

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

На правах рукописи

ХАРЛАМОВА Виктория Юрьевна

**ВЫСОКОУСТОЙЧИВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА(І)
С СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Миронов Игорь Витальевич

Новосибирск – 2018

Оглавление

Список сокращений и обозначений	4
Введение	5
Глава 1. Литературный обзор	10
1.1. Применение комплексов золота на практике.....	10
1.1.1. Электрохимическое золочение.....	10
1.1.2. Лекарственные препараты.....	12
1.1.3. Извлечение золота из руд и вторичного сырья.....	14
1.2. Методы исследования процессов с участием комплексов золота(I) в растворе.....	18
1.3. Известные данные о константах устойчивости комплексов золота(I) и золота(III)	21
1.3.1. Данные об устойчивости комплексов золота(III)	22
1.3.2. Данные об устойчивости комплексов золота(I)	23
1.3.2.1. Сульфитный комплекс.....	26
1.3.2.2. Тиосульфатный комплекс.....	27
1.3.2.3. Комплексы золота(I) с аминокислотами.....	28
1.3.2.4. Комплексы золота(I) с тиомалатом.....	29
Глава 2. Экспериментальная часть	32
2.1. Общая часть.....	32
2.2. Математическая обработка экспериментальных данных и расчет констант.....	33
2.3. Приготовление растворов.....	34
2.4. Протонирование лигандов.....	36

Глава 3. Результаты и обсуждение	40
3.1. Сульфитные комплексы золота(I)	40
3.1.1. Учет влияния окисления сульфита.....	40
3.1.2. Окислительно-восстановительная стабильность сульфитного комплекса золота(I)	43
3.1.3. Образование $\text{Au}(\text{SO}_3)\text{Cl}^{2-}$	47
3.2. Тиосульфатные комплексы золота(I).....	52
3.3. Комплексы золота(I) с кислотным остатком метионина.....	56
3.4. Комплексы золота(I) с кислотным остатком цистеина.....	60
3.5. Комплексы золота(I) с тиомалатом.....	69
3.5.1. Взаимодействие тиомалата с HAuCl_4	70
3.5.2. Образование $\text{Au}_m\text{TM}_{m+1}^*$ и деполимеризация.....	73
3.5.3. Протонирование комплекса $\text{Au}_m\text{TM}_m^{2m-}$	75
3.5.4. Определение констант равновесий и обработка данных.....	78
3.5.5. Расчеты общих констант устойчивости $(\text{Au}_4\text{TM}_4)^*$, Au_4TM_5^* и AuTM_2^*	81
3.5.6. Замещение TM^{3-} на другие лиганды	82
3.5.7. Сравнение с литературными данными	83
3.6. Изучение возможностей применения капиллярного электрофореза для изучения процессов с участием комплексов золота(III) и золота(I) ...	84
Заключение	90
Основные результаты и выводы	92
Список литературы	93

Список сокращений и обозначений

КЗЭ – капиллярный зонный электрофорез

НХСЭ – насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения

НВЭ – нормальный водородный электрод

A – оптическая плотность

AuX_i^{*} – сумма форм разной степени протонирования ($[AuX_i^*] = \sum [H_j AuX_i]$)

Cys²⁻ – кислотный остаток цистеина ($^-OOC-CH(NH_2)-CH_2-S^-$)

E⁰_{1/0} – стандартный потенциал, $AuX_2 + e^- = Au^0 + 2 X$

E⁰_{3/1} – стандартный потенциал, $AuX_4 + 2 e^- = AuX_2 + 2 X$

E^{0*} – эффективный стандартный потенциал, относящийся к указанным условиям

F – функция закомплексованности (Ледена)

I – ионная сила раствора

K – концентрационная константа указанного равновесия

l – длина оптического пути, см

Met⁻ – кислотный остаток метионина ($^-OOC-CH(NH_2)-CH_2-CH_2-S-CH_3$)

\bar{n} – функция образования (Бьеррума)

TM³⁻ – тиомалат (меркаптосукцинат, $^-OOC-CH(S^-)-CH_2-COO^-$)

tu – тиокарбамид (тиомочевина)

α_i – доля формы

β_i – полная константа образования ($M + i X = MX_i$)

или замещения ($MX_n + i Y = MX_{n-i} Y_i + i X$)

Введение

Актуальность работы

До конца 90-х годов XX века ежегодное число работ по химии комплексов золота, включая синтез новых соединений, было небольшим и многократно уступало аналогичным работам по химии комплексов других переходных металлов (железа, меди и др.). Это связано как со сложностью процессов с участием комплексов золота(III) и золота(I), особенно окислительно-восстановительных, так и с трудностями при их изучении. Интерес к химии золота резко вырос, когда внимание широкого круга исследователей обратилось в сторону получения и свойств наночастиц и золотого катализа, и с 1997 по 2007 гг. количество работ по золоту практически удвоилось – с 6500 до 12000 в год. Хотя при получении наночастиц речь идет об очень узкой области – восстановлении до золота(0), возникающие при этом задачи потребовали как знания химии золота, так и постановки новых исследований. Кроме того, оставались во многом нерешенными и прежние проблемы.

Комплексы золота имеют довольно широкое распространение. Высокоустойчивые комплексы золота(I) с серосодержащими лигандами применяют в медицине, в частности, в терапии ревматоидного артрита. Кроме того, их рассматривают как основную альтернативу цианидным комплексам в процессах электрохимического золочения. Предпринимаются многочисленные попытки использования серосодержащих лигандов вместо цианида в процессах извлечения золота из руд и другого сырья. Во всех этих случаях нужны данные о процессах в растворе и характеристиках этих процессов, в первую очередь, о константах равновесий. Эти данные могут позволить объяснить многие наблюдаемые эффекты и оптимизировать используемые процессы.

Степень разработанности темы исследования

К настоящему времени в литературе есть данные об устойчивости в растворе комплексов золота(I) с галогенид-ионами, аминами, некоторыми аминокислотами. Из комплексов с серосодержащими лигандами наиболее изучен дитиокарбамидный – Au_2^{+} . Существуют данные о дигидросульфидном комплексе $Au(HS)_2^{-}$. Сведения об остальных комплексах золота(I), в лучшем случае, представлены единичными работами. В то же время, есть много дополнительной информации, например, о спек-

трах, других свойствах, а также об отдельных процессах с участием рассматриваемых комплексов. Однако полных систематических исследований равновесий образования и сопутствующих процессов не проводилось. Например, полностью отсутствуют данные о протонированных комплексах в системах с аминокислотами и тиомалатом. Практически нет данных о смешанных комплексах. Кроме того, мало изучен вопрос об окислительно-восстановительном взаимодействии золота(III) с серосодержащими лигандами.

