

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ(II)
С ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ© 2021 г. А. С. Самадов^{a,*}, И. Г. Горичев^a, Г. З. Казиев^a, Э. Ф. Файзуллозода^b, А. Ф. Степнова^a^a Московский педагогический государственный университет, 129164 Москва, Россия^b Таджикский национальный университет, Республика Таджикистан, 734025 Душанбе, Таджикистан

*e-mail: s.s.rasul@mail.ru

Поступила в редакцию 26.11.2020 г.

После доработки 28.12.2020 г.

Принята к публикации 11.01.2021 г.

Потенциометрическим и спектрофотометрическим методами изучен процесс комплексообразования меди(II) с тиосемикарбазидом (Tsc) в водном растворе при $t = 25^\circ\text{C}$ (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 $C_{\text{Tsc}}/C_{\text{Cu}}^{2+} \geq 2.0$. В среде хлороводородной кислоты проходит ступенчатое замещение лигандов по уравнению: $[\text{CuCl}_x]^{+2-x} + i\text{Tsc} = [\text{CuCl}_{x-1}\text{Tsc}_i]^{+2-(x-1)} + x\text{Cl}^-$, β_i . Рассчитанные константы устойчивости тиосемикарбазидных и хлорозамещенных тиосемикарбазидных комплексов меди(II) из спектрофотометрических данных равны $\lg \beta_1 = 3.96 \pm 0.10$, $\lg \beta_2 = 8.01 \pm 0.10$ (0.1 М HClO_4); $\lg \beta_1 = 4.19 \pm 0.06$, $\lg \beta_2 = 7.87 \pm 0.08$ (1.0 М HCl).

Ключевые слова: комплексообразование, медь(II), тиосемикарбазид, хлорозамещенный комплекс, константа устойчивости, потенциометрия и спектрофотометрия

DOI: 10.31857/S0044453721090223

Тиосемикарбазид ($\text{NH}_2\text{NH}-(\text{C}=\text{S})-\text{NH}_2$) является бидентатным лигандом, координируется с переходными металлами через атомы азота и серы как в нейтральной, так и в анионной формах [1–3]. Тиосемикарбазид и его производные (основания Шиффа) представляют особый интерес исследователей из различных областей, таких как катализ, фармацевтическая химия и электрохимия. Они обладают широким спектром свойств, применяются в качестве катализаторов окислительно-восстановительных реакций, как антибактериальные, противогрибковые, противоопухолевые и противомаларийные средства и используются в качестве электрохимических сенсоров [4–10]. Комплексы меди(II) с семикарбазидом и тиосемикарбазидом привлекают большое внимание из-за их применения в качестве противовирусных агентов, демонстрируя более высокую активность по сравнению с лигандами, не входящими в комплекс. Их также используют при лечении опухолей, в том числе болезни Ходжкина (лимфогранулематоз) [11]. Антимикробные свойства тиосемикарбазидных комплексов меди(II) изучены в работе [12]. Оказалось, что комплексы меди(II) проявляют более эффектив-

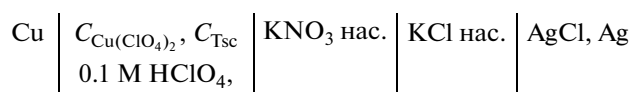
ную антибактериальную и противогрибковую активность в отличие от лиганда.

Авторы работ [13–17] синтезировали и структурно охарактеризовали ряд комплексов меди(II) с тиосемикарбазидом и различными анионами, такими как 1,5-нафталиндисульфат ($[\text{Cu}(\text{Tsc})_2](\text{Nds})$), салициловая кислота ($[\text{Cu}(\text{Tsc})_2](\text{HSal})_2$), цистеинат и 5-сульфосалицилат ($[\text{Cu}(\text{Tsc})_2](\text{H}_2\text{SSal})_2$). При взаимодействии цистеината меди(II) с тиосемикарбазидом (Tsc) в воде образуется роданидный тиосемикарбазидный комплекс меди(II) состава $[\text{Cu}(\text{Tsc})_2(\text{SCN})_2]$ [15]. В работах [12, 18] описаны синтезы комплексных соединений хлорида, нитрата и ацетата меди(II) с тиосемикарбазидом. Во всех случаях атом меди(II) координирован по квадратичной геометрии бидентатно-хелатно (N, S) с тиосемикарбазидом. Таким образом, в литературе мы не обнаружили данные о равновесиях комплексообразования в системе меди(II) с тиосемикарбазидом.

