

УДК 546.814-31+546.057

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ СЕРЕБРА(I) С 1-МЕТИЛ-2-МЕРКАПТОИМИДАЗОМ В ВОДНО- ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

© 2024 г. А. С. Содатдинова^{*, а}, С. М. Сафармаматзода^а, Т. Р. Усачева^б, К. С. Мабаткадамзода^а

^аТаджикский национальный университет, 734025, Душанбе, Республика Таджикистан

^бИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

*e-mail: anjuman87@mail.ru

Поступила в редакцию 04.07.2023

После доработки 04.10.2023

Принята к публикации 06.10.2023

В работе представлены термодинамические параметры кислотно-основных равновесий 1-метил-2-меркаптоимидазола (1МИ) и его комплексообразования с ионом серебра(I) в водно-диметилсульфоксидных растворителях. Анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса протонирования 1МИ показал, что практически нулевые значения изменения энергии Гиббса переноса реакции из воды в растворитель состава 0.1 мол. доли ДМСО обусловлены полной компенсацией сольватационного вклада протонированного 1-метил-2-меркаптоимидазола и протона, а также незначительным изменением в сольватном состоянии 1МИ. При более высоких концентрациях ДМСО в растворителе рост отрицательных значений энергии Гиббса переноса протонирования 1МИ сопровождается преобладающим вкладом от усиления сольватации протонированной формы 1МИ наряду с негативным вкладом от пересольватации протона и 1МИ. Установлено, что как в воде, так и в водно-диметилсульфоксидных растворителях ион серебра(I) образует с 1МИ три комплексных частицы, устойчивость которых увеличивается с ростом содержания ДМСО. Стабилизация 1МИ и иона серебра при переносе из воды в растворители H_2O -ДМСО вносит отрицательный вклад в изменение энергии Гиббса переноса реакции образования монокомплекса.

Ключевые слова: серебро(I), диметилсульфоксид, 1-метил-2-меркаптоимидазол, энергия Гиббса переноса реакции, комплексообразование, сольватация.

DOI: 10.31857/S0044453724040036, **EDN:** QFMTCK

ВВЕДЕНИЕ

Серосодержащие соединения меркаптоимидазол и его производные являются интересными объектами для изучения ввиду того, что они проявляют различные свойства и применяются во многих направлениях: сельском хозяйстве, фармацевтике и т.д. Их реакции с ионами металлов интересны тем, что механизм взаимодействий зависит от многочисленных факторов, таких как катализатор, растворитель, заместители в реагентах, и является малоизученным.

Проведенное ранее обобщение результатов исследований реакций комплексообразования

ионов Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} с аммиаком, алифатическими и ароматическими моно- и ди-аминными, краун-эфирами, а также лигандами карбоксилатного типа в смесях воды с органическими растворителями различных классов позволило установить закономерности и особенности в изменении термодинамических характеристик реакций комплексообразования и сольватации реагентов с участием N- и O-донорных лигандов [1]. Было установлено, что в смесях воды с сильно координирующими растворителями, такими как диметилсульфоксид, в изменении устойчивости аминных комплексов отражается действие двух сольватационных

вкладов противоположной направленности. С одной стороны, более слабая сольватация аммиака и аминов диметилсульфоксидом по сравнению с водой должна способствовать упрочнению их комплексов с ионами металлов. Однако увеличение устойчивости сольваток комплексов центрального иона с DMSO дает противоположный вклад в смещение равновесия комплексообразования, который лишь частично компенсируется изменением сольватации комплексного иона.

Результаты исследования реакционной способности меркаптоимидазолов в водно-органических растворителях представлены в единичных работах. В частности, в [2, 3] методом межфазного распределения рассчитаны коэффициенты распределения энергии Гиббса переноса 2-меркаптоимидазола (2МИ), 1-метил-2-меркаптоимидазола (1МИ) и их комплексообразование с серебром(I) при переносе из воды в водно-этанольные растворители. Анализ влияния водно-этанольного растворителя на изменение энергии Гиббса переноса реакции образования монокомплексов иона серебра(I) с 2МИ и с 1МИ и сольватацию реагентов показал, что во всей области составов водно-этанольного растворителя наблюдается компенсационный эффект сольватационных вкладов центрального иона и лиганда, при этом изменения сольватного состояния комплексных частиц $[Ag(2МИ)]^+$, $[Ag(1МИ)]^+$ определяют характер протекания реакции. Такое соотношение сольватационных вкладов реагентов существенно отличается от установленных ранее для реакций комплексообразования ионов *d*-металлов с N- и O-лигандами различных классов [1]. Авторы работы [3] эти отличия связывают с природой лиганда, поскольку координация молекул 1МИ и 2МИ к иону серебра(I) происходит посредством атома серы.

