

На правах рукописи



САМАДОВ Абдурасул Саидович

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАВНОВЕСНЫХ
РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА(I) И МЕДИ(I, II) С
ТИОМОЧЕВИНОЙ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре общей химии Института биологии и химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский педагогический государственный университет»

Научный руководитель

Доктор химических наук, профессор кафедры общей химии Института биологии и химии «Московский педагогический государственный университет».
Горичев Игорь Георгиевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, доцент, заведующая кафедрой общей химической технологии
Усачева Татьяна Рудольфовна
Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново

кандидат химических наук,
доцент кафедры неорганической химии
Критченков Андрей Сергеевич
Российский университет дружбы народов (РУДН),
г. Москва

Ведущая организация

ФГБОУ ВО «МИРЭА-Российский технологический университет, НИИ материалов твердотельной электроники»

Защита диссертации состоится «21» декабря 2021 г. в 13 час. 00 мин. на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций ПДС 0200.002 «Химические науки» при Российском университете дружбы народов по адресу: 117923, Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, зал № 2.

С диссертацией можно ознакомиться в Учебно-научном информационном библиографическом центре Российского университета дружбы народов по адресу: 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6.

Автореферат разослан «20» ноября 2021 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
ПДС 0200.002 «Химические науки»
кандидат химических наук



Е. Б. Маркова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Серебро и его соединения, благодаря своим антимикробным свойствам, широко применяются в фармации и медицине. После открытия в 1941 году А. Флемингом пенициллина интерес ученых к серебру, как к противомикробному препарату пропал почти на 40 лет. Однако появление новых штаммов микроорганизмов (*Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus aureus* и др.), устойчивых к антибиотикам, сподвигло исследователей на поиск новых антибактериальных препаратов, среди которых оказались соединения серебра. Для решения практического применения этих соединений и их доставки к биологической мишени были нужны стабильные комплексные соединения определенного строения. Следует отметить, что координационные соединения ионов одновалентной меди и золота с серосодержащими лигандами проявляют широкий спектр антибактериального, противовирусного и противоопухолевого действия и могут быть использованы в качестве действующего начала в фармацевтических препаратах. При этом развитие практического применения нанотехнологий в различных научных направлениях открывает новые возможности для использования соединений металлов (в том числе серебра и меди) в лечении разнообразных заболеваний. Доказано, что терапевтический эффект в случае применения наноразмерных препаратов существенно выше, чем при использовании традиционных лекарственных средств.

Другой областью применения устойчивых комплексов серебра(I) с серосодержащими лигандами является промышленная технология извлечения благородных металлов. Сегодня для этих целей широко используются методы, основанные на применении комплексов металлов с серосодержащими лигандами вместо цианидных. Поэтому для объяснения многих наблюдаемых эффектов и оптимизации работы оборудования необходимо иметь научные представления о процессах комплексообразования, которые происходят в растворе, знать основные их характеристики и константы равновесий протекающих реакций.

Таким образом, изучение термодинамических характеристик равновесных реакций комплексообразования ионов серебра и меди с серосодержащими органическими лигандами является актуальной и практически важной задачей.

Степень разработанности темы исследования

В современной литературе можно найти данные об устойчивости в растворе комплексов серебра(I) и меди(I, II) с тиомочевинной и некоторыми ее производными. Наиболее изученными из них являются тиокарбамидные комплексы серебра(I) и меди(I, II). Однако, данные об устойчивости комплексов с производными тиомочевинны ограничены, а сведения о равновесиях реакций комплексообразования ионов серебра(I) и меди(I, II) с N-фенилтиомочевинной, N,N'-дифенилтиомочевинной, тиосемикарбазидом и N-ацетилтиомочевинной отсутствуют. При этом интерес представляют также новые сведения о равновесиях окислительно-восстановительных систем производных тиомочевинны на основе их дисульфидов.

Целью настоящей работы является изучение процессов комплексообразования ионов серебра(I) и меди(I,II) с тиомочевинной и некоторыми ее производными в водном растворе и определение термодинамических и спектральных характеристик процессов.

В качестве объектов исследования были выбраны водные системы, содержащие смеси солей серебра(I) и меди(I,II) с тиомочевинной ((NH₂)₂CS), N-фенилтиомочевинной (C₆H₅-NH-

(CS)-NH₂), N,N'-дифенилтиомочевинной (C₆H₅-NH-(CS)-NH-C₆H₅), тиосемикарбазидом (NH₂-NH-(CS)-NH₂) и N-ацетилтиомочевинной (CH₃CO-NH-(CS)-NH₂).

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Определение констант устойчивости и термодинамических функций комплексов ионов серебра(I) с тиомочевинной (**Tu**), N-фенилтиомочевинной (**Phtu**), N,N'-дифенилтиомочевинной (**BPhtu**), тиосемикарбазидом (**Tsc**) и N-ацетилтиомочевинной (**Atu**) в водном растворе.
- Изучение влияния температуры на устойчивость комплексов Ag(I) с тиомочевинной (**Tu**) и ее N- и N,N'-замещенными.
- Определение констант устойчивости тиосемикарбазидных и хлорозамещенных тиосемикарбазидных комплексов в водном растворе.
- Определение условных стандартных окислительно-восстановительных потенциалов системы **Tu**, **Phtu**, **Tsc** и **Atu** на основе их дисульфидных пар.
- Исследование и установление спектральных критериев комплексообразования производных тиомочевинны с катионами серебра и меди.

Научная новизна

Впервые изучены равновесия комплексообразования ионов серебра(I) с **Phtu**, **BPhtu**, **Tsc** и **Atu** и получены их термодинамические характеристики ($\lg\beta_i$, Δ_rG^0 , Δ_rH^0 и Δ_rS^0).

Впервые изучены равновесия комплексообразования ионов серебра(I) с тиомочевинной и некоторыми ее производными в интервале температур 278.16 – 318.16 К и установлена закономерность влияния температуры на устойчивость этих комплексов.

Изучены равновесия комплексообразования ионов меди(I,II) с тиосемикарбазидом (**Tsc**), впервые определены константы тиосемикарбазидных и хлорозамещенных тиосемикарбазидных комплексов.

Впервые определены условные стандартные потенциалы окислительно-восстановительных систем **Tu**, **Phtu**, **Tsc** и **Atu** на основе их дисульфидных пар.

Практическая и теоретическая значимость

Результаты, полученные в ходе диссертационного исследования, могут быть использованы для оптимизации извлечения серебра из горнорудного сырья. Кроме этого, данные исследований комплексов Ag⁺ и Cu²⁺ с производными тиомочевинны могут быть полезны при создании медицинских препаратов на их основе. Сведения по Red/Ox – системе тиомочевинны и тиосемикарбазиды могут использоваться для разработки Red/Ox–электродов для аналитических работ. Проведенные исследования вносят вклад в развитие фундаментальной химии координационных соединений металлов, а полученные константы и потенциалы могут использоваться в гидрометаллургии, фармацевтике, медицине и как справочные величины в базах физико-химических научных данных.

Методология и методы диссертационного исследования.

Для проведения исследований были использованы следующие современные методы физико-химического анализа: потенциометрия с серебряным и медным электродами, УФ – спектрофотометрия, рН–метрия, элементный термический анализ, ИК-спектроскопия, ¹H- и ¹³C ЯМР – спектроскопия и термогравиметрический анализ.

Результаты проведенных измерений обрабатывали при помощи математических методов с использованием необходимых вспомогательных функций. В ряде случаев применяли более сложный алгоритм математических расчетов, который включал

многократное определение равновесного состава с последовательным уточнением констант до момента достижения оптимального описания.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования равновесий образования комплексов серебра(I) с **Tu**, **Phtu**, **BPhtu**, **Tsc** и **Atu** в водном растворе.
2. Результаты исследования равновесий комплексообразования серебра(I) с тиомочевинной и ее N- и N,N'-замещенными в интервале температур 278.16 – 318.16 К и установление закономерности изменения устойчивости комплексов в водном растворе в зависимости от температуры.
3. Результаты исследования равновесий тиосемикарбазидных и хлорзамещенных тиосемикарбазидных комплексов меди(II).
4. Результаты исследования окислительно-восстановительной системы тиомочевинной, N-фенилтиомочевинной, N-ацетилтиомочевинной и тиосемикарбазида на основе их дисульфидов.

Личный вклад автора. Поиск и анализ литературных данных по теме работы, все лабораторные физико-химические эксперименты с привлечением различных методов, произведенные расчеты выполнены непосредственно автором. Анализ образцов полученных соединений осуществлен при активном участии автора. Обсуждение и интерпретация результатов, их обобщение, апробация и публикация проходили совместно с научным руководителем и консультантом.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на международных и всероссийских научно-практических конференциях: I Всероссийской междисциплинарной научной конференции «Познание и деятельность: от прошлого к настоящему» (Омск, 2019), VIII Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 2019), XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2020» «Химия – Неорганическая химия» (Москва, 2020), I Международной научно-практической конференции «Горизонты образования» (Омск, 2020), Международной конференции «Catalysis for a Sustainable World» (Москва, 15-18 декабря 2020) и XXIV Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 20-22 апреля 2021).

Публикации.

По теме диссертационной работы опубликовано 7 статей, из них 6 статей в рецензируемых российских журналах, 1 статья в зарубежном журнале. Все статьи, опубликованные в российских журналах, входят в международные базы научного цитирования Web of Science и Scopus. Также опубликованы тезисы 6 докладов на всероссийских и международных конференциях.

Степень достоверности результатов исследования.

Достоверность результатов работы обеспечена применением аттестованных измерительных приборов и апробированных методик, использованием современных взаимодополняющих методов исследования, полученной воспроизводимостью результатов, применением статистических методов оценки погрешностей при обработке экспериментальных данных. Результаты работы изложены в статьях, которые прошли экспертизу перед опубликованием в рецензируемых научных журналах. Работа прошла проверку на отсутствие плагиата, оригинальность составила 92,8 %.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту научной специальности 02.00.04 – физическая химия, в частности направлениям

исследований: экспериментальное определение термодинамических свойств веществ; расчет термодинамических функций простых и сложных систем; связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 121 страницах, содержит 39 рисунка и 16 таблиц, список литературы содержит 150 работ. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3), заключения, выводов и списка цитируемой литературы.

Диссертационная работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории Института биологии и химии ФГБОУ ВО «Московский педагогический государственный университет» (МПГУ).

