

ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

МУДИНОВ ХАЙРИДДИН ГУЛОМОВИЧ

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

Специальность: 02.00.01-Неорганическая химия

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

**Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Сафармамадов С. М.**

ДУШАНБЕ–2019

ОГЛАВЛЕНИЕ		
	Введение	4
ГЛАВА I.	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1	Комплексные соединения переходных металлов с производными триазола	9
1.2	Устойчивость комплексов серебра с органическими лигандами в водных и водно-органических растворах	16
1.3	Комплексные соединения серебра(I) с органическими лигандами	25
ГЛАВА II.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	34
2.1	Методики получения комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5	34
2.2	Методики исследования комплексов Ag(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом в растворе и твердом виде	37
ГЛАВА III.	КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СЕРЕБРА(I) С 1,2,4-ТРИАЗОЛОМ И 1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ-5	39
3.1	Комплексообразование серебра(I) с 1,2,4-триазолом	39
3.2	Комплексообразование серебра(I) с 1,2,4-триазолтиолом-5	71
ГЛАВА IV.	ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЕБРА(I) С 1,2,4-ТРИАЗОЛОМ И 1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ-5	95
4.1	ИК-спектроскопическое исследование 1,2,4-триазольных и 1,2,4-триазолтиольных комплексов серебра(I)	95
4.2	Исследование комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5 методом рентгенографии	108
4.3	Изучение термических характеристик синтезированных	

	комплексов методом дериватографии	112
4.4	Реакции образования комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5	116
	ВЫВОДЫ	118
	ЛИТЕРАТУРА	120

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)– $\text{H}_2\text{O}(\text{S})$, 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)– $\text{H}_2\text{O}(\text{S})$, 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)- $\text{H}_2\text{O}(\text{S})$ 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 профессорско-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, четырёх глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 131 наименований отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 135 страницах, содержит 37 таблиц и 25 рисунков.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Комплексные соединения переходных металлов с производными триазола

Гетероциклические соединения из числа триазолов являются универсальными лигандами для переходных металлов, поскольку содержат два и более донорных атомов в своём составе и могут координироваться с переходными металлами поразному: монодентатно, бидентатно и мостиково. Синтезу и изучению физико-химических свойств комплексов ряда переходных металлов с производными 1,2,4-триазола посвящена работа [1]. Показано, что производные 1,2,4-триазола координируются с металлами преимущественно как бидентатно-мостиковые лиганды с образованием полимерных комплексных соединений. Авторами работы [2] синтезированы и исследованы координационные соединения Co(II), Ni(II) и Cu(II) с 1,2,4-триазолами, составов: полиядерные $[Cu(L)_M A_2]_n$ (где $M=1,2$; $A=NO_3^-$, Cl^-), трехъядерные $[M_3(L)_n(H_2O)_M] A_6 \cdot pS$ (где $M=Co, Ni, Cu$; $A=NO_3^-, Cl^-, Br^-$; $n=6,8,10$; $M=2,4,6$; $p=(0-6)$, $S=H_2O, (EtOH), NO_3^-, Cl^-$ пяти- и шестиядерные $[Cu_5(L)_{16}(H_2O)_2](NO_3)_{10} \cdot 2H_2O$, $[Cu_6(\mu_6-Cl)(\mu-L)_6 Cl_9(H_2O)_3] \cdot 3H_2O$. Координационный полиэдр атомов металла во всех комплексах искаженный октаэдр. 1,2,4-триазолы координированы с Co(II), Ni(II) и Cu(II) бидентатно через N(1) и N(2) гетероцикла.

В работе [3] получены новые соединения Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} с 3,5-диметил-1,2,4-триазолом. Полученные соединения были изучены с помощью электронной и ИК-спектроскопии, магнетохимии. Определена структура комплексного соединения $ZnLCl_2$ методом РСтА. Установлено, что 3,5-диметил-4-амино-1,2,4-триазол является бидентатным лигандом, который координируется с соседними ионами Zn^{2+} атомами азота N(1) и N(2).

Авторами работы [4] разработана методика получения трехъядерного комплекса Ni(II) с 4-(пиридин-2-)-1,2,4-триазолом (pytrz), состава $[Ni_3(pytrz)_6(H_2O)_6](NO_3)_6$. Данное соединение было изучено с помощью РФА,

магнетохимии, электронной и ИК-спектроскопии. На основе магнетохимических исследований показано, что синтезированный комплекс парамагнитен. Авторами [5] синтезированы и исследованы комплексы нитратов Ni^{2+} и Cu^{2+} с 4-амино-3,5-гидразино-1,2,4-триазолом (4-АТ). На основе ИК-спектроскопических исследований установлено, что в комплексных соединениях Ni^{2+} и Cu^{2+} 4-АТ координирован как полидентатный лиганд. В [6] описан синтез и изучено строение комплекса цинкас 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицилидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазолом. Авторами данной работы установлено, что после перекристаллизации из смеси ДМСО-этанол комплекс кристаллизуется в моноклинной сингонии. Пространственная группа $C2/c$, $a=25,4055$; $b=14,9389$; $c=19,4304\text{\AA}$; $\beta=96,0060^\circ$; $Z=8$. Перекристаллизация комплекса из диоксана не изменяет молекулярную структуру, а изменяет параметры кристаллической решетки следующим образом: пространственная группа $C2/c$, $a=23,074$; $b=13,869$; $c=16,675\text{\AA}$; $\beta=119,664^\circ$; $Z=4$.

В работе [7] синтезированы комплексные соединения хлоридов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} с 1,2,4-триазолом. Сделаны выводы о координационном полиэдре металла и способе координации металла. Установлено, что синтезированные комплексы имеют полиядерное строение. В [8] приводятся данные об изучении физико-химических свойств некоторых NO_3^- и ClO_4^- металлов с аминопроизводными 1,2,4-триазола. ИК-спектроскопически установлено, что координация органического лиганда идёт через азот гетероцикла.

Авторами работы [9] разработаны условия выделения координационных соединения Fe(II) с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом. В [10] сообщается о комплексообразовании Cu(II) с 2- меркаптотриазолом. Показано, что четвертая комплексная форма меди (II) устойчива, только в области температур 273-318 К.

В [11] с использованием R-S-S-R, RS где RS-1,2,4-триазолтиол при 298К изучен процесс комплексообразования Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолом в 6 моль/л

НСI. Показано, что в системе Cu^{2+} -1,2,4-триазолтиол образуются четыре комплексные формы. Для образующихся комплексов найдены ступенчатые константы устойчивости.

Авторы работы [12] в водном растворе синтезировали новые металлокомплексы Cd^{2+} и Cu^{2+} с использованием CdI_2 и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в качестве источника ионов металла и натриевую соль 4Н-4-амино-5-карбоксометилсульфонил-3-фенил-1,2,4-триазола в качестве лиганда. Эти соединения были изучены методом ИК-спектроскопии. Авторы [13] синтезировали смешанные комплексы Cu(II) с 1,2,4-триазолом и аминокислотами. Показано, что все комплексы являются не электролитами в ДМСО. Общая формула $[\text{Cu}(\text{TRZ})\text{L}]\text{H}_2\text{O}$ была найдена для тройных хелатов, содержащих 1,2,4-триазол. На основании аналитических и спектральных данных было установлено, что соотношение $\text{Cu}:\text{TRZ}:\text{L}$ равно 1:1:1 для всех комплексов. Установлено, что все комплексы проявляют антибактериальную активность.

О выделении координационных соединений Co(II) , Ni(II) и Cu(II) с 1,2,4-триазолами (3-меркапто-1,2,4-триазолом), а также о дикарбоновых аминокислотах (аспарагиновой кислоте, глутаминовой кислоте) и их характеристиках сообщается в работе [14]. В [15] синтезированы комплексные соединения Co(II) и Cu(II) с 2,5-замещенными 1,2,3-триазолами в спиртовом растворе. Молекулярные формулы комплексов были установлены данными элементного анализа, методами ИК-спектроскопии, магнитной восприимчивости и молярной проводимости. Показано, что органические лиганды вступают в координацию бидентатно через атомы азота триазольного кольца. В работе [16] изучена реакционная способность координационных соединений цинка (II) с 1,2,4-триазолом. Показано, что в водно-этанольной среде роданидные ионы легко замещают внутрисферные молекулы воды и сульфат ионов из состава 1,2,4-триазольных комплексов. Показано, что в спектрах синтезированных комплексов цинка в области валентно-деформационных колебаний 1,2,4-триазольного кольца ($1550 - 1500\text{см}^{-1}$) наблюдаются две полосы, которые

отличаются от соответствующих полос в спектрах лиганда. Полоса при 1539см^{-1} сдвигается в область высоких частот на 20см^{-1} , полоса при 1525см^{-1} , напротив, смещается в низкочастотную область на 12см^{-1} . Это свидетельствует, по мнению авторов об участии триазольного кольца в координации с Zn (II). В низкочастотной области спектров комплексов обнаружены новые полосы (по сравнению со спектрами лигандов), которые отнесены к колебаниям связей M – O (H₂O) и M – N(Trz). В интервале $3600\text{-}3400\text{см}^{-1}$ присутствуют полосы, характерные для колебаний кристаллизационных молекул воды. Наличие роданид ионов доказывается полосой, проявляющейся при 2050см^{-1} . Авторам работы [17] удалось определить константы образования смешанных оксохлоро-1,2,4-тиразолтиольных комплексов Re(V) в среде 6N HCl при различных температурах потенциометрическим методом. С увеличением температуры устойчивость комплексов уменьшается.

Авторы [18] приводят данные по изучению инфракрасных спектров галогенидных комплексов некоторых двухвалентных переходных металлов с 4-амино-1,2,4-триазолом. Выявлено изменение частот, относящихся к валентным колебаниям (M-N) в ряду $\text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Zn}$. Некоторые сведения о комплексообразовании меди (II) с 1,2,4-триазолом приведены в работе [19]. Методом рентгеноструктурного анализа исследовано координационное соединение меди (II) с 1,2,4-триазолом.

Для комплексного соединения состава $[(\text{H}_2\text{O})_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3)_2\text{Ni}]_2$, $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_6](\text{H}_2\text{O})_2$ изучена кристаллическая структура [20]. Комплексообразование марганца (II) с производными 1,2,4-триазола потенциометрическим методом исследовано авторами [21]. Показано, что численные значения констант устойчивости комплексов зависят от кислотно-основных свойств лигандов.

В работе [22] исследованы люминесцентные спектры комплексов $[\text{ReQ}_2\text{L}] \cdot (\text{PF}_6)$, где Q-Dipry, L-3,5-бис-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазол (I) и $[\text{ReQ}_2\text{L}] \cdot (\text{PF}_6)_3$ (II) при 277-298K. Данные о синтезе и исследовании

координационных соединений азидов некоторых двухвалентных металлов с карбогидразидом и 4-амино-1,2,4-триазолом приведены авторами [23]. Выявлено, что 4-амино-1,2,4-триазол с ионами металлов образует комплексные соединения состава $[Me(AT)_2(N_3)_2]$, где Me-никель, медь, марганец и цинк. С никелем удалось еще получить и комплекс состава $[Ni(AT)_4(N_3)_2]$. В работе [24] приведены методики синтеза и исследованы координационные соединения хлоратов, боратов и нитратов металлов с 4-амино-1,2,4-триазолом. Комплексные соединения Cr (III), Mn (III), Fe(III) и Co(III) с 3-гидроксифенил-1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-гидроксифенил-4-гидоксибензилиден-1,2,4-триазолин-5-тионом получены в работе [25]. На основании инфракрасных спектров сделано отнесение полос как некоординированного лиганда, так и его координационного соединения с Ni, Cu и Co. При исследовании комплексных соединений различных металлов с 1,2,4-триазол-5-тионом авторы работ [26, 27] пришли к выводу, что если лиганд-1,2,4-триазол-5-тион находится в тиоамидной форме, то вполне вероятно его бидентатная координация с атомами металлов посредством атомов серы и азота. Координационные соединения ряда переходных металлов с 4-этил-1,2,4-триазолом получены авторами [28].

Комплексные соединения Cu (II) и Co (III) с полидентатными лигандами-нитрофурановыми производимы 1-амино-1,3,4-триазола и их биологическая активность изучена авторами работы [29]. Координационные соединения общего состава $CoL_2(NCS)_2$, $CuLBr_2 \cdot H_2O$, $CoL_2Cl_2 \cdot H_2O$, CuL_2NO_3 , $CuLCl_2 \cdot H_2O$ и $CoLBr_2 \cdot H_2O$ (где L-3,5-дифенил-4-амино-1,2,4-триазол) были выделены авторами [30] из этанольно-гексановых растворов при мольных соотношениях металла к лиганду, равной $Me:L=1:1,5$; $1,5:1$ и $2:1$. Выявлено, что в составе всех комплексных соединений органический лиганд координирован с атомом металла монодентатно посредством атома N(1) гетероцикла. Методики синтеза комплексных соединений ряда металлов с 1,2,4-триазолом и его одно-, двух и трехзамещенными производными разработаны авторами [31]. С использованием ряда физико-химических методов охарактеризован состав и строение

синтезированных координационных соединений. Выявлено, что 3,4-, 3,5- и 3,4,5-замещенные 1,2,4-триазола, где в положениях 1 и 2 отсутствуют заместители координируют с металлами преимущественно как бидентато-мостиковые лиганды атомами N(1) и N(2) гетероцикла. Однако, при переходе к 1,2,4-триазолам, которые в боковой цепи имеют заместители, координация с металлами закономерно меняется на бидентатно-циклической. В работе [32] приведены данные о синтезе и исследовании комплексных соединений некоторых металлов с 3-винилтио-1,2,4-триазолами. Авторами [33] приводятся данные по изучению процесса комплексообразования 3-метил-4-амино-5-меркапто-1,2,4-триазола с ионами кобальта, никеля и меди в водно-спиртовом растворе в присутствии формальдегида или ацетона. На основании данных элементного анализа, ИК-спектроскопии и масс-спектроскопии установлено, что при комплексообразовании в системах Co^{2+} , Ni^{2+} - 3 – метил – 4 – амино – 5 – меркапто - 1,2,4 – триазол - формальдегид осуществляется темплатный синтез, в результате которого образуются координационные соединения ML с новым хелатным лигандом H_2L , сформировавшимся в результате конденсации двух молекул 3-метил-4-амино-5-меркапто-1,2,4-триазола и двух молекул формальдегида по концевой аминогруппе 3-метил-4-амино-5-меркапто-1,2,4-триазола и содержащим фрагмент $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$. На основании экспериментальных исследований авторы [34] выявили, что при взаимодействии Cu (II) с 4-амино-1,2,4-триазолом образуются комплексы, которые более прочны в этаноле, чем в пропандиол-1,2,4-карбонате. Влияние природы внешнесферного тетрафтороборатного иона на состав и строение координационных соединений цинка(II), кальция(II), кобальта(II), никеля (II) и свинца (II) с производными триазола изучены в работе [35]. Авторами [36] синтезированы комплексные соединения Ni(II) и Cu(II) с 4-амино-3,5-дигидразино-1,2,4-триазолом. На основании спектрохимических и магнетохимических исследований показано, что лиганд-4-амино-3,5-дигидразино-1,2,4-триазол к Ni(II) и Cu(II) координируется как полидентатный лиганд.

Потенциометрическим методом исследован процесс комплексообразования Cu(II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl [37]. Определены значения ступенчатых констант образования 3-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов меди (II) при 298К. Установлено, что процесс комплексообразования между медью (II) и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 протекает ступенчато с образованием четырёх комплексных форм. В [38] получены координационные соединения Cu(II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в нейтральной и водно-этанольной среде. В ИК-спектрах комплексов состава $[\text{CuL}_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CuL}_2^1(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_2$ по изменению интенсивности и месторасположения полос, поглощения характерных для $\nu(\text{C}=\text{S})$ группы при 810cm^{-1} и 785cm^{-1} , авторы работы предлагают монодентатную координацию молекулы 1,2,4-триазолтиола-5 к центральному иону, через атом серы тионной группы. Полосы валентно-деформационных колебаний $\nu(\text{SO}_4)$ в спектрах координационных соединений, составов: $[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$, $[\text{CuL}_2]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CuL}_2^1(\text{H}_2\text{O})]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проявляются в области 495cm^{-1} , 765cm^{-1} , 981cm^{-1} и 1020cm^{-1} , которые подтверждают наличие внешнесферных сульфат ионов в составе синтезированных соединений.

Авторами работы [39] разработан метод синтеза бромидного комплекса Hg(II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом. В $[\text{HgL}_2\text{Br}_2]$ координационное число Hg(II) равно четырем, комплекс кристаллизуется в орторомбическую сингонию с пространственной группой $P2_1/c$, в которой углы $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=94,708(12^\circ)$. В [40] описан синтез, строение комплексов железа(II), меди(II) и цинка с гидразоном пиридинкарбальдегида и 3-амино-1,2,4-триазолил-5-карбоновой кислотой. Установлено, что взаимодействие сульфатов железа (II), меди (II) и цинка с гидразоном пиридинкарбальдегида и 3-амино-1,2,4-триазолил-5-карбоновой кислоты (L) в водно-этанольном растворе приводит к образованию координационных соединений, состав которых по данным элементного и термического анализа отвечает формулам $[\text{FeL}_2]\text{SO}_4$, $[\text{Cu}_2\text{L}_2 \cdot 2\text{EtOH}](\text{SO}_4)_2$ и $[\text{Zn}_2\text{L}_2 \cdot 2\text{EtOH}](\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Авторами [41] синтезированы комплексы кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с 4-(1-амино-1-этилидиен) амино-1,2,4-триазолом состава: $[M_3L_6(H_2O)_6]A_6$ ($M=Co^{2+}$ и Ni^{2+} ; $A=NO_3^-$ и Cl^-), $[M_3L_6(H_2O)_6](ClO_4)_6 \cdot solv$ ($M=Co^{2+}$ и Ni^{2+} ; $solv=H_2O$ и C_2H_5OH) и полиядерные комплексы меди (II) состава: $\{[CuL_2(H_2O)_2]A_2\}_n$ ($A=NO_3^-$ и Cl^-).

В [42] изучен процесс комплексообразования Fe(II) с N-замещенным 1,2,4-триазолтиолом в сернокислой среде. Установлен характер комплексообразования, количество частиц в растворе и изменение устойчивости комплексов от содержания органического лиганда во внутренней сфере комплекса. Авторы [43] исследуя комплексообразование Mo(V) с 1,2,4-триазолом установили ступенчатый характер процесса комплексообразования и заметили, что устойчивость комплексов зависит от многочисленных факторов, в том числе от числа лигандов во внутренней координационной сфере.

Сафармамадовым С.М., Мубораккадамовым Д.А. и Мабаткадамовой К.С. в [44] методом потенциометрического титрования изучен процесс комплексообразования в системе золото(III)-1-фурфурилденамино-1,3,4-триазол- H_2O при температуре 308K. Показано, что в этой системе образуются три комплексные частицы состава $[AuL]^{3+}$, $[AuL_2]^{3+}$ и $[AuL_3]^{3+}$.

Анализ литературных источников по комплексным соединениям ионов переходных металлов с 1,2,4-триазолом и его производными показал, что способ координации лигандов указанного класса зависит не только от природы металла-комплексообразователя и органического лиганда, но и от среды раствора в которой проводятся синтезы.

1.2. Устойчивость комплексов серебра с органическими лигандами в водных и водно-органических растворителях

Проведенный нами литературный обзор показал, что данные о количественных характеристиках комплексообразования Ag(I) с органическими лигандами в большинстве случаев получены методом потенциометрии. Так, в работе [45] в интервале температур 15-35⁰C методом потенциометрии

определены термодинамические характеристики образования комплексов серебра(I) с краун-эфиром 18К6. Показана применимость регрессионного анализа для обработки экспериментальных данных с учетом взаимной компенсации влияния температуры на энтальпийный и энтропийный вклады в энергию Гиббса реакции комплексообразования.

Авторами работы [46] исследовано взаимодействие Ag(I) с N,N' -этилентимочевинной при $15\text{-}55^\circ\text{C}$. На основании проведенных исследований показано, что Ag(I) с N,N' -этилентимочевинной вступает в ступенчатое комплексообразование. Установлено, что изменение температуры мало влияет на устойчивость образующихся в растворе комплексов. В [47] проведено спектрофотометрическое и рН-потенциометрическое исследование комплексообразования серебра(I) с ампициллином, оксациллином, цефазаллином и цефотоксином. Установлены области рН формирования и существования комплексов при заданных концентрациях серебра(I) и лиганда, их мольный состав. Показано преимущество образования $[\text{AgL}_2]^-$ комплексов при изменении рН среды. Рассчитаны константы устойчивости комплексов. По данным рН – метрического метода установлено, что в системе серебро(I)- β -лактамный антибиотик в зависимости от рН раствора образуются, комплексы состава: AgL при рН 4,2-5,8 и $[\text{AgL}_2]^-$ при рН 8,1-9,5. Авторы [48] потенциометрическим методом изучали комплексообразование серебра(I) с 4-метилпиридином, 2- и 4-аминопиридинами в водных, водно-этанольных, водно-пропанольных и водно-ацетоновых растворах. В этих же растворах определены значения pK_a лигандов. Показано, что при добавлении к воде органического растворителя устойчивость комплексов Ag(I) с этими лигандами изменяется различно. Для соединений с 4-метилпиридином наблюдается понижение устойчивости, для соединений с аминопиридинами устойчивость во всех случаях возрастает. Авторами [49] потенциометрически исследовано комплексообразование серебра(I) с тиомочевинной (L_1), фенилтиомочевинной (L_2), о-толилтиомочевинной (L_3), N-ацетилтиомочевинной (L_4) и 1-фенил-4,5-

диоксиимидазолидинтионом-2 (L_5) и определены константы устойчивости этих комплексных соединений в водно-диметилсульфоксидных и водно-формамидных растворах при 298K и ионной силе 0,2 моль/л. Установлено, что для всех смесей растворителей устойчивость комплексов Ag(I) с производными тиомочевины уменьшается в ряду: $L_1 \sim L_2 \sim L_3 > L_4 > L_5$. Авторами работы [50] изучено комплексообразование нитрата серебра с гетероциклическими аминами. Показана взаимосвязь между содержанием в растворе этанола на устойчивость комплексов серебра(I) с имидазолом, 3-аминопиридином, никотинамидом, 5-бром-2-аминопиридином и хинолином в водно-этанольных растворах. Установлено, что устойчивость комплексов серебра(I) с имидазолом, 3-аминопиридином растет с увеличением концентрации этанола в растворе, а устойчивость комплексов серебра(I) с остальными аминами приходит через минимум.

В [51] исследовано комплексообразование серебра(I) с тиомочевинной (L) и роданид ионом в водно-диметилсульфоксидных растворах. Показано, что при больших концентрациях диметилсульфоксида происходит резкое увеличение количества молекул растворителя в координационной сфере иона серебра и резкий рост функции Ледена, в связи с тем невозможно количественно определить состав и устойчивость более высококоординированных комплексов серебра. Установлено, что в водно-диметилсульфоксидных растворах, содержащих до 60% диметилсульфоксида образуются, как и в водном растворе, комплексы состава $[Ag(SCN)_n]^{1-n}$ и $[AgL_n]^+$, где $n = 2, 3, 4$. В области интенсивной пересольватации (>60% диметилсульфоксида) комплекс $[AgL_4]^+$ исчезает. Влияние диметилсульфоксида на устойчивость роданидных комплексов объясняется ионным характером лиганда. Малые концентрации диметилсульфоксида слабо влияют на состав и устойчивость тиомочевинных комплексов серебра. В области пересольватации (>60%) диметилсульфоксида наблюдается некоторое уменьшение устойчивости тиомочевинных комплексов серебра(I). Комплексообразование серебра(I) с тиомочевинной в водных и водно-

спиртовых растворах исследовали авторы [52]. Показано, что с возрастанием концентрации метанола, этанола и пропанола в растворе константа устойчивости комплексных соединений серебра(I) с тиомочевинной возрастает. Установлено, что серебро (I) с тиомочевинной при её избытке в растворе во всех изученных растворителях образует комплекс $\text{Ag}(\text{Thio})_3^+$. В [53] потенциометрическим методом изучено комплексообразование серебра(I) с моноэтаноламином в воде, метаноле и этаноле. Определен состав комплексов и вычислены их константы устойчивости. Показано, что в водном растворе образуются комплексы состава $[\text{Ag}(\text{МЭА})]^+$ и $[\text{Ag}(\text{МЭА})_2]^+$, а комплекс состава $[\text{Ag}(\text{МЭА})_3]^+$ не образуется. Однако, авторы работы [54] обнаружили в неводном растворителе комплексное соединение состава $[\text{Ag}(\text{МЭА})_3]^+$. Показано, что влияние органического растворителя проявляется в повышении константы устойчивости и в образовании комплексов с более высокой координацией лиганда. У комплексов с одной и двумя координированными молекулами моноэтаноламина константа устойчивости в метаноле и этаноле одинаковы, но они на порядок выше, чем в воде. Авторами работы [55] потенциометрическим методом исследовано комплексообразование $\text{Cu}(\text{I})$ и $\text{Ag}(\text{I})$ с диизопропил-, диизоамил-, гептилизопропил-, октилбутил-, децилэтилсульфидами и 2-циклогексилтиометил-1-фенил-1-пропаноном в ацетоне и ацетонитриле. Показано, что серебро(I) образует с указанными лигандами более прочные комплексы, чем медь(I). Авторами [56] исследовали комплексообразование серебра(I) с некоторыми аминокислотами. Потенциометрическим методом в водных растворах определены константы ионизации аспарагиновой кислоты, метионина, глицина и константы устойчивости комплексов этих аминокислот с серебром(I). Установлено, что в интервале концентрации аминокислот $(1 \div 10) \cdot 10^{-2}$ моль/л, серебра(I) $(5 \div 9) \cdot 10^{-5}$ моль/л образуются комплексы AgL и AgL_2 . Авторы работы [57] изучали процесс комплексообразования серебра(I) с моноэтаноламином рН-потенциометрически и потенциометрическим методом. Константы устойчивости

моноэтаноламинных комплексов серебра(I) оказались равными $\lg K_1=3,15$ и $\lg K_2=3,50$.

Авторы [58], используя методы потенциометрического титрования и колориметрии, определили константы устойчивости и тепловые эффекты реакций образования комплексов серебра(I) с 2,2'-дипиридилем в водно-ацетоновых растворах при 298,15К. Установлено, что при увеличении концентрации ацетона в растворе устойчивость моно и бикомплексов серебра(I) с 2,2'-дипиридилем несколько возрастает. Показано, что состав водно-ацетонового растворителя влияет на изменение термодинамических характеристик реакции ступенчатого комплексообразования серебра(I) с 2,2'-дипиридилем. В [59] показано, что моноэтаноламин с серебром (I) в водно-спиртовых растворах образует три комплексные частицы, а триэтаноламин образует три комплекса только от чистой воды до концентрации 40% спирта, при концентрации спирта от 40% до 100% образует два комплекса. В [60] исследовано комплексообразование AgNO_3 и $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ с гексаметилентетрамином в водных, водно-этанольных и водно-ацетоновых растворах, содержащих 25, 50 и 75 объемн.% органического растворителя. Для определения состава и устойчивости образующихся комплексных соединений был применен метод Ледена. Калориметрическим методом рассчитаны термодинамические функции образования моно- и бикомплексов серебра(I) с этилендиамином в широком интервале составов метанол-диметилформамидных растворителей при 25⁰С [61]. Рассмотрено влияние состава смешанного растворителя на термодинамические характеристики реакций комплексообразования и сольватации реагентов. Показано, что с увеличением концентрации ДМФА в растворе экзотермичность реакции комплексообразования серебра(I) с этилендиамином по обеим ступеням уменьшается. Авторами работы [62] определены термодинамические константы устойчивости серебра(I) с 18-краун-6-эфиров (18К6) в смешанных водных растворах изопропилового спирта, ацетона, диметилсульфоксида и

диметилформаида. Устойчивость комплексов серебра(I) с 18К6 в смешанных ВОР различного состава можно представить как комбинацию нескольких равновесий, учитывающих замещение молекул воды в гидратной оболочке иона металла на лиганд и молекулы растворителя. В работе [63] определены константы образования комплексов серебра(I) с пиридином (Py) в пропиленкарбонате потенциометрическим методом.

Авторами работы [64] найдено некоторое упрочнение связей $Ag^+ - SCN^-$, $Ag^+ - Thio$ в смешанных комплексах по сравнению с индивидуальными. Обсуждается вопрос, связанный со взаимным замещением SCN^- и тиомочевины в смешанных комплексах на основе величин констант устойчивости. В работе [65] изучено равновесие образования тиомочевинных комплексов серебра(I). Максимальное число молекул тиомочевины, связанных ионом $Ag(I)$ найдено из зависимостей $lgC_{Ag}/[Ag^+]$ от $-lg[Thio]$. Показано, что в этой системе образуются комплексы $[Ag(Thio)]^+$ и $[Ag(Thio)_2]^+$. Показано, что изменение ионной силы раствора мало влияет на устойчивость тиомочевинных комплексов $Ag(I)$. В работе [66] сообщается о влиянии состава водно-ацетонитрильного раствора на устойчивость комплексов серебра(I) с 2,2'-дипиридиллом.

Потенциометрическим методом изучено влияние состава раствора вода-этанол и вода-диметилсульфоксид на состав и устойчивость комплексов серебра(I) с никотинамидом при ионной силе 0,25моль/л и температуре 298К [67]. Установлено, что при повышении концентрации этанола в смешанном растворителе наблюдается увеличение устойчивости комплекса серебра(I) с никотинамидом. С увеличением концентрации диметилсульфоксида устойчивость исследуемого комплекса уменьшается. Таким образом, данные об изменении сольватного состояния центрального иона в водных растворах, этанола и диметилсульфоксида коррелируют с изменением устойчивости комплексов серебра с никотинамидами в этих средах. Авторами работы [68] изучено комплексообразование $Ag(I)$ и $Cu(I)$ с шиффовыми основаниями типа $R - CH=N - CH_2 - CH_2 - N=CH - R$ и показано образование комплексов $[MeL]^+$ и $[MeL_2]^+$.

Авторами работы [69] исследовано кинетическим методом равновесие в системе Ag (I)–ацетонитрил. Установлено, что в этой системе образуется комплексное соединение AgCH_3CN^+ и определена его устойчивость. Значение константы устойчивости β_1 этого комплекса равно $7,7 \pm 0,6$ лог.ед. при 40°C . Методом растворимости также подтверждено образование комплекса Ag (I) с ацетонитрилом, отвечающее составу AgCH_3CN^+ . Авторами работы [70] исследовано комплексообразование серебра(I) с 2,2'-дипиридиллом, пиридином и этилендиамином в смешанном растворителе метанол-ДМФА. Установлено, что при переходе от метанола к ДМФА экзотермичность реакции образования всех комплексов уменьшается. На основании потенциометрического метода авторами [71] исследованы системы $[\text{Ag}(\text{Thio})_2\text{SO}_4]$ -Thio- H_2SO_4 - H_2O и Ag_2SO_4 -Thio- H_2SO_4 - H_2O . Максимальное число молекул тиомочевины, присоединенных серебром (I) найдены из зависимости $\varphi_p = -f(\lg[\text{Thio}])$. Показано, что в этой системе угловой коэффициент прямой равен 0,177. Из этих данных можно ожидать, что серебро (I) в растворе находится в основном в виде комплексного соединения $[\text{Ag}(\text{L})_3]^+$. Константа образования этого комплекса при 25°C и ионной силе 0,1 моль/л приблизительно равна 13 лог.ед.

Авторами [72] методом потенциометрического титрования исследован процесс комплексообразования серебра(I) с тиокарбогидразидом в водном растворе с ионной силой 0,1 моль/л NaNO_3 при 288-328К. Установлено, что серебро(I) с тиокарбогидразидом образует три комплексные частицы. Определены общие константы образования комплексов, устойчивость которых с возрастанием температуры уменьшается. Показано, что введение в молекулу тиосемикарбазида NH_2 группы приводит к возрастанию констант устойчивости комплексов серебра(I). Сравнение характера комплексообразования серебра(I) с тиосемикарбазидом и тиокарбогидразидом показывает, что серебро(I) с обеими лигандами в растворе образует три комплексные частицы, устойчивость которых увеличивается при переходе от тиосемикарбазида (TCS) к тиокарбогидразиду (TKЗ). Так, если общая константа устойчивостей $\lg\beta_3$ для комплекса $\text{Ag}(\text{TKS})_3^+$

составляет 12,76 лог. ед. то для $\text{Ag}(\text{TK3})_3^+$ она равна 13,87 лог. ед. Этот экспериментальный факт может быть связан с увеличением электронной плотности на атоме серы при введении в молекулу тиосемикарбазида NH_2 -группы. Близость численных значений констант устойчивости вышеуказанных комплексов свидетельствует в пользу координации обоих лигандов к серебру(I) посредством атома серы.

В работе [73] исследовано комплексообразование серебра(I) с глицинат-ионом в ВОР. Установлено, что для реакций комплексообразования серебра(I) с глицинат-ионом в смешанных растворителях пересольватация лиганда играет определяющую роль в изменении устойчивости комплексных соединений и термодинамических характеристик реакций комплексообразования.

Процесс комплексообразования серебра(I) с моноэтаноламином, 2-этил- и 2-диэтиламиноэтанолам методом растворимости и потенциометрии изучен авторами [74]. Найдены значение констант нестойкости комплексов, согласно которым устойчивость комплексов уместается в ряду моноэтаноламин, 2-этил- и 2-диэтиламиноэтанол. Авторами [75] методом потенциометрического и калориметрического титрования изучено комплексообразование AgNO_3 с 1,10-дитио-4,7,13,16-тетраоксоциклооктадеканом (ДТТО18К6) в водном растворе. Показано, что AgNO_3 с (ДТТО18К6) в водном растворе при 25°C образует комплексы состава 1:1 и 1:2. Рассчитаны термодинамические параметры образования данных комплексов в растворах.