В работе [4] нами определены константы устойчивости комплексов серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом в смешанном растворителе вода–диметилсульфоксид (ДМСО) при 298.15 и 308.15 К. Установлено, что с повышением температуры устойчивость комплексов снижается. Зависимость $\lg \beta_1$ от состава растворителей вода–ДМСО имеет минимум при концентрации диметилсульфоксида 0.1 мол. доли. Стабилизация иона серебра(I) и 2МИ при переходе от воды к растворителю вода–ДМСО вносит отрицательный вклад в изменение энергии

Гиббса комплексообразования, а сольватация комплексной частицы способствует комплексообразованию. В результате значения энергии Гиббса переноса увеличивается до 5 кДж/моль при 0.5 мол. доли ДМСО.

Анализ данных литературы показал, что исследования по установлению влияния растворителя вода – диметилсульфоксид на термодинамические характеристики комплексообразования иона серебра(I) с меркаптопроизводными имидазола, за исключением нашей работы [4], не проводились. В этой связи, в продолжение наших исследований, в данной работе изучено влияния водно-диметилсульфоксидного растворителя на кислотно-основные равновесия 1-метил-2-меркаптоимидазола и его комплексообразование с ионом серебра(I). Проанализировано соотношение сольватационных вкладов реагентов в изменение констант ионизации 1МИ и устойчивости монолигандного комплекса серебра(I). Изучение кислотно-основных равновесий в растворах 1-метил-2-меркаптоимидазола представляет отдельный научный интерес, но и является составной частью исследований термодинамики реакций комплексообразования с его участием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения констант протонирования 1-метил-2-меркаптоимидазола в водно-диметилсульфоксидных растворителях использовали гальванический элемент, состоящий из стеклянного электрода, обратимого относительно ионов водорода, и хлорсеребряного электрода. В качестве титранта использовали раствор соляной кислоты с концентрацией 0.01 моль/л в растворителях H_2O –ДМСО. Значения pH измеряли с помощью pH-метра марки РН-150МП. Температуру в ячейке поддерживали постоянной с использованием водяного термостата с точностью ± 0.1 °C.

При исследовании комплексообразования серебра(I) с 1МИ начальные концентрации $AgNO_3$ и 1МИ составляли 1.0×10^{-4} моль/л и 1.0×10^{-2} моль/л соответственно. Ионную силу титранта и раствора в потенциометрической ячейке поддерживали постоянной (0.1 моль/л $NaClO_4$). В качестве индикаторного электрода использовали пластинку из серебра. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Титрование раствора $AgNO_3$ раствором

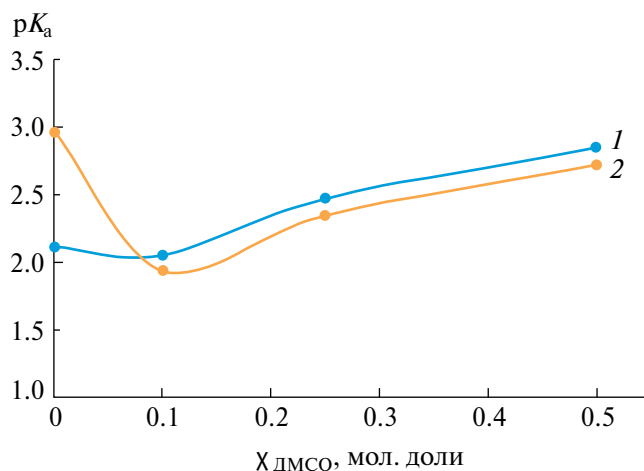


Рис. 1. Зависимости pK_a от $\chi_{\text{ДМСО}}$ для 1-метил-2-меркаптоимидазола (1) и 2-меркаптоимидазола (2) при 298.15.

