

УДК 66.081.6-278

УСТОЙЧИВОСТЬ МОНОЯДЕРНЫХ И БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ СЕРЕБРА(I) С ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

А.С. Самадов¹, И.Г. Горичев¹, А.Н. Кузьменко^{2*}, О.Н. Плахотная², А.В. Кузин¹,
Э.Ф. Файзуллоев³

(¹Московский педагогический государственный университет; ²Первый московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова (Сеченовский университет); ³Таджикский национальный университет; *e-mail: kuzmenko.tma@mail.ru)

Потенциометрическим методом с серебряным электродом изучен процесс комплексообразования ионов серебра(I) с тиосемикарбазидом (Tsc) в широком диапазоне концентраций серебра(I) и тиосемикарбазида при $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ и $I = 0,11\text{ M}$ ($0,01\text{ M HNO}_3 + 0,1\text{ M NaNO}_3$). В изученной области C_{Ag^+} (10^{-5} – 10^{-2} M) в растворе присутствуют моно- и биядерные комплексы. Доминирующей формой являются $\text{Ag}_2\text{Tsc}_2^{2+}$ и $\text{Ag}_2\text{Tsc}_3^{2+}$. Рассчитанные значения констант устойчивости комплексов следующие: $\lg \beta_{11} = 5,58 \pm 0,02$; $\lg \beta_{12} = 10,37 \pm 0,06$; $\lg \beta_{21} = 9,0 \pm 0,2$; $\lg \beta_{22} = 15,8 \pm 0,5$; $\lg \beta_{23} = 20,4 \pm 0,3$; $\lg \beta_{24} = 23,1 \pm 0,2$; $\lg \beta_{25} = 26,3 \pm 0,2$. Установлено, что моно- и биядерные комплексы Ag(I) с тиосемикарбазидом менее устойчивы, чем с тиомочевинной.

Ключевые слова: комплексообразование, ионы Ag(I) , тиосемикарбазид, моно- и биядерные комплексы, константа устойчивости, потенциометрия.

Процесс комплексообразования Ag(I) с тиомочевинной в водном растворе исследовали потенциометрическим методом в работах [1–5]. Показано, что серебро(I) с тиомочевинной в зависимости от концентрации ионов Ag(I) способно образовывать моноядерные ($C_{\text{Ag}^+} \approx 10^{-4}\text{ M}$) [1, 2] и биядерные комплексы ($C_{\text{Ag}^+} > 10^{-4}\text{ M}$) [3–5]. В биядерных комплексах атом серы лиганда являлся мостиковым [3, 6].

Тиосемикарбазид ($\text{NH}_2\text{--CS--NH--NH}_2$) представляет собой производное тиомочевинной, обладает способностью образовывать координационные соединения с d -металлами [7, 8]. Комплексные соединения Ag(I) с тиосемикарбазидом и его производными обладают широким спектром противостолбнячных, гипогликемических, противовоспалительных и антибактериальных свойств [9, 10]. Процесс образования комплексов Ag(I) с Tsc был изучен в работе [11] при концентрации $C_{\text{Ag}^+} = 4 \cdot 10^{-4}\text{ M}$. Авторами [11] были определены значения константы трехкоординированного моноядерного комплекса, что, на наш взгляд, нуждается в уточнении, так как при такой концентрации комплексообразователя есть вероятность образования биядерных комплексов. Кроме того, данные о константах моно- и бикоординированных комплексов отсутствуют.

Цель настоящей работы – изучение процесса комплексообразования Ag(I) с Tsc в широкой области концентраций комплексообразователя ($10^{-5} < C_{\text{Ag}^+} < 10^{-2}$) M в водном растворе при $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

Экспериментальная часть

В настоящей работе в качестве реагентов использовали следующие вещества: нитрат серебра(I) и натрия марки («х.ч.»), тиосемикарбазид («ч.д.а.») и азотную кислоту («х.ч.»). Исследования проводили потенциометрическим методом, измеряя ЭДС.

Солевой мост заполняли насыщенным раствором KNO_3 , чтобы избежать образования осадка AgCl с исследуемым раствором. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод; все потенциалы в работе приведены относительно НХСЭ. Индикаторным электродом служила серебряная проволока (99.99%). ЭДС измеряли с помощью прибора «ЭКСПЕРТ-001». Все измерения проводили при температуре $25,0 \pm 0,1\text{ }^\circ\text{C}$ в термостатированной ячейке.