Цель настоящей работы заключается в исследовании процессов комплексообразования ионов меди(II) с тиосемикарбазидом в среде 0.1 М HClO_4 и 1.0 М HCl .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ использовали оксид меди(II) “ч.д.а.”, хлорную кислоту “х.ч.”, двухлористую медь(II) “х.ч.”, соляную кислоту “х.ч.”, тиосемикарбазид (Tsc) “ч.д.а.” и прокипяченную дистиллированную воду. Раствор $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ готовили из оксида меди(II) в хлорной кислоте ($\text{CuO} + \text{HClO}_4$). Исследование проводили потенциометрическим и спектрофотометрическим методами. Потенциометрическое исследование системы “ $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + \text{Tsc} + \text{HClO}_4 + \text{вода}$ ” выполняли с переносчиками. Для этого измеряли ЭДС цепей:



В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод, и все потенциалы в работе приведены относительно данного электрода (≈ 200 мВ). Индикаторным электродом служила медная проволока (99.999). Потенциометрические исследования проведены только в среде хлорной кислоты. Величина E^\ominus из уравнения $E = E^\ominus + \theta \lg C_{\text{Cu}^{2+}}$ ($\theta = 29.58 \pm 2$) в среде хлорной кислотой равна 130.0 мВ, что с учетом потенциала НХСЭ соответствует стандартному потенциалу пары Cu^{2+}/Cu . Перед каждым экспериментом медный электрод очищали концентрированной азотной кислотой. ЭДС измеряли с помощью прибора ЭКСПЕРТ-001. Все измерения потенциалов проводились при температуре $25.0 \pm \pm 0.1^\circ\text{C}$ в термостатированной ячейке. В ходе эксперимента раствор с заданной C_{Cu}^0 титровали раствором тиосемикарбазида с измерением потенциала медного электрода.

В работе использовались растворы CuX_2 ($X = \text{ClO}_4^-$ и Cl^-) и тиосемикарбазид (Tsc) с концентрациями $C_{\text{Cu}^{2+}} = 1 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-2}$ моль/л и $C_{\text{Tsc}} = 2 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-1}$ моль/л. Для поддержания постоянства ионной силы раствора использовали 0.1 М HClO_4 и 1.0 М HCl .

Спектры поглощения записывали на спектрофотометре “UV-1700 SHIMADZU” при длине волны 190–900 нм, для растворов с C_{Cu} и C_{Tsc} от 2×10^{-4} до 1×10^{-1} моль/л, $l = 0.1 - 1.0$ см.

Константы устойчивости комплексов из потенциометрических данных были рассчитаны итерационно с использованием функции Ледена, имеющей вид [19]:

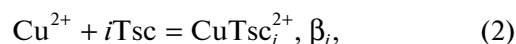
$$F(\text{Tsc}) = \sum \beta_i [\text{Tsc}]^{i-1} = \frac{C_{\text{Cu}^{2+}} - [\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{Tsc}]}, \quad (1)$$

где $C_{\text{Cu}^{2+}}$ – общая концентрация ионов Cu^{2+} ; $[\text{Cu}^{2+}]$ и $[\text{Tsc}]$ – равновесные концентрации ионов меди(II) и тиосемикарбазида. Величины $[\text{Cu}^{2+}]$ в ходе титрования рассчитывали из значений потенциалов при помощи уравнения Нернста: $29.58 \lg([\text{Cu}^{2+}]/C_{\text{Cu}}^0) = \Delta E = E - E^0$, где E^0 – потенциал электрода в исходном растворе с концентрацией C_{Cu}^0 при отсутствии лиганда.