***Благодарности.** Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н. А.Ф. Степновой; заведующему кафедрой общей химии д.х.н., профессору Г.З. Казиеву и А.В. Кузину за советы и всестороннюю помощь в подготовке работы.*

Работа выполнена в рамках Госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-03-2020-223 (FSSF-2020-0017)).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** диссертационной работы обоснована актуальность работы, поставлены цель и задачи, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена литературному обзору по теме диссертационной работы. Приведены области применения комплексов серебра(I), в частности, их использование в медицине в качестве антимикробного средства. Рассмотрены известные данные о синтезе и свойствах комплексных соединений серебра(I) и меди(II) с **Tu** и ее производными. Приведены данные по равновесным реакциям комплексообразования ионов серебра(I) и меди(II) с **Tu** и с другими серосодержащими лигандами в водном растворе. Отмечено, что серебро(I) проявляет высокое сродство к атому серы и с серосодержащими лигандами в водном растворе, образует с ними устойчивые комплексы. Для иона серебра(I) в водном растворе наиболее характерны комплексы с координационным числом (КЧ) равным 2 и линейная координация. Медь(II) с тиомочевинной и некоторыми ее производными восстанавливается до комплексов меди(I) с соответствующими дисульфидными лигандами. Сделано общее заключение по литературному обзору, которое обосновывает цели и задачи представленного исследования.

Глава вторая посвящена экспериментальной части работы. Приведено описание свойств используемых реагентов, приборов, методик приготовления растворов и синтеза полученных комплексных соединений. В системах серебра(I) с тиомочевинной и некоторыми ее производными в качестве исходных веществ использовали следующие реагенты: нитрат серебра(I) и нитрат натрия (х.ч.), **Tu** (ос.ч.), **Atu** (ч.д.а.), **Tsc** (х.ч.), **Phtu** (ч.), **BPhtu** (ч.), азотную кислоту (фиксанал). Исследование проводили потенциометрическими (прибор ЭКСПЕРТ – 001.) и спектрофотометрическими методами. Все измерения потенциалов проведены в интервале температур 278.16 – 318.16 К в термостатированной ячейке.

Исследование системы меди(II) проводилось только с тиосемикарбазидом. В качестве исходных веществ использовали оксид меди(II) «ч.д.а.», хлорную кислоту «х.ч.», хлорид меди(II) «х.ч.», соляную кислоту «х.ч.», **Tsc** «х.ч.» и прокипяченную дистиллированную

воду. Спектры поглощения записывали на спектрофотометре «UV-1700 SHIMADZU» при длине волны 190 – 900 нм.

Также описаны способы математической обработки экспериментальных данных и расчета констант. Для определения констант устойчивости комплексов обработка экспериментальных данных была проведена итерационно с помощью модифицированной функции Ледена с привлечением функции Бьеррума. Другой способ обработки состоял в применении нелинейного МНК. Для систем меди(II) с Tsc расчет констант проводился с помощью метода соответственных растворов (MCP).

Измерения рН для определения протонирования лигандов проводили рН–метрически. Протонирование лигандов проходит в соответствии уравнением, которое определяется из данных рН–метрического титрования:



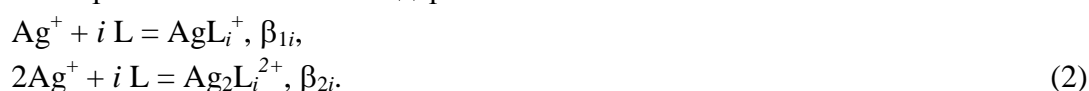
Полученная константа протонирования для Tsc равна $\lg K = 1.85$. Для остальных лигандов $\lg K \leq 1.0$. Состав полученных комплексных соединений был установлен методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, ^1H - и ^{13}C ЯМР–спектроскопии и термогравиметрии.

Третья глава состоит из 8 разделов, в которых представлены полученные экспериментальные результаты и их обсуждение.

1. Изучение равновесий реакций комплексообразования в водных растворах, содержащих N-фенилтиомочевину и нитрат серебра (I), методом потенциометрии

Изучение равновесия с участием комплексов Ag(I) с тиомочевинной и ее производными представляет интерес с одной стороны в гидрометаллургии при извлечении благородных металлов, включая серебро, с другой стороны для моделирования фармакологических средств в медицине.

Для изучения равновесий комплексообразования серебра(I) с N-фенилтиомочевинной (L) в водном растворе было выполнено потенциометрическое титрование в широкой области концентраций ионов Ag^+ и лиганда. Как и в случае с тиомочевинной, в данной системе возможно образование моно- и биядерных комплексов:



Предполагалось, что при низких концентрациях ионов серебра ($C_{\text{Ag}^+}^0 < 5 \cdot 10^{-5}$ М) образуются преимущественно моноядерные, а при более высоких ($5 \cdot 10^{-5} < C_{\text{Ag}^+}^0 \leq 1 \cdot 10^{-3}$ М) – биядерные комплексы. На наличие обоих видов комплексов в системе указывает, в частности, пересечение обычных функций Ледена $F = C_{\text{Ag}}^0 / [\text{Ag}^+]$ в зависимости от C_L для разных C_{Ag}^0 . Зависимость потенциала серебряного электрода (E) от отношения C_L / C_{Ag}^0 для различных C_{Ag}^0 приведена на рис. 1. Предварительный анализ экспериментальных данных показал, что во всех случаях для $C_{\text{Ag}}^0 \geq 5 \cdot 10^{-5}$ М наблюдается скачок при соотношении $C_L / C_{\text{Ag}}^0 \approx 1.5$, то есть, как и в случае тиомочевинных комплексов, в данной системе присутствует устойчивый комплекс $\text{Ag}_2\text{L}_3^{2+}$. Более того, кривые с $C_{\text{Ag}}^0 \leq 5 \cdot 10^{-4}$ М пересекаются вблизи скачка в узком диапазоне значений E , что свидетельствует о близких значениях $[\text{Ag}^+]$ независимо от C_{Ag}^0 . Это можно объяснить существованием в указанной области помимо $\text{Ag}_2\text{L}_3^{2+}$ форм $\text{Ag}_2\text{L}_2^{2+}$ и AgL_2^+ , причем, для равновесия $\text{AgL}_2^+ + \text{Ag}^+ = \text{Ag}_2\text{L}_2^{2+}$ величина константы приблизительно равна $\lg K \approx -\lg [\text{Ag}^+] - \lg 2 \approx 6$. Следовательно, биядерные формы присутствуют в системе уже при низких значениях C_{Ag}^0 .

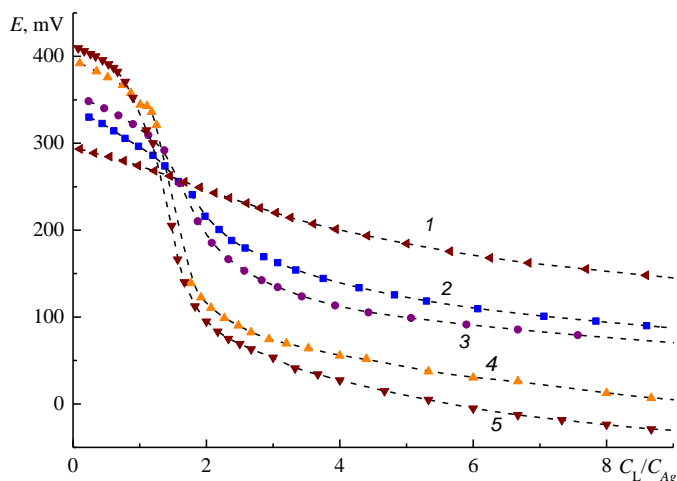


Рис. 1. Зависимость потенциала серебряного электрода (E) от соотношения C_L / C_{Ag} при образовании N-фенилтиомочевинных комплексов $Ag(I) C_{Ag}^0 = 1 \cdot 10^{-5}(1); 5 \cdot 10^{-5}(2); 1 \cdot 10^{-4}(3); 5 \cdot 10^{-4}(4); 1 \cdot 10^{-3}(5) M$.

В ходе обработки экспериментальных данных производили включение или исключение новых форм комплексов ($Ag_3L_3^{3+}$ и других) в модель исследуемой системы для улучшения результатов обработки.

Таблица 1. Логарифмы констант устойчивости моно- и биядерных комплексов серебра(I) с **Phtu** при $25.0^\circ C$ и $I = 0.11 M$ ($0.1 M NaNO_3 + 0.01 M HNO_3$).

$\lg \beta_{11}$	$\lg \beta_{12}$	$\lg \beta_{21}$	$\lg \beta_{22}$	$\lg \beta_{23}$	$\lg \beta_{24}$	$\lg \beta_{25}^*)$
5.58	10.75	10.1	17.1	23.2	25.9	(29.2)

*) форма $Ag_2L_5^{2+}$ имеет малый вклад в материальный баланс системы; вероятно, приведенная оценка β_{25} учитывает влияние всех форм с $L / Ag^+ > 2$.

Из данных табл. 1 видно, что присоединение второго иона Ag^+ к AgL^+ ($AgL^+ + Ag^+ = Ag_2L^{2+}$) с образованием мостиковой связи через атом серы лиганда имеет заметно меньшую константу ($\lg K=4.5$) по сравнению с обычным образованием AgL^+ ($\lg K=5.6$). Присоединение третьего лиганда (AgL_3^+ , $Ag_2L_4^{2+}$, $Ag_2L_5^{2+}$), избыточного по отношению к характерному для Ag^+ координационному числу ($KЧ=2$), имеет значительно меньшую константу по сравнению с присоединением первого и второго ионов. Кроме того, сравнение данных в табл. 1 с аналогичными данными для тиомочевины показывает, что соответствующие константы соизмеримы.

На рис. 2. показано изменение общей доли подсистемы моноядерных комплексов (Ag^+ , AgL^+ , AgL_2^+) в общей концентрации серебра(I) для различных C_{Ag}^0 . Наблюдаемый минимум на кривых (рис. 2) расположен близко к значению $C_L / C_{Ag}^+ = 1.5$ и обусловлен доминированием формы $Ag_2L_3^{2+}$ в подсистеме биядерных комплексов. Резкий рост α_m при $C_L / C_{Ag}^+ < 1.5$ связан с нехваткой лиганда и присутствием в системе свободных ионов Ag^+ . При $C_L / C_{Ag}^+ > 1.5$ вклад моноядерных комплексов остается небольшим (для $C_{Ag} = 1.0 \cdot 10^{-3} M$ – несколько процентов), хотя при неограниченном росте C_L он, вероятно, будет возрастать вследствие появления формы AgL_3^+ . Однако рост C_L ограничен невысокой растворимостью N-фенилтиомочевины (около $2 \cdot 10^{-2} M$).

