

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Re(V) С N-ЭТИЛТИОМОЧЕВИНОЙ

© 2021 г. Ф. Дж. Джамолиддинов<sup>а,\*</sup>, С. М. Сафармамадзода<sup>а</sup>, Дж. А. Давлатшоева<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Таджикский национальный университет, 734025, Душанбе, Республика Таджикистан

\*e-mail: Jamoliddinov\_F\_90@mail.ru

Поступила в редакцию 11.09.2020 г.

После доработки 11.09.2020 г.

Принята к публикации 15.01.2021 г.

Потенциометрическим методом исследована окислительно-восстановительная система N-этилтиомочевина (Etu) – симметричный диэтилформамидиндисульфид. С помощью платинового электрода найдены значения потенциала системы в интервале температур 273–338 К. Для реакции  $[ReOCl_5]^{2-} + iEtu = [ReOCl_{5-i}Etu_i]^- + iCl^-$ ;  $K_i$ , ( $i = 0-5$ ) в среде 6 моль/л HCl рассчитана функция образования Бьеррума. Определены значения констант устойчивости оксохлоро-N-этилтиомочевинных комплексов Re(V). Установлена закономерность в изменении ступенчатых констант устойчивости комплексов при повышении температуры и определены термодинамические величины процессов комплексообразования.

Ключевые слова: N-этилтиомочевина, комплексообразование, константа устойчивости, термодинамические величины

DOI: 10.31857/S0044453721080100

Для изучения процессов образования координационных соединений ряда металлов в растворе и определения констант образующихся комплексных форм широко используются окислительно-восстановительные электроды. В данном случае выбранный металл или лиганд в исследуемых условиях должны иметь окисленную и восстановленную формы.

В работе [1] спектрофотометрическим методом при ионной силе 2 моль/л перхлората натрия (Na(H)ClO<sub>4</sub>) и температуре 293 К определены константы устойчивости монокоординированных комплексов Bi(III) типа (BiL<sup>3+</sup>) с тиомочевинной (Tu), N-фенилтиомочевинной (Ptu), N-фенил-N'-пропилтиомочевинной (Pptu), N,N'-дифенилтиомочевинной (Vptu), N-алил-N'-пропилтиомочевинной (Artu), а также константы протонирования этих лигандов в растворах хлорной кислоты. Установлено, что устойчивость комплексов (BiL<sup>3+</sup>) изменяется в ряду лигандов: Artu > Tu > Pptu > Ptu > Vptu, который совпадает с рядом изменения константы протонирования этих лигандов. Значение констант протонирования N,N'-дифенилтиомочевинной (Vptu), N-фенилтиомочевинной (Ptu), N-фенил-N'-пропилтиомочевинной (Pptu) оказались

меньше, чем константы протонирования тиомочевинной (Tu), что связано с сильными электроотрицательными свойствами фенильного радикала.

Спектрофотометрическим методом определены константы устойчивости монокомплексов Bi(III), In(III), Pb(II) и Cd(II) с селеномочевинной (seu) и тиомочевинной (tu) при ионной силе 1.0 (0.5 моль/л HClO<sub>4</sub> + NaClO<sub>4</sub>) или 2.0 (1 моль/л HClO<sub>4</sub> + NaClO<sub>4</sub>) при температурах 276 и 298 К. Для всех металлов константы устойчивости комплексов ( $\beta_1$ ) с seu выше, чем с tu, они изменяются в ряду: Bi<sup>3+</sup> > Cd<sup>2+</sup>  $\approx$  In<sup>3+</sup> > Pb<sup>2+</sup>. Установлена корреляция между lg  $\beta_1$ (S) и lg  $\beta_1$ (Se) [2].

В работах [3–7] было изучено комплексообразование Re(V) с тиомочевинной и ряд его производных в HCl с использованием их окисленно-восстановленной формы. В [3] исследовано комплексообразование Re(V) с тиомочевинной при температуре 298 К. Установлено, что комплексообразование проходит ступенчато и образуются четыре комплексные формы, а в [4] изучено влияние температуры на этот процесс в интервале температур 273–338 К. Показано, что с ростом температуры число координированных лигандов, а также значения констант устойчивости полученных комплексов уменьшаются.

