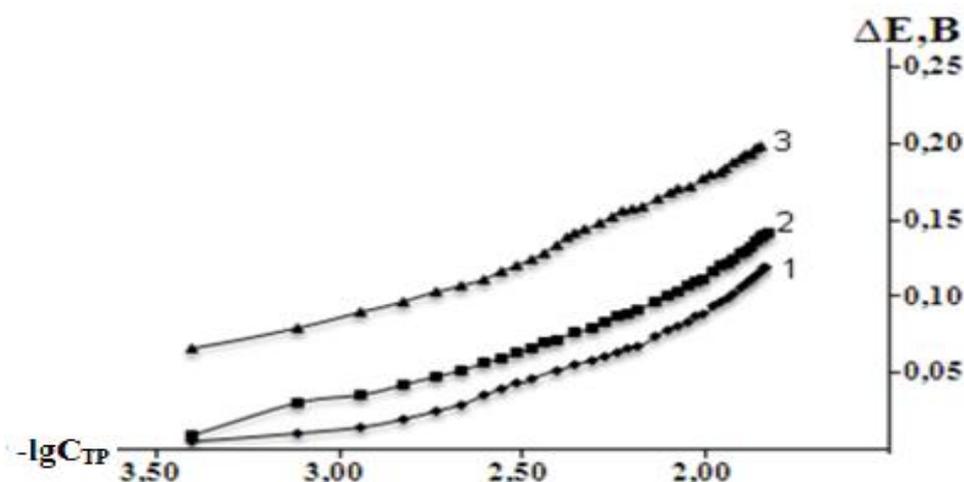


Рис.4. Зависимость ΔE от $-\lg C_{\text{ТР}}$ для 1,2,4-триазольных комплексов Ag(I) в водно-метанольных растворах, содержащих 1-25; 2-50 и 3-75 объемн. % спирта при 298К. $J=0,1$ моль/л.

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

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

Таблица 5

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

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

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

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

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

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

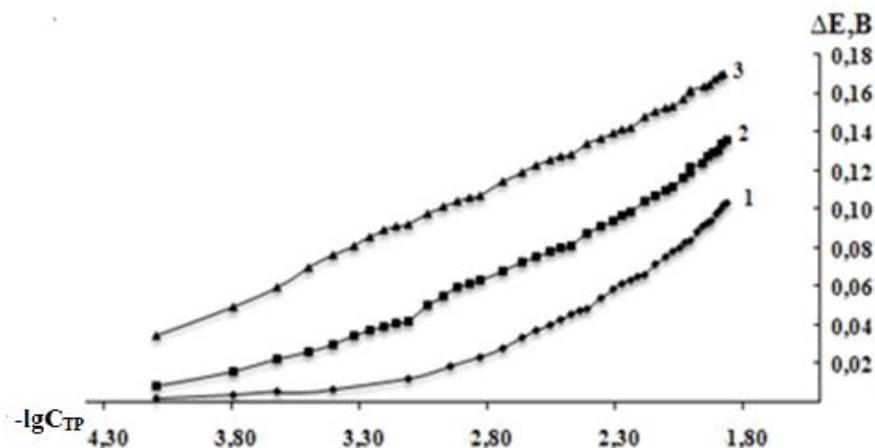


Рис.5. Зависимость ΔE от $-\lg C_{\text{ТР}}$ для 1,2,4-триазольных комплексов серебра(I) в водно-диметилформамидных растворах, содержащих 1- 25; 2- 50 и 3-75 объемн.% диметилформамида при 298К. $J=0,1$ моль/л

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

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

Таблица 6

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

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

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

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

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

Таблица 7

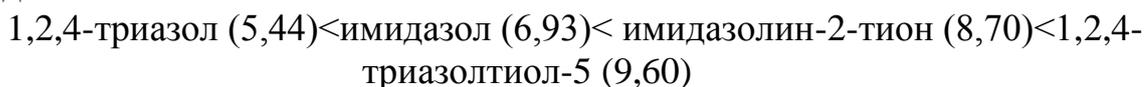
Значения общих констант устойчивости 1,2,4-триазолтиольных комплексов серебра (I) при 288-318К. J=0.25 мол/л