Расчеты по экспериментальным данным в области $C_L \gg C_{Ag}^0$ (в 10–50 раз), где можно принять, что $[L] \approx C_L$, не показали значимых превышений производных $d \lg F / d \lg C_L$ величины равной 2, что свидетельствует о малом вкладе в материальный баланс системы форм с соотношением L / Ag^+ выше 2. Вероятно, что для получения форм AgL_3^+ или $Ag_2L_6^{2+}$ требуются намного более высокие концентрации лиганда. Таким образом, основными формами системы являются AgL_i ($i = 0-2$) и Ag_2L_i ($i = 1-4$). Результаты расчетов констант по описанной выше процедуре для всех экспериментальных точек приведены в табл. 1.

На рис. 3. приведено долевое распределение по формам в подсистеме биядерных комплексов. Доминирующей формой является $Ag_2L_3^{2+}$. Вклад остальных форм значительно меньше.

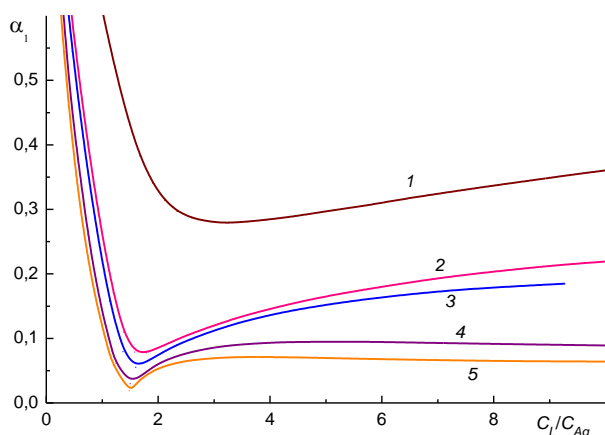


Рис. 2. Зависимость доли моноядерных комплексов серебра(I) с Phtu от соотношения C_L / C_{Ag^+} для $C_{Ag^+} = 1 \cdot 10^{-5}$ (1); $5 \cdot 10^{-5}$ (2); $1 \cdot 10^{-4}$ (3); $5 \cdot 10^{-4}$ (4); $1 \cdot 10^{-3}$ (5) М.

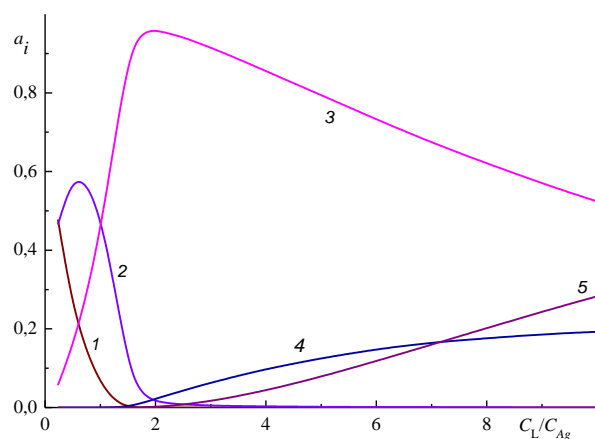


Рис. 3. Долевое распределение форм $Ag_2L_i^{2+}$ в подсистеме биядерных комплексов Ag(I) с Phtu. $i = 1$ (1); 2 (2); 3 (3); 4 (4); 5 (5).

2. Изучение равновесий реакций комплексообразования в водных растворах, содержащих тиосемикарбазид и нитрат серебра(I), методом потенциометрии

В исследуемой системе в зависимости от концентрации реагирующих веществ возможно образование моно- и биядерных комплексов:



При низких концентрациях ($C_{Ag^+}^0 \leq 1 \cdot 10^{-4}$ М) образуются преимущественно моноядерные, а при более высоких ($1 \cdot 10^{-4} < C_{Ag^+}^0 \leq 1 \cdot 10^{-2}$ М) – биядерные комплексы. Зависимость E от отношения $C_{Tsc} / C_{Ag^+}^0$ для различных $C_{Ag^+}^0$ приведена на рис. 4.

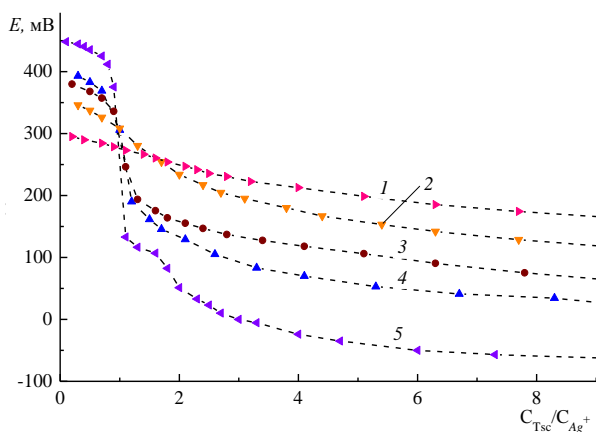


Рис. 4. Зависимость потенциала серебряного электрода (E , мВ) от соотношения C_{Tsc} / C_{Ag^+} для тиосемикарбазидных комплексов Ag(I) $C_{Ag^+}^0 = 1 \cdot 10^{-5}$ (1); $5 \cdot 10^{-5}$ (2); $1 \cdot 10^{-4}$ (3); $5 \cdot 10^{-4}$ (4); $1 \cdot 10^{-3}$ (5) М.

На всех кривых при $C_{Ag^+}^0 > 10^{-4}$ М наблюдается скачок потенциала при соотношении $C_{Tsc} / C_{Ag^+}^0 \approx 1.0$, что говорит о присутствии в данной системе устойчивого комплекса

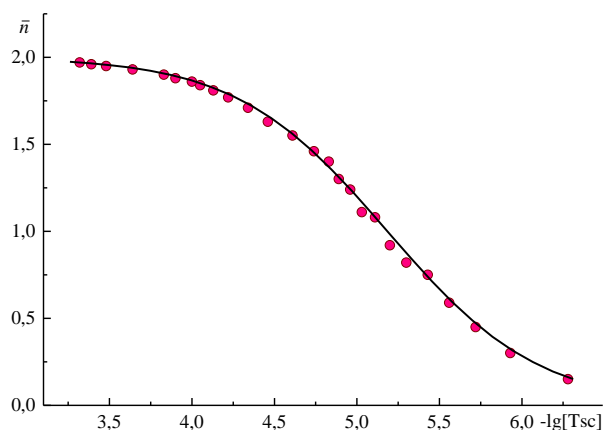


Рис. 5. Функция \bar{n} для комплексов Ag(I) Tsc, (точки – экспериментальные данные).

$\text{Ag}_2\text{Tsc}_2^{2+}$, в отличие от системы серебро(I) – тиомочевина ($C_{\text{Tu}}/C_{\text{Ag}} \approx 1.5$), где доминирующей формой является $\text{Ag}_2\text{Tu}_3^{2+}$. При соотношении $C_{\text{Tsc}}/C_{\text{Ag}}^0 \approx 1.5$, особенно в области концентрации $10^{-4} \leq C_{\text{Ag}} \leq 5 \cdot 10^{-4}$, также наблюдается скачок, как и для системы серебро(I) – тиомочевина, но он является менее выраженным. Основными формами системы являются AgTsc_i ($i = 0-2$) и $\text{Ag}_2\text{Tsc}_i^{2+}$ ($i = 1-3$). Была рассчитана дополнительная функция образования (\bar{n}) для моноядерных комплексов. Вид функции образования для тиосемикарбазидных комплексов приведен на рис. 5. Функцию образования рассчитывали из уравнения $d \lg F / d \lg [\text{Tsc}] = \bar{n}$; где F – функция Ледена ($F = 1 + \sum \beta_i \cdot [\text{Tsc}]^i$), (\bar{n}) – среднее число лигандов (функция Бьеррума). Теоретическое значение функция Бьеррума ($\bar{n}_{\text{расч}}$) рассчитывали по уравнению $\bar{n} = (\beta_1 \cdot [\text{Tsc}] + 2\beta_2 \cdot [\text{Tsc}]^2) / (1 + \beta_1 \cdot [\text{Tsc}] + \beta_2 \cdot [\text{Tsc}]^2)$. Результаты расчетов констант по описанной выше процедуре для всех экспериментальных точек приведены в таблице 2.

Таблица 2. Константы тиосемикарбазидных комплексов серебра (AgTsc_i^+ , $\text{Ag}_2\text{Tsc}_i^{2+}$) при $t = 25^\circ\text{C}$, $I = 0.11$ моль/л ($0.1 \text{ NaNO}_3 + 0.01 \text{ HNO}_3$)

Константы	Число лигандов (i)				
	1	2	3	4	5
$\lg \beta_{1i}$	5.58 ± 0.02	10.37 ± 0.06	–	–	–
$\lg \beta_{2i}$	9.0 ± 0.2	15.8 ± 0.5	20.4 ± 0.3	23.1 ± 0.2	26.3 ± 0.2

Установлено, что моно- и биядерные комплексы серебра (I) с тиосемикарбазидом менее устойчивы, чем с тиомочевинной, что связано с проявлением отрицательного индуктивного эффекта аминогруппы в молекуле **Tsc**.

3. Исследование равновесий комплексообразования ионов серебра(I) с тиомочевинной и ее производными при низкой концентрации комплексообразователя методом потенциометрии

В этом разделе были исследованы равновесия комплексообразования ионов серебра (I) с тиомочевинной (**Tu**) и ее производными при низкой концентрации комплексообразователя. При этом для использования комплексов в медицине и гидрометаллургии важно знать константы равновесий моноядерного комплексообразования (уравнение 4), в виду очень низкой концентрации ионов металла (обычно ниже 10^{-5} моль/л).

Известно, что в системе тиомочевинных комплексов серебра(I) образуются устойчивые моно- и биядерные комплексы:



При снижении C_{Ag}^0 , несмотря на нарастание доли моноядерных комплексов, биядерные формы, сохраняют значительный вклад в общий материальный баланс системы. Для комплексов серебра(I) с производными тиомочевинной предложено наличие аналогичных равновесий, поскольку заместители не связаны непосредственно с донорным атомом серы и нет оснований ожидать значительных изменений в координации. В настоящем исследовании в качестве лигандов использовали **Tu**, **Atu**, **Tsc**, **Phtu** и **Bphtu**.

Изучение равновесий комплексообразования серебра(I) с указанными лигандами проводилось в области концентраций $C_{\text{Ag}^+}^0 = (1-10) \cdot 10^{-5}$ моль/л и $C_{\text{L}} < 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (для **Bphtu** ниже $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) при ионной силе $I = 0.11$ (0.1 моль/л $\text{NaNO}_3 + 0.01$ моль/л HNO_3).