Авторы [76] потенциометрическим методом исследовали комплексообразование $\text{Ag}(\text{I})$ с тиомочевинной, фенилтиомочевинной и N-ацетилтиомочевинной в водно-диметилформамидных (ДМФА) растворах при 15°C и ионной силе 0,2 моль/л. Рассчитаны константы устойчивости соответствующих комплексов серебра(I) в изученных смесях растворителей. Показано, что общие константы устойчивости комплексов серебра(I) с тиомочевинной и ее производными с возрастанием концентрации ДМФ увеличиваются. Значения общей константы устойчивости ($\lg\beta_3$) комплексов Ag

(I) с тиомочевинной, фенилтиомочевинной и N-ацетилтиомочевинной изменяются следующим образом:

Лиганд	Содержание воды в растворе (моль/л)			
	lg β_3 log.ед.			
	40	30	20	10
Тиомочевина	10,35	10,45	10,91	11,30
Фенилтиомочевина	11,90	11,25	12,50	13,00
N-ацетилтиомочевина	13,34	13,43	14,20	14,54

Зависимость устойчивости изученных комплексов от природы замещающей группы в молекуле тиомочевинной имеет сложный характер.

Авторами работы [77] изучено комплексообразование перхлората серебра(I) и свинца (II) с битиофен-содержащим стирилбензодитиа-18-краун-6-эфиром (L) в ацетонитриле с использованием методов спектрофотометрического титрования, потенциометрии и ЯМР спектроскопии на ядрах ^{13}C и ^1H . Показано, что свинец образует с L комплекс состава 1:1, а серебро (I) связывается с лигандом в отношениях 1:1 и 1:2. Найдены значения констант устойчивости для этих комплексов. Установлено, что общая константа устойчивости комплекса AgL^+ равна $5,10 \pm 0,08$ лог.ед., а для AgL_2^+ она составляет $9,08 \pm 0,12$ лог.ед.

В [78] сообщается о влиянии состава метанол-диметилформамидного и ацетонитрил-диметилсульфоксидного растворителей на термодинамику реакций комплексообразования серебра(I) с 18К6 и сольватацию реагентов. Показано, что закономерности в изменении термодинамик и их функций образования коронатов серебра(I) в бинарных смесях неводных растворителей заметно отличаются от ранее установленных для водно-органических систем.

Проведенный литературный обзор по комплексообразованию серебра(I) с органическими лигандами в ВО и ВОР показал, что этот процесс изучен в основном для производных тиомочевинной, тиосемикарбазида и некоторых аминов. При этом показано 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 даже противоречивы.

1.3. Комплексные соединения серебра(I) с органическими лигандами

В предыдущем подразделе нами были приведены данные о количественных характеристиках реакций комплексообразования Ag(I) с органическими лигандами в растворах. Вместе с тем очень важным являются сведения о составе и строении координационных соединений, полученные в твердом виде. Перспективность комплексообразования с ионом серебра(I) как способа расширения спектра действия известных лекарственных средств, в частности сульфаниламидов и производных пирокатехина описаны в литературе. В последние годы проводятся интенсивные исследования для выявления антимикробной активности комплексов серебра(I) с имидазолами, тетразолами, аминокислотами, салициловой, тиосалициловой, 2-меркаптотикотиновой и тиояблочной кислотами, сульфониламидами и другими органическими лигандами [79]. Для создания эффективных лекарственных средств широкого спектра действия в комбинированной терапии смешанных инфекций могут быть перспективными комплексы серебра(I) с производными 1,2,4-триазола, так как этот класс органических соединений обладает целым рядом биологически активных свойств. В работе [80] исследована кристаллическая структура смешанно лигандного комплекса кислого иминодиацетата Ag(I). Уточнен состав соединения $[Ag(C_2H_4NO_4)(NO_3)(H_2O)]_n$ являющегося координационным полимером. Показано, что входящие в состав комплекса лиганды NO_3^- и H_2O образуют сравнительно слабые координационные связи с атомами серебра. Рассмотрена система водородных связей в структуре и установлено образование цепочки водородных связей между разупорядоченными молекулами H_2O . Работа [81] посвящена синтезу координационных соединений $Ag(ДТК)NO_3$ и $Pd(ДТК)X_2$, где ДТК-4,713,16-тетраоксо-1,10-дитиоциклооктадекан, X-Cl, Br, I и

SCN. Для определения способа координации ионов Ag^+ и Pd^{2+} к ДТК использован метод ИК-спектроскопии. Сняты ИК-спектры свободной ДТК и выделенных комплексов состава: $\text{Ag}(\text{ДТК})\text{NO}_3$, PdДТКCl_2 , PdДТКBr_2 , PdДТКJ_2 и $\text{PdДТК}(\text{SCN})_2$. Установлено, что в области $200\text{-}450\text{см}^{-1}$ проявляются полосы, относящиеся к колебанию $\nu(\text{M}=\text{S})$, что свидетельствует о координации атома серы макроцикла к металлу. В [82] описан синтез и характеристики комплексов серебра(I) и некоторых переходных металлов с 4-амино-5-меркапто-3-(0-толуоксометил)-1,2,4-триазолом. На основе аналитических результатов, электронной и ИК-спектроскопии, измерений магнитной восприимчивости предложены структуры комплексов. Авторами работы [83] методом дериватографии изучено термическое разложение ионных комплексов серебра, полученных в системах диметилсульфоксид-НХ и диметилсульфоксид-НХ-кетон состава $[\text{Me}_3\text{S}^+]\text{Ag}_2\text{X}_3^-$, $[\text{Me}_3\text{S}^+]\text{AgBr}_3^-$, $[\text{Me}_3\text{S}^+ \text{CH}_2\text{COR}]\text{AgX}_2^-$. Где $\text{R} = \text{CH}_3$; C_2H_5 ; $\text{X} = \text{Br}^-$, I^- . Продукты термического разложения комплексов исследованы методом ИК-спектроскопии. Установлено, что конечным продуктом термолиза всех исследованных комплексов серебра является галогенид серебра.

Авторами работы [84] получены теоретические оценки сдвигов частот колебаний связей $\text{C}\equiv\text{N}$ в комплексах $\text{Ag}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ по отношению к соответствующей величине в лиганде $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{N}$. В рассчитанных электронных спектрах можно выделить полосы, сопоставимые с наблюдаемыми экспериментально в области $\sim 300\text{-}450\text{нм}$ и отнесенными к продукту взаимодействия 4-пентил-4'-цианобифенила с серебром (I). Полосы поглощения в указанной области соответствуют переходам с переносом заряда типа «лиганд-металл». В [85] при взаимодействии солей имидазолия и оксида серебра Ag_2O в ацетонитриле были получены комплексы серебра. Полученные соединения исследованы методом ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Автором [86] получены и идентифицированы координационные соединения 1,5-диаминотетразола с нитратом серебра(I), содержащие 1, 2 и 3 молекулы лиганда и координационные соединения перхлората серебра(I) с тремя

молекулами 1,5-диаминотетразола. Нитрат 1,5-диаминотетразола обладает максимальной скоростью горения, равное 80мм/с при давлении 10 МПа. Установлено, что скорости горения всех трех координационных соединений 1,5-диаминотетразола с нитратом серебра мало отличаются между собой и близки к скорости горения нитрата 1,5-диаминотетразола. Скорость горения координационных соединений 1,5-диаминотетразола с перхлоратом серебра в области высоких давлений существенно выше, чем у перхлората 1,5-диаминотетразола. Авторами [87] были синтезированы комплексы меди(I) и серебра(I) с рядом полифункциональных тиомочевин, различающихся строением мостикового фрагмента Z. По данным ИК, ЯМР и рентгеноструктурного анализа в синтезированных комплексах меди(I) и серебра(I) с трифенилфосфином в качестве дополнительного лиганда всегда реализуется бидентатное 1,5-S,S'-хелатирование, а катионы металлов находятся в тетраэдрическом окружении MP_2S_2 . Авторы работы [88] синтезировали полистиролы и полиметилметакрилаты, содержащие в макромолекуле фрагменты β-дикетонатов Ag(I), Co(II) и (III) и Cu(II). Изучены их бактерицидные свойства по отношению к грамотрицательным микроорганизмам *P. aeruginosa* и *E. coli*. Показана высокая бактерицидная активность полистирольных пленок, содержащих хелаты серебра. В работе [89] были синтезированы комплексные соединения меди (II) и серебра(I) с 5-метил-1-(4-метилфенил)-1,3,4-триазола-карбоновой кислоты состава $[CuL_2(MeOH)]$ и $[Ag_2L(HL)_2(MeOH)]$. Авторами работы [90] получен двухядерный комплекс серебра(I) с 7,8-дигидро-7-оксо-1,2,4-триазоло [4,3-A] пиримидином (L) состава $[Ag_2L_2(NO_3)_2]$. Координация L к иону Ag(I) осуществляется через атомы азота триазольного кольца.

Два новых комплекса меди(II) и серебра(I) с 1,3,4-дитиотиадиазол-лигандами на основе HL^1 [N-(5-метил-1,3,4-тиадиазол-2-ил)-4-пиридинкарбоксамид] и H_2L^2 [2,5-дипропаноламино-1,3,4-тиадиазол] были синтезированы и охарактеризованы элементным анализом, ИК-спектроскопией и рентгенофазовым анализом в работе [91]. Рентгеноструктурные исследования

показали, что комплексы состава $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2(\text{BF}_4)(\text{OH})]_\infty$ и $[\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{L}^2)_2(\text{HL}^2)(\text{PF}_6)]_\infty$ имеют димерное строение.

В работе [92] описывается взаимодействие серебра(I) и трифенилфосфина в метаноле в молярных отношениях 1:1 и перекристаллизация продукта из толуола. Соединение представляет собой нейтральный комплекс состава $[\text{Ag}(\text{PPH}_3)_2\text{NO}_3] \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ в котором атом Ag находится в тетраэдрическом окружении из двух трифенилфосфиновых лигандов и нитрат ионов. Трифенилфосфин координирован ионом серебра бидентатно.

Комплекс серебра(I) состава $[\text{Ag}(2,2\text{-bipy})(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3)] \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3)$ был синтезирован авторами работы [93]. Кристаллографические данные для комплекса были следующими: моноклинная, пространственная группа Cc, $A=27.4089(13)$, $b=10.2897(5)$, $c=12.0024(6)$, $\beta=111.864(4)^\circ$, $M_r=715.49$, $V=3141.5(3)$ ЕЗ, $D_c=1.513$ г/см³, $Z=4$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=0.694$ мм⁻¹, $F(000)=1456$, окончательное $R=0.0473$ и $wR=0.1146$. В полученном комплексе центральный атом Ag(I) находится в треугольной координации. Разнолигандные комплексные соединения Ag(I) состава $\text{Ag}(\text{CCl}_3\text{COO})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NSH})_m\text{H}_2\text{O}_{2-m}$, где $m=1$ и 2 , синтезированы авторами работы [94]. Эти соединения малорастворимы и получены в растворах трихлоруксусной кислоты с молярными концентрациями 0,1-0,5 моль/л. Координационные полимеры $[\text{AgPF}_6(\text{Me}_4\text{Pyz})_2]$ (I) и $[\text{AgPF}_6(2.3\text{-Pyz})_2]$ (II) синтезированы авторами [95]. Определение их структуры показало, что соединение (I) состоит из зигзагообразных полимерных цепочек $[\text{Ag}(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2)]_\infty^+$ и октаэдрических анионов состава $[\text{PF}_6]^-$. Для Ag^+ характерен плоский трехугольный координационный полиэдр. В соединении (II) наблюдаются квадратные циклы из 2-D катионных слоев. Циклы содержат четыре иона Ag^+ , которые объединены четырьмя молекулами диэтилпиразина образующих мостиковые связи. При этом координационный полиэдр центрального иона-комплексобразователя сформирован в форме нерегулярного четырех вершинника.

В работе [96] на основе данных показателя преломления и результатов анализа жидких и твердых фаз изучено взаимодействие в системе $\text{AgNO}_3\text{-NA}_3\text{X-(NH}_2)_2\text{CS-H}_2\text{O}$ (X-PO_4^{3-} , AsO_4^{2-}). Показано, что взаимодействие в указанной системе приводит к осаждению соединений $\text{Ag}_3\text{PO}_4 \cdot 6(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ и $\text{Ag}_3\text{PO}_4 \cdot 6(\text{NH}_2)_2\text{CS} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Методом рентгенографии установлена их индивидуальность. О синтезе комплексного соединения серебра состава $\text{Ag}(\text{Thio})_2\text{CN}$ сообщено в [97]. Соединение получено в виде мелких пластинок. Оно нерастворимо ни в воде и ни в органических растворителях. Соединение имеет сероватый оттенок и перламутровый блеск. Индивидуальность соединения установлена данными показателей преломления и методом рентгенографии. На основе данных ИК-спектров сделано предположение о координации тиомочевины с серебром через атом серы. Синтез и исследование координационных соединений $\text{Ag}(\text{ДТК})\text{NO}_3$ и $\text{Pd}(\text{ДТК})\text{X}_2$ (где ДТК- 4,7,13,16-тетраоксо-1,10-дитиоциклоокадекан, X-Cl , Br , I и SCN) описано в [98]. Координация лиганда к обоим металлам осуществляется по атому серы макроцикла. Об этом свидетельствуют данные ИК- и ЯМР-спектроскопии. Полосы поглощения карбонильной группы макроцикла при образовании комплексных соединений не меняются, что указывает об отсутствии координации металлов с кислородом карбонильной группы макроцикла.

В работе [99] сообщается о синтезе координационного соединения $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{SO}_3)(2,3\text{-Et}_2\text{Pyz})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (где 2,3- Et_2Pyz —диэтилпиразин) имеющего полимерное строение. Атомы серебра в полимере связаны мостиковыми анионами иона CH_3SO_3^- (метансульфонат). В результате образуются димерные блоки $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$. В димере расстояние Ag-Ag составляет $5,16\text{\AA}$. Наряду с атомами кислорода CH_3SO_3^- иона с Ag^+ такие координационные связи образуют 2 атома N лиганда 2,3-диэтилпиразина. Это приводит к образованию цепочки $[\text{Ag}(\text{Et}_2\text{Pyz})]^{+\infty}$, которые по парно объединены ионами CH_3SO_3^- в бесконечные колонки. В полимере наблюдаются водородные связи за счет молекул воды и атомов кислорода, соединенных метансульфонатным анионом. Работа [100]

посвящена синтезу и строению комплексов Pd(I) и Ag(I) с диазаминобензолом и его производными. Комплексы палладия имеют состав $\text{PdCl}_2\text{L}^{\text{I}}$; PdL_2^{II} а серебра AgL^{I} и AgL^{II} . Здесь L^{I} - диазаминобензол и L^{II} -2, 4, 5, 2^I,4^I,5^I-гексахлордиаминобензол. Определены температуры разложения этих соединений: 327-328⁰С (PdL_2^{I}) и 232⁰С (PdL_2^{II}). Факт вхождения лигандов в состав указанных комплексов Pd (I) и Ag (I) установлены спектральными критериями.

Авторами [101] синтезированы многоядерные комплексы никеля (II), серебра(I) и кадмия(II) с β -меркаптоэтиламином состава $\{\text{Cd}[\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]\}\text{NO}_3$ и $\{\text{Ag}[\text{Ni}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]\}\text{NO}_3$. Синтезу и структурному исследованию координационных полимеров $[\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2)]\text{ReO}_4$ (I) и $[\text{Ag}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2)]\text{PF}_6$ (II), где $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$ -пиперазин, посвящена работа [102]. Полимерные цепочки катионного типа наблюдаются в I. В координацию с серебром вступают два атома N соседних лигандов (пиперазина): $\text{Ag}-\text{N}_{\text{средн}}=2,137\text{\AA}$, угол $\text{NAgN}=169,4(3)^0$. Объединение цепочек происходит взаимодействием $\text{Ag}\dots\text{O}(\text{ReO}_4)$ $2,171(8)\text{\AA}$) и водородными связями типа $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$. В II осуществляются также полимерные цепочки катионного типа $[\text{AgL}]^+_{\infty}$. Координация иона Ag^+ , расположенного в центре инверсии, линейная ($\text{Ag}-\text{N}=2,171(9)\text{\AA}$).

Состав и строение координационного соединения $[\text{AgNO}_3(\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_2)]$ установлено авторами [103]. В комплексе два иона Ag^+ образуют centrosymmetric циклы с двумя молекулами триметилендипепиридина. Координация иона Ag^+ близка к линейной: $\text{Ag}(1)-\text{N}(1)$ $2,192(5)$, $\text{Ag}(1)-\text{N}(2)$ $2,212(5)$ \AA , угол $\text{N}(1)\text{Ag}(1)\text{N}(2)$ $162,7(2)^0$. Связь, ($\text{Ag}(1)\dots\text{O}(1)$ $2,783(5)$, $\text{Ag}(1)-\text{O}(3)\text{N}(1)\text{Ag}(1)\text{N}(2)$ $162,7(2)^0$). Эти связи объединяют циклы в ленты.

На основе данных показателя преломления, растворимости и анализов осадка установлено образование малорастворимого комплекса $2\text{AgNO}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ в системе $2\text{AgNO}_3-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{AgNO}_3-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4-\text{H}_2\text{O}$ [104]. Растворимость $[\text{AgNO}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4]$ при избытке уротропина связана с образованием новых

комплексов. Вычисление константы нестойкости комплексов имеют значения $5,71 \cdot 10^{-4}$ и $1,28 \cdot 10^{-3}$ соответственно.

Методами колебательной ИК-спектроскопии и электрохимии исследовано комплексообразование в системах $\text{AgNO}_3\text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (KBr, KI)- $\text{CH}_3\text{COONa-C}_9\text{H}_6\text{NSH}$ в [105]. Оказалось, что при постепенном добавлении лигандов образуются следующие комплексные соединения $\text{M}[\text{AgL}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NSH})]$, $\text{M}_n[\text{Ag}_n\text{L}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NSH})]$ где M-K^+ и Na^+ . При различных мольных соотношениях Ag:L образуются комплексные соединения с постоянным составом, которые малорастворимы в воде. Элементным микроанализом подтвержден состав комплексов. На основе данных ИК-спектроскопии, особенно по сдвигу полос поглощения лигандов сделано предположение об их способах координации с ионом комплексообразователя.

В работе [106] изучено взаимодействие Ag^+ с 8-азагуанином. При этом использованы различные соотношения соли серебра и лиганда. Определены константы диссоциации 8-азагуанина: $\text{pK}=6,44$, $\text{pK}_2=9,83$, $\text{pK}_3=10,5$ и $\text{pK}_4=10,9$. Изучение потенциометрическим методом взаимодействие AgNO_3 с 8-азагуанином показало, что одной молекулой 8-азагуанина могут связываться от одного до трех атомов серебра.

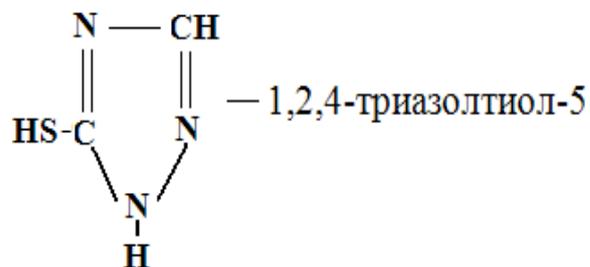
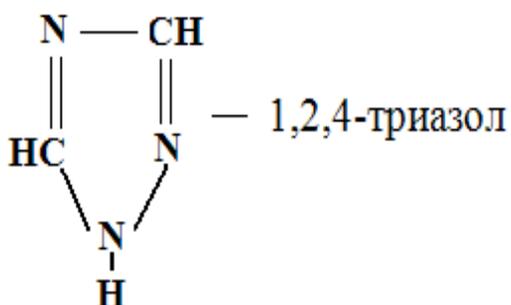
Комплексные соединения Ag (I) с 5-фторурацилом рассматриваются в [107]. Исследование этой системы показало, что в зависимости от соотношения нитрата серебра и 5-фторурацила могут образовываться комплексы различных составов: $\text{Ag}_2(\text{ФУ-Н})$, $\text{K}_2[\text{Ag}_2\text{ФУ-Н}]$ и $[\text{AgФУ}_2]$ (где ФУ- молекула лиганда, а ФУ^- и $(\text{ФУ-Н})^{2-}$ анионные формы диссоциации продукта отщепления одного и двух протонов молекулы 5-фторурацила). Значение логарифма константы неустойчивости комплекса $\text{K}[\text{AgФУ}_2]$ определено методом потенциометрии и равно $\lg\beta=8,18\pm 0,05$.log.ед. По сравнению с 3-меркаптопурином, который с ионом Ag^+ образует монозамещенное и димерное комплексное соединение, 5-фторурацил образует двухзамещенный комплекс.

Образование смешаннолигандных комплексов серебра в водных растворах изучено в работе [108] методами растворимости и потенциометрии. Установлено, что в водном растворе образуются комплексные частицы $\text{AgI}(\text{SeCN})_2^{2-}$, $\text{AgI}(\text{SeCN})(\text{SCN})_2^{2-}$, $\text{Ag}(\text{SeCN})_3(\text{SCN})^{3-}$ и $\text{AgI}_3\text{SeCN}^{3-}$. Рассчитаны константы нестойкости этих частиц. Доказана большая устойчивость смешанных комплексов по сравнению с однородными. Авторами этих работ также синтезированы и изучены следующие комплексы: $\text{KAg}(\text{SeCN})\text{J}_3 \cdot 0,5\text{CH}_3\text{COCH}_3$, $\text{KAg}(\text{SeCN})\text{J}_2$, $\text{KAg}(\text{SeCN})(\text{SCN})$, $\text{KAg}(\text{SeCN})(\text{SCN}) \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$. В работе [109] сообщается о синтезе координационных соединений $\text{Ag}(\text{I})$ с кислородсодержащими лигандами: диметилкарбамидом, тетраметилкарбамидом, пиридин-N-амидом и гексаметилфосфорамидом. Полученные соединения исследованы методом ИК-спектроскопии. Доказано, что лиганды координированы с атомом серебра через атом кислорода.

Исходя из краткого литературного обзора, можно сделать следующие заключения: Способ координации 1,2,4-триазола и его производных к ионам переходных металлов зависит не только от природы металла-комплексобразователя и органического лиганда, но и от среды раствора в которой проводятся синтезы. Появление в молекуле 1,2,4-триазола заместителей, проявляющих донорные свойства очень сильно влияет на её координационную способность. Комплексообразованию серебра(I) с органическими лигандами в ВО и ВОР за исключением производных 1,2,4-триазола посвящено достаточное количество работ. Установлено влияние природы металла, органического лиганда, температуры и состава ВОР на устойчивость комплексов. Вместе с тем выявление закономерности по влиянию заместителя в молекуле органического лиганда, а также состава и природы растворителя на устойчивость и термодинамические характеристики комплексов неоднозначны, а в некоторых случаях и противоречивы.

Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что разработка условий синтеза новых координационных соединений серебра(I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-

триазолтиолом), изучение их физико-химических свойств, выявление факторов, влияющих на устойчивость координационных соединений в водных и водно-органических растворах является актуальной задачей, имеющей как теоретическое, так и практическое значение. При выполнении настоящей работы в качестве органических лигандов были использованы:



ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методики получения комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5

Методика получения $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]$. К раствору, содержащему 0,059 моль/л нитрата серебра в 20 мл H_2O , прибавляли 20 мл 0,059 моль/л раствора 1,2,4-триазола. Наблюдали образование белого осадка. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакуум-эксикаторе над твердым NaOH . Выход составил 90%.

Методика получения $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$. К раствору, содержащему 0,059 моль/л нитрата серебра в 20 мл H_2O , прибавляли 0,117 моль/л раствора 1,2,4-триазола. Происходит образование белого осадка. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 часов. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали в вакуум-эксикаторе до постоянной массы. Выход составил 85%.

Методика получения $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$. К 20 мл H_2O содержащей 0,059 моль/л нитрата серебра, прибавили такой же объём 0,294 моль/л раствора 1,2,4-триазола. При этом происходит образование белого осадка. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым NaOH до постоянной массы. Выход составил 85%.

Методика получения $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_3]\text{ClO}_4$. К раствору, содержащему 0,048 моль/л перхлората серебра в 20 мл H_2O , при перемешивании прибавили равный объём 0,241 моль/л раствора 1,2,4-триазола. Наблюдали образование белого осадка. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали в вакуум-эксикаторе до постоянной массы. Выход составил 78%.

Методика получения $[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]$. К 30 мл 0,0214 моль/л раствора сульфата серебра при интенсивном перемешивании прибавили 20 мл 0,16 моль/л раствора 1,2,4-триазола. Происходит образование белого осадка. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым NaOH до постоянной массы. Выход составил 71%.

Методика получения $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]$. К раствору, содержащему 0,071 моль/л нитрата серебра в 25 мл H_2O , прибавляли 0,0623 моль/л раствора 1,2,4-триазолтиола-5. При этом происходит образование белого осадка. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакуум-эксикаторе над твердым NaOH до постоянной массы. Выход составил 90%.

Методика получения $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$. К раствору, содержащему 0,071 моль/л нитрата серебра в 25 мл H_2O , прибавили 0,17 моль/л раствора 1,2,4-триазолтиола-5. Наблюдали образование белого осадка. Полученный осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакуум-эксикаторе над твердым NaOH до постоянной массы. Выход составил 90%

Методика получения $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. К водному раствору, содержащему 0,071 моль/л нитрата серебра в 25 мл H_2O , прибавляли 0,294 моль/л раствора 1,2,4-триазолтиола-5. При этом происходит образование белого осадка. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым NaOH до постоянной массы. Выход составил 87%

Методика получения $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3\text{Cl}]$. К 35 мл воды прибавили 0,2 г хлорида серебра и, интенсивно перемешивая реакцию смесь, добавляли 20 мл 0,294 моль/л раствора 1,2,4-триазолтиола-5. Растворение хлорида серебра в избытке 1,2,4-триазолтиола-5 происходит через 2-2,5 часа. После того как происходит полное растворение нитрата серебра, раствор в течение 30 мин. ещё остаётся прозрачным, а затем из раствора выпадает осадок белого цвета. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали холодной водой и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым NaOH до постоянной массы. Выход составил 65%.

Методика получения $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3\text{Br}]$. К 35 мл воды прибавили, 0,2 г бромида серебра и, интенсивно перемешивая реакцию смесь, добавляли 20 мл 0,532 моль/л раствора 1,2,4-триазолтиола-5. Растворение бромида серебра в избытке 1,2,4-триазолтиола-5 происходит через 2 часа. После полного

растворения нитрата серебра из раствора выпадает осадок белого цвета. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым NaOH до постоянной массы. Выход составил 63%.

Методика получения $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3\text{SCN}]$. К 35 мл H_2O , содержащей 0,2г роданида серебра при интенсивном перемешивании прибавляли 20 мл 0,604 моль/л раствора 1,2,4-триазолтиола-5. После трёхчасового перемешивания наблюдали растворение роданида серебра в избытке 1,2,4-триазолтиола-5. Через два часа из раствора выпал осадок белого цвета. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым NaOH до постоянной массы. Выход составил 68%.

Таблица 1

Данные элементного анализа комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5

№	Состав комплексов	Найдено, % (Вычислено,%)					
		Ag	C	N	H	S	Г
1	$[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]$	37,86 (39,27)	7,96 (8,73)	19,61 (20,36)	2,89 (2,54)	-	-
2	$[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$	32,28 (33,13)	13,96 (14,72)	29,71 (30,06)	2,39 (2,45)	-	-
3	$[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$	26,64 (27,34)	17,71 (18,23)	34,54 (35,44)	2,51 (2,78)	-	-
4	$[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_3]\text{ClO}_4$	25,11 (26,05)	16,69 (17,37)	30,09 (30,40)	2,13 (2,17)	-	-
5	$[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]$	40,08 (41,38)	8,56 (9,49)	16,41 (19,09)	2,49 (2,68)	6,35 (6,16)	-
6	$[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_3\text{S})(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]$	35,42 (36,36)	7,81 (8,08)	18,09 (18,85)	2,41 (2,36)	10,59 (10,77)	-
7	$[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_3\text{S})_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$	26,54 (27,69)	11,75 (12,31)	24,62 (25,13)	2,56 (2,05)	17,06 (16,41)	-
8	$[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_3\text{S})_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	19,36 (20,49)	14,11 (13,66)	27,74 (26,56)	2,71 (2,84)	19,93 (18,22)	-
9	$[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_3\text{S})_3\text{Cl}]$	23,46 (24,19)	15,25 (16,12)	27,66 (28,22)	1,84 (2,01)	22,46 (21,50)	6,89 (7,95)
10	$[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_3\text{S})_3\text{Br}]$	20,91 (21,99)	13,78 (14,66)	24,81 (25,66)	1,71 (1,83)	18,64 (19,55)	15,46 (16,29)
11	$[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_2\text{H}_3\text{S})_3\text{SCN}]$	22,17 (23,03)	16,98 (17,91)	28,62 (29,85)	1,78 (1,92)	28,34 (27,29)	-

2.2. Методика исследования комплексов Ag(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом в растворе и твердом виде

Для проведения потенциометрического титрования использовали гальванический элемент с переносом, где в качестве индикаторного электрода использовали пластинку из серебра, электродом сравнения служил хлоридсеребряный. Начальная концентрация нитрата серебра равнялась $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а 1,2,4-триазола и 1,2,4-триазолтиола-5 $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л и $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л соответственно. Процесс комплексообразования исследовали в водном и водно-органическом растворе с ионной силой 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 моль/л создаваемой NaNO_3 . Потенциал системы при потенциометрическом титровании измеряли с помощью компаратора напряжения Р-3003. При каждой температуре потенциометрическое титрование проводили три-четыре раза. Равновесное значение потенциала на индикаторном электроде устанавливалось в течение 7-10 минут. Температуру в ячейке поддерживали постоянной при помощи водяного термостата. Равновесную концентрацию иона серебра определяли по уравнению [110]

$$\lg \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]_{\text{T}}} = \frac{E_1 - E_2}{1.985 \cdot 10^{-4} \cdot T}$$

где: $[\text{Ag}^+]$ – равновесная концентрация ионов серебра; $[\text{Ag}^+]_{\text{T}}$ – концентрация ионов серебра в каждой точке титрования с учётом разбавления; E_1 – начальный потенциал системы; E_2 – потенциал системы в каждой точке титрования. Равновесную концентрацию 1,2,4-триазола и 1,2,4-триазолтиола-5 определяли по уравнению [110]

$$\bar{n} = \frac{C_{\text{L}} - [\text{L}]}{C_{\text{Me}} - [\text{Me}]}$$

где: C_{L} – концентрация 1,2,4-триазола (1,2,4-триазолтиола-5) в каждой точке титрования с учётом разбавления; C_{Me} – концентрация ионов Ag^+ в каждой точке титрования; $[\text{L}]$ – равновесная концентрация 1,2,4-триазола (1,2,4-триазолтиола-5); $[\text{Me}]$ – равновесная концентрация Ag^+ в каждой точке титрования; n – количество

присоединенных молекул 1,2,4-триазола (1,2,4-триазолтиолом-5) к иону серебра. Функцию Ледена рассчитывали по уравнению [110]:

$$F_o = [Ag^+]_T - [Ag^+] / [Ag^+] \cdot [L]$$

В качестве исходных соединений для синтеза комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5) использовали $AgNO_3$, Ag_2SO_4 , $AgCl$, $AgBr$, $AgSCN$, и $AgClO_4$ которые получены по методикам, описанным в [111, 112]. 1,2,4-триазол и 1,2,4-триазолтиол-5 синтезировали согласно [113,114]. Серебро, хлор и бром определяли по методу [115], сульфат, перхлорат и нитрат ионы в соответствии с [116,117]. Углерод, азот, серу и водород определяли с использованием прибора «VArio MICRO superuser»

Инфракрасные спектры поглощения полученных соединений при 400-4000 cm^{-1} снимали на спектрофотометре «SHIMADZU». Терморазложение комплексов изучали с использованием дериватографа марки «Q-1500D», системы «Паулик-Паулик-Эрдей» при скорости подъема температуры 20 $^{\circ}C$ /мин. Порошковые рентгенограммы регистрировали на приборе «Дрон-3». Инициирование рентгенограмм проводили методом Стипла - Липсона.

ГЛАВА III. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СЕРЕБРА(I) С 1,2,4-ТРИАЗОЛОМ И 1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ-5

3.1. Комплексообразование серебра(I) с 1,2,4-триазолом

В работах [118,119] и настоящей диссертационной работе нами приводятся результаты исследования процесса комплексообразования серебра(I) с 1,2,4-триазолом (ТР) в интервале 288-318К и ионных силах, равных 0,1; 0,25; 0,5 и 1 моль/л, в ВО и ВОР растворах потенциометрическим методом.

В табл. 2-5 в качестве примера представлены данные потенциометрических измерений и рассчитанные на основании этих данных равновесные концентрации $Ag(I)$ и ТР в системе Ag^+ -1,2,4-триазол- H_2O при ионной силе раствора 0,25 моль/л. Из данных табл. 2-5 видно, что увеличение концентрации 1,2,4-триазола в растворе приводит к уменьшению потенциала индикаторного электрода, что указывает на комплексообразование серебра(I) с 1,2,4-триазолом.