**Таблица 1.** Значения  $E^0$  (мВ) и  $\text{tg}\alpha$  для окислительно-восстановительной системы R–S–S–R/RS (RS–N-этилтиомочевина) в среде 6 моль/л HCl при различных температурах

№, п/п	T, К	$E^0$ , мВ	$\text{tg}\alpha$ , мВ
1	273	$177.3 \pm 0.2$	$27.07 \pm 0.01$
2	288	$196.1 \pm 0.1$	$28.56 \pm 0.04$
3	298	$210.5 \pm 0.3$	$29.49 \pm 0.14$
4	308	$225.2 \pm 0.2$	$30.55 \pm 0.12$
5	318	$238.7 \pm 0.3$	$31.54 \pm 0.13$
6	328	$250.6 \pm 0.7$	$32.53 \pm 0.32$
7	338	$265.1 \pm 0.3$	$33.52 \pm 0.15$

Анализ литературных данных показывает, что устойчивость комплексных соединений Re(V) с этими лигандами зависит от их состава. Другими словами, включение различных радикалов в состав тиомочевина изменяет устойчивость комплексных соединений.

В работах [5, 6] мы исследовали комплексообразование Re(V) с N-этилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при температурах 298 и 308 К. Выявлено, что значение констант образующихся комплексов при 298 К больше, чем при 308 К. Это связано с отрицательным влиянием температуры на процесс комплексообразования, так как реакция комплексообразования экзотермична.

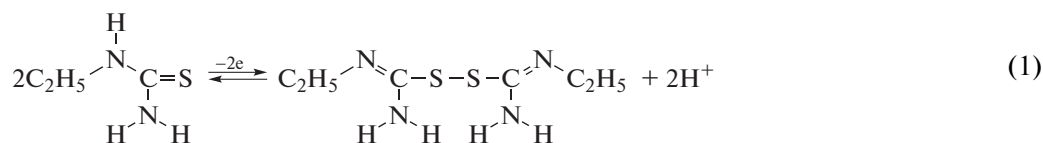
Цель данной работы – исследование процесса комплексообразования Re(V) с N-этилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl, установление влияния температуры на устойчивость комплексных соединений в интервале 273–338 К и определение термодинамических характеристик ионных равновесий.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного реагента использовали  $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$  (методика получения описана в работе [6]) и N-этилтиомочевину марки “х.ч.”. Потенциометрическое титрование проводили с использованием компаратора напряжения Р-3003. Индикаторным электродом служила окислительно-восстановительная система, состоящая из N-этилтиомочевина и ее окисленной формы. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую пластинку, а электрод сравнения – хлорсеребряный. Различную концентрацию окисленной и восстановленной форм N-этилтиомочевина создавали окислением части исходной N-этилтиомочевина в среде 6 моль/л HCl 0.05 н. раствором  $\text{I}_2$ . После установления постоянного значения потенциала систему титровали раствором  $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ . Равновесные концентрации лиганда при каждой точке титрования и определение функции образования Бьеррума рассчитывали по формулам, приведенным в работах [5–7]. Потенциометрическое титрование при каждой температуре проводили 4 раза. При расчетах применяли среднее значение величин из четырех. Статистическую обработку результатов проводили по методике, рекомендованной в работе [8].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для установления процесса обратимости N-этилтиомочевина в среде 6 моль/л HCl сначала определяли количество электронов, участвующих в процессе окисления. Затем изучали зависимость равновесного потенциала окислительно-восстановительной системы от  $\lg([\text{R–S–S–}]/[\text{RS}]^2)$ . Потенциометрическим методом с использованием  $\text{I}_2$  установили, что окисление каждой молекулы N-этилтиомочевина сопровождается потерей одного электрона в соответствии со следующей схемой реакции:



Во второй серии экспериментов в среде 6 моль/л HCl, создавая различные концентрации окисленной и восстановленной форм N-этилтиомочевина, измеряли равновесные потенциалы. Зависимости  $E = f(\lg([\text{R–S–S–}]/[\text{R–S}]^2))$  во всем интервале температур (273–338 К) имели прямолинейный характер (рис. 1).

