_____ КООРДИНАЦИОННЫЕ ___ СОЕДИНЕНИЯ ___

УДК 546.593

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Н[AuCl₄] С 2-МЕТИЛИМИДАЗОЛОМ

© 2021 г. Д. Бахроми^{*a*}, С. М. Сафармамадзода^{*a*, *}, И. О. Фрицкий^{*b*}, Д. А. Мубораккадамов^{*a*}

^а Таджикский национальный университет, пр-т Рудаки, 17, Душанбе, 734025 Таджикистан ^b Киевский национальный университет им. Т. Шевченко, ул. Владимирская, 60, Киев, 01601 Украина

> *e-mail: sash65@mail.ru Поступила в редакцию 28.10.2020 г. После доработки 26.01.2021 г. Принята к публикации 27.01.2021 г.

Потенциометрическим методом изучено комплексообразование H[AuCl₄] с 2-метилимидазолом при 288–318 К. Установлено, что даже при избытке 2-метилимидазола в растворе происходит замещение трех хлоридных ионов из состава H[AuCl₄]. Рассчитаны общие константы устойчивости образующихся комплексов в широком интервале температур (при 298 K: $lg\beta_1 = 8.04 \pm 0.04$; $lg\beta_2 = 13.53 \pm \pm 0.03$; $lg\beta_3 = 19.23 \pm 0.09$). С увеличением температуры и ионной силы раствора общие константы устойчивости комплексов увеличиваются. Вычислены термодинамические константы образования комплексов. Показано, что разница в величинах концентрационных и термодинамических констант зависит от величины Δvz^2 ($\Delta vz^2 = \Delta vz_{np,p}^2 - \Delta vz_{ucx,B}^2$). Установлено, что образование всех комплексных форм протекает с поглощением энергии. Величина ΔS на всех стадиях комплексообразования положительна. Для равновесия [AuCl₄]⁻ + L \leftrightarrow [AuLCl₁]³⁻ⁱ + (4-i)Cl⁻ число молей реагирующих веществ и продуктов реакции остается неизменным. Возрастание энтропии при комплексообразовании, скорее всего, является следствием появления в растворе "размороженной" воды из гидратных оболочек ионов в результате реакций. Величина ΔG на всех стадиях комплексообразования отрицательна. Самопроизвольное протекание реакции комплексообразования определяется энтропийной составляющей.

Ключевые слова: золото, 2-метилимидазол, константы устойчивости **DOI:** 10.31857/S0044457X21060040

ВВЕДЕНИЕ

Координационные соединения *d*-переходных металлов с азотсодержащими гетероциклами характеризуются значительным фармакологическим эффектом и участвуют в ключевых процессах жизнедеятельности. Среди комплексных соединений Au(I) детально изучено золотосодержащее производное тиоглюкозы и триэтилфосфина, которое под названием Ауранофин было введено в клиническую практику еще в 1985 г. для лечения ревматоидного артрита. Показано [1], что терапевтический эффект ауранофина обусловлен его противовоспалительным и иммуносупрессивным действием. В работе [2] приведены данные о противоопухолевых свойствах комплексных соединений золота. Комплексные соединения золота (КСЗ) проявляют противоопухолевую активность in vivo на моделях ксенографтов опухолей человека и перевиваемых опухолей животных, а также обладают цитотоксическим эффектом *in vitro*, установленным на широкой панели клеточных линий опухолей человека. КСЗ проявляют цитотоксичность в отношении злокачественных опухолей, резистентных по отношению к соединениям платины. Процессы действия КСЗ и производных *цис*-платины имеют существенные различия. Основными мишенями для действия КСЗ, в отличие от соединений платины, являются белки, в том числе митохондриальная тиоредоксин-редуктаза и протеасома 26s, ингибирование которых соединениями золота ведет к индукции апоптоза.

Имидазолы наряду с химической активностью проявляют также высокую биологическую активность. Имидазольный цикл входит в состав незаменимой аминокислоты гистидина и является структурным фрагментом гистамина, пуриновых оснований, ряда лекарственных средств [3, 4]. Производные имидазола широко применяются в медицине. 2-Метилимидазол используется в качестве исходного сырья для получения противоинфекционных веществ. Широкое применение 2-метилимидазол нашел в производстве ионных жидкостей [5, 6]. Кроме того, он является распространенным отвердителем эпоксидных смол, причем используется как при обычных условиях, так и в процессах горячего отверждения, т.е. вызывает гелеобразование за разумные сроки только при повышенной температуре (от 80–100 до 200–250°C) [7].