Таблица 2

Данные по определению равновесной концентрации серебра(I), 1,2,4-триазола и функции F_0 по данным потенциометрического титрования при 288К; $C_{ТР}=2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{Ag^+}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $J=0,25$ моль/л $NaNO_3$

Е,В	$\Delta E, В$ эксп.	$\Delta E, В$ рассч.	$C_{ТР} \cdot 10^3$ моль/л	$[Ag] \cdot 10^4$ моль/л	$[ТР] \cdot 10^3$ моль/л	lgF_0	lgF_1	lgF_2
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,342	-	-	-	-	-	-	-	-
0,314	0,028	0,017	0,392	0,31742	0,193	4,03	7,52	-
0,305	0,037	0,033	0,769	0,21666	0,546	3,80	6,53	9,72
0,295	0,047	0,044	1,132	0,14210	0,892	3,80	6,32	9,24
0,289	0,053	0,052	1,481	0,10953	1,237	3,78	6,10	8,78
0,284	0,058	0,058	1,818	0,08792	1,572	3,77	5,97	8,42
0,280	0,062	0,064	2,143	0,07350	1,897	3,77	5,87	8,06
0,277	0,065	0,068	2,456	0,06399	2,212	3,76	5,76	7,38
0,275	0,067	0,072	2,758	0,05802	2,517	3,74	5,62	7,20

0,265	0,077	0,080	3,333	0,03747	3,095	3,84	5,89	7,90
0,259	0,083	0,085	3,871	0,02849	3,638	3,88	5,92	7,93
0,255	0,087	0,091	4,375	0,02350	4,148	3,89	5,90	7,82
0,252	0,090	0,095	4,848	0,02019	4,627	3,90	5,87	7,67
0,250	0,092	0,099	5,294	0,01808	5,079	3,89	5,82	7,42
0,241	0,101	0,106	6,111	0,01188	5,906	3,99	5,95	7,79
0,234	0,108	0,112	6,842	0,00849	6,647	4,06	6,02	7,90
0,230	0,112	0,116	7,500	0,00687	7,315	4,09	6,03	7,87
0,227	0,115	0,121	8,095	0,00580	7,918	4,11	6,02	7,83
0,225	0,117	0,124	8,636	0,00510	8,467	4,11	6,00	7,76
0,219	0,123	0,129	9,361	0,00375	9,203	4,18	6,07	7,85
0,214	0,128	0,132	10,00	0,00288	9,851	4,24	6,12	7,91
0,211	0,131	0,136	10,566	0,00241	10,425	4,27	6,13	7,90
0,210	0,132	0,139	11,071	0,00219	10,938	4,27	6,11	7,84
0,204	0,138	0,142	11,666	0,00161	11,542	4,35	6,19	7,95
0,199	0,143	0,144	12,187	0,00123	12,071	4,42	6,26	8,02
0,197	0,145	0,147	12,647	0,00107	12,537	4,44	6,26	8,02
0,196	0,146	0,149	13,055	0,00097	12,952	4,44	6,25	7,99
0,192	0,150	0,151	13,506	0,00077	13,409	4,50	6,30	8,04
0,190	0,152	0,153	13,902	0,00067	13,811	4,52	6,31	8,05

Таблица 3

Данные по определению равновесной концентрации серебра(I), 1,2,4-триазола и функции F_0 по данным потенциометрического титрования при 298К; $C_{TP}=2 \cdot 10^{-2}$

моль/л; $C_{Ag^+}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $J=0,25$ моль/л $NaNO_3$

Е,В	$\Delta E, В$ эксп.	$\Delta E, В$ рассч.	$C_{TP} \cdot 10^3$ моль/л	$[Ag] \cdot 10^4$ моль/л	$[TP] \cdot 10^3$ моль/л	lgF_0	lgF_1	lgF_2
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,336	-	-	-	-	-	-	-	-

0,303	0,033	0,027	0,769	0,2662	0,561	3,67	6,61	9,82
0,295	0,041	0,037	1,132	0,1913	0,906	3,64	6,33	9,30
0,290	0,046	0,044	1,481	0,1545	1,250	3,60	6,11	8,87
0,286	0,050	0,050	1,818	0,1298	1,584	3,58	5,95	8,52
0,283	0,053	0,055	2,143	0,1135	1,909	3,56	5,80	8,15
0,281	0,055	0,059	2,456	0,1031	2,224	3,53	5,65	7,56
0,279	0,057	0,063	2,759	0,0938	2,528	3,51	5,53	7,40
0,271	0,065	0,070	3,333	0,0664	3,103	3,57	5,63	7,20
0,265	0,071	0,075	3,871	0,0509	3,644	3,61	5,67	7,44
0,260	0,076	0,080	4,375	0,0406	4,153	3,64	5,68	7,46
0,257	0,079	0,084	4,848	0,0350	4,632	3,65	5,65	7,26
0,255	0,081	0,088	5,294	0,0314	5,083	3,64	5,60	6,83
0,245	0,091	0,094	6,111	0,0201	5,909	3,75	5,75	7,51
0,238	0,098	0,100	6,842	0,0145	6,649	3,82	5,81	7,63
0,232	0,104	0,104	7,500	0,0109	7,316	3,89	5,86	7,69
0,228	0,108	0,108	8,095	0,0089	7,919	3,92	5,87	7,69
0,226	0,110	0,112	8,636	0,0079	8,468	3,93	5,85	7,62
0,219	0,117	0,116	9,362	0,0056	9,204	4,01	5,93	7,72
0,215	0,121	0,120	10,000	0,0045	9,851	4,05	5,95	7,73
0,212	0,124	0,123	10,566	0,0038	10,426	4,07	5,96	7,72
0,210	0,126	0,125	11,071	0,0033	10,938	4,09	5,95	7,69
0,204	0,132	0,129	11,667	0,0024	11,542	4,17	6,03	7,78
0,200	0,136	0,131	12,188	0,0020	12,071	4,21	6,06	7,82
0,198	0,138	0,133	12,647	0,0017	12,537	4,23	6,07	7,81
0,195	0,141	0,136	13,151	0,0014	13,048	4,27	6,09	7,82
0,193	0,143	0,138	13,590	0,0012	13,494	4,29	6,10	7,82
0,192	0,144	0,140	13,976	0,0011	13,811	4,29	6,10	7,81

Таблица 4

Данные по определению равновесной концентрации серебра(I), 1,2,4-триазола и функции F0 по данным потенциометрического титрования при 308K; $C_{TP}=2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{Ag^+}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $J=0,25$ моль/л $NaNO_3$

E, В	$\Delta E, В$ эксп.	$\Delta E, В$ рассч.	$C_{TP} \cdot 10^3$ моль/л	$[Ag] \cdot 10^4$ моль/л	$[TP] \cdot 10^3$ моль/л	lgF_0	lgF_1	lgF_2
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,331	-	-	-	-	-	-	-	-
0,304	0,027	0,019	0,769	0,3478	0,585	3,48	6,29	9,49
0,298	0,033	0,027	1,132	0,2722	0,931	3,42	5,93	8,87
0,292	0,039	0,033	1,481	0,2132	1,268	3,42	5,79	8,55
0,289	0,042	0,038	1,818	0,1869	1,602	3,38	5,54	8,06
0,287	0,044	0,042	2,143	0,1703	1,926	3,34	5,25	6,99
0,279	0,052	0,050	2,759	0,1216	2,536	3,38	5,33	7,32
0,272	0,059	0,056	3,333	0,0903	3,110	3,42	5,40	7,48
0,268	0,063	0,061	3,871	0,0728	4,162	3,37	5,06	7,20
0,265	0,066	0,066	4,375	0,0651	4,160	3,42	5,28	6,86
0,263	0,068	0,070	4,848	0,0585	4,639	3,41	5,19	7,20
0,254	0,077	0,077	5,714	0,0393	5,512	3,49	5,36	7,10
0,247	0,084	0,083	6,486	0,0286	6,292	3,56	5,44	7,27
0,242	0,089	0,087	7,179	0,0224	6,994	3,60	5,47	7,30
0,239	0,092	0,091	7,805	0,0191	7,628	3,61	5,46	7,23
0,237	0,094	0,095	8,372	0,0169	8,203	3,61	5,43	7,14
0,230	0,101	0,100	9,130	0,0121	8,971	3,69	5,53	7,30
0,225	0,106	0,103	9,796	0,0094	9,646	3,74	5,58	7,36
0,221	0,110	0,107	10,385	0,0076	10,243	3,78	5,61	7,39
0,218	0,113	0,109	10,909	0,0064	10,775	3,81	5,63	7,39
0,216	0,115	0,112	11,379	0,0057	11,252	3,82	5,63	7,38

0,210	0,121	0,114	11,935	0,0042	11,816	3,90	5,71	7,48
0,207	0,124	0,117	12,424	0,0036	12,312	3,93	5,74	7,50
0,205	0,126	0,119	12,857	0,0031	12,751	3,95	5,74	7,49
0,201	0,130	0,121	13,333	0,0025	13,234	4,00	5,79	7,54
0,199	0,132	0,123	13,750	0,0022	13,657	4,02	5,80	7,54
0,197	0,134	0,125	14,118	0,0019	14,030	4,04	5,81	7,55

Таблица 5

Данные по определению равновесной концентрации серебра(I), 1,2,4-триазола и функции F0 по данным потенциометрического титрования при 308K; $C_{TP}=2 \cdot 10^{-2}$

моль/л; $C_{Ag^+}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $J=0,25$ моль/л $NaNO_3$

E, В	$\Delta E, В$ эксп.	$\Delta E, В$ рассч.	$C_{TP} \cdot 10^3$ моль/л	$[Ag] \cdot 10^4$ моль/л	$[TP] \cdot 10^3$ моль/л	lgF_0	lgF_1	lgF_2
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,326	-	-	-	-	-	-	-	-
0,304	0,022	0,017	0,769	0,4309	0,610	3,30	6,10	9,27
0,297	0,029	0,023	1,132	0,3275	0,947	3,30	5,88	8,83
0,292	0,034	0,029	1,481	0,2679	1,284	3,28	5,71	8,48
0,289	0,037	0,034	1,818	0,2357	1,616	3,25	5,50	8,08
0,286	0,04	0,038	2,143	0,2075	1,937	3,23	5,36	7,75
0,284	0,042	0,041	2,456	0,1902	2,187	3,22	5,26	7,22
0,282	0,044	0,045	2,759	0,1732	2,552	3,19	5,07	7,19
0,274	0,052	0,050	3,333	0,1250	3,121	3,26	5,25	7,27
0,269	0,057	0,055	3,871	0,1008	3,659	3,28	5,25	7,20
0,265	0,061	0,060	4,375	0,0844	4,166	3,30	5,24	7,11
0,262	0,064	0,063	4,848	0,0734	4,643	3,30	5,21	6,95
0,260	0,066	0,067	5,294	0,0662	5,093	3,30	5,15	6,64
0,253	0,073	0,073	6,111	0,0484	5,917	3,35	5,23	6,91

0,248	0,078	0,077	6,842	0,0382	6,656	3,39	5,25	6,93
0,244	0,082	0,082	7,500	0,0314	7,322	3,41	5,26	6,92
0,241	0,085	0,085	8,095	0,0268	7,925	3,43	5,25	6,87
0,239	0,087	0,088	8,636	0,0238	8,473	3,43	5,23	6,77
0,232	0,094	0,092	9,362	0,0172	9,207	3,51	5,33	7,01
0,227	0,099	0,096	10,000	0,0135	9,854	3,56	5,39	7,10
0,224	0,102	0,098	10,566	0,0114	10,428	3,59	5,40	7,09
0,222	0,104	0,101	11,071	0,0100	10,941	3,60	5,39	7,07
0,216	0,11	0,104	11,667	0,0075	11,544	3,67	5,47	7,19
0,212	0,114	0,106	12,188	0,0061	12,072	3,72	5,52	7,24
0,209	0,117	0,108	12,647	0,0052	12,538	3,75	5,54	7,26
0,207	0,119	0,110	13,056	0,0045	12,953	3,77	5,55	7,26
0,204	0,122	0,112	13,506	0,0038	13,410	3,80	5,58	7,28
0,202	0,124	0,113	13,902	0,0033	13,812	3,82	5,59	7,29

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) [120] и по форме кривых судить о том, образуется ли в системе только одна комплексная форма или протекает ступенчатое комплексообразование. На рисунке 1 в качестве примера приведены зависимости ΔE от $-\lg C_{\text{тр}}$ для 1,2,4-триазольных комплексов серебра(I) при 288, 298, 308 и 318К.

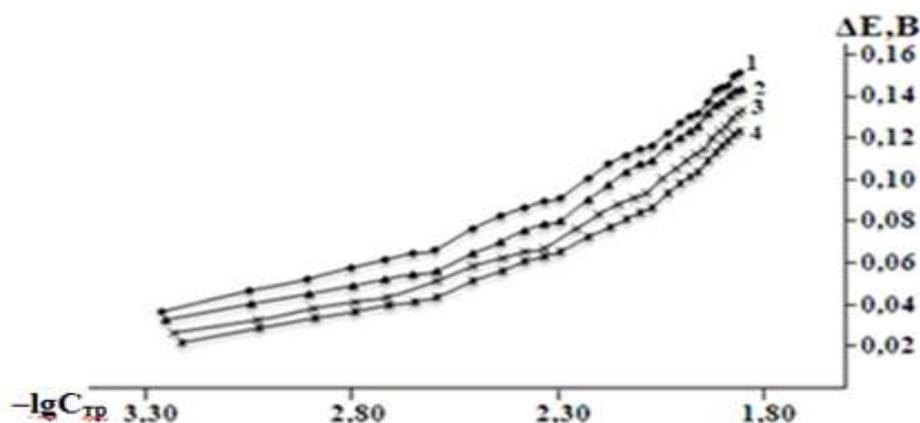


Рис.1. Зависимость ΔE от $-\lg C_{TP}$ для 1,2,4-триазольных комплексов $Ag(I)$ при ионной силе раствора 0,25 моль/л: 1-288К, 2-298К, 3-308К и 4-318К

Из рисунка 1 видно, что зависимости ΔE от $-\lg C_{TP}$ имеют нелинейный характер, и на этих зависимостях найдены три прямолинейных участка, углы наклона которых близки к ν , 2ν и 3ν , где $\nu = RT/nF$. Зная величину ν , R , T и F находили n (среднее число молекул 1,2,4-триазола присоединенных серебром(I)). Далее, имея приближенное значение n из уравнения $[TP] = C_{TP} - n(C_{Me^+} - [Me])$ находили равновесную концентрацию 1,2,4-триазола в каждой точке титрования, затем строили зависимость ΔE от $-\lg [TP]$ и по углам наклона прямолинейных участков находили точное количество частиц которые образуются в системе $Ag(I) - TP - H_2O$ при 288-318К (рис.2).

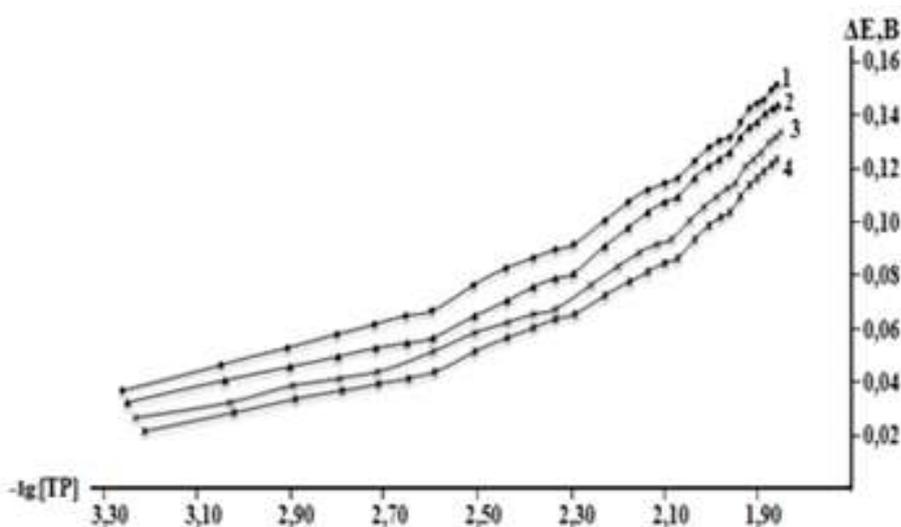


Рис.2. Зависимость ΔE от $-\lg [TP]$ для 1,2,4-триазольных комплексов серебра(I) при ионной силе раствора 0,25 моль/л: 1-288К, 2-298К, 3-308К и 4-318К

Углы наклона $\Delta E=f(-\lg[TP])$ при всех изученных температурах соответствуют образованию трёх комплексных частиц состава $[AgTP]^+$; $[Ag(TP)_2]^+$ и $[Ag(TP)_3]^+$.

Для определения общих констант устойчивости 1,2,4-триазольных комплексов Ag(I) мы остановились на нелинейном методе наименьших квадратов (н.м.н.к) и методе, предложенном Леденом. В таблицах 6 и 7 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 6

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

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

Таблица 7

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

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

Как видно из данных таблиц 6 и 7 полученные двумя независимыми методами величины общих констант устойчивости хорошо согласуются между

собой. С увеличением температуры для всех комплексных форм наблюдается уменьшение общих констант устойчивости, что свидетельствует об отрицательном влиянии температуры на величины констант образования комплексов.

Пространственные затруднения в процессе комплексообразования при приближении второго лиганда могут быть оценены отношением ступенчатых констант устойчивости $k_1:k_2$ (табл.8)

Таблица 8

Значение ступенчатых констант устойчивости 1,2,4-триазольных комплексов Ag (I) при 288-318К и ионной силе 0,25моль/л

T, К	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$
288	3,65	2,02	2,24
298	3,43	2,01	2,19
308	3,26	1,98	2,16
318	3,15	1,97	2,03

Из данных табл. 8 видно, что значение константы устойчивости второй комплексной частицы меньше чем для третьей, что противоречит статистическому рассмотрению отношения ступенчатых констант устойчивости. Вместе с тем в научной литературе [121,58] имеется ряд работ, в которых также устойчивость третьей комплексной частицы серебра(I) с органическими лигандами больше, чем во второй.

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

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

с экспериментальными данными $\Delta E_{\text{эксп}}$. В вышеприведённое уравнение по отдельности ставили значения общих констант устойчивости, найденные методом Ледена или 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 $-\lg[TP]$ для 1,2,4-триазольных комплексов серебра(I) при 298К.

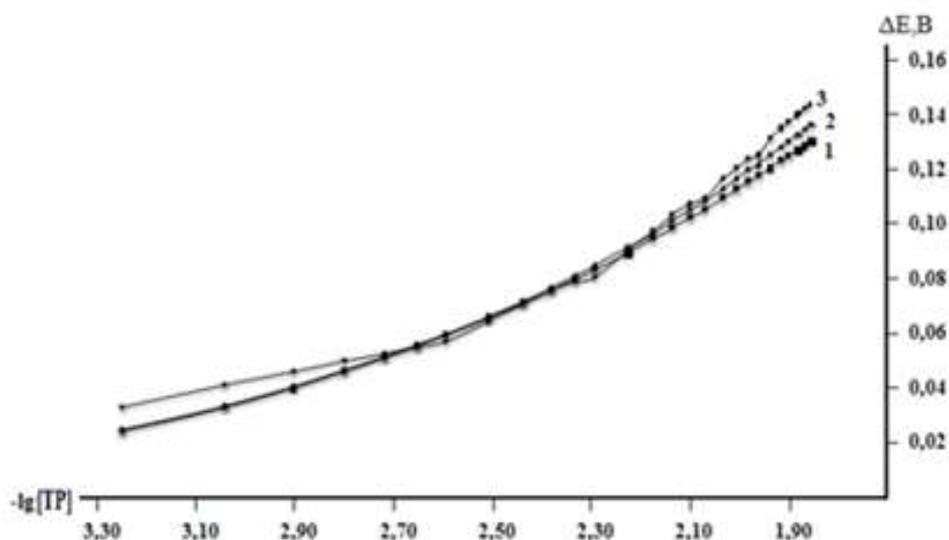


Рис.3. Зависимость ΔE от $-\lg[TP]$ для 1,2,4-триазольных комплексов серебра(I): 1- $\Delta E_{\text{эксп}}$; 2- $\Delta E_{\text{расч}}$ -найденные н.м.н.к; 3- $\Delta E_{\text{расч}}$ -найденные методом Ледена

Проведённые исследования показали, что величины $\Delta E_{\text{расч}}$. Найденные по уравнению (I) из общих констант, рассчитанных нелинейным методом наименьших квадратов дают более сходимые результаты с $\Delta E_{\text{эксп}}$. В этой связи далее для нахождения общих констант устойчивости данные потенциометрического титрования обрабатывались нелинейным методом наименьших квадратов.

Сравнение процесса комплексообразования серебра(I) с 1,2,4-триазолом и имидазолом [50], показало, что в системе Ag^+ -имидазол образуются две комплексные формы, а в системе Ag^+ -1,2,4-триазол три. Общая константа устойчивости $\lg\beta_2$ для имидазольного комплекса оказалась равной 6,93 лог.ед, а для триазольного комплекса 5,44 лог.ед.

Используя метод температурного коэффициента из уравнения $\Delta H - T\Delta S = -RT \lg\beta_i$ были найдены величины ΔH и ΔS реакций образования комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом графическим методом (рис.4). Величину ΔG определяли по уравнению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

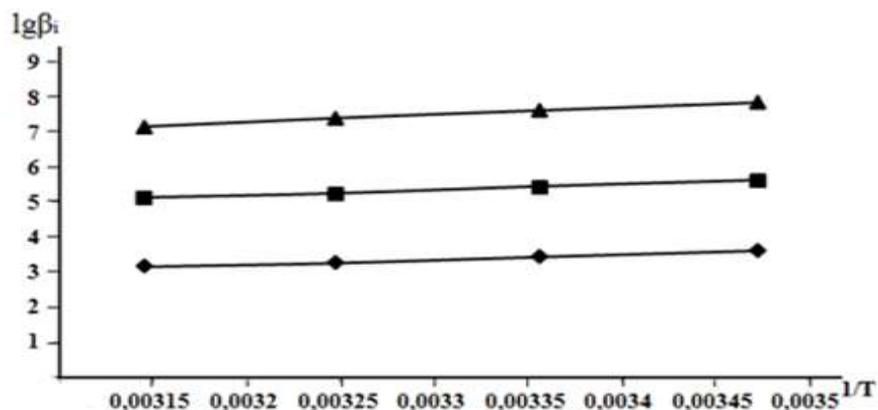


Рис.4. Зависимость $\lg\beta_i$ от $1/T$ для моно-, двух- трехзамещенного комплекса серебра(I) с 1,2,4-триазолом при ионной силе раствора 0,25 моль/л

Как видно из рис. 4 зависимость $\lg\beta_i$ от $1/T$ в интервале температур 288-318К для всех комплексных форм линейна. Для определения термодинамических функций (ΔH , ΔG) использовали также уравнение Кларка-Глью, при этом строили зависимость $\lg\beta_i$ от $[1/298,15-1/T]$ и по углу наклона прямой определяли величину ΔH , а по отрезку отсекаемой этой прямой на оси ординат находили величину ΔG . Величину ΔS определяли из уравнение Гиббса.

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 9.

Таблица 9

Значение 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
$Ag^+ + 3L = [Ag(TP)_3]^+$	-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. Так, при образовании монозамещенного комплекса выделяется 26,0 кДж/моль теплоты, а при образовании двухзамещенного 3,0 кДж/моль. Величина ΔS для монозамещённого комплекса отрицательна в связи с уменьшением количества частиц в соответствии с реакцией:



Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что монозамещённый комплекс более энтальпийно стабилизирован. Для двухзамещенного комплекса, наоборот, величина ΔH незначительна и в самопроизвольное протекание реакции основной вклад вносит энтропийный фактор.

Одна из основных задач исследования равновесия заключается в расчете концентрации каждого компонента сложной системы комплексов. Как следует из уравнения $\alpha_n = \frac{[MeL_n]}{T_{Me}} = \frac{\beta_n [L]^n}{\sum_0^N \beta_i [L]^i}$ парциальная мольная доля каждого комплекса не зависит ни от общей концентрации центрального иона, ни от общей концентрации лиганда, и ее можно легко рассчитать, если известны соответствующие константы устойчивости. Для более сложных систем ($N > 3$) ни концентрацию лиганда в максимуме парциальной мольной доли, ни полуширину нельзя определить как функции констант устойчивости. Однако, распределение

комплексов можно рассчитать, и система хорошо характеризуется различными диаграммами распределений. С целью определения области доминирования той или иной комплексной формы в системе AgNO_3 -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 серебро(I)-1,2,4-триазол- H_2O при 298К.

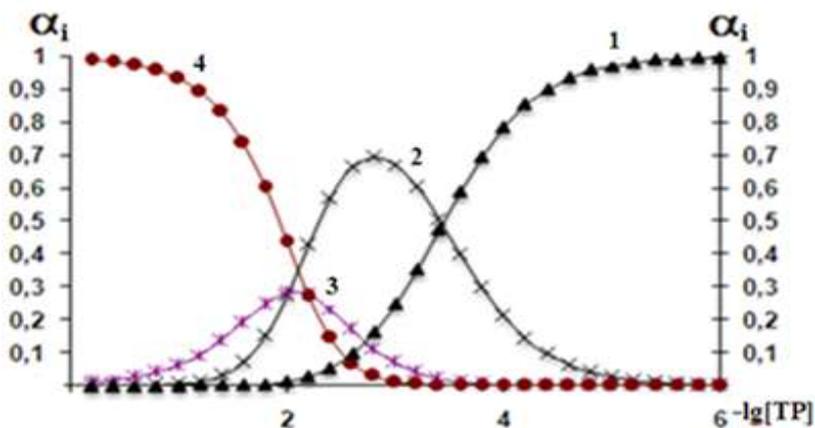


Рис.5. Кривые распределения 1,2,4-триазольных комплексов $\text{Ag}(\text{I})$.
 Зависимость α_i от $-\lg[\text{TP}]$ при 298К: 1- Ag^+ , 2- $[\text{AgTP}]^+$, 3- $[\text{Ag}(\text{TP})_2]^+$ и 4- $[\text{Ag}(\text{TP})_3]^+$

Анализ диаграмм распределения показывает, что в системе серебро(I)-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 возрастанием температуры выход всех комплексных форм уменьшается (табл.10.).

Таблица 10

Зависимость положения максимума выхода равновесных форм от температуры для 1,2,4-триазольных комплексов серебра(I)

Состав соединения	Значение $-\lg[\text{TP}]$ при α_i^{max}			
	288К	298К	308К	318К
$[\text{AgTP}]^+$	2,9	2,8	2,7	2,6

$[\text{Ag}(\text{TP})_2]^+$	2,1	2,1	2,0	1,9
$[\text{Ag}(\text{TP})_3]^+$	0,4	0,3	0,2	0,1

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

В таблицах 11-14 в качестве примера приведены экспериментальные данные по определению равновесной концентрации серебра(I), 1,2,4-триазола при ионных силах 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 моль/л.

Таблица 11

Данные по определению равновесной концентрации серебра(I), 1,2,4-триазола по данным потенциометрического титрования при 298К; $C_{\text{TP}}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{Ag}^+}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $J=0,1$ моль/л NaNO_3

Е,В	$\Delta E, \text{В}$ эксп.	$\Delta E, \text{В}$ рассч.	$C_{\text{TP}} \cdot 10^3$ моль/л	$C_{\text{Ag}^+} \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{Ag}] \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{TP}] \cdot 10^3$ моль/л
1	2	3	4	5	6	7
0,340	-	-	-	-	-	-
0,317	0,023	0,015	0,392	0,9804	0,4005	0,2180
0,306	0,034	0,029	0,769	0,9615	0,2560	0,5576
0,298	0,042	0,039	1,132	0,9434	0,1840	0,9042
0,292	0,048	0,046	1,148	0,9259	0,1430	1,2466
0,287	0,053	0,052	1,818	0,9091	0,1155	1,5801
0,283	0,057	0,057	2,413	0,8929	0,0971	1,9041
0,281	0,059	0,061	2,456	0,8772	0,0883	2,2195
0,272	0,068	0,068	3,051	0,8475	0,0601	2,8146
0,265	0,075	0,074	3,607	0,8197	0,0442	3,3739
0,260	0,080	0,079	4,127	0,7937	0,0353	3,8995
0,257	0,083	0,083	4,615	0,7692	0,0304	4,3937

0,255	0,085	0,087	5,075	0,7463	0,0273	4,8589
0,254	0,086	0,091	5,507	0,7246	0,0255	5,2975
0,247	0,093	0,096	6,301	0,6849	0,0184	6,1014
0,242	0,098	0,101	7,013	0,6494	0,0143	6,8225
0,238	0,102	0,106	7,654	0,6173	0,0117	7,4726
0,233	0,107	0,106	8,235	0,5882	0,0091	8,0616
0,231	0,109	0,112	8,764	0,5618	0,0081	8,5979
0,230	0,110	0,115	9,247	0,5376	0,0074	9,0883
0,224	0,116	0,119	9,899	0,5051	0,0055	9,7491
0,218	0,122	0,122	10,476	0,4762	0,0041	10,3346
0,215	0,125	0,124	10,991	0,4505	0,0035	10,8569
0,213	0,127	0,127	11,453	0,4274	0,0030	11,3257
0,208	0,132	0,129	12,000	0,4000	0,0023	11,8807
0,205	0,135	0,132	12,481	0,3759	0,0020	12,3690
0,203	0,137	0,134	12,908	0,3546	0,0017	12,8019
0,200	0,140	0,135	13,289	0,3356	0,0014	13,1884
0,198	0,142	0,137	13,711	0,3145	0,0013	13,6167
0,197	0,143	0,139	14,083	0,2959	0,0011	13,9944

Таблица 12

Данные по определению равновесной концентрации серебра(I) , 1,2,4-триазола по данным потенциометрического титрования при 298К; $C_{TP}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{Ag^+}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $J=0,25$ моль/л $NaNO_3$

E,В	$\Delta E, В$ эксп.	$\Delta E, В$ расч.	$C_{TP} \cdot 10^3$ моль/л	$C_{Ag^+} \cdot 10^4$ моль/л	$[Ag] \cdot 10^4$ моль/л	$[TP] \cdot 10^3$ моль/л
1	2	3	4	5	6	7
0,336	-	-	-	-	-	-
0,303	0,033	0,027	0,769	0,9615	0,2662	0,561

0,295	0,041	0,037	1,132	0,9434	0,1913	0,906
0,290	0,046	0,044	1,481	0,9259	0,1545	1,250
0,286	0,050	0,050	1,818	0,9091	0,1298	1,584
0,283	0,053	0,055	2,143	0,8929	0,1135	1,909
0,281	0,055	0,059	2,456	0,8772	0,1031	2,224
0,279	0,057	0,063	2,759	0,8621	0,0938	2,528
0,271	0,065	0,070	3,333	0,8333	0,0664	3,103
0,265	0,071	0,075	3,871	0,8065	0,0509	3,644
0,260	0,076	0,080	4,375	0,7813	0,0406	4,153
0,257	0,079	0,084	4,848	0,7576	0,0350	4,632
0,255	0,081	0,088	5,294	0,7353	0,0314	5,083
0,245	0,091	0,094	6,111	0,6944	0,0201	5,909
0,238	0,098	0,100	6,842	0,6579	0,0145	6,649
0,232	0,104	0,104	7,500	0,6250	0,0109	7,316
0,228	0,108	0,108	8,095	0,5952	0,0089	7,919
0,226	0,110	0,112	8,636	0,5682	0,0079	8,468
0,219	0,117	0,116	9,362	0,5319	0,0056	9,204
0,215	0,121	0,120	10,000	0,5000	0,0045	9,851
0,212	0,124	0,123	10,566	0,4717	0,0038	10,426
0,210	0,126	0,125	11,071	0,4464	0,0033	10,938
0,204	0,132	0,129	11,667	0,4167	0,0024	11,542
0,200	0,136	0,131	12,188	0,3906	0,0020	12,071
0,198	0,138	0,133	12,647	0,3676	0,0017	12,537
0,195	0,141	0,136	13,151	0,3425	0,0014	13,048
0,193	0,143	0,138	13,590	0,3205	0,0012	13,494
0,192	0,144	0,140	13,796	0,3012	0,0011	13,811

Таблица 13

Данные по определению равновесной концентрации серебра(I) , 1,2,4-триазола по данным потенциометрического титрования при 298К; $C_{TP}=1 \cdot 10^{-2}$

моль/л; $C_{Ag^+}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $J=0,5$ моль/л $NaNO_3$

Е,В	$\Delta E, В$ эксп.	$\Delta E, В$ рассч.	$C_{TP} \cdot 10^3$ моль/л	$C_{Ag^+} \cdot 10^4$ моль/л	$[Ag] \cdot 10^4$ моль/л	$[TP] \cdot 10^3$ моль/л
1	2	3	4	5	6	7
0,332	-	-	-	-	-	-
0,307	0,025	0,019	0,769	0,9615	0,3634	0,590
0,300	0,032	0,026	1,132	0,9434	0,2715	0,931
0,296	0,036	0,032	1,481	0,9259	0,2281	1,272
0,292	0,040	0,037	1,818	0,9091	0,1916	1,603
0,289	0,043	0,042	2,143	0,8929	0,1675	1,925
0,287	0,045	0,046	2,456	0,8772	0,1522	2,239
0,279	0,053	0,052	3,051	0,8475	0,1077	2,829
0,274	0,058	0,058	3,607	0,8197	0,0858	3,386
0,270	0,062	0,063	4,127	0,7937	0,0711	3,910
0,267	0,065	0,067	4,615	0,7692	0,0613	4,403
0,265	0,067	0,071	5,075	0,7463	0,0550	4,867
0,257	0,075	0,077	5,915	0,7042	0,0380	5,716
0,251	0,081	0,082	6,667	0,6667	0,0285	6,475
0,246	0,086	0,087	7,342	0,6329	0,0223	7,159
0,243	0,089	0,091	7,952	0,6024	0,0189	7,777
0,240	0,092	0,094	8,506	0,5747	0,0160	8,338
0,238	0,094	0,097	9,011	0,5495	0,0142	8,850
0,232	0,100	0,101	9,691	0,5155	0,0105	9,539
0,228	0,104	0,104	10,291	0,4854	0,0085	10,148
0,225	0,107	0,107	10,826	0,4587	0,0071	10,690

0,223	0,109	0,109	11,304	0,4348	0,0062	11,176
0,218	0,114	0,112	11,870	0,4065	0,0048	11,749
0,215	0,117	0,114	12,366	0,3817	0,0040	12,253
0,213	0,119	0,116	12,806	0,3597	0,0035	12,699
0,209	0,123	0,118	13,197	0,3401	0,0028	13,096
0,207	0,125	0,120	13,631	0,3185	0,0025	13,536
0,205	0,127	0,122	14,012	0,2994	0,0021	13,923

Таблица 14

Данные по определению равновесной концентрации серебра(I), 1,2,4-триазола по данным потенциометрического титрования при 298К; $C_{\text{ТР}}=1 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{Ag}^+}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $J=1,0$ моль/л NaNO_3

Е,В	$\Delta E, В$ эксп.	$\Delta E, В$ рассч.	$C_{\text{ТР}} \cdot 10^3$ моль/л	$C_{\text{Ag}^+} \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{Ag}] \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{ТР}] \cdot 10^3$ моль/л
1	2	3	4	5	6	7
0,326	-	-	-	-	-	-
0,315	0,011	0,007	0,392	0,9804	0,6389	0,290
0,309	0,017	0,013	0,769	0,9615	0,4961	0,630
0,305	0,021	0,019	1,132	0,9434	0,4166	0,974
0,302	0,024	0,024	1,481	0,9259	0,3638	0,1,313
0,300	0,026	0,028	1,818	0,9091	0,3305	1,645
0,292	0,034	0,036	2,456	0,8772	0,2336	2,263
0,286	0,04	0,042	3,051	0,8475	0,1786	2,850
0,280	0,046	0,047	3,607	0,8197	0,1368	3,402
0,276	0,05	0,052	4,127	0,7937	0,1134	3,923
0,273	0,053	0,056	4,615	0,7692	0,0978	4,414
0,271	0,055	0,060	5,075	0,7463	0,0877	4,877
0,263	0,063	0,066	5,915	0,7042	0,0606	5,722

0,257	0,069	0,072	6,667	0,6667	0,0455	6,480
0,253	0,073	0,076	7,342	0,6329	0,0369	7,163
0,251	0,075	0,080	7,952	0,6024	0,0325	7,781
0,246	0,08	0,085	8,764	0,5618	0,0250	8,603
0,242	0,084	0,089	9,474	0,5263	0,0200	9,322
0,239	0,087	0,093	10,099	0,4950	0,0168	9,956
0,236	0,09	0,096	10,654	0,4673	0,0141	10,518
0,233	0,093	0,098	11,150	0,4425	0,0119	11,021
0,228	0,098	0,101	11,736	0,4132	0,0091	11,614
0,226	0,100	0,104	12,248	0,3876	0,0079	12,134
0,224	0,102	0,106	12,701	0,3650	0,0069	12,593
0,221	0,105	0,107	13,103	0,3448	0,0058	13,002
0,218	0,108	0,109	13,548	0,3226	0,0048	13,453
0,216	0,11	0,111	13,939	0,3030	0,0042	13,850

Из данных таблиц 11-14 видно, что при всех ионных силах происходит уменьшение потенциала индикаторного электрода при увеличении в растворе концентрации 1,2,4-триазола. Изменение ионной силы оказывает определённое влияние на численные значения потенциала индикаторного электрода (табл. 11-14). Данные таблиц 11-14 были использованы для построения графиков зависимости ΔE от $-\lg[TP]$ (рис. 6).