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

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

четыре. Общие константы устойчивости 1,2,4-триазольных комплексов серебра(I) равны $\lg\beta_1=3,43\pm 0,12$; $\lg\beta_2=5,44\pm 0,046$ и $\lg\beta_3=7,63\pm 0,14$ лог.ед., а для 1,2,4-триазолтиольных комплексов $\lg\beta_1=6,73\pm 0,08$; $\lg\beta_2=9,60\pm 0,09$; $\lg\beta_3=12,17\pm 0,10$ и $\lg\beta_4=14,37\pm 0,10$ лог.ед. Таким образом, появление C=S группы в молекуле 1,2,4-триазола приводит к возрастанию устойчивости комплексов серебра (I) в два раза.

На основании проведенных нами исследований и литературных данных предложен ряд в изменении констант устойчивости комплексов серебра (I) с производными имидазола и триазола. В качестве примера приведены значения $\lg\beta_2$ в лог.ед. для комплексов серебра с этими лигандами:



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

В четвёртой главе приводятся результаты исследования по установлению состава и строения синтезированных комплексов серебра (I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5. Необходимо отметить, что для всех синтезированных комплексов проведен элементный анализ, на основании которых написаны химические формулы.

Для определения способа координации 1,2,4-триазола (1,2,4-триазолтиола-5) к серебру (I) нами был использован метод ИК-спектроскопии. При интерпретации ИК-спектров синтезированных комплексов мы опирались на отнесение полос в ИК-спектре нитрата серебра, а также данные об ИК-спектре 1,2,4-триазола и его производных. В ИК спектре AgNO_3 проявляются следующие полосы: частота ν_1 нитратного иона проявляется как сильная полоса при 1049см^{-1} , частота ν_2 проявляется при 829см^{-1} , ν_3 при 1400см^{-1} и ν_4 при 716см^{-1} . 1,2,4-триазол соединение с сильными ароматическими свойствами. Опирались на данные работы [125, 126] а так же другие литературные источники полосы поглощения в ИК-спектре 1,2,4-триазола можно распределить следующим образом: 3130см^{-1} ; 3135см^{-1} $\nu(\text{NH})$; 2966см^{-1} ; 2931см^{-1} ; 2912см^{-1} и 2846см^{-1} $\nu(\text{CH})$; 1544см^{-1} и 1483см^{-1} $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1379см^{-1} ; 1363см^{-1} ; 1273см^{-1} и 1257см^{-1} $\nu((\text{CH})+(\text{N}-\text{N})+(\text{N}=\text{N})+(\text{CH}))$. С учетом координационного числа и степени окисления серебра (I), а так же на основании данных элементного анализа комплексу серебра(I) с 1,2,4-триазолом синтезированному при соотношении исходных реагентов равной 1:2 с наибольшей вероятностью можно приписать формулу $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]$. В ИК спектре этого комплекса при 3427см^{-1} (рис.6в) обнаружена широкая полоса которую можно отнести к деформационным колебаниям гидроксильной группы молекулы воды.

В интервале $3200\text{-}3100\text{см}^{-1}$ в ИК спектре 1,2,4-триазола проявляются две полосы разной интенсивности. Слабая малоинтенсивная полоса при

3035 см^{-1} и полоса средней интенсивности при 3130 см^{-1} , эти полосы можно отнести к валентным колебаниям $\nu(\text{N-H})$ группы. В ИК спектре $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]$ эти полосы, незначительно изменяя своё положение, проявляются при 3032 см^{-1} и 3128 см^{-1} соответственно. Полученный экспериментальный факт свидетельствует о том, что N-H группа молекулы 1,2,4-триазола не участвует в координации с серебром(I).