Зависимость потенциалов серебряного электрода от $\lg C_L$ для $C_{Ag}^0 = 1 \cdot 10^{-5}$ М приведена на рис. 6. Близость наклона $(\partial E / \partial \lg C_L)_{CAg} = 130$ мВ/лог.ед. к теоретической величине (118 мВ/лог.ед.) указывает на незначительный вклад форм с соотношением $L / Ag^+ > 2$, т.к. для их образования (например, $AgTu_3^+$) требуется гораздо более высокая концентрация лиганда в растворе. Полученные константы равновесий приведены в табл. 3. Рассмотренные системы включают моноядерные и биядерные комплексы, для которых равновесная концентрация лиганда $[L]$ не может быть определена независимо. Поэтому стандартные способы расчета констант с использованием функции образования (Бьеррума) или функции Ледена в данном случае неприменимы. Для проведения расчетов был использован нелинейный МНК.

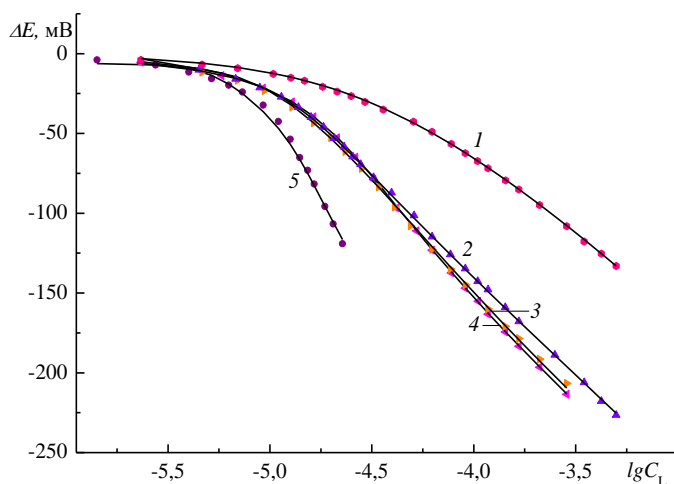


Рис. 6. Зависимость ΔE_i , мВ от логарифма общей концентрации лигандов (L): C_{Ag}^+ : $1 \cdot 10^{-5}$ М; **Atu** (1); **Tsc** (2); **Tu** (3); **PtU** (4); **Bptu** (5). (точки - экспериментальные данные)

В ходе обработки в модель системы вводили моноядерные и биядерные формы с последующим варьированием констант до достижения минимума остаточной суммы квадратов (S^2) с включением в расчет всех точек для рассматриваемой системы. Если варьирование константы какой-либо формы не приводило к значимому улучшению описания (снижению S^2_{min}) и рассчитываемый вклад этой формы в материальный баланс системы был мал, то ее исключали ($Ag_2L_4^{2+}$, Ag_2L^+ , $Ag_2L_5^{2+}$). Таким образом, из подсистемы биядерных комплексов наибольший вклад имели лишь $Ag_2L_2^{2+}$ и $Ag_2L_3^{2+}$.

Использование в качестве стартовой модели подсистемы моноядерных комплексов с постепенным добавлением биядерных и, наоборот, старт с подсистемы биядерных комплексов с последующим включением моноядерных приводили к одинаковым значениям констант и S^2_{min} .

Таблица 3. Значения констант устойчивости комплексов серебра с N- и N,N'-замещенными тиомочевинами при $t = 25.0^\circ$ С и $I = 0.11$ (0,1 NaNO₃ и 0.01 HNO₃ моль/л).

L	$\lg \beta_{11}$	$\lg \beta_{12}$	$\lg \beta_{21}$	$\lg \beta_{22}$	$\lg \beta_{23}$	$\lg \beta_1^*$	$\lg \beta_2^*$	q^{**}
Atu	4.88 ± 0.05	8.84 ± 0.03	8.7 ± 0.4	12.0 ± 1.1	16.0 ± 1.1	4.94	8.82	1.8
Tsc	5.48 ± 0.10	10.34 ± 0.03	8.5 ± 1.1	15.6 ± 0.2	20.0 ± 0.3	5.77	10.34	4.0
Tu*	5.69 ± 0.05	10.62 ± 0.03	9.3 ± 0.4	15.2 ± 0.2	20.5 ± 0.2	5.87	10.67	8.0
PtU	5.58 ± 0.15	10.76 ± 0.03	9.7 ± 0.6	15.0 ± 0.7	20 ± 1	5.64	10.83	1.3
Bptu	-	-	-	-	-	5.56	11.32	-

*для **Tu** $\lg \beta_{24} = 24.4 \pm 0.5$; ** q – отношение S^2_{min} для обработок на два параметра (β_1^* и β_2^*)

Примечательно, что для любого лиганда использование заведомо неполной модели системы, учитывающей только моноядерные комплексы (Ag^+ , AgL^+ , AgL_2^+), приводила к параметрам β_1^* и β_2^* , которые оказывались довольно близкими к параметрам β_{11} и β_{12} , получаемым при обработке для полной модели, учитывающей присутствие как моноядерных, так и биядерных форм (табл. 3). При этом остаточная сумма квадратичных

отклонений (S_{\min}^2) во втором случае была значительно ниже, что указывает на значимый вклад биядерных форм. Величины отношений S_{\min}^2 для двух способов обработки (без включения биядерных комплексов и с включением) также приведены в табл. 3. Таким образом, несмотря на близость величин β_1^* и β_2^* к β_{11} и β_{12} , соответственно, для более точного описания экспериментальных данных важно учитывать и наличие подсистемы биядерных комплексов. Для **Vptu** в табл. 3 представлены только величины β_1^* и β_2^* , поскольку этот лиганд имеет крайне низкую растворимость в воде и его исследование проводилось только при $C_{\text{Ag}} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Биядерные формы при этих концентрациях не обнаруживаются, указанные величины практически совпадают с β_{11} и β_{12} .

Для N-ацетилтиомочевинных комплексов серебра(I) исследование было выполнено в широкой области концентраций ионов Ag(I) и **Atu** в водном растворе. Результаты расчетов констант устойчивости N-ацетилтиомочевинных комплексов серебра(I) приведены в табл. 4.

Таблица 4. Логарифмы констант устойчивости моно- и биядерных комплексов серебра(I) с N-ацетилтиомочевинной при 25.0 °C и $I = 0.11 \text{ M}$ (0.1 M NaNO_3 + 0.01 M HNO_3).

Константы	Число лигандов (i)				
	1	2	3	4	5
$\lg \beta_{1i}$	4.88 ± 0.05	8.84 ± 0.03			
$\lg \beta_{2i}$	8.4 ± 0.3	12.9 ± 0.4	17.4 ± 0.2	21.0 ± 0.2	24.2 ± 0.1

Таким образом, устойчивость моноядерных комплексов для разных лигандов очень близка, за исключением комплексов с **Atu**, для которых она заметно ниже. Вероятно, это связано с влиянием ацетильной группы на донорные свойства атома серы.

3.1 Спектрофотометрические исследования равновесий комплексообразования Ag(I) с тиомочевинной и ее производными

Исследование образования комплексов серебра(I) с **Tu** и ее N-замещенными методом спектрофотометрии проводили в области концентраций, в которой соотношение лиганда к металлу $C_L/C_{\text{Ag}^+} \approx 1.5$, как и в ходе потенциометрии, где наблюдаются максимальные изменения значений их производных dA/dV_{AgNO_3} от C_L/C_{Ag^+} .

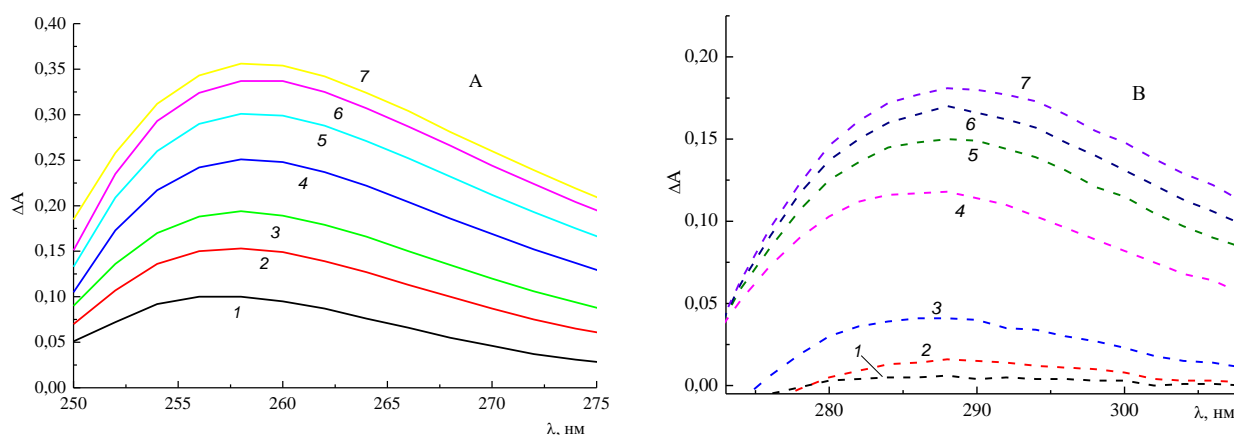


Рис. 7. Зависимости $\Delta A - \lambda$ (нм) при образовании комплексов $\text{Ag}_2\text{Tsc}_3^{2+}$ при $C_{\text{Tsc}} = 1.5 \cdot 10^{-4}$, соотношение $C_{\text{Tsc}}/C_{\text{Ag}^+}^0 = 2.62$ (1); 2.08 (2); 1.78 (3); 1.50 (4); 1.24 (5); 1.00 (6); 0.83 (7), (A), и $\text{Ag}_2\text{Phtu}_3^{2+}$ при $C_{\text{Phtu}} = 1.0 \cdot 10^{-4}$, соотношение $C_{\text{Phtu}}/C_{\text{Ag}^+}^0 = 8.90$ (1); 3.47 (2); 2.22 (3); 1.67 (4); 1.32 (5); 1.07 (6); 0.91 (7), (B). $I = 0.11$ (0.01 M HNO_3 + 0.1 M NaNO_3), $l = 1.0$ см.

Это свидетельствует о том, что доминирующими комплексами в растворе являются $\text{Ag}_2\text{L}_3^{2+}$. Таким образом, спектрофотометрия как независимый метод подтверждает образование этих комплексов ($\text{Ag}_2\text{L}_3^{2+}$), в частности биядерных. Кроме того, рассчитанные константы

комплексов согласуются с потенциометрическими данными. В качестве примера на рис. 7 представлены зависимости изменения оптической плотности раствора (ΔA) от длины волны (λ , нм) при образовании тиосемикарбазидных и N-фенилтиомочевинных комплексов серебра(I). Максимумы в электронных спектрах поглощения комплексов тиосемикарбазида, фенилтиомочевины и ацетилтиомочевины с серебром соответствуют для $Ag_2Tsc_3^{2+}$ 258 нм, для $Ag_2Phtu_3^{2+}$ - 286 нм и для $Ag_2Atu_3^{2+}$ - 290 нм. Комплекс $Ag_2Tu_3^{2+}$ поглощает при 254 нм. Состав остальных комплексов определить не удалось.