Тангенсы угла наклона этих прямых в зависимости от температуры опыта имели величины, равные от 27.07 до 33.52 мВ и близкие к теоретическим, что еще раз подтверждает достоверность полученных результатов. Равновесие в системе устанавливается быстро, что свидетельствует об истинной обратимости процесса окисления N-

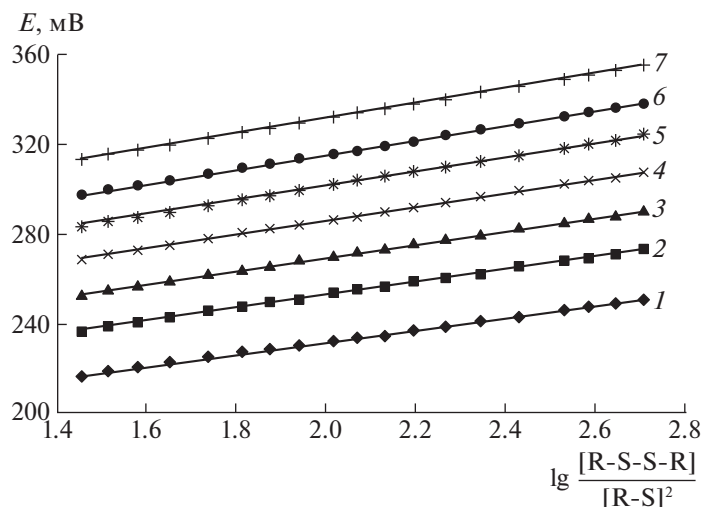


Рис. 1. Зависимости равновесного потенциала системы от логарифма отношения окисленной и восстановленной форм N-этилтиомочевины при различных температурах: 1 – 273, 2 – 288, 3 – 298, 4 – 308, 5 – 318, 6 – 328, 7 – 338 К.

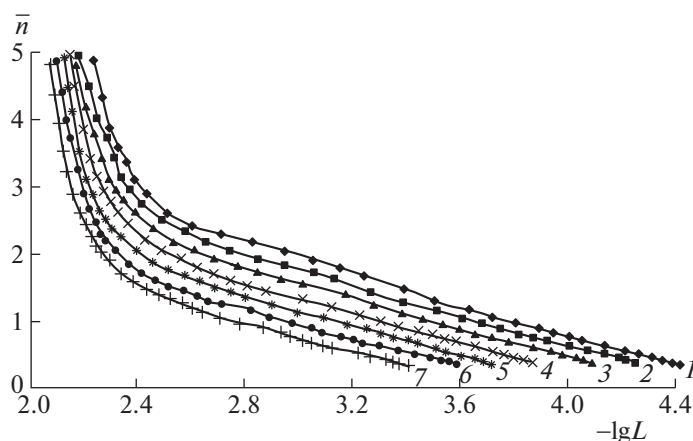


Рис. 2. Кривые функции образования хлоро-N-этилтиомочевинных комплексов  $\text{Re}(\text{V})$  в среде 6 моль/л  $\text{HCl}$  при различных температурах: 1 – 273, 2 – 288, 3 – 298, 4 – 308, 5 – 318, 6 – 328, 7 – 338 К.

этилтиомочевины. В табл. 1 представлены величины стандартных окислительных потенциалов ( $E^0$ ) и углов наклона экспериментальных зависи-

мостей ( $\text{tg } \alpha$ ), найденные в результате обработки данных регрессионным методом [8] с использованием коэффициента Стьюдента при вероятности  $P = 0.95$ .