Расчет константы комплексов из спектрофотометрических данных проводился по методу соответствующих растворов (МСР) [20, 21]. В соответствии МСР растворы, характеризующиеся одним и тем же значением ε^* (ε^* – молярный коэффициент поглощения частицы в растворе) имеют одинаковые концентрации лиганда $[\text{L}]$. Поскольку $\varepsilon^* = A/C_M$ зависит только от $[\text{Tsc}]$, то $[\text{Tsc}]$ можно легко рассчитать из МСР. В качестве вспомогательных функций определены функции образования $\bar{n} = (C_{\text{Tsc}} - [\text{Tsc}])/C_{\text{Cu}^{2+}}$ (Бьеррума), значение которых варьировалось от 0 до 2 в среде хлорной и хлороводородной кислоты. Стандартные отклонения $\lg \beta_i$ оценивали с доверительными интервалами $P = 0.95$. Расчет констант равновесия из экспериментальных данных проводился с использованием программ Excel.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Комплексы $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ с тиосемикарбазидом (Tsc). При титровании раствора тиосемикарбазида в системе, содержащей $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, происходят комплексообразовательные реакции в соответствии с уравнением:



о чем свидетельствует уменьшение потенциала системы. Проведенные исследования в области $C_{\text{Cu}^{2+}} = (0.1 - 5.0) \times 10^{-2}$ показали, что при соотношении $C_{\text{Tsc}}/C_{\text{Cu}^{2+}} \geq 2.0$ наблюдается скачок-потенциал, свидетельствующий о нахождении комплекса состава CuTsc_2^{2+} в системе. Кроме того, не пересечение обычных функций Ледена $F = C_{\text{Cu}}/[\text{Cu}^{2+}]$ в зависимости от C_{Tsc} для разных C_{Cu} указывает на присутствие в системе моноядерного комплексообразования. Зависимости E от $\lg C_{\text{Tsc}}$ приведены на рис. 1.

Следует отметить, что потенциал данной системы в отличие от систем Cu^{2+} с тиомочевинной [22] стабилен и проявляет воспроизводимый характер. Полученные потенциометрическим методом константы устойчивости комплексов имеют значения: $\lg \beta_1 = 3.31$, $\lg \beta_2 = 7.90$.

Спектрофотометрические исследования проведены методом сдвига равновесия, т.е. при по-

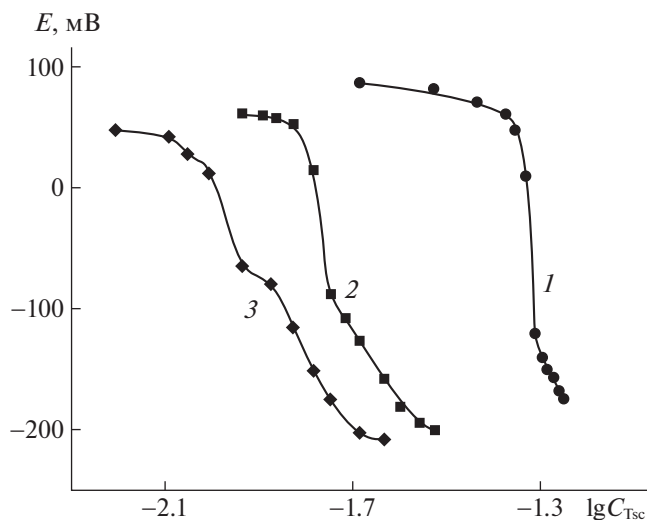


Рис. 1. Зависимости потенциала медного электрода (E) от $\lg C_{Tsc}$ для $C_{Cu^{2+}}$: 1 – 0.05 М, 2 – 0.01 М, 3 – 0.005 М (в среде 0.1 М $HClO_4$).