4. Влияние температуры на устойчивость моноядерных и биядерных комплексов серебра (I) с тиомочевинной и N-фенилтиомочевинной в водном растворе

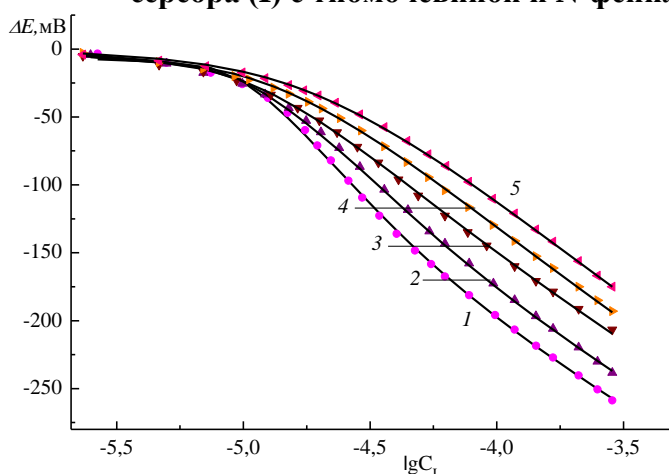


Рис. 8. Зависимость ΔE_i , мВ от $\lg C_L$ при различных температурах, $C_{Ag^+}^0 = 1 \cdot 10^{-5}$. Т = 278.16 (1); 288.16 (2); 298.16 (3); 308.16 (4); 318.16 (5) К (точки – экспериментальные данные)

Исследование комплексообразования серебра (I) с **Tu** и **Phtu** (L) было выполнено в широкой области концентраций ионов Ag^+ и лигандов при интервале температур 278.16-318.16 К. Зависимость потенциалов серебряного электрода от $\lg C_L$ для **Tu** при разных температурах приведена на рис. 8. Полученные константы при различных температурах и для обоих лигандов, приведены в таблице 5. Видно, что возрастание температуры влечет за собой уменьшение устойчивости комплексов. Таким образом, рост температуры не влияет на образование биядерных тиомочевинных и N-фенилтиомочевинных комплексов.

Таблица 5. Константы устойчивости моно- и биядерных комплексов для $Ag(I)$ с **Tu** и **Phtu** при разных температурах ($I = 0.1 NaNO_3 + 0.01 HNO_3$)

Т, К	*278.16	*318.16	**278.16	**318.16
$\lg \beta_{11}$	5.85 ± 0.10	5.14 ± 0.09	5.80 ± 0.10	5.13 ± 0.08
$\lg \beta_{12}$	11.68 ± 0.08	9.85 ± 0.03	11.86 ± 0.15	9.94 ± 0.06
$\lg \beta_{21}$	10.70 ± 0.40	9.20 ± 0.30	11.10 ± 0.3	9.40 ± 0.40
$\lg \beta_{22}$	17.30 ± 0.80	14.60 ± 0.50	17.70 ± 0.60	14.60 ± 0.40
$\lg \beta_{23}$	23.10 ± 0.60	19.40 ± 0.50	23.60 ± 0.60	19.50 ± 0.40
$\lg \beta_{24}$	27.30 ± 0.30	22.20 ± 0.30	28.40 ± 0.50	23.10 ± 0.30
$\lg \beta_{25}$	30.40 ± 0.30	25.90 ± 0.50	^{a)} 32.70 ± 0.30	^{a)} 26.60 ± 0.40

* Константа устойчивости для тиомочевинных комплексов

** Константа устойчивости для N-фенилтиомочевинных комплексов

^{a)} форма $Ag_2Phtu_5^{2+}$ имеет малый вклад в материальный баланс системы

Устойчивость моноядерных комплексов серебра с **Phtu** и **Tu** мало отличается друг от друга, в то время как устойчивость биядерных комплексов с N-фенилтиомочевинной

превышает устойчивость аналогичных комплексов с тиомочевинной на 0.5–1.5 логарифмических единиц.

5. Термодинамические характеристики реакций комплексообразования серебра(I) с тиомочевинной и некоторыми ее производными в водном растворе

В данном разделе обсуждаются термодинамические характеристики реакций комплексообразования ионов Ag(I) с **Tu** и некоторыми ее N-замещенными в водном растворе в случае образования моноядерных комплексов. Исследования были выполнены при $C_{Ag^+} = (1-5) \cdot 10^{-5}$ М и $T = 278.16 - 318.16$ К. Константы устойчивости трискоординированного комплекса (AgL_3^+) оценивали при высоких концентрациях лигандов ($C_L > 0.01$ моль/л). При таких условиях частные производные $dlgF/dlgC_L = 3$ для всех серий потенциометрического титрования и соответствующих лигандов, что указывает на образование комплексов состава AgL_3^+ . Значения логарифмов констант устойчивости реакции комплексообразования $Ag^+ + iL = AgL_i^+$ ($i = 1-3$) для различных лигандов приведены в табл. 6.

Таблица 6. Значения логарифмов констант устойчивости комплексов Ag(I) с тиомочевинной и ее производными при 278.16 – 318.16 К, $I = 0.11$ М (0.1 М NaNO₃ + 0.01 М HNO₃).

Лиганд	$lg\beta_i$	T 278,16 К	T 288,16 К	T 298,16 К	T 308,16 К	T 318,16 К
Tu	1	5,85 ± 0,10	5,70 ± 0,06	5,59 ± 0,10	5,33 ± 0,10	5,14 ± 0,09
	2	11,68 ± 0,08	11,07 ± 0,05	10,62 ± 0,03	10,24 ± 0,04	9,85 ± 0,03
	3	14,25 ± 0,15	13,69 ± 0,10	13,05 ± 0,11	12,53 ± 0,08	12,00 ± 0,08
Tsc	1	5,90 ± 0,11	5,68 ± 0,09	5,41 ± 0,10	5,23 ± 0,04	4,96 ± 0,04
	2	11,34 ± 0,10	10,86 ± 0,08	10,36 ± 0,03	10,06 ± 0,05	9,73 ± 0,06
	3	13,5 ± 0,15	12,95 ± 0,08	12,47 ± 0,10	11,84 ± 0,06	11,50 ± 0,03
Atu	1	5,31 ± 0,10	5,15 ± 0,08	4,92 ± 0,04	4,86 ± 0,08	4,65 ± 0,06
	2	9,84 ± 0,06	9,42 ± 0,09	9,01 ± 0,07	8,63 ± 0,03	8,19 ± 0,05
	3	12,24 ± 0,10	11,73 ± 0,09	11,01 ± 0,10	10,61 ± 0,08	9,92 ± 0,07
Ptu	1	5,80 ± 0,10	5,69 ± 0,05	5,58 ± 0,08	5,29 ± 0,10	5,13 ± 0,08
	2	11,86 ± 0,15	11,32 ± 0,10	10,77 ± 0,06	10,32 ± 0,03	9,94 ± 0,06
	3	15,81 ± 0,20	15,12 ± 0,12	14,19 ± 0,09	13,44 ± 0,10	12,79 ± 0,04
Bptu	1	*5,11 ± 0,06	-	5,56 ± 0,10	5,40 ± 0,08	5,27 ± 0,08
	2	10,05 ± 0,05	-	11,32 ± 0,09	10,80 ± 0,15	10,44 ± 0,09

* Данные константы получены при 328.16 К

Из данных таблицы 6 видно, что значения ступенчатых констант трехкоординированного комплекса AgL_3^+ для всех лигандов (кроме фенилтиомочевинных комплексов серебра(I)) заметно меньше, чем для моно- и бискоординированных комплексов. Кроме того, значения констант монокоординированных N-замещенных комплексов ниже, чем монокоординированных тиомочевинных комплексов. В ряду $Atu < Tsc < Bphtu \sim Phtu \sim Tu$ устойчивость комплексов увеличивается. Схожая зависимость прослеживается при образовании бис- и трискоординированных комплексов: $Atu < Tsc < Tu < Phtu < Bphtu$. Видно, что для монокоординированных комплексов катиона серебра с **Bphtu**, **Phtu** и **Tu** данная зависимость нарушается, хотя по величине констант комплексы $Ag^+ - Tsc$ мало отличается от других. Устойчивость N-ацетилтиомочевинных комплексов на 1.5–2.0 логарифмические единицы ниже, чем для остальных комплексов, что вероятнее всего

связано с уменьшением донорных свойств атома серы лиганда за счет влияния ацетильной группы. Таким образом, заместители (алкильные и аминогруппы) по-разному влияют на устойчивость комплексов. Их устойчивость определяется с одной стороны энергией гидратации существующих в растворе частиц и присутствием гидрофобных заместителей, а с другой стороны – индуктивным и мезомерным эффектами молекулы лиганда. На наш взгляд устойчивость рассматриваемых комплексов связана с наличием в лиганде гидрофобных алкильных заместителей. Графическим способом были рассчитаны термодинамические характеристики реакций образования комплексов $Ag^+ + i L = AgL_i^+$, $i = 1-3$ (рис. 9). Термодинамические характеристики ($\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$) реакций образования комплексов серебра(I) с тиомочевинной и некоторыми ее производными приведены в табл. 7. Видно, что для всех лигандов величина энергии Гиббса ($\Delta_r G^0$, кДж/моль) имеет отрицательные значения, что говорит о самопроизвольном протекании процессов в водных растворах.

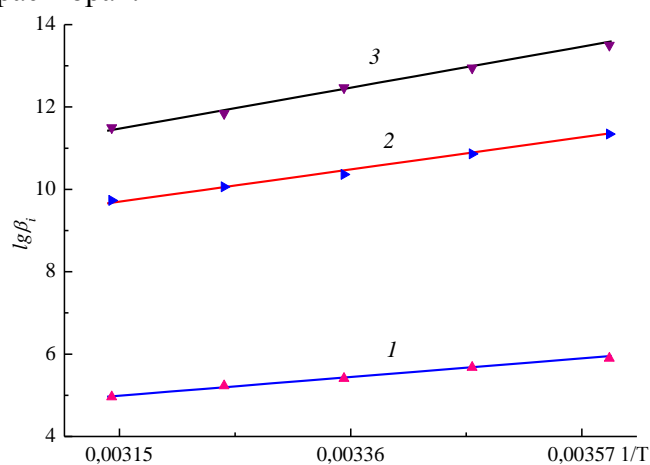


Рис. 9. Зависимости $lg\beta_i$ от обратной температуры ($1/T$) для комплексов серебра(I) с Tsc, $AgTsc^+$ (1); $AgTsc_2^+$ (2); $AgTsc_3^+$ (3).