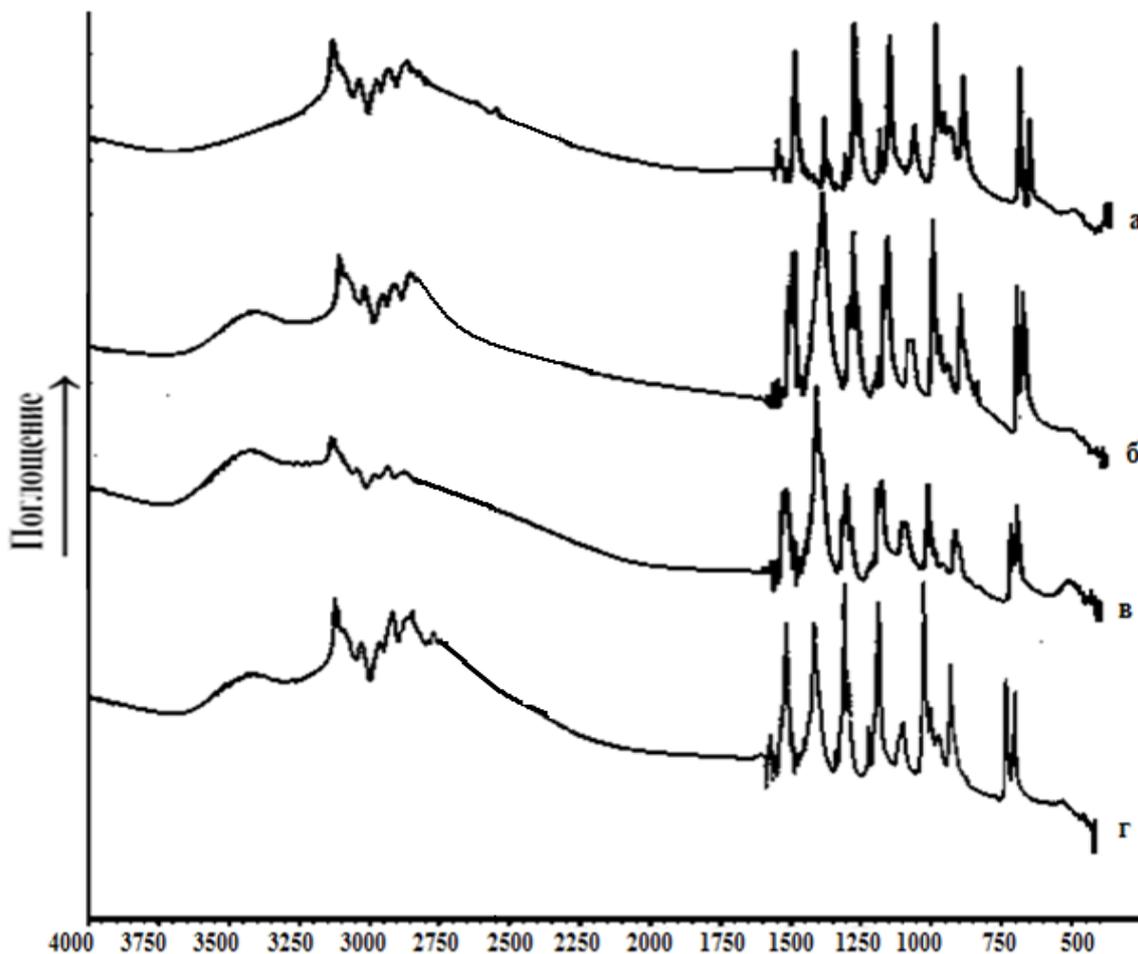


Рис.6. ИК-спектр а) 1,2,4-триазола; б) $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]$; в) $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ и г) $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$

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

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 8

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

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

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

массы, не наблюдаются также эффекты на кривой DTA. В интервале температур 210-330⁰С на кривой TG потеря массы комплекса составляет 3,5% от массы навески. На кривой DTA комплекса в этом интервале температур наблюдается эндоэффект. Полученный экспериментальный факт можно интерпретировать в пользу удаления из состава [Ag(C₂N₃H₃)₃(H₂O)]NO₃ внутрисферной воды по реакции;