На основе производных имидазола готовят препараты, применяемые для лечения гипертонии, сердечной недостаточности, ишемических нарушений, проходимости периферических сосудов, миокардиальной ишемии, диабетической нефропатии, глаукомы, заболеваний желудочнокишечного тракта и мочевого пузыря [8, 9].

Бензимидазол и его производные известны как ингибиторы селективной коррозии латуней в водных растворах и привлекают постоянное внимание [10, 11]. При использовании 2-меркаптобензимидазола для защиты латуни в 0.1 М NH₄Cl при рН 9.2 на ее поверхности каждый атом меди связывается с двумя лигандами, при этом образуется полимерная пленка, которая вызывает замедление электродных реакций [10].

В работе [12] определены составы соединений [MIm(MtIm)_x]L, полученных при взаимодействии сукцинитов, фумаратов кобальта(II) и меди(II) состава ML \cdot *n*H₂O с имидазолом и 2-метилимидазолом. Проведен анализ процесса термического разложения солей с помошью ЭСП и ИК-спектроскопии. Доказано участие в комплексообразовании пиридинового атома азота имидазола и атомов кислорода карбоксильных анионов. Спектрофотометрическим методом определены состав и устойчивость имидазолатсукцинатных комплексов кобальта(II) и меди(II) в водном растворе, показана их более высокая устойчивость по сравнению с монолигандными комплексами.

Авторами работ [13, 14] установлено, что кадмий(II) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в водном и водно-спиртовых растворах переменного состава образует четыре комплексные формы. При повышении температуры устойчивость комплексов уменьшается, а при добавлении неводного компонента увеличивается.

В работе [15] исследовано комплексообразование имидазола, 2-метилимидазола, бензимидазола, пиразола, 1,2,4-триазола и изучена их донорная способность по отношению к солям ряда ионов металлов (Cu⁺, Ag⁺, Pt²⁺, Pt⁴⁺, Cu²⁺). В этих комплексах лиганды ведут себя как монодентатные с координацией атома азота. Авторы работы [16] показали, что при взаимодействии хлорида меди с имидазолом местом локализации координационной связи является пиридиновый атом азота, и имидазол ведет себя как монодентатный лиганд. Это подтверждено квантово-химическим расчетом электронного строения, согласно которому наибольший отрицательный заряд сосредоточен на атоме азота N_3 (-0.1704), тогда как у остальных атомов N_1 , C_2 , C_4 , C_5 заряды равны 0.0465, 0.0833, 0.0128 и 0.0715 соответственно.

В обзорной статье [17] приведены данные по химии соединений золота в растворах. Авторы работы на основании литературных и собственных данных пришли к выводу что $E_{Au^{3+}/Au}^{\circ}$. можно принять равным 1.0 \pm 0.003 В. В этой же работе рас-

смотрена возможность акватации и гидролиз AuCl₄ в зависимости от pH и концентрации хлорид-ионов. Показано, что в солянокислых, но

разбавленных по AuCl₄ растворах наряду с диспропорционированием возможен процесс акватации:

$$AuCl_4^- + H_2O \leftrightarrow AuCl_3 + H_2O + Cl^-$$
.

При повышении рН протекает также и гидролиз по реакции:

$$AuCl_3 + H_2O \leftrightarrow AuCl_3OH^- + H^+$$

Авторы [18] для определения устойчивости димеркаптидных комплексов золота(III) использовали систему Au/AuCl₄⁻. В интервале концентраций AuCl₄⁻ 5 × 10⁻⁶–5 × 10⁻⁵ моль/л и Cl⁻ 0.05–1.0 г-ион/л экспериментально определены величины $E_{Au^{3+}/Au}^{\circ}$. При этом установлено, что величина E° изменяется в пределах 1.013–1.041 В. Среднее значение E° составило 1.03 ± 0.009 В.

Авторами работы [19] с помощью pH-метрического титрования изучено замещение ионов Cl⁻ на OH⁻ в комплексном анионе [AuCl₄]⁻. Константы равновесия ступенчатого замещения Cl⁻ на OH⁻ в водном растворе при 25°C равны: $lg\beta_1 =$ = 7.87, $lg\beta_2 = 14.79$, $lg\beta_3 = 20.92$, $lg\beta_4 = 25.98$. Исследована зависимость стандартного потенциала

 $E_{Au^{3+}/Au}^{\circ}$. от pH в растворе с [Cl⁻] = 1 моль/л и общей концентрацией золота(III) 1 моль/л. Из зависимости *E* от pH установлено, что потенциал системы Au/AuCl⁻₄ до pH 5 остается неизменным. Возрастание pH > 5 приводит к резкому уменьшению величины потенциала золотого электрода. Авторы работы считают, что во всей области pH > 4 растворы золота(III) являются термодинамически неустойчивыми, т.е. должны распадаться с выделением металлического золота, а при pH > 11 возможен также переход золото(III) \rightarrow золото(I).