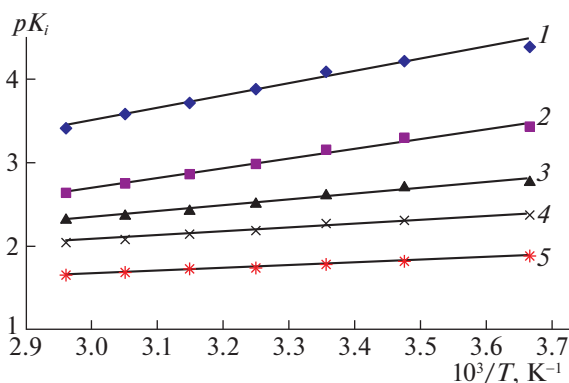


Рис. 3. Зависимости значения констант образования комплексов ( $pK_i$ ) от обратной температуры; 1 –  $pK_1$ , 2 –  $pK_2$ , 3 –  $pK_3$ , 4 –  $pK_4$ , 5 –  $pK_5$ .

Установление факта обратимости процесса окисления N-этилтиомочевины позволило исследовать процессы комплексообразования рения(V) с этим лигандом при различных температурах в среде 6 моль/л  $\text{HCl}$ . В процессе потенциометрического титрования окислительно-восстановительной системы R-S-S-R/RS, где RS – N-этилтиомочевина, раствором  $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$  наблюдается последовательное изменение цвета раствора от прозрачного к малиновому, затем к сиреневому и светло-зеленому. Это свидетельствует о ступенчатом процессе комплексообразования. При титровании системы, состоящей из N-этилтиомочевины и ее окисленной формы, раствором  $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$  наблюдается возрастание величины равновесного потенциала, что свиде-

**Таблица 2.** Значения констант устойчивости комплексных соединений  $\text{Re(V)}$  с N-этилтиомочевинной в среде 6 моль/л  $\text{HCl}$  при различных температурах

№, п/п	$T, \text{K}$	$\text{p}K_1$	$\text{p}K_2$	$\text{p}K_3$	$\text{p}K_4$	$\text{p}K_5$
1	273	$4.29 \pm 0.04$	$3.39 \pm 0.03$	$2.57 \pm 0.04$	$2.35 \pm 0.03$	$2.26 \pm 0.03$
2	288	$4.16 \pm 0.05$	$3.23 \pm 0.03$	$2.50 \pm 0.04$	$2.31 \pm 0.03$	$2.22 \pm 0.03$
3	298	$4.00 \pm 0.06$	$3.09 \pm 0.04$	$2.43 \pm 0.02$	$2.26 \pm 0.02$	$2.19 \pm 0.02$
4	308	$3.77 \pm 0.08$	$2.84 \pm 0.08$	$2.36 \pm 0.03$	$2.12 \pm 0.03$	$2.16 \pm 0.01$
5	318	$3.59 \pm 0.04$	$2.70 \pm 0.05$	$2.29 \pm 0.02$	$2.19 \pm 0.03$	$2.14 \pm 0.02$
6	328	$3.46 \pm 0.03$	$2.54 \pm 0.06$	$2.24 \pm 0.03$	$2.16 \pm 0.03$	$2.11 \pm 0.01$
7	338	$3.26 \pm 0.05$	$2.43 \pm 0.05$	$2.20 \pm 0.03$	$2.12 \pm 0.03$	$2.09 \pm 0.02$

тельствует об участии в реакции комплексообразования с рением(V) N-этилтиомочевинной, а не ее окисленной формы.

По данным потенциометрического титрования, определив  $\Delta E$ , вычисляли значения равновесной концентрации лиганда, с использованием которой рассчитывали функцию образования. Для определения численных значений констант устойчивости использован графический метод Бьеррума (рис. 2). Из рис. 2 следует, что при приведенных температурах в среде 6 моль/л  $\text{HCl}$  рений(V) с N-этилтиомочевинной образует одинаковое количество комплексных форм.