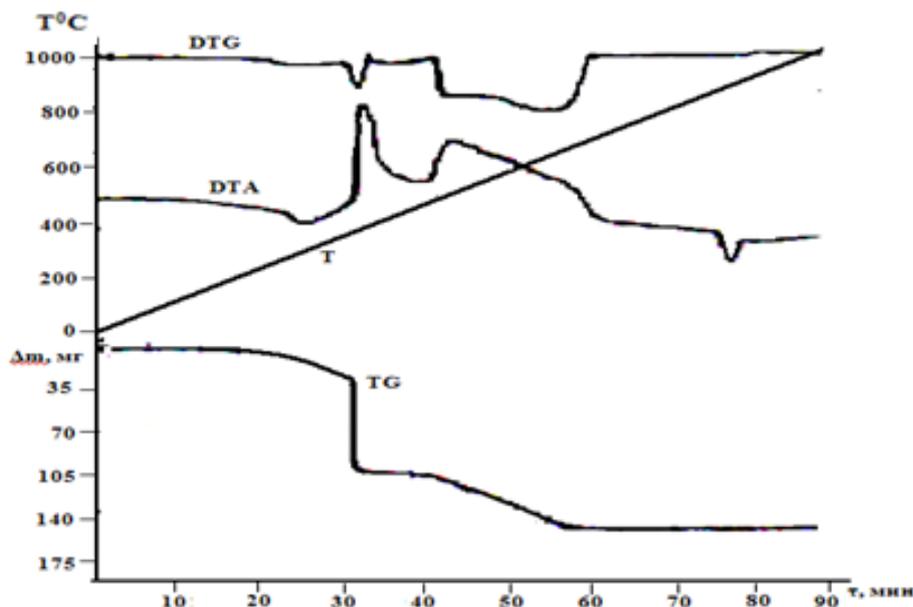
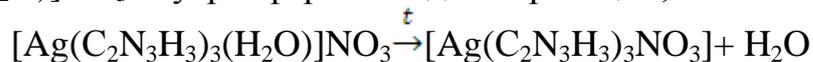


Рис.7. Дериватограмма комплекса состава [Ag(C₂N₃H₃)₃(H₂O)]NO₃

Начиная с 350⁰С дериватограмма комплекса характеризуется очень быстрой потерей массы, которая по кривой TG составляет 62% от массы навески. На кривой DTA при этой температуре наблюдается очень чёткий экзоэффект. В соответствии с литературными данными, нитрат серебра начинает разлагаться при 350⁰С. Однако, исходя из потери массы комплекса состава [Ag(C₂N₃H₃)₃(H₂O)]NO₃ и наблюдаемого экзоэффекта мы предполагаем, что на этой стадии происходит разложение внутрисферных молекул 1,2,4-триазола с образованием нитрата серебра по реакции:



Интервал температур 360-500⁰С для AgNO₃ характеризуется неизменностью массы. На кривой DTA в этом интервале температур, также никакие эффекты не наблюдаются. Вместе с тем в интервале температур 520-700⁰С AgNO₃ начинает терять свою массу, которая достигает 25,7% от массы навески. В этом интервале температур происходит разложение нитрата серебра по реакции:



На кривой TG в интервале температур 700-1000⁰С изменение массы не происходит. Вместе с тем кривая DTA характеризуется эндоэффектом при 930⁰С, что соответствует температуре плавления металлического серебра.

Дериватограмма сульфатного комплекса состава $[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]$ как на кривой TG, так и на кривой DTA до 200°C не имеет никаких эффектов, то есть при нагревании комплекса до 200°C с ним никаких изменений не происходит.