При ступенчатом комплексообразовании $Ag^+ + i L = AgL_i^+$ и увеличении координационного числа сродство ионов металла к лиганду уменьшается (особенно для бис- и трискоординированных комплексов) в следующей последовательности: $\Delta_r G^0_1 < \Delta_r G^0_2 < \Delta_r G^0_3$. В данных системах проходят экзотермические реакции. Изменение энтальпии $\Delta_r H^0$ благоприятствует образованию комплексов по каждой ступени. Максимальный рост изменений величины $\Delta_r H^0$ наблюдается при образовании комплексов AgL_2^+ .

Таблица 7. Термодинамические характеристики реакций комплексообразования $Ag(I)$ с Tu и ее производные ($Ag^+ + i L = AgL_i^+$, $i=1-3$)

Лиганд	AgL_i^+	$lg\beta_i$	$\Delta_r G^0$, кДж/моль	$\Delta_r H^0$, кДж/моль	$\Delta_r S^0$, Дж/моль·К
Tu	1	5,51	-31,45	-30,17	4,31
	2	10,66	-60,88	-76,31	-51,79
	3	13,07	-74,59	-95,92	-71,54
Tsc	1	5,43	-31,00	-41,37	-34,77
	2	10,46	-59,72	-71,40	-39,18
	3	12,44	-71,02	-90,77	-66,25
Atu	1	4,97	-28,40	-28,59	-0,63
	2	9,01	-51,43	-72,59	-70,97
	3	11,09	-63,31	-102,30	-130,77
Phtu	1	5,49	-31,32	-29,30	6,79
	2	10,81	-61,71	-82,18	-68,64
	3	14,22	-81,17	-130,84	-166,58
Bphtu	1	5,56	-31,75	-27,71	13,55
	2	11,29	-64,47	-78,23	-46,17

Например, для тиомочевины $\text{AgL}^+ + \text{L} = \text{AgL}_2^+$, $\Delta_r H^0 \approx -46$ кДж/моль эта величина равна $\pm 5,0$ кДж/моль. Исключение составляют тиосемикарбазидные комплексы, для которых мы видим обратную тенденцию. Изменение энтальпии при присоединении третьего лиганда имеет меньшую величину, как и его ступенчатая константа устойчивости для комплекса AgL_3^+ , что не благоприятствует протеканию данного процесса. Величина энтропии для монокоординированных комплексов Ag^+ с **Vphtu**, **Phtu** и **Tu** положительна, а для комплексов с остальными лигандами отрицательна. В ряду $\text{Tsc} < \text{Atu} < \text{Tu} < \text{Phtu} < \text{Vphtu}$ значения $\Delta_r S^0$ увеличивается. Возрастание величины энтропии объясняется тем, что на первой стадии комплексообразования для **Vphtu**, **Phtu** и **Tu**, вероятно, происходит вытеснение координированных молекул воды из сольватационной оболочки катионов серебра(I). Энтальпийно– энтропийная зависимость для всех лигандов проявляет монотонный характер.

6. Исследование равновесий процессов комплексообразования катионов меди(II) с тиосемикарбазидом в водном растворе методами потенциометрии и спектрофотометрии

Комплексы меди(II) с семикарбазидом и тиосемикарбазидом привлекают большое внимание из-за их применения в качестве противовирусных агентов. Их также используют при лечении опухолей, в том числе болезни Ходжкина (лимфогранулематоз).

6.1. Комплексообразование $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ с Тиосемикарбазидом (Tsc).

При титровании водного раствора Tsc в системе, содержащей $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, происходят реакции комплексообразования в соответствии с уравнением:



Об этом свидетельствует уменьшение потенциала системы. Проведенные исследования в области $C_{\text{Cu}^{2+}} = (0.1-5.0) \cdot 10^{-2}$ М показали, что при соотношении $C_{\text{Tsc}}/C_{\text{Cu}^{2+}} \geq 2.0$ наблюдается скачок потенциала, свидетельствующий о существовании в системе комплекса состава CuTsc_2^{2+} . Зависимость E от $\lg C_{\text{Tsc}}$ приведена на рис. 10. Полученные потенциометрическим методом константы устойчивости комплексов имеют значения: $\lg \beta_1 = 3.31$; $\lg \beta_2 = 7.90$.

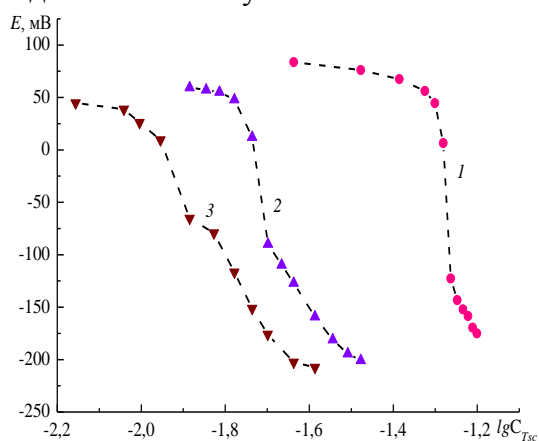


Рис. 10. Зависимость E , мВ при образовании тиосемикарбазидных комплексов меди(II) от $\lg C_{\text{Tsc}}$ для $C_{\text{Cu}^{2+}}$: 0,05 (1); 0,01 (2); 0,005 (3), М. (в среде 0,1 М HClO_4).

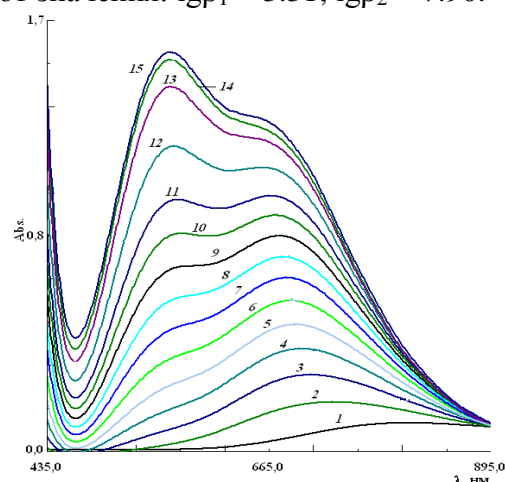


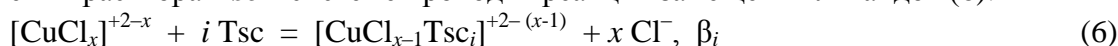
Рис. 11. Зависимость A от λ_{nm} для комплексов меди(II) с Tsc в среде 0,1 М HClO_4 . $C_{\text{Cu}^{2+}} = 0.01$ моль/л = const. 0,01 (1), М Cu^{2+} , 2-15 - соотношение $C_{\text{Tsc}}/C_{\text{Cu}^{2+}}$ от 0,19 до 10. $l = 1$ см.

Спектрофотометрические исследования проведены методом насыщения, когда при постоянной концентрации Cu^{2+} варьировали C_{Tsc} с изменением соотношения лиганда к

металлу от 0.2 до 10.0. Зависимость оптической плотности от длины волны приведена на рис. 11. Видно, что в системе преобладают две формы комплексных частиц, спектры поглощения которых соответствуют длинам волн 675.0 нм (CuTsc^{2+}) и 565.0 нм (CuTsc_2^{2+}). Рассчитанные по результатам эксперимента константы комплексов равны: $\lg\beta_1 = 3.96 \pm 0.10$; $\lg\beta_2 = 8.01 \pm 0.10$.

6.2. Комплексообразование CuCl_2 с Тиосемикарбазидом (Tsc).

Исследование процессов комплексообразования было проведено в среде 1.0 моль/л HCl. В отличие от систем, содержащих перхлорат-анионы, в присутствии избытка хлорид-анионов катионы меди(II) находятся в координированном состоянии с ними и при добавлении раствора Tsc в системе проходит реакция замещения лигандов (6):



Спектры раствора хлорозамещенного комплекса меди(II) с Tsc регистрировали в диапазонах, аналогичных для исследования системы $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Tsc}$, т.е. при $\lambda = 200-450$ нм и $\lambda = 450-900$ нм. Выбор диапазона длины волны объясняется тем, что в системе хлорозамещенного комплекса меди (II) с Tsc при увеличении концентрации хлорида меди(II) в растворе и $C_{\text{Tsc}}/C_{\text{Cu}}^{2+} \geq 2.0$ нерастворимые соединения ($[\text{CuTsc}_2\text{Cl}_2]$) выпадают в осадок, что затрудняет снятие спектров при 900–450 нм. Поэтому исследование системы $\text{CuCl}_2 - \text{Tsc}$ проводили в диапазоне $\lambda = 200-450$ нм. Комплексы CuTsc^{2+} и CuTsc_2^{2+} в среде хлорной кислоты поглощают свет максимально при $\lambda = 321.0$ и 356.0 нм, соответственно. В системе $\text{CuCl}_2 - \text{Tsc}$ появляется два пика поглощения при $\lambda = 328.5$ и 356.0 нм, которые соот-

ветствуют отношению $C_{\text{Tsc}}/C_{\text{Cu}}^{2+}$ 1:1 и 1:2. Таким образом, экспериментальные данные указывают на то, что сначала происходит ступенчатое вытеснение хлорид-иона из внутренней координационной сферы с образованием комплексного иона состава CuTsc_2^{2+} , а затем вхождение двух хлорид-анионов во внутреннюю сферу центрального иона и образование комплекса $[\text{CuTsc}_2\text{Cl}_2]$, который выпадает в осадок. Смещение полос поглощения $\lambda = 321.0$ и 675.0 нм до $\lambda = 328.5$ и 705.0 нм свидетельствует о существовании комплексного иона состава $[\text{CuTscCl}_i]^{+2-i}$. На рис. 12 приведена зависимость функций образования от $\lg[\text{Tsc}]$.

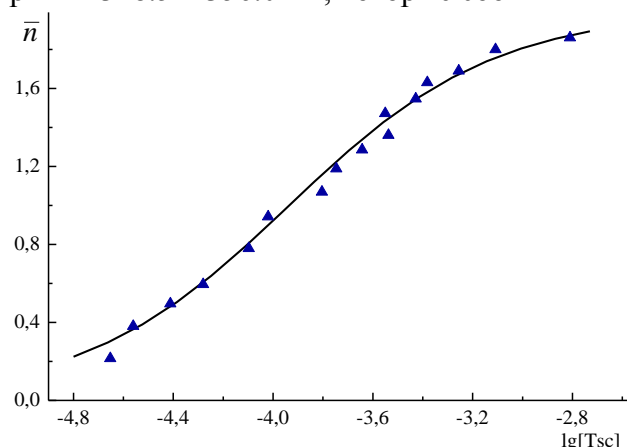


Рис. 12. Зависимость функции образования (\bar{n}) от $\lg[\text{Tsc}]$ для тиосемикарбазидных комплексов меди(II). (точки – экспериментальные данные)

Рассчитанные константы равновесия хлорозамещенных комплексов равны: $\lg\beta_1 = 4.19 \pm 0.06$; $\lg\beta_2 = 7.87 \pm 0.08$.