Спектрофотометрическим методом в работе [20] при 298 К, I = 1 моль/л в кислом водном растворе изучены равновесия замещения хлоридионов в составе AuCl₄⁻ на пиридин (**ру**), 2,2дипиридил (**bipy**), 1,10-фенантролин (**рhen**). С учетом констант протонирования аминов для равновесия

$$\operatorname{AuCl}_{4}^{-} + \mathrm{L} = \operatorname{AuLCl}_{i}^{3i} + (4 - i)\operatorname{Cl}^{-}$$

константы равновесия составляют: $\lg \beta_1 = 3.3$ (ру), 8.2 (bipy), 9.5 (phen). В работе [21] спектрофотометрическим и потенциометрическим методами изучены равновесия замещения Cl⁻ на аммиак, этилендиамин (**en**), диэтиламин (**dien**) при 298 К. Показано, что для равновесия

$$AuCl_4 + NH_3 = AuCl_3(NH_3) + Cl_3$$

величина константы равновесия составляет $\lg\beta_1 = 6.73 \pm 0.09$, а стандартный потенциал системы (Au(NH₃)₄³⁺/Au⁰) = 0.52 В. Константы равновесия замещения

 $AuCl_{4}^{-} + ien = Auen_{i}Cl_{4-2i} + 2Cl^{-} + 2iH^{+}$ составляют $\lg \beta_{1} = 16.2$, $\lg \beta_{2} = 27.7$. Для равновесия

$$\operatorname{AuCl}_{4}^{-} + i\operatorname{dien} = \operatorname{AudienCl}^{2+} + 3\operatorname{Cl}^{-}$$

константа составляет $\lg \beta_3 = 22.7$.

В работах [22, 23] с использованием потенциометрического метода изучено комплексообразование золота(III) с триазолом и бензотриазолом. Показано, что оба органических лиганда образуют с золотом(III) четыре комплексные частицы. Установлено, что устойчивость комплексов с увеличением температуры уменьшается. Введение 1,2-бензенного радикала в молекулу триазола оказывает сушественное влияние на устойчивость образующихся комплексов. В работе [22] методом потенциометрии изучено комплексообразование золота(III) с 1-фурфурлиденамино-1,3,4-триазолом. Методом температурного коэффицента определены изменения энтальпии и энтропии реакции образования комплексов. Показано, что самопроизвольное протекание реакций комплексообразования определяется энтальпийной составляющей.

Анализ литературных источников показал, что экспериментальные данные о комплексообразовании золота с имидазолами немногочисленны. В работе [24] проведено исследование кинетики замещения гетероциклического лиганда на хлорид-ионы в составе плоскоквадратных комплексов состава AuCl₃(nu), где nu — ряд пятичленных N-донорных гетероциклических лигандов, в частности, имидазол и 2-метилимидазол. В настоящей работе также сообщается о синтезе моноядерных комплексов состава [Au(И)Cl₃] и $[Au(2-MM)Cl_3]$, причем идентичность синтезированных соединений подтверждена методами элементного анализа и ЯМР [24]. Установлено, что гетероциклические лиганды входят в состав координационных соединений в нейтральной форме. В то же время в упомянутой работе не проводилось исследование процессов комплексообразования в растворах, приводящих к формированию указанных комплексов, не определялись соответствующие константы устойчивости. Учитывая высокую биологическую активность золота(III), 2-метилимидазола, с научной и практической точки зрения актуальным является исследование комплексообразования в системе H[AuCl₄]–2метилимидазол–H₂O.

