

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЗОЛОТА (I) С 2-МЕТИЛИМИДАЗОЛОМ

Д. Бахроми, С.М. Сафармамадзода, Д.А. Мубораккадамов

Дилшод Бахроми (ORCID 0000-0003-3566-2955), Сафармамад Муборакшо Сафармамадзода (ORCID 0000-001-7125-3262)*, Даврон Ахмаджонович Мубораккадамов (ORCID 0000-0001-5836-6281)

Кафедра неорганической химии, Таджикский национальный университет, просп. Рудаки, 17, Душанбе, Республика Таджикистан, 734025

E-mail: bah.phD93@mail.ru, sash65@mail.ru*, m.i.davron@mail.ru

Методом потенциометрического титрования исследован процесс комплексообразования Au (I) с 2-метилимидазолом. При добавлении к системе [AuCl₂]/Au 2-метилимидазола происходит плавное уменьшение электродного потенциала без каких-либо скачков. Нелинейность зависимости E от -lg[2МИ] (2МИ - 2-метилимидазол) свидетельствует о ступенчатом характере комплексообразования между [AuCl₂] и 2-метилимидазолом. Определены общие и термодинамические константы устойчивости комплексов в интервале температур 278-318 К (при T=298 К, $\lg\beta_{1[AuCl(H_2MI)]^+}^0=13,84\pm 0,03$; $\lg\beta_{1[Au_2MISCl]}^0=5,38\pm 0,05$; $\lg\beta_{2[Au(2MI)_2]}^0=10,60\pm 0,03$). Достоверность определения констант доказана удовлетворительным совпадением экспериментально найденных значений потенциалов ($E_{экс.}$) с теоретическими ($E_{теор.}$). С возрастанием температуры устойчивость комплексов увеличивается. Изменение ионной силы раствора незначительно влияет на устойчивость комплексов. Сравнение процессов комплексообразования золота (I) и золота (III) с 2-метилимидазолом показывает, что по устойчивости комплексы трехвалентного золота превосходят аналогичные комплексы золота (I). Термодинамические функции реакции образования комплексов рассчитывали методом температурного коэффициента. При этом величину Δ_rH^0 определяли по тангенсу угла наклона прямой $\lg\beta^0=f(1/T)$, а величину Δ_rS^0 по отрезку, отсекаемому этой прямой на оси ординат. Изменение изобарно-изотермического потенциала рассчитывали по уравнению $\Delta_rG^0=\Delta_rH^0-T\Delta_rS^0$. Замещение хлоридных ионов на молекулу 2МИ сопровождается положительным изменением ΔH , что уменьшает вероятность самопроизвольного протекания реакций. Для системы [AuCl₂] - 2МИ количество частиц, участвующих в реакции, остается неизменным, и положительное изменение ΔS обусловлено, скорее всего, освобождением молекул воды из гидратной оболочки исходных веществ и продуктов реакции.

Ключевые слова: золото (I), 2-метилимидазол, комплексообразование, константа устойчивости, термодинамические функции

COMPLEX FORMATION OF GOLD (I) WITH 2-METHYLIMIDAZOLE

D. Bakhromi, S.M. Safarmamadzoda, D.A. Muborakkadamov

Dilshod Bakhromi (ORCID 0000-0003-3566-2955), Safarmamad M. Safarmamadzoda (ORCID 0000-001-7125-3262)*, Davron A. Muborakkadamov (ORCID 0000-0001-5836-6281)

Department of Inorganic Chemistry, Tajik National University, Rudaki ave., 17, Dushanbe, 734025, Republic of Tajikistan

E-mail: bah.phD93@mail.ru, sash65@mail.ru*, m.i.davron@mail.ru

The complex formation process of Au (I) with 2-methylimidazole was studied by potentiometric titration. When 2-methylimidazole is added to the [AuCl₂]/Au system, the potential gradually decreases without any jumps. The nonlinearity of the dependence of E on -lg[2MI] indicates the stepwise nature of the complex formation between [AuCl₂] and 2-methylimidazole. The general and thermodynamic stability constants of the complexes were determined in the temperature range of 278-318 K (at T=298 K, $\lg\beta_{1[AuCl(H_2MI)]^+}^0=13.84\pm 0.03$; $\lg\beta_{1[Au_2MISCl]}^0=5.38\pm 0.05$; $\lg\beta_{2[Au(2MI)_2]}^0=10.60\pm 0.03$).

The reliability of the determination of the constants is proved by the satisfactory agreement between the experimentally found values of the potentials ($E_{ex.}$) with theoretical ones ($E_{theor.}$). As the temperature increases, the stability of the complexes increases. A change in the ionic strength of the solution has little effect on the stability of the complexes. Comparison of the process of complexation of gold (I) and gold (III) with 2-methylimidazole shows that the stability of the complexes of trivalent gold is superior to similar complexes of gold (I). The thermodynamic functions of the complex formation reaction were calculated by the temperature coefficient method. In this case, the value of $\Delta_r H^0$ was determined from the tangent of the slope of the direct dependence $\lg \beta^0 = f(1/T)$, and the value of $\Delta_r S^0$ was determined from the segment cut off by this straight line on the y-axis. The change in the isobaric-isothermal potential was calculated by the equation $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$. The substitution of chloride ions for a 2MI molecule is accompanied by a positive change in ΔH , which has a negative contribution to the spontaneous course of reactions. For the $[AuCl_2]^-$ - 2MI system, the number of particles participating in the reaction remains unchanged and the positive change in ΔS is most likely due to the release of water molecules from the hydration shell of the initial substances and reaction products.