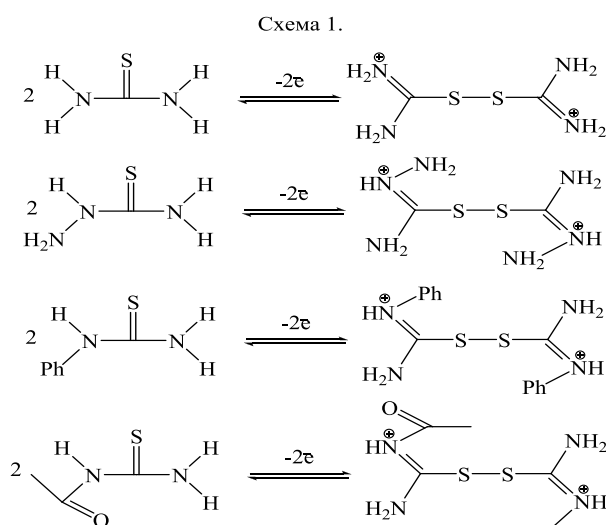
Определенные обоими методами константы устойчивости комплексов в перхлоратной системе обнаруживают удовлетворительную сходимость результатов.

7. Потенциометрическое определение окислительно-восстановительных потенциалов тиомочевины и некоторых ее N-замещенных производных

При взаимодействии с окислителями Tu и ее производные окисляются до соответствующих дисульфидов (R-S-S-R). Известно, что такие системы имеют стабильные воспроизводимые потенциалы, которые соответствуют уравнениям типа: $2 \text{RS} - 2 e^- =$

$RSSR^{2+}$. Подобные системы применяются в качестве лигандных электродов при комплексообразовании этих лигандов с переходными металлами.

В работе в качестве органических соединений использовали **Tu**, **Tsc**, **Phtu** и **Atu**. При их окислении йодом или пероксидом водорода в системах лиганд – 1.0 М HCl устанавливаются окислительно-восстановительные равновесия между исходным соединением ($R=S$), его окисленной формой (формами динилульфидпроизводными, $R-S-S-R^{2+}$) и [Г]. Образующиеся при окислении лигандов дисульфиды приведены на схеме 1. Формамидиндисульфид и его производные более устойчивы в кислой среде, поэтому мы проводили исследования в среде 1.0 М HCl. Для определения обратимости процессов в системе ($RSSR^{2+} + RS + 1 \text{ M HCl}$) были выполнены потенциометрические титрования. Растворы, содержащие преимущественно окисленную форму $RSSR^{2+}$, получали окислением большей части $R=S$ раствором йода (или H_2O_2). Затем титровали такой раствор раствором $R=S$. В другом случае, наоборот, титровали раствор $R=S$ раствором, содержащим $RSSR^{2+}$.



Измеряемый потенциал системы в каждой точке титрования соответствует уравнению Нернста $E = E^0 + (2.3RT/nF) \lg X$, где $X = C_{RSSR^{2+}}/C_{RS}^2$, что свидетельствует об обратимости электродной функции. Крутизна электродной функции ϑ ($\vartheta = 2.303RT/nF$) соответствует $n = 2$, то есть каждая молекула $R=S$ отдает один электрон. Зависимости E от $\lg X$ для **Tu**, **Tsc** и **Phtu** приведены на рис. 13. Окисленная форма **Tsc** (диамминоформаид-индисульфид, $H_2Damfds^{2+}$) сохраняется в растворе до 4 часов, после чего наблюдается появление коллоидной серы. Величины условных стандартных потенциалов (E^0) окислительно-восстановительной системы **Tu**, **Tsc**, **Phtu** и **Atu** на основе их окисленных форм (дисульфидов) были определены относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода (НХСЭ) графическим способом (рис. 14).

Таблица 8. Значения реальных потенциалов E^0 системы « $RSSR^{2+} / R=S - 1 \text{ моль/л HCl}$ » для **Tu**, **Phtu**, **Tsc** и **Atu** при $t = 25^\circ\text{C}$

Органические соединения	Tu	Phtu	Tsc	Atu
E^0 , мВ (относительно НХСЭ)	217.5 ± 1.5	240.3 ± 2.5	331.0 ± 1.5	341.5 ± 3.9
E^0 , мВ (относительно НВЭ)	417.5 ± 1.5	440.3 ± 2.5	531.0 ± 1.5	541.5 ± 3.9

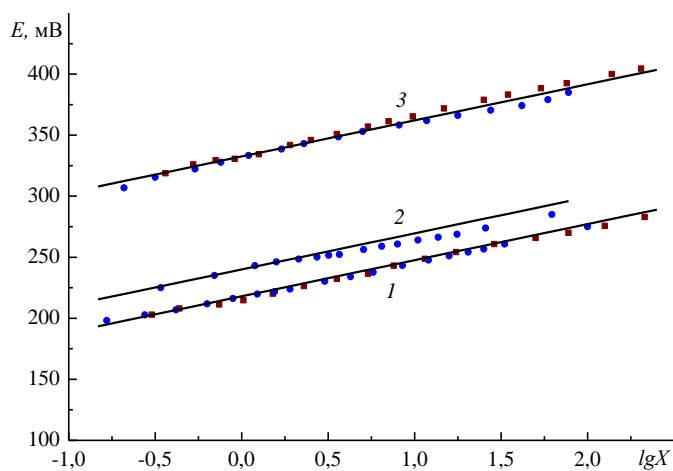


Рис. 13. Зависимости потенциала платинового электрода (E_i , мВ) от $\lg X$ ($X = C_{RSSR^{2+}}/C_{RS}^2$) для **Tu** (1); **Phtu** (2); **Tsc** (3). ■ – титрование растворов **Tu** (1) и **Tsc** (3), ● – титрование растворов H_2fdfs^{2+} (1) и $H_2Damfdfs^{2+}$. В случае **Phtu** (2) титровали раствор йодом. Линии – средняя прямая с наклоном $-29.58 / \text{лог. ед.}$

Значения E^0 для системы «RSSR²⁺ / R=S – 1 моль/л HCl» представлены в табл. 8. Установлено, что окислительно-восстановительные системы **Tu** и **Tsc** обладают стабильным и воспроизводимым потенциалом в отличие от окислительно-восстановительных систем на основе **Phtu** и **Atu**, которые нестабильны и подвержены разложению.

8. Спектральные критерии процессов комплексообразования тиомочевины и некоторых ее производных с катионами меди и серебра

Для определения спектральных критериев комплексообразования тиомочевины и некоторых ее производных с катионами меди и серебра был проведен синтез комплексных соединений из подкисленных водных растворов. Всего выделено 7 комплексных соединений следующего состава: Cu(Tu)₂Cl; Cu(Atu)₂Cl₂; Ag(Atu)₂NO₃; Cu(Ptu)₃Cl₂; Ag(Ptu)₂NO₃; Cu(Tsc)₃Cl₂ и Ag(Tsc)₂NO₃. Полученный состав комплексных соединений не противоречит литературным данным. Вхождение катионов металлов в состав комплексных соединений подтверждено количественным титриметрическим методом, а присутствие неорганических противоионов (Cl⁻ и NO₃⁻) – методами качественного анализа.

Отсутствие молекул воды в составе комплексных соединений доказывали методом термогравиметрии. Характеристичными полосами поглощения в ИК-спектрах тиомочевины и ее производных являются полосы валентных колебаний C=S группы, лежащие в области около 700 см⁻¹, а также полосы валентных антисимметричных и симметричных колебаний аминогрупп в области 3400-3200 см⁻¹. Расщепление полосы поглощения C=S связи с одновременным низкочастотным смещением лигандных полос можно считать доказательством мостиковой координации, то есть указывает на образование димерных структур.

Для подтверждения типа координации органических молекул в комплексах с серебром и медью были зарегистрированы ¹H- и ¹³C ЯМР-спектры. В спектрах ¹H ЯМР тиомочевины и ее производных сигналы протонов NH – групп лежат в области 7.1 – 9.6 м.д. для различных производных. При переходе к комплексным соединениям наблюдается их смешение в область сильного поля до 7.5 – 11.5 м.д. и такое смешение сигналов указывает на отсутствие координации атома азота. С другой стороны, в спектрах ¹³C ЯМР сигналы атомов углерода тионной C=S группы (181.5 – 184.2 м.д.) при комплексообразовании смещаются в область слабого поля до 180.1 – 175.6 м.д. Это указывает на удлинения связи C=S и понижение ее порядка за счет взаимодействия неподеленные пары электронов серы с катионами металлов при координации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изучены равновесия образования моноядерных и некоторых биядерных комплексов Ag(I) с **Tu**, **Atu**, **Tsc**, **Phtu**, **Bphtu** при $t = 25.0$ °C в водном растворе. Определены константы устойчивости ($\lg\beta_{1i}$ и $\lg\beta_{2i}$) комплексов. Устойчивость моноядерных комплексов близка для всех лигандов, кроме комплексов с **Atu**, для которых она ниже, что, вероятно, связано с влиянием атома кислорода ацетильной группы на донорные свойства атома серы.

2. Изучены равновесия комплексообразования ионов Ag(I) с **Tu** и **Phtu** в интервале температур 278.16–318.16 К в водном растворе. Определены константы устойчивости моноядерных и биядерных комплексов и установлены закономерности изменения устойчивости комплексов в зависимости от температуры: возрастание температуры приводит к уменьшению устойчивости комплексов, не изменяя число образующихся частиц.

3. Определены термодинамические характеристики ($\lg\beta_i$, Δ_rG^0 , Δ_rH^0 и Δ_rS^0) для моноядерных комплексов. На всех стадиях комплексообразования уменьшение энтальпии Δ_rH^0 благоприятствует протеканию процессов. Максимальный рост Δ_rH^0 наблюдается при $AgL^+ + L = AgL_2^+$, $\Delta_rH^0_2 \approx -46 \pm 5$ кДж/моль, кроме систем с использованием **Tsc**. Величина Δ_rS^0 для монокоординированных комплексов Ag^+ с **Vphtu**, **Phtu** и **Tu** – положительна, что, вероятно, связано с заметным выходом координированных молекул воды из сольватационной оболочки иона Ag^+ . Для комплексов с **Atu** и **Tsc** параметр Δ_rS^0 имеет отрицательные значения. Бис- и трискоординированные комплексы энтропийно стабилизированны. Энтальпийно–энтропийная зависимость для всех лигандов имеет монотонный характер.