Цель работы – изучение высокоустойчивых комплексов золота(I) с серосодержащими лигандами в растворе.

В качестве объектов исследования были выбраны комплексы золота(I) с сульфит-ионом (SO_3^{2-}), тиосульфат-ионом ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), кислотными остатками метионина ($\text{OOC-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_3$) и цистеина ($\text{OOC-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-S}^-$), тиомалат-ионом (меркаптосукцинат, $^-\text{OOC-CH}(\text{S}^-)\text{-CH}_2\text{-COO}^-$). Выбор лигандов был обусловлен распространенностью и практическим использованием соответствующих комплексов. Кроме того, предполагалось изучить наиболее устойчивые комплексы данного типа и получить количественные данные о процессах с их участием.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- определение констант равновесий образования и других процессов с участием комплексов золота(I) с серосодержащими лигандами;
- изучение характеристик комплексов.

Научная новизна

Впервые изучено равновесие замещения сульфит-иона на тиосульфат-ион в сульфитном комплексе $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ с образованием $\text{Au}(\text{SO}_3)(\text{S}_2\text{O}_3)^{3-}$ и $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. Определены константы равновесий: $\lg \beta_1 = -0.35 \pm 0.15$, $\lg \beta_2 = -0.98 \pm 0.10$.

Впервые получена оценка константы замещения сульфит-иона на хлорид-ион в сульфитном комплексе $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ с образованием $\text{Au}(\text{SO}_3)\text{Cl}^{2-}$, $\lg K_1 = -6.46 \pm 0.11$.

Впервые изучено равновесие замещения хлорид-иона на кислотный остаток метионина в хлоридном комплексе AuCl_2^- . Определены константы: $\lg \beta_1 = 3.8 \pm 0.1$ и $\lg \beta_2 = 5.4 \pm 0.2$.

Изучены равновесия с участием цистеинатных комплексов золота(I), впервые определены константы образования бисцистеинатных депротонированного и протони-

рованных комплексов золота(I). Стандартный потенциал $\text{Au}(\text{Cys})_2^{3-}$ равен $E^0_{1/0} = -0.172 \pm 0.011$ В. Определены константы протонирования комплексов.

Впервые изучены равновесия и определены константы процессов с участием полимерного циклического тиомалатного комплекса золота(I): раскрытие цикла, деполимеризация, образование бистиомалатного комплекса. Предложен способ учета влияния многочисленных процессов протонирования комплексов в этой системе при помощи вспомогательных эффективных функций. Определена величина стандартного потенциала бистиомалатного комплекса AuTM_2^{5-} , $E^0_{1/0} = -0.260 \pm 0.025$ В. До этого в литературе для данной системы были только многочисленные качественные данные.

Впервые показано, что при взаимодействии тетрахлороаурата AuCl_4^- с тиомалатом основным продуктом является сульфоновая кислота, а не дисульфид, как считалось ранее.

Практическая значимость

Полученные результаты могут быть использованы для объяснения и прогнозирования процессов с участием комплексов золота(I). Данные для сульфитно-тиосульфатной системы могут использоваться для оптимизации составов бесцианидных электролитов золочения. Данные для комплексов золота(I) с серосодержащими аминокислотами и тиомалатом могут быть полезны при создании и применении медицинских препаратов на основе этих и родственных соединений, а также при изучении их биологической активности. Кроме того, полученные данные могут использоваться при разработке способов извлечения золота.

Методология и методы диссертационного исследования

Методология исследования включает в себя изучение различными методами высокоустойчивых серосодержащих комплексов золота(I).

Основными методами исследования были УФ-спектрофотометрия и рН-метрия. Дополнительно применяли потенциометрию с золотым и платиновым электродами, метод растворимости и капиллярный зонный электрофорез (КЗЭ).

Результаты измерений обрабатывали при помощи вспомогательных функций с применением стандартных процедур. В некоторых случаях использовали более

сложный способ, включающий многократный расчет равновесного состава с последовательным уточнением констант до достижения оптимального описания.

На защиту выносятся:

- результаты исследования равновесий образования высокоустойчивых комплексов золота(I) с серосодержащими лигандами: сульфит, тиосульфат, цистеинат, тиомалат;
- результаты исследования равновесий в системе полимерных тиомалатных комплексов;
- результаты исследования окислительно-восстановительного взаимодействия золотохлористоводородной кислоты с тиомалатом;
- результаты исследования протонирования комплексов в системах с цистеином и тиомалатом.

Личный вклад автора. Все эксперименты с привлечением различных методов были выполнены непосредственно автором. Постановка задач, планирование экспериментов, обсуждение, интерпретация и обобщение результатов проходили совместно с научным руководителем.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на XVII Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2016), XXI Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Екатеринбург, 2016), Всероссийской «Байкальской школе-конференции по химии» (Иркутск, 2017), XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Новосибирск, 2017), 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry (Нижний Новгород, 2017).

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 7 статей, из них 6 статей в рецензируемых российских журналах, 1 статья в рецензируемом зарубежном журнале. Все статьи входят в международную базу научного цитирования Web of Science. Также опубликованы тезисы 5 докладов на всероссийских и международных конференциях.

Степень достоверности результатов исследования

Достоверность представленных результатов основывается на высоком уровне проведения исследований, использовании надежных известных методов измерений и обработки, согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью разных методов.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертационная работа соответствует п.7. «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений. Реакции координированных лигандов» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 101 странице, содержит 25 рисунков и 4 таблицы, список литературы содержит 103 работы. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3), заключения, выводов и списка цитируемой литературы.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИНХ СО РАН. Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4. «Развитие научных основ направленного синтеза новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе» по проекту V.44.4.10. «Исследование комплексов золота, серебра и некоторых других переходных металлов в растворе: их получение, превращения и применение».

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Применение комплексов золота на практике

1.1.1. Электрохимическое золочение

Некоторые комплексы золота используются в технологических процессах, например, для золочения металлов и сплавов. Самым распространенным способом золочения является электрохимический, в котором комплексы золота входят в состав электролита. Чаще всего применяют цианидные комплексы золота $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, которые позволяют получать твердые покрытия. Однако в микроэлектронике использование фоторезистов не допускает применение щелочных сред. С другой стороны, продвижение в сторону нейтральных сред резко повышает опасность использования цианид-содержащих электролитов из-за выделения HCN (при катодном осаждении Au^0 высвобождается CN^-). В кислой среде выпадает осадок AuCN. Замена токсичных цианидных электролитов на другие более безопасные при сохранении качества покрытий является актуальной задачей [1].

