

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

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Душанбе – 2024

Работа выполнена на кафедре неорганической химии химического факультета Таджикского национального университета

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии химического факультета Таджикского национального университета Сафармамадзода С.М.

Официальные оппоненты:

1. Раджабов Умарали – доктор химических наук, профессор кафедры фармацевтической химии и токсикологии Таджикского государственного медицинского университета имени Абуали ибн Сино
2. Гагиева Светлана Черменовна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры химической технологии и новых материалов Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Ведущая организация: кафедра общей и неорганической химии механико-технологического факультета Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими.

Защита состоится: 22 января 2024 года в 9:00 на заседании диссертационного совета 73.1.002.03 при ГНУ «Институт химии имени В.И. Никитина НАН Таджикистана» по адресу: 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2, E-mail: dissiovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии имени В.И. Никитина НАНТ www.chemistry.tj.

Автореферат разослан “ _____ ” _____ 2024 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук, доцент

Норова М.Т.

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 противомикробных 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 определены 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. Установить 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 тиамидами 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 Амиджановым 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.
- установить степень 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 на изменение 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 потенциометрического титрования. Для расчёта констант устойчивости комплексов использованы методы Ледена и Фридмана. С целью установления влияния растворителя на кислотно-основные равновесия и протекания 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 диапазоне 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 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 устойчивость комплексов, образующихся в водном растворе.

Для монолигандного комплекса $[Cd1-М-2-МИ]^{2+}$ увеличение концентрации этанола в водно-этанольном растворителе приводит к ослаблению сольватации как лиганда, так и ионов 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 $\Delta_r G[\text{Cd1-M-2-MI}]^{2+}$ все больше отличаются от $\Delta_r G(1\text{-M-2-MI})$, при этом величины $\Delta_r G[\text{Cd1-M-2-MI}]^{2+}$ изменяются симбатно $\Delta_r G_{r1}$. Анализ сольватационных характеристик реагентов позволяет сделать вывод о том, что рост отрицательных значений $\Delta_r G_{r1}$ 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. Величины констант устойчивости комплексов кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ, а также константы ионизации органических лигандов определённые при разных температурах, 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 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. Влияние водно-метанольного и водно-этанольного растворителя на устойчивость комплексов кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ;
- значения величины термодинамических функций (ΔH , ΔS , ΔG) реакций образования комплексов кадмия(II) с 2-МИ и 1-М-2-МИ, влияние энтальпийного и энтропийного фактора на самопроизвольное протекание реакции комплексообразования;
- учет сольватационных вкладов реагентов на изменении 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 проводились совместно с научным руководителем, д.х.н., профессором Сафармамадзода С.М.

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

Международные: 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.

Республиканские: 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 7 тезисов докладов.

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту, апробация диссертации и информация об использовании её результатов.

Первая глава диссертации посвящена обзору и обобщению литературных источников по комплексообразованию имидазолов с элементами 12 группы периодической системы, комплексным соединениям d-переходных металлов с азот- и серосодержащими органическими лигандами и комплексообразованию ионов d-переходных металлов с органическими лигандами в водно-органических растворителях. Анализ и обобщение литературных источников показал, что при исследовании комплексообразования этих металлов большое внимание уделено синтезу, установлению состава, определению устойчивости их комплексных соединений с выше перечисленными органическими лигандами. Сделано заключение о том, что к началу проведения настоящего исследования комплексообразование кадмия(II) с такими производными имидазола, как 2-метилимидазол и 1-метил-2-меркаптоимидазол в водных и водно-органических растворителях переменного состава остается неизученным. 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 анализа 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 результирующей термодинамической характеристике реакции комплексообразования.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ КАДМИЯ(II) С 2-МЕТИЛИМИДАЗОЛОМ И 1-МЕТИЛ-2-МЕРКАПТОИМИДАЗОЛОМ

Вторая глава диссертации разделена на четыре раздела. В первом разделе приводятся данные о методиках и технике потенциометрических измерений, расчётные формулы для определения равновесной концентрации 2-МИ и 1-М-2-МИ, методы определения констант ионизации органических лигандов и констант устойчивости образующихся комплексов.

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

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

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

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; ν – среднее число лигандов, присоединённых ионом Cd^{2+} . Константы устойчивости образующихся комплексов определяли по методам Фридмана и Ледена.

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 рН-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 рН и объема титранта. pK_a 2-метилимидазола и 1-метил-2-меркаптоимидазола в воде и водно-спиртовых растворителях рассчитывали по уравнению:

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

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

Во втором разделе приводятся результаты исследования кислотно-основных равновесий органических лигандов в воде и водно-спиртовых растворителях. В таблице 1 приведены значения pK_a 2-МИ в воде и водно-спиртовых растворителях.

Таблица 1

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

pK_a	СН ₃ ОН	0%	15%	35%	55%	75%	96%
			8,36±0,1	8,14±0,05	7,99±0,04	7,76±0,06	-
	С ₂ Н ₅ ОН	8,80±0,1	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.1) 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 научной литературе имеются сведения об энергии Гиббса переноса 2-метилимидазола и протона 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. Протон 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 протонированные 2-МИ ($\Delta_{tr}G^0_r$), а затем из уравнения 4:

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

находили $\Delta_{tr}G^0_{H_2-МИ^+}$.