Из полученных кривых при 0.5, 1.5, 2.5, 3.5 и 4.5 выбраны значения констант образующихся комплексов, из которых видно, что при всех температурах образуются пять комплексных частиц. В табл. 2 приведены значения констант устойчивости комплексных соединений  $\text{Re(V)}$  с N-этилтиомочевинной.

Из табл. 2 видно, что с ростом температуры значение констант устойчивости комплексов  $\text{Re(V)}$  с N-этилтиомочевинной уменьшаются. Такая закономерность соответствует теории влияния температуры на устойчивость координационных соединений, а также данным [4, 7].

Используя значения констант образующихся комплексов, можно рассчитать термодинамические характеристики реакций комплексообразования. На рис. 3 представлены зависимости  $\text{p}K_i = -\lg(1/T)$ , которые носят прямолинейный характер. По тангенсу угла наклона прямых определяли величину  $\Delta H$ , а величину изменения энтропии по отрезку, отсекаемому на оси ординат. Энергию Гиббса рассчитывали по уравнению:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Рассчитанные значения термодинамических характеристик процесса комплексообразования  $\text{Re(V)}$  с N-этилтиомочевинной представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что значения  $\Delta H$  и  $\Delta G$  всех пяти комплексных частиц отрицательны. Отрицательный знак  $\Delta H$  указывает на то, что реакция

$\text{Re(V)}$  с N-этилтиомочевинной экзотермична. Увеличение значения  $\Delta H$  показывает на постепенное уменьшение внутренней энергии системы. При координировании первой молекулы лиганда выделяется наибольшее количество энергии, которое последовательно уменьшается.

Полученные значения  $\Delta G$  свидетельствуют о том, что реакция комплексообразования рения(V) с исследованным лигандом в изученном интервале температур является самопроизвольным процессом. Увеличение значения  $\Delta G$  может означать, что легко соединяется первый лиганд, за которым следуют второй, затем последовательно третий, четвертый и пятый. Вхождение каждой последующей молекулы лиганда во внутреннюю координационную сферу становится все труднее, так как появляются новые пространственные затруднения, а сама система стремится к восстановлению равновесия. Кроме того, с увеличением числа молекул лиганда во внутренней сфере комплекса, как видно из табл. 3, увеличиваются значения  $\Delta H$  и  $\Delta G$ .

Величина энтропии  $\Delta S$  постепенно возрастает от отрицательного до положительного значения (табл. 3). Отрицательные значения  $\Delta S$  связаны с уменьшением беспорядочности в системе из-за координации молекулы N-этилтиомочевинной к рению(V). Положительные значения энтропии связаны с возрастанием беспорядочности в си-

**Таблица 3.** Значения термодинамических функций процессов комплексообразования  $\text{Re(V)}$  с N-этилтиомочевинной в среде 6 моль/л  $\text{HCl}$ 

№ п/п	Состав соединения	$-\Delta H,$ кДж/моль	$-\Delta G,$ кДж/моль	$\Delta S,$ Дж/(моль К)
1	$[\text{ReOCl}_4\text{Etu}]^-$	27.83	22.94	-16.42
2	$[\text{ReOCl}_3\text{Etu}_2]$	22.18	17.73	-14.92
3	$[\text{ReOCl}_2\text{Etu}_3]^+$	13.08	14.76	5.65
4	$[\text{ReOClEtu}_4]^{2+}$	8.72	12.82	13.74
5	$[\text{ReOEtu}_5]^{3+}$	6.15	10.23	13.70