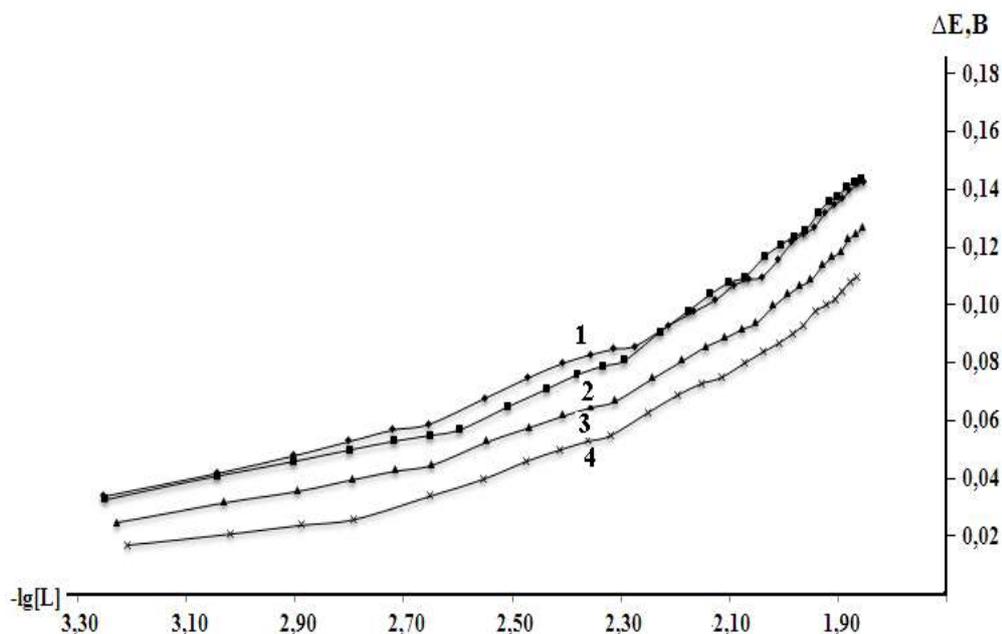


Рис.6. Зависимость ΔE от $-\lg[TR]$ для 1,2,4-триазольных комплексов $Ag(I)$ при 298K и ионной силы раствора: 1-0,1, 2-0,25, 3-0,5 и 4-1,0 моль/л

Из рисунка 6 видно, что изменение ионной силы раствора существенно не влияет на характер комплексообразования. 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. 15.

Таблица 15

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

Ионная сила раствора, моль/л	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$
0,10	$3,62 \pm 0,06$	$5,69 \pm 0,12$	$7,91 \pm 0,11$
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 15 видно, что с возрастанием ионной силы раствора величины общих констант устойчивости в целом уменьшаются. Полученные при различных ионных силах раствора величины общих констант были использованы для расчёта термодинамических констант. Найденные графически из уравнения Васильева термодинамические константы при 298K имели следующее значение: $\lg\beta_1^0=3,52$; $\lg\beta_2^0=5,49$; $\lg\beta_3^0=7,70$.

При переходе от водных (ВО) к водно-органическим растворам (ВОР) устойчивость комплексов изменяется. Для комплексов с органическими аминами

эти изменения имеют сложный характер. Авторами [50] в водно-этанольных растворах изучено комплексообразование Ag(I) с имидазолом, никотинамидом, 3-аминопиридином, 5-бром-2-аминопиридином и хинолином. Установлено, что Ag(I) с вышеперечисленными органическими аминами образует две комплексные частицы состава $[AgL]^+$ и $[AgL_2]^+$. Показано, что устойчивость комплексов Ag(I) с имидазолом и 3-аминопиридином возрастает с увеличением концентрации этанола в растворе, а устойчивость комплексов Ag(I) с остальными аминами проходит через минимум. Всё сказанное свидетельствует о том, что устойчивость комплексных соединений зависит не только от природы растворителя, но и от природы связи металл-лиганд.

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.

Проведённые исследования показали, что потенциал серебряного электрода в отсутствие 1,2,4-триазола смещается в положительную сторону с увеличением концентрации спирта в растворе. В присутствии же постоянного количества 1,2,4-триазола потенциал серебра независит от концентрации спирта, но его величина значительно смещается в отрицательную сторону с возрастанием концентрации 1,2,4-триазола (табл. 16-18). С увеличением концентрации спирта в воде происходит пересольватация ионов серебра т.е. последовательная замена в окружающей оболочке иона серебра молекул воды на молекулы спирта. Смещение же потенциала металла с увеличением концентрации спирта в положительную сторону объясняется тем, что энергия связи металла со спиртом несколько меньше, чем энергия связи с водой.

Таблица 16

Данные по определению равновесной концентрации серебра(I), 1,2,4-триазола по данным потенциометрического титрования в 25 объемн.% метанола при 298К;

$$C_{\text{ТР}}=2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л; } C_{\text{Ag}^+}=1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;}$$

Е,В	$\Delta E, \text{В}$ эксп.	$\Delta E, \text{В}$ рассч.	$C_{\text{ТР}} \cdot 10^3$ моль/л	$C_{\text{Ag}^+} \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{Ag}] \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{ТР}] \cdot 10^3$ моль/л
1	2	3	4	5	6	7
0,3630	-	-	-	-	-	-
0,3578	0,0052	0,0052	0,392	0,9804	0,8008	0,338
0,3520	0,0110	0,0104	0,769	0,9615	0,6267	0,669
0,3481	0,0149	0,0156	1,132	0,9434	0,5282	1,008
0,3426	0,0204	0,0203	1,481	0,9259	0,4186	1,329
0,3370	0,0260	0,0248	1,818	0,9091	0,3305	1,645
0,3332	0,0298	0,0290	2,143	0,8929	0,2799	1,959
0,3273	0,0357	0,0329	2,456	0,8772	0,2186	2,259
0,3225	0,0405	0,0365	2,759	0,8621	0,1782	2,553
0,3192	0,0438	0,0400	3,051	0,8475	0,1541	2,843
0,3170	0,0460	0,0431	3,333	0,8333	0,1391	3,125
0,3113	0,0517	0,0489	3,871	0,8065	0,1078	3,661
0,3077	0,0553	0,0539	4,375	0,7813	0,0908	4,168
0,3047	0,0583	0,0583	4,848	0,7576	0,0783	4,645
0,3019	0,0611	0,0622	5,294	0,7353	0,0682	5,094
0,2994	0,0636	0,0657	5,714	0,7143	0,0601	5,518
0,2969	0,0661	0,0689	6,111	0,6944	0,0530	5,919
0,2956	0,0674	0,0718	6,486	0,6757	0,0490	6,298
0,2893	0,0737	0,0680	7,179	0,6410	0,0364	6,998
0,2851	0,0779	0,0810	7,805	0,6098	0,0294	7,631
0,2820	0,0810	0,0846	8,372	0,5814	0,0248	8,205

0,2789	0,0841	0,0878	8,889	0,5556	0,0210	8,729
0,2760	0,0870	0,0906	9,362	0,5319	0,0180	9,208
0,2744	0,0886	0,0930	9,796	0,5102	0,0162	9,648
0,2688	0,0942	0,0962	10,385	0,4808	0,0123	10,244
0,2659	0,0971	0,0990	10,909	0,4545	0,0104	10,776
0,2632	0,0998	0,1013	11,379	0,4310	0,0089	11,253
0,2611	0,1019	0,1034	11,803	0,4098	0,0078	11,683
0,2568	0,1062	0,1058	12,308	0,3846	0,0062	12,194
0,2539	0,1091	0,1078	12,754	0,3623	0,0052	12,646
0,2520	0,1110	0,1096	13,151	0,3425	0,0046	13,049
0,2504	0,1126	0,1111	13,506	0,3247	0,0041	13,410
0,2476	0,1154	0,1128	13,902	0,3048	0,0034	13,812
0,2443	0,1187	0,1143	14,253	0,2874	0,0028	14,168
0,2436	0,1194	0,1156	14,565	0,2717	0,0026	14,484

Таблица 17

Данные по определению равновесной концентрации серебра(I), 1,2,4-триазола по данным потенциометрического титрования в 50 объемн.% метанола при 298К;

$$C_{\text{TP}}=2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л; } C_{\text{Ag}^+}=1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;}$$

Е,В	ΔЕ,В эксп.	ΔЕ,В рассч.	$C_{\text{TP}} \cdot 10^3$ моль/л	$C_{\text{Ag}^+} \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{Ag}] \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{TP}] \cdot 10^3$ моль/л
1	2	3	4	5	6	7
0,379	-	-	-	-	-	-
0,369	0,010	0,013	0,392	0,9804	0,6643	0,297
0,348	0,031	0,022	0,769	0,9615	0,2877	0,267
0,343	0,036	0,031	1,132	0,9434	0,2324	0,919
0,336	0,043	0,039	1,481	0,9259	0,1737	1,256
0,331	0,048	0,045	1,818	0,9091	0,1404	1,588

0,327	0,052	0,050	2,143	0,8929	0,1180	1,910
0,322	0,057	0,055	2,456	0,8772	0,0954	2,222
0,319	0,060	0,059	2,759	0,8621	0,0834	2,525
0,315	0,064	0,062	3,051	0,8475	0,0702	2,818
0,312	0,067	0,066	3,333	0,8333	0,0614	3,102
0,309	0,070	0,069	3,607	0,8197	0,0538	3,377
0,307	0,072	0,072	3,871	0,8065	0,0489	3,644
0,302	0,077	0,077	4,375	0,7813	0,0390	4,152
0,299	0,080	0,081	4,848	0,7576	0,0337	4,631
0,295	0,084	0,085	5,294	0,7353	0,0280	5,082
0,292	0,087	0,088	5,714	0,7143	0,0242	5,507
0,290	0,089	0,092	6,111	0,6944	0,0217	5,909
0,288	0,091	0,094	6,486	0,6757	0,0196	6,290
0,282	0,097	0,099	7,179	0,6410	0,0147	6,992
0,278	0,101	0,103	7,805	0,6098	0,0120	7,626
0,275	0,104	0,107	8,372	0,5814	0,0102	8,201
0,272	0,107	0,110	8,889	0,5556	0,0086	8,725
0,269	0,110	0,113	9,362	0,5319	0,0074	9,204
0,267	0,112	0,115	9,796	0,5102	0,0065	9,645
0,262	0,117	0,118	10,385	0,4808	0,0051	10,242
0,259	0,120	0,121	10,909	0,4545	0,0043	10,774
0,257	0,122	0,123	11,379	0,4310	0,0037	11,251
0,255	0,124	0,125	11,803	0,4098	0,0033	11,681
0,251	0,128	0,127	12,308	0,3846	0,0026	12,193
0,249	0,130	0,129	12,754	0,3623	0,0023	12,646
0,247	0,132	0,131	13,151	0,3425	0,0020	13,049
0,243	0,136	0,133	13,590	0,3205	0,0016	13,494
0,240	0,139	0,134	13,976	0,3012	0,0013	13,886

0,238	0,141	0,136	14,253	0,2874	0,0012	14,167
-------	-------	-------	--------	--------	--------	--------

Таблица 18

Данные по определению равновесной концентрации серебра(I), 1,2,4-триазола по данным потенциометрического титрования в 75объемн.% метанола при 298К;

$$C_{\text{TP}}=2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л; } C_{\text{Ag}^+}=1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;}$$

Е,В	$\Delta E, В$ эксп,	$\Delta E, В$ рассч,	$C_{\text{TP}} \cdot 10^3$ моль/л	$C_{\text{Ag}^+} \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{Ag}] \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{TP}] \cdot 10^3$ моль/л
1	2	3	4	5	6	7
0,397	-	-	-	-	-	-
0,331	0,066	0,037	0,392	0,09804	0,07512	0,1206
0,317	0,080	0,070	0,769	0,09615	0,04273	0,4936
0,307	0,090	0,086	1,132	0,09434	0,02841	0,8576
0,3	0,097	0,097	1,481	0,09259	0,02123	1,2101
0,294	0,103	0,105	1,818	0,09091	0,01650	1,5504
0,289	0,108	0,112	2,143	0,08929	0,01334	1,8790
0,285	0,112	0,117	2,456	0,08772	0,01122	2,1963
0,281	0,116	0,122	2,759	0,08621	0,00944	2,5028
0,277	0,120	0,127	3,051	0,08475	0,00794	2,7990
0,273	0,124	0,130	3,333	0,08333	0,00668	3,0853
0,269	0,128	0,134	3,607	0,08197	0,00562	3,3623
0,263	0,134	0,137	3,871	0,08065	0,00438	3,6303
0,258	0,139	0,140	4,127	0,07937	0,00355	3,8900
0,255	0,142	0,142	4,375	0,07813	0,00311	4,1416
0,253	0,144	0,145	4,615	0,07692	0,00283	4,3855
0,248	0,149	0,149	5,075	0,07463	0,00226	4,8514
0,244	0,153	0,153	5,507	0,07246	0,00188	5,2904
0,241	0,156	0,156	5,915	0,07042	0,00162	5,7047

0,239	0,158	0,159	6,301	0,06849	0,00146	6,0963
0,238	0,159	0,162	6,667	0,06667	0,00137	6,4671
0,233	0,164	0,167	7,342	0,06329	0,00107	7,1522
0,229	0,168	0,171	7,952	0,06024	0,00087	7,7713
0,226	0,171	0,173	8,372	0,05814	0,00075	8,1979
0,225	0,172	0,177	9,011	0,05495	0,00068	8,8464
0,22	0,177	0,181	9,691	0,05155	0,00053	9,5362
0,217	0,180	0,184	10,291	0,04854	0,00044	10,1458
0,215	0,182	0,186	10,826	0,04587	0,00038	10,6882
0,213	0,184	0,189	11,304	0,04348	0,00034	11,1740
0,209	0,188	0,191	11,870	0,04065	0,00027	11,7480
0,206	0,191	0,194	12,366	0,03817	0,00023	12,2520
0,204	0,193	0,195	12,806	0,03597	0,00020	12,6979
0,203	0,194	0,197	13,197	0,03401	0,00018	13,0953
0,200	0,197	0,199	13,631	0,03185	0,00015	13,5351
0,198	0,199	0,200	14,012	0,02994	0,00013	13,9222

Смещение потенциала серебряного электрода при титровании в отрицательную сторону с прибавлением 1,2,4-триазола связано с замещением молекул воды и спирта в сольватной оболочке иона металла молекулами 1,2,4-триазола, которые имеют энергию связи с металлом гораздо большую, чем молекулы воды или спирта. Этим же объясняется и неизменность потенциала серебра от концентрации спирта при одинаковом содержании 1,2,4-триазола.

На рис. 7 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 298К. 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. 7 свидетельствуют в

пользу ступенчатого комплексообразования между серебром (I) и 1,2,4-триазолом в водно-метанольных растворах.

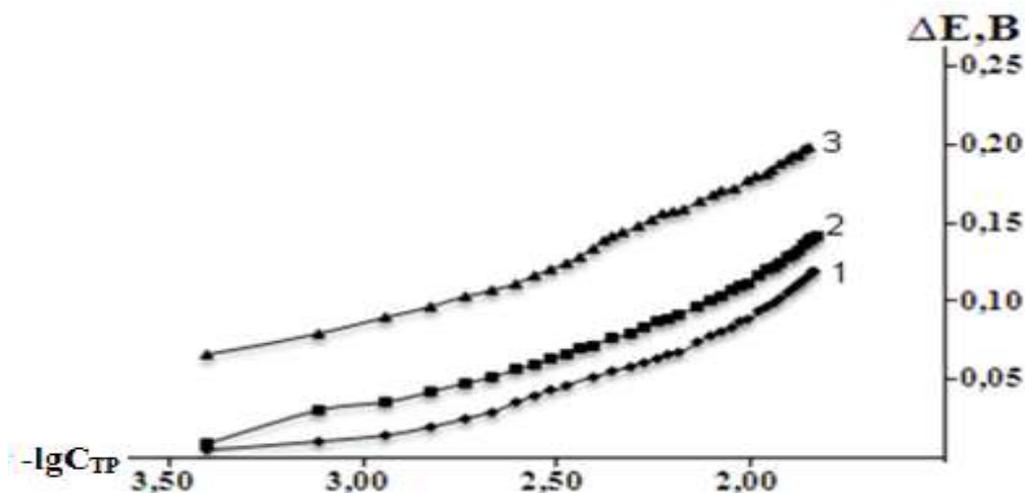


Рис.7. Зависимость ΔE от $-\lg C_{\text{TP}}$ для 1,2,4-триазольных комплексов Ag(I) в водно-метанольных растворах, содержащих 1-25; 2-50 и 3-75 объемн. % спирта при 298К. $J=0,1$ моль/л.

На кривых зависимости ΔE от $-\lg C_{\text{TP}}$ (рис.7) найдены углы наклона, равные 0,065; 0,119 и 0,182В·л·моль⁻¹, что соответствуют последовательному образованию трех комплексных частиц состава $[\text{AgTP}]^+$, $[\text{Ag}(\text{TP})_2]^+$ и $[\text{Ag}(\text{TP})_3]^+$.

Для определения общих констант устойчивости комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом в водно-спиртовых растворах по данным потенциометрического титрования использовали нелинейный метод наименьших квадратов (табл. 19).

Таблица 19

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%
$[\text{AgTP}]^+$	3,47±0,10	2,77±0,05	3,28±0,09	4,33±0,08
$[\text{Ag}(\text{TP})_2]^+$	5,43±0,05	5,35±0,05	5,73±0,08	6,80±0,10
$[\text{Ag}(\text{TP})_3]^+$	7,53±0,11	7,04±0,07	7,33±0,09	8,20±0,10

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

Как видно из данных, приведённых в таблице 19 с возрастанием концентрации метанола и этанола в растворе величины $\lg\beta_i$ вначале уменьшаются, а затем постепенно увеличиваются, то есть проходят через минимум. Такое же изменение величины $\lg\beta_i$ наблюдали авторы работы [50], исследуя комплексообразование $\text{Ag}(\text{I})$ с никотинамидом и хинолином. Авторы этой работы связывают уменьшение величин $\lg\beta_i$ резким уменьшением величины константы основности pK_a органических соединений с увеличением в растворе концентрации спирта.

Сравнение процесса комплексообразования $\text{Ag}(\text{I})$ с 1,2,4-триазолом и 2-аминопиридином в 25 объёмн. % метанола [48], показало, что в системе $\text{Ag}(\text{I})$ -2-аминопиридин образуются две комплексные формы, а в системе $\text{Ag}(\text{I})$ -1,2,4-триазол три. Общая константа устойчивости $\lg\beta_2$ для 2-аминопиридинового комплекса оказалась равной 4,95 лог.ед, а для триазольного комплекса 4,99 лог.ед. Близость численных значений констант устойчивости комплексов $\text{Ag}(\text{I})$ с этими лигандами связана с тем, что обе лиганды, вероятно, координируют с $\text{Ag}(\text{I})$ посредством атома азота кольца. Сопоставление наших данных с данными работы [52], в которой был изучен процесс комплексообразования $\text{Ag}(\text{I})$ с тиомочевинной в водно-метанольных растворах при 25 объёмн. % метанола показало, что в этой системе образуются три комплексные частицы. При этом логарифм общей константы устойчивости $\lg\beta_3$ для тиомочевинных комплексов серебра(I) равен 14,10 лог.ед, что превосходит величину $\lg\beta_3$ для 1,2,4-триазольного комплекса в два раза. Известно, что тиомочевина координирует с

Ag(I) посредством атома серы, что и сказывается на величинах констант устойчивости комплексов.

Исследование комплексообразования серебра(I) с 1,2,4-триазолом в водно-диметилсульфоксидных и водно-диметилформамидных растворах показало, что потенциал серебряного электрода с увеличением концентрации ДМФА и ДМСО в растворе в отсутствие 1,2,4-триазола уменьшается. Уменьшение потенциала серебряного электрода свидетельствует о том, что диметилформамидные и диметилсульфоксидные сольваты серебра прочнее гидратов. Авторы работы [49], исследуя комплексообразование серебра с производными тиомочевины в смесях воды с формамидом и диметилсульфоксидом показали, что в данных растворах образуются сольваты состава $[Ag(ФА)_2]^+$ и $[Ag(ДМСО)_2]^+$, причем прочность диметилсульфоксидных сольватов несколько выше формамидных. По способности сольватировать ионы серебра, растворители расположены в ряд ДМСО>ФА>Н₂О. В этом же ряду следовало бы ожидать увеличения прочности комплексов, поскольку прочность связи замещаемых лигандов молекул растворителя с ионом серебра в этом ряду падает. С другой стороны, при переходе от воды к ДМФА и ДМСО, а так же при увеличении их концентрации в смеси возрастает возможность образования и прочность смешанных сольваток комплексов, причем молекулы растворителя в таком комплексе могут быть связаны не только с центральным ионом, но и с молекулами лиганда. В данном случае прочность координационных соединений серебра с органическими лигандами должна возрастать при увеличении концентрации неводного растворителя в смеси.

На рисунке 8 представлена зависимость ΔE от $(-lgC_{TP})$ для 1,2,4-триазольных комплексов серебра(I) в водно-диметилформамидных растворах при содержании ДМФА равной 25, 50 и 75 объемн.% при температуре 298К.

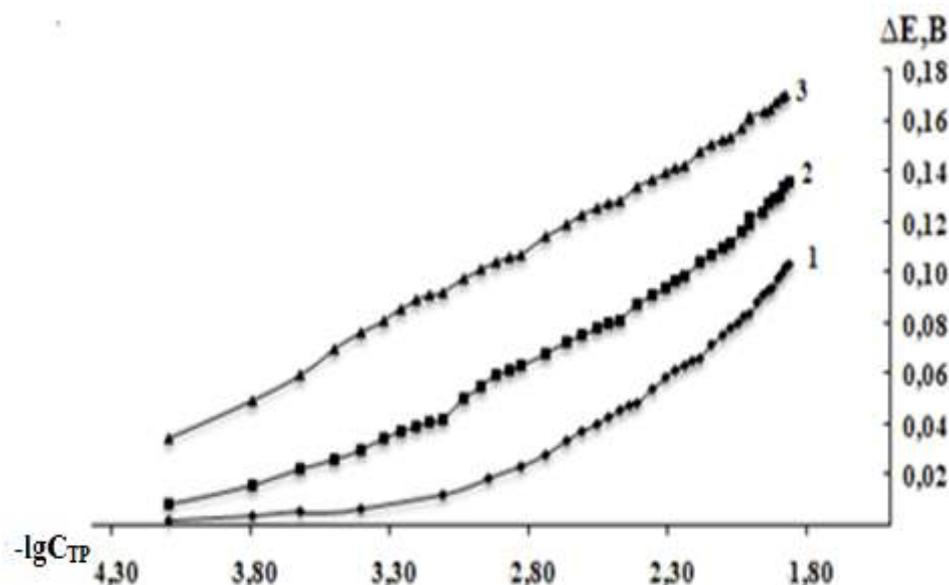


Рис.8. Зависимость ΔE от $-\lg C_{TP}$ для 1,2,4-триазольных комплексов серебра(I) в водно-диметилформамидных растворах, содержащих 1- 25; 2-50 и 3- 75 объемн.% диметилформаида при 298К. $J=0,1$ моль/л

Из рисунка 8 видно, что для растворов, содержащих 25 и 50 объемн.% ДМФА, зависимость ΔE от $-\lg C_{TP}$ нелинейна, что характерно для систем, в которых протекает ступенчатое комплексообразование. Проведённые нами расчеты показали, что в растворах содержащих 25 и 50 объемн.% ДМФА, образуются две комплексные частицы состава $[AgTP]^+$ и $[Ag(TP)_2]^+$. Для раствора, в котором содержится 75 объемн.% ДМФА зависимость ΔE от $-\lg C_{TP}$ линейна с углом наклона $0,06 \text{ В} \cdot \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$, что указывает на образование только одной комплексной частицы состава $[AgTP]^+$. Другими словами, увеличение содержания органического растворителя влияет на количество частиц образующихся в системе $Ag^+ - 1,2,4\text{-триазол} - H_2O$.

Для системы $Ag^+ - 1,2,4\text{-триазол} - H_2O - \text{ДМСО}$ содержащей 25, 50, 75 и 99,9 объемн.% ДМСО зависимость ΔE от $-\lg C_{TP}$ не линейна, что свидетельствует о протекании ступенчатого комплексообразования (рис. 9).

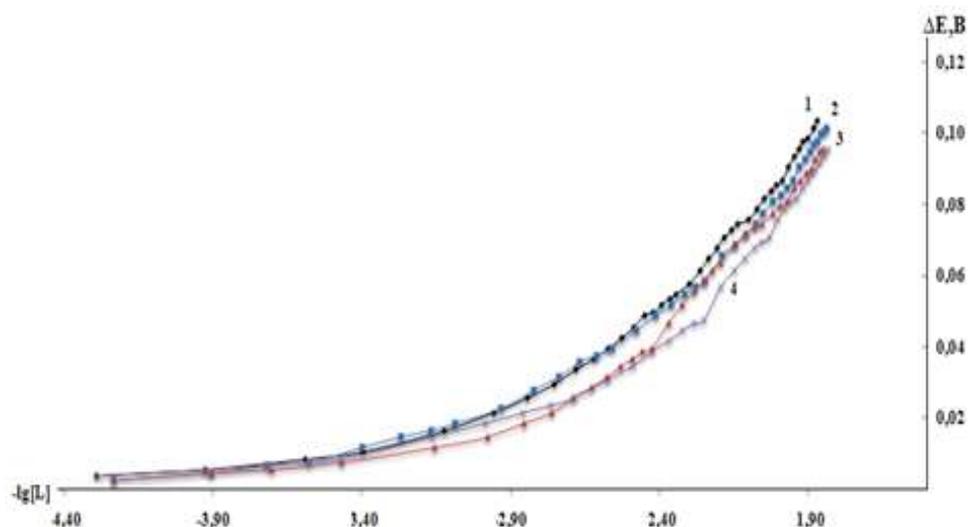


Рис.9. Зависимость ΔE от $-\lg[L]$ для 1,2,4-триазольных комплексов Ag(I) в водно-диметилсульфоксидных растворах, содержащих: 1-25; 2-50; 3- 75 и 4-99,9 объемн.% ДМСО при 298К. $J=0,1$ моль/л

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 20 приведены логарифмы общих констант устойчивости 1,2,4-триазольных комплексов серебра(I) при 298К в воде и водно-диметилсульфоксидных растворах.

Таблица 20

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%
$[\text{AgTP}]^+$	$3,47 \pm 0,10$	$2,97 \pm 0.04$	$2,95 \pm 0,06$	$2,93 \pm 0,04$	$2,88 \pm 0,05$

$[\text{Ag}(\text{TP})_2]^+$	5,43±0,05	5,27±0,05	5,18±0,04	5,11±0,05	5,04±0,06
$[\text{Ag}(\text{TP})_3]^+$	7,53±0,11	-	-	-	-

Из данных таблицы 20 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 $\text{H}_2\text{O}+\text{ДМСО}$ разного состава только две комплексные формы. Получение экспериментальных фактов свидетельствует о том, что связь серебро-ДМСО более прочна, чем связь серебро- H_2O .

3.2. Комплексообразование серебра(I) с 1,2,4-триазолтиолом-5

При обсуждении собственных и литературных данных в разделе 3.1. было 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 данными, полученными по комплексообразованию серебра(I) с 1,2,4-триазолом.

Комплексообразование серебра(I) с 1,2,4-триазолтиолом-5 при ионных силах 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 моль/л в интервале 288-318К исследовали методом потенциометрического титрования. В таблицах 21-24 в качестве примера представлены данные потенциометрических измерений и рассчитанные на основании этих данных равновесные концентрации серебра(I) и 1,2,4-триазолтиола. Видно, что с увеличением концентрации 1,2,4-триазолтиола в растворе потенциал системы уменьшается. Необходимо отметить, что при титровании AgNO_3 раствором, содержащем 1,2,4-триазол при 298К потенциал системы изменился на 144мВ, а при титровании раствором, содержащем 1,2,4-

триазолтиол-5, наблюдается изменение потенциала системы на 435мВ то есть три раза.