Key words: gold (I), 2-methylimidazole, complex formation, stability constant, thermodynamic functions

Для цитирования:

Бахроми Д., Сафармамадзода С.М., Мубораккадамов Д.А. Комплексообразование золота (I) с 2-метилимидазолом. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 4. С. 27–34. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6713.

For citation:

Bakhromi D., Safarmamadzoda S.M., Muborakkadamov D.A. Complex formation of gold (I) with 2-methylimidazole. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 4. P. 27–34. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6713.

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы золота широко используются в технологических процессах при золочении металлов и сплавов. Самым распространенным способом золочения является электрохимический, в котором комплексы золота входят в состав электролита. В последние годы всё чаще для приготовления электролитов блестящего золочения используют комплексы золота с органическими лигандами [1]. Наиболее широкое реальное применение комплексов золота в медицине связано с терапией аутоиммунного заболевания – ревматоидного артрита [2].

Включение имидазольного ядра в структуру органических соединений является важным направлением в получении лекарственных средств [3]. Основными потребителями 2-метилимидазола являются предприятия – производители фармацевтических субстанций, использующие его в качестве исходного сырья для получения противоинфекционных препаратов (метронидазол, ирнидазол, тинидазол, диметридазол, 2-гидроксибензимидазол и др.) [4].

Образование и устойчивость комплексных соединений золота, находящегося в различных валентных состояниях в растворе, представляет значительный интерес. Авторами работы [5] исследо-

вано влияние различных факторов на окислительно-восстановительную устойчивость сульфитного комплекса золота (I) состава $[Au(SO_3)_2]^{3-}$ в кислых хлоридных растворах. Установлено, что в кислой области (pH = 2-4) даже при избытке сульфита среднее число ионов SO_3^{2-} , связанных с золотом (I), равно двум, ($\lg K_2 = 6,4 \pm 0,1$). В работе [6] изучено ступенчатое замещение сульфитного лиганда на тиосульфатный в комплексах золота (I): $[Au(SO_3)_2]^{3-} + S_2O_3^{2-} = [Au(SO_3)(S_2O_3)]^{3-} + SO_3^{2-}$ ($\lg \beta_1 = -0,35 \pm 0,15$), $[Au(SO_3)_2]^{3-} + 2S_2O_3^{2-} = [Au(SO_3)_2]^{3-} + 2SO_3^{2-}$ ($\lg \beta_2 = -0,99 \pm 0,05$). Опробован способ учета систематического влияния окисления сульфита кислородом воздуха при помощи отдельных серий измерений в условиях, близких к условиям основных экспериментов. В работе [7] сообщается о взаимодействии тиомалата (Тм) с $H[AuCl_4]$ спектрофотометрическим и потенциометрическим методами. Установлено, что Тм на начальном этапе при соотношении $[AuCl_4]^- : Тм = 1:0,5$ восстанавливает $[AuCl_4]^-$ до $[AuCl_2]^-$. Увеличение соотношения Тм от 0,5 до 1,5 по отношению к $[AuCl_4]^-$ приводит к образованию устойчивого комплекса золота (I) состава 1:1, а при избытке Тм в растворе образуется комплекс состава $[Au(Тм)_2]$. Миронов И.В. с соавторами в работе [8] спектрофотометрическим и рН-метрическим методом изучали равновесия с участием полимерных тиомалатных комплексов

золота(I) в водном растворе. Стандартный потенциал $AuTm_2^{5-}$ равен $E_{1/0}^0 = -0,260 \pm 0,025$ В.

В работе [9] было показано, что при потенциометрическом титровании $[AuCl_4]^-$ раствором тиопирина (ТП) на золотом электроде наблюдается четкий скачок потенциала при соотношении $[AuCl_4]^- : ТП = 1:2$. Проведенные расчеты показали, что объем израсходованного ТП на титрование $[AuCl_4]^-$ в точке эквивалентности соответствует восстановлению Au(III) до Au(I) по уравнению:
 $H[AuCl_4] + 2R - SH = H[AuCl_2] + R-S-S-R + 2HCl$.
 где: R – SH (тиопирин) R-S-S-R (окисленная форма тиопирина)

При дальнейшем титровании образующееся в растворе одновалентное золото вступает в комплексообразование с ТП. Линейный участок на зависимости ΔE от $(-lgC_{тп})$ после скачка потенциала соответствует комплексообразованию золота (I) с ТП.

Авторы работы [10] на примере $Au(phen)X_2^+$ (X-Cl, OH) изучали два важнейших процесса, сопровождающих применение таких комплексов: равновесие замещения Cl^- на OH^- и редокс- взаимодействие с глутатионом (GSH) в водном растворе. Равновесие $Au(phen)Cl_2^+ + iOH^- = Au(phen)X_2 - iOH^- + iCl^-$ характеризуется $lg\beta_1 = 8,39$ и $lg\beta_2 = 15,41$. Восстановление $Au(phen)X_2^+$ под действием GSH протекает быстро. Основными продуктами восстановления являются высокоустойчивые комплексы золота (III), полимерный $(AuGSH)_m$ и $Au(GSH)_2$. При недостатке GSH основным конечным продуктом его окисления является сульфоновая кислота GSO_3H , при избытке – дисульфид GSSG. Показано, что избыток phen на редокс-процесс не влияет, а взаимодействие $AuCl_2^-$ с phen в водном растворе проводил к быстрому диспропорционированию с выделением золота (0).