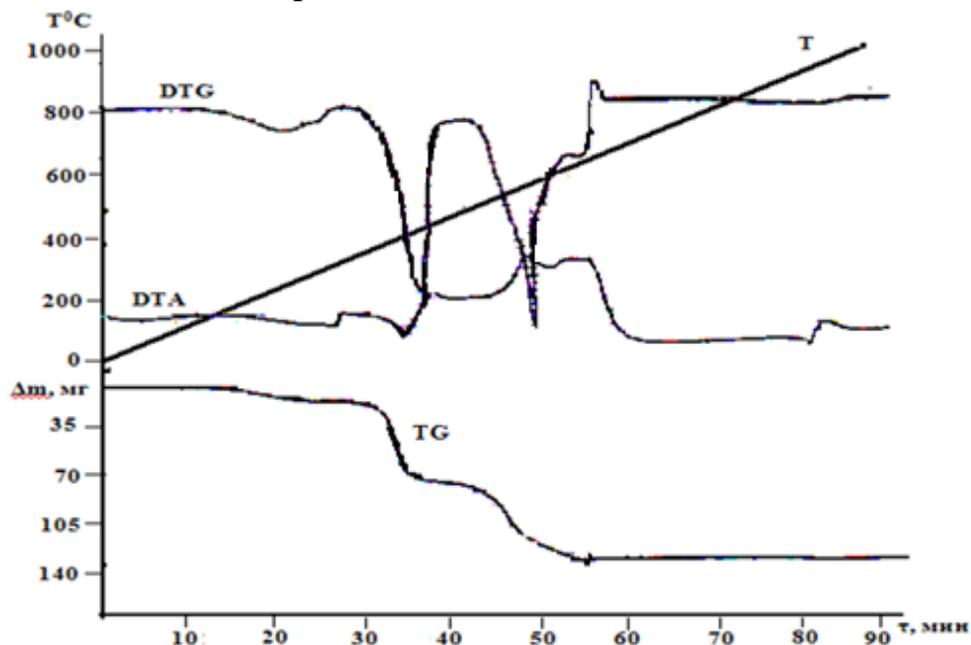
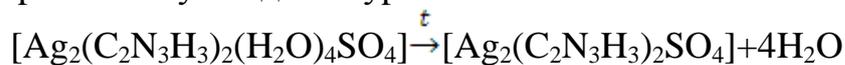


Рис. 8. Дериватограмма комплекса состава $[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]$
 В области $220\text{--}300^\circ\text{C}$ комплекс теряет свою массу приблизительно на 11% от общей массы. На кривой DTA в этой области наблюдается чёткий эндозэффект. Теоретически это соответствует удалению из состава комплекса четырёх молекул воды по уравнению:



Область температур $300\text{--}400^\circ\text{C}$ характеризуется неизменностью массы комплекса. Начиная с 400°C комплекс теряет свою массу, которая при 450°C составляет 27% от массы $[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2\text{SO}_4]$. На кривой DTA этой потери массы соответствует эндозэффект. Полученные экспериментальные данные дают основание предположить, что на этой стадии термоллиза происходит разложение органического лиганда и удаление его из состава комплекса с образованием Ag_2SO_4 .

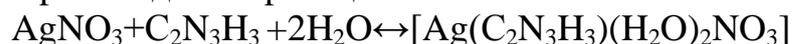
Область температур $450\text{--}530^\circ\text{C}$ для взятой навески характеризуется неизменностью массы. Начиная с 500°C и заканчивая 700°C потеря массы составляет 30,43%. На кривой DTA в этой области температур наблюдается сильный экзозэффект. Потеря массы, равная 30,43% скорее всего соответствует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



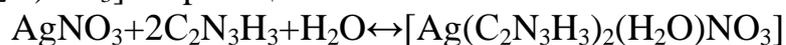
Дальнейшее нагревание от 700°C и по 1000°C не приводит к изменению массы образца, то есть на кривой TG никаких изменений не наблюдается. Вместе с тем при температуре 940°C на кривой DTA

наблюдается экзоэффект, который соответствует плавлению металлического серебра.