Таблица 21

Данные по определению равновесной концентрации серебра(I), 1,2,4-триазолтиола-5 и функции F_0 по данным потенциометрического титрования при 288К; $C_{\text{ТТ}}=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{Ag}^+}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $J=0,25$ моль/л NaNO_3

Е,В	$\Delta E, В$ эксп.	$\Delta E, В$ рассч.	$C_{\text{ТТ}} \cdot 10^3$ моль/л	$C_{\text{Ag}^+} \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{Ag}] \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{L}] \cdot 10^3$ моль/л	F_0
1	2	3	4	5	6	7	8
0,342	-	-	-	-	-	-	-
0,130	0,212	0,179	0,490	0,9804	0,19194	0,090	57702977,2
0,123	0,219	0,199	0,586	0,9766	0,14422	0,186	37274861,6
0,117	0,225	0,211	0,681	0,9728	0,11282	0,281	31542844,9
0,112	0,230	0,220	0,775	0,9690	0,09188	0,375	29002179,3
0,109	0,233	0,227	0,869	0,9653	0,08111	0,469	26299025,3
0,106	0,236	0,233	0,962	0,9615	0,07160	0,562	24867937,4
0,095	0,247	0,244	1,145	0,9542	0,04562	0,745	29417116,2
0,086	0,256	0,253	1,326	0,9570	0,03151	0,926	34278316,6
0,080	0,262	0,261	1,502	0,9398	0,02460	1,104	36887212,7
0,075	0,267	0,268	1,679	0,9328	0,01993	1,279	39224644,8
0,070	0,272	0,274	1,852	0,9259	0,01617	1,452	42582638,4
0,067	0,275	0,280	2,022	0,9191	0,01423	1,622	43328109,5
0,057	0,285	0,289	2,273	0,8993	0,00941	1,873	56760374,7
0,050	0,292	0,296	2,518	0,9091	0,00702	2,358	67259256,1
0,045	0,297	0,303	2,758	0,8897	0,00568	2,118	74687973,3
0,040	0,302	0,309	2,993	0,8803	0,00459	2,593	83959802,0
0,036	0,306	0,315	3,223	0,8711	0,00387	2,823	91556084,3
0,033	0,309	0,321	3,448	0,8621	0,00339	3,048	96679570,4

0,026	0,316	0,328	3,741	0,8503	0,00252	3,341	118533079,5
0,021	0,321	0,334	4,027	0,8389	0,00204	3,627	135387683,0
0,017	0,325	0,340	4,305	0,8278	0,00171	3,907	149721892,5
0,014	0,328	0,345	4,575	0,8170	0,00150	4,175	160096568,6
0,011	0,331	0,350	4,839	0,8065	0,00131	4,439	172152841,1
0,004	0,338	0,356	5,159	0,7937	0,00097	4,759	216307071,5
-0,001	0,343	0,361	5,469	0,7813	0,00078	5,069	252324195,9
-0,004	0,346	0,366	5,769	0,7692	0,00068	5,369	272995950,0
-0,007	0,349	0,370	6,061	0,7576	0,00059	5,661	29669553,1
-0,016	0,358	0,379	6,618	0,7353	0,00040	6,218	399887836,6
-0,022	0,364	0,386	7,143	0,7143	0,00031	6,743	483347662,3
-0,027	0,369	0,392	7,639	0,6944	0,00024	7,239	566401785,2
-0,031	0,373	0,398	8,108	0,6757	0,00020	7,708	642265709,3
-0,034	0,376	0,403	8,553	0,6579	0,00017	8,153	703755295,3
-0,037	0,379	0,407	8,974	0,6410	0,00015	8,574	774950435,1
-0,044	0,386	0,416	9,756	0,6098	0,00011	9,356	989787479,3
-0,048	0,390	0,422	10,465	0,5814	0,00009	10,065	1133624634,7
-0,051	0,393	0,428	11,111	0,5556	0,00007	10,711	1257976956,2
-0,054	0,396	0,433	12,702	0,5319	0,00006	11,302	1405100619,8
-0,067	0,405	0,440	12,500	0,5000	0,00004	12,100	2006225022,1
-0,070	0,412	0,445	13,208	0,4717	0,00003	12,808	2663463562,1
-0,075	0,417	0,450	13,839	0,4464	0,000023	13,439	3280251588,1
-0,077	0,419	0,454	14,407	0,4237	0,00002	14,007	3594118677,2

Таблица 22

Данные по определению равновесной концентрации серебра(I), 1,2,4-триазолтиола-5 и функции F_0 по данным потенциометрического титрования при 298K; $C_{\text{TT}}=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{Ag}^+}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $J=0,25$ моль/л NaNO_3

E,В	$\Delta E, В$ эксп.	$\Delta E, В$ рассч.	$C_{\text{TT}} \cdot 10^3$ моль/л	$C_{\text{Ag}^+} \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{Ag}] \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{L}] \cdot 10^3$ моль/л	F_0
1	2	3	4	5	6	7	8
0,336	-	-	-	-	-	-	-
0,139	0,197	0,173	0,490	0,9804	0,45861	0,090	24114795,5
0,130	0,206	0,194	0,586	0,9766	0,32182	0,186	16694564,7
0,127	0,209	0,206	0,681	0,9728	0,28524	0,281	12470424,1
0,122	0,214	0,215	0,775	0,9690	0,23389	0,375	11389985,5
0,118	0,218	0,222	0,869	0,9653	0,19940	0,469	10695536,6
0,115	0,221	0,228	0,962	0,9615	0,17674	0,562	10072901,3
0,106	0,230	0,238	1,145	0,9542	0,12356	0,745	10860811,8
0,097	0,239	0,247	1,326	0,9470	0,08639	0,926	12502726,0
0,090	0,246	0,254	1,504	0,9398	0,06529	1,104	13875338,7
0,084	0,252	0,261	1,679	0,9328	0,05131	1,279	15236822,3
0,081	0,255	0,267	1,852	0,9259	0,04513	1,452	15199215,7
0,078	0,258	0,273	2,022	0,9191	0,04002	1,622	15402648,1
0,065	0,271	0,280	2,273	0,9091	0,02389	1,873	22371927,7
0,059	0,277	0,287	2,518	0,8993	0,01869	2,118	25257470,0
0,055	0,281	0,293	2,758	0,8897	0,01583	2,358	2679,4405,6
0,051	0,285	0,299	2,993	0,8803	0,01340	2,593	28775335,3
0,047	0,289	0,305	3,223	0,8711	0,01150	2,823	31209254,1
0,043	0,293	0,310	3,448	0,8621	0,00961	3,048	34124769,2
0,035	0,316	0,316	3,741	0,8503	0,00694	3,341	43088378,3
0,029	0,322	0,322	4,027	0,8389	0,00542	3,627	50823161,1

0,025	0,327	0,327	4,305	0,8278	0,00458	3,905	55900355,7
0,021	0,332	0,332	4,757	0,8170	0,00387	4,175	61894165,3
0,018	0,336	0,336	4,839	0,8065	0,00340	4,439	66285248,0
0,010	0,342	0,342	5,159	0,7937	0,00245	4,759	85774533,9
0,005	0,346	0,346	5,469	0,7813	0,00198	5,069	99381326,0
0,001	0,351	0,351	5,769	0,7692	0,00167	5,369	111337219,9
-0,001	0,355	0,355	6,061	0,7576	0,00152	5,661	115911570,0
-0,009	0,363	0,363	6,618	0,7353	0,00108	6,218	148441503,2
-0,015	0,370	0,370	7,143	0,7143	0,00083	6,743	177969907,2
-0,019	0,376	0,376	7,639	0,6944	0,00069	7,239	199235349,6
-0,023	0,381	0,381	8,108	0,6757	0,00058	7,708	224699982,8
-0,026	0,386	0,386	8,553	0,6579	0,00050	8,153	245213777,2
-0,028	0,390	0,390	8,974	0,6410	0,00045	8,574	258659647,6
-0,037	0,398	0,398	9,756	0,6098	0,00030	9,356	353740460,5
-0,043	0,404	0,404	10,465	0,5814	0,00023	10,065	435577254,4
-0,047	0,410	0,410	11,111	0,5556	0,00019	10,711	500503126,2
-0,050	0,415	0,415	11,702	0,5319	0,00016	11,302	556770743,5
-0,058	0,421	0,421	12,500	0,5000	0,000110	12,100	755352929,2
-0,064	0,426	0,426	13,208	0,4717	0,000081	12,808	955421653,9
-0,068	0,431	0,431	13,839	0,4464	0,000066	13,439	1124113785,3
-0,071	0,435	0,435	14,407	0,4237	0,000056	14,007	1277091729,0

Таблица 23

Данные по определению равновесной концентрации серебра(I) , 1,2,4-триазолтиола-5 и функции F_0 по данным потенциометрического титрования при 308K; $C_{TT}=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{Ag^+}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $J=0,25$ моль/л $NaNO_3$

E, В	$\Delta E, В$ эксп.	$\Delta E, В$ рассч.	$C_{TT} \cdot 10^3$ моль/л	$C_{Ag^+} \cdot 10^4$ моль/л	$[Ag] \cdot 10^4$ моль/л	$[L] \cdot 10^3$ моль/л	F_0
1	2	3	4	5	6	7	8

0,331	-	-	-	-	-	-	-
0,145	0,186	0,158	0,490	0,9804	0,88961	0,091	12402641,7
0,137	0,194	0,178	0,586	0,9766	0,65562	0,186	8186184,1
0,131	0,200	0,190	0,681	0,9728	0,52098	0,281	6823726,0
0,126	0,205	0,199	0,775	0,9690	0,42989	0,375	6194392,6
0,122	0,209	0,206	0,869	0,9653	0,36835	0,469	5787998,0
0,119	0,212	0,213	0,962	0,9615	0,31773	0,562	5430775,5
0,111	0,220	0,223	1,145	0,9542	0,24062	0,745	5575979,0
0,104	0,227	0,231	1,326	0,9470	0,18346	0,926	5886306,2
0,099	0,232	0,239	1,504	0,9398	0,15083	1,104	6005481,1
0,094	0,237	0,246	1,679	0,9328	0,12401	1,279	6303292,0
0,090	0,241	0,251	1,852	0,9259	0,10588	1,452	6504527,9
0,088	0,243	0,257	2,022	0,9191	0,09747	1,622	6324035,7
0,077	0,254	0,264	2,273	0,9091	0,06371	1,873	8380777,5
0,069	0,262	0,271	2,518	0,8993	0,04663	2,118	10125225,0
0,064	0,267	0,277	2,758	0,8897	0,03821	2,358	11097580,0
0,060	0,271	0,283	2,993	0,8803	0,03252	2,593	11858143,5
0,056	0,275	0,288	3,223	0,8711	0,02768	2,823	12796510,4
0,053	0,278	0,293	3,448	0,8621	0,02447	3,048	13407047,5
0,044	0,287	0,299	3,741	0,8503	0,01720	3,342	17402134,5
0,038	0,293	0,304	4,027	0,8389	0,01353	3,627	20371390,3
0,034	0,297	0,309	4,305	0,8278	0,01149	3,905	22293822,4
0,030	0,301	0,313	4,757	0,8170	0,00975	4,175	24560123,7
0,028	0,303	0,318	4,839	0,8065	0,00893	4,439	25234794,7
0,019	0,312	0,323	5,159	0,7937	0,00626	4,759	33567478,3
0,013	0,318	0,327	5,469	0,7813	0,00492	5,069	40131410,1
0,009	0,322	0,332	5,769	0,7692	0,00416	5,369	44733262,4
0,006	0,325	0,336	6,061	0,7576	0,00366	5,661	48236773,7

-0,003	0,334	0,343	6,618	0,7353	0,00253	6,218	63501468,5
-0,008	0,339	0,349	7,143	0,7143	0,00204	6,743	72767048,3
-0,012	0,343	0,355	7,639	0,6944	0,00170	7,239	81052243,0
-0,016	0,347	0,360	8,108	0,6757	0,00143	7,708	90951972,4
-0,019	0,350	0,364	8,553	0,6579	0,00124	8,153	98880755,2
-0,021	0,352	0,368	8,974	0,6410	0,00112	8,574	104040110,4
-0,028	0,359	0,376	9,756	0,6098	0,00082	9,356	130472337,8
-0,033	0,364	0,382	10,465	0,5814	0,00065	10,065	153553100,3
-0,036	0,367	0,387	11,111	0,5556	0,00055	10,711	169065376,7
-0,038	0,369	0,392	11,702	0,5319	0,00049	11,302	180437239,4
-0,046	0,377	0,397	12,500	0,5000	0,00034	12,100	242337409,9
-0,052	0,383	0,402	13,208	0,4717	0,00026	12,808	304215402,3
-0,056	0,387	0,407	13,839	0,4464	0,00021	13,439	356128534,3
-0,059	0,390	0,410	14,407	0,4237	0,00018	14,007	403066194,3

Таблица 24

Данные по определению равновесной концентрации серебра(I), 1,2,4-триазолтиола-5 и функции F_0 по данным потенциометрического титрования при 308K; $C_{\text{TT}}=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{Ag}^+}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $J=0,25$ моль/л NaNO_3

E, В	$\Delta E, \text{В}$ эксп.	$\Delta E, \text{В}$ рассч.	$C_{\text{TT}} \cdot 10^3$ моль/л	$C_{\text{Ag}^+} \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{Ag}] \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{L}] \cdot 10^3$ моль/л	F_0
1	2	3	4	5	6	7	8
326	-	-	-	-	-	-	-
0,148	0,178	0,139	0,490	0,980	1,48380	0,090	7412155,9
0,142	0,184	0,159	0,586	0,977	1,18746	0,186	4512231,1
0,135	0,191	0,171	0,681	0,973	0,91627	0,281	3876207,0
0,131	0,195	0,180	0,775	0,969	0,78880	0,375	3373415,9
0,128	0,198	0,187	0,869	0,965	0,70430	0,469	3025213,5
0,125	0,201	0,193	0,962	0,962	0,62886	0,562	2828764,4

0,115	0,211	0,204	1,145	0,954	0,43331	0,745	3095512,4
0,108	0,218	0,212	1,326	0,947	0,33312	0,926	3241144,2
0,103	0,223	0,219	1,504	0,940	0,27549	1,104	3287436,0
0,1	0,226	0,226	1,679	0,933	0,24509	1,279	3188824,7
0,097	0,229	0,231	1,852	0,926	0,21806	1,452	3157844,9
0,094	0,232	0,236	2,022	0,919	0,19401	1,622	3176844,1
0,085	0,241	0,244	2,273	0,909	0,13819	1,873	3863398,6
0,079	0,247	0,250	2,518	0,899	0,10983	2,118	4298394,9
0,074	0,252	0,256	2,758	0,890	0,09054	2,358	4683501,3
0,07	0,256	0,261	2,993	0,880	0,07742	2,593	4980935,0
0,067	0,259	0,266	3,223	0,871	0,06867	2,823	5158136,2
0,065	0,261	0,270	3,448	0,862	0,06318	3,048	5192227,0
0,057	0,269	0,276	3,741	0,850	0,04654	3,341	6429354,4
0,05	0,276	0,281	4,027	0,839	0,03557	3,627	7750926,3
0,044	0,282	0,285	4,305	0,828	0,02820	3,905	9081414,8
0,039	0,287	0,290	4,575	0,817	0,02319	4,175	10327416,9
0,036	0,290	0,294	4,839	0,806	0,02052	4,439	10979398,6
0,028	0,298	0,298	5,159	0,794	0,01508	4,759	13932799,8
0,023	0,303	0,303	5,469	0,781	0,01237	5,069	15947166,5
0,018	0,308	0,307	5,769	0,769	0,01015	5,369	18349362,0
0,016	0,310	0,310	6,061	0,758	0,00929	5,661	19010204,1
0,008	0,318	0,317	6,618	0,735	0,00674	6,218	23874404,2
0,002	0,324	0,323	7,143	0,714	0,00526	6,743	28207299,3
-0,003	0,329	0,328	7,639	0,694	0,00426	7,239	32432667,7
-0,007	0,333	0,333	8,108	0,676	0,00358	7,708	36222438,3
-0,01	0,336	0,337	8,553	0,658	0,00313	8,153	39240837,1
-0,013	0,339	0,341	8,974	0,641	0,00273	8,574	42721267,5
-0,019	0,345	0,348	9,756	0,610	0,00209	9,356	51230386,1

-0,025	0,351	0,353	10,465	0,581	0,00160	10,065	62164927,4
-0,029	0,355	0,358	11,111	0,556	0,00132	10,711	70736773,1
-0,032	0,358	0,363	11,702	0,532	0,00113	11,302	78114832,6
-0,038	0,364	0,368	12,500	0,500	0,00086	12,100	96613463,4
-0,046	0,372	0,373	13,208	0,472	0,00060	12,808	129540553,6
-0,049	0,375	0,377	13,839	0,446	0,00051	13,439	145524542,1
-0,053	0,379	0,380	14,407	0,424	0,00042	14,007	170219579,6

Для установления количества присоединённых молекул 1,2,4-триазолтиолом к серебру(I) по данным потенциометрического титрования строили график зависимости $\Delta E = f(-\lg[TT])$ и по форме кривых удили о том, образуется ли в системе одна комплексная форма или протекает ступенчатое комплексообразование. На рисунке 10 в качестве примера приведена зависимость $\Delta E = f(-\lg[TT])$ для 1,2,4-триазолтиольных комплексов серебра(I) при 288-318К. Из рисунка 10 видно, что зависимость $\Delta E = f(-\lg[TT])$ имеет нелинейный характер, и на этих зависимостях найдены углы наклона, близкие к v , $2v$, $3v$ и $4v$ соответствующие последовательному образованию четырёх комплексных частиц.

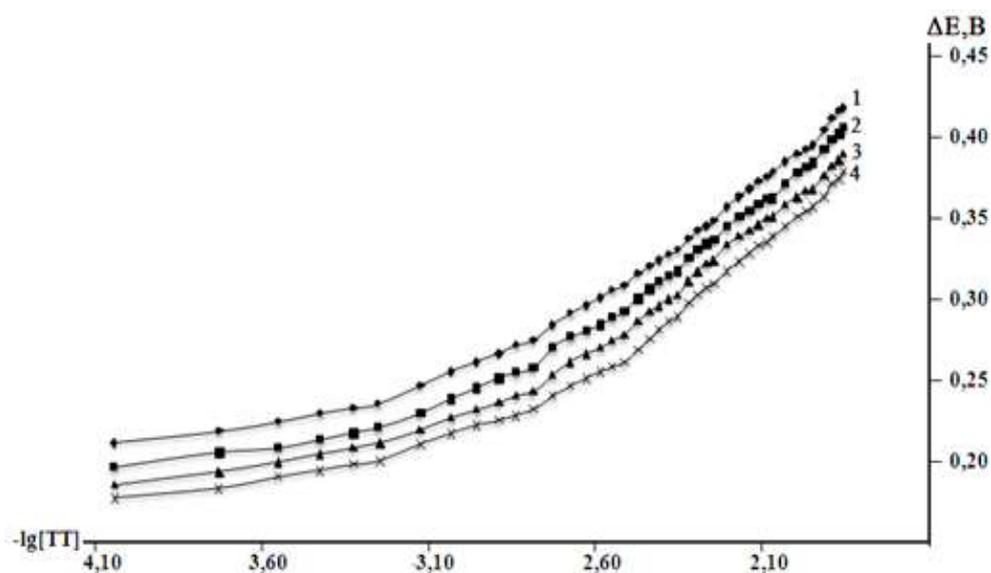


Рис.10. Зависимость ΔE от $-\lg[TT]$ для 1,2,4-триазолтиольных комплексов серебра(I) при ионной силе раствора 0,25 моль/л: 1-288К, 2- 298К, 3-308К и 4-318К

В таблице 25 приведены значения общих констант устойчивости комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолтиолом, определённые нелинейным методом наименьших квадратов при 288-318К.

Таблица 25

Значение общих констант устойчивости 1,2,4-триазолтиольных комплексов серебра(I) при 288-318К

T, K	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$
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

Из общих констант были рассчитаны ступенчатые константы устойчивости для каждой комплексной формы (табл. 26) по уравнениям:

$$K_1=\beta_1; \quad K_2=\frac{\beta_2}{\beta_1}; \quad K_3=\frac{\beta_3}{\beta_2}; \quad K_4=\frac{\beta_4}{\beta_3}.$$

Таблица 26

Значение ступенчатых констант устойчивости 1,2,4-триазолтиольных комплексов Ag (I) при 288-318 К и ионной силе 0.25 моль/л

T, K	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$
288	6,94	2,94	2,66	2,45
298	6,73	2,87	2,57	2,20
308	6,53	2,82	2,49	1,97
318	6,34	2,74	2,41	1,75

Как видно, ступенчатые константы устойчивости с увеличением температуры уменьшаются, что свидетельствует об отрицательном влиянии температуры на величины констант образования комплексов. С возрастанием молекул 1,2,4-триазолтиола во внутренней сфере комплекса также наблюдается уменьшение устойчивости комплексов. Большая разница в значениях

устойчивости первой и второй комплексной формы свидетельствует о влиянии стерического фактора на устойчивость комплексов.

Проведенные нами исследования показали, что введение в молекулу 1,2,4-триазола серусодержащего заместителя влияет как на число частиц, образующихся в растворе, так и на устойчивость комплексов. Так, в системе Ag(I)-1,2,4-триазол-H₂O при 298К образуются три комплексные частицы, а в системе Ag (I)-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 С=S группы в молекуле 1,2,4-триазола приводит к возрастанию устойчивости комплексов серебра(I) в два раза.

Величины общих констант устойчивости, полученные при разных температурах были использованы для определения величин ΔH , ΔS и ΔG процесса образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов серебра(I) методом температурного коэффициента. На рисунке 11 приведены зависимости $\lg\beta_i$ от $1/T$. Для всех комплексных форм эти зависимости линейны. Величину ΔG рассчитывали по уравнениям $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ и $\Delta G=-2,3RT\lg\beta_i$.

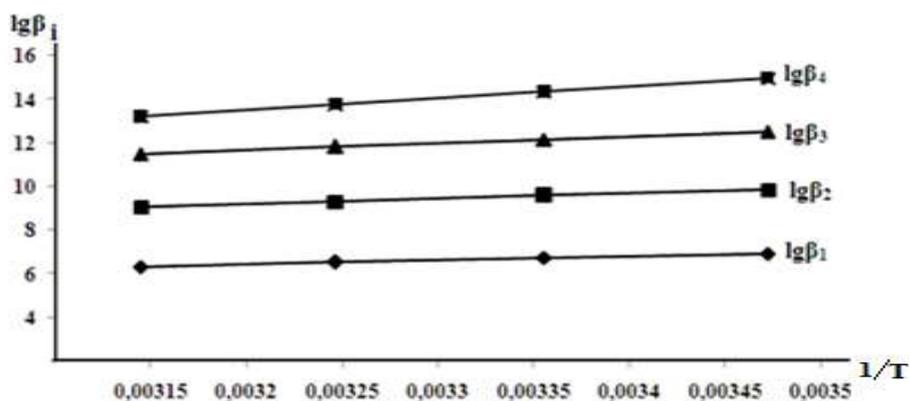


Рис.11. Зависимости $\lg\beta_i$ от $1/T$ для моно-, двух-, трех- и четырехзамещенного комплекса серебра(I) с 1,2,4-триазолтиолом при ионной силе раствора 0,25

моль/л

Таблица 27

Значение термодинамических функций процесса образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов серебра(I)

Реакция образования комплексов	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль, рассчитанные по уравнению $\Delta G = -2,3RT \lg \beta_i$	ΔG , кДж/моль, рассчитанные по уравнению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
$Ag^+ + TT = [Ag(TT)]^+$	-35,12±0,68	11,95±2,24	-38,40±0,45	-38,39
$Ag^+ + 2TT = [Ag(TT)_2]^+$	-46,89±0,74	26,38±2,45	-54,29±0,51	-57,76
$Ag^+ + 3TT = [Ag(TT)_3]^+$	-61,47±0,59	26,68±1,95	-69,44±0,57	-69,43
$Ag^+ + 4TT = [Ag(TT)_4]^+$	-102,4±0,79	-68,52±2,61	-81,99±0,57	-81,98

Из данных таблицы 27 видно, что величина ΔH для всех образующихся комплексных форм отрицательна. Величина ΔS для моно-, двух-, трехзамещенного комплексов положительна. Самопроизвольное образование моно-, двух и трехзамещенного комплекса обеспечивается знаками как величины ΔH , так и ΔS . Вместе с тем для комплекса, содержащего четыре молекулы органического лиганда, величина ΔH и ΔS отрицательны, то есть эта комплексная форма только энтальпийно стабилизирована.

С целью определения области доминирования всех комплексных форм образующихся в системе $AgNO_3$ -1,2,4-триазолтиол- H_2O строили кривые распределения при 288-318К. На рис. 12 в качестве примера приведены диаграммы распределения всех комплексных частиц в системе серебро(I)- 1,2,4-триазолтиол- H_2O при 298К.

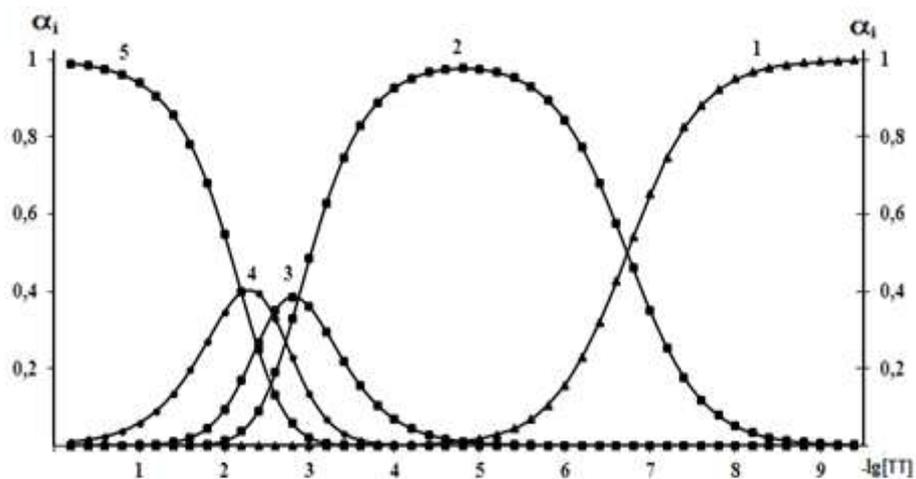


Рис.12. Кривые распределения 1,2,4-триазолтиольных (ТТ) комплексов серебра(I). Зависимость α_i от $-\lg[\text{ТТ}]$ при 298К: 1- Ag^+ , 2- $[\text{AgТТ}]^+$, 3- $[\text{Ag}(\text{ТТ})_2]^+$, 4- $[\text{Ag}(\text{ТТ})_3]^+$ и 5- $[\text{Ag}(\text{ТТ})_4]^+$

Из рис. 12 в каждой точке зависимости $\alpha_i=f(-\lg[\text{ТТ}])$ можно найти мольную концентрацию всех комплексных частиц с высокой точностью. В таб. 28 приведены значения максимума выхода равновесных форм от температуры для 1,2,4-триазолтиольных комплексов серебра(I) при $J=0,25$ моль/л.

Таблица 28

Зависимость максимума выхода равновесных форм от температуры для 1,2,4-триазолтиольных комплексов серебра. $J=0,25$ моль/л

Состав соединения	Значение $-\lg[\text{ТТ}]$ при α_i^{\max}			
	288К	298К	308К	318К
$[\text{AgТТ}]^+$	4,4	4,2	4,0	3,8
$[\text{Ag}(\text{ТТ})_2]^+$	2,9	2,7	2,6	2,4
$[\text{Ag}(\text{ТТ})_3]^+$	1,9	1,7	1,5	1,3
$[\text{Ag}(\text{ТТ})_4]^+$	0,4	0,3	0,2	0,1

Из табл. 27 видно, что с возрастанием температуры выход всех комплексных форм уменьшается.

Дальнейшие исследования были посвящены установлению влияния ионной силы раствора на устойчивость комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолтиолом при разных температурах. В табл. 29-32 приведены экспериментальные данные по определению значения $\Delta E_{\text{эксп}}$, равновесной концентрации серебра, 1,2,4-триазолтиола и функция F_0 .

Таблица 29

Данные по определению равновесной концентрации серебра(I), 1,2,4-триазолтиола-5 и функции F_0 по данным потенциометрического титрования при 318K; $C_{\text{TT}}=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{Ag}^+}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $J=0,1$ моль/л NaNO_3

E, В	ΔE , В эксп.	ΔE , В рассч.	$C_{\text{TT}} \cdot 10^3$ моль/л	$C_{\text{Ag}^+} \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{Ag}] \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{L}] \cdot 10^3$ моль/л	F_0
1	2	3	4	5	6	7	8
0,340	-	-	-	-	-	-	-
0,135	0,205	0,176	0,490	0,9804	0,335908	0,090	32745742,9
0,128	0,212	0,196	0,586	0,9766	0,254799	0,186	21090490,3
0,123	0,217	0,208	0,681	0,9728	0,208924	0,281	17028957,3
0,119	0,221	0,217	0,775	0,9690	0,178110	0,375	14958788,2
0,115	0,225	0,224	0,869	0,9653	0,151843	0,469	14046368,2
0,113	0,227	0,230	0,962	0,9615	0,139931	0,562	12723360,5
0,103	0,237	0,240	1,145	0,9542	0,094092	0,745	14262811,7
0,094	0,246	0,249	1,326	0,9470	0,065784	0,926	16418774,5
0,087	0,253	0,256	1,504	0,9398	0,049719	1,104	18221159,0
0,079	0,261	0,263	1,679	0,9328	0,036144	1,279	21628822,0
0,076	0,264	0,269	1,852	0,9259	0,031922	1,452	21575378,0
0,073	0,267	0,274	2,022	0,9191	0,028196	1,622	21864100,5
0,062	0,278	0,282	2,273	0,9091	0,018175	1,873	29378498,7
0,055	0,285	0,289	2,518	0,8993	0,013691	2,118	34484102,9
0,050	0,290	0,295	2,758	0,8897	0,011150	2,358	38034378,2
0,046	0,294	0,301	2,993	0,8803	0,009442	2,593	40846250,4
0,042	0,298	0,306	3,223	0,8711	0,007996	2,823	44301136,7
0,039	0,301	0,311	3,448	0,8621	0,007041	3,048	46590512,8
0,030	0,310	0,317	3,741	0,8503	0,004893	3,341	61163307,8
0,023	0,317	0,323	4,027	0,8389	0,003676	3,627	75005938,2

0,018	0,322	0,328	4,305	0,8278	0,002986	3,905	85773232,8
0,014	0,326	0,333	4,757	0,8170	0,002522	4,175	94970078,1
0,011	0,329	0,337	4,839	0,8065	0,002215	4,439	101707713,2
0,003	0,337	0,342	5,159	0,7937	0,001597	4,759	131611916,1
-0,001	0,341	0,347	5,469	0,7813	0,001245	5,069	146668961,7
-0,005	0,345	0,352	5,769	0,7692	0,001133	5,369	164313692,4
-0,008	0,348	0,356	6,061	0,7576	0,000993	5,661	177853935,1
-0,018	0,358	0,363	6,618	0,7353	0,000653	6,218	246205988,5
-0,025	0,365	0,370	7,143	0,7143	0,000483	6,743	306897335,4
-0,029	0,369	0,376	7,639	0,6944	0,000402	7,239	303568162,7
-0,033	0,373	0,381	8,108	0,6757	0,000335	7,708	387480215,6
-0,035	0,375	0,386	8,553	0,6579	0,000302	8,153	40672974,7
-0,037	0,377	0,390	8,974	0,6410	0,000272	8,574	429014363,4
-0,045	0,385	0,398	9,756	0,6098	0,000189	9,356	564318833,4
-0,051	0,391	0,404	10,465	0,5814	0,000143	10,065	694872281,7
-0,055	0,395	0,410	11,111	0,5556	0,000117	10,711	798447899,0
-0,057	0,397	0,415	11,702	0,5319	0,000104	11,302	854304855,8
-0,065	0,405	0,421	12,500	0,5000	0,000071	12,100	1159007852,4
-0,073	0,413	0,426	13,208	0,4717	0,000049	13,808	1584667548,0
-0,078	0,418	0,430	13,839	0,4464	0,000038	13,439	1938459219,0
-0,081	0,421	0,434	14,407	0,4237	0,000032	14,007	2202259466,0

Таблица 30

Данные по определению равновесной концентрации серебра(I), 1,2,4-триазолтиола-5 и функции F_0 по данным потенциометрического титрования при 298K; $C_{TT}=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{Ag^+}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $J=0,25$ моль/л $NaNO_3$

E, В	$\Delta E, В$ эксп.	$\Delta E, В$ рассч.	$C_L \cdot 10^3$ моль/л	$C_{Ag^+} \cdot 10^4$ моль/л	$[Ag] \cdot 10^4$ моль/л	$[L] \cdot 10^3$ моль/л	F_0
1	2	3	4	5	6	7	8

0,336	-	-	-	-	-	-	-
0,139	0,197	0,173	0,490	0,9804	0,45861	0,090	24114795,5
0,130	0,206	0,194	0,586	0,9766	0,32182	0,186	16694564,7
0,127	0,209	0,206	0,681	0,9728	0,28524	0,281	12470424,1
0,122	0,214	0,215	0,775	0,9690	0,23389	0,375	11389985,5
0,118	0,218	0,222	0,869	0,9653	0,19940	0,469	10695536,6
0,115	0,221	0,228	0,962	0,9615	0,17674	0,562	10072901,3
0,106	0,230	0,238	1,145	0,9542	0,12356	0,745	10860811,8
0,097	0,239	0,247	1,326	0,9470	0,08639	0,926	12502726,0
0,090	0,246	0,254	1,504	0,9398	0,06529	1,104	13875338,7
0,084	0,252	0,261	1,679	0,9328	0,05131	1,279	15236822,3
0,081	0,255	0,267	1,852	0,9259	0,04513	1,452	15199215,7
0,078	0,258	0,273	2,022	0,9191	0,04002	1,622	15402648,1
0,065	0,271	0,280	2,273	0,9091	0,02389	1,873	22371927,7
0,059	0,277	0,287	2,518	0,8993	0,01869	2,118	25257470,0
0,055	0,281	0,293	2,758	0,8897	0,01583	2,358	2679,4405,6
0,051	0,285	0,299	2,993	0,8803	0,01340	2,593	28775335,3
0,047	0,289	0,305	3,223	0,8711	0,01150	2,823	31209254,1
0,043	0,293	0,310	3,448	0,8621	0,00961	3,048	34124769,2
0,035	0,316	0,316	3,741	0,8503	0,00694	3,341	43088378,3
0,029	0,322	0,322	4,027	0,8389	0,00542	3,627	50823161,1
0,025	0,327	0,327	4,305	0,8278	0,00458	3,905	55900355,7
0,021	0,332	0,332	4,757	0,8170	0,00387	4,175	61894165,3
0,018	0,336	0,336	4,839	0,8065	0,00340	4,439	66285248,0
0,010	0,342	0,342	5,159	0,7937	0,00245	4,759	85774533,9
0,005	0,346	0,346	5,469	0,7813	0,00198	5,069	99381326,0
0,001	0,351	0,351	5,769	0,7692	0,00167	5,369	111337219,9
-0,001	0,355	0,355	6,061	0,7576	0,00152	5,661	115911570,0

-0,009	0,363	0,363	6,618	0,7353	0,00108	6,218	148441503,2
-0,015	0,370	0,370	7,143	0,7143	0,00083	6,743	177969907,2
-0,019	0,376	0,376	7,639	0,6944	0,00069	7,239	199235349,6
-0,023	0,381	0,381	8,108	0,6757	0,00058	7,708	224699982,8
-0,026	0,386	0,386	8,553	0,6579	0,00050	8,153	245213777,2
-0,028	0,390	0,390	8,974	0,6410	0,00045	8,574	258659647,6
-0,037	0,398	0,398	9,756	0,6098	0,00030	9,356	353740460,5
-0,043	0,404	0,404	10,465	0,5814	0,00023	10,065	435577254,4
-0,047	0,410	0,410	11,111	0,5556	0,00019	10,711	500503126,2
-0,050	0,415	0,415	11,702	0,5319	0,00016	11,302	556770743,5
-0,058	0,421	0,421	12,500	0,5000	0,000110	12,100	755352929,2
-0,064	0,426	0,426	13,208	0,4717	0,000081	12,808	955421653,9
-0,068	0,431	0,431	13,839	0,4464	0,000066	13,439	1124113785,3
-0,071	0,435	0,435	14,407	0,4237	0,000056	14,007	1277091729,0