На рисунке 1 приведена динамика сольватационных вкладов исходных веществ и продукта реакции в изменение $\Delta_{tr}G^0_r$ в растворителях вода-этанол.

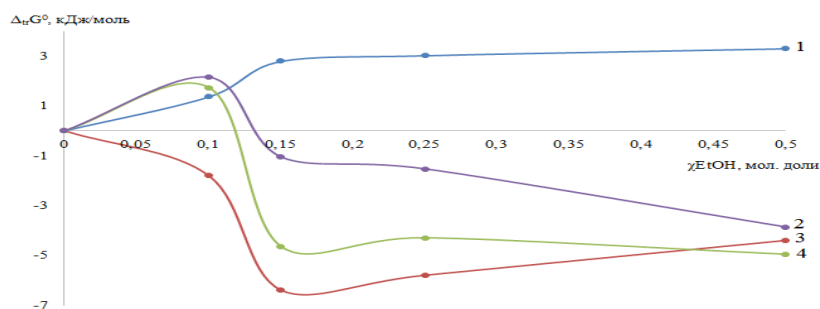


Рисунок 1. Изменение энергии Гиббса переноса реакции протонирования 2-МИ, а также исходных веществ и продукта реакции при переносе из воды в водно-этанольные растворители: 1- $\Delta_{tr}G^0_r$; 2- $\Delta_{tr}G^0_{2-МИ}$; 3- $\Delta_{tr}G^0_{H^+}$; 4- $\Delta_{tr}G^0_{H_2-МИ^+}$

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. Проведённые исследования показали, 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.

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

В разделе 3 обсуждаются результаты по термодинамике комплексообразования кадмия(II) с 2-МИ при 278-318К. 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 убывью концентрации кадмия в результате реакции комплексообразования. В таблице 2 приведены данные потенциометрического титрования водного раствора кадмия(II) раствором 2-метилимидазола при 298К и рассчитанные на их основе равновесные концентрации кадмия(II) и 2-метилимидазола.

Таблица 2

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	ΔЕ, 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

Продолжение таблицы 2

-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

Экспериментальные данные приведённые в таблице 2, а также полученные при других температурах были использованы для построения графиков зависимости ΔE от $-\lg[2\text{-МИ}]$. Для системы $\text{Cd(II)}\text{-}2\text{-МИ}\text{-H}_2\text{O}$ при всех изученных температурах зависимость ΔE от $-\lg[2\text{-МИ}]$ имеет нелинейный характер, что свидетельствует о протекании ступенчатого комплексообразования между Cd(II) и 2-метилимидазолом по общему уравнению:



где L – 2-МИ.

Необходимо отметить, что, хотя для системы $\text{Cd(II)}\text{-}2\text{-МИ}\text{-H}_2\text{O}$ при 278-308К зависимость ΔE от $-\lg[2\text{-МИ}]$ в целом нелинейна, но на них можно найти прямолинейные участки, углы которых будут соответствовать последовательно образующимся комплексным частицам. Так при избытке 2-МИ в растворе углы наклона ΔE 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 $[\text{Cd}(2\text{-МИ})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. При температуре же 318К угол наклона составил 0,095В, что соответствует образованию комплекса состава $[\text{Cd}(2\text{-МИ})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$. При более низких концентрациях 2-МИ углы наклонов меняются (точнее уменьшаются), что соответствует образованию комплексных частиц с меньшим числом лигандов.

Координационная химия на сегодняшний день обладает широким набором классических и современных методов расчета констант устойчивости комплексных частиц в растворе. Профессором Фридманом Я.Д. 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 3 приведены логарифмы общих констант устойчивости комплексов кадмия(II) с 2-МИ.

Таблица 3

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

T, К	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$
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 $\text{Cd(II)}\text{-}2\text{-МИ}\text{-H}_2\text{O}$ 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 удается определить устойчивость.

При пересчете 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 теорией 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 расчета термодинамических функций реакции комплексообразования очень часто используют температурную зависимость констант устойчивости ($\lg \beta^0=f(1/T)$). В таблицах 4 и 5 приведены величины термодинамических функций реакции образования комплексов кадмия(II) с 2-МИ, рассчитанные из температурной зависимости общих и ступенчатых констант образования.

Таблица 4

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
$[Cd(H_2O)_6]Cl_2 + 2\text{-МИ} \rightarrow [Cd(2\text{-МИ})(H_2O)_5]Cl_2 + H_2O$	20,2	60,0	133,8
$[Cd(H_2O)_6]Cl_2 + 2(2\text{-МИ}) \rightarrow [Cd(2\text{-МИ})_2(H_2O)_4]Cl_2 + 2H_2O$	30,1	75,9	153,7
$[Cd(H_2O)_6]Cl_2 + 3(2\text{-МИ}) \rightarrow [Cd(2\text{-МИ})_3](H_2O)_3Cl_2 + 3H_2O$	37,9	76,5	129,6
$[Cd(H_2O)_6]Cl_2 + 4(2\text{-МИ}) \rightarrow [Cd(2\text{-МИ})_4(H_2O)_2]Cl_2 + 4H_2O$	43,8	112,7	231,3