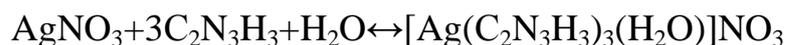
Данные элементного анализа и проведенных физико-химических исследований позволили нам предположить реакции образования комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5. Показано, что нитрат серебра с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5) реагирует ступенчато. Так, при взаимодействии AgNO_3 с 1,2,4-триазолом при соотношении $1 \leq 1$ из раствора выпадает осадок, которому по данным элементного анализа и совокупности проведенных физико-химических исследований соответствует формула $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]$. Образование этого комплекса происходит по реакции:



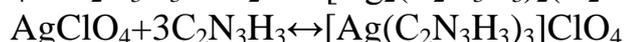
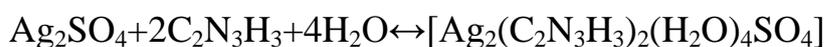
Увеличение содержания 1,2,4-триазола в растворе до соотношения 1:3 приводит к образованию двухзамещенного комплекса состава $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ по реакции:



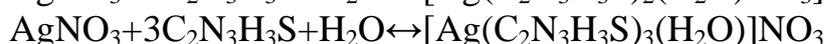
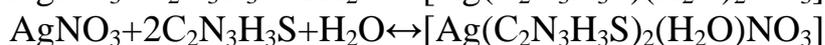
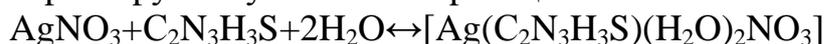
Образование нитратного комплекса состава $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ происходит при соотношении серебра(I) с 1,2,4-триазолом, равное $1 \leq 3$ по реакции:



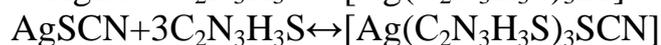
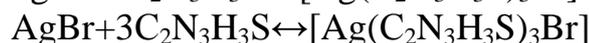
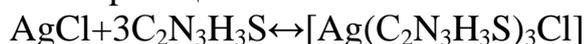
Установлено, что 1,2,4-триазол с сульфатом и перхлоратом серебра независимо от соотношения реагирующих компонентов образует комплексы состава $[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]$ и $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_3]\text{ClO}_4$ по реакциям:



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



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



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

Выводы

1. Разработаны условия синтеза 11 новых координационных соединений серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5. Показано, что в

отличие от 1,2,4-триазола, молекула 1,2,4-триазолтиола-5 взаимодействует с малорастворимыми галогенидами и роданидом серебра, образуя комплексные соединения. Полученные комплексы изучены современными физико-химическими методами исследования. ИК-спектроскопическим методом доказано, что молекула 1,2,4-триазола координируется с серебром(I) посредством атома азота, находящегося в положении 4-триазольного кольца, а молекула 1,2,4-триазолтиола-5 посредством атома серы.

2. Методом потенциометрического титрования установлено, что серебро(I) с 1,2,4-триазолом как в водных, так и водно-органических растворах реагирует ступенчато. Для всех комплексных форм, образующихся в системах Ag^+ -триазол (1,2,4-триазолтиол-5)- H_2O (S), определены общие константы устойчивости.

3. Установлено, что с возрастанием температуры и ионной силы раствора устойчивость комплексов уменьшается. Показано, что устойчивость 1,2,4-триазолтиольных комплексов намного превышает устойчивость 1,2,4-триазольных, что связано со способом координации этих органических лигандов с серебром(I).

4. Изучено влияние состава водно-органического раствора (вода-этанол, вода-метанол, вода-ДМФА, вода-ДМСО) на характер комплексообразования и величины констант устойчивости комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолами в широком интервале составов раствора. Показано, что устойчивость комплексов с возрастанием концентрации ДМФА и ДМСО в составе раствора уменьшается, а в водно-спиртовых растворах проходит через минимум.

5. Определены термодинамические функции комплексообразования серебра(I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5) и выявлены вклады энтальпийной и энтропийной составляющих в самопроизвольное протекание реакций комплексообразования.