Для проверки обратимости используемого серебряного электрода проводили измерения ЭДС цепи ($C_{\text{Tsc}} = 0$) при переменной концентрации C_{Ag} от 10^{-5} до 10^{-2} M при той же ионной силе. В этих

условиях $C_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+]$. Наклон зависимости $E = E^\ominus + \theta \lg C_{\text{Ag}}$ составляет $\theta = 59 \pm 2$ мВ. Величина $E^\ominus = 591,4$ мВ, что с учетом потенциала НХСЭ (~200 мВ) соответствует стандартному потенциалу пары Ag^+/Ag .

Для потенциометрического титрования использовали растворы нитрата серебра и тиосемикарбазида ($C_{\text{Ag}} = 10^{-5} - 10^{-2}$ моль/л и $C_{\text{Tsc}} = 1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л). Для создания постоянной ионной силы раствора использовали 0,1 М NaNO_3 и 0,01 М HNO_3 . В ходе эксперимента раствор с начальной концентрацией ионов серебра (C_{Ag}^0) титровали раствором лиганда – тиосемикарбазида; при этом фиксировали значения потенциала серебряного электрода. Титрование в каждом случае проводили не менее двух раз.

Ввиду сложности изучаемой системы были использованы два варианта обработки экспериментальных данных. В первом из них величины констант устойчивости моно- и биядерных комплексов AgTsc_i^+ и $\text{Ag}_2\text{Tsc}_i^{2+}$ ($i = 1-6$) рассчитывали итерационно с помощью модифицированных функций Ледена [12], используя программы Mathcad и Excel. Для области низких концентраций серебра(I) ($C_{\text{Ag}} = 10^{-4} - 10^{-5}$ М), где предполагалось присутствие в основном моноядерных комплексов, используемая функция Ледена имела вид:

$$F([\text{Tsc}]) = \sum \beta_i [\text{Tsc}]^{i-1} = \frac{C_{\text{Ag}^+} - [\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Tsc}]}, \quad (1)$$

где C_{Ag} – общая концентрация ионов Ag^+ ; $[\text{Ag}^+]$ и $[\text{Tsc}]$ – равновесные концентрации ионов серебра(I) и тиосемикарбазида. Для более высоких значений C_{Ag} ($> 1 \cdot 10^{-4}$ М), где преобладают биядерные формы, использовали функцию:

$$F([\text{Tsc}]) = \sum \beta_i [\text{Tsc}]^{i-1} = \frac{C_{\text{Ag}^+} - [\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]^2}. \quad (2)$$

Величины $[\text{Ag}^+]$ в ходе титрования рассчитывали по значениям потенциалов с помощью уравнения Нернста:

$$59,16 \lg ([\text{Ag}^+] / C_{\text{Ag}}^0) = \Delta E = E - E_0,$$

где E_0 – потенциал электрода в исходном растворе с концентрацией C_{Ag}^0 в отсутствие лиганда.

Другой способ обработки данных состоял в том, что на основании данных титрования проводили

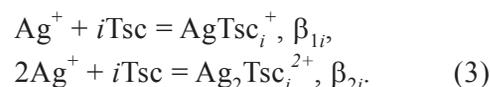
расчет равновесных концентраций всех форм и констант равновесия, используя начальные концентрации. На основании рассчитанных и экспериментальных величин $[\text{Ag}^+]_{\text{расч.}}$ и $[\text{Ag}^+]_{\text{эксп.}}$ находили значение функции

$$S^2 = \sum (\lg [\text{Ag}^+]_{\text{расч.}} - \lg [\text{Ag}^+]_{\text{эксп.}})^2.$$

Варьируя значения констант, добивались снижения S^2 до минимального значения. Такую обработку проводили как для отдельных серий, так и для всего набора данных. Этот способ полностью аналогичен нелинейному МНК (метод наименьших квадратов) с единственным отличием, состоящим в том, что расчет равновесного состава по заданному общему составу и константам проводится численно в отдельном блоке [13].