Наиболее часто для приготовления нецианидных электролитов используют сульфитный комплекс золота(I). Его применение для золочения известно с середины XIX века [2]. Золотосульфитные электролиты традиционно привлекают внимание из-за их способности производить гладкие, яркие и пластичные покрытия. Наиболее важным свойством является их нетоксичность, а требования к обработке и утилизации намного ниже и проще, чем для цианидных электролитов. Однако сульфитные электролиты обладают высокой окислительно-восстановительной стабильностью к выделению золота только в щелочных средах [3]. При продвижении в нейтральную и особенно кислую область возможен процесс самопроизвольного разложения комплекса с выделением золота(0).

Электроосаждение золота из раствора, содержащего тиосульфатный комплекс золота(I), было известно еще в начале XX века [4], но этот комплекс никогда не использовался для приготовления электролитов для нанесения покрытия. Этот факт кажется необычным, если учитывать низкую токсичность тиосульфатного электролита и относительно высокую устойчивость комплекса $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. По-видимому, причиной является окислительно-восстановительная нестабильность тиосульфатного аниона. Он устойчив при небольших концентрациях и высоком pH, в то время как в кислых или нейтральных средах способен диспропорционировать с образовани-

ем коллоидной серы: $S_2O_3^{2-} = S^0 + SO_3^{2-}$. Протонирование сульфит-иона, $SO_3^{2-} + H^+ = HSO_3^-$, сдвигает это равновесие вправо. В то же время, попадание серы в покрытие недопустимо. Вероятно, что эти процессы препятствуют использованию электролитов на основе тиосульфатного комплекса золота(I) в промышленности. Таким образом, нецианидные ванны (электролиты), содержащие сульфит или тиосульфат в качестве единственного комплексообразователя, имеют ограниченное применение, в первую очередь из-за недостаточной окислительно-восстановительной стабильности систем.

Более успешными оказались разработки и применение электролитов, содержащих как тиосульфат, так и сульфит одновременно [5]. Было обнаружено, что ванны с двумя лигандами являются очень устойчивыми даже без добавления какого-либо дополнительного стабилизатора и могут работать в нейтральной и даже слабокислой среде. Несмотря на широкое практическое использование таких электролитов, информация о формах в растворе и их характеристиках очень противоречива. Существует множество электрохимических работ, посвященных рассмотрению различных электролитов, содержащих сульфитные комплексы золота(I) [5–9], но исследования процессов с их участием только единичные. Более того, во многих работах позитивное влияние добавок сульфита в золотосодержащий тиосульфатный электролит объясняется неким «стабилизирующим» влиянием, вообще не связанным с комплексообразованием. Однако, на наш взгляд, влияние сульфита более значимое. Во-первых, безусловно, важным является связывание сульфитом коллоидной серы с образованием $S_2O_3^{2-}$. Во-вторых, в растворе обязательно происходит образование сульфитного $Au(SO_3)_2^{3-}$ и смешанного $Au(SO_3)(S_2O_3)^{3-}$ комплексов. В то же время, упоминания о смешанных комплексах практически отсутствуют. Так, один из составов, предложенный Като и Окинакой [5] приведен в таблице:

Состав электролита	
NaAuCl ₄ ·2H ₂ O	0.06 M
Na ₂ SO ₃	0.42 M
Na ₂ S ₂ O ₃ ·2H ₂ O	0.42 M
Na ₂ HPO ₄	0.30 M
pH	6.0
<i>t</i>	60°C

Здесь очевидно указаны исходные компоненты и их концентрации. Сразу после смешения произойдет окисление части сульфита (возможно, что и тиосульфата тоже), а золото(III) восстановится до золота(I). Поскольку сульфитный комплекс заметно устойчивее тиосульфатного, то в растворе будут преобладать именно сульфитный и смешанный сульфитно-тиосульфатный комплексы. Возможно также, что указанная величина рН является ориентировочной, поскольку она несколько ниже (на одну единицу), чем следует из расчета с известными константами, в том числе, после их коррекции на ионную силу.

1.1.2. Лекарственные препараты

Использование соединений золота в медицине обозначается термином «хризотерапия». Наиболее широкое реальное применение комплексов золота в медицине связано с терапией аутоиммунного заболевания – ревматоидного артрита [10–12]. Начало положило сделанное Робертом Кохом в конце XIX века открытие бактериостатической активности цианидного комплекса золота(I) $K[Au(CN)_2]$ по отношению к туберкулезной палочке. По этой причине первое массовое применение соединений золота было связано с легочным туберкулезом. Поскольку в то время считалось, что ревматоидный артрит вызывается туберкулезом, то его тоже стали лечить препаратами на основе комплексов золота. Через некоторое время стало ясно, что в отношении туберкулеза комплексы золота не проявляют заметной активности. Кроме того, оказалось, что ревматоидный артрит не связан с туберкулезом. Тем не менее, в отношении ревматоидного артрита был обнаружен значительный эффект торможения развития заболевания. С тех пор комплексы золота служили средством лечения не только артрита, но и других ревматических и аутоиммунных заболеваний. Для этого испытывали и использовали многие высокоустойчивые комплексы, начиная с тиосульфатного. Из многих тиолатных комплексов золота, использовавшихся для терапии ревматоидного артрита, два остаются в активном клиническом применении: ауротиомалат натрия и ауротиоглюкоза, продаваемые под торговыми названиями Миокризин и Солганол.

Не считая общих и очевидных положений о том, что золото(I) ингибирует действие коллагеназы и что основная причина состоит в образовании очень прочных связей между золотом(I) и тиольными группами белков и ферментов, механизм действия комплексов золота(I) остается неясным, несмотря на их длительное и широкое применение.

Комплексы золота также интенсивно исследуются в связи с противоопухолевой активностью [13–16]. В основном, это относится к комплексам золота(III). Основной предпосылкой на начальном этапе было то, что золото(III) имеет конфигурацию d^8 и образует плоскоквадратные комплексы, которые являются изоэлектронными и изоструктурными аналогами комплексов платины(II), а комплексы платины, например, цисплатин *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] давно используются для лечения рака. Особенно привлекательным является важный для биологической активности момент, что комплексы золота(III) и платины(II) с одним и тем же лигандом имеют разный заряд и, следовательно, разную растворимость. То есть, если комплекс платины(II) нерастворим, то аналогичный комплекс золота(III) с подходящим противоионом может быть растворимым. Кроме того, очевидно, что побочные эффекты применения препаратов также могут оказаться различными. Впоследствии, по мере выполнения экспериментов, основания изменились, и на сегодняшний день многие исследователи считают, что механизм действия комплексов платины и золота различный.

