

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СЕРЕБРА(I) С НЕКОТОРЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ТИОМОЧЕВИНЫ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2020 г. А. С. Самадов^{a,*}, И. В. Миронов^b, И. Г. Горичев^a,
О. В. Ковальчукова^c, А. Ф. Степнова^a

^a Московский педагогический государственный университет, ул. Кибальчича 6/3, Москва, 129164 Россия
^b Институт неорганической химии имени А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, 630090 Россия

^c Российский университет дружбы народов, Москва, 115419 Россия
*e-mail: s.s.rasul@mail.ru

Поступило в Редакцию 7 мая 2020 г.

После доработки 29 июня 2020 г.

Принято к печати 7 июля 2020 г.

Потенциометрически методом с использованием серебряного электрода изучены равновесия образования моноядерных и некоторых биядерных комплексов серебра(I) с тиомочевинной, *N*-ацетилтиомочевинной, тиосемикарбазидом, *N*-фенилтиомочевинной, *N,N'*-дифенилтиомочевинной при 25.0°C и *I* = 0.11 моль/л (0.01 М. HNO₃ + 0.1 М. NaNO₃) в водном растворе. Определены константы устойчивости комплексов. Устойчивость моноядерных комплексов практически одинакова для всех лигандов, кроме комплексов с ацетилтиомочевинной, для которых она ниже.

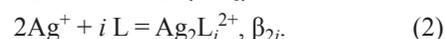
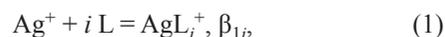
Ключевые слова: комплексообразование, ионы серебра(I), производные тиомочевины, константа устойчивости, потенциометрия

DOI: 10.31857/S0044460X20110141

Комплексные соединения серебра(I) с производными тиомочевины проявляют биологически активные свойства, в том числе антибактериальные [1] и противоопухолевые [2–4]. Предполагают, что эти свойства во многом определяются комплексообразованием ионов серебра(I) с N,S-донорными лигандами, обладающими широким спектром биологической активности [3, 5, 6]. Кроме того, тиомочевина и ее производные находят применение при извлечении благородных металлов, в том числе серебра, из различного сырья [7–11].

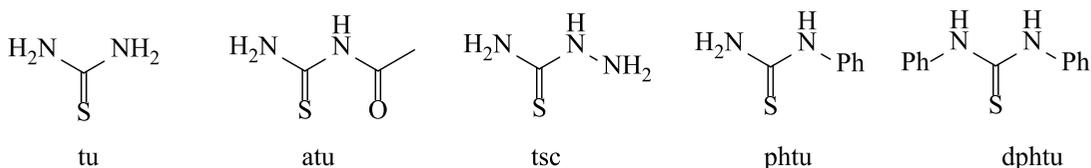
Несмотря на разнообразное применение координационных соединений тиомочевины и ее производных, данные об устойчивости комплексов металлов с этими лигандами в растворе очень ограничены. Особенно мало сведений о константах устойчивости комплексных соединений серебра(I) с N- и N,N'-замещенной тиомочевинной.

Равновесия образования комплексов серебра(I) с тиомочевинной изучены в работах [12–16]. В системе комплексов серебра(I) с тиомочевинной образуются устойчивые моно- (1) и биядерные (2) комплексы.



В моноядерных комплексах лиганд координирован к атому серебра(I) через атом серы, в биядерных – один из атомов серы мостиковый. Биядерный комплекс $\text{Ag}_2\text{L}_3^{2+}$ наиболее устойчив. При снижении c_{Ag} , несмотря на увеличение доли моноядерных комплексов, биядерные формы сохраняют значительный вклад в материальный баланс. Для комплексов серебра(I) с производными тиомочевины предполагаются аналогичные равновесия, поскольку заместители не связаны с донорным атомом S непосредственно, и нет оснований ожи-

Схема 1.



дать значительных изменений способа координации.