Таблица 31

Данные по определению равновесной концентрации серебра(I), 1,2,4-триазолтиола-5 и функции F_0 по данным потенциометрического титрования при 318K; $C_{\text{TT}}=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{Ag}^+}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $J=0,5$ моль/л NaNO_3

Е,В	$\Delta E, \text{В}$ эксп.	$\Delta E, \text{В}$ рассч.	$C_L \cdot 10^3$ моль/л	$C_{\text{Ag}^+} \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{Ag}] \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{L}] \cdot 10^3$ моль/л	F_0
1	2	3	4	5	6	7	8
0,329	-	-	-	-	-	-	-
0,144	0,185	0,157	0,490	0,9804	0,73162	0,090	15093875,0
0,135	0,194	0,177	0,586	0,9766	0,51340	0,186	10458593,4
0,129	0,200	0,189	0,681	0,9728	0,404890	0,281	8782647,9
0,125	0,204	0,198	0,775	0,9690	0,34518	0,375	7715963,8
0,121	0,208	0,205	0,869	0,9653	0,29427	0,469	7245912,4

0,118	0,211	0,211	0,962	0,9615	0,26084	0,562	6824312,5
0,111	0,218	0,221	1,145	0,9542	0,19711	0,745	6807277,2
0,102	0,227	0,229	1,326	0,9470	0,13871	0,926	7836695,8
0,095	0,234	0,236	1,504	0,9398	0,10416	1,104	8697227,6
0,086	0,243	0,242	1,679	0,9328	0,07283	1,279	10733770,8
0,083	0,246	0,248	1,852	0,9259	0,06432	1,452	10707321,2
0,080	0,249	0,253	2,022	0,9191	0,05681	1,622	10850668,3
0,071	0,258	0,260	2,273	0,9091	0,03959	1,873	13488139,6
0,064	0,265	0,267	2,518	0,8993	0,02982	2,118	15832312,1
0,059	0,270	0,272	2,758	0,8897	0,02428	2,358	17462378,1
0,055	0,274	0,278	2,993	0,8803	0,02056	2,593	18753414,7
0,052	0,277	0,283	3,223	0,8711	0,01811	2,823	19563217,5
0,049	0,280	0,288	3,448	0,8621	0,01594	3,048	20574227,7
0,039	0,290	0,293	3,741	0,8503	0,01066	3,342	28081603,3
0,033	0,296	0,299	4,027	0,8389	0,00832	3,627	33122555,2
0,028	0,301	0,304	4,305	0,8278	0,00676	3,905	37877420,7
0,024	0,305	0,308	4,757	0,8170	0,00571	4,175	41938771,4
0,021	0,308	0,313	4,839	0,8065	0,00502	4,439	44914129,8
0,013	0,316	0,318	5,159	0,7937	0,00362	4,759	58119877,1
0,007	0,322	0,322	5,469	0,7813	0,00282	5,069	70012337,8
0,004	0,325	0,327	5,769	0,7692	0,00247	5,369	75440901,8
0,001	0,328	0,331	6,061	0,7576	0,00216	5,661	81657611,7
-0,001	0,330	0,338	6,618	0,7353	0,00194	6,218	82795217,4
-0,011	0,340	0,344	7,143	0,7143	0,00128	6,743	115987162,9
-0,017	0,346	0,350	7,639	0,6944	0,00098	7,239	140357765,5
-0,021	0,350	0,355	8,108	0,6757	0,00082	7,708	158297155,6
-0,024	0,353	0,360	8,553	0,6579	0,00071	8,153	172748766,1
-0,026	0,355	0,364	8,974	0,6410	0,00064	8,574	182221147,9

-0,033	0,362	0,372	9,756	0,6098	0,00046	9,356	230541025,2
-0,038	0,367	0,378	10,465	0,5814	0,00036	10,065	273039434,1
-0,042	0,371	0,383	11,111	0,5556	0,00030	10,711	313737901,9
-0,044	0,373	0,388	11,702	0,5319	0,00026	11,302	335686046,9
-0,052	0,381	0,394	12,500	0,5000	0,00018	12,100	455414459,8
-0,059	0,388	0,399	13,208	0,4717	0,00013	12,808	598901363,2
-0,064	0,393	0,404	13,839	0,4464	0,00010	13,439	732611639,5
-0,067	0,396	0,407	14,407	0,4237	0,000086	14,007	832311001,8

Таблица 32

Данные по определению равновесной концентрации серебра(I), 1,2,4-триазолтиола-5 и функции F_0 по данным потенциметрического титрования при 298К; $C_{\text{ТТ}}=2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{\text{Ag}^+}=1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $J=1,0$ моль/л NaNO_3

E, В	$\Delta E, \text{В}$ эксп.	$\Delta E, \text{Вр}$ ассч.	$C_L \cdot 10^3$ моль/л	$C_{\text{Ag}^+} \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{Ag}] \cdot 10^4$ моль/л	$[\text{L}] \cdot 10^3$ моль/л	F_0
1	2	3	4	5	6	7	8
0,322	-	-	-	-	-	-	-
0,146	0,176	0,138	0,490	0,9804	1,038524	0,091	10615702,6
0,137	0,185	0,158	0,586	0,9766	0,728764	0,186	7362900,5
0,131	0,191	0,171	0,681	0,9728	0,574744	0,281	6184675,3
0,125	0,197	0,180	0,775	0,9690	0,453281	0,375	5874487,6
0,122	0,200	0,188	0,869	0,9653	0,401770	0,469	5306156,4
0,119	0,203	0,195	0,962	0,9615	0,356118	0,562	4997600,5
0,110	0,212	0,206	1,145	0,9542	0,248964	0,745	5389133,5
0,102	0,220	0,215	1,326	0,9470	0,180970	0,926	5967369,8
0,097	0,225	0,223	1,504	0,9398	0,147847	1,104	6126679,6
0,089	0,233	0,230	1,679	0,9328	0,107481	1,279	7272762,9
0,085	0,237	0,237	1,852	0,9259	0,091304	1,452	7542860,3

0,083	0,239	0,242	2,022	0,9191	0,083845	1,622	7352054,5
0,075	0,247	0,250	2,273	0,9091	0,060742	1,873	8790315,4
0,068	0,254	0,258	2,518	0,8993	0,045757	2,118	10318098,5
0,064	0,258	0,264	2,758	0,8897	0,038742	2,358	10946021,2
0,060	0,262	0,270	2,993	0,8803	0,032806	2,593	11755320,2
0,056	0,266	0,275	3,223	0,8711	0,027783	2,823	12749672,9
0,053	0,269	0,280	3,448	0,8621	0,024465	3,048	13408583,9
0,044	0,278	0,287	3,741	0,8503	0,017001	3,342	17602690,7
0,038	0,284	0,292	4,027	0,8389	0,013280	3,627	20762597,6
0,033	0,289	0,298	4,305	0,8278	0,010786	3,905	23743170,6
0,029	0,293	0,302	4,575	0,8170	0,009111	4,175	26289015,9
0,026	0,296	0,307	4,839	0,8065	0,008002	4,439	28154111,1
0,016	0,306	0,312	5,159	0,7937	0,005336	4,759	39381363,3
0,010	0,312	0,317	5,469	0,7813	0,004159	5,069	47439578,4
0,006	0,316	0,321	5,769	0,7692	0,003504	5,369	53146732,7
0,003	0,319	0,325	6,061	0,7576	0,003071	5,661	57526299,0
-0,003	0,325	0,333	6,618	0,7353	0,002360	6,218	68153551,6
-0,009	0,331	0,339	7,143	0,7143	0,001815	6,743	81710875,0
-0,015	0,337	0,345	7,639	0,6944	0,001397	7,239	98879540,3
-0,019	0,341	0,350	8,108	0,6757	0,001163	7,708	111517528,7
-0,022	0,344	0,355	8,553	0,6579	0,001008	8,153	121698437,1
-0,024	0,346	0,359	8,974	0,6410	0,000909	8,574	128371565,9
-0,031	0,353	0,367	9,756	0,6098	0,000658	9,356	162412074,9
-0,034	0,356	0,373	10,465	0,5814	0,000558	10,065	177946251,5
-0,038	0,360	0,378	11,111	0,5556	0,000457	10,711	204470412,3
-0,042	0,364	0,383	11,702	0,5319	0,000374	11,302	236484903,9
-0,049	0,371	0,389	12,500	0,5000	0,000268	12,100	308584172,1
-0,056	0,378	0,394	13,208	0,4717	0,000192	12,808	405809438,1

-0,061	0,383	0,398	13,839	0,4464	0,000150	13,439	496410160,7
-0,064	0,386	0,402	14,407	0,4237	0,000127	14,007	563965434,2

Построенные по данным таблиц 29-32 зависимость $\Delta E_{\text{эксп}}$ от $-\lg[TT]$ при разных ионных силах приведены на рисунке 13.

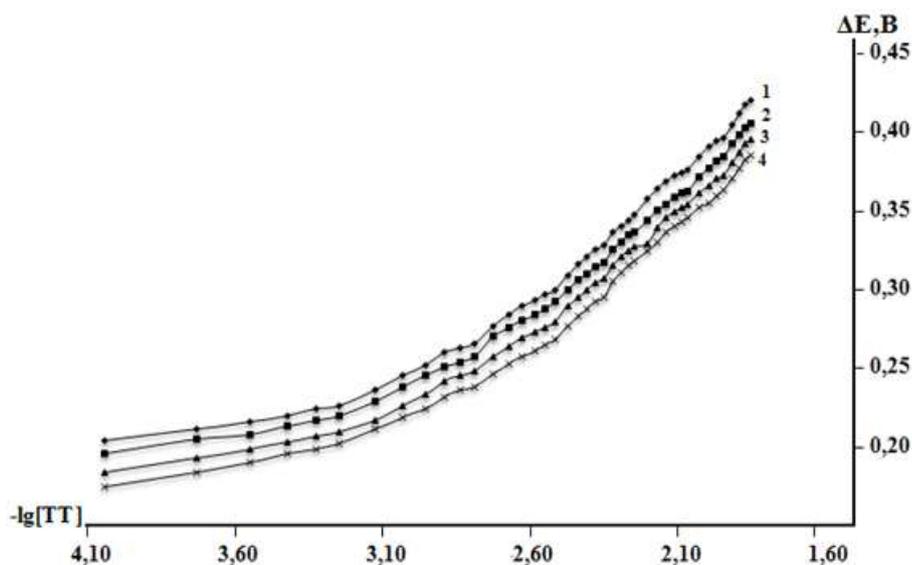


Рис.13. Зависимость ΔE от $-\lg[TT]$ для 1,2,4-триазолтиольных комплексов серебра при ионных силах раствора 1-0,1; 0,25; 3-0,5 и 1,0 моль/л. $T = 298K$

Видно, что изменение ионной силы раствора практически не влияет на ход кривых зависимости $\Delta E_{\text{эксп}}$ от $-\lg[TT]$, то есть характер комплексообразования от ионной силы раствора не зависит. Проведённые расчёты показали, что серебро (I) с 1,2,4-триазолтиолом при ионных силах раствора 0,1-1,0 моль/л образует четыре комплексных частицы. Вместе с тем изменение ионной силы раствора влияет на потенциала индикаторного электрода, то есть на величинах констант устойчивости комплексов.

В таблице 33 приведены общие константы устойчивости 1,2,4-триазолтиольных комплексов серебра(I), рассчитанные нелинейным методом наименьших квадратов.

Общие константы устойчивости 1,2,4-триазольтиольных комплексов

серебра(I) при:

288К

Ионная сила раствора, моль/л	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$
0,10	7,15±0,09	10,08±0,09	12,76±0,08	15,15±0,11
0,25	6,94±0,08	9,88±0,09	12,54±0,10	14,99±0,09
0,50	6,78±0,09	9,64±0,10	12,21±0,10	14,78±0,10
1,00	6,49±0,10	9,41±0,11	12,01±0,11	14,53±0,10

298К

Ионная сила раствора, моль/л	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$
0,10	6,96±0,08	9,77±0,09	12,36±0,09	14,55±0,10
0,25	6,73±0,08	9,60±0,09	12,17±0,10	14,37±0,10
0,50	6,54±0,09	9,38±0,10	11,92±0,11	14,13±0,11
1,00	6,26±0,08	9,15±0,11	11,76±0,11	13,91±0,11

308К

Ионная сила раствора, моль/л	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$
0,10	6,78±0,09	9,48±0,08	11,99±0,09	13,98±0,11
0,25	6,53±0,10	9,32±0,10	11,82±0,09	13,79±0,11
0,50	6,26±0,09	9,11±0,11	11,61±0,10	13,57±0,12
1,00	6,04±0,10	8,89±0,10	11,37±0,11	13,36±0,12

318К

Ионная сила раствора, моль/л	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$
0,10	6,61±0,09	9,21±0,10	11,64±0,10	13,45±0,12

0,25	6,34±0,11	9,07±0,10	11,49±0,11	13,24±0,12
0,50	6,12±0,10	8,84±0,09	11,24±0,12	13,03±0,11
1,00	5,87±0,11	8,61±0,10	11,05±0,12	12,79±0,12

При всех ионных силах мы наблюдаем уменьшение констант устойчивости с возрастанием температуры. С возрастанием ионной силы раствора так же наблюдается уменьшение общих констант устойчивости, что связано, скорее всего, с изменением гидратной оболочки иона серебра(I). Найденные при различных ионных силах раствора константы устойчивости были использованы для определения термодинамических констант устойчивости 1,2,4-триазолтиольных комплексов серебра(I) методом Васильева В.П.

Из графика зависимости $\lg\beta_i = f(J)$ рис.14. экстраполяцией прямых к оси ординат найдены термодинамические константы устойчивости 1,2,4-триазолтиольных комплексов серебра(I).

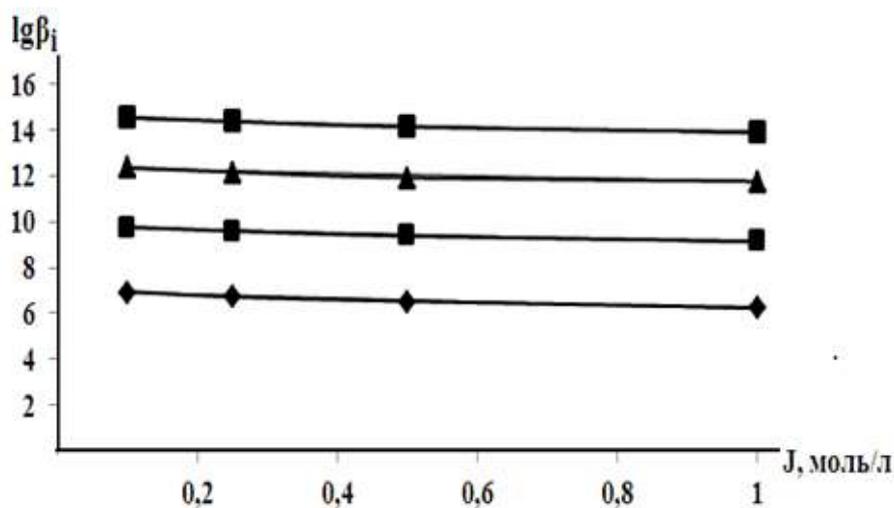
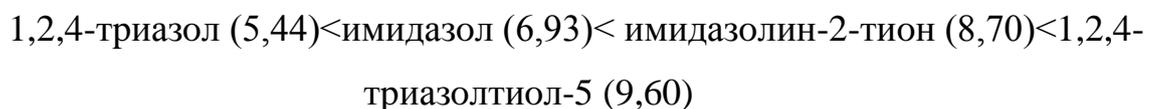


Рис.14. Графическое определение термодинамических констант устойчивости 1,2,4-триазолтиольных комплексов серебра(I).

Найденные графически из уравнения Васильева термодинамические константы при 298К имели следующее значение: $\lg\beta_1^0=6,96$, $\lg\beta_2^0=9,78$, $\lg\beta_3^0=12,35$ и $\lg\beta_4^0=14,56$. Сопоставление термодинамических констант с концентрационными показало, что изменение ионной силы незначительно влияет на численные значения констант устойчивости.

На основании проведенных 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 log.ед. для комплексов серебра с этими лигандами:



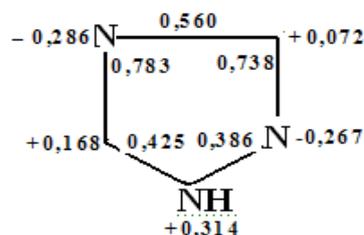
Из приведённого ряда видно, что наличие C=S группы в молекуле имидазолин-2-тион и 1,2,4-триазолтиола-5 приводит к резкому возрастанию устойчивости комплексов серебра(I). Этот экспериментальный факт свидетельствует о большей прочности связи Ag-S, чем Ag-N.

ГЛАВА IV. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЕБРА(I) С 1,2,4-ТРИАЗОЛОМ И 1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ-5

4.1. ИК - спектроскопическое исследование 1,2,4-триазольных и 1,2,4-триазолтиольных комплексов серебра(I)

Для определения способа координации 1,2,4-триазолов (1,2,4-триазолтиола-5) к серебру (I) был использован метод ИК-спектроскопии. При интерпретации ИК-спектров синтезированных комплексов мы опирались на отнесение полос в ИК-спектре нитрата серебра приведённых в [122], а также данные об ИК-спектре 1,2,4-триазола и его производных приведенных в работах [123, 124]. В соответствии с [122] 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. Взаимодействие сопряженной системы и отдельных атомов в этой молекуле выражено резче, чем в имидазоле, и этим можно объяснить пониженную особенность 1,2,4-триазола. Реакционная способность 1,2,4-триазола может быть охарактеризована с помощью различных электронных индексов. Ниже приводится молекулярная диаграмма 1,2,4-триазола:



Из трех атомов азота, имеющих в составе 1,2,4-триазола, на двух, т.е., атомах азота положения 2 и 4 в основном сконцентрирован отрицательный заряд. Таким образом, из трех атомов азота, имеющих в молекуле 1,2,4-триазола, донорами могут быть только два. Опирались на данные работы [124, 125] а так же другие литературные источники полосы поглощения в ИК-спектре 1,2,4-триазола можно распределить следующим образом: 3130см^{-1} ; 3135см^{-1}

$\nu(\text{NH})$; 2966cm^{-1} ; 2931cm^{-1} ; 2912cm^{-1} и 2846cm^{-1} $\nu(\text{CH})$; 1544cm^{-1} и 1483cm^{-1} $\nu(\text{C}=\text{N})$; 1379cm^{-1} ; 1363cm^{-1} ; 1273cm^{-1} и 1257cm^{-1} $\nu((\text{CH})+(\text{N}-\text{N})+(\text{N}=\text{N})+(\text{CH}))$.

В ИК-спектре 1,2,4-триазола в области $4000\text{-}3200\text{cm}^{-1}$ отсутствуют полосы поглощения, характерные колебаниям гидроксильной группы молекулы воды (рис 15а). С учетом координационного числа и степени окисления серебра(I), а также на основании данных элементного анализа (табл.1) 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 3427cm^{-1} обнаружена широкая полоса, которую можно отнести к деформационным колебаниям гидроксильной группы молекулы воды (рис.15б).

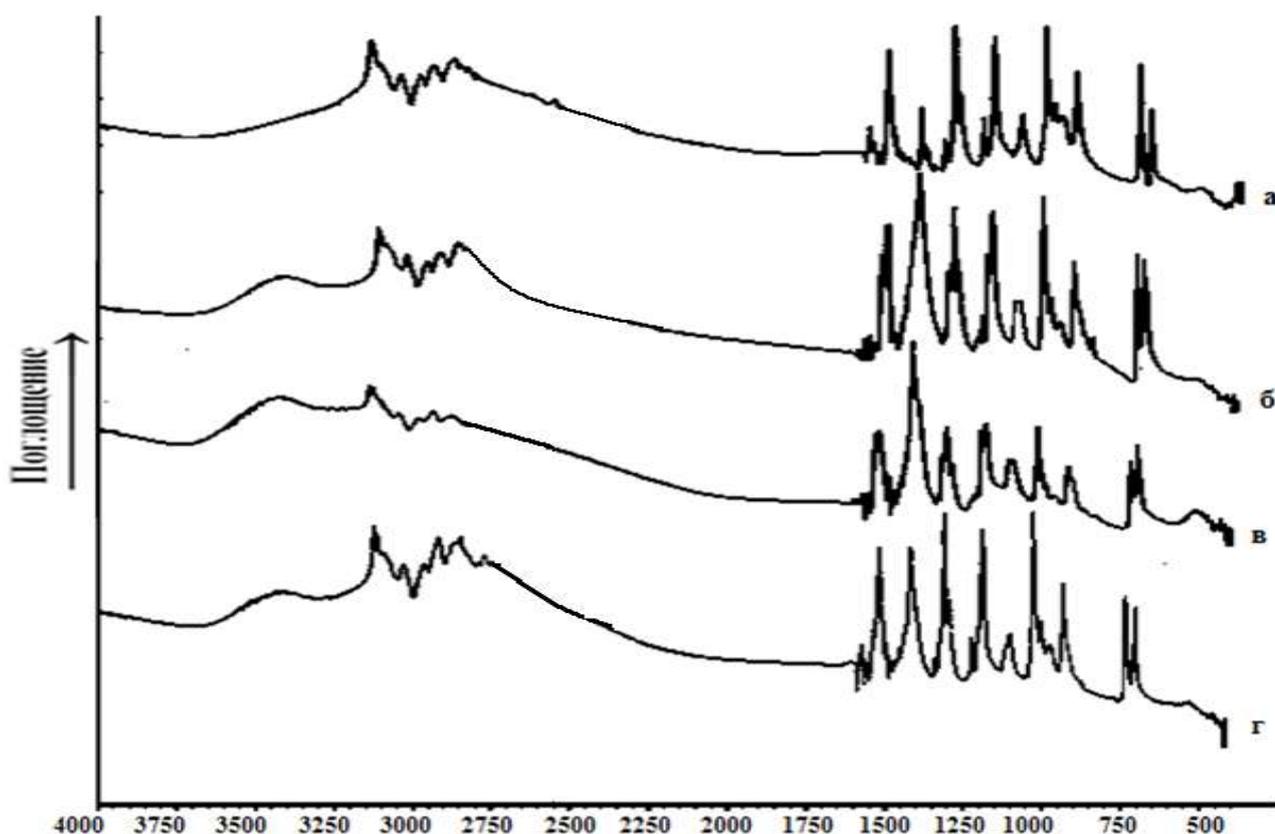


Рис.15. ИК-спектр а) 1,2,4-триазола; б) $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]$; в) $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$ и г) $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{NO}_3]$

В интервале $3200\text{-}3100\text{cm}^{-1}$ в ИК-спектре 1,2,4-триазола проявляются две полосы разной интенсивности. Слабая малоинтенсивная полоса при 3035cm^{-1} и полоса средней интенсивности при 3130cm^{-1} , эти полосы можно отнести к

валентным колебаниям $\nu(\text{N-H})$ группы [123, 124]. В ИК-спектре $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]$ эти полосы, незначительно изменяя своё положение, проявляются при 3032см^{-1} и 3128см^{-1} соответственно. Полученный экспериментальный факт свидетельствует о том, что N-H группа молекулы 1,2,4-триазола неучаствует в координации с серебром(I). Полосы, относящиеся к валентным колебаниям C-H группы в ИК-спектре 1,2,4-триазола проявляются в виде слабоинтенсивных полос при 2966 , 2931 , 2912 , 2868 и 2846см^{-1} . Эти полосы в ИК-спектре комплекса, неизменяя свою интенсивность, проявляются в той же области.

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

В ИК спектре 1,2,4-триазола в области $1400\text{-}1200\text{см}^{-1}$ 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 [125] 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 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 $1400\text{-}1200\text{см}^{-1}$, то они практически не претерпевают изменений.

В ИК-спектре 1,2,4-триазола в области $1200\text{-}1000\text{см}^{-1}$ проявляются три полосы, первая средней интенсивности при 1180см^{-1} , вторая сильно интенсивная при 1147см^{-1} и третья полоса средней интенсивности при 1056см^{-1} . Вышеуказанные полосы могут быть отнесены к валентным и деформационным колебаниям азольного цикла. В ИК спектре комплекса полоса лиганда при 1180см^{-1} расщепляется и проявляется в виде двух малоинтенсивных полос при 1180 и 1190см^{-1} . Полоса 1,2,4-триазола при 1147см^{-1} также расщепляется и в спектре комплекса проявляется в виде малоинтенсивной полосы при 1160см^{-1} . Полоса 1,2,4-триазола при 1056см^{-1} также претерпевает изменение и проявляется в виде малоинтенсивных полос при 1070 и 1058см^{-1} . Изменение в интенсивности и положение полос комплекса по сравнению с 1,2,4-триазолом можно объяснить наложением полос, относящихся к колебаниям азольного цикла и нитратного иона, находящихся в составе комплекса.

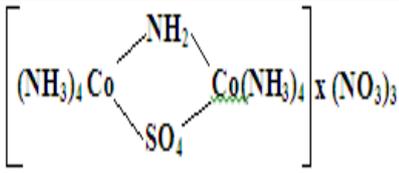
Молекула 1,2,4-триазола в области $1000\text{-}800\text{см}^{-1}$ имеет четыре полосы разной интенсивности: полоса при 981см^{-1} сильно интенсивная, полосы при 954 и 931см^{-1} слабой интенсивности и полоса при 885см^{-1} средней интенсивности. В ИК-спектре комплекса эти полосы, практически не претерпевая изменения, проявляются при тех же частотах. Вместе с тем, в спектре комплекса при 825см^{-1} обнаружена слабоинтенсивная полоса, которая нами отнесена к частоте ν_2 нитратного иона. В ИК-спектре 1,2,4-триазола в области $800\text{-}400\text{см}^{-1}$ 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 с серебром(I) посредством атома азота, скорее всего находящегося в положении 4-триазольного кольца. Нитратные ионы координированы с серебром (I) посредством атома кислорода.

В соответствии с литературными данными сульфатный ион, находящийся в свободном состоянии отличается колебательными частотами от сульфатного иона, находящегося в составе комплексов. В табл. 34 приведены колебательные частоты сульфатных комплексов и свободного сульфата иона [122].

Таблица 34

Колебательные частоты сульфатного иона и сульфатных комплексов (см^{-1})

Соединение	Симметрия	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
Свободный ион $(\text{SO}_4)^{2-}$	T_d	-	-	1104(о.с.)	613(с.)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	T_d	973(о.сл.)	-	1130- 1140(о.с.)	617(с.)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)\text{SO}_4]\text{Br}$	C_{3v}	970(ср.)	438(ср.)	1032-1044(с.), 1117-1143(с.)	645(с.), 604(с.)
	C_{2v}	995(ср.)	462(ср.)	1050-1060(с.) 1170(с.) 1105(с.)	641(с.) 610(с.) 571(ср.)

В ИК спектре синтезированного сульфатного комплекса состава $[\text{Ag}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]$ в области $3500\text{-}3000\text{см}^{-1}$ обнаружены две полосы, первая очень интенсивная при 3420см^{-1} , а вторая полоса средней интенсивности при 3126см^{-1} (рис. 16.б). Первую полосу мы отнесли к колебаниям $\nu(\text{OH})$ молекул координационной воды, а вторую к валентным колебаниям $\nu(\text{N-H})$ молекул 1,2,4-триазола. Неизменность области проявления $\nu(\text{N-H})$ в ИК спектре

комплекса свидетельствует в пользу неучастия NH-группы молекулы 1,2,4-триазола в координации с серебром (I). В ИК-спектре комплекса в области 3000-2800 см^{-1} обнаружены малоинтенсивные полосы, относящиеся к валентным колебаниям C-H группы. В отличие от ИК-спектра 1,2,4-триазола в ИК-спектре комплекса при 1637 см^{-1} обнаружена полоса средней интенсивности, которая может быть отнесена к деформационным колебаниям $\delta(\text{OH})$ молекул координационной воды.

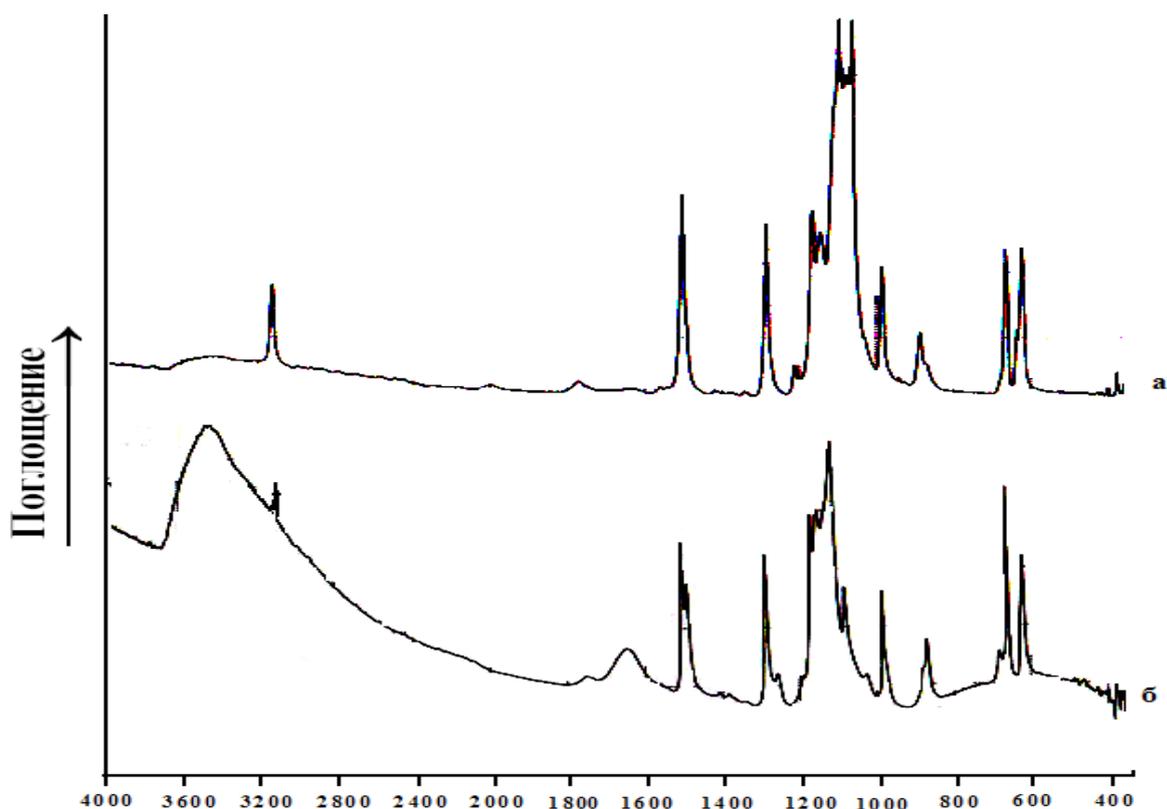


Рис 16. ИК-спектр: а) $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_3]\text{ClO}_4$, б) $[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$

В ИК-спектре 1,2,4-триазола в области 1500-1400 см^{-1} проявляется интенсивная полоса при 1483 см^{-1} , эта полоса при обсуждении ИК-спектров нитратных комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом была отнесена к валентным колебаниям группы C=N. В ИК-спектре комплекса $[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$ в области 1500-1400 см^{-1} обнаружены две полосы при 1502 и 1495 см^{-1} . Другими словами, в спектре комплекса в отличие от лиганда происходит высокочастотное смещение полосы 1483 см^{-1} . Этот экспериментальный факт свидетельствует в пользу участия атома азота гетероцикла в координации с серебром (I).

Существенное отличие ИК спектра комплекса $[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]$ от 1,2,4-триазола наблюдали в области $1400\text{-}1300\text{см}^{-1}$. В этой области спектра 1,2,4-триазола наблюдаются три полосы разной интенсивности: полоса средней интенсивности при 1379см^{-1} , полосы слабой интенсивности при 1363см^{-1} и 1301см^{-1} . Эти полосы в соответствии с литературными данными относятся к смещённым колебаниям $\nu(\text{C-N}) + (\text{N-N}) + (\text{N=N}) + (\text{CH})$. В ИК-спектре комплекса $[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]$ эти полосы практически исчезают. Такое изменение в частотах проявления полос, скорее всего связано с участием атома азота гетероцикла в координации с серебром (I).

В области $1300\text{-}1200\text{см}^{-1}$ в спектре лиганда наблюдаем полосы при 1273 и 1257см^{-1} соответственно. Эти полосы в ИК-спектре комплекса, не претерпевая больших изменений, проявляются при 1284 и 1257см^{-1} .

В ИК-спектре 1,2,4-триазола в области $1200\text{-}1000\text{см}^{-1}$ проявляются три полосы, первая средней интенсивности при 1180см^{-1} , вторая сильно интенсивная при 1147см^{-1} и третья полоса средней интенсивности при 1056см^{-1} . Вышеуказанные полосы могут быть отнесены к валентным и деформационным колебаниям азольного цикла. В ИК спектре комплекса $[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]$ в этой области проявляются полосы при 1163 см^{-1} (средней интенсивности), 1128 см^{-1} (слабой интенсивности), 1109 см^{-1} (сильной интенсивности) и 1080 см^{-1} (слабой интенсивности). В соответствии с литературными данными в этой области поглощает также сульфатный ион (очень сильная полоса при 1104см^{-1}). Появление в ИК-спектре комплекса $[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]$ полосы сильной интенсивности при 1109см^{-1} скорее всего относится к ν_3 внешнесферного сульфатного иона.