Таблица 5

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
$[Cd(H_2O)_6]Cl_2 + 2\text{-МИ} \rightarrow [Cd(2\text{-МИ})(H_2O)_5]Cl_2 + H_2O$	20,2	60,0	133,8
$[Cd(H_2O)_5(2\text{-МИ})]Cl_2 + 2\text{-МИ} \rightarrow [Cd(2\text{-МИ})_2(H_2O)_4]Cl_2 + H_2O$	9,87	15,94	20,38
$[Cd(H_2O)_4(2\text{-МИ})_2]Cl_2 + 2\text{-МИ} \rightarrow [Cd(2\text{-МИ})_3(H_2O)_3]Cl_2 + H_2O$	7,75	0,55	-24,16
$[Cd(H_2O)_3(2\text{-МИ})_3]Cl_2 + 2\text{-МИ} \rightarrow [Cd(2\text{-МИ})_4(H_2O)_2]Cl_2 + H_2O$	6,05	32,11	87,39

Из данных таблиц видно, что образование всех четырех комплексных частиц является самопроизвольным. Если посмотреть на разницу в величинах ΔG последовательно образующихся комплексов (таблица 5), то можно увидеть, что с возрастанием молекул 2-МИ во

внутренней координационной сфере величина энергии Гиббса возрастает. Такое изменение величины ΔG связано, скорее всего со стерическими затруднениями при вхождении последующих молекул 2-МИ во внутреннюю координационную сферу комплекса.

Для последовательно образующихся комплексных частиц ΔH отрицательна, но её численные значения отличаются друг от друга на несколько порядков. Так, если реакция образования $[\text{Cd}(2\text{-МИ})(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2$ сопровождается выделением -60 кДж/моль тепла, то при образовании комплекса $[\text{Cd}(2\text{-МИ})_3(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_2$ 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 вносит положительный вклад в самопроизвольном протекании ступенчатых реакций комплексообразования.

Если посмотреть на уравнения образования последовательно образующихся комплексных частиц, приведённых в таблице 5, то можно увидеть, что при протекании реакций количество частиц, вступающих в реакции равно количеству частиц, образующихся после реакции. Необходимо отметить, что если величина ΔS 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 ΔS .

В четвёртом разделе приведены данные о термодинамике комплексообразования кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом. В молекуле 1-метил-2-меркаптоимидазола, 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 2-МИ. В системе Cd^{2+} -1-М-2-МИ- H_2O при возрастании концентрации органического лиганда относительно ионов Cd^{2+} , наблюдается изменение электродного потенциала в отрицательную сторону, то есть к уменьшению, что является следствием связывания ионов 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. На рисунке 2 в качестве примера приведена зависимость ΔE от $-\lg[1\text{-М-2-МИ}]$ при 283 и 293К.

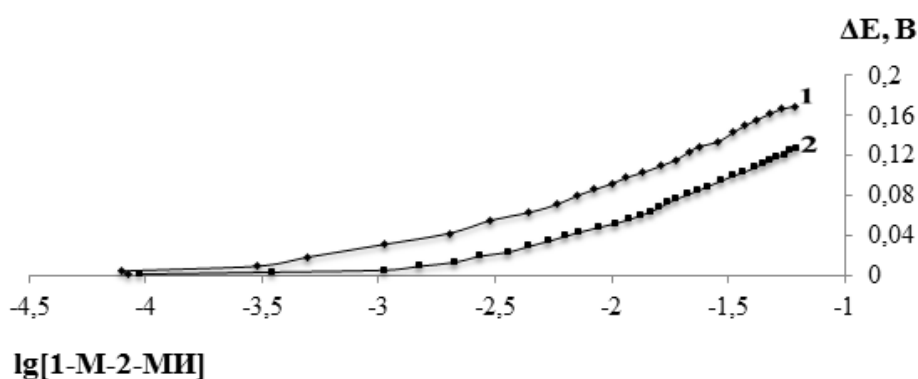


Рисунок 2. Зависимость ΔE от $-\lg[1\text{-M-2-MI}]$ для 1-метил-2-меркаптоимидазолных комплексов кадмия(II): (1)-283К; (2)-293К.

Формы кривых, приведённых на рисунке 2, однозначно подтверждают возможность ступенчатого комплексообразования в системе Cd(II)-1-М-2МИ-Н₂O. Из данных зависимости, ΔE от $-\lg[1\text{-M-2-MI}]$ с применением метода К.Б. Яцимирского нами установлено, что Cd(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом ступенчато образует четыре комплексные частицы состава $[\text{Cd}(1\text{-M-2-MI})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$; $[\text{Cd}(1\text{-M-2-MI})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; $[\text{Cd}(1\text{-M-2-MI})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ и $[\text{Cd}(1\text{-M-2-MI})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

В таблице 6 приведены общие константы устойчивости комплексов кадмия(II) с 1-М-2-МИ.

Таблица 6

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

T, 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	-

Диаграммы распределения дают ценную информацию об области доминирования последовательно образующихся комплексов в зависимости от концентрации лиганда в системах, где протекает ступенчатое комплексообразование. На рисунке 3 приведены диаграммы распределения 1-М-2-МИ комплексов кадмия(II) при температуре 283 К.