Производные тиомочевины находят широкое применение в биологии, в качестве ингибиторов коррозии, при извлечении благородных и цветных металлов из различных сред и сырья [11]. При сохранении приблизительно одинаковой способности к комплексообразованию они обладают разной растворимостью, например, тиомочевина хорошо растворяется в воде и ограниченно в этаноле, а N,N' -дифенилтиомочевина практически не растворима в воде (около 5×10^{-5} моль/л), но хорошо растворима в органических растворителях, включая CCl_4 . Для применения в биологии и для извлечения серебра из водных сред из-за очень низкой концентрации ионов металла (обычно ниже 10^{-5} моль/л), более важны константы равновесий моноядерного комплексообразования (1).

В качестве лигандов мы использовали тиомочевину (tu, схема 1), ацетилтиомочевину (atu), тиосемикарбазид (tsc), N -фенилтиомочевину (phtu) и N,N' -дифенилтиомочевину (dphtu).

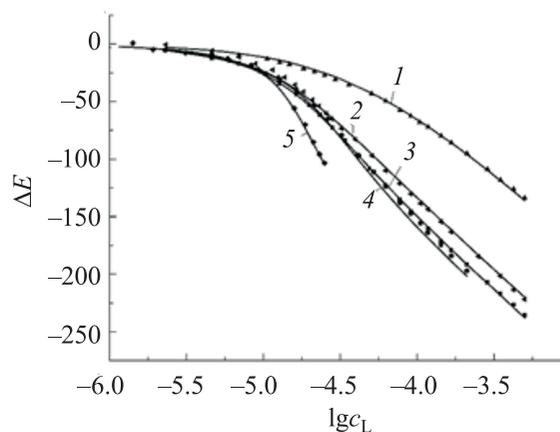
Изучение равновесий комплексообразования серебра(I) с указанными лигандами в водном растворе проводили потенциометрическим методом с серебряным электродом в области концентраций $c_{\text{Ag}^+} = (1-10) \times 10^{-5}$ моль/л и $c_{\text{L}} < 5 \times 10^{-3}$ моль/л ($c_{\text{dphtu}} < 5 \times 10^{-5}$ моль/л) при $I = 0.11$ моль/л (0.1 моль/л $\text{NaNO}_3 + 0.01$ моль/л HNO_3).

$$\Delta E = E - E_0 = 59.16 \lg([Ag^+]/c_{\text{Ag}^0}). \quad (3)$$

Зависимости (3) потенциалов (ΔE) серебряного электрода от $\lg c_{\text{L}}$ при $c_{\text{Ag}^0} = 1 \times 10^{-5}$ моль/л приведены на рисунке, E_0 – потенциал в начальной точке при $c_{\text{L}} = 0$. При относительно высоких концентрациях c_{L} зависимости (3) практически линейны, что указывает на небольшой вклад в этой области биядерных форм по сравнению с моноядерными. Близость наклона $(\Delta E / \Delta \lg c_{\text{L}})_{c_{\text{Ag}}}$ к теоретической величине (118 мВ/лог. ед.) указывает на малый вклад в материальный баланс системы форм с соотношением L/Ag^+ выше 2. Хотя такие формы возможны, например $\text{Ag}(\text{tu})_3^+$ [14], однако для их образования

требуется гораздо более высокая концентрация лиганда.

Полученные константы равновесий приведены в таблице. Системы включают моноядерные и биядерные комплексы. Равновесная концентрация лиганда [L] для них не может быть определена независимо, стандартные способы расчета констант с использованием функции образования (Бьеррума) или функции Ледена в данном случае неприменимы и был использован нелинейный метод наименьших квадратов (МНК). Общее количество точек для каждой системы составляло 30–50. 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_{min}^2) и рассчитываемый вклад этой формы в материальный баланс системы был мал, то ее исключали из расчета ($\text{Ag}_2\text{L}_4^{2+}$, $\text{Ag}_2\text{L}_5^{2+}$). Невысоким также



Зависимость потенциала серебряного электрода (ΔE_i , мВ) от логарифма общей концентрации лигандов (L), $c_{\text{Ag}^+} = 1 \times 10^{-5}$ моль/л. 1 – ацетиомочевина (atu); 2 – тиосемикарбазид (tsc); 3 – тиомочевина (tu); 4 – N -фенилтиомочевина (phtu); 5 – N,N' -дифенилтиомочевина (dphtu). Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – расчетные данные.