Одно из исследовавшихся направлений состояло в том, чтобы получить комплексы с лигандами, имеющими противоопухолевую активность. То есть, роль золота в данном случае сводится к переносу лиганда, и нужно только, чтобы комплекс был достаточно устойчивым. В частности, исследовали комплексы золота(I) типа Ph₃PAu –R, где R = 5-фторурацил и 6-меркаптопурин, которые сами являются распространенными препаратами. Второе направление состояло в получении и исследовании именно комплексов, обладающих противоопухолевой активностью. Определенную роль здесь сыграла и аналогия с иммуномодулирующими эффектами антиартритных препаратов золота(I) (см. выше). Исследовался широкий круг комплексов, в основном, с азотсодержащими лигандами. Некоторые из них показаны на рис. 1 (во всех случаях внешнесферным анионом был хлорид- или перхлорат-ион).

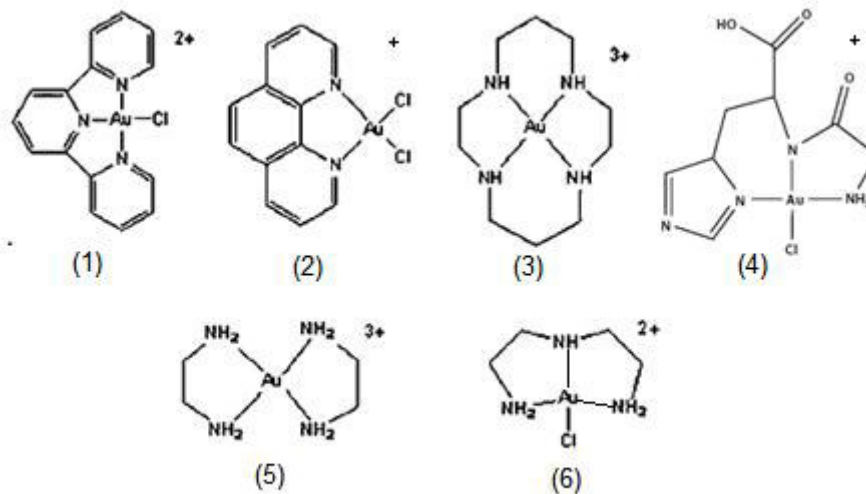
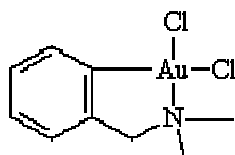


Рис. 1. Схематическое изображение комплексов $[\text{Au}(\text{terpy})\text{Cl}]^{2+}$ (1), $[\text{Au}(\text{phen})\text{Cl}_2]^+$ (2), $[\text{Au}(\text{cyclam})]^{3+}$ (3), $[\text{Au}(\text{GH})\text{Cl}]^+$ (GH – глицилгистидинат) (4), $[\text{Au}(\text{en})_2]^{3+}$ (5) и $[\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}]^{2+}$ (6)

Как следует из приведенного рисунка, в данном случае это известные комплексы золота(III) с полидентатными аминами. Тем не менее, в отношении целого ряда раковых клеток, судя по величинам IC_{50} , многие из них проявляют не меньшую, а во многих случаях и значительно более высокую активность по сравнению со стандартом *cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ [16]. Кроме того, некоторые комплексы оказались активны в отношении цисплатинрезистентных клеточных линий. Хорошие результаты также показали комплексы с *damp* (2-[(диметиламино)метил]фенил)



и порфириновыми лигандами. Ведутся исследования противоопухолевой активности и комплексов золота(I) [13]. Так, было показано, что ауротиомалат (миокризин) и ауротиоглюкоза (солганол) ингибируют рост опухоли. Они являются менее активными по сравнению с цисплатином, однако показывают более широкий диапазон эффективных доз и отсутствие значительной токсичности.

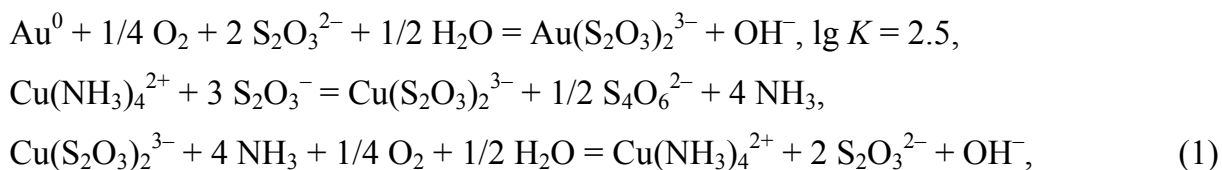
1.1.3. Извлечение золота из руд и вторичного сырья

В настоящее время более 80% золота извлекается из руд с применением химических методов. Основным методом извлечения является цианидный. Наиболее распространен способ, когда во время процесса раствор цианида просачивается через руду, содержащуюся в ваннах, чанах, колоннах или кучах. Под действием кислорода воздуха и цианид-ионов происходит растворение металлического золота с образованием

дицианидного комплекса золота(I): $4 \text{Au}^0 + 8 \text{CN}^- + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{Au}(\text{CN})_2^- + 4 \text{OH}^-$. Затем золото извлекается из раствора. Основным методом извлечения остается восстановление (цементация) цинком или алюминием. Нередко применяют адсорбцию на анионите или активированном угле [17]. Есть работы, в которых предлагают использовать экстракцию, например, при помощи аминов: $\text{R}_2\text{NH}_{\text{org}} + \text{H}^+_{\text{aq}} + \text{Au}(\text{CN})_2^-_{\text{aq}} = \{\text{R}_2\text{NH}_2^+ \text{Au}(\text{CN})_2^-\}_{\text{org}}$. [18].

Извлечение цианидными растворами имеет ряд известных существенных недостатков: длительность и полная неизбирательность процесса, сложность регенерации цианистых растворов, а главное – высокая токсичность соединений цианида. Поэтому уже давно ведутся поиски и разработка новых гидрометаллургических методов извлечения золота с использованием нетоксичных реагентов.

Наибольшее распространение получил тиосульфатный метод, который в настоящее время является основной многообещающей альтернативой цианированию [19]. Окислителем по-прежнему является кислород воздуха. Для ускорения процесса используют катализатор – редокс пару $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, а для стабилизации форм меди применяют аммиак. Для одной из опробованных схем уравнения реакций имеют вид:



а один из предлагаемых составов раствора включает 0.3 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.03 М CuSO_4 , 3 М NH_3 (рН 10.2) [20, 21]. Как сообщают авторы, достоинствами метода по сравнению с цианидным, помимо нетоксичности, являются: более быстрая кинетика извлечения; более простое извлечение золота из полученного раствора; возможность извлечения золота из некоторых руд, для которых цианидный способ неэффективен (карбонатных). Тиосульфатный метод является и более избирательным, по сравнению с цианидным, поскольку анион $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ образует комплексы преимущественно с ионами металлов класса Б (Au^+ , Ag^+ , Cu^+ ...), в то время как CN^- – практически со всеми, кроме щелочных и щелочноземельных.