В работе [11] исследована кинетика замещения имидазола и 2-метилимидазола на хлорид-ионы в составе $AuCl_3(ИМ)$ и $AuCl_3(2МИ)$, где ИМ – имидазол, а 2МИ - 2-метилимидазол. В этой же работе методом элементного анализа и ЯМР изучены моноядерные комплексы состава $[Au(ИМ)Cl_3]$ и $[Au(2МИ)Cl_3]$. Установлено, что имидазол и 2-метилимидазол входят в состав координационных соединений в нейтральной форме.

В работах [12, 13] изучен процесс комплексообразования золота (III) и серебра (I) с 2-метилимидазолом потенциометрическим методом. С использованием программы KEV рассчитаны константы образования комплексов. Установлено, что даже при избытке 2-метилимидазола в растворе происходит замещение трех хлоридных ионов из

состава $H[AuCl_4]$. Рассчитаны общие константы устойчивости образующихся комплексов в широком интервале температур (при 298К: $lg\beta_1 = 8,04 \pm 0,04$; $lg\beta_2 = 13,53 \pm 0,03$; $lg\beta_3 = 19,23 \pm 0,09$). 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 ($\Delta vz^2 = \Delta vz_{пр.р}^2 - \Delta vz_{исх.в}^2$), где Δvz^2 – заряд ионов в растворе, $\Delta vz_{пр.р}^2$ – заряд ионов продуктов реакции, $\Delta vz_{исх.в}^2$ – заряд ионов исходных веществ. Установлено, что образование всех комплексных форм протекает с поглощением энергии. Работа [14] посвящена изучению процесса комплексообразования Au(III) с 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазолом в интервале 288-318 К. Определены общие константы устойчивости комплексов, показано влияние температуры и других факторов на процесс комплексообразования.

Несмотря на актуальность химии Au (I), которая сопровождается ежегодным ростом числа научных публикаций по данной тематике, координационная химия золота (I) с амидными лигандами недостаточно исследована. В этой связи настоящая работа посвящена исследованию взаимодействия $[AuCl_2]^-$ с 2-метилимидазолом и определению термодинамических характеристик реакции комплексообразования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали перекристаллизованный из воды 2-метилимидазол, который имел температуру плавления 142 °С, хлористый калий (ос. ч.), безводный сульфит натрия (х.ч.), бидистиллированную воду. $H[AuCl_4]$ готовили из 99,99% золота согласно методике, предложенной в [15]. Концентрацию золота и хлора в $H[AuCl_4]$ определяли по методикам [16, 17].

Рабочие растворы готовили восстановлением $[AuCl_4]^-$ до $[AuCl_2]^-$ сульфитом натрия ($AuCl_4^- + SO_3^{2-} + H_2O = AuCl_2^- + SO_4^{2-} + 2H^+ + 2Cl^-$), взятым с избытком, в присутствии KCl (0,1 моль/л) и добавки NaOH, чтобы избежать появления металлического золота вследствие диспропорционирования $[AuCl_2]^-$ [6].

В качестве индикаторного электрода для исследования комплексообразования $H[AuCl_2]$ с 2-метилимидазолом была использована золотая проволока 999,9 пробы. Электродом сравнения служил хлорид-серебряный электрод марки ЭВЛ-1МЗ про-

изводства «ИнтерМашСнаб». Потенциометрическое титрование проводили на рН-метре МИ-150 из полумикробюретки вместимостью 5 мл с ценой деления 0,01 мл (рН = 4,5). Ионную силу создавали путем добавления в раствор перхлората натрия ($I = 0,1$ моль/л). Потенциометрическое титрование проводили 2-3 раза при каждой температуре. Потенциал системы устанавливался в течение 10-15 мин. Температуру в ячейке поддерживали постоянной при помощи водяного термостата ($\pm 0,5$ °С). Равновесные концентрации $H[AuCl_2]$, 2-метилимидазола, образующихся комплексов и их константы устойчивости были определены по программе KEV [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Стандартный потенциал системы $[AuCl_2^-]/Au^0$ связан с концентрацией $[AuCl_2^-]$ в растворе уравнением Нернста. В соответствии с литературными данными [6], стандартный потенциал системы $[AuCl_2^-]/Au^0$ равен 1126 мВ. Рассчитанные нами потенциал системы $[AuCl_2^-]/Au^0$ (рис. 1) и тангенс угла наклона зависимости $E = f(\lg C_{[AuCl_2^-]})$ (59,12) находятся в удовлетворительном соответствии с литературными данными.

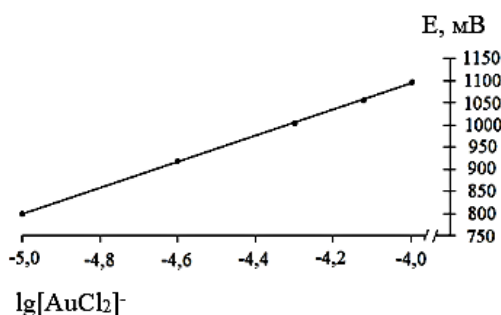
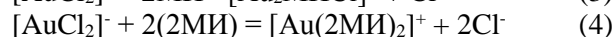
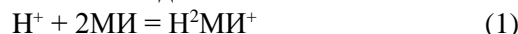


Рис. 1. Зависимость E от $-\lg[AuCl_2^-]$. $C_{KCl} = 0,1$ моль/л
Fig. 1. E dependence on $-\lg[AuCl_2^-]$. $C_{KCl} = 0,1$ mol/l

При добавлении к системе $[AuCl_2^-]/Au$ 2-метилимидазола в интервале 278-318 К происходит плавное уменьшение потенциала без каких-либо скачков (рис. 2). Подобное изменение потенциала свидетельствует о том, что между $H[AuCl_2]$ и 2-метилимидазолом протекает комплексообразование и исключается восстановление или окисление золота (I). Нелинейность зависимости E от $-\lg[2MI]$ свидетельствует о ступенчатом характере комплексообразования [19].