Константы устойчивости комплексов серебра с тиомочевинной (tu) и с ее *N*-ацетил- (atu), амино- (tsc), фенил- (phtu) и *N,N'*-дифенилпроизводными (dphtu) при 25°C ($I = 0.11$ моль/л, 0.1 М. NaNO₃ + 0.01 М. HNO₃)

L	lgβ ₁₁	lgβ ₁₂	lgβ ₂₁	lgβ ₂₂	lgβ ₂₃	lgβ ₁ [*]	lgβ ₂ [*]	q ^a
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 ^b	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
phtu	5.58 ± 0.15	10.76 ± 0.03	9.7 ± 0.6	15.0 ± 0.7	20 ± 1	5.64	10.83	1.3
dphtu	—	—	—	—	—	5.56	11.32	—

^a q — отношение S_{\min}^2 для обработок по двум параметрам (β_1^* и β_2^*) без учета биядерных комплексов к обработкам по полному набору констант.

^b Для тиомочевинной $\lg\beta_{24} = 24.4 \pm 0.5$.

был вклад Ag_2L^+ . Таким образом, из подсистемы биядерных комплексов наибольший вклад вносили лишь комплексы $\text{Ag}_2\text{L}_2^{2+}$ и $\text{Ag}_2\text{L}_3^{2+}$. Использование в качестве стартовой модели как подсистемы моноядерных комплексов с постепенным добавлением биядерных, так и подсистемы биядерных комплексов с последующим включением моноядерных, приводило к одинаковым значениям констант и S_{\min}^2 . Поскольку для нелинейных моделей однозначных способов оценки погрешностей не существует, то в таблице в качестве ошибок приведены интервалы изменения констант в пределах доверительной области S_{\min}^2 для $\alpha_{\text{дов}} = 0.95$.

Значительные погрешности для констант биядерных комплексов вызваны, в первую очередь, тем, что для их более точного определения требуются намного более высокие концентрации серебра c_{Ag} . Определение констант моноядерных комплексов возможно только, если вклад биядерных невелик. Для любого L обработка заведомо неполной модели системы, учитывающей только моноядерные комплексы (Ag^+ , AgL^+ , AgL_2^+), приводила к параметрам β_1^* и β_2^* , довольно близким к параметрам β_{11} и β_{12} , получаемым при обработке полной модели, учитывающей присутствие как моноядерных, так и биядерных форм (см. таблицу). Остаточная сумма квадратов 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 (как без включения биядерных комплексов, так и с включением) также приведены в табл. 1. 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 подсистему биядерных комплексов. Для *N,N'*-дифенилтиомочевинной (dphtu) в таблице представлены

только величины β_1^* и β_2^* , поскольку этот лиганд имеет крайне низкую растворимость в воде, и для него исследование проводили только при $c_{\text{Ag}} = 1 \times 10^{-5}$ моль/л. Биядерные формы при этих концентрациях не обнаруживаются, и указанные величины практически совпадают с β_{11} и β_{12} .