стоянной концентрации комплексобразователя (Cu^{2+}) варьировали C_{Tsc} с соотношением лиганда к металлу от 0.2 до 10.0. Исследование проводилось в области $C_{Cu^{2+}} = (1.0-10.0) \times 10^{-3}$ и $C_{Tsc} = (0.02-10) \times 10^{-2}$ моль/л. На основе спектральных данных построили зависимость $A - C_{Tsc}/C_{Cu}$. Наблюдающийся на кривой излом при соотношении концентраций $C_{Tsc}/C_{Cu} = 2$ хорошо согласуется с потенциометрическими данными (рис. 1). Зависимость оптической плотности от длины волны приведена на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что в системе преобладают две формы комплексных частиц, спектры поглощения которых равны при длине волны 675.0 ($CuTsc^{2+}$) и 565.0 ($CuTsc_2^{2+}$) нм, где металл и лиганд не поглощают света. Полоса $d-d$ -перехода для ионов Cu^{2+} наблюдалась при $\lambda = 807.0$ нм. Коэффициенты экстинкции (ϵ) комплексов равны: $\epsilon_1 = 5070$ и $\epsilon_2 = 6280$ моль/(л см).

Полученные константы комплексов равны: $\lg \beta_1 = 3.96 \pm 0.10$, $\lg \beta_2 = 8.01 \pm 0.10$.

Комплексы $CuCl_2$ с тиосемикарбазидом (Tsc). Исследование процессов комплексообразования проведены в среде 1.0 моль/л HCl спектрофотометрическим методом. При такой кислой водной среде ионы меди(II) находятся в координированном состоянии с хлорид-ионами и при добавлении раствора Tsc в систему проходит замещение лигандов

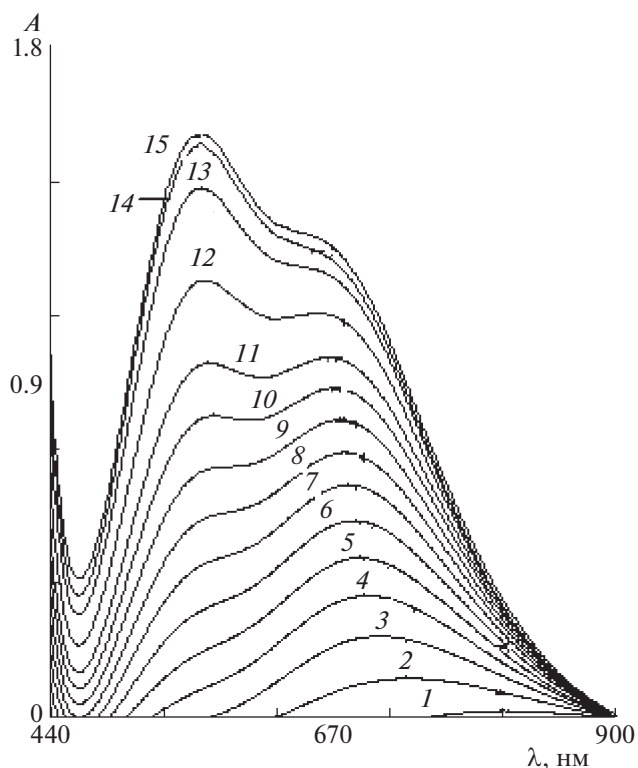
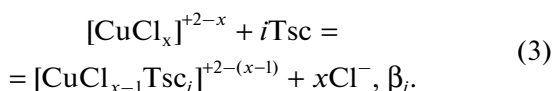


Рис. 2. Зависимости A от λ_{nm} при образовании тиосемикарбазидных комплексов меди(II) в среде 0.1 моль/л $HClO_4$; $C_{Cu^{2+}} = 0.01$ моль/л = const, 1 – 0.01 моль/л Cu^{2+} , 2–15 – соотношение $C_{Tsc}/C_{Cu^{2+}}$ от 0.19 до 10, $l = 1$ см.

Проведенные спектрофотометрические исследования с методом сдвига равновесий показали, что в данной системе наблюдается такой же излом кривых, как в среде хлорной кислоты, т.е. при соотношении $C_{Tsc}/C_{Cu^{2+}} \geq 2.0$. Зависимости A от λ_{nm} представлены на рис. 3.