Для определения констант устойчивости комплексных частиц, которые образуются при взаимодействии $[AuCl_2^-]$ и 2-метилимидазола, использовали программу KEV. Исходными данными для

расчетов служили изменения потенциала системы $[AuCl_2^-]/Au^0$, концентрации $[AuCl_2^-]$ и 2-метилимидазола в каждой точке титрования, угол наклона зависимости электродного потенциала от логарифма концентрации. В расчетах учитывали реакцию протонирования 2-метилимидазола, а также возможные реакции комплексообразования между $[AuCl_2^-]$ и 2-метилимидазолом:



В табл. 1 приведены данные об изменении потенциала системы $[AuCl_2^-]/Au^0$ при потенциометрическом титровании ($E_{экс.}$), а также рассчитанные программой KEV величины $E_{теор.}$, равновесные концентрации $[AuCl_2^-]$, $[2MI]$, $[H(2MI)]^+$ и образующихся комплексных частиц.

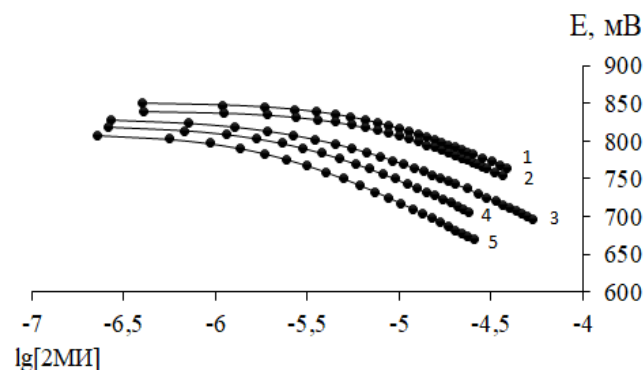


Рис. 2. Зависимость E от $\lg[2MI]$ для 2-метилимидазольных комплексов золота (I): $I = 0,1$ моль/л: 1-278 К; 2-288 К; 3-298 К; 4-308 К; 5-318 К

Fig. 2. Dependence of E on $\lg[2MI]$ for 2-methylimidazole complexes of gold (I): $I = 0,1$ mol/l: 1-278 K; 2-288 K; 3-298 K; 4-308 K; 5-318 K

Обработка данных потенциометрического титрования программой KEV показала (табл. 1), что при низких концентрациях 2-метилимидазола в растворе образуется комплекс, содержащий протонированную форму 2МИ по уравнению 2, далее происходит последовательное замещение хлоридных ионов на молекулу 2-метилимидазола по реакциям 3 и 4 с образованием комплексных частиц, содержащих одну и две нейтральные молекулы 2МИ. В табл. 2 приведены значения общих констант устойчивости комплексов золота (I) с 2-метилимидазолом, рассчитанные по программе KEV при двух значениях ионной силы. Достоверность определения констант доказана удовлетворительным совпадением экспериментально найденных значений потенциалов $E_{экс.}$ с теоретическими $E_{теор.}$ (табл. 1).

Таблица 1

Изменение потенциала системы $[\text{AuCl}_2^-]/\text{Au}^0$, при потенциометрическом титровании $[\text{AuCl}_2^-]$ раствором 2-метилимидазола и рассчитанные по программе KEV, величины $E_{\text{теор}}$, равновесные концентрации $[\text{AuCl}_2^-]$, $[\text{2MI}]$, $[\text{H(2MI)}]^+$ и комплексных частиц при 298 К. $C_{\text{2MI}}=4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{[\text{AuCl}_2^-]}=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. $I=0,1$ моль/л

Table 1. Changes in the potential of the $[\text{AuCl}_2^-]/\text{Au}^0$, system during potentiometric titration of $[\text{AuCl}_2^-]$ with a solution of 2-methylimidazole and calculated using the KEV program, E_{theor} values, equilibrium concentrations of $[\text{AuCl}_2^-]$, $[\text{2MI}]$, $[\text{H(2MI)}]^+$ and complex particles at 298 К. $C_{\text{2MI}}=4 \cdot 10^{-4}$ mol/l; $C_{[\text{AuCl}_2^-]}=1 \cdot 10^{-5}$ mol/l. $I=0.1$ mol/l