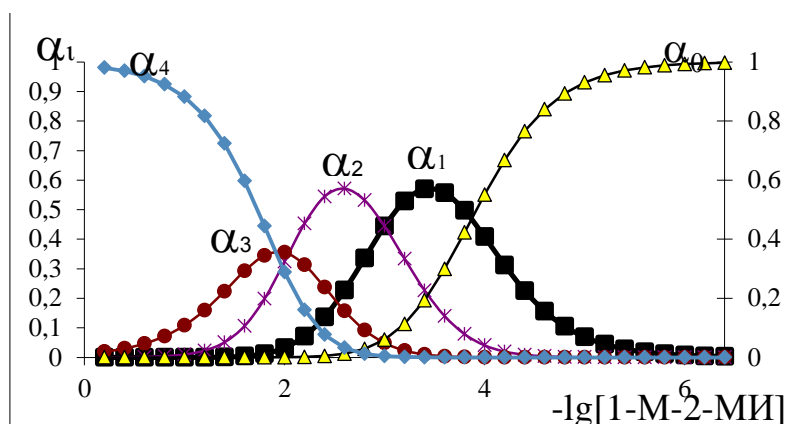


Рисунок 3. Кривые распределения 1-М-2-МИ комплексов Cd(II) при 283 К, где α_0 -[Cd]²⁺; α_1 -[Cd(1-М-2-МИ)(H₂O)₅]²⁺; α_2 -[Cd(1-М-2-МИ)₂(H₂O)₄]²⁺; α_3 -[Cd(1-М-2-МИ)₃(H₂O)₃]²⁺; α_4 -[Cd(1-М-2-МИ)₄(H₂O)₂]²⁺.

Обобщение и анализ данных таблицы 6 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. При сравнении общих констант устойчивости 1-М-2-МИ и 2-МИ комплексов кадмия(II) выявлено, что введение меркапто-группы в молекулу имидазола (таблицы 3 и 6) влияет на величины общих констант устойчивости по-разному.

Для определения термодинамических характеристик процесса комплексообразования с использованием уравнения Кларка и Глюо графически были рассчитаны изменения величин ΔG и ΔH . Изменение энтропии в ходе реакций находили из уравнения (5):

$$T\Delta S = \Delta H - \Delta G \quad (5)$$

В таблице 7 приведены изменения термодинамических функций реакции образования комплексов Cd²⁺ с 1-М-2-МИ.

Таблица 7

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

Реакции образования комплексов	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta G$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/моль
[Cd(H ₂ O) ₆]Cl ₂ +1-М-2-МИ→ [Cd(1-М-2-МИ)(H ₂ O) ₅]Cl ₂ +H ₂ O	53,74	16,55	121,36
[Cd(H ₂ O) ₆]Cl ₂ +2(1-М-2-МИ)→ [Cd(1-М-2-МИ) ₂ (H ₂ O) ₄]Cl ₂ +2H ₂ O	75,54	29,73	145,99
[Cd(H ₂ O) ₆]Cl ₂ +3(1-М-2-МИ)→ [Cd(1-М-2-МИ) ₃ (H ₂ O) ₃]Cl ₂ +3H ₂ O	68,67	40,85	83,95
[Cd(H ₂ O) ₆]Cl ₂ +4(1-М-2-МИ)→ [Cd(1-М-2-МИ) ₄ (H ₂ O) ₂]Cl ₂ +4H ₂ 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 . 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-Н₂O на каждой стадии происходит уменьшение степени свободы за счёт уменьшения количества частиц в растворе. Анализ изменения ΔG показывает, что по мере увеличения числа координированных молекул 1-М-2-МИ во внутренней сфере величина ΔG становится более положительной. Самопроизвольному протеканию комплексообразования в системе Cd(II)-1-М-2-МИ-Н₂O способствует энтальпийный фактор.

На устойчивость комплексных соединений в растворах влияют разные факторы, в том числе ионная сила раствора. В таблице 8 приведены общие константы образования комплексов кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом определённые при ионных силах 0,05; 0,1; 0,25; 0,5 и 0,75 моль/л создаваемой перхлоратом натрия, при 298К.

Таблица 8

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
$[Cd(L)(H_2O)_5]^{2+}$	2,95±0,13	2,90±0,05	3,95±0,05	3,92±0,2	3,20±0,2
$[Cd(L)_2(H_2O)_4]^{2+}$	5,62±0,15	5,20±0,03	6,60±0,2	6,64±0,1	6,06±0,2
$[Cd(L)_3(H_2O)_3]^{2+}$	7,61±0,08	7,16±0,05	8,51±0,2	8,74±0,1	8,42±0,3
$[Cd(L)_4(H_2O)_2]^{2+}$	9,48±0,09	8,89±0,1	10,07±0,2	10,20±0,1	10,10±0,1

где L – 1-М-2-МИ

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 уравнения (6)

$$\lg \beta_0 = \lg \beta_c - \frac{\Delta v z^2 A \sqrt{J}}{1 + 1.6 \sqrt{J}} + bJ, \quad (6)$$

$\Delta v Z^2$ ($\Delta v Z^2 = \Delta v Z^2_{\text{пр.р.}} - \Delta v Z^2_{\text{исх.в}}$) зависит от природы протекающей реакции в связи с чем для систем в которых протекает ступенчатое комплексообразование $\Delta v Z^2$, нужно рассчитывать для каждой реакции в отдельности. Проведённые нами расчёты показали, что величина $\Delta v Z^2$ для реакции приведенных в таблице 7 равно нулю, то есть, все реакции являются изозарядными. Для изозарядных реакций уравнение (6) упрощается и термодинамические константы можно найти графическим методом из уравнения $\lg \beta_0 = \lg \beta_c + bJ$ (рисунок 4).