Соответствие между рассчитанными и экспериментальными данными иллюстрирует рисунок. Полученные величины констант пригодны для расчета связывания Ag^+ в растворе производными тиомочевинной, основной характеристикой которого является доля связанного иона металла ($1 - [\text{Ag}^+]/c_{\text{Ag}}$). Доля биядерных форм увеличивается с возрастанием концентрации серебра(I), а при постоянной c_{Ag} она максимальна в области $c_{\text{L}}/c_{\text{Ag}} \sim 1.5$, в которой образуется наиболее устойчивый комплекс $\text{Ag}_2\text{L}_3^{2+}$. Как показывает расчет, для тосемикарбазида в этих условиях при переходе от $c_{\text{Ag}} = 1 \times 10^{-5}$ к 1×10^{-4} моль/л она возрастает с 18 до 55%.

Поскольку исследование выполнено при постоянном значении pH = 2.0, то полученные константы можно считать условными. Однако использованные в качестве лигандов производные тиомочевинной протонируются в более кислой области [17, 18], например, для тиосемикарбазида $pK_a = 1.73$, при этом протонированию подвергается группа NHNH_2 , а не атом серы, участвующий в координации [19].

Таким образом, потенциометрическое исследование образования моноядерных и некоторых биядерных комплексов серебра(I) с тиомочевинной и ее производными в водном растворе при 25°C с использованием серебряного электрода показало, что устойчивость моноядерных комплексов для разных лигандов очень близка, за исключением комплексов с ацетилтиомочевинной, для которых она заметно меньше, вероятно, из-за влияния ато-

ма кислорода в лиганде на донорные свойства атома серы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами исследованы равновесия образования комплексов серебра(I) с тиомочевинной и рядом ее производных в водном растворе при 25°C. В рабо-

те использовали нитрат серебра(I) и нитрат натрия (ХЧ), тиомочевину (ОСЧ), *N*-ацетилтиомочевину (ЧДА), тиосемикарбазид (Ч), *N*-фенилтиомочевину (Ч), *N,N'*-дифенилтиомочевину (Ч), азотную кислоту (фиксанал). Исследование проводили потенциометрическим методом. Для этого измеряли ЭДС цепей (4).

Ag	c_{AgNO_3}, c_L	KNO_3 нас.	KCl нас.	AgCl, Ag (4)
	0.1 моль/л NaNO_3 , 0.01 моль/л HNO_3			

Солевой мост заполняли насыщенным раствором KNO_3 , чтобы избежать образования осадка AgCl на границе с исследуемым раствором. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод. Все потенциалы приведены относительно насыщенного хлорсеребряного электрода. Индикаторным электродом служила серебряная проволока (99.99%). ЭДС измеряли с помощью прибора ЭКСПЕРТ-001. С целью проверки обратимости серебряного электрода проводили измерения ЭДС цепи при $c_L = 0$ и переменной концентрации c_{Ag} от 1.0×10^{-5} до 1.0×10^{-3} моль/л в той же ионной среде. В этих условиях $c_{\text{Ag}} = [\text{Ag}^+]$. Наклон зависимости (5) составил $\theta = 59 \pm 2$ мВ, что соответствует теоретическому значению 59.16.

$$E = E^0 + \theta \cdot \lg c_{\text{Ag}} \quad (5)$$

Величина $E^0 = 591.4$ мВ с учетом потенциала насыщенного хлорсеребряного электрода (~200 мВ) тоже вполне соответствует стандартному потенциалу пары Ag^+/Ag . Все измерения потенциалов проводили при $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ в термостатированной ячейке. Использовали растворы AgNO_3 и лигандов с концентрациями $c_{\text{Ag}} = 1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4}$ моль/л и $c_L = 1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2}$ моль/л [в случае *N,N'*-дифенилтиомочевины $c_{\text{dphtu}} = (4-5) \times 10^{-5}$]. Для поддержания постоянства ионной силы раствора использовали 0.1 М. раствор NaNO_3 и 0.01 М. раствор HNO_3 . В ходе эксперимента раствор с заданной c_{Ag^0} титровали раствором лиганда и измеряли потенциал Ag электрода. Титрование для каждой серии c_{Ag^0} проводили не менее двух раз, различие показаний для параллельных титрований не превышало 2–3 мВ.