Основными проблемами метода являются высокая концентрация аммиака и перерасход тиосульфата. Как следует из уравнений реакции, он расходуется не только на комплексообразование с золотом(I) и медью(I), но и на восстановление

меди(II) до меди(I). Основными способами извлечения золота из полученного раствора являются сорбция и экстракция [22]. При этом обычное извлечение сорбцией на активированном угле позволяет извлечь только около 50 % Au за 8 часов [23]. На процесс сильно влияет pH раствора и высокая концентрация тиосульфата. Применение анионитов значительно улучшает извлечение. Предложено немало экстракционных способов для извлечения золота, отличающихся выбором амина в качестве экстрагента, разбавителем и другими условиями.

Тиомочевина также является эффективным реагентом для растворения золота с точки зрения скорости процесса, степени извлечения и экологических проблем [24–27]. В кислых растворах в присутствии окислителей она растворяет золото с образованием комплекса $AuAu_2^+$. При оптимальных условиях степень извлечения золота может достигать 99% (pH 1–2, наличие кислорода и железа(III) в качестве окислителя и катализатора). Другими преимуществами тиомочевины являются низкая чувствительность к неблагородным металлам и приемлемое извлечение золота из трудноперерабатываемых руд. Недостатком тиомочевины является ее высокий расход во время процесса из-за окисления.

Давно и успешно развивается способ микробиологического выщелачивания [19, 28, 29]. Он основан на использовании различных микроорганизмов и биологических культур. Их действие очень многообразно. Например, для улучшения условий извлечения золота из сульфидных руд предложен способ использования бактерий, которые генерируют энергию из окисления серы и железа и, таким образом, катализируют разложение сульфидных минералов [19]. Эти бактерии могут использоваться для высвобождения инкапсулированных зерен золота. Каталитический эффект заключается в следующем: элементарная сера образуется в реакциях окисления, включающих железо(III) и сернистый минерал, вследствие чего на поверхности частиц образуется серное покрытие. Покрытие препятствует дальнейшему окислению минерала и, следовательно, закрытые частицы золота не могут быть извлечены путем обычного выщелачивания. Бактерии окисляют покрытие серы и увеличивают пористость частиц сульфида. Кроме того, бактерии окисляют железо(II) до железа(III), что снова необходимо для разложения сульфида. Однако, в большинстве случаев постоянно вырабатываемые микроорганизмами вещества (особенно серосодержащие) могут являться эффективными лигандами для золота(I), что является необходимым условием растворения металлического золота. Именно поэтому развитие микробиологиче-

ского выщелачивания всегда сопровождалось исследованиями комплексообразования золота(I) с биологически активными лигандами [29]. Важно и то, что серосодержащие лиганды обычно сами неустойчивы к окислению кислородом воздуха. Наличие микроорганизмов позволяет поддерживать их концентрацию.

Самым важным преимуществом биовыщелачивания является минимальный ущерб, который оно наносит окружающей среде. Способ является эффективным и чистым, но существуют и некоторые недостатки, такие как медленная скорость реакций и сложный контроль процесса. Кроме того, как обычно, на процесс оказывают большое влияние многие факторы, такие как pH, температура и т. д.

Содержание золота во вторичном сырье, как правило, намного выше, чем в рудах – обычно более 0.1 % от общей массы по сравнению с приблизительно 0.005 % для руды. Объемы, наоборот, гораздо меньше. Это позволяет использовать компактные закрытые аппараты (например, автоклавы) и более «жесткие» методы, вплоть до обычного гидрохлорирования. Из-за низкой скорости кислород в качестве окислителя используется редко. Было предложено множество методик для разного вида сырья, различающихся видом окислителя и лиганда (иодид, роданид, тиомочевина, тиосульфат).

Для электропроводящего сырья удобным способом растворения является анодное окисление [6, 30–33]. В качестве лигандов предлагали иодид, тиосульфат и тиомочевину, а также их комбинации с сульфитом. Рассмотрим лишь один пример.

При анодной поляризации золото растворяется в кислых растворах тиомочевины с выходом по току, близким к 100 %. При этом оно почти все осаждается на катоде. Однако кислые среды неудобны для практического применения, поскольку в этих условиях из-за присутствия кислоты растворяется не только золото, но и другие металлы (неблагородные). В то же время, в щелочной среде, где большинство неблагородных металлов пассивируется пленками оксидов или гидроксидов, золото в тиомочевине совершенно не растворяется. Не растворяется оно и в растворах сульфита натрия (ни при каком pH). Однако оказалось, что с высоким выходом оно растворяется в щелочных смешанных сульфитно-тиомочевинных растворах. По мнению авторов [33] причина состоит в образовании сульфитного и смешанного сульфитно-тиокарбамидного комплекса золота(I) в растворе и особенностях механизма электродного процесса на аноде, включающего образование формамидиндисульфида.

1.2. Методы исследования процессов с участием комплексов золота(I) в растворе

Набор методов, так или иначе используемых для исследования процессов комплексообразования в растворе (кинетики и равновесий), довольно широк [34]. Однако лишь некоторые из них позволяют надежно получать достаточно точную количественную информацию о характеристиках процессов, например, о константах равновесий. Остальные либо имеют уточняющий характер, либо ограничены узким кругом объектов или жесткими условиями применения, либо имеют другое предназначение. Так, спектроскопии ЯМР и КР, помимо особенностей выбора объектов, обычно требуют довольно высоких концентраций форм (около 0.1 М и более), что не всегда возможно. Вольтамперметрические методы обычно зависят от множества условий и кинетики электродных процессов, а также требуют допущений. Хроматография (ВЭЖХ) и капиллярный электрофорез совершенно непригодны для более или менее сложных систем с быстрым установлением равновесия, когда промежуточные формы, например, смешанные комплексы не могут существовать самостоятельно без остальных форм. При разделении такие формы немедленно превращаются в более устойчивые, обычно крайние. Поэтому основными методами, пригодными для указанной выше цели получения констант, остаются традиционные – потенциометрия (включая рН-метрию) и УФ-спектрофотометрия. Нечасто для изучения равновесий используется также метод растворимости, когда дополнительно к равновесиям в растворе существует еще равновесие с осадком известного и постоянного состава, которое можно изучить отдельно. Метод имеет несколько вариантов, один из которых был применен в работе [35]. Он основан не на достижении равновесия с заранее полученным осадком, а на определении условий появления первых исчезающих следов осадка, когда количества компонентов, перешедших в осадок, еще очень малы по сравнению с количествами компонентов в растворе. Похожий вариант метода использован и в настоящей работе при изучении комплексов золота(I) с цистеином. Аналогично методу растворимости, в качестве дополнительных равновесий можно использовать сорбционные и экстракционные. Однако, поскольку адсорбироваться и экстрагироваться обычно могут несколько форм, то такие исследования являются более сложными и применяются очень редко. Достаточно точным методом также является калориметрия, которая, в принципе, позволяет получать не только константы равновесий, но и энтальпии ступеней. Однако ее чаще всего

применяют для изучения обычных ступенчатых процессов и очень редко для сложных систем.