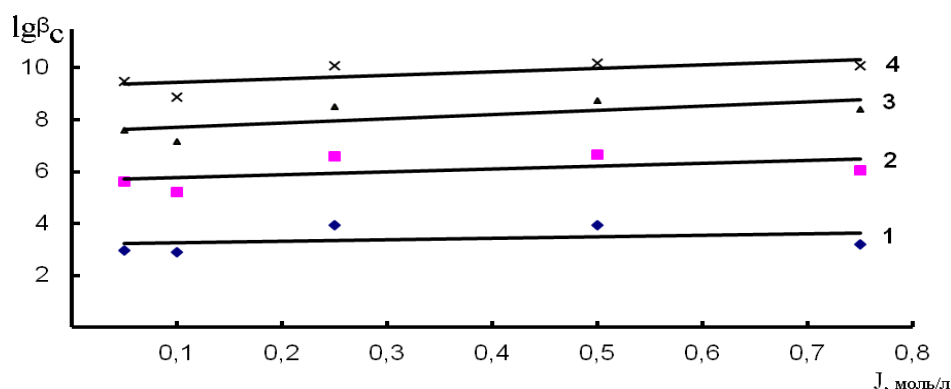


Рисунок 4. Графическое определение термодинамических констант устойчивости комплексов Cd(II) с 1-М-2-МИ при 298 К:
 1-[Cd(1-М-2-МИ)(H₂O)₅]²⁺; 2-[Cd(1-М-2-МИ)₂(H₂O)₄]²⁺;
 3-[Cd(1-М-2-МИ)₃(H₂O)₃]²⁺; 4-[Cd(1-М-2-МИ)₄(H₂O)₂]²⁺

Термодинамические константы, определённые из зависимости $\lg\beta_c=f(J)$ при 298К имели следующие значения: $\lg\beta_1^0=3,19$; $\lg\beta_2^0=5,68$; $\lg\beta_3^0=7,58$; $\lg\beta_4^0=9,33$.

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

В третьей главе приводятся результаты комплексообразования кадмия(II) с 2-метилимидазолом и 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-спиртовых растворителях переменного состава. В таблице 9 приведены данные потенциометрического титрования раствора CdCl₂ 2-метилимидазолом в водно-метанольном растворителе, содержащем 55 объёмн.% спирта.

Таблица 9

Результаты потенциометрического титрования CdCl₂ 2-метилимидазолом в водно-метанольном растворителе содержащим 55 объёмн.% спирта 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 (NaClO₄)

E, мВ	ΔE, мВ	C _{2-МИ} · 10 ² моль/л	[2-МИ] · 10 ² моль/л	C _{cd²⁺} · 10 ⁴ моль/л	[Cd] · 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

Продолжение таблицы 9

-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

Из данных таблицы видно, что при потенциометрическом титровании водно-метанольного раствора 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 превосходит таковые для этилового спирта, что отражается на значениях констант устойчивости комплексов. В качестве примера на рисунке 5 приведены зависимости ΔE от $-\lg[2\text{-МИ}]$ для водно-спиртовых растворителей содержащих 55 объёмн.% спирта.

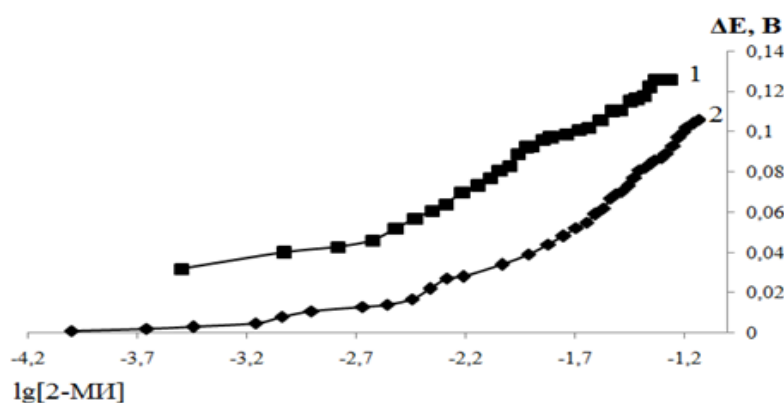


Рисунок 5. Зависимость ΔE от $-\lg[2\text{-МИ}]$ для 2-метилимидазольных комплексов кадмия(II) в водно-спиртовых растворителях содержащих 55 объёмн.% спирта при 298К: 1- CH_3OH , 2- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Характер изменения кривых зависимости ΔE от $-\lg[2\text{-МИ}]$, приведенных на рисунке 5, сходен с таковыми для водного раствора, что свидетельствует о протекании ступенчатого комплексообразования как в воде, так и водно-спиртовых растворителях. Найденные из зависимости ΔE от $-\lg[2\text{-МИ}]$ углы наклонов показывают, что в водно-спиртовых растворителях переменного состава образуются четыре комплексные частицы. Другими словами, при переносе из воды в водно-метанольные (этанольные)

растворители количество образующихся комплексных частиц остается постоянным и равен четырём как в воде, так и в водно-спиртовых растворителях.