Цель настоящей работы — определение состава, устойчивости и термодинамических характеристик разнолигандных комплексов состава $[\operatorname{Au} L_i \operatorname{Cl}_{4-i}]^{-1+i}$ и в дальнейшем иследование их биологической и каталитической активности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений использовали 2-метилимидазол (L) и H[AuCl₄]. Раствор H[AuCl₄] готовили согласно методике, предложенной в [25]. Начальная концентрация H[AuCl₄] составляла 1 × 10^{-5} моль/л, концентрация 2-метилимидазола — 4 × 10^{-4} моль/л. Для исследования взаимодействия H[AuCl₄] с 2-метилимидазолом был использован гальванический элемент с переносом: Au/[AuCl₄]⁻ | Ag,AgCl/Cl⁻. Потенциометрическое титрование проводили на рН-метре МИ-150 из полумикробюретки вместимостью 5 мл с ценой деления 0.01 мл. В работе использовали слабокислый раствор H[AuCl₄] (pH 5) и водный раствор 2-метилимидазола (рН 10.4). Концентрация хлорид-ионов составляла 0.1 моль/л и поддерживалась добавлением в раствор KCl. Ионную силу создавали добавлением в раствор перхлората натрия (I=0.1 моль/л). Потенциометрическое титрование проводили 4-5 раз при каждой температуре. Потенциал системы устанавливался в течение 10-15 мин. Температуру в ячейке поддерживали постоянной при помощи водяного термостата ($\pm 0.5^{\circ}$ С). Равновесные концентрации золота(III), 2-метилимидазола, образующихся комплексов и их константы устойчивости были определены по программе KEV [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенный литературный обзор показал, что использование золотого электрода при потенциометрическом исследовании комплексообразования золота(III) связано с определенными ограничениями, обусловленными непостоянным значением электродного потенциала системы Au/[AuCl₄]⁻, а также процессами гидролиза при разбавлении раствора H[AuCl₄].

В этой связи перед исследованием процесса комплексообразования H[AuCl₄] с 2-метилимидазолом были проведены исследования по уста-



Рис. 1. Зависимость E от $-lg[AuCl_4]^-$, $C_{KCl} = 1$ моль/л, I = 0.1 моль/л.

новлению обратимости золотого электрода к $H[AuCl_4]$ и определению электродного потенциала этой системы. На рис. 1 приведена зависимость *E* от $-lg[AuCl_4]^-$ для системы Au/[AuCl_4]⁻.

Как видно из рис. 1, зависимость *E* от –lg[AuCl₄][–] имеет линейный характер с углом наклона 19.97 мВ, что удовлетворяет уравнению Нернста для электродов первого рода. Стандартный потенциал системы составляет 1038 мВ, что согласуется с литературными данными.

Для установления влияния гидролиза на электродный потенциал Au/[AuCl₄][–] нами изучена зависимость электродного потенциала этой системы от pH в растворе с [Cl[–]] = 0.1 моль/л и общей концентрацией золота(III) 3.59×10^{-3} моль/л. На рис. 2 приведена зависимость *E* от pH.

Как следует из рис. 2, в интервале pH 2.5–5 потенциал системы Au/[AuCl₄]⁻ остается постоянным, а начиная с pH 5.5 резко уменьшается, что является следствием протекания гидролитических процессов. На это указывают и авторы работы [19], изучавшие зависимость *E* от pH для этой системы. Авторы [19] также считают, что во всей области pH > 4 растворы золота(III) являются термодинамически неустойчивыми, т.е. должны распадаться с выделением металлического золота. С этим выводом мы не согласны, так как растворы H[AuCl₄] при pH 5 стабильны и при долгом хранении из них не выпадает осадок металлического золота.

Электродный потенциал системы [AuCl₄]⁻/Au по отношению к хлорсеребряному электроду при концентрации [AuCl₄]⁻ 1 × 10⁻⁵ моль/л равен 712 мВ. При добавлении к этой системе 2-метилимидазола в интервале температур 278–318 К наблюдается плавное уменьшение потенциала без каких-либо скачков. Такое изменение потенциала свидетельствует о том, что между H[AuCl₄] и 2-метилимидазолом протекает комплексообразо-



Рис. 2. Зависимость электродного потенциала от pH, $I = 0.1 \text{ моль/л: } 298 \text{ K}, C_{[AuCl_4]^-} = 3.59 \times 10^{-3} \text{ моль/л},$ $C_{\text{KCI}} = 0.1 \text{ моль/л}.$

вание и исключается изменение степени окисления Au(III) в процессе комплексообразования, так как происходит ее термодинамическая стабилизация.

В работе [27] приведено значение pK_a 2-метилимидазола. Используя значение pK_a 2-метилимидазола, мы установили, что максимальная доля накопления молекулярной формы 2-метилимидазола приходится на pH 10–10.5. Ниже pH 10 в растворе начинает накапливаться протонированная форма 2-метилимидазола. Поскольку в проведенных нами исследованиях исходный раствор 2-метилимидазола имел pH 10.4, можно предположить, что в реакции комплексообразования в основном участвует молекулярная форма этого соединения:

В табл. 1 приведены данные потенциометрического титрования $[AuCl_4]^-$ раствором 2-метилимидазола при 298 К и рассчитанные по программе KEV [26] равновесные концентрации [Au-Cl_4]⁻ и [L].