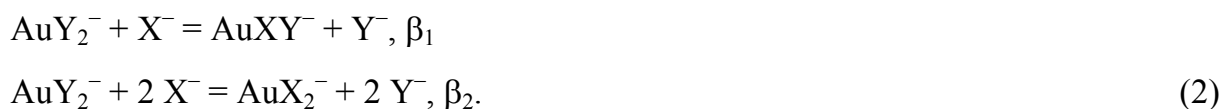
Описанное выше полностью относится к комплексам золота(I). Например, метод ЯМР ^1H и ^{13}C применяли к изучению растворов моноиомалатного комплекса (миокризина) при $C_{\text{Au}} > 0.2 \text{ M}$ [36]. Полученная информация относится к особенностям строения молекул и ионов комплекса при различных рН и C_{Au} , однако данных о равновесиях получено не было. Метод КР применяли при исследовании равновесий в системе сульфитно-тиосульфатных комплексов [37]. Полученные данные позволили только подтвердить, что в растворе, скорее всего, присутствуют три комплекса, другой информации о равновесиях из КР спектров не получено. Метод масс-спектрометрии применяли в работе [38] для изучения моноиомалатного комплекса золота(I). Из полученных данных авторы сделали вывод, что комплекс представляет собой циклический тетрамер. Метод растворимости применяли чаще. Например, его использовали при определении стандартного потенциала дисульфитного комплекса золота(I) $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ (осадок – этилксантогенат золота(I)) [39]; а также при исследовании равновесий с сульфидными формами (осадок – Au_2S) [40] и при изучении равновесий замещения Γ в AuI_2^- на ряд лигандов, включая глицинат [35].

Значительная часть исследований комплексов золота(I) была выполнена потенциометрически с использованием золотого электрода [41]. В частности, с его помощью были изучены галогенидные комплексы. В ходе этих исследований было показано, что для получения правильных значений требуется не только присутствие комплекса золота(I) в растворе, но и установление равновесия диспропорционирования $3 \text{AuX}_2^- = 2 \text{Au}^0 + \text{AuX}_4^- + 2 \text{X}^-$. В противном случае показания были нестабильны и плохо воспроизводимы. В дальнейшем были попытки применения золотого электрода и для других систем, однако оказалось, что он пригоден далеко не везде. Часто показания двух электродов в одном растворе различаются на недопустимо большую величину (десятки милливольт), нестабильны, а результаты разных авторов плохо согласуются. Конкретные причины этого неясны, если не считать общего положения о том, что неудовлетворительная работа электрода обычно вызывается отсутствием равновесия между различными редокс парами в растворе. Поэтому работоспособность золотого электрода в каждой системе нужно проверять отдельно. УФ-спектральные характеристики комплексов золота(I) различны. Как правило, они не имеют спектра в видимой области, однако многие из них имеют значительное

поглощение в УФ-области, обусловленное интралигандными переходами. В основном, это относится к комплексам с органическими лигандами. Примером является комплекс с тиомочевинной Au_2^{+} [42]. Поскольку такие лиганды обычно тоже поглощают в близкой области длин волн, то полосы поглощения лигандов и комплексов сильно перекрываются, что затрудняет исследование.

Из-за описанных проблем получил распространение метод индикаторных или сопряженных подсистем [43], когда в ходе исследования используют слежение не за основной, а за вспомогательной подсистемой, положение равновесия в которой зависит от положения равновесия в основной системе, поскольку одна или несколько форм являются общими. Например, при замещении Γ в AuI_2^{-} на другие лиганды (тиомочевину, роданид, цианид [44]) применяли подсистему $I_2 + \Gamma = I_3^{-}$, за положением равновесия в которой можно следить либо спектрофотометрически, благодаря интенсивному поглощению I_3^{-} , либо потенциометрически с платиновым электродом ($I_2 + 2 e^{-} = 2 \Gamma$). Однако, поскольку I_2 способен также взаимодействовать и с лигандами (SCN^{-} , CN^{-} , tu), окисляя их, то потребовались дополнительные независимые изучения и этих процессов, а также трудоемкий учет их при окончательной обработке данных. Тем не менее, несмотря на дополнительные трудности, этот метод позволил значительно расширить количество систем, пригодных для изучения. Выбор индикаторных подсистем довольно широк. Их компоненты могут иметь УФ спектр поглощения или быть участниками редокс пар, пригодных для использования потенциометрии. Один из наиболее простых и распространенных вариантов — слежение за сопряженным кислотно-основным равновесием при помощи рН-метрии, когда лиганд является основанием или остатком слабой кислоты [34].

При изучении комплексов золота(I) и золота(III) еще одна проблема связана с их очень высокой устойчивостью. Ниже отмечено, что чаще всего сравнение устойчивости комплексов проводят с хлоридными комплексами $AuCl_4^{-}$ и $AuCl_2^{-}$. В случае возможности прямого определения стандартного потенциала $E_{1/0, X}^0$ комплекса AuX_2^{-} при помощи золотого электрода ($AuX_2^{-} + e^{-} = Au^0 + 2 X^{-}$), рассчитать полную константу замещения $AuCl_2^{-} + 2 X^{-} = AuX_2^{-} + 2 Cl^{-}$, β_2 можно очень просто: $\lg \beta_2 = (E_{1/0, Cl}^0 - E_{1/0, X}^0) / 59.16$. Однако остается неосвещенным вопрос о смешанных комплексах $AuXCl$, а их роль велика. Кроме того, как уже многократно отмечено выше, золотой электрод пригоден далеко не для всех систем. Другой путь состоит в подробном изучении равновесий замещения типа



Однако такие исследования объективно требуют, чтобы различие в устойчивости AuY_2^- и AuX_2^- было не очень большим. На практике, для непротонируемых лигандов нужно, чтобы β_1 и β_2/β_1 были бы ниже, чем 10^4 . В случае протонируемых лигандов такое же условие существует для условных констант. Поэтому, если комплекс AuX_2^- является высокоустойчивым, то в качестве стартового комплекса AuY_2^- также нужно выбирать достаточно устойчивый комплекс, причем, он должен быть к тому же хорошо изученным. Для золота(I) наиболее устойчивым из хорошо изученных является комплекс с тиомочевинной Autu_2^+ , который, однако, может существовать только в кислой среде. Данные о других высокоустойчивых комплексах либо сильно различаются у разных авторов, либо вообще представлены только единичными работами.