$E_{\text{экс.}}, \text{В}$	$E_{\text{теор.}}, \text{В}$	$[\text{AuCl}_2^-] \cdot 10^6$ моль/л	$[\text{2MI}] \cdot 10^6$ моль/л	$[\text{H2MI}]^+ \cdot 10^6$ моль/л	$[\text{Au(2MI)Cl}] \cdot 10^7$ моль/л	$[\text{Au(2MI)}_2]^+ \cdot 10^6$ моль/л	$[\text{AuCl(H2MI)}]^+ \cdot 10^6$ моль/л
0,827	0,826	8,31	0,27	1,26	1,09	0,0353	1,52
0,823	0,822	7,01	0,84	2,34	2,87	0,288	2,39
0,818	0,818	5,94	1,50	3,26	4,33	0,773	2,82
0,813	0,813	5,01	2,20	4,09	5,33	1,39	2,99
0,809	0,809	4,19	2,94	4,90	5,96	2,09	2,99
0,804	0,804	3,49	3,71	5,70	6,28	2,78	2,90
0,799	0,799	2,88	4,56	6,51	6,37	3,47	2,73
0,794	0,794	2,36	5,50	7,35	6,28	4,13	2,52
0,789	0,789	1,92	6,50	8,18	6,07	4,73	2,29
0,783	0,783	1,57	7,57	9,01	5,78	5,25	2,07
0,778	0,778	1,27	8,79	9,88	5,43	5,72	1,83
0,773	0,773	1,04	10,00	1,07	5,07	6,11	1,63
0,768	0,767	0,85	11,41	11,60	4,71	6,45	1,44
0,763	0,763	0,70	12,80	12,40	4,36	6,72	1,26
0,758	0,758	0,58	14,30	13,20	4,04	6,95	1,12
0,754	0,754	0,48	15,80	14,00	3,74	7,12	0,99
0,750	0,749	0,41	17,40	14,70	3,46	7,26	0,87
0,746	0,745	0,35	19,0	15,40	3,22	7,37	0,78
0,742	0,741	0,29	20,70	16,20	3,00	7,45	0,701
0,738	0,737	0,25	22,4	16,90	2,80	7,52	0,63
0,733	0,733	0,22	24,00	17,50	2,62	7,56	0,57
0,729	0,730	0,19	25,80	18,20	2,45	7,59	0,52
0,725	0,726	0,17	27,4	18,80	2,31	7,62	0,47

Таблица 2

Величины общих констант устойчивости 2-метилимидазольных комплексов золота (I) при разных ионных силах раствора

Table 2. Values of the general stability constants of 2-methylimidazole complexes of gold (I) at different ionic strengths of the solution

Т, К	I = 0,1 моль/л			I = 0,2 моль/л		
	$\lg \beta_1$ [Au(2MI)Cl]	$\lg \beta_2$ [Au(2MI) ₂] ⁺	$\lg \beta$ [Au(H2MI)Cl] ⁺	$\lg \beta_1$ [Au(2MI)Cl]	$\lg \beta_2$ [Au(2MI) ₂] ⁺	$\lg \beta$ [Au(H2MI)Cl] ⁺
278	3,69 ± 0,04	10,31 ± 0,01	13,71 ± 0,07	3,77 ± 0,01	10,40 ± 0,01	13,77 ± 0,03
288	4,09 ± 0,05	10,60 ± 0,02	13,88 ± 0,02	4,19 ± 0,04	10,71 ± 0,04	14,09 ± 0,02
298	4,47 ± 0,03	10,87 ± 0,02	14,04 ± 0,04	4,58 ± 0,03	11,00 ± 0,02	14,39 ± 0,03
308	4,83 ± 0,05	11,12 ± 0,03	14,19 ± 0,03	4,94 ± 0,02	11,28 ± 0,02	14,67 ± 0,05
318	5,16 ± 0,03	11,36 ± 0,01	14,33 ± 0,05	5,27 ± 0,04	11,53 ± 0,04	14,93 ± 0,06

Из данных таблицы видно, что с возрастанием температуры устойчивость всех комплексных форм увеличивается. Изменение ионной силы раствора незначительно влияет на устойчивость комплексов.

В работе [12] нами было показано, что $[\text{AuCl}_4^-]$ с 2-метилимидазолом реагирует ступенчато, образуя три комплексные частицы. При этом комплекс с протонированной формой 2МИ не образуется. Константы устойчивости комплексов трехвалентного золота превосходят таковые для

золота (I). Так если устойчивость монолигандного комплекса золота (I) с 2МИ составляет 3,69 лог.ед, то для комплекса золота (III) эта величина равна 7,14 лог.ед. Большая устойчивость комплексов золота (III) по сравнению с комплексами золота (I) отмечается и в литературных источниках [20, 21].

Для расчета термодинамических функций образования комплексов были рассчитаны численные значения термодинамических констант устойчивости с применением уравнения, предложенного

В.П. Васильевым [22]. В табл. 3. приведены значения термодинамических констант устойчивости комплексов золота (I) при 278-318 К.

Таблица 3

Величины термодинамических констант устойчивости комплексов золота (I) с 2-метилимидазолом при 278 – 318 К

Table 3. Values of thermodynamic stability constants of complexes of gold (I) with 2-methylimidazole at 278 – 318 K

T, K	$\lg\beta_1^0$ [Au(2МИ)Cl]	$\lg\beta_2^0$ [Au(2МИ) ₂] ⁺	$\lg\beta^0$ [Au(H2МИ)Cl] ⁺
278	3,68 ± 0,03	10,14 ± 0,04	13,54 ± 0,05
288	4,08 ± 0,04	10,42 ± 0,06	13,69 ± 0,04
298	4,46 ± 0,05	10,68 ± 0,03	13,84 ± 0,03
308	4,81 ± 0,03	10,93 ± 0,02	13,97 ± 0,04
318	5,14 ± 0,01	11,16 ± 0,05	14,10 ± 0,05

Сопоставление концентрационных и термодинамических констант устойчивости показало, что разница в величинах констант устойчивости незначительна и во многом зависит от численного значения $\Delta v z^2$.