Для установления характера взаимодействия $H[AuCl_4]$ с 2-метилимидазолом с помощью данных потенциометрического титрования построена зависимость ΔE от $-lgC_L$, где $\Delta E = E_{Hav} - E_{B.K.T}$. Из рис. 3 видно, что зависимость ΔE от $-lgC_L$ имеет нелинейный характер, что свидетельствует о протекании ступенчатого процесса комплексообразования между $[AuCl_4]^-$ и 2-метилимидазолом (при образовании единственной комплексной частицы эта зависимость была бы линейной).

Общие константы устойчивости образующихся комплексов рассчитывали по программе KEV. Для расчета констант образования в программу

$E_{ m эксп}$, мВ	$C_{[\mathrm{AuCl}_4]} \times 10^6$	$C_{\rm L} \times 10^6$	$[AuCl_4]^- \times 10^8$	$[L] \times 10^{7}$	<i>Е</i> _{теор} , мВ
929.1	9.96	1.59	838	0.0191	929.8
925.7	9.92	3.17	677	0.0468	928.0
923.0	9.88	4.74	520	0.0903	925.7
919.4	9.84	6.30	367	0.167	922.8
915.3	9.80	7.84	266	0.326	918.6
910.7	9.77	9.38	113	0.714	912.7
904.8	9.73	10.9	51.2	1.54	905.9
901.0	9.69	12.4	26.1	2.73	900.1
896.8	9.65	13.9	14.9	4.15	895.3
892.5	9.62	15.4	9.16	5.78	891.2
888.5	9.58	16.9	5.77	7.67	887.2
884.5	9.54	18.3	3.79	9.74	883.6
879.7	9.51	19.8	2.42	12.3	879.8
876.4	9.47	21.2	1.57	15.3	876.0
870.9	9.43	22.6	0.999	18.8	872.2
867.1	9.40	24.1	0.608	23.4	867.9
862.9	9.36	25.5	0.372	28.8	863.7
858.7	9.33	26.9	0.226	35.1	859.5
854.7	9.29	28.3	0.136	42.9	855.1
851.0	9.26	29.6	0.0856	51.1	851.1
847.4	9.23	31.0	0.0532	60.9	847.1
843.9	9.19	32.4	0.0336	72.0	843.1
841.2	9.16	33.7	0.0228	82.9	839.8
837.7	9.12	35.0	0.0157	94.5	836.6
835.8	9.09	36.4	0.011	107.0	833.5
831.2	9.06	37.7	0.00804	120.0	830.9
827.4	9.03	39.0	0.00603	132.0	828.4
824.3	8.99	40.3	0.00459	145.0	826.1

Таблица 1. Данные потенциометрического титрования системы [AuCl₄]⁻ раствором 2-метилимидазола при 298 К. $C_{\rm L} = 4 \times 10^{-4}$ моль/л; $C_{\rm LAUCL} = 1 \times 10^{-5}$ моль/л, I = 0.1 моль/л

 $C_{\text{[AuCL]}}$, C_{L} – концентрации исходных веществ в каждой точке титрования.

вводили данные потенциометрического титрования, концентрации [AuCl₄]⁻ и 2-метилимидазола в каждой точке титрования, предположительно протекающие процессы, т.е. реакцию протонирования 2-метилимидазола, реакции комплексообразования между [AuCl₄]⁻ и 2-метилимидазолом:

$$H^+ + L = HL^+, \tag{1}$$

$$[\operatorname{AuCl}_4]^- + L = [\operatorname{AuLCl}_3] + \operatorname{Cl}^-, \qquad (2)$$

$$[AuCl_4]^- + 2L = [AuL_2Cl_2]^+ + 2Cl^-, \qquad (3)$$

$$[AuCl_4]^- + 3L = [AuL_3Cl]^{2+} + 3Cl^-,$$
(4)

$$[AuCl_4]^- + 4L = [AuL_4]^{3+} + 4Cl^-,$$
(5)

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 66 № 6

$$[AuCl_4]^- + HL^+ = [AuCl_3HL]^+ + Cl^-.$$
 (6)

Обработка данных потенциометрического титрования по программе KEV дает удовлетворительные результаты только для образования трех комплексных форм (реакции (2)–(4)). В табл. 2 приведены значения общих констант устойчивости комплексов золота(III) с 2-метилимидазолом при 278–318 К. Достоверность определения констант доказана удовлетворительным совпадением экспериментально найденных значений потенциалов с теоретическими (табл. 1).

Как видно из данных табл. 2, с увеличением температуры и ионной силы раствора наблюдает-

2021



Рис. 3. Зависимость ΔE от $-\lg C_L$ для системы H[AuCl₄]-2-метилимидазол в диапазоне 278–318 K, I = 0.1 моль/л: I - 278, 2 - 288, 3 - 298, 4 - 308, 5 - 318 K.