В данной системе при $C_{CuCl_2} \geq 0.005$ моль/л и $C_{Tsc}/C_{Cu^{2+}} \geq 2.0$ через 5–7 мин выпадают нерастворимые коричневые кристаллы, состав $[CuTsc_2Cl_2]$ которых определен в работе [12]. Спектры раствора хлорзамещенного комплекса меди (II) с Tsc можно снимать в диапазонах, аналогичных для исследования системы $Cu(ClO_4)_2 + Tsc$, т.е. при λ 450–200 нм и λ 900–450 нм. Выбор диапазона длины волны объясняется тем, что в системе хлорзамещенного комплекса меди (II) с Tsc с ростом концентрации хлорида меди(II) в растворе при $C_{Tsc}/C_{Cu^{2+}} \geq 2.0$ выпадают в осадок нерастворимые соединения ($[CuTsc_2Cl_2]$), что затрудняет снятие спектров при 900–450 нм. При $C_{CuCl_2} \leq 0.001$ М осадок выпадает через 30 мин. Соответственно исследование системы $CuCl_2 + Tsc$ про-

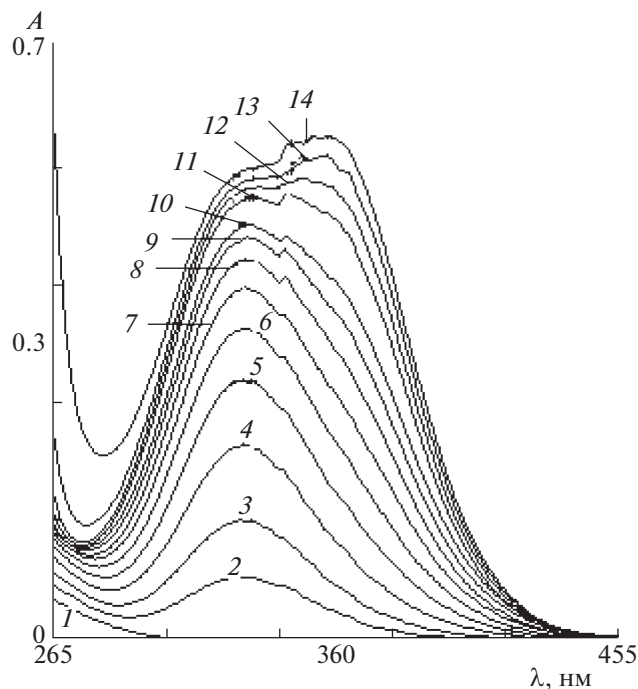


Рис. 3. Зависимости A от λ_{nm} при образовании тиосемикарбазидных комплексов меди(II) в среде 1.0 моль/л HCl, $C_{\text{CuCl}_2} = 1 \times 10^{-3}$ моль/л = const, 1 – 1×10^{-3} моль/л Cu^{2+} , 2–14 – соотношение $C_{\text{Tsc}}/C_{\text{Cu}^{2+}}$ от 0.19 до 10. $l = 0.1$ см.

водили в диапазоне λ 450–200 ($\nu = (22.2\text{--}50.0) \times 10^3 \text{ см}^{-1}$) нм. Комплексы CuTsc^{2+} и CuTsc_2^{2+} в среде хлорной кислоты поглощают свет максимально при λ 321.0 и 356.0 нм, соответственно. В системе $\text{CuCl}_2 + \text{Tsc}$ появляется два пика при λ 328.5 и 356.0 нм, которые соответствуют соотношению $C_{\text{Tsc}}/C_{\text{Cu}^{2+}}$ 1:1 и 1:2. Таким образом, экспериментальные данные указывают на то, что в начале происходит ступенчатое вытеснение хлорид иона из внутренних координационных сфер с образованием комплексного иона состава CuTsc_2^{2+} , а затем на образование со временем комплекса $[\text{CuTsc}_2\text{Cl}_2]$. Сдвиг длины волны с 321.0 и 675.0 до 328.5 и 705.0 свидетельствует о существовании комплексного иона состава $[\text{CuTscCl}_i]^{+2-i}$.

Обработка данных проведена по методу соответственных растворов. На рис. 4 приведены зависимости функций образования от $\lg[\text{Tsc}]$ для хлорозамещенного комплексообразования.