В таблицах 10 и 11 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 10

Величины общих констант устойчивости 2-метилимидазольных комплексов кадмия(II) в водных и водно-метанольных растворителях при 298К,
I=0,1 моль/л NaClO₄

Комплексные частицы	CH ₃ OH-объёмн. %					
	Общая константа устойчивости, lgβ _i					
	0%	15%	35%	55%	75%	96%
[Cd(2-МИ)] ²⁺	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) ₂] ²⁺	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) ₃] ²⁺	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) ₄] ²⁺	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 11

Величины общих констант устойчивости 2-метилимидазольных комплексов кадмия(II) в водных и водно-этанольных растворителях при 298К,
I=0,1 моль/л NaClO₄

Комплексные частицы	C ₂ H ₅ OH-объёмн. %					
	Общая константа устойчивости, lgβ _i					
	0%	15%	35%	55%	75%	96%
[Cd(2-МИ)] ²⁺	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) ₂] ²⁺	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) ₃] ²⁺	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) ₄] ²⁺	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 10 и 11 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)]²⁺ возрастает на 1,02 лог. ед. Для комплексной частицы состава [Cd(2-МИ)₄]²⁺ 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 дано на основании сольватационно-термодинамического подхода.

Суть метода заключается в определении сольватационных вкладов каждого из участников реакции комплексообразования в изменение Δ_{tr}G⁰_r при переходе из воды в водно-органический растворитель.

Так как, комплексообразования кадмия(II) с 2-МИ в воде и водно-этанольных растворителях исследовались в разбавленных растворах, значения ΔG реакций принимались за стандартные (ΔG=ΔG⁰).

В научной литературе имеются данные по энергии Гиббса переноса ионов кадмия(II) и 2-МИ из воды в водно-этанольные растворители переменного состава. При этом установлено, что для 2-МИ на зависимостях $\Delta_{tr}G^0 = \chi_{EtOH}$ имеется максимум при концентрации 0,1 мол.доли. этанола, то есть при малых концентрациях этанола сольватация 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 (ΔG_r^0) и энергии Гиббса переноса реакции($\Delta_{tr}G_r^0$) из воды (W) в водно-этанольные растворители (S), а имеющиеся литературные данные переноса $\Delta_{tr}G_{Cd^{2+}}^0$ и $\Delta_{tr}G_{2-МИ}^0$ использовали для расчета энергии Гиббса переноса комплексных частиц по уравнениям:

$$\Delta G_r^0 = - 2,303 RT \lg \beta^0 \quad (7)$$

$$\Delta_{tr}G_r^0 = \Delta G_s^0 - \Delta G_w^0 \quad (8)$$

$$\Delta_{tr}G_{r1}^0 = \Delta_{tr}G_{[CdL]}^{0, 2+} - \Delta_{tr}G_{Cd^{2+}}^0 - \Delta_{tr}G_{2-МИ}^0 \quad (9)$$

$$\Delta_{tr}G_{r2}^0 = \Delta_{tr}G_{[CdL2]}^{0, 2+} - \Delta_{tr}G_{Cd^{2+}}^0 - 2\Delta_{tr}G_{2-МИ}^0 \quad (10)$$

$$\Delta_{tr}G_{r3}^0 = \Delta_{tr}G_{[CdL3]}^{0, 2+} - \Delta_{tr}G_{Cd^{2+}}^0 - 3\Delta_{tr}G_{2-МИ}^0 \quad (11)$$

$$\Delta_{tr}G_{r4}^0 = \Delta_{tr}G_{[CdL4]}^{0, 2+} - \Delta_{tr}G_{Cd^{2+}}^0 - 4\Delta_{tr}G_{2-МИ}^0 \quad (12)$$

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 6 показано, как влияет состав водно-этанольного растворителя на изменения $\Delta_{tr}G_r^0$ и энергии Гиббса переноса исходных веществ и продукта реакции.

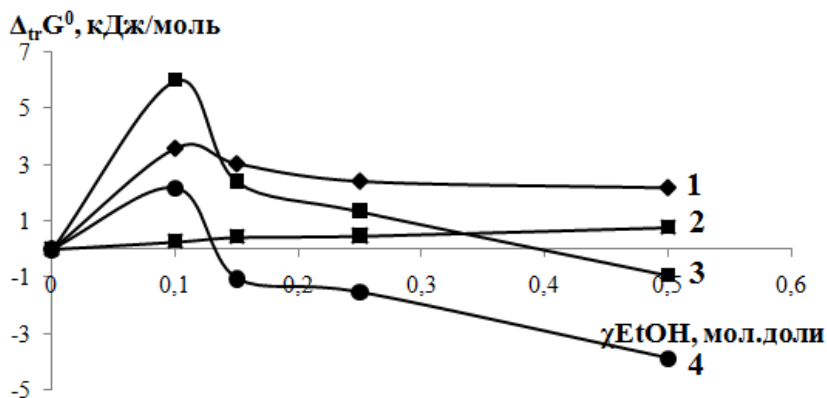


Рисунок 6. Влияние водно-этанольного растворителя на энергии Гиббса переноса реакции образования монокомплекса кадмия(II) с 2-МИ, исходных веществ и продуктов реакции: 1- $\Delta_{tr}G_{r1}^0$; 2- $\Delta_{tr}G_{Cd^{2+}}^0$; 3- $\Delta_{tr}G_{[Cd(2-МИ)]^{2+}}^0$; 4- $\Delta_{tr}G_{2-МИ}^0$

Из данных рисунка видно, что при переносе реакции из воды в водно-спиртовой растворитель наблюдается дестабилизация иона Cd^{2+} , что вносит положительный вклад в протекание реакции комплексообразования. Сольватация молекулы 2-МИ в водно-этанольном растворителе усиливается

при возрастании содержания неводного растворителя и вносит отрицательный вклад в протекание 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 Cd^{2+} при возрастании в смешанном растворителе неводного компонента и усиление сольватации комплексной частицы определяют характер протекания реакции образования $[Cd(2-МИ)]^{2+}$.