Основные положения диссертации отражены в следующих публикациях:

1. Мудинов Х.Г. Комплексообразование серебра (I) с 1,2,4-триазолом при 288-318 / **Х.Г. Мудинов**, С.М. Сафармамадов, А.Д.Хусайнов // Известия АН РТ. Душанбе-2015.№1 (158). –С.99-105.
2. Мудинов Х.Г., Комплексообразования серебра (I) с 1,2,4-триазолом в интервале температур 288-318К / **Х.Г.Мудинов**, С.М. Сафармамадов // Вестник ТНУ № 1/5(188) 2015. -С.136-142.
3. Мудинов Х.Г., Комплексообразования серебра (I) с 1,2,4-триазолом в водно-спиртовых растворах / **Х.Г. Мудинов**, С.М Сафармамадов. // Вестник ТНУ № 1/6(191) 2015. -С.103-108.
4. Мудинов Х.Г., Ацидокомплексы серебра(I) с 1,2,4-триазолом / **Х.Г. Мудинов**, С.М Сафармамадов // Вестник ТНУ № 3. 2018.-С.168-176.

-материалах научных конференций, симпозиумах и семинарах:

5. Мудинов Х.Г., Исследование комплексообразования в системе серебро (I)-1,2,4-триазол–H₂O / **Х.Г. Мудинов**, С.М. Сафармамадов, А.Д.Хусайнов // Сборник международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения». Душанбе-2013 ТНУ. -С.74-75.
6. Мудинов Х.Г., Комплексообразование серебро (I) с 1,2,4-триазолом (J=0.5моль/л) / **Х.Г. Мудинов**, С.М. Сафармамадов, А.Д.Хусайнов // Материалы республиканской конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана». Душанбе -2013. ТНУ. -С.11-12.
7. Мудинов Х.Г., Термодинамика образования 1,2,4-триазольных комплексов серебра (I) / **Х.Г. Мудинов**, С.М. Сафармамадов // Сборник материалов республиканской научно-теоретической конференции. ТНУ. Душанбе-2013. ТНУ. -С.362-366.
8. Мудинов Х.Г., Комплексообразование серебра (I)-1,2,4-триазол при 288-318К / **Х.Г. Мудинов**, С.М. Сафармамадов, А.Д.Хусайнов // XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Казань-2014.-С.650.
9. Мудинов Х.Г., Комплексообразование серебра (I) с 1,2,4-триазолом при 288-318К / **Х.Г. Мудинов**, С.М. Сафармамадов, А.Д.Хусайнов // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной 20-летию Конституция Республика Таджикистан» Душанбе-2014. -С.61.
10. Мудинов Х.Г., Термодинамика образования комплексов серебра (I) с 1,2,4-триазолом / **Х.Г. Мудинов**, С.М. Сафармамадов // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «700-летию Мир Сайида Али Хамадони» «Году семьи» и международному десятилетию действия «Вода для жизни» 2005-2015 годы. Душанбе-2015. -С.54.
11. Мудинов Х.Г., Влияние ионной силы на устойчивость 1,2,4-триазольных комплексов серебра (I) / **Х.Г. Мудинов**, С.М. Сафармамадов // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «700-летию Мир Сайида Али Хамадони» «Году семьи» и международному десятилетию действия «Вода для жизни» 2005-2015 годы. Душанбе-2015. -С.55.
12. Мудинов Х.Г., Комплексообразования серебра (I) с 1,2,4-триазолом при 288-318К / **Х.Г. Мудинов**, С.М. Сафармамадов // Сборник тезисов XII Всероссийская конференции с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах от эффектов в растворах к новым материалам. Иваново, Россия 2015г. -С.144.
13. Мудинов Х.Г., Исследование комплексообразования в системе серебро (I)-1,2,4-триазолом в водно-диметилформамидных растворах /

Х.Г. Мудинов, С.М. Сафармамадов /Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «20-ой годовщине Дня национального единства» и «Году молодёжи». Душанбе-2017. -С.94-95.

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