Величины $\bar{n}_{\text{расч}}$ – были рассчитаны с помощью уравнения $\bar{n}_{\text{расч}} = (\beta_1[\text{Tsc}] + 2\beta_2[\text{Tsc}]^2)/(1 + \beta_1[\text{Tsc}] + \beta_2[\text{Tsc}]^2)$. Рассчитанные константы равновесия хлорозамещенных комплексов равны: $\lg \beta_1 = 4.19 \pm$

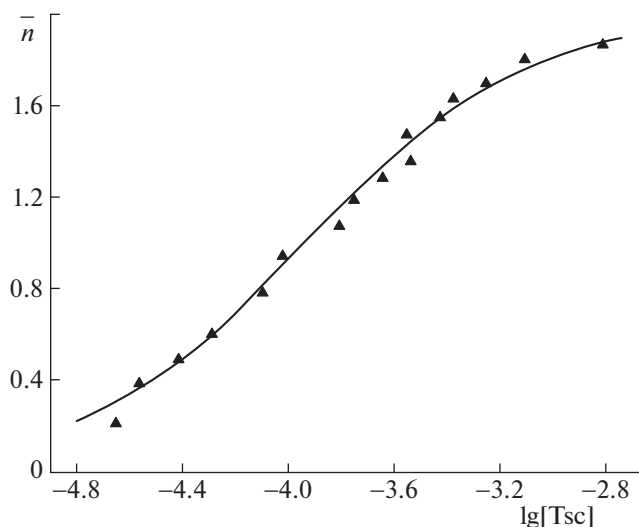


Рис. 4. Зависимость функции образования (\bar{n}) от $\lg[\text{Tsc}]$. Точки – экспериментальные данные, линии – расчет.

± 0.06 , $\lg \beta_2 = 7.87 \pm 0.08$. Коэффициент экстинкции комплексов $\epsilon_1 = 5150$ и $\epsilon_2 = 5540$ моль/(л см).

На рис. 5 представлены спектры форм существующих частиц в системе с хлороводородной кислотой, которые можно наблюдать в области $\nu = (22.2\text{--}50.0) \times 10^3 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 450\text{--}200$ нм). Они были получены на основе их оптической плотности A_i и концентрации C_x ($\epsilon = A_i/C_x l$). Спектры форм тиосемикарбазида (Tsc) наблюдаются при

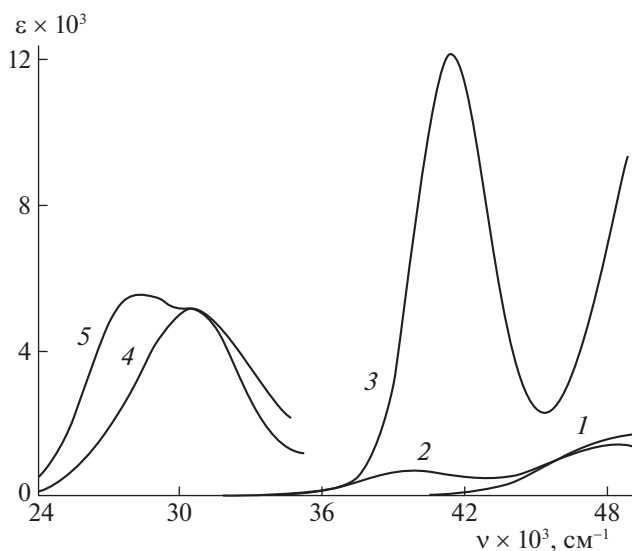


Рис. 5. Спектры форм: 1 – Cu^{2+} ; 2 – $[\text{CuCl}_i]^{+2-i}$; 3 – Tsc; 4 – $[\text{CuTscCl}_i]^{+2-i}$; 5 – CuTsc_2^{2+} в среде 1.0 М HCl, $l = 0.1$ см.

длине волны 241.0 нм с коэффициентом экстинкции $\epsilon = 12.16 \times 10^3$.

Таким образом, рассчитанные приведенными обоими методами константы устойчивости комплексов в перхлоратной системе обнаруживают удовлетворительную сходимость результатов, за исключением некоторых системных ошибок.