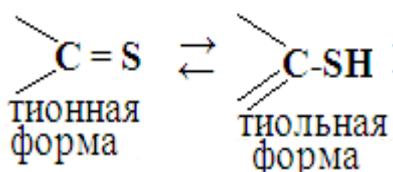
Молекула 1,2,4-триазола в области $1000\text{-}800\text{см}^{-1}$ имеет четыре полосы разной интенсивности; полоса при 981см^{-1} сильно интенсивная, полосы при 954 и 931см^{-1} слабой интенсивности и полоса при 885см^{-1} средней интенсивности. В соответствии с литературными данными [125] эти полосы относятся к валентным и деформационным колебаниям азольного цикла. В ИК-спектре

комплекса полоса лиганда при 981см^{-1} проявляется при той же частоте. Полосы лиганда при 954 и 931см^{-1} в спектре комплекса вовсе не проявляются. Что касается полосы лиганда при 885см^{-1} , то эта полоса смещается в низкочастотную область и проявляется при 867см^{-1} . Наблюдаемый экспериментальный факт свидетельствует в пользу участия атомов азота азольного цикла в координации с серебром (I).

В спектре 1,2,4-триазола в области $800\text{-}400\text{см}^{-1}$ проявляются две полосы, первая сильно интенсивная при 680см^{-1} , а вторая средней интенсивности при 650см^{-1} (эти полосы в соответствии с литературными данными относятся к деформационным и внеплоскостным колебаниям цикла). В ИК спектре комплекса $[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]$ в этой области обнаружены три полосы: полоса слабой интенсивности при 680см^{-1} , полоса сильной интенсивности при 657см^{-1} и полоса средней интенсивности при 617см^{-1} . Низкочастотное смещение полос, ответственных за деформационные и внеплоскостные колебания цикла, скорее всего связаны с участием атомов азота гетероцикла в координации с серебром (I).

В ИК-спектре перхлоратного комплекса серебра(I), содержащего три молекулы 1,2,4-триазола (рис.18.а), которому по данным элементного анализа соответствует формула $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_3]\text{ClO}_4$ содержатся полосы, соответствующие частотам колебания молекулы 1,2,4-триазола, а также частоты колебания, относящиеся к перхлорат иону. В отличие от нитратных и сульфатных комплексов перхлоратный комплекс не содержит в своем составе молекул воды.

Автор работы [126], исследуя ИК спектры 1,2,4-триазолтиола-5 и его производных на основании собственных и литературных данных, приходит к выводу, что молекула 1,2,4-триазолтиола в твёрдом состоянии находится в тионной форме:



Введение в молекулу 1,2,4-триазола заместителей перераспределяет электронную плотность 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 появляется ряд новых полос, а также полосы, имевшиеся 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 обнаружена полоса с такой же интенсивностью при 2553см^{-1} . Другими словами в ИК-спектре 1,2,4-триазолтиола-5 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 $\nu(\text{C=S})$. Полученные 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 $4000-3400\text{ см}^{-1}$ какие либо полосы поглощения отсутствуют. В области $3400-3000\text{см}^{-1}$ в ИК-спектре 1,2,4-триазолтиола-5 обнаружены полосы очень слабой интенсивности при 3367 и 3259см^{-1} , интенсивная полоса при 3090см^{-1} , имеющая плечо при 3155см^{-1} , эти полосы относятся, скорее всего к валентным колебаниям $\nu(\text{N-H})$ группы. В ИК-спектре комплекса состава $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в этой области обнаружены полосы средней интенсивности при 3155 и 3093 см^{-1} . Неизменность положения полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям $\nu(\text{N-H})$ молекулы 1,2,4-триазолтиола-5 по сравнению с комплексом свидетельствует в пользу неучастия атомов азота ассоциированных NH групп в координации с серебром (I). Интенсивная полоса, проявляющаяся в ИК-спектре 1,2,4-триазолтиола-5 при 1560см^{-1} в ИК спектре комплекса состава $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ расщепляется и проявляется в виде двух полос средней интенсивности при 1581 и 1562см^{-1} . Неизменность полосы, относящейся

к колебанию C=N группы можно интерпретировать в пользу неучастия атомов азота в координации с серебром (I).

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 при 1188см^{-1} 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.

Проведенные исследования показали, что при взаимодействии хлорида и бромиды серебра с 1,2,4-триазолтиолом-5 при соотношении 1:10 и больше сначала происходит растворение галогенидов серебра, а затем образование осадков белого цвета, которым по данным элементного анализа соответствует общая формула $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_3\Gamma]$, где $\Gamma-\text{Cl}, \text{Br}$. При сопоставлении ИК-спектра 1,2,4-триазолтиола-5 со спектром комплекса $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3\text{Br}]$ установлено, что полосы, относящиеся к колебаниям различных групп молекулы 1,2,4-триазолтиола-5 проявляются также и в ИК-спектре комплекса. Так, в ИК-спектре комплекса $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3\text{Br}]$ в области $3400-3000\text{см}^{-1}$ обнаружены полосы средней интенсивности при $3350, 3294, 3271$ и 3197см^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям $\nu(\text{N-H})$ группы. Полосы относящиеся к валентным колебаниям C-H группы молекулы 1,2,4-триазолтиола-5 в ИК-спектре комплекса $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_3\text{Br}]$ проявляются в виде слабо интенсивных полос при $3084, 3012$ и 2974см^{-1} .

В ИК-спектре комплекса $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3\text{Br}]$ при 1800см^{-1} обнаружена широкая полоса средней интенсивности, которая отсутствует в ИК-спектре 1,2,4-триазолатиола-5. Эта полоса также обнаружена и в ИК-спектре хлоридного комплекса состава $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3\text{Cl}]$. В области $1700\text{-}1500\text{см}^{-1}$ в ИК спектре $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3\text{Br}]$ обнаружены полосы при 1639 , 1614 , 1587 и 1500см^{-1} . Эти полосы относятся к валентным колебаниям $\nu(\text{CN})$ группы и проявляются в той же области, что и в спектре 1,2,4-триазолтиола-5. Неизменность области проявления колебаний $\nu(\text{CN})$ и $\nu(\text{NH})$ свидетельствует о неучастии атомов азота в координации с серебром (I).

По данным [127,128,129] полоса, относящаяся к $\nu(\text{C}=\text{S})$ в ИК-спектре тиомочевины и его циклических производных, может проявляться в области $1400\text{-}1100\text{см}^{-1}$ в виде сильно интенсивной полосы. В ИК-спектре 1,2,4-триазолтиола-5 в этой области проявляются как минимум четыре полосы разной интенсивности. Однако, полоса при 1188см^{-1} очень интенсивная и её нет в ИК спектре 1,2,4-триазола, что дает основание отнести эту полосу к колебаниям $\nu(\text{C}=\text{S})$. В ИК-спектре комплекса $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3\text{Br}]$ эта полоса расщепляется и проявляется в виде двух очень слабых полос при 1190 и 1150см^{-1} . Низкочастотное смещение полосы, ответственной $\nu(\text{C}=\text{S})$ группы свидетельствует в пользу координации молекулы 1,2,4-триазолтиола-5 с серебром (I) посредством атома серы. В пользу этого предположения свидетельствует и тот факт, что полоса 1,2,4-триазолтиола-5 при 848см^{-1} в спектре комплекса $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3\text{Br}]$ претерпевает низкочастотное смещение и проявляется в виде полосы средней интенсивности при 800см^{-1} . По литературным данным, некоторые авторы полосу 848см^{-1} относят к колебаниям $\nu(\text{C}=\text{S})$.

В соответствии с литературными данными при координации тиоцианатного иона к ионам металлов частоты валентных колебаний $\text{C}\equiv\text{N}$ (1963см^{-1}) и $\text{C}-\text{S}$ (963см^{-1}) молекулы HNCS [122] лежат ниже и выше соответствующих частот тиоцианатных комплексов. ИК-спектр

синтезированного тиоцианатного комплекса состава $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3\text{SCN}]$ представлен на рисунке 3б. В ИК-спектре комплекса $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3\text{SCN}]$ полоса $\text{C}\equiv\text{N}$ в отличие от спектра HNCS претерпевает высокочастотное смещение и проявляется при 2096см^{-1} . Полоса, относящаяся к C-S в ИК-спектре комплекса налагается на полосу, имеющуюся в спектре 1,2,4-триазолтиола-5 (сильная полоса при 943см^{-1}) и проявляется при 965см^{-1} . Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о наличии тиоцианатного иона во внутренней сфере комплекса.

Данные рентгеновских исследований свидетельствуют, что металлы первого переходного периода (например, ванадий, хром, кобальт, никель, медь и цинк) образуют связи M-N с тиоциано - группой, в то время как металлы второй половины второго и третьего переходных периодов (например, родий, палладий, серебро, кадмий, платина и ртуть) образуют с тиоциано-группой связь M-S . В этой связи важным является установление способа координации тиоциано-группы с серебром (I) в 1,2,4-триазолтиольном комплексе.

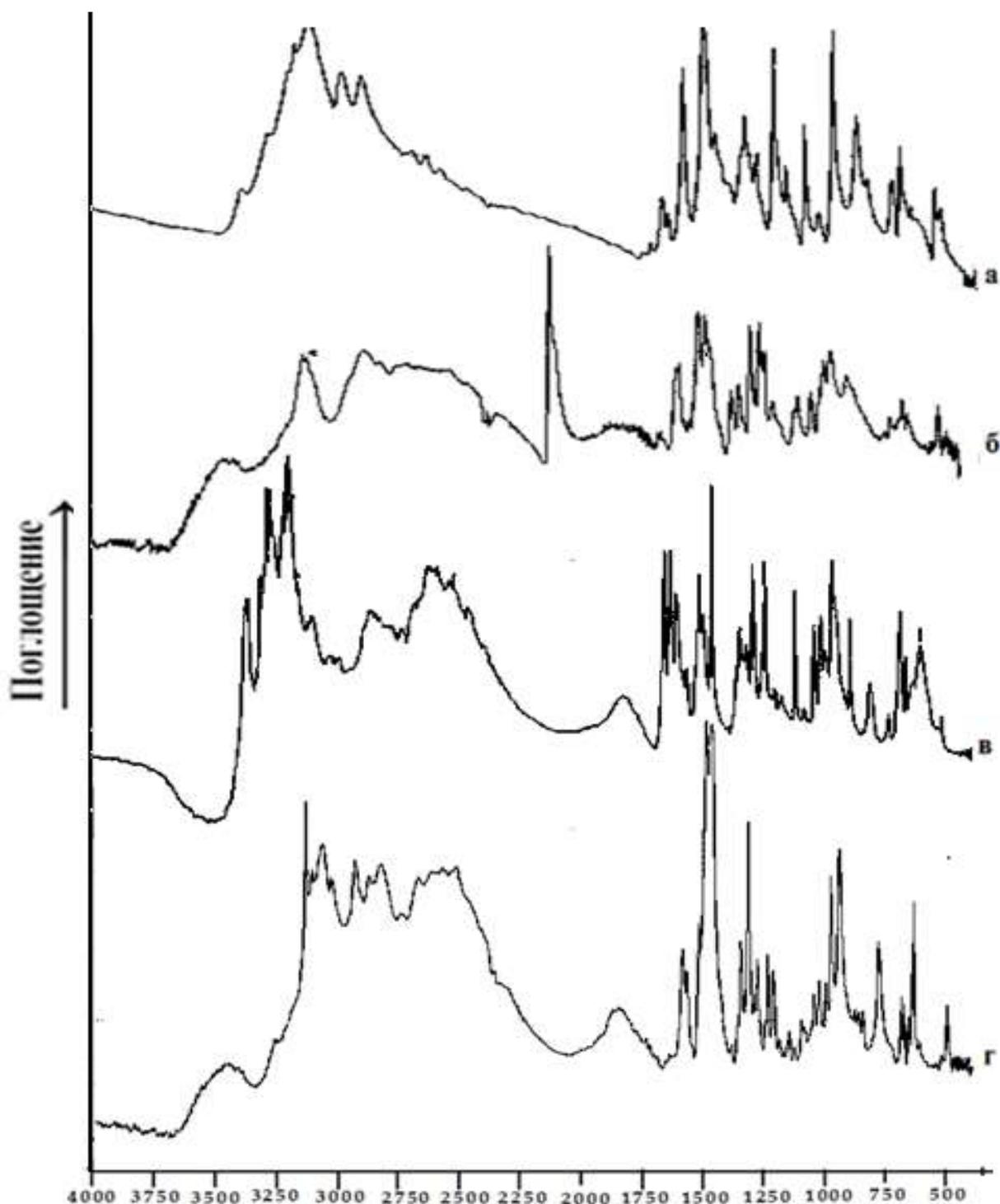


Рис.17. ИК спектр: а) 1,2,4-триазолтиола-5; б) $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3\text{SCN}]$; в) $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3\text{Br}]$ и г) $[\text{Ag}(\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3\text{Cl}]$.

В соответствии с данными [122] при координации тиоцианатного иона к атому металла, посредством атома азота значение $\nu(\text{CS})$ понижается примерно до 700cm^{-1} . Проведённые исследования показали, что в ИК-спектре комплекса $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3\text{SCN}]$ в области $800\text{-}700\text{cm}^{-1}$ новые полосы, имеющие отношение к

C-S не проявляются. Другими словами, участие атома азота тиоциано-группы в координации с серебром(I) маловероятно. Вместе с тем, полоса, относящаяся к колебаниям $C\equiv N$ претерпевает высокочастотное смещение и проявляется в ИК-спектре комплекса $[Ag(C_2N_3H_3S)_3SCN]$ при 2069см^{-1} . В соответствии с [130] интенсивность полосы, отвечающей колебаниям $C\equiv N$ при координации тиоциано-группы к атому металла посредством атома азота в несколько раз превосходит интенсивность полосы при координации через атом серы. Для соединений первого типа эти полосы узкие, их ширина на половине высоты пика составляет $6-18\text{см}^{-1}$, а для соединений второго типа она равна $25-50\text{см}^{-1}$ [130]. Характер проявления полосы, отвечающей колебаниям $C\equiv N$ в ИК-спектре комплекса $[Ag(C_2N_3H_3S)_3SCN]$ указывает на участие атома серы тиоциано-группы в координации с серебром (I).

4.2. Исследование комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5 методом рентгенографии

Для определения кристаллографических параметров синтезированных комплексов были сняты их рентгенограммы. Из 11 синтезированных комплексов высококристаллическими оказались только три. Расшифровку рентгенограмм производили по методу Липсона [131]. Из рисунков 19-22 видно, что комплексы $[Ag(C_2N_3H_3)_3H_2O]NO_3$, $[Ag_2(C_2N_3H_3)_2(H_2O)_4SO_4]$ и $[Ag(C_2N_3H_3S)_3Br]$ характеризуются большим количеством резких рефлексов.

Установлено, что при переходе от нитрата серебра к комплексам наблюдается смещение положения характерных 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.

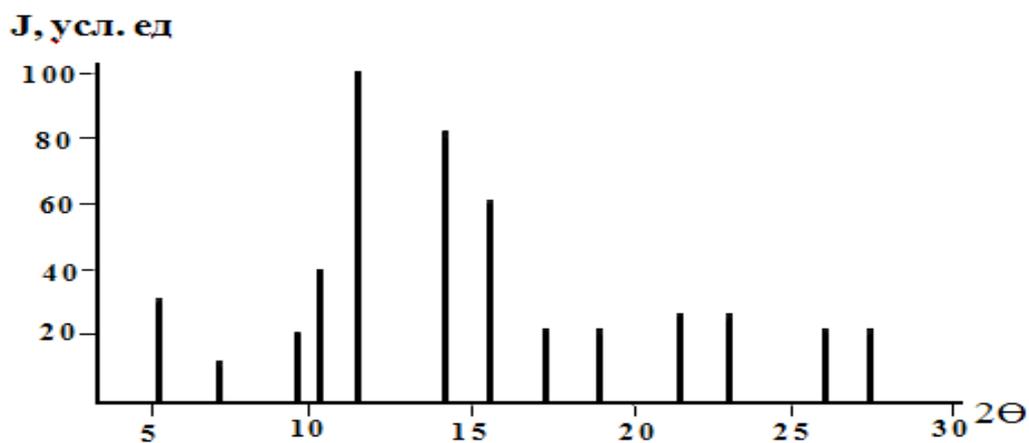


Рис.20. Зависимость интенсивности линий от 2θ для комплекса $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_3\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$

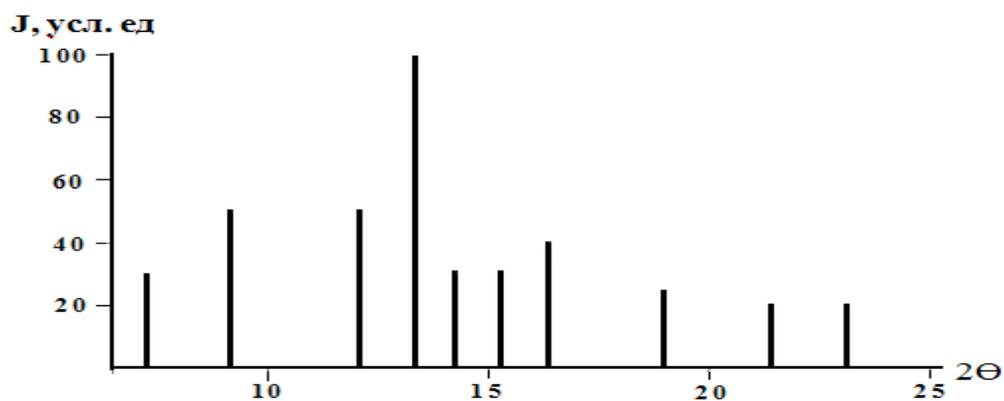


Рис.21. Зависимость интенсивности линий от 2θ для комплекса $[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4$

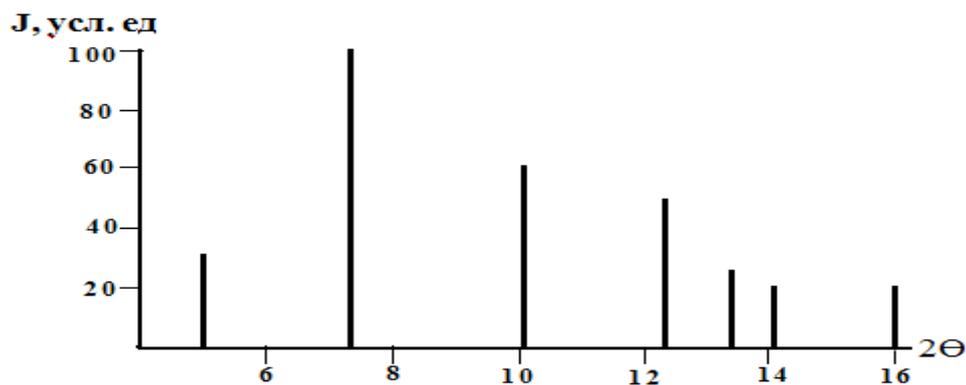


Рис.22. Зависимость интенсивности линий от 2θ для комплекса $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3]\text{Br}$

В таблицах 34-36 представлены данные расшифровки рентгенограмм 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 $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3]\text{Br}$.

Таблица 34

Расшифровка рентгенограммы комплекса $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_3\text{H}_2\text{O}]\text{NO}_3$

№	2Θ	$\text{Sin}^2\Theta_{\text{эксп}}$	hkl	I(100)
1	5,24	0,0471	110	30
2	7,16	0,0634	010	10
3	9,6	0,0794	001;110	20
4	10,20	0,0915	101	40
5	11,48	0,1028	011	100
6	14,20	0,1247	210	80
7	15,54	0,1386	201	60
8	17,36	0,1530	300;021	20
9	19,0	0,1650	002	20
10	21,48	0,1894	211	25
11	23,0	0,1994	030	25
12	26,0	0,2250	130	20
13	27,48	0,2405	131	20

Таблица 35

Расшифровка рентгенограммы комплекса $[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]$

№	2Θ	$\text{Sin}^2\Theta_{\text{эксп}}$	hkl	I(100)
1	7,30	0,0654	010	30
2	9,18	0,0811	110	50
3	12,10	0,1060	111	50
4	13,36	0,1184	210	100
5	14,24	0,1253	101	30
6	15,30	0,1346	120	30
7	16,36	0,1444	021	40
8	19,0	0,1650	012	25
9	21,40	0,1880	030	20
10	23,12	0,2011	122	20

Таблица 36

Расшифровка рентгенограммы комплекса $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3\text{Br}]$

№	2θ	$\text{Sin}^2\theta_{\text{эксп}}$	hkl	I(100)
1	5,0	0,0436	100	30
2	7,36	0,0663	010	100
3	10,12	0,0889	001	60
4	12,36	0,1097	200; 011	50
5	13,42	0,1175		25
6	14,12	0,1236	111	20
7	16,0	0,1392	210	20

В таблице 36 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. Наблюдаемая разница в макро- и микроплотностях комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5 является естественной, так как при образовании комплексов в процессе синтеза получают порошки со множеством дефектов в структуре.

Таблица 37

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 ячейке	Плот. соед. г/см ³	Рент. соед. г/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	Ортор
$[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]$	15,5	12,5	10,2	1976,2	4	1,24	1,32	Ортор.
$[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3\text{Br}]$	14,3	11,4	8,4	1369,4	4	1,66	1,68	Ортор.

Сравнение штрихдиаграмм комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5 показывает, что характер рентгенограмм изменяется незначительно, что связано с их изоструктурностью.

4.3. Изучение термических характеристик синтезированных комплексов методом дериватографии

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

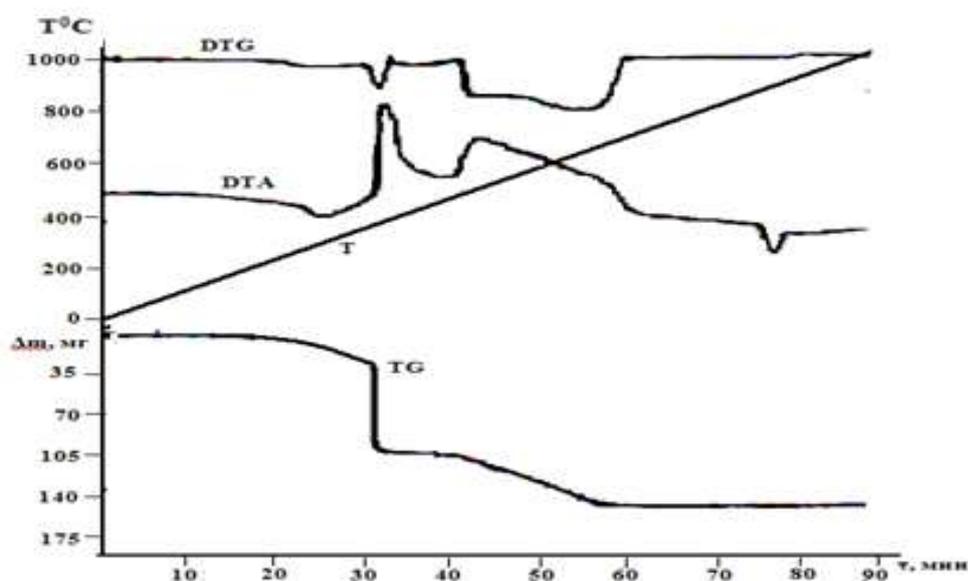
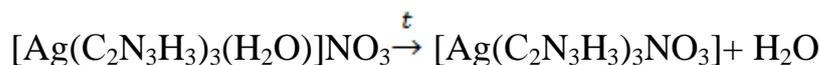


Рис.23. Дериватограмма комплекса состава $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$

Начиная с 350°C , дериватограмма комплекса характеризуется очень быстрой потерей массы, которая по кривой TG составляет 62% от массы

навески. На кривой ДТА при этой температуре наблюдается очень чёткий экзоэффект. В соответствии с литературными данными нитрат серебра начинает разлагаться при 350⁰С происходит разложение. Однако исходя из потери массы комплекса состава [Ag(C₂N₃H₃)₃(H₂O)]NO₃ и наблюдаемого экзоэффекта можно предположить, 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 ДТА в этом интервале температур, 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 ТГ в интервале температур 700-1000⁰С изменение массы не происходит. Вместе с тем, кривая ДТА характеризуется эндоэффектом при 930⁰С, что соответствует температуре плавления металлического серебра.

Дериватограмма сульфатного комплекса состава [Ag₂(C₂N₃H₃)₂(H₂O)₄SO₄] как на кривой ТГ, так и на кривой ДТА до 200⁰С не имеет никаких эффектов, то есть при нагревании комплекса до 200⁰С с ним никаких изменений не происходит.

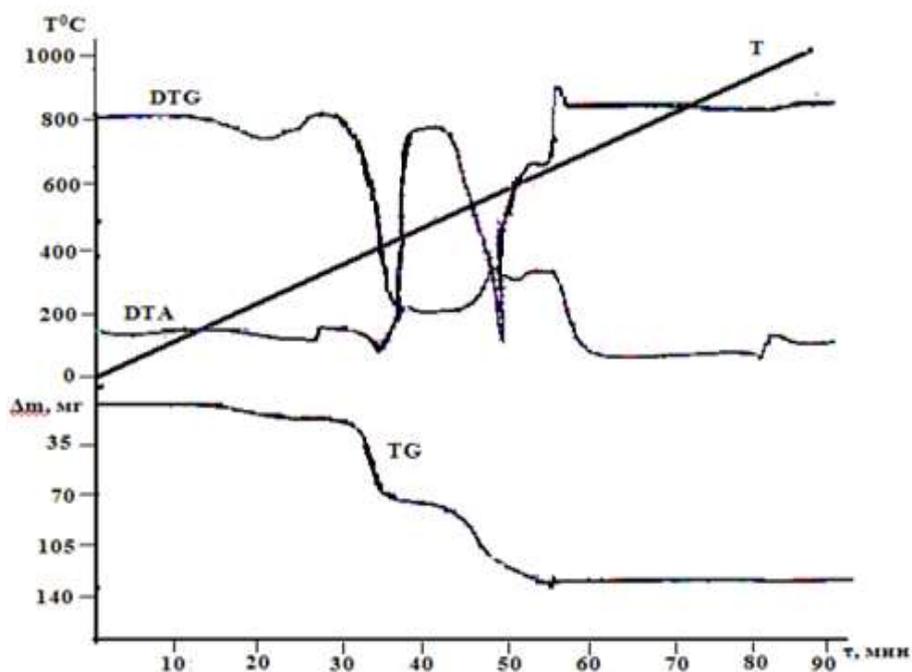
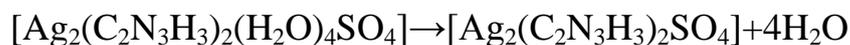


Рис. 24. Дериватограмма комплекса состава $[Ag_2(C_2N_3H_3)_2(H_2O)_4SO_4]$

В области 220-300⁰С комплекс теряет свою массу приблизительно на 11% от общей массы. На кривой DTA в этой области наблюдается чёткий эндоэффект. Теоретически это соответствует удалению из состава комплекса четырёх молекул воды по уравнению:



Область температур 300-400⁰С характеризуется неизменностью массы комплекса. Начиная с 400⁰С, комплекс теряет свою массу, которая при 450⁰С составляет 27% от массы $[Ag_2(C_2N_3H_3)_2SO_4]$. На кривой DTA этой потери массы соответствует эндоэффект. 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 450-530⁰С для взятой навески характеризуется неизменностью массы. Начиная с 500⁰С и заканчивая 700⁰С, потеря массы составляет 30,43%. На кривой DTA в этой области температур наблюдается сильный экзоэффект. 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.

На рис. 3 приведена дериватограмма комплекса состава $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ которая в области $200\text{-}1000^\circ\text{C}$ характеризуется эндо и экзоэффектами.

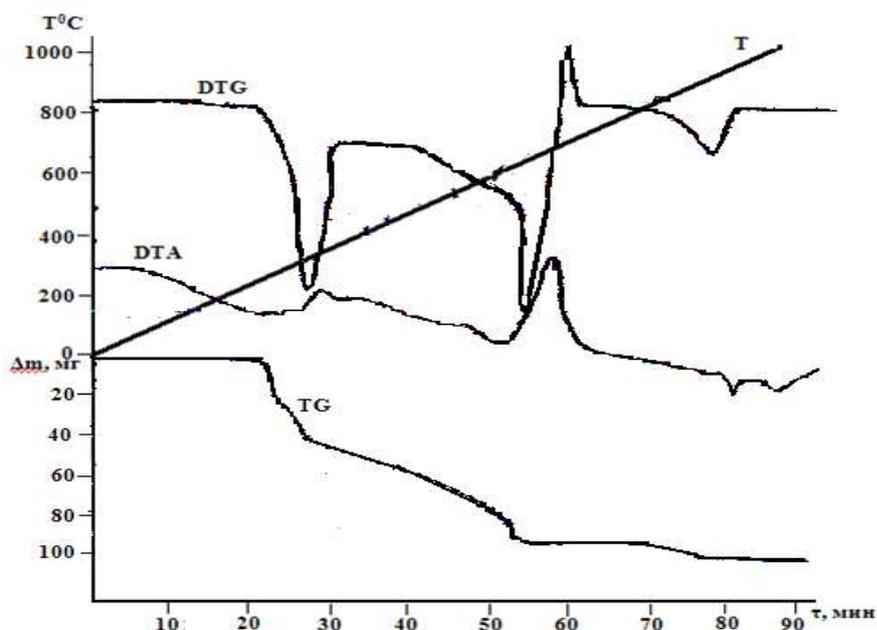


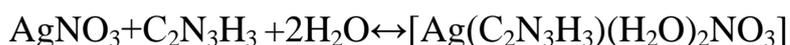
Рис. 25 Дериватограмма комплекса состава $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Дериватограмма этого комплекса по форме напоминает дериватограмму 1,2,4-триазольного комплекса серебра(I) состава $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)\text{NO}_3]$, отличие заключается только в том, что дериватограмма 1,2,4-триазолтиольного комплекса характеризуется дополнительным эндоэффектом при температуре 920°C . Расшифровка дериватограммы $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3\text{S})_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показала, что на кривой DTA комплекса при 230°C имеется эндоэффект, которому на кривой TG соответствует 19% потери массы. Можно предположить, что на этой стадии терморазложения из состава комплекса удаляются три молекулы воды и

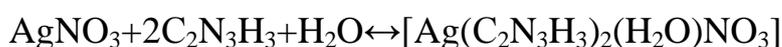
нитратный ион. Начиная с 250⁰С, комплекс начинает интенсивно разлагаться до 670⁰С, потеря массы при этом составляет 73%. На кривой DTA в этой области температур обнаружены два сильных экзоэффекта, которым по нашему мнению, соответствует разложение молекулы 1,2,4-триазолтиола и удаление из состава комплекса с образованием сульфида серебра. Область температур 730-900⁰С характеризуется неизменностью массы. Начиная с 900⁰С, на кривой TG наблюдается потеря массы равная 6,5%. На кривой DTA при этой температуре наблюдается эндоэффект. Скорее всего при этой температуре происходит разложение Ag₂S с образованием металлического серебра. Выше 950⁰С кривая TG комплекса характеризуется неизменностью массы, а на кривой DTA при этой температуре наблюдается эндоэффект, который соответствует плавлению металлического серебра.

4.4. Реакции образования комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5

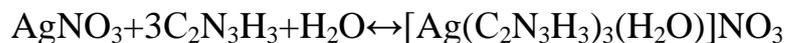
Данные элементного анализа и проведенные физико-химические исследования позволили предположить реакции образования комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5. Показано, что нитрат серебра с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5) реагирует ступенчато. Так, при взаимодействии AgNO₃ с 1,2,4-триазолом при соотношении 1≥1 из раствора выпадает осадок, которому по данным элементного анализа и совокупности проведенных физико-химических исследований соответствует формула [Ag(C₂N₃H₃)(H₂O)₂NO₃]. Образование этого комплекса происходит по реакции:



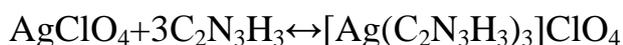
Увеличение содержания 1,2,4-триазола в растворе до соотношения 1:3 приводит к образованию двухзамещенного комплекса состава [Ag(C₂N₃H₃)₂(H₂O)NO₃] по реакции:



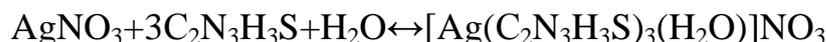
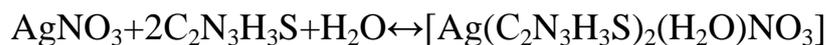
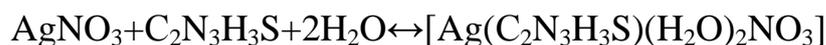
Образование нитратного комплекса состава $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{NO}_3$ происходит при соотношении серебра(I) с 1,2,4-триазолом равное $1 \leq 3$ по реакции:



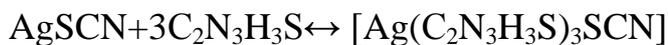
Установлено, что 1,2,4-триазол с сульфатом и перхлоратом серебра независимо от соотношения реагирующих компонентов образует комплексы состава $[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]$ и $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{N}_3\text{H}_3)_3]\text{ClO}_4$ по реакциям:



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 выше указанными 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)- $\text{H}_2\text{O}(\text{S})$, 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 растворителя (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 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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Haasnool J.G. Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands // *Coord. Chem. Rev.*-2000. - V. 200-202. -P.131-185.
2. Лидер Е.В. Синтез и исследование координационных соединений кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с 1,2,4-триазолами / Смоленцев А.И. // Тезисы VII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск, Россия - 2006г. -С.25-26.
3. Лавренова, Л.Г. Синтез и исследование комплексов переходных металлов с 3,5-диметил-4-амино-1,2,4-триазолом / Лавренова, Л.Г., Байдина И.А., Икорский В.Н., Шелудякова Л.А., Ларионов С.В. // *Журнал неорганической химии* - 1992. –Т.37. - Вып.3. - С. 630-634.
4. Шакирова О.Г. Синтез, кристаллическая структура и физико-химическое исследование комплекса никеля (II) с 4-(пиридил-2-)-1,2,4-триазолом / Лавренова Л.Г., Наумов Д.Ю., Шведенков Ю.Г., Алферова Н.И., Долгушин Г.В. // *Журнал структурной химии* - 2003. - Т.44. - №4. С.701-708.
5. Леонова Т.Г. Комплексы нитратов Ni^{2+} и Cu^{2+} с 4-амино-3,5-дигидразино-1,2,4-триазолом / Леонова Т.Г., Ларионов С.В., Шелудякова Л.А. // *Журнал общей химии* - 1987. -Т.57. - Вып.11. - С.2590-2593.
6. Гусев А.Н. Синтез и молекулярное строение комплекса цинка и 3-(пиридин-2-ил)-5-(2-салицидениминофенил)-1Н-1,2,4-триазола / А.Н. Гусев И.Л., Еременко М.А., Кискин, В.Ф. Шульгин // *Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология и химия»*. - 2009. - Т.22 (61). - № 1. - С. 154-159.
7. Лавренова Л.Г. Комплексы переходных металлов с 1,2,4-триазолом / Лавренова Л.Г., Ларионов С.В., Гранкина З.А., Икорский В.Н. // *Журнал неорганической химии* - 1983. - Т.28. - Вып.2. - С.442-447.