Результаты и их обсуждение

В исследуемой системе в зависимости от концентрации реагирующих веществ образуются моно- и биядерные комплексы:



Предполагается, что при низкой концентрации ($C_{\text{Ag}}^+ \leq 1 \cdot 10^{-4}$ М) образуются преимущественно моноядерные комплексы, а при более высокой ($1 \cdot 10^{-4} < C_{\text{Ag}}^+ \leq 1 \cdot 10^{-2}$ М) – биядерные. На наличие обоих видов комплексов в системе указывает пересечение функций Ледена $F = C_{\text{Ag}} / [\text{Ag}^+]$ в зависимости от значения C_{Tsc} для разных C_{Ag} . Зависимости E от отношения $C_{\text{Tsc}} / C_{\text{Ag}}$ для разных значений C_{Ag} приведены на рис. 1.

На всех кривых при $C_{\text{Ag}} > 10^{-4}$ М наблюдается скачок потенциала при соотношении $C_{\text{Tsc}} / C_{\text{Ag}} \approx 1,0$, что свидетельствует о присутствии в данной системе устойчивого комплекса $\text{Ag}_2\text{Tsc}_2^{2+}$, в отличие от системы $\text{Ag(I)} - \text{тиомочевина}$ [2]. В системе $\text{Ag(I)} - \text{тиомочевина}$ скачок наблюдается при соотношении $C_{\text{Tsc}} / C_{\text{Ag}} \approx 1,5$, причем доминирующей формой является $\text{Ag}_2\text{Tsc}_3^{2+}$. При соотношении $C_{\text{Tsc}} / C_{\text{Ag}} \approx 1,5$ (особенно в области концентрации $10^{-4} \leq C_{\text{Ag}} \leq 5 \cdot 10^{-4}$) также наблюдается скачок, как и для системы $\text{Ag(I)} - \text{тиомочевина}$, но он менее выражен. Зависимости на рис. 1 при $C_{\text{Ag}} \geq 1 \cdot 10^{-3}$ М пересекаются вблизи скачка в узком диапазоне потенциалов, что свидетельствует о близких значениях $[\text{Ag}^+]$ независимо от значения C_{Ag} . Это возможно, если совместно с формой $\text{Ag}_2\text{Tsc}_2^{2+}$

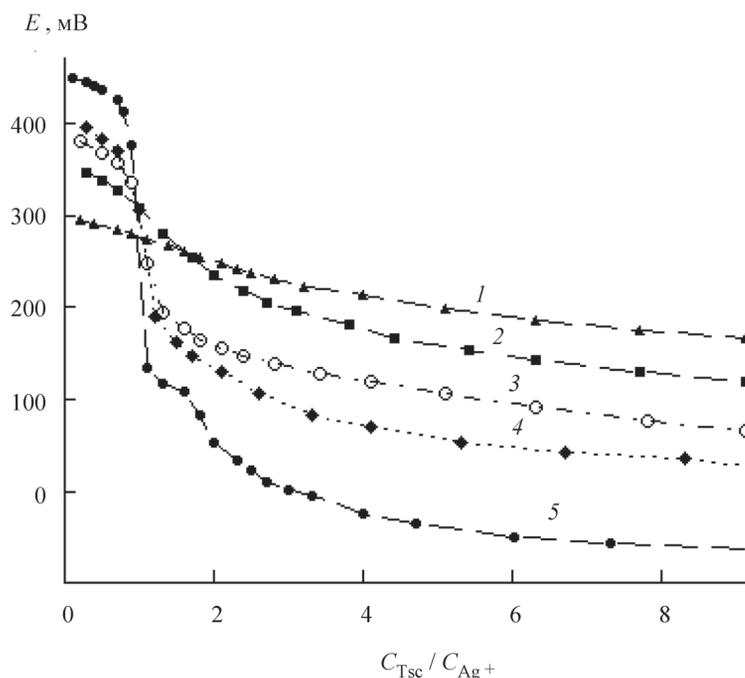


Рис. 1. Зависимости потенциала серебряного электрода (E) от соотношения $C_{\text{Tsc}}/C_{\text{Ag}^+}$ для значений C_{Ag^+} (моль/л): 1 – 10^{-5} ; 2 – 10^{-4} ; 3 – $5 \cdot 10^{-4}$; 4 – 10^{-3} ; 5 – 10^{-2}