1МИ проводили в растворителях H_2O –ДМСО, содержащих 0.10, 0.25, 0.50 мол. доли ДМСО. Измерение потенциала системы Ag^+/Ag при потенциометрическом титровании проводили с помощью рН-метра марки РН-150МП с погрешностью ± 0.1 мВ. Расчет равновесного состава присутствующих в растворе частиц осуществлялся с помощью программы KEV [5] с учетом констант ионизации 1-метил-2-меркаптоимидазола, полученных в данной работе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термодинамика кислотно-основных равновесий 1-метил-2-меркаптоимидазола

В табл. 1 приведен пример экспериментальных результатов рН-метрического титрования раствора 1МИ раствором HCl ($C_{\text{HCl}}^0 = 0.01$ н.) в смешанном растворителе, содержащем 0.1 мол. доли ДМСО, а также рассчитанные по этим данным равновесные концентрации 1МИ и его протонированной формы в соответствии с методикой, приведенной в [6]. Величину pK_a рассчитывали по уравнению:

$$pK_a = \text{pH} + \lg[HA^+] - \lg[A]. \quad (1)$$

На рис. 1 представлена динамика изменений значений pK_a 1-метил-2-меркаптоимидазола

и 2-меркаптоимидазола [4] при переносе из воды в растворители H_2O –ДМСО переменного состава.

В смешанном растворителе, содержащем от 0.0 до 0.1 мол. доли ДМСО, наблюдается возрастание основных свойств 2-меркаптоимидазола. Значения pK_a 1МИ в воде и в растворителе состава 0.1 мол. доли. ДМСО различаются в пределах экспериментальной погрешности (табл. 2). Дальнейшее увеличение содержания ДМСО в растворителе приводит к плавному уменьшению основных свойств обоих лигандов (рис. 1).

Изменение кислотно-основных свойств 1МИ при переносе из воды в растворители H_2O –ДМСО проанализировано с позиции сольватационно-термодинамического подхода [7]. Данные об энергии Гиббса переноса 1МИ из воды в растворитель вода–ДМСО взяты из работы [8]. Изменения энергии Гиббса переноса протона ($\Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{H}^+}$) заимствованы из работы [9]. Изменение энергии Гиббса реакции протонирования в воде и в водно-диметилсульфоксидных растворителях рассчитаны по уравнению:

$$\Delta_{\text{tr}}G^0 = -2.3RT \lg K. \quad (2)$$

Величины изменения энергии Гиббса реакции протонирования 1МИ при переносе из воды в водно-диметилсульфоксидные растворители ($\Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{r}}$) определяли по уравнению:

$$\Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{r}} = \Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{H}_2\text{O}-\text{ДМСО}} - \Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (3)$$

Значения энергии Гиббса переноса протонированной формы ($\Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{H1MI}^+}$) рассчитывали по формуле:

$$\Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{r}} = \Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{H1MI}^+} - \Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{H}^+} - \Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{1MI}}. \quad (4)$$

На рис. 2 приведена динамика сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса присоединения протона 1-метил-2-меркаптоимидазолом в растворителях вода – диметилсульфоксид.

При переносе из воды в растворители H_2O –ДМСО наблюдается монотонное усиление сольватации 1МИ. Аналогичное влияние оказывает водно-диметилсульфоксидный растворитель состава 0.0–0.3 мол. доли ДМСО на изменения в сольватном состоянии

2-меркаптоимидазола [4]. Однако, в отличие от 1МИ, в интервале 0.3–0.5 мол. доли ДМСО сольватация 2-меркаптоимидазола ослабевает. Вероятно, эти различия обусловлены вкладом от пересольватации метильной группы в молекуле 1МИ.

В работе [10] отмечено, что атомы кислорода молекулы DMSO способны к образованию водородной связи с молекулами воды. Предположение об образовании водородных связей между молекулами апротонного ДМСО и протолитического EtOH подтверждено расчетами, проведенными в работе методом молекулярной динамики [11]. Можно предположить, что изменения в сольватном состоянии 1МИ и 2МИ в растворителях H₂O–ДМСО преимущественно обусловлены вкладом от универсальной сольватации лигандов при уменьшении протонодонорных свойств среды с уменьшением содержания воды в бинарном растворителе.

Анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение энергии Гиббса протонирования 1МИ показал, что практически нулевые значения изменения энергии Гиббса переноса реакции из воды в растворитель состава 0.1 мол. доли ДМСО обусловлены полной компенсацией сольватационного вклада протонированного 1-метил-2-меркаптоимидазола и протона, а также незначительным изменением в сольватном состоянии 1МИ. Последующие добавки ДМСО до 0.5 мол. доли приводят к преобладанию сольватационного вклада H1MI⁺ над сольватационным вкладом H⁺ и к усилению сольватации 1МИ. В результате значения $\Delta_{tr}G^0$ становятся более отрицательными, несмотря на негативный вклад от пересольватации протона и 1МИ.