Способ обработки данных состоял в том, что для каждой экспериментальной точки проводи-

ли расчет равновесных концентраций всех форм из заданного набора (Ag^+ , L, AgL_i^+ , $\text{Ag}_2\text{L}_i^{2+}$) на основе известных общих концентраций (c_{Ag} и c_L) и констант равновесий первого приближения. Величины $[\text{Ag}^+]_{\text{exp}}$ в ходе титрования рассчитывали из значений потенциалов при помощи уравнения Нернста (6), где E_0 – потенциал электрода в исходном растворе с концентрацией c_{Ag^0} в отсутствие лиганда. Из рассчитанных и экспериментальных величин $[\text{Ag}^+]_{\text{calc}}$ и $[\text{Ag}^+]_{\text{exp}}$ находили значение целевой функции (7).

$$59.16 \lg([\text{Ag}^+]/c_{\text{Ag}^0}) = E - E_0, \quad (6)$$

$$S^2 = \Sigma(\lg[\text{Ag}^+]_{\text{calc}} - \lg[\text{Ag}^+]_{\text{exp}})^2, \quad (7)$$

$$S_{\text{дов}}^2 = S_{\text{min}}^2 [1 + m/(n-m)F(m, n-m, \alpha)]. \quad (8)$$

Далее, используя метод покоординатного спуска, варьируя значения констант и каждый раз заново рассчитывая равновесный состав во всех точках, добивались снижения S^2 до минимального значения S_{min}^2 . Экспериментальная погрешность измерения потенциалов мало изменяется в ходе титрования, а также от серии к серии. Такую обработку проводили как для отдельных серий, так и для всего набора данных. Способ полностью аналогичен нелинейному МНК с расчетом равновесного состава по заданному общему составу и по константам в отдельном блоке [20]. Для определения погрешности констант находили доверительную область S_{min}^2 при помощи выражения (8), где m – число определяемых параметров, n – число точек, F – коэффициент Фишера, α – уровень значимости (0.95) [21]. Далее варьировали поочередно каждую константу при фиксированных значениях остальных, пока рассчитываемая величина S^2 не станет равной $S_{\text{дов}}^2$. Найденные таким образом величины изменения констант приведены в качестве возможных ошибок.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dehno K.A., Shahsavani E., Nourollah F., Kucerakova M., Dusek M., Mazandarani R.* // *C. R. Chim.* 2017. Vol. 20. P. 534. doi 10.1016/j.crci.2016.09.001
2. *El-Ayaan U., Youssef M.M., Al-Shihry S.* // *J. Mol. Struct.* 2009. Vol. 936 P. 213. doi 10.1016/j.molstruc.2009.07.042
3. *Kovala D.D., Alexandratos A., Papageorgiou A., Yadav P.N., Dalezis P., Demertzis M.A.* // *Polyhedron.* 2008. Vol. 27. P. 2731. doi 10.1016/j.poly.2008.04.009
4. *Chandra S., Vandana* // *Spectrochim. Acta (A).* 2014. Vol. 129. P. 333. doi 10.1016/j.saa.2014.02.141
5. *Nadia D.N., Farina Y., Bohari M.Y., Nazlina I.* // *Malaysian J. Analyt. Sci.* 2017. Vol. 21 P. 560.
6. *Казакова Е.И., Дунина В.В., Потапов В.М.* // *Итоги науки и техники. Сер. Неорг. химия. Изд. ВИНТИ АН.* 1987. Т. 14. С. 40.
7. *Yun J.-I., Bhattarai S., Yun Y.-S., Lee Y.-S.* // *J. Hazard. Mater.* 2018. Vol. 344. P. 398. doi 10.1016/j.jhazmat.2017.10.050
8. *Calla-Choque D., Lapidus G.T.* // *Hydrometallurgy.* 2020. Vol. 192. P. 105289. doi 10.1016/j.hydromet.2020.105289