4. Изучены процессы комплексообразования ионов меди(II) с **Tsc** в водном растворе при $t = 25$ °С (в среде 0.1 М $HClO_4$ и 1.0 М HCl). Установлено, что в среде 0.1 М $HClO_4$ и 1.0 М HCl образуются стабильные тиосемикарбазидные комплексы состава $CuTsc_2^{2+}$ при соотношении $C_{Tsc}/C_{Cu}^{2+} \geq 2.0$. В среде хлороводородной кислоты проходит ступенчатое замещение лигандов по уравнению: $[CuCl_x]^{+2-x} + i Tsc = [CuCl_{x-1}Tsc_i]^{+2-(x-1)} + x Cl^-$. Рассчитаны константы равновесий тиосемикарбазидных и хлорозамещенных тиосемикарбазидных комплексов.

5. Определены значения условных стандартных потенциалов (E^0) окислительно-восстановительной системы **Tu**, **Phtu**, **Atu** и **Tsc** на основе их дисульфидов в среде 1.0 М HCl при 25 °С. Установлено, что окисленные формы **Tu** и **Tsc** проявляют стабильный воспроизводимый потенциал, в то время как окисленные формы **Phtu** и **Atu** – нестабильный, они подвержены разложению.

6. Выделены в кристаллическом состоянии и охарактеризованы семь комплексных соединений состава $Cu(Tu)_2Cl$; $Cu(Atu)_2Cl_2$; $Ag(Atu)_2NO_3$; $Cu(Ptu)_3Cl_2$; $Ag(Ptu)_2NO_3$; $Cu(Tsc)_3Cl_2$ и $Ag(Tsc)_2NO_3$. Определены спектральные (ИК, UV-VIS) критерии координации органических молекул. Установлено, что **Tu**, **Phtu**, **Atu** и **Tsc** координируются катионами меди и серебра через атом серы тионных фрагментов лиганда. Критерием монодентатной координации, приводящей к образованию мономерных комплексов, является низкочастотный сдвиг полосы $\nu(C=S)$. Мостиковый тип координации производных тиомочевина при образовании комплексов димерного строения характеризуется появлением дополнительных низкочастотных компонентов полосы $\nu(C=S)$.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи:

1. Самадов, А.С. Исследование равновесий комплексообразования ионов серебра(I) с N-фенилтиомочевинаой в водном растворе / А.С. Самадов, И.В. Миронов, И.Г. Горичев, А.Ф. Степнова // Журнал неорганической химии. – июль 2020. – Т. 65. – № 7. – С. 995 – 999 (анг. Перевод. Russian Journal of Inorganic Chemistry, – 2020, – Vol. 65, – No. 7, –pp. 1081–1084.) (Web of Science и Scopus) (0,5 п.л., авторство не разделено).

2. Самадов, А.С. Исследование комплексообразования серебра(I) с некоторыми производными тиомочевинаы в водном растворе / А.С. Самадов, И.В. Миронов, И.Г. Горичев, О.В. Ковальчукова, А.Ф. Степнова // Журнал общей химии. – 2020. – Т. 90. – № 11. – С. 1738 – 1742 (анг. Перевод. Russian Journal of General Chemistry, – 2020, – Vol. 90, – No. 11, – pp. 2111–2114) (Web of Science и Scopus) (0,5 п.л., авторство не разделено).

3. Самадов, А.С. Комплексообразование серебра(I) с тиосемикарбазидом в водном растворе / А.С. Самадов, И.Г. Горичев, Э.Ф. Файзуллоев, В.К. Александр // Вестник

Таджикского национального университета. Серия естественных наук. – 2020. – № 1. – С. 200 – 207 (0,3 п.л., авторство не разделено).

4. Самадов, А.С. Устойчивость моноядерных и биядерных комплексов серебра(I) с тиосемикарбазидом в водном растворе / А.С. Самадов, И.Г. Горичев, А.Н. Кузьменко, О.Н. Плахотная, А.В. Кузин, Э.Ф. Файзуллоев // Вестник московского университета, серия 2, химия. – 2021. – Т. 62. – № 2. – С. 152 – 157 (анг. Перевод. Moscow University Chemistry Bulletin, – 2021, – Vol. 76, – No. 1, – pp. 66–70.) (Web of Science) (0,5 п.л., авторство не разделено).

5. Самадов, А.С. Потенциометрическое исследование процесса комплексообразования ионов меди(II) с тиомочевинной в кислой среде / А.С. Самадов, И.Г. Горичев, Е.А. Елисеева // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия Естественные науки. – 2021. – №2 (95). – С. 131-141. (анг. Перевод. Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences, – 2021, – No. 2 (95), – pp. 134–141) (Web of Science) (0,4 п.л., авторство не разделено).

6. Самадов А.С. Потенциометрическое определение окислительно-восстановительных потенциалов системы: тиомочевина и некоторые ее N-замещенные / А.С. Самадов, И.В. Миронов, Г.З. Казиев, О.В. Ковальчукова, А.Ф. Степнова // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2021. – Т. 64. – Вып. 7. – С. 27-32 (анг. Перевод ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. – 2021. – V. 64. – N 7. – P. 27-32) (Web of Science и Scopus) (0,5 п.л., авторство не разделено).

7. Самадов, А.С. Исследование процесса комплексообразования меди(II) с тиосемикарбазидом в водном растворе / А.С. Самадов, И.Г. Горичев, Г.З. Казиев, Э.Ф. Файзуллозода, А.Ф. Степнова // Журнал физической химии. – 2021. – Т. 95. – № 9. – С. 1385 – 1389. (Web of Science и Scopus) (0,5 п.л., авторство не разделено).

Тезисы:

8. Самадов, А.С. Исследование процесса комплексообразования ионов серебра(I) с тиомочевинной при 298 К / А.С. Самадов, И.Г. Горичев, А.В. Кузин, В.А. Шелонцев // В сборнике: Познание и деятельность: от прошлого к настоящему. Материалы I Всероссийской междисциплинарной научной конференции. Ответственный редактор И. П. Герашенко. – 2019. – С. 368 – 371. (0,1 п.л., авторство не разделено).

9. Самадов, А.С. Исследование комплексообразования ионов серебра(I) с тиомочевинной / А.С. Самадов, А.Д. Изотов, И.Г. Горичев // VIII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». – 19 – 22 мая 2019. – Москва. – С. 261. (0,1 п.л., авторство не разделено).

10. Самадов, А.С. Исследование процесса комплексообразования серебра(I) с N-фенилтиомочевинной в водном растворе / А.С. Самадов, И.В. Миронов, И.Г. Горичев, А.Ф. Степнова // XXVII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2020» «Химия – Неорганическая химия». – 10 – 27 ноября 2020, – Москва. С. 662. (0,1 п.л., авторство не разделено).

11. Самадов, А.С. Комплексообразование ионов меди(II) с тиомочевинной в среде хлороводородной кислоты / А.С. Самадов, И.Г. Горичев, А.В. Кузин, В.А. Шелонцев // I Международной научно – практической конференции «Горизонты образования», 29 – 30 октября – 2020, – Омск. – С. 424. (0,1 п.л., авторство не разделено).

12. Самадов, А.С. Тиосемикарбазидные комплексы меди(II) в водных растворах / А.С. Самадов, И.Г. Горичев, Г.З. Казиев, О.В. Ковальчукова, А.Ф. Степнова // Международная конференция «Catalysis for a Sustainable World» 15 – 18 декабря 2020, – Москва, РУДН. (0,1 п.л., авторство не разделено).

13. Samadov, A.S. Complexation equilibria of silver(I) with thiosemicarbazide in aqueous solution / A.S. Samadov, A.F. Stepnova, E.F. Faizullozoda, A.V. Kuzin // XXIV Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием), – Нижний Новгород, – 20–22 апреля 2021. – С. 210. (0,1 п.л., авторство не разделено).

Термодинамические характеристики равновесных реакций комплексообразования ионов серебра(I) и меди(I, II) с тиомочевинной и ее производными в водных растворах

Потенциометрическим и спектрофотометрическим методами изучены равновесия образования моноядерных и некоторых биядерных комплексов серебра(I) с тиомочевинной (Tu), N-ацетилтиомочевинной (Atu), тиосемикарбазидом (Tsc), N-фенилтиомочевинной (Phtu), N,N'-дифенилтиомочевинной (BPhtu) в интервале температур 278.16 – 318.16 К в водном растворе в широкой области концентраций ионов Ag^+ и лигандов. Определены термодинамические характеристики ($\lg\beta_i$, Δ_rG^0 , Δ_rH^0 и Δ_rS^0) образующихся комплексов. Установлены закономерности изменения устойчивости комплексов в зависимости от температуры. Исследованы процессы комплексообразования меди(II) с Tsc в водном растворе при $t = 25^\circ C$ (в среде 0.1 М $HClO_4$ и 1.0 М HCl). Определены константы устойчивости комплексов. Определены значения условного стандартного потенциала (E^0) окислительно-восстановительной системы тиомочевинной, N-фенилтиомочевинной, N-ацетилтиомочевинной и тиосемикарбазидов на основе их дисульфидов. Получены комплексные соединения $Ag(I)$ и $Cu(I, II)$ с Tu и ее производными и охарактеризованы их спектральные критерии физико-химическими методами (термогравиметрия, ИК и ЯМР спектроскопия).

Samadov Abdurasul Saidovich (Tajikistan)

Thermodynamic characteristics of equilibrium reactions of complexation of silver(I) and copper(I, II) ions with thiourea and its derivatives in aqueous solutions

Potentiometric and spectrophotometric methods were used to study the equilibria of the formation of mononuclear and some binuclear complexes of silver(I) with thiourea (Tu), N-acetylthiourea (Atu), thiosemicarbazide (Tsc), N-phenylthiourea (Phtu), N, N'-diphenylthiourea (BPhtu) in the temperature range 278.16 - 318.16 K in an aqueous solution in a wide range of concentrations of Ag^+ ions and ligands. The thermodynamic characteristics ($\log\beta_i$, Δ_rG^0 , Δ_rH^0 , and Δ_rS^0) of the resulting complexes were determined. The regularities of changes in the stability of complexes depending on temperature have been established. The processes of complexation of copper(II) with Tsc in an aqueous solution at $t = 25^\circ C$ (in a medium of 0.1 M $HClO_4$ and 1.0 M HCl) have been studied. The stability constants of the complexes were determined. The values of the conventional standard potential (E^0) of the redox system of thiourea, N-phenylthiourea, N-acetylthiourea, and thiosemicarbazide based on their disulfides were determined. Complex compounds of $Ag(I)$ and $Cu(I, II)$ with Tu and its derivatives were obtained, and their spectral criteria were characterized by physicochemical methods (thermogravimetry, IR and NMR spectroscopy).