Таким образом, исследование процесса комплексообразования ионов меди(II) с тиосемикарбазидом (Тсс) в кислой водной среде (0.1 М HClO_4 и 1.0 М HCl) изучено потенциометрическим и спектрофотометрическим методами. По данным спектрофотометрических исследований определено, что в среде 1.0 М HCl молекулы тиосемикарбазида ступенчато вытесняют хлорид ионы из внутренних координационных сфер ионов меди(II). Результаты исследования показали, что использование медного электрода в данной системе удовлетворительно в отличие от системы Cu^{2+} с тиомочевинной (Ту).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Metwally M.A., Khalifa M.E., Koketsu M.* // American J. of Chemistry. 2012. V. 2. P. 38. <https://doi.org/10.5923/j.chemistry.20120202.09>
2. *Lobana T.S., Sharma R., Bawa G., Khanna S.* // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. P. 977. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.07.004>
3. *Kasuga N.C., Sekino K., Ishikawa M. et al.* // J. Inorg. Biochem. 2003. V. 96. P. 298. [https://doi.org/10.1016/S0162-0134\(03\)00156-9](https://doi.org/10.1016/S0162-0134(03)00156-9)
4. *Rodriguez-Arguelles M.C., Touron-Touceda P., Cao R. et al.* // J. Inorg. Biochem., 2009. V. 103. P. 35.
5. *Chandra S., Gupta L.K.* // Spectrochim. Acta. Part A. 2005. V. 62. P. 1089. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.04.005>
6. *Bhasin H., Bhatt V.* // J. of Chemistry and Chemical Sciences. 2018. V. 8. P. 595.
7. *Ewelina N., Marta S., Magdalena M. et al.* // Current Medicinal Chemistry. 2019. V. 26. № 4. P. 664. <https://doi.org/10.2174/0929867325666180228164656>
8. *Gholivand M.B., Niroomandi P., Yari A. et al.* // Anal. Chim. Acta. 2005. V. 538. P. 225. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.01.059>
9. *Echegoyen Y., Suelves I., Lazaro M.J. et al.* // Appl. Cat. A. 2007. V. 333. P. 229. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.09.012>
10. *Brindha G., Vijayanthimala R.* // J. Chem. Pharm. Res. 2015. V. 7. P. 225.
11. *Chandra S., Raizada S., Verma R.* // J. chem. and pharm. res. 2012. V. 4. P. 1612.
12. *Shikha Parmar S., Kumar Y.* // Chem. Pharm. Bull. 2009. V. 57. № 6. P. 603.
13. *Сергиенко В.С., Кокшарова Т.В., Суражская М.Д. и др.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 1. С. 26. <https://doi.org/10.7868/S0044457X18010038>
14. *Садиков Г.Г., Анцышкина А.С., Кокшарова Т.В. и др.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 4. С. 597.
15. *Анцышкина А.С., Садиков Г.Г., Кокшарова Т.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 4. С. 570.
16. *Анцышкина А.С., Садиков Г.Г., Кокшарова Т.В. и др.* // Там же. 2012. Т. 57. № 2. С. 210.
17. *Chattopadhyay S.K., Seth S., Thomas C. W. Mak.* // J. of Coordination Chemistry. 2002. V. 55. P. 259. <https://doi.org/10.1080/00958970211894>
18. *Нуралиева Г.А., Пиримова М.А.* // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. 2020. № 2(68). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/8758>.
19. *Саматов А.С., Миронов И.В., Горичев И.Г., Степнова А.Ф.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 995. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2007017X>
20. *Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р.* Равновесия в растворах / М.: Мир, 1983. 365 с.
21. *Mironov I.V., Kal'nyi D.B., Kokovkin V.V.* // J. Solution Chem. 2017. V. 46. P. 989. <https://doi.org/10.1007/s10953-017-0616-9>
22. *Mironov I.V., Tselodub L.D.* // Journal of Solution Chemistry. 1996. V. 25. P. 315. <https://doi.org/10.1007/BF00972529>