Можно отметить, что сольватное состояние протонированного лиганда определяет сольватное состояние протона. Усиление сольватации частицы и протона наблюдается при начальных добавках ДМСО до 0.25 мол. доли. Последующие добавки ДМСО не оказывают значительного влияния на изменения в сольватном состоянии H1MI⁺ и H⁺.

Термодинамика комплексообразования иона серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом

В водном растворе серебра(I) с 1МИ последовательно образует три комплексные частицы, устойчивость которых с возрастанием

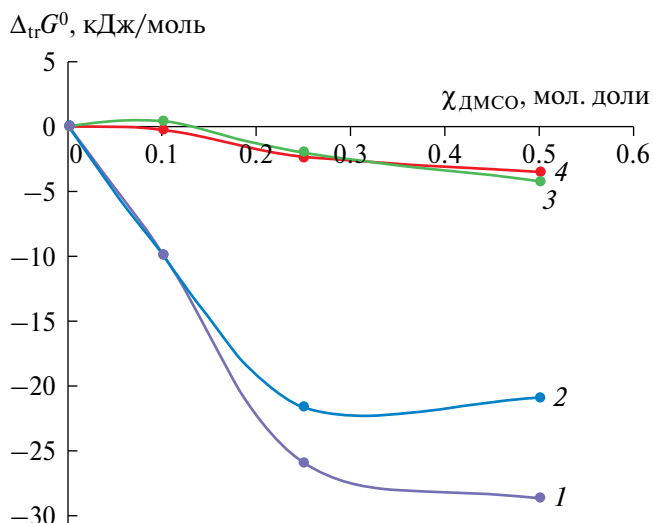
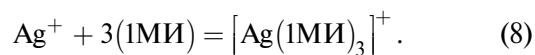
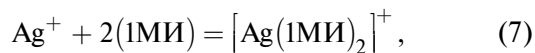
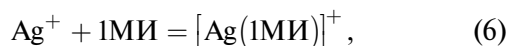


Рис. 2. Изменение энергии Гиббса протонированной формы 1-метил-2-меркаптоимидазола ($\Delta_{tr}G^0_{H1MI^+}$, 1), протона ($\Delta_{tr}G^0_{H^+}$, 2), реакции протонирования 1-метил-2-меркаптоимидазола ($\Delta_{tr}G^0_r$, 3) и 1-метил-2-меркаптоимидазола ($\Delta_{tr}G^0_{1MI}$, 4) при переносе из воды в растворители H₂O–ДМСО.

температуры уменьшается [12]. Математическая обработка результатов потенциометрического титрования в растворителях H₂O–ДМСО по программе KEV также дает удовлетворительные результаты для образования моно-, двух- и трехзамещенного комплексов по реакциям:



В табл. 3 приведены константы устойчивости комплексов серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в растворителях вода–ДМСО при 298.15 К. Константы с $i = 1, 2, 3$ относятся к процессам (6), (7) и (8) соответственно. Так как константы устойчивости 1МИ комплексов были определены в очень разбавленных растворах, то их можно принять за термодинамические. Подобное допущение широко применяется при исследовании реакций комплексообразования в водно-органических растворителях [13].

Таблица 1. Результаты pH-метрического титрования 1-метил-2-меркаптоимидазола в смешанном растворителе, содержащем 0.1 мол. доли ДМСО, $C_{\text{ИМИ}}=0.01$ моль/л

Титрант: 0.01н. раствор HCl, мл	pH	$[\text{ИМИ}]^+ \times 10^4$, моль/л	$[\text{ИМИ}] \times 10^3$, моль/л	pK_a
0.00	5.59	0	10.00	—
0.05	4.98	0.999	9.990	2.984
0.10	3.98	1.996	9.980	2.290
0.15	3.6	2.991	9.970	2.090
0,20	3.43	3.984	9.961	2.050
0.25	3.26	4.975	9.951	1.981
0.30	3.17	5.964	9.942	1.975
0.35	3.08	6.951	9.991	1.957
0.40	3.01	7.937	9.921	1.949
0.45	2.94	8.920	9.911	1.935
0.50	2.88	9.901	9.901	1.926
0.60	2.84	11.858	9.881	1.975
0.65	2.80	12.833	9.872	1.974
0.70	2.76	13.807	9.862	1.972
0.75	2.72	14.779	9.852	1.967
0.80	2.69	15.748	9.843	1.970
0.85	2.66	16.716	9.833	1.971
0.90	2.63	17.682	9.823	1.971
1.00	2.62	19.608	9.804	2.018
				2.05 ± 0.05