Комплексообразования кадмия(II) с 1-М-2-МИ в водно-метанольных и водно-этанольных растворителях переменного состава исследовали методом потенциометрического титрования при 298К. 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 реакцию комплексообразования. Общие константы устойчивости комплексов из данных потенциометрического титрования находили методами Ледена и Фридмана. В таблице 12 приведены численные значения общих констант устойчивости 1-М-2-МИ комплексов кадмия(II), рассчитанные методом Ледена.

Таблица 12

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

а)

Комплексные частицы	C ₂ H ₅ ОН-объёмн. %					
	Общая константа устойчивости, lgβ _i					
	0%	15%	35%	55%	75%	96%
$[Cd(1-М-2-МИ)]^{2+}$	2,9±0,05	3,17±0,02	3,42±0,16	3,59±0,04	3,80±0,09	4,18±0,10
$[Cd(1-М-2-МИ)_2]^{2+}$	5,21±0,03	5,49±0,02	5,77±0,03	5,89±0,08	6,19±0,02	6,53±0,10
$[Cd(1-М-2-МИ)_3]^{2+}$	7,16±0,05	7,49±0,02	7,65±0,02	7,89±0,02	8,00±0,01	8,82±0,06
$[Cd(1-М-2-МИ)_4]^{2+}$	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 ₃ ОН-объёмн. %					
	Общая константа устойчивости, lgβ _i					
	0%	15%	35%	55%	75%	96%
$[Cd(1-М-2-МИ)]^{2+}$	2,9±0,05	2,70±0,13	2,87±0,02	3,13±0,11	3,32±0,08	3,51±0,09
$[Cd(1-М-2-МИ)_2]^{2+}$	5,21±0,03	5,17±0,04	5,24±0,09	5,27±0,03	5,69±0,03	5,77±0,06
$[Cd(1-М-2-МИ)_3]^{2+}$	7,16±0,05	7,21±0,05	7,29±0,06	7,35±0,04	7,83±0,06	7,85±0,03
$[Cd(1-М-2-МИ)_4]^{2+}$	8,89±0,1	8,94±0,05	9,12±0,13	9,13±0,08	9,32±0,13	9,43±0,14

Данные таблицы 12 (а) показывают, что по мере добавления к воде этанола устойчивость комплексов Cd(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом возрастает. 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 $lg\beta^0=f(\chi_{MeOH})$ 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-М-2-МИ из воды в водно-этанольные (метанольные) растворители механизм протекания реакций остается неизменным. Вместе с тем устойчивость образующихся координационных соединений заметно возрастает.

Константы устойчивости 1-М-2-МИ комплексов Cd(II), рассчитанные нами в воде и водно-этанольных растворителях, были использованы для определения энергии Гиббса реакции (ΔG^0_r) и энергии Гиббса переноса реакции из воды в водно-этанольные растворители ($\Delta_r G^0_{tr}$), а имеющиеся литературные данные переноса $\Delta_r G^0_{Cd^{2+}}$ и $\Delta_r G^0_{1-М-2-МИ}$ использованы для расчета энергии Гиббса переноса комплексных частиц.

На рисунке 7 представлен анализ влияния водно-этанольного растворителя на изменение энергии Гиббса переноса реакции образования монокомплекса кадмия(II) с 1-М-2-МИ и на изменение энергии Гиббса сольватации участников реакции комплексообразования.

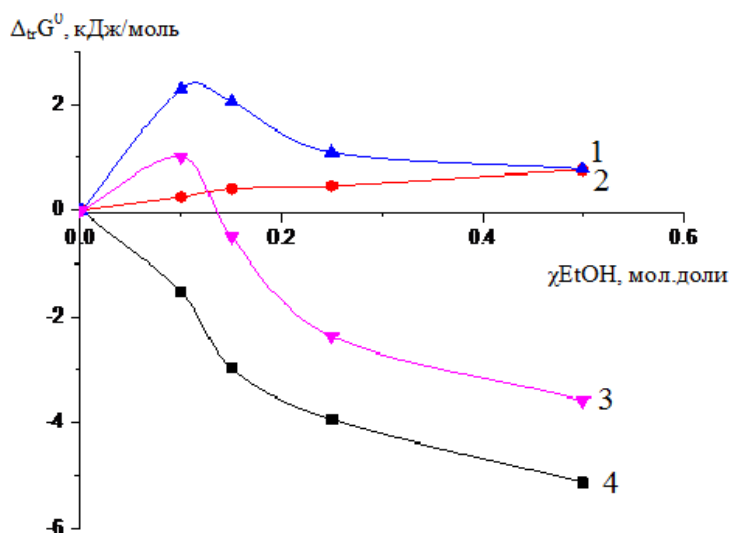


Рисунок 7. Влияние водно-этанольного растворителя на изменение энергии Гиббса переноса реакции образования монокомплекса кадмия(II) с 1-М-2-МИ, реагентов и продукта реакции: 1- $\Delta_r G^0_{1-М-2-МИ}$; 2- $\Delta_r G^0_{Cd^{2+}}$; 3- $\Delta_r G^0_{[Cd(1-М-2-МИ)]^{2+}}$; 4- $\Delta_r G^0_{реакция}$