присутствуют комплексы $\text{Ag}_2\text{Tsc}^{2+}$ и AgTsc^+ . Для равновесия $\text{AgTsc}^+ + \text{Ag}^+ = \text{Ag}_2\text{Tsc}^{2+}$ величина константы должна быть равной $\sim 3,4$. Таким образом, биядерные формы присутствуют в системе уже при очень низких значениях C_{Ag} . Расчеты по экспериментальным данным для области $C_{\text{Tsc}} \gg C_{\text{Ag}}$ (в 10–60 раз), где можно принять, что $[\text{Tsc}] \approx C_{\text{Tsc}}$, не показали значимого превышения соотношения производных $d \lg F / d \lg C_{\text{Tsc}} > 2$, что свидетельствует о малом вкладе в материальный баланс системы форм с соотношением $\text{Tsc}/\text{Ag}^+ > 2$. Вероятно, что для получения форм AuTsc_3^+ или $\text{Au}_2\text{Tsc}_6^{2+}$ требуется намного более высокая концентрация лиганда. Таким образом, основными формами системы являются AgTsc_i ($i = 0-2$) и $\text{Ag}_2\text{Tsc}_i^{2+}$ ($i = 1-3$).

Из данных потенциометрического титрования рассчитывали дополнительную функцию образования \bar{n} для моноядерных комплексов. Вид функции образования для тиосемикарбазидных комплексов приведен на рис. 2. Функцию образования рассчитывали по уравнению:

$$d \lg F / d \lg [\text{Tsc}] = \bar{n} \quad [6],$$

где F – функция Ледена ($F = 1 + \sum \beta_i [\text{Tsc}]^i$), \bar{n} – среднее число лигандов (функция Бьеррума). Теоретическое значение \bar{n} рассчитывали по уравнению:

$$\bar{n} = (\beta_1[\text{Tsc}] + 2\beta_2[\text{Tsc}]^2) / (1 + \beta_1[\text{Tsc}] + \beta_2[\text{Tsc}]^2).$$

Обработку данных проводили с помощью нелинейного МНК, для повышения сходимости осуществляли перебор комбинаций форм комплексов. При этом не наблюдалось заметного улучшения описания данных. Формы $\text{Ag}_2\text{Tsc}_4^+$ и $\text{Ag}_2\text{Tsc}_5^{2+}$ имеют малый вклад в материальный баланс изучаемой системы. Результаты расчетов констант по описанной выше процедуре

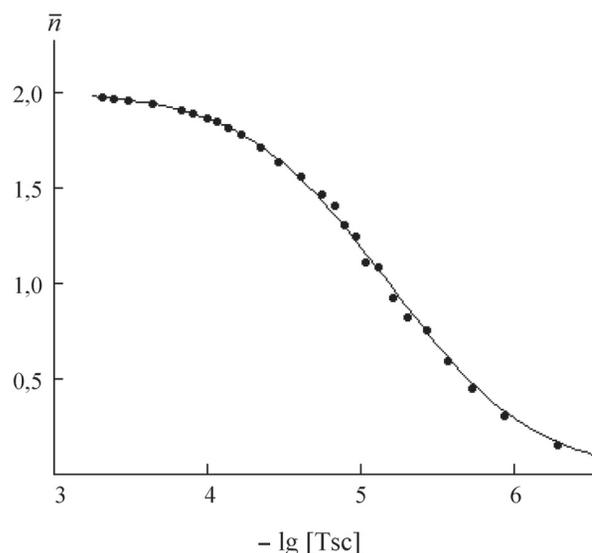


Рис. 2. Функция образования для тиосемикарбазидных комплексов серебра(I) (точки – экспериментальные данные, линия – расчет; $C_{\text{Ag}^+} = 10^{-5}$, $I = 0,11 \text{ M}$ ($0,1 \text{ NaNO}_3 + 0,01 \text{ HNO}_3$)).