Термодинамические функции реакции образования комплексов рассчитывали методом температурного коэффициента. При этом величину ΔrH^0 определяли по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg\beta^0 = f(1/T)$, а величину ΔrS^0 по отрезку, отсекаемому этой прямой на оси ординат. Изменение изобарно-изотермического потенциала рассчитывали по уравнению $\Delta rG^0 = \Delta rH^0 - T\Delta rS^0$ (табл. 4).

Из данных таблицы видно, что замещение хлоридных ионов на молекулу 2-метилимидазола сопровождается положительным изменением ΔrH^0 , что связано с разницей в энергиях связи Au-Cl и Au-2МИ. Положительное изменение ΔrH^0 уменьшает вероятность самопроизвольного протекания реакций. Энтропия системы при протекании реакции комплексообразования положительна. Изменение ΔrS^0 отражает термодинамическую вероятность данного состояния системы, и уменьшение числа частиц всегда вызывает отрицательные изменения ΔrS^0 , а выделение большого числа молекул воды из гидратных оболочек связано с положительным изменением энтропии. В изучаемой нами системе количество частиц, участвующих в реакции, остается неизменным, и положительное изменение ΔrS^0 обусловлено, скорее всего, освобождением молекул воды из гидратной оболочки каждого из реагентов. Увеличение ΔrS^0 вносит положительный вклад в самопроизвольное протекание реакции. Необходимо отметить, что подобное изменение термодинамических функций мы наблюдали и при исследовании комплексообразования Au (III) с 2-метилимидазолом [12].

Для определения области доминирования всех комплексных форм в системе [AuCl₂]⁻-2-метилимидазол – H₂O были построены диаграммы их распределения при 298-318 К. В качестве примера на рис. 3 приведены кривые распределения комплексов золота (I) с 2-метилимидазолом при 298 К.

Таблица 4

Величины термодинамических функций реакций образования 2-метилимидазольных комплексов золота (I)
Table 4. Values of thermodynamic functions for the reactions of formation of 2-methylimidazole complexes of gold (I)

Реакция образования комплексов	ΔrH^0 , кДж/моль	ΔrG^0 , кДж/моль	ΔrS^0 , Дж/(моль К)
[AuCl ₂] ⁻ + 2МИ ↔ [Au(2МИ)Cl] ⁰ + Cl ⁻	61,82 ± 0,28	-22,51 ± 0,39	292,83 ± 0,96
[AuCl ₂] ⁻ + 2(2МИ) ↔ [Au(2МИ) ₂] ⁺ + 2Cl ⁻	43,18 ± 0,36	-60,95 ± 0,22	349,47 ± 1,22
[AuCl ₂] ⁻ + (H2МИ) ⁺ ↔ [AuCl(H2МИ)] ⁺ + Cl ⁻	23,71 ± 0,49	-78,95 ± 0,38	344,51 ± 1,68

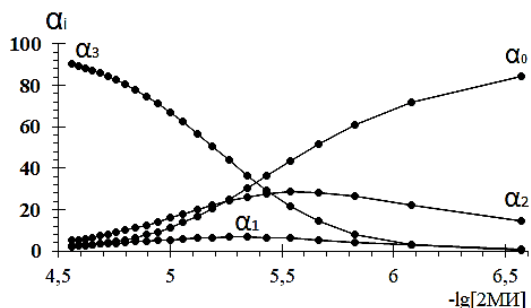


Рис. 3. Кривые распределения комплексов золота (I) с 2-метилимидазолом. I = 0,1 моль/л. T = 298 К: α_0 -[AuCl₂]⁻; α_1 -[Au(2МИ)Cl]; α_2 -[Au(H₂МИ)Cl]⁺; α_3 -[Au(2МИ)₂]⁺
Fig. 3. Distribution curves of gold (I) complexes with 2-methylimidazole. I = 0.1 mol/l. T = 298 K: α_0 -[AuCl₂]⁻; α_1 -[Au(2МИ)Cl]; α_2 -[Au(H₂МИ)Cl]⁺; α_3 -[Au(2МИ)₂]⁺

Как видно из диаграммы, в системе [AuCl₂]⁻-2-метилимидазол – H₂O на начальном этапе параллельно образуются комплексы состава [Au(2МИ)Cl] и [Au(H₂МИ)Cl]⁺. С увеличением концентрации 2-метилимидазола в растворе наблюдается переход монолигандного комплекса в [Au(2МИ)₂]⁺. Данные об образовании и распределении комплексов в зависимости от концентрации 2МИ нами использованы при разработке оптимальных методик их синтеза.

ВЫВОДЫ

На основании проведенных исследований установлено, что 2-метилимидазол с [AuCl₂]⁻ реагирует ступенчато. С возрастанием температуры

устойчивость комплексов увеличивается. Сравнение процессов комплексообразования золота (I) и золота (III) с 2-метилимидазолом [12] показало, что по устойчивости комплексы трехвалентного золота превосходят аналогичные комплексы золота (I). Золото (I) в соответствии с принципом жестких и мягких кислот и оснований относится к мягким кислотам [23]. В соответствии с более высокой степенью окисления золото (III) можно рассматривать