Как видно из рисунка 7, увеличение содержания этанола в водно-этанольном растворителе приводит к ослаблению сольватации как лиганда, так и ионов Cd^{2+} . Однако для ионов 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 0,1 мол.доли этанола. В растворителях состава 0,25 - 0,5 мол.долей этанола практически не происходит изменений в сольватном состоянии Cd^{2+} и лиганда, и при $X_{EtOH}=0.5$ значения $\Delta_r G(Cd^{2+}) \approx \Delta_r G(1-М-2-МИ)$. 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

7), что соответствует изменениям в сольватном состоянии лиганда. С ростом концентрации этанола сольватная оболочка комплекса упрочняется, и значения $\Delta_r G[\text{Cd1-M-2-MI}]^{2+}$ все больше отличаются от $\Delta_r G(1\text{-M-2-MI})$, при этом величины $\Delta_r G[\text{Cd1-M-2-MI}]^{2+}$ изменяются симбатно $\Delta_r G_{r1}$. Анализ сольватационных характеристик реагентов позволяет сделать вывод о том, что рост отрицательных значений $\Delta_r G_{r1}$ определяется, преимущественно, разницей сольватационных вкладов комплексной частицы и лиганда.

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 основание. 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.

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 (ΔG , ΔH , ΔS) в воде и водно-спиртовых растворителях переменного состава. С возрастанием температуры константы устойчивости 2-МИ и 1-М-2-МИ комплексов кадмия(II) уменьшаются, 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).

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

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 $\lg \beta_i = f(\chi \text{EtOH})$ наблюдается минимум. Определение сольватационных вкладов каждого из участников реакции комплексообразования в изменение $\Delta_r G_r^0$ реакции из воды в водно-этанольный растворитель для монолигандного комплекса показало, что десольватация иона Cd^{2+} при возрастании в смешанном растворителе этанола и усиление сольватации комплексной частицы определяют характер протекания реакции.

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 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 $\Delta_{\text{r}}G[\text{Cd1-M-2-MI}]^{2+}$ 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 $\Delta_{\text{r}}G_{\text{r1}}$. Анализ сольватационных характеристик реагентов позволяет сделать вывод о том, что рост отрицательных значений $\Delta_{\text{r}}G_{\text{r1}}$ определяется, преимущественно, разницей сольватационных вкладов комплексной частицы и лиганда.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

**Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК
Министерства науки и высшего образования Российской Федерации**

1. **Мирзохонов, Д.Ч.** Комплексообразование кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в интервале 283-323К / **Д.Ч. Мирзохонов, К.С. Мабаткадамова, С.М. Сафармамадов** // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук. -2016. №1/3 (200) ISSN 2413-452X. -С.138-143.
2. **Мирзохонов, Д.Ч.** 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 ISSN 2413-452X -С.146-150.
3. **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. №44(70). ISSN 1998984-9 -С.3-6.
4. 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 Т.63 вып.10. Иванова-2020. ISSN 0579-2991 (print) ISSN 2500-3070 (online) -С.36-45.

Статьи, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций:

5. **Мирзохонов, Д.Ч.** 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.
6. 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.
7. **Мирзохонов, Д.Ч.** Комплексообразование кадмия(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водных и водно-спиртовых растворах XXVII // **Д.Ч. Мирзохонов, С.М. Сафармамадов, К.С. Мабаткадамова** / Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Нижний Новгород-2017 -С.280.
 8. **Мабаткадамзода, К.С.** Комплексообразование кадмия(II) с 2-метилимидазолом в нейтральной среде при 298К / **К.С. Мабаткадамзода, Д.Ч. Мирзохонов** // Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной Международному десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», «Году развития туризма и народных ремесел», «140-ой годовщине со дня рождения Героя Таджикистана Садриддина Айни» и «70-ой годовщине со дня создания Таджикского национального университета». Душанбе-2018 -С.71-72.
 9. **Сафармамадов, С.М.** Комплексообразование кадмия(II) с 2-метилимидазолом в этаноле / **С.М. Сафармамадов, Д.Ч. Мирзохонов, К.С. Мабаткадамзода** // Материалы международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения» (11-12 октября 2018 г). Душанбе-2018 -С.16-17.
 10. **Сафармамадов, С.М.** Комплексообразование кадмия (II) с 2-метилимидазолом в водно-метанольном растворе / **С.М. Сафармамадов, Д.Ч. Мирзохонов, К.С. Мабаткадамзода** // Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «Годам развития села, туризма и народных ремесел (2019-2021 гг.)» и «400-летию Миробида Сайидо Насафи» (20-27 апреля 2019 года). Душанбе-2019 -С.76-77.
 11. **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.