Константы тиосемикарбазидных комплексов серебра (AgTsc^+ , $\text{Ag}_2\text{Tsc}_i^{2+}$) при $T = 25^\circ\text{C}$, $I = 0,11$ моль/л ($0,1 \text{ NaNO}_3 + 0,01 \text{ HNO}_3$)

Константа	Значение i				
	1	2	3	4	5
$\lg \beta_{1i}$	$5,58 \pm 0,02$	$10,37 \pm 0,06$	–	–	–
$\lg \beta_{2i}$	$9,0 \pm 0,2$	$15,8 \pm 0,5$	$20,4 \pm 0,3$	$23,1 \pm 0,2$	$26,3 \pm 0,2$

для всех экспериментальных точек приведены в таблице. Из данных таблицы видно, что с повышением числа лигандов в окружении комплексообразователя понижается устойчивость комплексов. Комплекс, который образуется при присоединении второго иона Ag^+ к AgTsc^+ ($\text{AgTsc}^+ + \text{Ag}^+ = \text{Ag}_2\text{Tsc}^{2+}$) с образованием мостиковой связи через атом серы лиганда имеет меньшую константу (3,4) по сравнению с AgTsc^+ (5,6). Аналогичным путем получены результаты для AgTsc_3^+ , $\text{Ag}_2\text{Tsc}_4^{2+}$ и $\text{Ag}_2\text{Tsc}_5^{2+}$. Например, для равновесия $\text{Ag}_2\text{Tsc}_3^{2+} + \text{Tsc} = \text{Ag}_2\text{Tsc}_4^{2+}$ константа равна 2,7. Это связано, вероятно, с превышением координационной емкости иона серебра. Также следует отметить сходство в изменениях значений констант для двух видов лигандов – тиомочевины и тиосемикарбазида [2]. Установлено, что моно- и биядерные

комплексы Ag(I) с тиосемикарбазидом менее устойчивы, чем с тиомочевинной. Уменьшение устойчивости тиосемикарбазидных комплексов с ионами Ag^+ связано с проявление отрицательного индуктивного эффекта аминогруппы в молекуле Tsc.

На основании значений констант устойчивости мы определили доли мооядерных комплексов AgTsc^+ , $\text{Ag}_2\text{Tsc}_2^{2+}$ от соотношения $C_{\text{Tsc}}/C_{\text{Ag}^+}$ при разных значениях концентрации C_{Ag^+} (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что доля мооядерных комплексов с увеличением концентрации ионов Ag^+ уменьшается и при $C_{\text{Ag}^+} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л составляет лишь несколько процентов. Минимум наблюдается при соотношении $C_{\text{Tsc}}/C_{\text{Ag}^+} \approx 1,0$, когда преобладает комплекс $\text{Ag}_2\text{Tsc}_2^{2+}$. Резкий рост значения α_m при $C_{\text{Tsc}}/C_{\text{Ag}^+} < 1,0$ связан с низкой концентрацией лиганда и доминированием в растворе «свободных ионов Ag^+ ».

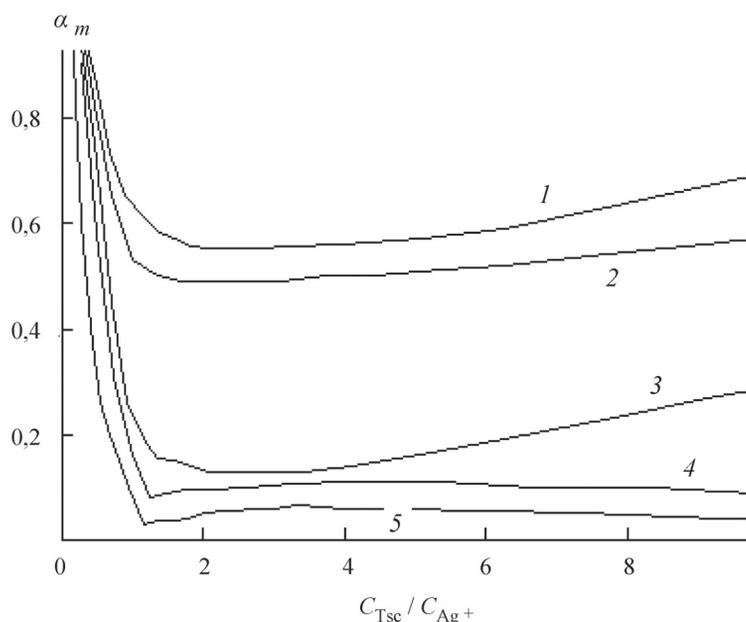


Рис. 3. Зависимости долей мооядерных комплексов от соотношения $C_{\text{Tsc}}/C_{\text{Ag}^+}$ для C_{Ag^+} , моль/л: 1 – 10^{-5} , 2 – 10^{-4} , 3 – 10^{-3} , 4 – 10^{-2} , 5 – 10^{-1}