Таблица 2. Величины pK_a 1-метил-2-меркаптоимидазола в воде и водно-диметилсульфоксидных растворителях при 298.15 К

χ ДМСО мол. доли	0.0	0.1	0.25	0.5
pK_a	2.11 ± 0.04	2.05 ± 0.05	2.47 ± 0.04	2.85 ± 0.04

Таблица 3. Константы устойчивости комплексов серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в растворителях вода–ДМСО при 298.15 К, $I = 0.1$ моль/л

χ ДМСО, мол. доли	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg \beta_3$
0.00	6.34 ± 0.02	9.77 ± 0.03	12.38 ± 0.03
0.10	6.72 ± 0.13	9.92 ± 0.10	12.65 ± 0.10
0.25	7.53 ± 0.06	10.57 ± 0.19	13.18 ± 0.15
0.50	7.96 ± 0.30	11.02 ± 0.20	13.38 ± 0.20

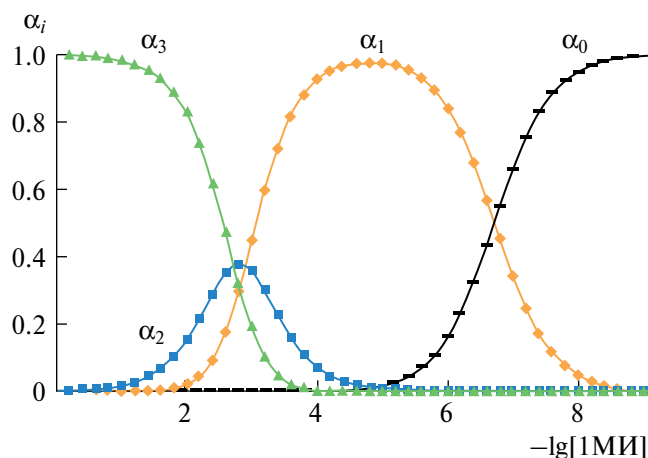


Рис. 3. Зависимости α_i от $-\lg[1\text{МИ}]$ для 1-метил-2-меркаптоимидазольных комплексов серебра(I) при 298.15 К, $\chi_{\text{ДМСО}} = 0.1$ мол. доли: $\alpha_0 - \text{Ag}^+$, $\alpha_1 - [\text{Ag}(1\text{МИ})]^+$, $\alpha_2 - [\text{Ag}(1\text{МИ})_2]^+$, $\alpha_3 - [\text{Ag}(1\text{МИ})_3]^+$.

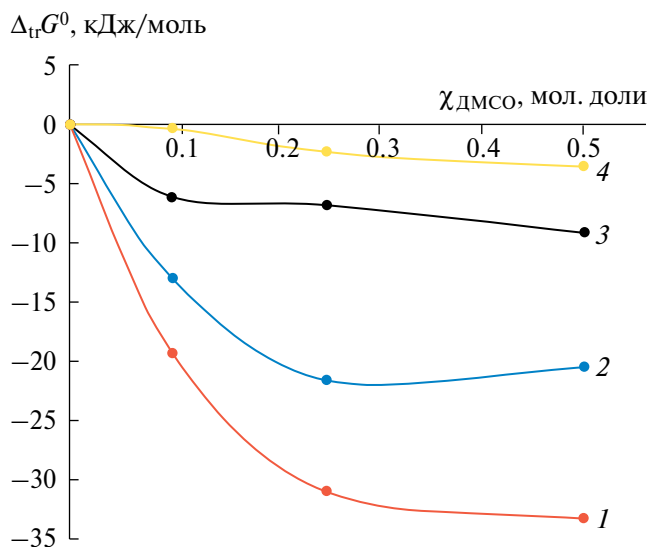


Рис. 4. Влияние водно-диметилсульфоксидных растворителей на изменение энергии Гиббса переноса реакции образования монозамещенного комплекса серебра(I) с 1МИ и сольватации реагентов: 1 — $\Delta_{\text{tr}}G^0_{[\text{Ag}(1\text{МИ})]^+}$, 2 — $\Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{Ag}^+}$ [8], 3 — $\Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{r}}$, 4 — $\Delta_{\text{tr}}G^0_{1\text{МИ}}$.

Как видно из данных табл. 3, устойчивость комплексных частиц возрастает с ростом содержания ДМСО в растворителе. На рис. 3 приведена диаграмма распределения последовательно образующихся комплексов серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водно-диметилсульфоксидном растворителе, содержащем 0.1 мол. доли ДМСО.