1.3. Известные данные о константах устойчивости комплексов золота(I) и золота(III)

Константы равновесий в растворах являются основной базой для объяснения наблюдаемых процессов и явлений, а также для прогнозирования результатов и оптимизации технологических процессов.

Ниже мы приводим известные литературные данные о константах устойчивости комплексов золота(I) и золота(III) в водных растворах. Значительная часть констант равновесий и стандартных потенциалов для основных неорганических и некоторых органических лигандов была представлена и критически рассмотрена уже в работе [45]. Впоследствии круг лигандов расширился, а константы для части систем были определены заново.

В отличие от большинства ионов других металлов, для золота(I) и золота(III) получение аква-ионов, $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ и $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_4^{3+}$, практически невозможно. Например, $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_4^{3+}$ является сильной кислотой и диссоциирует, отщепляя протоны и переходя в смешанные аквагидроксикомплексы $\text{Au}(\text{OH})_i(\text{H}_2\text{O})_{4-i}^{3-i}$. Кроме того, оба аквакомплекса являются сильными окислителями со стандартными потенциалами гораздо выше кислородного (оценки: 1.58 и 1.68 В, соответственно [45, 46]), и по этой причине также не могут устойчиво существовать в водном растворе. Помимо этого,

аква-ион $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ диспропорционирует до золота(III) и золота(0). Поэтому для золота(III) и золота(I) принят «хлоридный нуль» отсчета, когда при рассмотрении равновесий в роли исходного комплекса выступает не аква-ион, а хлоридный комплекс (AuCl_2^- и AuCl_4^-). Соответственно, вместо обычных равновесий образования ($\text{M}^{z+} + i \text{X} = \text{MX}_i$), используют равновесия замещения хлорид-иона на другой лиганд, например, $\text{AuCl}_4^- + i \text{X} = \text{AuCl}_{4-i}\text{X}_i + i \text{Cl}^-$. На практике это означает, что при любых расчетах, помимо равновесной концентрации «входящего» лиганда, нужно учитывать и концентрацию хлорид-ионов.

1.3.1. Данные об устойчивости комплексов золота(III)

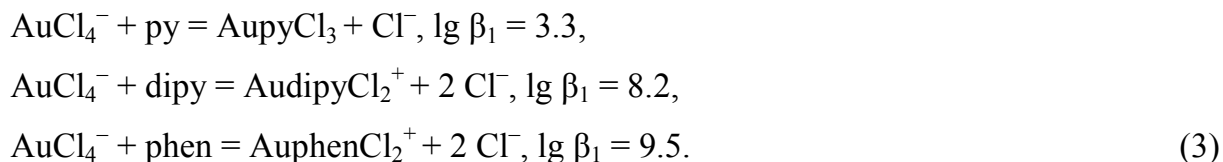
Ниже представлены известные данные для комплексов золота(III) (константы равновесий и стандартные потенциалы). Мы ограничились только комплексами с галогенид-ионами, OH^- , NH_3 и некоторыми аминами, а также водными средами. Во всех случаях $t = 25^\circ\text{C}$.

Стандартный потенциал хлоридного комплекса AuCl_4^- равен $E_{3/0}^0 = 1.000 \pm 0.003 \text{ В}$ ($\text{AuCl}_4^- + 3 \text{e}^- = \text{Au}^0 + 4 \text{Cl}^-$) [45]. Четыре ступени замещения Cl^- на OH^- ($\text{AuCl}_4^- + i \text{OH}^- = \text{Au}(\text{OH})_i\text{Cl}_{4-i}^- + i \text{Cl}^-$) имеют полные константы: $\lg \beta_1 = 7.87$, $\lg \beta_2 = 14.79$, $\lg \beta_3 = 20.92$, $\lg \beta_4 = 25.98$ [47]. Следовательно, стандартный потенциал тетрагидроксидного комплекса $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ равен $E_{3/0}^0 = 0.488 \text{ В} \pm 0.003 \text{ В}$. Полная константа замещения 4 Cl^- на 4 Br^- ($\text{AuCl}_4^- + 4 \text{Br}^- = \text{AuBr}_4^- + 4 \text{Cl}^-$) равна $\lg \beta_4 = 7.74$, и стандартный потенциал тетрабромидного комплекса AuBr_4^- составляет $E_{3/0}^0 = 0.855 \pm 0.002 \text{ В}$ [45].

Стандартный потенциал аммиачного комплекса $\text{Au}(\text{NH}_3)_4^{3+}$ имеет три оценки: $E_{3/0}^0 = 0.66$ [48], 0.325 [49], 0.64 В [50]. Определена константа равновесия $\text{AuCl}_4^- + \text{NH}_3 = \text{AuCl}_3\text{NH}_3 + \text{Cl}^-$, $\lg \beta_1 = 6.73 \pm 0.09$. Равновесия замещения хлорид-ионов на одну и две молекулы этилендиамина (en) ($\text{AuCl}_4^- + i \text{en} = \text{Au}(\text{en})_i\text{Cl}_{4-2i}^{2i-1} + 2 i \text{Cl}^-$) имеют константы $\lg \beta_1 = 16.2$ и $\lg \beta_2 = 27.7$, соответственно, а стандартный потенциал $\text{Au}(\text{en})_2^{3+}$ равен $E_{3/0}^0 = 0.454 \text{ В}$ [50]. Для аналогичных равновесий с 1,3-пропилендиамином (tn) ($\text{AuCl}_4^- + i \text{tn} = \text{Au}(\text{tn})_i\text{Cl}_{4-2i}^{2i-1} + 2 i \text{Cl}^-$) $\lg \beta_1 = 16.1$, $\lg \beta_2 = 28.1$, и стандартный потенциал $\text{Au}(\text{tn})_2^{3+}$ равен $E_{3/0}^0 = 0.445 \text{ В}$ [51]. Равновесие замещения 3-х ионов Cl^- на диэтилентриамин (dien) ($\text{AuCl}_4^- + \text{dien} = \text{Au}(\text{dien})\text{Cl}_2^{2+} + 3 \text{Cl}^-$) имеет $\lg \beta_1 = 22.7$. Для $\text{Au}(\text{dien})\text{Cl}_2^{2+}$ величина $E_{3/0}^0 = 0.552 \text{ В}$ [50].