ся повышение значений общих констант устойчивости комплексов золота(III).

Для расчета термодинамических функций образования комплексов золота(III) с 2-метилимидазолом необходимы численные значения термодинамических констант устойчивости. В этой связи найденные при двух значениях ионной силы концентрационные константы устойчивости были использованы для определения термодинамических констант 2-метилимидазольных комплексов золота(III) с применением уравнения [28]:

$$\lg \beta_0 = \lg \beta_C - \Delta v z^2 A_r \left(\frac{I^{1/2}}{1 + 1.6I^{1/2}} - 0.05I \right) \alpha J.$$
(7)

Для расчета термодинамической константы устойчивости по уравнению (7) необходимо знать изменение концентрационной константы при переходе от ионной силы 1 к ионной силе 2 ($\alpha = \log \beta'_{\rm C} - \log \beta'_{\rm C}$), которая существенно зависит от свойств реагирующей системы и электролитической среды.

Величину $\Delta v z^2$ в уравнении (7) находили для каждой комплексной формы по формуле $\Delta v z^2 = = \Delta v z_{np,p}^2 - \Delta v z_{ucx,B}^2$. Образование монозамещен-

ного комплекса золота(III) с 2-метилимидазолом протекает по реакции:

$$[\operatorname{AuCl}_4]^- + L \leftrightarrow [\operatorname{AuLCl}_3] + \operatorname{Cl}^-.$$

Величина $\Delta v z^2$ для этой реакции равна $(-1)^2 - (-1)^2 = 0$. Для комплексов золота, содержащих две и три молекулы 2-метилимидазола, величины $\Delta v z^2$ будут равны 2 и 6 соответственно.

В табл. 3 приведены значения термодинамических констант устойчивости комплексов золота(III), рассчитанные по уравнению (7), при 278–318 К.

Сопоставление концентрационных и термодинамических констант устойчивости показало, что разница в величинах констант во многом зависит от численного значения Δvz^2 . Так, для реакции образования [AuLCl₃]⁺ значение Δvz^2 равно нулю, реакция изозарядная, поэтому разница в значениях констант незначительна. С увеличением величины Δvz^2 для ([AuL₂Cl₂]⁺ и [AuL₃Cl]²⁺) разница в величинах термодинамических и концентрационных констант возрастает.

В работе [29] методом потенциометрического титрования исследован процесс комплексообразования Au(III) с 1,2,4-триазолом при 298 К. При этом установлено, что Au(III) с 1,2,4-триазолом реагирует ступенчато. Сопоставление полученных нами данных с данными работы [29] показывает, что при взаимодействии Au(III) с 1,2,4-триазолом образуются четыре комплексные формы, а с 2-метилимидазолом — три. По устойчивости моно- и бизамещенные комплексы Au(III) с 2метилимидазолом превосходят таковые для 1,2,4триазола.

Термодинамические константы устойчивости использовали для определения термодинамических функций образования комплексов методом температурного коэффициента с использованием уравнения:

$$\lg \beta_i^0 = -\frac{\Delta H}{2.3R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{2.3R}.$$
(8)

ΤΥ	I = 0.1 моль/л			I = 0.2 моль/л		
1, К	$lg\beta_1 [AuLCl_3]^0$	$lg\beta_2\left[AuL_2Cl_2\right]^+$	$lg\beta_3 [AuL_3Cl]^{2+}$	$\lg \beta_1 \left[AuLCl_3 \right]^0 \ \lg \beta_2 \left[AuL_2 Cl_3 \right]^0$	$lg\beta_2\left[AuL_2Cl_2\right]^+$	$lg\beta_3 [AuL_3Cl]^{2+}$
278	6.95 ± 0.05	11.12 ± 0.05	17.4 ± 0.07	7.07 ± 0.04	12.44 ± 0.03	17.67 ± 0.08
288	7.52 ± 0.03	12.37 ± 0.04	18.34 ± 0.08	7.64 ± 0.01	13.35 ± 0.02	18.6 ± 0.08
298	8.04 ± 0.04	13.53 ± 0.03	19.23 ± 0.09	8.17 ± 0.05	14.19 ± 0.03	19.48 ± 0.05
308	8.53 ± 0.06	14.61 ± 0.02	20.06 ± 0.06	8.67 ± 0.03	14.98 ± 0.04	20.27 ± 0.06
318	9.0 ± 0.07	15.61 ± 0.01	20.85 ± 0.07	9.14 ± 0.04	15.72 ± 0.02	21.05 ± 0.06

Таблица 2. Величины общих констант устойчивости 2-метилимидазольных комплексов золота(III)



Рис. 4. Зависимость $\lg \beta_i^0$ от 1/T для комплексов: $1 - [\operatorname{AuLCl}_3]^0$; $2 - [\operatorname{AuL}_2\operatorname{Cl}_2]^+$; $3 - [\operatorname{AuL}_3\operatorname{Cl}_2]^{2+}$.