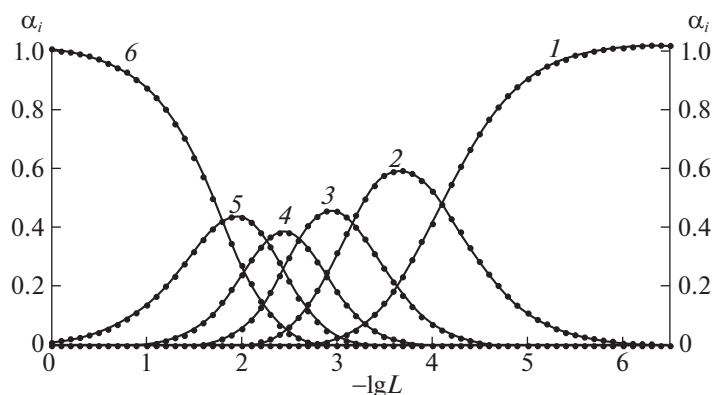


Рис. 4. Кривые распределения хлоро-N-этилтиомочевинных комплексов рения(V) в среде 6 моль/л HCl при 298 К; 1 –  $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$ , 2 –  $[\text{ReOLCl}_4]^-$ , 3 –  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$ , 4 –  $[\text{ReOL}_3\text{Cl}_2]^+$ , 5 –  $[\text{ReOL}_4\text{Cl}]^{2+}$ , 6 –  $[\text{ReOL}_5]^{3+}$ .

Таблица 4. Величины максимумов степеней накопления (мол. доли) комплексных форм при различных температурах

№ п/п	Состав комплексов	Значения $-\lg[L]$ при $\alpha_i^{\max}$						
		273 К	288 К	298 К	308 К	318 К	328 К	338 К
1	$[\text{ReOCl}_4\text{Etu}]^-$	3.9	3.8	3.7	3.5	3.3	3.2	3.1
2	$[\text{ReOCl}_3\text{Etu}_2]$	3.1	3.0	2.9	2.8	2.7	2.6	2.5
3	$[\text{ReOCl}_2\text{Etu}_3]^+$	2.6	2.5	2.4	2.4	2.3	2.2	2.2
4	$[\text{ReOClEtu}_4]^{2+}$	2.1	2.0	1.9	1.9	1.8	1.8	1.8
5	$[\text{ReOEtu}_5]^{3+}$	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

стеме из-за высвобождения более лабильного хлоридного иона, находящегося в оксохлороренильном комплексе. Энергетически это благоприятствует процессу комплексообразования.

На основании значений ступенчатых констант образования координационных соединений построены кривые распределения всех комплексных форм, образующихся в системе (рис. 4). Найденные из кривых распределения величины максимумов степеней накопления (мольных долей) комплексных форм приведены в табл. 4.

Как видно, из данных табл. 4, с увеличением температуры мольная доля образующихся координационных соединений незначительно уменьшается. С увеличением температуры (средней энергии каждой молекулы) увеличивается вероятность их столкновения, и появляются пространственные затруднения.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что процесс образования комплексов протекает ступенчато и с выделением теплоты. Выявлено, что величина энтальпии независимо от количеств координированных молекул отрицательна. С увеличением числа координированных органических лигандов во внут-

ренней координационной сфере величина  $\Delta H$  становится более положительной. Такая же закономерность наблюдается для термодинамических величин  $\Delta G$  и  $\Delta S$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головнев Н.Н., Новикова Г.В., Лешок А.А. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 2. С. 374.
2. Головнев Н.Н., Лешок А.А., Новикова Г.В., Петров А.И. // Там же. 2010. Т. 55. № 1. С. 133.
3. Котегов К.В., Зегжда Т.В., Фадеева Н.В., Кукушкин Ю.Н. // Там же. 1974. Т. 19. № 3. С. 737.
4. Амиджанов А.А., Махмуд Мухамад Машали, Котегов К.В. // Межчастичные взаимодействия в растворах. Душанбе, 1991. С. 109–115.
5. Джамолитдинов Ф.Дж. // Вестн. ТНУ. Серия естественных наук. Душанбе: Сино, 2016. № 1/4 (216), С. 88.
6. Амиджанов А.А., Джамолитдинов Ф.Дж., Сафармамадов С.М., Давлатшоева Дж.А. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 11. С. 1544.
7. Амиджанов А.А., Сафармамадов С.М., Гозиев Э.Д. // Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 7. С. 20.
8. Дорфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.