8. Синдицкий В.Н. Колебательные спектры и строение координационных соединений металлов с 4-амино-1,2,4-триазолом в качестве бидентатного лиганда / Сокол В.И., Фогельзанг А.Е., Дутов М.Д., Серушкин В.В., Порай-Кошиц М.А., Светлов Б.С. // Журнал неорганической химии - 1987. - Т.32. - Вып.8. - С.1950-1955.
9. Бушев М.Б. Комплексы $\text{Fe}(\text{HTrz})_3\text{V}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Fe}(\text{NH}_2\text{Trz})_3\text{V}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ спиновый переход ${}^1\text{A}_1 \leftrightarrow {}^5\text{T}_2$ в комплексе $\text{Fe}(\text{HTrz})_3\text{V}_{10}\text{H}_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$ / Лавренова Л.Г., Шведенко Ю.Г., Варнек В.А., Шелудякова Л.А., Волков В.В., Ларионов С.В. // Координационная химия. – 2008. - Т.34. - №3. - С.195-199.
10. Джурабеков У.М. Исследование процесса комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 при ионной силе 0,1 моль/л в интервале температур 273-338К / Азизкулова О.А. // Вестник Таджикского национального Университета (научный журнал) серия естественных наук. - 2012. - № 1/1. - С.144-149.
11. Аминджанов А.А. Комплексообразование меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 6 моль/л HCl при 298 К / Гамал Абделаиз Хуссейн Абделрахман, Кабиров Н.Г. // Доклады АН РТ - 2011. - Т.54. - №9. - С.759-764.
12. Ledeti I.V. Novel complexes of copper (II) and cadmium (II) with s-functionalised 1,2,4-triazolic ligand / Bercean V. N., Andreea A. Alexa // Annals of west University of Timisoara Series of Chemistry – 2011- 20 (1). -P. 87-93
13. Anupama B. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of mixed-ligand complexes of Cu(II) with 1,2,4, triazole and amino acids / Kumari C. G. // J. Sci. Res - 2014.- 6 (3). – P. 487-496.
14. A. Ahmed, Synthesis and characterization of antibacterial Co(II), Cu(II), Ni(II), AND Zn(II) complexes of acylhydrazine derived pyrrolyl compounds / A. Boraie // Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem. -2002. –V.32 (2), -P.291.
15. Subha, C. Studies on the cobalt(II) and copper(II) complexes of 2,5-substituted 1,3,4-triazoles / Sripriya S, Selvaraja. // Journal of Applied Chemistry - 2013. - V.5. Issue 4. – P. 16-18.

16. Бобоева Б.Т. Роданидсодержащие комплексы цинка (II) с 1,2,4 – триазолом / Мирзохонов Д.Ч. // Вестник Таджикского национального Университета (научный журнал) серия естественных наук. -2015. - № 1/3 (164). - С.123-126.
17. Аминджанов А.А. Исследование комплексообразования рения (V) с 1,2,4-триазолом-3(5) при различных температурах /Ахмедов К.У., Баситова С.М., Котегов К.В. // Журнал неорганической химии - 1986. - Т.31. - Вып.9. - С. 2283-2286.
18. Лавренова А.Г. Комплексы металлов с 4-аммино-1,2,4-триазолом / Ларионов С.В., Гранкина З.А. // Изв. СО АН СССР. –Сер.хим. наук. –1979. – Т.5. –С.88.
19. Jarvis A.I. The crystal structure of a` complexes of cupric chloride and 1,2,4-triazole, // Acta Cryst. –1962. –V.63. –P.1047.
20. Raiman W. The crystal structure of dis-tri-1,2,4-triazolo-N¹,N²)-triagonickel nicel hekonitrate dihydrate, (H₂O)₃(C₂H₃N₃)-Ni₂·Ni(NO₃)₆(H₂O)₂ / Zocohi M. // Acta Crust. –1971. –V.27. –P.682
21. Barszez B. Complexes of Mn(II) with azoles. Factors determoning the stabolity of Mn(II) complexes with chosen amino derivatives of 1,2,4-triazole and pyrazole // Pol.g. Chem. –Parbulice. –1989. –V. 63. №.1. –С.9.
22. Barigelletti F. And electrochemical properties of mononuc – lear and dinuclear ruthenium (II) complexes containing 2,2`-dipyridine and the 3,5-bis(pyridin-2-ye)-1,2,4-triazolate ion. / De Cola L., Balzani V., Hage R. // Inorg.Chem. –1989. –V. 28. –P. 4344-4350.
23. Вернидуб Т.Я. Комплексные соединения азидов металлов с карбогидразидом и 4-амино-1,2,4-триазолом / Синдицкий В.П., Фогельзанг А.Е. // Матер. XVII межд. Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Минск - 1990. –Ч.2. –С. 320.
24. Фогельзанг А.Е. Синтез и исследование координационных соединений хлоратов, броматов и нитратов металлов с 4-амино-1,2,4-триазолом /

- Вернидуб Т.Я, Синдицкий В.П. // Тез.докл.XVII Всесоюзного Чугаевского совещания по химии комплексных соединений. Минск - 1990. –Ч.2. –С. 320.
25. Sengupta S.K. Complexes of Cr(III), Mn(III), Fe (III) and Co(III) with triazolinethiones / Sahni S.K., Kapoor R.N. // Indian J. Chem. –1980. –А. 19. –N. 7. –P. 703-705.
26. Gupta B.K. Complexing behaviour of 2*H*-1,2,4-triazole-3-thiol complexes of Co(II), Ni(II), Cu(II), Ru(II), Rh(III), Pd(II), Pt(II), and Au(I) / Gupta D.S., Agarwala U.C. // Bulletin of the chemical Society Jaran, 1978. –V.51. (9) –P. 2724-2728.
27. Sengupta S.K. Mixed ligand complexes of ruthenium(III), rhodium(III) and iridium(III) with dipicolinic acid and some monobasic bidentate nitrogen, oxygen donor ligands / Kapoor R.N. Indian J. Chem. –1981. –V.20(A). -№7. – P.692-694
28. Vos G. Complexes of 1,2,4-triazole, Part XVI. Binuclear complexes of transition metal (II) the ocyanates with 4-ethyl-1,2,4-triazole / Haasnoot J.G., Croeneveld W.L. // Z. Natyrforsch. –1981. –V.36. –P. 802-808.
29. Шабалдова А.Д. Комплексы меди с N-О-содержащими лигандами новые реактивы и биологически активные вещества / Большинкова Т.А., Корниенко Г.К., Трушина Е.К. и др. // Тез.докл. III Всесоюз.совещ. по химическим реактивам.–Ашхабад, 1989. –Ч.2. –С.87.
30. Бушев М.Б. Синтез и строение комплексов кобальта (II) и меди (II) с 3,5-дифенил-4-амино-1,2,4-триазолом / Вировец А.В., Наумов Д.Ю. и др. // Матер. XXI межд. Чугаевской конф. по коорд. химии Киев – 2003. –С.215.
31. Ловренова Л.Г. Координационные соединения металлов 1-го переходного ряда с 1,2,4-триазолтиолами. Синтез, структура, свойства / Бушева М.Б., Шакирова О.Г. и др. // Матер. XXI межд. Чугаевской конф. по коорд.химии Киев – 2003. -С.87-88.

32. Скворцова Г.Г. Комплексные соединения ионов металлов I, II, VII и VIII групп с 3-винилтио-1,2,4-триазолами / Трянцинская Б.В., Тетерина А.Е. // Журн.общей химии. –1987. –Т. 57. - Вып. 4. –С.763-767.
33. Шумилова Т.А. Комплексообразующая способность 3-метил-4-амино-5-меркапто-1,2,4-триазола с Co(II), Ni(II) и Cu(II) в присутствии формальдегида и ацетона / Михайлов О.В. Чмутова Г.А. // Матер. XXI межд. Чугаевской конф. по коорд.химии Киев - 2003,–С.425.
34. Мирошников О.И. Взаимодействие перхлората меди (II) с азотсодержащими основаниями в неводных средах / Колибабчук В.А., Горновский А.Д., Глущенко Л.В. // Координац.химия –1988. –Т.14, Вып.12. – С.1625-1628.
35. Чеботарев А.Н. Координационные соединения терафтороборатов металлов с азотсодержащими органическими основаниями и концепция ЖМКО Пирсона / Шестакова М.В., Кузьмин В.Е. // Матер. XXI межд. Чугаевской конф. по коорд.химии. Киев - 2003–С.137.
36. Леонова Т.Г. Комплексы нитратов Ni^{2+} , Cu^{2+} с 4-амино-3,5-дигидразино-1,2,4-триазолом. / Ларионов С.В., Шалудякова Л.А. // Журн. общей химии. – 1987. –Т.57. - Вып. II. –С.2590-2594.
37. Азизкулова О.А. Комплексообразования меди (II) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl при 298K / Солехова Г.Н. // Вестник Таджикского национального Университета (научный журнал) серия естественных наук. -2015. - № 1/2 (160). - С.159-162.
38. Джурабеков У.М. ИК-спектры координационных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 и 3-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 / Азизкулова О.А., Давлатова Х.С. // Вестник Таджикского национального Университета (научный журнал) серия естественных наук. - 2015. - № 1/2 (160). - С.183-162.
39. Аминджанов А.А. Синтез и структура бромидного комплекса ртути (II) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом / Самиипагале Д., Кабиров Н.Г. // Доклады АН РТ - 2012. – Т.55. - №5. - С.382-387.

40. Певзнер Н.С. Координационные соединения некоторых 3d-металлов с гидразоном пиридинкарбальдегида и 3-амино-1,2,4-триазолил-5-карбоновой кислоты / Гусев А.Н, Старикова А.И., Шульгин В.Ф. // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского Серия «Биология, химия» - 2014. – Т. 27 (66). - № 2. - С. 202-210.
41. Лидер Е.В. определение состава и строения комплексных соединений Co(II), Ni(II) И Cu(II) спрoизводным 1,2,4-триазола / Лавренова Л.Г., Шелудякова Л.А., Кочубей Д.И., Смоленцев А.И. // Сборник тезисов докладов. 2-я Всероссийская научная конференция «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов» Новосибирск–2013. - С.84-85.
42. Бекназарова Н.С. Комплексообразование железа (III) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом–5 в среде 1 моль/л H₂SO₄ при 318 / Шоедарова З.А., Аминджанов А.А.// Таджикского национального Университета. Наука и инновация (научный журнал). Серия естественных и экономических наук. Душанбе-2014. - №1. - С. 92-96.
43. Хамидова Ф.Р. Комплексообразование молибдена(V) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в растворе 6 моль/л HCl при температуре 273 К /Азизкулова О.А. // Таджикского национального Университета. Наука и инновация (научный журнал). Серия естественных и экономических наук. Душанбе-2014. - №1. - С. 100-103.
44. Сафармамадов С.М. Комплексообразование золота(III) с 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазолом / Мубораккадамов Д.А., Мабаткадамова К.С. // Вестник Таджикского национального Университета (научный журнал) серия естественных наук. -2015. - № 1/5 (188). - С.154-159.
45. Белеванцев В. И. Термодинамические характеристики образования комплексов серебра(I) с крауннэфиром в водном растворе / Робов А. М., Федоров В. А., Баталина Л. С., Ковалева М. А. Журнал физической химии – 2012. - том 86. - № 10. - С. 1636–1639.

46. Содатдинова А.С., Комплексообразование серебра с N,N'-этилентиомочевинной при 288-328 К / Мабаткадамова К.С., Сафармамадов С.М., Аминджанов А.А. // Доклады АН РТ – 2013. –Т.56. - №7. - С 541-547.
47. Снесарев С.В. Комплексообразование серебра (I) с ампициллином, оксациллином, цефазаллином и цефотоксином в водных растворах / Кулапина Е.Г. // Известия Саратовского Университета. Сер Химия. Биология. Экология -2012. - Вып 1. - С. 17-21.
48. Буду Г.В. Влияние природы растворителя на устойчивость комплексных соединений серебра с производными пиридина / Назарова Л.В. // Журн. неорганической химии. – 1973. – Том 18. – Вып.6. – С. 1531-1534.
49. Тулюпа Ф.М Состав и устойчивость комплексов серебра с производными тиомочевинны в смесях воды с формамидом и диметилсульфоксидом / Байбарова Е.Я., Моовчан В.В., Дзюба О.Г. // Журн. неорганической химии - 1979. Т.24. – Вып.4. – С. 988-993.
50. Буду Г.В. Комплексообразование серебра с некоторыми гетероциклическими аминами в водно-этанольных растворах / Трохьяк А.П. // Журн. неорганической химии - 1980. Т.25. – Вып.4. - С. 1006-1008.
51. Тудоряну К.И. Термодинамика комплексообразования серебра с тиомочевинной и роданид-ионом в водно-диметилсульфоксидных растворах / Мигаль П.К., Конишеску Л.Ф. // Журн. неорганической химии - 1990. – Т. 35. - Вып.1. - С. 129-132.
52. Назарова Л.В. Устойчивость комплексных соединений серебра с тиомочевинной в водно-спиртовых растворах / Прижилевская В.И. // Журн. неорганической химии - 1967. – Т.12. - Вып.11. - С. 3051-3054.
53. Удовенко В.В. Комплексные соединения серебра с моноэтаноламином в водной и спиртовых средах / Померанц Г.Б. // Журн. неорганической химии - 1973. – Т.18. - Вып.7. - С. 1773-1775.

54. Мигаль П.К. Комплексные соединения серебра с этаноламинами в водно-спиртовых растворах / Плоае К.И. // Журн. неорган. химии –1965. – Т.10. – Вып. 11. – С. 2517-2520.
55. Майстренко, В.Н. Комплексообразование меди (I) и серебра (I) с некоторыми органическими сульфидами в ацетоне и ацетонитриле / Ю.И. Муринов, Л.Б. Резник, Ф.А. Амирханова, Ю.Е. Никитин // Журн. неорган. химии – 1983. – Т. 28.– Вып.2. – С. 308-311.
56. Поддымов, В.П. Исследование комплексообразования Ag^I с некоторыми аминокислотами / Устинова В.П. // Журн. неорган. химии - 1977. –Т. 12. - Вып. 6. - С.1617-1620.
57. Ожерельев, И.Д. Константы устойчивости комплексных соединений серебра(I) с моноэтаноламином / Кулешова О.В., Рябуха А.А. // Журн. неорган. химии - 1988. – Т.33. - Вып.1. - С. 155-159.
58. Марков В.Н. Термодинамика реакций комплексообразования серебра (I) с 2,2'-дипиридиллом в водно-ацетоновых растворителях / Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А., Исакова О.А. // Журнал координационная химия - 1991.-Т.17. - Вып. 12. - С. 1704-1707.
59. Мигаль, П.К. Комплексные соединения серебра с этаноламинами в водно-спиртовых растворах / Плоае К.И. // Журн. неорган. химии –1965. – Т.10. - Вып. 11. - С. 2517-2520.
60. Буду Г.В. Комплексообразование серебра и кадмия с гексаметилентерамином в водных и водно-органических растворах / Назарова Л.В. Тхоряк А.П. // Журн. неорган. химии - 1975. – Т.20. -Вып.11. - С. 2904-2907.
61. Мошорин Г.В. Энтальпии реакций комплексообразования серебра (I) с этилендиамином и сольватации реагентов в бинарном растворителе метанол – диметилформамид / Репкин Г.И., Шарнин В.А. // Химия и химическая технология - 2007. - Т.50. - Вып. 10. - С. 29-31.

62. Ковалева М.А. Комплексообразование ионов серебра (I) с 18-краун-6-эфиров в смешанных водно-органических растворах./Феофанов Д.А., Фабинский П.В., Федоров В.А.// Вестник Таджикского национального Университета (научный журнал) серия естественных наук. - 2015. - № 1/4 (153). - С.50-54.
63. Игначак М. Комплексообразование и редокс-потенциалы системы $\text{Ag}^{\text{I}}/\text{Ag}^{\text{II}}$ в присутствии пиридина в растворе пропиленкарбоната / Гжейдзиак А., Э. Деген-Пиотровска. // Журн. неорганической химии - 1991. – Т.36. - Вып. 6. - С. 1477-1482.
64. Тудоряну К.И. Исследование смешанного комплексообразования ионов серебра с тиомочевинной и роданид – ионом в водно-ацетоновых растворах / Мигаль П.К., Вражмаш С.И. // Журн. неорганической химии - 1981. – Т.26. - Вып.10. - С. 2787-2791.
65. Пашков Г.Л. О стабильности тиомочевинных комплексов серебра(I) в водных растворах сульфата натрия / Копанев А.М., Куленов А.С., Андреев А.И., Федоров В.А. // Журн. неорганической химии - 1984. – Т.29. - Вып.4. – С.1016-1018.
66. Пухов С.Н. Влияние состава водно-ацетонитрильного растворителя на устойчивость комплексов серебра (I) с 2,2'-дипиридилем / Шарманов В.А., Крестов Г.А., Валошина Е.Г.// Координационная химия - 2008. – Т. 34. -№3. - С. 195-199.
67. Зевакин М.А. Комплексообразование никотинамида с ионами Ag^+ в водно-органических растворителях / Граждан К.В., Шарнин В.А., Душина С.В. // Журн. неорганической химии - 2006. –Т.51. -№3. -С 543-547.
68. Эберхард Хойер. Исследование катионных комплексов серебра и меди (I) с шиффовыми основаниями этилендиамина / Скопенко В.В. // Журн. неорганической химии - 1966. – Т. 11. - Вып. 4. -С.803-808.
69. Яцимирский К.Б. Ацетонитрильные комплексы серебра / Коровлева В.Д. // Журн. неорганической химии - 1964. – Т.19. - Вып.2. –С. 357-361.

70. Мошорин Г.В. Комплексообразование серебра (I) с этилендиамином, пиридином и 2,2'-дипиридилем в смешанном растворителе метанол-диметилформаида // Автореф. дисс. канд. хим. наук. Иваново - 2008. –16с.
71. Горностаева Т.Д. Исследование тиомочевинных комплексов серебра в сернокислых растворах потенциометрическим методом / Хмельницкая О.Д., Панченко А.Ф., Лодейшиков В.В. // Журн. неорган. химии - 1986. – Т.31. - Вып.1. -С. 115-118.
72. Сангов М.М. Комплексообразование серебра(I) с тиокарбогидразидом в интервале 288-328К / Сафармамадов С.М. // Вестник Таджикского национального Университета (научный журнал) серия естественных наук. - 2015. № 1/6 (191). - С.74-79.
73. Гессе Ж.Ф. Комплексообразование серебра(I) с глицинат-ионом в водно-органических растворителях. //Автореф. дисс. канд. хим. наук. Иваново - 2010. - 16с.
74. Удовенко В.В. Комплексные соединения серебра с моноэтаноламином, 2-этил-и 2-диэтиламиноэтанолам / Померанц Г.Б., Краснов В.А. // Журн. неорган. химии – 1970. – Т.15. –Вып.11. -С. 2923-2925.
75. Бударин Л.И. Изучение комплексообразования нитрата серебра (I) с 1,10-дителио-4,7,13,16-тетраоксоциклооктадканом (ДТТО18К6) в водном растворе / Павлова С.В., Недув А.М. // Журн. неорган. химии - 1986. – Т.31. - Вып.1. - С. 119-122.
76. Байбарова Е.Я. Комплексообразование серебра с тиомочевинной и некоторыми её производными в водно-диметилформамидных растворах / Мовчан В.В., Дзюба О.Г. // Журн. неорган. химии - 1973. – Т. 23. - Вып.6. - С.1546-1548.
77. Токарев С.Д. Комплексообразования битиофен-содержащего стирилбензодитиа-18-краун-6-эфира с перхлоратами свинца и серебра / Глазова Ю.А., Луковская Е.В., Бобылева А.А., Федоров Ю.В. // Журнал. Успехи в химии и химической технологии - 2014. - Т. 28. № 10. - С. 3-6.

78. Голиков А. Н. Комплексообразование серебра (I) с 18-краун-6 в бинарных смесях неводных растворителей // Автореф. дисс. канд. хим. наук – Иваново - 2008. 16с.
79. Логинова Н.В. Биоактивные комплексы серебра с серосодержащими производными пирокатехника – новое направление для создания препаратов комбинированной терапии смешанных инфекций // Вестник БГУ - 2012. - Сер.2. №3. - С.3-15.
80. Давидович Р.Л. Кристаллическая структура смешанолигандного кислого иминодиацетата серебра (I) / Пушилини М.А., Герасименко А.В. // Журн. неорганической химии - 1973. – Т.23. - Вып.6. - С.1546-1548.
81. Яцимирский К.Б. Комплексные соединения серебра(I) и палладия (II) с макроциклическим лигандом 4,7,13,16-тетраоксо-1,10-дитиоциклооктадеканом / Бидзиля В.А., Бойко А.Н. // Журн. неорганической химии – 1982. – Т.27 – Вып. 1. – С. 152-156.
82. Narayana V. Complexes of Zn (II), Pd (II), Hg (II), Pb (II), Cu (I) Ag (I) and Ti (I) with 4-amino-5-mercapto-3-(0-toloxemethyl)-1,2,4-triazole / Gajendragad M.R. // Tr. J. of. Chemistr - 1997.-V. 21. - P. 71-76.
83. Ширшова Л.В. Термическое разложение сульфониевых комплексов серебра / Петрова Л.А. // Журн. неорганической химии – 1990. – Т.35. – Вып. 1. – С. 198-20.
84. Поликарпов Е. В., Структура и спектры комплексов $Ag(C_6H_5CN)_2$ / Шабатина Т. И., Сергеев Г. Б., Немухин А. В. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия - 2000. - Т. 41. № 5. - С. 283-285.
85. Гончарова Т.В. Каталитическая активность комплексов серебра с ди(имидазолилиден)алканами / Потапов А.С. // Ползуновский вестник - 2015. - Т.1 № 4. - С. 92-94.
86. Ахапкина Л.Е. Синтез и горение координационных соединений 1,5-диаминотетразола с солями серебра и меди / Шебеко А.А., Левшенков А.И.,

- Синдицкий В.П. // Успехи в химии и химической технологии - 2010. – Т.24. - №.3. (108). -С. 8-14.
87. Шакирова Э.Р. Комплексы п-тиофосорилированных тиомочевин меди(II) и серебра(I) // Автореф. дисс. канд. хим. наук – Казань - 2010. 18с.
88. Волошановский И.С. Бактерицидные свойства полимерных пленок с β-дикетонатными группами по отношению к грамотрицательным микроорганизмам / Зинченко О. Ю., Шевченко О. В., Буренкова Е. В. // Вестник ОНУ. - 2011. - Т. 16. - Вып. 4. - С.50-56.
89. Yuan-Gao Wu. Syntheses and crystal structures of copper(II) and silver complexes with 5-methyl-1-(4-methylphenyl)-1,2,3-triazol-4-carboxylic acid / Duo-Zhi Wang, Jian-Bin Zhang, Ling-Hua Cao. // J. Chin. Chem. Soc.- 2009. - V. 56. №. 3. - P. 469-474.
90. Sawsan Salameh. 1,2,4-triazolo[4,3-a]pyrimidines: a new kind of ligands. Structure of the silver(I) dimer with the 7-oxo derivative / Sawsan Salameh, Mohammad Abul-Haj, Miguel Quiros, Juan M. Salas. // Inorganica Chimica Acta. - 2005. 358. - P. 824–827.
91. Qin Zhang. Synthesis and crystal structure of complexes copper(II) and silver(I) with 1,3,4-thiadiazole-based ligands / Qin Zhang, Jian-Bin Zhang, Ling-Hua Cao, Yan-Ping Li, Duo-Zhi Wang. // J. Chin. Chem. Soc. - 2010. - V. 57, №.5A. - P. 992-997.
92. Peter A. Synthesis and crystal structure of (nitrate-O, O')-bis(triphenylphosphine)-silver(I) toluene mono-solvate / Peter A. Ajibade. // Int. J. Phys. Sci. - 2013. - V. 8(1). - P. 12-15.
93. LI W. Crystal structure and electrochemical, fluorescent and magnetic properties of a new complex $[\text{Ag}(2,2'\text{-bipy})(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3)] \cdot (\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_3)$ ① / Li W., Li C.H., Yang Y.Q., Li H.F. // Chinese J. Struct. Chem. - 2014 -V. 33. №.11. - P. 1593–1596.

94. Ващенко С.Т. Разнолигандные соединения серебра(I) с 8-меркаптохинолином и трихлоацетат-ионами / Супурнович В.И. // Журн. неорганической химии. – 1983. – Т. 28. – Вып.6. – С 1499-1505.
95. Кокунов Ю.В. Трех- и четырехсвязанные ионы серебра (I) в катионных координационных полимерах $[Ag (Me_4Puz)_2] PF_6$ и $[Ag (2,3-Et_2Puz)_2PF_6]$ / Ю.В. Кокунов, Ю.Е. Горбунова, В.В Ковалев // Журн. коорд. химии. – 2010. – Т.55. – Вып. 10. – С.1645-1651.
96. Гюнер Э.А. Соединения тиомочевины с фосфатом и арсенатом серебра / Э.А. Гюнер, А.К. Орлянская // Журн. неорганической химии. – 1975. – Т.20. – Вып.10. – С. 2733-2737.
97. Сергеева А.Н. Цианотиомочевинное соединение серебра / А.Н. Сергеева, Д.И. Семенишин // Журн. неорганической химии. –1973. – Т.18. – Вып.8. – С. 2081-2058.
98. Яцимирский К.Б. Комплексные соединения серебра(I) и палладия (II) с макроциклическим лигандом 4,7,13,16-тетраоксо-1,10-дитиоциклооктадеканом / К.Б. Яцимирский, В.А. Бидзиля, А.Н.Бойко // Журн. неорганической химии. – 1982. – Т. 27. – Вып. 1. – С. 152.
99. Кокунов Ю.В. Синтез и кристаллическая структура смешанолигандного координационного полимера серебра $[Ag(CH_3SO_3)(2,3-Et_2Puz)] \cdot H_2O$ / Горбунова Ю.Е., Ковалев В.В. // Журн. коорд. химии. – 2010. – Т. 55. – Вып. 6. – С. 947-952.
100. Зайцев Б.Е. Синтез и строение комплексных палладия(II), серебра(I) с диазоаминобензолом и его производными / Б.Е. Зайцев, И.А. Педро, В.А. Зайцева, А.И. Ежов, Е.С. Лисицина // Журн. неорганической химии. – 1987. – Т. 32. – Вып.12. – С. 2994-2998.
101. Грачев С.А. Комплексные соединения β -меркаптиэтиламина с никелем(II), серебром(I) и кадмием(II)./ Щелкунова Л.И., Макашев Ю.А. // Журн. неорганической химии. –1972. – Том 17. – Вып. 5. – С.1364-1366.

102. Кокунов Ю.В. Синтез и строение координационных полимерных соединений AgReO_4 и AgPF_6 с пиперазином / Горбунова Ю.Е., Ковалев В.В. // Журн. коорд. соед. – 2011. – Т.56. – Вып.11. – С.1816-1821.
103. Кокунов Ю.В. Синтез и кристаллическая структура координационного соединения нитрата серебра с 4,4-триметилендипепридином $[\text{Ag}(\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{N}_2)]\text{NO}_3$ / Горбунова Ю.Е., Ковалев В.В. // Журн. коорд. соед. – 2011. – Т.56.– Вып.1. – С. 43-47.
104. Гюннер Э.А. Исследование комплексообразования в системе нитрат серебра –уротропин-вода / Гюннер Э.А.// Журн. неорган. химии. – 1963. – Т. 8.– Вып.2.– С. 423-427.
105. Супурнович, В.И. Взаимодействие разнолигандных комплексов серебра с 8-меркаптохинолином / Сухоручкина А.С., Шевченко Ю.И. // Журн. неорган. химии. – 1989. – Т. 34.– Вып.11. – С. 2842-2846.
106. Гельфман М.И. Соединение серебра (I) с 8-азагуанином / Гельфман М.И., Кустова Н.А. // Журн. неорган. химии. – 1971. – Т.16.– Вып. 9. – С. 2335-2339.
107. Гельфман, М.И. Комплексные соединения серебра (I) с 5-фторурацилом / Кустова Н.А // Журн. неорган. химии. –1970. – Т. 15.– Вып.1. – С. 92-96.
108. Голуб А.М. Смещение комплексы на основе селеноцианата серебра / Скопенко Г.Б. // Журн. неорган. химии. – 1965. – Т.10.– Вып.2. – С. 344-347.
109. Букетов Е.А. Термическая устойчивость селенита серебра / А.С. Пашинкин, М.З. Угорец, Р.А. Мулдагалиева, Р.А. Сапожников // Журн. неорган. химии. – 1964. – Т. 9. – Вып.12. – С. 2701-2706.
110. Хартли Ф. Равновесия в растворах / Ф. Хартли, К. Бергес, Р. Оллок. –М.: 1983-360с.
111. Карякин Ю.В. – Чистые химические вещества/ Ю.В. Карякин. –М.,1974, 209с.
112. Брауэра Г. Руководство по неорганическому синтезу / Г. Брауэра.- М.: Мир, 1985.- 1089с.

113. Браун Ч. Синтезы органических препаратов / Ч.Браун, К.Д. Кук. - М.: Мир 1964. 145с.
114. Care-Friedrich Kroger, Wolf sattler und haus beyer die umsetzung methylsubtituierter thhiosemicarbazide mitaliphatishen / Carbon-Saure. // Liebigs. Ann. Chem. – 1961, -Bd. 643. – P. 128-135.
115. Аналитическая химия. (под ред. Ю.Ю. Лурье) / Москва «Химия» 1966. 1111с.
116. Практическое руководство по неорганическому анализу (под ред. д.х.н., О.М. Петрухина) / Москва «Химия» - 1993. 396с.
117. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений / Г.Шарло // М.: -1965.-975с.
118. Мудинов Х.Г. Комплексообразование серебра (I) с 1,2,4-триазолом при 288-318 / Сафармамадов С.М., Хусайнов А.Д. // Известия АН РТ. -2015. -№1. (158). – С. 99-105.
119. Мудинов Х.Г. Комплексообразования серебра (I) с 1,2,4-триазолом в интервале температур 288-318К / Сафармамадов С.М. // Вестник Таджикского национального Университета (научный журнал) серия естественных наук. - 2015. -№ 1/5(188) – С. 136-142.
120. Никольский Б.П. Оксредметрия / Б.П. Никольский, В.В.Пальчевский, А.А. Пендин, Х.М.Якубов. – Л.: Химия, 1975. – 304с.
121. Гундорина А.А. Исследование взаимодействия солей серебра (I) и ртути (II) с бензолтиосульфонатом / Сергеева А.Н // Журн. неорган. химии.- 1975. - Т.20, - Вып.1 - С. 118-122.
122. Накамота. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Под редакцией доктора хим. наук. Ю.А. Пентина. ИЗД «МИР» Москва - 1966. -С 441.
123. Гагиева С.Ч. Комплексные соединения рения (V) с 1,2,4-триазолтиолом, 4-фенилтиосемикарбазидом и их производными // дис.канд. хим. наук. Душанбе – 199. 253с.

124. Urko G.C. One-dimensional oxalato-bridged metal (II) complexes with 4-amino-1,2,4-triazole as apical ligand / Oskar C. Antonio L. Juan P. Garcia T. Garikoitz B Pascual R // Eur.J.Inorg. Chem.-2005. -№21. –P.4280-4290.
125. Дегтярик М.М. Синтез и строение комплексных соединений некоторых 3D-металлов с 1-(1,2,4-триазол-3-ил)тетразолом / Петрова Е.И. Григорьев Ю.В. Вадим Э. Матулис, Головкин Ю.С. Ивашкевич О.А. // Вестник БГУ. –2013. - Сер.2. -№2. -С.3-12.
126. Шоедарова З.А. Комплексообразование Fe(II), Fe(III) и Cu (II) с 1,2,4-триазолтиолами: автореф. дисс. канд. хим. наук. // Шоедарова З.А.– Душанбе, 2017- 22с.
127. Мирзобраимов Б. Координационные соединения ряда d и f металлов с амидными лигандами / Б. Мирзобраимов // Журн. коорд. химии. –Москва. – 1985. –Т. 11. –№12. -С.1587-1605.
128. Харитонов Ю.Я. К вопросу об интерпретации ИК-спектров поглощения селеномочевины и дейтероселеномочевины / Ю.Я. Харитонов, В.Д. Берега, А.В. Аблов // Журн. неорган. химии. – 1970. –Т.15, – №11. – С. 3163-3166.
129. Харитонов Ю.Я. ИК спектры поглощения и нормальные колебания комплексов металлов с тиомочевинной / Ю.Я. Харитонов, В.Д. Берега, А.В. Аблов, Н.Н. Проскина // Журн. неорган. химии. – 1974. – Т.19.-Вып.8. - С. 2166-2177.
130. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений / Ю.Н. Кукушкин М.: Высшая школа, 1985-559с.
131. Липсон Г., Интерпретация порошковых рентгенограмм / Г. Липсон, Г. Стипл - М.: Мир, 1972. -384с.