Поскольку уравнение (8) содержит два неизвестных, величины ΔH и ΔS были найдены графическим методом.

Величину ΔH определяли по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg \beta_i^0 = f(1/T)$ (рис. 4), а величину ΔS – по отрезку, отсекаемому этой прямой на оси ординат. Изменение изобарноизотермического потенциала рассчитывали по уравнению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Как видно из данных табл. 4, образование всех трех комплексных форм протекает с поглощением энергии (процесс эндотермический). Такое изменение теплосодержания системы отрицательно сказывается на самопроизвольном протекании реакции комплексообразования. Вместе с

Таблица 3. Величины термодинамических констант устойчивости комплексов золота(III) с 2-метилимидазолом в диапазоне температур 278–318 К

<i>Т</i> , К	$\lg\beta_1^0$	$\lg\beta_2^0$	$lg\beta_3^0$
278	6.93 ± 0.03	10.80 ± 0.04	16.81 ± 0.03
288	7.50 ± 0.04	12.10 ± 0.06	17.79 ± 0.07
298	8.02 ± 0.05	13.30 ± 0.03	18.71 ± 0.09
308	8.51 ± 0.03	14.41 ± 0.02	19.57 ± 0.08
318	8.98 ± 0.01	15.45 ± 0.05	20.38 ± 0.05

тем при образовании всех комплексных форм величина ΔS положительна. В результате реакций:

$$[\operatorname{AuCl}_4]^- + L \leftrightarrow [\operatorname{AuLCl}_3]^0 + \operatorname{Cl}^-,$$
$$[\operatorname{AuCl}_4]^- + 2L \leftrightarrow [\operatorname{AuL}_2\operatorname{Cl}_2]^+ + 2\operatorname{Cl}^-,$$
$$[\operatorname{AuCl}_4]^- + 3L \leftrightarrow [\operatorname{AuL}_3\operatorname{Cl}]^{2+} + 3\operatorname{Cl}^-$$

число молей реагирующих веществ и продуктов реакции остается неизменным. Возрастание энтропии при комплексообразовании, скорее всего, является следствием появления в растворе "размороженной" воды из гидратных оболочек ионов в результате реакций. Величина ΔG на всех стадиях комплексообразования отрицательна. Самопроизвольное протекание реакции комплексообразования определяется энтропийной составляющей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований установлено, что между H[AuCl₄] и 2-метилимидазолом протекает ступенчатое комплексообразование. Показано, что в реакции комплексообразования участвует молекулярная форма этого соединения. Данный вывод коррелирует с сообщением о получении комплекса состава [AuLCl₃]⁰ с нейтральным гетероциклическим лигандом в работе [24]. Обработка данных потенциометрического титрования по программе KEV дает удовлетворительные результаты для образования трех комплексных форм состава $[AuLCl_3]^0$, $[AuL_2Cl_2]^+$, $[AuL_3Cl]^{2+}$. Установлено, что с увеличением температуры устойчивость комплексов золота(III) повышается. Образование как моно-, так и бис- и трис-лигандного комплексов протекает с поглощением энергии. Вместе с тем при образовании всех комплексных форм величина ΔS положительна. Наиболее вероятной причиной возрастания энтропии при комплексообразовании является появление в растворе "размороженной" воды из гидратных оболочек ионов в результате реакций. Величина ΔG на всех сталиях комплексообразования отрицательна. Самопроизвольное комплексообразования протекание реакции определяется энтропийной составляющей.

Таблица 4. Величины термодинамических функций реакций образования 2-метилимидазольных комплексов золота(III)

Реакция образования комплексов	$\Delta H,$ кДж/моль	$\Delta G,$ кДж/моль	Δ <i>S</i> , Дж/(моль К)
$[AuCl_4]^- + L \leftrightarrow [AuLCl_3]^0 + Cl^-$	86.54 ± 0.77	-41.44 ± 0.34	444.42 ± 2.60
$[AuCl_4]^- + 2L \leftrightarrow [AuL_2Cl_2]^+ + 2Cl^-$	190.07 ± 1.38	-77.2 ± 0.11	896.77 ± 4.66
$[AuCl_4]^- + 3L \leftrightarrow [AuL_3Cl]^{2+} + 3Cl^-$	145.98 ± 1.24	-109.74 ± 1.38	858.14 ± 1.38