Изменения энергии Гиббса переноса реакции образования монозамещенного комплекса серебра(I) с 1МИ и сольватации реагентов в водно-диметилсульфоксидных растворителях приведены на рис. 4.

При переносе реакции образования монозамещенного комплекса серебра(I) с 1МИ из воды в водно-диметилсульфоксидные растворители значения $\Delta_{\text{tr}}G^0_{\text{r}}$ становятся более отрицательными. Стабилизация 1МИ и иона серебра(I) вносит отрицательный вклад в изменение энергии Гиббса переноса реакции. Изменения в сольватном состоянии 1МИ незначительны. В результате численные значения $\Delta_{\text{tr}}G^0_{[\text{Ag}(1\text{МИ})]^+}$ наиболее отрицательны и сольватационный вклад комплексной частицы, в основном, определяет изменение энергии Гиббса переноса реакции.

Ранее [4] при исследовании комплексообразования иона серебра(I) с 2-меркаптоимидазолом

было установлено, что в воде устойчивость моно- и бис-комплексов выше, чем в растворителе вода–диметилсульфоксид состава 0.5 мол. доли ДМСО. Для монокомплекса наблюдалось незначительное увеличение устойчивости при начальных добавках ДМСО до 0.1 мол. доли, а затем — монотонное уменьшение значений $\lg\beta_1$. Для бис-комплекса наблюдалось монотонное уменьшение устойчивости во всем исследованном составе водно-диметилсульфоксидного растворителя.

Различное влияние растворителя H_2O –ДМСО на устойчивость комплексов серебра(I) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом и 2-меркаптоимидазолом обусловлено более существенным усилением сольватации 2МИ по сравнению с 1МИ при добавках ДМСО до 0.3 мол. доли. В результате устойчивость комплексов Ag(I) с 2МИ уменьшается, а с 1МИ — увеличивается.

Особенностью в термодинамике комплексообразования Ag(I) с 1МИ в растворителях вода–диметилсульфоксид является увеличение устойчивости комплекса с ростом содержания ДМСО в растворителе за счет значительной стабилизации сольватной оболочки комплексной частицы при усилении сольватации иона металла и лиганда.

Работа выполнена в НИИ Таджикского национального университета в рамках государственного задания РТ, проект № ГР0119ТJ00981. Обсуждение результатов проведено совместно при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-23-00526, <https://rscf.ru/project/23-23-00526>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комплексообразование в неводных средах. Сольватационный подход к описанию роли растворителя / Под ред. В.А. Шарнина. М.: Физматлит, 2018. 277 с.
2. Сурайе С.Б., Содатдинова А.С., Сафармамадзода С.М., Саидов С.С. // Вестник ТНУ. 2022. С. 326.
3. Содатдинова А.С., Усачева Т.Р., Сафармамадзода С.М. // Изв. ВУЗов. Сер.: Химия и хим. технологии. 2022. Вып. 65. № 8. С. 22. <https://doi.org/10.6060/ivkkt>
4. Bobosaidzoda S.S., Sodatdinova A.S., Akimbekova Kh. et al. // Inorganics. 2023. V. 11. P. 199. <https://doi.org/10.3390/inorganics11050199>
5. Meshkov A.N., Gamov G.A. // КЕВ: Talanta. 2019. V. 198. P. 200.
6. Алберт А., Серженс Е. Константы ионизации кислот оснований. М.-Л.: Химия, 1964. 175 с.
7. Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Агафонов А.В. и др. Комплексообразование в неводных растворах (Проблемы химии растворов). М.: Наука, 1989. 256 с.
8. Содатдинова А.С. // Вестн. пед. ун-та. 2022. № 2. С. 120.
9. Kalidas C. // Chemical reviews. 2000. V. 100. № 3. P. 820.
10. Atey R.L. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 9. P. 3358. DOI: 10.1021/j100855a061
11. Волкова М.А., Кузьмина И.А., Одинцова Е.Г., Шарнин В.А. // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 8. С. 1199. DOI: 10.1134/S0044453719080326
12. Содатдинова А.С., Сафармамадзода С.М. // Журн. Изв. НАНТ. Отд. физ. мат. хим. геол. и тех. наук. 2021. № 1. С. 90.
13. Леденков С.Ф., Шарнин В.А. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технологии. 2005. Т. 48. Вып. 2. С. 12.