как более жесткую льюисову кислоту, чем золото (I), что, скорее всего, и определяет большую устойчивость комплексов золота (III) с 2МИ по сравнению с золотом (I).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Мубораккадамов Д.А., Сафармамадов С.М., Сангов М.М. Способ электролитического полирования золотых изделий. Матер. IV междунар. науч. конф.: «Вопросы физической и координационной химии». Душанбе. 2019. С. 60.
2. Вероника Миолани, Бруно Клари, Кришнасвама Рачу Кумар. Справочник по применению основных лекарственных и медицинских материалов Международного комитета «Фармацевты без границ». 2003. № VI. С. 4.
3. Kumara S., Pramod K.S., Nitin K. Imidazole and its biological activities: A review. *Der Chemica Sinica*. 2010. V. (3). P. 36-47.
4. Мальков В.С., Котельников О.А., Тугульдурова В.П., Грабченко М.В. Закономерности синтеза 2-метилимидазола и технология его получения. *Вест. Томск. гос. ун-та*. 2013. № 367. С. 200-202.
5. Миронов И.В., Харламова В.Ю. О свойствах сульфитного комплекса золота(I) в кислых хлоридных растворах. *Журн. неорган. химии*. 2016. Т. 61. № 8. С. 1100. DOI: 10.1134/S003602361608012X.
6. Миронов И.В., Харламова В.Ю. Комплексы золота (I) в сульфитно-тиосульфитных водных растворах. *Журн. неорган. химии*. 2016. Т. 61. № 1. С. 129. DOI: 10.1134/S0036023616010174.
7. Миронов И.В., Кальный Д.Б., Коковкин В.В. О равновесиях с участием комплексов золота(I) в сульфитно-тиокарбамидных средах. *Журн. неорган. химии*. 2014. Т. 59. № 11. С. 1603–1608. DOI: 10.1134/S0036023614110163.
8. Миронов И.В., Харламова В.Ю. О комплексах золота (I) с тиомалатом в водном растворе. *Журн. неорган. химии*. 2018. Т. 63. № 7. С. 933. DOI: 10.1134/S0036023618070173.
9. Бахроми Д., Сурайё С.Б., Сафармамадов С.М. Комплексообразование золота (III) с тиоперином. *Вестн. ТНУ*. 2019. Т. 61. № 3. С. 160.
10. Миронов И.В., Харламова В.Ю. Замещение Cl⁻ на OH⁻ в фенантролиновом комплексе золота (III) и его редокс взаимодействие с глутатионом в водном растворе. *Журн. неорган. химии*. 2022. Т. 67. № 7. С. 972-978. DOI: 10.1134/S0036023622070166.
11. Pitteri B., Bortoluzzi M. The replacement of five-membered N-donor heterocycles from aminotrichlorogold (III) complexes. A comparison with pyridines. *Transition Met. Chem*. 2006. 31. P. 1028–1033. DOI: 10.1007/s11243-006-0102-5.
12. Сафармамадзода С.М., Бахроми Д., Фрицкий И.О. Комплексообразование H[AuCl₄] с 2-метилимидазолом. *Журн. неорган. химии*. 2021. Т. 66. № 6. С. 721. DOI: 10.1134/S0036023621060048.
13. Сафармамадзода С.М. Мирзохонов Д.Ч., Мабаткадамзода К.С. Комплексообразование кадмия (II) с 2-метилимидазолом в водных и водно-спиртовых растворах.
1. Muborakkadamov D.A., Safarmamadov S.M., Sangov M.M. Method of electrolytic polishing of gold products. Proc. of the IV International Sci. Conf.: "Issues of Physical and Coordination Chemistry". Dushanbe, 2019. P. 60 (in Russian).
2. Veronica Miolani, Bruno Clari, Krishnaswama Rachu Kumar. Guide to the use of essential medicinal and medical materials of the International Committee "Pharmacists without Borders". 2003. V. VI. P. 4 (in Russian).
3. Kumara S., Pramod K.S., Nitin K. Imidazole and its biological activities: A review. *Der Chemica Sinica*. 2010. V. (3). P. 36-47.
4. Malkov V.S., Kotelnikov O.A., Tuguldurova V.P., Grabchenko M.V. Patterns of the synthesis of 2-methylimidazole and the technology of its production. *Vest. Tomsk. Gos. Univ*. 2013. N 367. P. 200-202 (in Russian).
5. Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. On the properties of gold(I) sulfite complex in acidic chloride solutions. *Zhurn. Neorg. Khim*. 2016. V. 61. N 8. P. 1100 (in Russian). DOI: 10.1134/S003602361608012X.
6. Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. Complexes of gold (I) in sulfite-thiosulfite aqueous solutions. *Zhurn. Neorg. Khim*. 2016. V. 61. N 1. P. 129 (in Russian). DOI: 10.1134/S0036023616010174.
7. Mironov I.V., Kalny D.B., Kokovkin V.V. On equilibria involving gold(I) complexes in sulfite-thiocarbamide media. *Zhurn. Neorg. Khim*. 2014. V. 59. N 11. P. 1603–1608 (in Russian). DOI: 10.1134/S0036023614110163.
8. Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. On complexes of gold (I) with thiomalate in aqueous solution. *Zhurn. Neorg. Khim*. 2018. V. 63. N 7. P. 933 (in Russian). DOI: 10.1134/S0036023618070173.
9. Bakhromi D., Surayo S.B., Safarmamadov S.M. Complex formation of gold (III) with thioperine. *Vestn. TNU*. 2019. V. 61. N 3. P. 160 (in Russian).
10. Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. Substitution of Cl⁻ for OH⁻ in the phenanthroline complex of gold (III) and its redox interaction with glutathione in aqueous solution. *Zhurn. Neorg. Khim*. 2022. V. 67. N 7. P. 972-978 (in Russian). DOI: 10.1134/S0036023622070166.
11. Pitteri B., Bortoluzzi M. The replacement of five-membered N-donor heterocycles from aminotrichlorogold (III) complexes. A comparison with pyridines. *Transition Met. Chem*. 2006. 31. P. 1028–1033. DOI: 10.1007/s11243-006-0102-5.
12. Safarmamadzoda S.M., Bahromi D., Fritsky I.O. Complex formation of H[AuCl₄] with 2-methylimidazole. *Zhurn. Neorg. Khim*. 2021. V. 66. N 6. P. 721 (in Russian). DOI: 10.1134/S0036023621060048.
13. Safarmamadzoda S.M., Mirzokhonov D.Ch., Mabatkadamzoda K.S. Complex formation of cadmium (II) with

- Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 10. С. 36-45. DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6201.
14. **Сафармамадов С.М., Мубораккадамов Д.А., Мабаткадамова К.С.** Комплексообразование золота (III) с 1-фурфурилиденамино-1,3,4- триазолом при 288 – 318 К. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 5. С. 37-43. DOI: 10.6060/tcct.2017605.5439.
 15. **Сафармамадов С.М., Мубораккадамов Д.А., Мабаткадамова К.С.** Комплексообразование золота (III) с 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазолом. *Вестн. ТНУ. Сер. естеств. наук.* 2015. № 1/5 (188). С. 154.
 16. **Турабджанов С.М. Рахмова Л.С., Отакузиева В.У.** Избирательное экстракционно-спектрофотометрическое определение золота (III) непосредственно в органической фазе. *Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.* 2019. № 8. 62 с.
 17. **Матвейко Н.П.** Определение хлора в нерудных материалах методом ионметрии. *Вестн. Витебск. гос. технол. ун-та.* 2010. № 18. С. 129.
 18. **Mehkov A.N., Gamov G.A.** KEV: a free software for calculating the equilibrium composition and determining the equilibrium constant using UV-Vis and potentiometric data. *Talanta.* 2019. V. 198. P. 200. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.01.107.
 19. **Сафармамадов С.М., Мубораккадамов Д.А. Мабаткадамова К.С.** Комплексообразование золота (III) с 1,2,4-триазолом. *Изв. АН РТ.* 2015. № 3(160). С. 65 - 72.
 20. **Миронов И.В., Цвелодуб Л.Д.** Равновесия замещения Cl⁻ на аммиак, этилендиамин, диэтиленetriамин в комплексе AuCl₄⁻ в водном растворе. *Журн. неорган. химии.* 2000. Т. 45. № 3. С. 425-430.
 21. **Миронов И.** Устойчивость аммиачного и аммиачно-хлоридного комплексов золота (I) в водном растворе. *Журн. неорган. химии.* 2007. Т. 52. № 6. С. 1032-1034. DOI: 10.1134/S0036023607050233.
 22. **Васильев В.П.** Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. шк. 1982. 319 с.
 23. **Кукушкин Ю.Н.** Химия координационных соединений. М.: Высш. шк. 1985. 457 с.
 - 2-methylimidazole in aqueous and water-alcohol solutions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 10. P. 36-45 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206310.6201.
 14. **Safarmamadov S.M., Muborakkadamov D.A., Mabat-kadamova K.S.** Complex formation of gold (III) with 1-furfurylideneamino-1,3,4-triazole at 288 – 318 K. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2017. V. 60. N 5. P. 37-43 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017605.5439.
 15. **Safarmamadov S.M., Muborakkadamov D.A., Mabat-kadamova K.S.** Complex formation of gold (III) with 1-furfurylideneamino-1,3,4-triazole. *Vestn. TNU. Ser. Estestv. Nauki.* 2015. N 1/5. (188). P.154 (in Russian).
 16. **Turabdzhанov S.M. Rakhmova L.S., Otakuzieva V.U.** Selective extraction-spectrophotometric determination of gold (III) directly in the organic phase. *Universum: Khim. Biol: Electron. Nauch Zhurn.* 2019. N 8. 62 p. (in Russian).
 17. **Matveiko N.P.** Determination of chlorine in non-metallic materials by ionometry. *Vestn. Vitebsk. Gos. Tekhnol. Univ.* 2010. N 18. P. 129 (in Russian).
 18. **Mehkov A.N., Gamov G.A.** KEV: a free software for calculating the equilibrium composition and determining the equilibrium constant using UV-Vis and potentiometric data. *Talanta.* 2019. V. 198. P. 200. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.01.107.
 19. **Safarmamadov S.M., Muborakkadamov D.A. Mabat-kadamova K.S.** Complex formation of gold (III) with 1,2,4-triazole. *Izv. AN RT.* 2015. N 3 (160). P. 65 – 72 (in Russian).
 20. **Mironov I.V., Tselodub L.D.** Equilibrium of substitution of Cl⁻ for ammonia, ethylenediamine, diethylenetriamine in the AuCl₄⁻ complex in aqueous solution. *Zhurn. Neorg. Khim.* 2000. V. 45. N 3. P. 425-430 (in Russian).
 21. **Mironov I.** Stability of ammonia and ammonia-chloride complexes of gold (I) in aqueous solution. *Zhurn. Neorg. Khim.* 2007. V. 52. N 6. P. 1032-1034 (in Russian). DOI: 10.1134/S0036023607050233.
 22. **Vasiliev V.P.** Thermodynamic Properties of Electrolyte Solutions. M.: Vyssh. shk. 1982. 319 p. (in Russian).
 23. **Kukushkin Yu.N.** Chemistry of coordination compounds. M.: Vyssh. shk. 1985. 457 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 23.08.2022

Принята к опубликованию 19.12.2022

Received 23.08.2022

Accepted 19.12.2022