728

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Nardon C., Boscutti G., Fregona D. // Anticancer Res. 2014. V. 34. P. 487.
- 2. Корман Д.Б., Островская Л.А., Кузьмин В.А. // Вопросы онкологии. 2018. Т. 64. № 6. С. 697.
- 3. *Машковский М.Д.* // Лекарственные средства. 2002. Т. 2. № 14. С. 608.
- Машковский М.Д. // Лекарственные средства. 2005. Т. 2. № 15. С. 1200.
- Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D. // Appl. Catal. A. General. 2010. V. 373. P. 1.
- Jarosik A., Krajewski S.R., Lewandowski A., Radzimski P. // J. Mol. Liq. 2006. V. 123. P. 43.
- Мещеряков Ю.Я., Бухтиенко В.И., Плужников В.Н. и др. Эпоксидный олигомер для связующей композиции, способ его получения и способ получения связующей композиции на его основе. Пат. РФ. № 2221816. Заявл. 02.11.2001. Опубл. 10.07.2003.
- Тран Тхан Тун Синтез и физико-химические исследования комплексных соединений бромида меди(II) с азотсодержащими гетероциклическими основаниями. Автореф. ... дис. канд. хим. наук. М., 2007. 17 с.
- 9. Зайцева С.В., Зданович С.А., Койфман О.И. // Макрогетероциклы. 2012. Т. 5. № 1. С. 81.
- Assouli B., Srhiri A. // Idrissi. Corrosion. 2004. V. 60. P. 399.
- 11. *Вахрушев Я.М., Хохлачева Н.А.* // Экспериментальная и клиническая гастроэнтерология. 2010. № 4. С. 105.
- 12. Скорик Н.А., Филиппова М.М., Бухольцева Е.И. и др. // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 6. С. 806.
- 13. Мирзохонов Д.Ч., Мабаткадамзода К.С., Сафармамадов С.М. // Изв. Санкт-Петербургского гос. технол. ин-та. 2018. № 44. С. 3.
- Мирзохонов Д.Ч., Сафармамадов С.М., Мабаткадамова К.С. // ХХVII Междунар. Чугаевская конф. по коорд. химии. Нижний Новгород, 2017. С. 280.

- Зырянова И.А. Новые лиганды и металлокомплексы на базе функционально замещенных азолов. Автореф. ... дис. канд. хим. наук. Иркутск, 2003. 23 с.
- Шыйтыева Н., Малабаева А.М., Бердалиева Ж.И. // Химические науки. НАУ. 2016. Т. 21. № 5. С. 150.
- 17. Пищевицкий Б.И., Белеванцев В.И., Земсков С.В. // Изв. Сибирск. отд. АН СССР. 1976. № 4. С. 24.
- 18. *Чуйко Т.В., Тулюпа Ф.М., Аришкевич А.М. //* Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. № 6. С. 1602.
- 19. Миронов И.В., Харламова В.Ю. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 391. [Mironov I.V., Kharlamov V. Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 420. https://doi.org/10.1134/S0036023620030092] https://doi.org/10.31857/S0044457X20030095
- 20. *Миронов И.В., Цвелодуб Л.Д.* // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 1. С. 154.
- Миронов И.В., Цвелодуб Л.Д. // Журн. неорган. химин. 2000. Т. 45. № 4. С. 425. [Mironov I.V., *Tsvelodub L.D.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. № 3. Р. 361.]
- Сафармамадов С.М., Мубораккадамов Д.А., Мабаткадамова К.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. Вып. 5. С. 37.
- Сафармамадов С.М., Мубораккадамов Д.А., Мабаткадамова К.С. // Материалы республиканской научн.-теор. конф. профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ. Душанбе, 2018. С. 649.
- 24. *Pitteri B., Bortoluzzi M. //* Trans. Met. Chem. 2006. V. 31. P. 102.
- Мубораккадамов Д.А. Комплексообразование золота(III) с триазолами. Автореф. ... дис. канд. хим. наук. Душанбе, 2019. 26 с.
- 26. *Mehkov A.N., Gamov G.A.* // Talanta. 2019. V. 198. P. 200.
- 27. *Perrin H.H.* Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution: Supplement. London: International Union of Pure and Applied Chemistry, 1972.
- 28. Васильев В.П. // Аналитическая химия. М.: Высшая школа, 1989. Ч. І. 319 с.
- 29. Сафармамадов С.М., Мубораккадамов Д.А., Мабаткадамова К.С. // Изв. АН. РТ. 2015. № 160. С. 65.