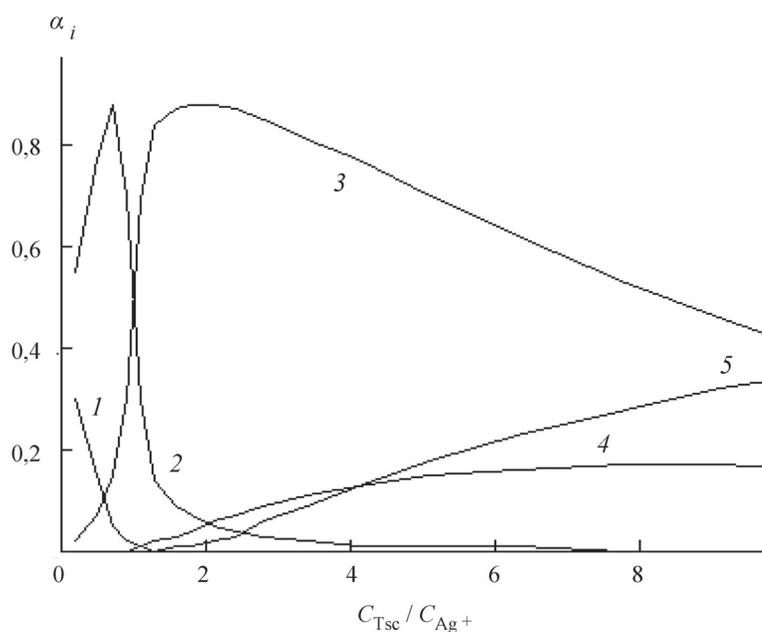


Рис. 4. Распределение долей форм биядерных комплексов вида $\text{Ag}_2\text{Tsc}_i^{2+}$, где значение i составляет: 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5)

На рис. 4 показано долевое распределение биядерных комплексов в зависимости от соотношения $C_{\text{Tsc}}/C_{\text{Ag}^+}$. Доминирующими формами являются комплексы $\text{Ag}_2\text{Tsc}_2^{2+}$ и $\text{Ag}_2\text{Tsc}_3^{2+}$. Вклад остальных форм начинает ощущаться при более высоких концентрациях Tsc.

Заключение

Изучены процессы комплексообразования ионов Ag(I) с тиосемикарбазидом в широкой области концентрации ионов Ag(I) и лиганда – тиосемикарбазида. Данная система аналогично системе серебро(I) – тиомочевина, в первую оче-

редь, в отношении вида комплексов. Тиосемикарбазидные комплексы Ag(I) менее устойчивы, чем тиомочевинные комплексы. Меньшая прочность комплексов Ag(I) с тиосемикарбазидом по сравнению с тиомочевинной объясняется отрицательным индуктивным эффектом аминогруппы в молекуле Tsc.

Конфликта интересов нет.

Настоящая статья не содержит каких-либо исследований с использованием людей или животных в качестве объектов.

Дополнительной информации нет.