9. *Fupeng L., Jinliang W., Chao P., Zhihong L., Benjamin P.W., Mari L.* // *Hydrometallurgy.* 2019. Vol. 185. P. 38. doi 10.1016/j.hydromet.2019.01.017
10. *Yang T., Liang Z., Lvling Z., Xuanli H., Shying D., Yue L.* // *Hydrometallurgy.* 2018. Vol. 175. P. 179. doi 10.1016/j.hydromet.2017.11.007
11. *Losev V.N., Elsufiev E.V., Buyko O.V., Trofimchuk A.K., Horda R.V., Legenchuk O. V.* // *Hydrometallurgy.* 2018. Vol. 176. P. 118. doi 10.1016/j.hydromet.2018.01.016
12. *Ahmad S.* // *Trans. Met. Chem.* 2002. Vol. 27. P. 782.
13. *Самадов А.С., Горичев И.Г., Кузин А.В., Шелонцев В.А.* // *Познание и деятельность: от прошлого к настоящему. Матер. I Всерос. междисциплинар. науч. конф.* 2019. С. 368.
14. *Domenico De Marco* // *ISRN Inorg. Chem.* 2013. Vol. 2013. P. 1.
15. *Миронов И.В., Цвелодуб Л.Д.* // *ЖНХ.* 1996. Т. 41. № 2. С. 240.
16. *Lukinskas P., Savickaja I., Šukienė V., Lukinskas A.* // *J. Coord. Chem.* 2008. Vol. 61. N 16. P. 2528.
17. *Головнев Н.Н., Новикова Г.В., Лешок А.А.* // *ЖНХ.* 2009. Т. 54. № 2. С. 374; *Golovnev N.N., Novikova G.V., Leshok A.A.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2009. Vol. 54. N 2. P. 329. doi 10.1134/S0036023609020296
18. *Головнев Н.Н., Петров А.И., Лыхин А.О., Лешок А.А.* // *ЖНХ.* 2012. Т. 57. № 4. С. 661; *Golovnev N.N., Petrov A.I., Lykhin A.O., Leshok A.A.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 57. N 4. P. 596. doi 10.1134/S0036023612040092
19. *Braibanti A., Leporati E., Dallavalle F., Pellinghelli M.A.* // *Inorg. Chim. Acta.* 1968. N 2. P. 443. doi 10.1016/s0020-1693(00)87082-6
20. *Mironov I.V., Kal'nyi D.B., Kokovkin V.V.* // *J. Solution Chem.* 2017. Vol. 46. P. 989. doi 10.1007/s10953-017-0616-9
21. *Дрейпер Н., Смит Г.* *Прикладной регрессионный анализ. М.: Финансы и статистика, 1987. Т. 2. 352 с.*

Study of Silver(I) Complex Formation with Some Thiourea Derivatives in Aqueous Solution

S. Samadov^{a,*}, I. V. Mironov^b, I. G. Gorichev^a, O. V. Kovalchukova^c, and F. Stepnova^a

^a *Moscow State Pedagogical University, Moscow, 129164 Russia*

^b *A.V. Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia*

^c *Russian University of Friendship of Peoples, Moscow, 115419 Russia*

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

Received May 7, 2020; revised June 29, 2020; accepted July 7, 2020

The equilibrium processes of the formation of mononuclear and some binuclear silver(I) complexes with thiourea, *N*-acetylthiourea, thiosemicarbazide, *N*-phenylthiourea, and *N,N'*-diphenylthiourea 25°C and *I* = 0.11 M. (0.01 M. HNO₃ + 0.1 M. NaNO₃) in an aqueous solution were studied by potentiometry method with a silver electrode. The stability constants of the complexes were determined. The stability of mononuclear complexes is close for all ligands, except for complexes with *N*-acetylthiourea, for which it is lower.

Keywords: complexation, silver(I) ions, thiourea derivatives, stability constant, potentiometry