Дополнительных материалов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Domenico De Marco // ISRN Inorg. Chem. 2013. Vol. 2013. P. 1 (<http://dx.doi.org/10.1155/2013/189394>).
2. Миронов И.В., Цвелодуб Л.Д. // Журн. неорг. химии. 1996. Т. 41. № 2. С. 240.
3. Lukinskas I. Vita S., Arunas L. // J. Coord. Chem. 2008. Vol. 61. N 16. P. 2528.
4. Самадов А.С. / Сб. Познание и деятельность: от прошлого к настоящему. Мат-лы I Всерос. междисциплинарной науч. конф. 2019. С. 368.
5. Krzewska S., Podsiadly H. // Polyhedron. 1986. Vol. 5. P. 937 ([https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)80133-3](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)80133-3)).
6. Mironov I.V., Kharlamova V.Y. // J Solution Chem 2018. Vol. 47 P. 511 (<https://doi.org/10.1007/s10953-018-0735-y>).
7. Нуралиева Г.А., Пиримова М.А. // Universum: Химия и биология: электр. научн. журн. 2020. № 2 (68). С. 55 (URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/8758>).
8. Анцышкіна А.С., Садиков Г.Г., Кокшарова Т.В. // Журн. неорг. химии. 2012. Т. 57. № 2. С. 210.
9. Aliakbar D.K., Ensieh S., Nourollah F. et al. // C.R. Chimie. Vol. 20. 2017. P. 534 (<https://doi.org/10.1016/j.crci.2016.09.001>).
10. Nur Nadia D., Yang F., Bohari M.Y. et al. Malaysian // J. Analytical Sciences. Vol. 21. N 3. 2017. P. 560 (DOI: <https://doi.org/10.17576/mjas-2017-2103-06>).
11. Торопова В.Ф., Кириллова Л.С. // Журн. неорг. химии. 1960. Т. 5. Вып. 3. С. 575.
12. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах. М., 1983.
13. Mironov I.V., Kal'nyi D.B., Kokovkin V.V. // J. Solution Chem, 2017. Vol. 46. P. 989.

Поступила в редакцию 10.05.2020
Получена после доработки 12.05.2020
Принята к публикации 20.05.2020

STABILITY OF MONONUCLEAR AND BINUCLEAR COMPLEXES OF SILVER(I) WITH THIOSEMICARBAZIDE IN AQUEOUS SOLUTION**A.S. Samadov¹, I.G. Gorichev¹, A.N. Kuzmenko^{2*}, O.N. Plakhotnaia², A.V. Kuzin¹, E.F. Fayzulloev³***(¹Moscow Pedagogical State University; ²Sechenov First Moscow State Medical University; ³Tajik National University; *e-mail: kuzmenko.mma@mail.ru)*

The complexation of silver(I) ions with thiosemicarbazide in a wide range of silver(I) and thiosemicarbazide (Tsc) concentrations at $T = 25.0$ °C and $I = 0.11$ M (0.01 M HNO_3 + 0.1 M NaNO_3) was studied using the potentiometric method with a silver electrode. In the studied region of C_{Ag} + ($1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ M), mono- and binuclear complexes are present in the solution. The dominant form is $\text{Ag}_2\text{Tsc}_2^{2+}$ and $\text{Ag}_2\text{Tsc}_3^{2+}$. The calculated values of the total stability constant of the complexes: $\log \beta_{11} = 5.58 \pm 0.02$, $\log \beta_{12} = 10.37 \pm 0.06$, $\log \beta_{21} = 9.0 \pm 0.2$, $\log \beta_{22} = 15.8 \pm 0.5$, $\log \beta_{23} = 20.4 \pm 0.3$, $\log \beta_{24} = 23.1 \pm 0.2$, $\log \beta_{25} = 26.3 \pm 0.2$. The mono- and binuclear complexes of silver(I) with thiosemicarbazide were found to be less stable than with the thiourea complex.

Key words: complexation, silver(I) ions, thiosemicarbazide, mononuclear and binuclear complexes, stability constant, potentiometry.

Сведения об авторах: *Самадов Абдурашул Саидович* – аспирант кафедры общей химии Московского педагогического государственного университета (s.s.rasul@mail.ru); *Горичев Игорь Георгиевич* – профессор кафедры общей химии Московского педагогического государственного университета, докт. хим. наук (goricheving@gmail.com); *Кузьменко Алексей Николаевич* – профессор кафедры аналитической, физической и коллоидной химии Института фармации Первого Московского государственного медицинского университета имени И.М. Сеченова Министерства здравоохранения Российской Федерации (Сеченовский университет), докт. фарм. наук (kuzmenko.mma@mail.ru); *Плахотная Ольга Николаевна* – доцент кафедры аналитической, физической и коллоидной химии Института фармации Первого Московского государственного медицинского университета имени И.М. Сеченова Министерства здравоохранения Российской Федерации (Сеченовский университет). Канд. хим. наук (plakhotnaia.o@mail.ru); *Кузин Александр Васильевич* – ассистент кафедры общей химии Московского педагогического государственного университета (av.kuzin@mpgu.su); *Файзуллоев Эркин Фатхуллович* – доцент кафедры физической и коллоидной химии Таджикского национального университета, канд. хим. наук (e120286@inbox.ru).