Комплексы с аммиаком и указанными аминами способны отщеплять ионы H^+ , образуя формы с депротонированными лигандами.

Изучены равновесия замещения хлорид-ионов на гетероциклические амины – пиридин (py), 2,2'-дипиридил (dipy), 1,10-фенантролин (phen) [52]



Замещение на две молекулы py хотя и возможно, но требует высокой концентрации пиридина. Комплексы с двумя молекулами dipy и phen во внутренней сфере не получены. Из аквагидроксикомплексов в кислой среде по специальной процедуре может быть получен $Au(OH)_2(H_2O)_2^+$. По-видимому, этот комплекс является наиболее близким к аква-иону золота(III) из практически достижимых. Константа равновесия $AuCl_4^- + 4 H_2O = Au(OH)_2(H_2O)_2^+ + 4 Cl^- + 2 H^+$ имеет величину $\lg K = -23.9 \pm 0.1$ [53].

1.3.2. Данные об устойчивости комплексов золота(I)

Золото(I) является металлом класса Б, чем обусловлено его высокое сродство к сере. В растворе комплексы золота(I) обычно имеют к.ч. 2 и линейную координацию. Они характеризуются высокими скоростями процессов замещения лигандов и константами образования.

Стандартные потенциалы комплексов золота(I) ($AuX_2 + e^- = Au^0 + 2 X$) приведены в табл. 1. Они относятся к водным средам и $t = 25^\circ C$. Ионная сила (I) указана по данным цитируемой работы. В отличие от золота(III) равновесия обмена лигандов для комплексов золота(I) устанавливаются очень быстро. Ниже даны комментарии к представленным данным.

Стандартные потенциалы $E^0_{1/0}$ комплексов золота(I) в водных растворах, $t = 25^\circ\text{C}$

X	Комплекс	$E^0_{1/0}$, В	I, М	Ссылка
Cl^-	AuCl_2^-	1.151 ± 0.002	$\rightarrow 0$	[45]
Br^-	AuBr_2^-	0.961 ± 0.003	$\rightarrow 0$	[45]
Γ^-	AuI_2^-	0.580 ± 0.005	$\rightarrow 0$	[45]
SCN^-	$\text{Au}(\text{SCN})_2^-$	0.669 ± 0.005	$\rightarrow 0$	[45]
SO_3^{2-}	$\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$	0.105 ± 0.010	0.25–0.5	[39]
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	0.180 ± 0.006 0.148	1.0 (KCl) $\rightarrow 0$	[54]
tu (тиомочевина)	Autu_2^+	0.365 ± 0.010	0.2	[55]
CN^-	$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	-0.667 ± 0.021	0.2	[56]
OH^-	$\text{Au}(\text{OH})_2^-$	0.88 ± 0.03	1.0 (NaCl)	[57]
NH_3	$\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$	0.64 ± 0.01	1.0 (NaCl)	[58]
Gly^- (глицинат)	$\text{Au}(\text{Gly})_2^+$	0.784 ± 0.015	1.0 (NaCl)	[59]
HS^-	$\text{Au}(\text{HS})_2^-$	-0.070 ± 0.006 -0.083 ± 0.006	$\rightarrow 0$	[60] [61]
H_2O	$\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	1.68 ± 0.01	–	[46]
CH_3CN	$\text{Au}(\text{CH}_3\text{CN})_2^+$	1.57 ± 0.01	$\rightarrow 0$	[46]

Дитиокарбамидный комплекс Autu_2^+ с тиомочевинной (tu, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$) является наиболее изученным из высокоустойчивых комплексов золота(I) с серосодержащими лигандами. Его стандартный потенциал в водном растворе был определен в работе [62], $E^0_{1/0} = 0.380 \text{ В}$ ($\text{Autu}_2^+ + e^- = \text{Au}^0 + 2 \text{ tu}$, $t = 25^\circ\text{C}$). Значение получено при помощи золотого электрода в растворах, содержащих Autu_2^+ и избыток tu. Однако в работе [30] показано, что определяемая величина $E^0_{1/0}$ зависит от состояния поверхности электрода. При 30°C для свежеприготовленного электрода $E^0_{1/0} = 0.352 \text{ В}$, в то время как для электрода, находившегося некоторое время при анодной поляризации, потенциал заметно выше, вплоть до 0.42 В . В работе [55] без использования золотого электрода спектрофотометрически было изучено равновесие замещения $\text{AuI}_2^- + 2 \text{ tu} = \text{Autu}_2^+ + 2 \Gamma^-$ при $I = 0.2 \text{ М}$, $\lg \beta_1 = 1.93 \pm 0.02$ и $\lg \beta_2 = 3.63 \pm 0.01$. Поскольку стандартный потенциал AuI_2^- хорошо известен [45], то из полученной полной константы замещения β_2 можно рассчитать стандартный потенциал Autu_2^+ : $E^0_{1/0} = 0.365 \text{ В}$. В растворе комплекс Autu_2^+ может быть получен из AuCl_4^- как прямым восстановлением тиомочевинной при условии $C_{\text{tu}}/C_{\text{Au}} > 4$, так и в результате восстановления $\text{AuCl}_4^- \rightarrow \text{AuCl}_2^-$ стехиометрическим количеством сульфита ($C_{\text{SO}_3}/C_{\text{Au}} = 1$)

с последующим добавлением тиомочевины, ведущим к замещению $\text{AuCl}_2^- + 2 \text{tu} = \text{Autu}_2^+ + 2 \text{Cl}^-$, $\lg \beta_2 = 13.3$. Он устойчив в кислом растворе ($\text{pH} < 4.5$), появления следов золота(0) не наблюдается длительное время. Однако при повышении pH комплекс участвует в необратимом процессе с образованием желто-зеленого осадка. По мнению авторов работы [33] в осадке присутствует полимер $[\text{Au}(\text{tu}-\text{H})]_n$ с депротонированной тиомочевинной, который разлагается дальше, давая Au_2S . Для дитиокарбамидного комплекса известны структурные данные в составе твердых солей $[\text{Autu}_2]\text{Br}$, $[\text{Autu}_2]\text{Cl}$ и $[\text{Autu}_2]_2\text{SO}_4$ [63, 64]. Во всех указанных соединениях атом золота имеет линейную координацию двумя атомами S от двух молекул тиокарбамида со средним расстоянием Au-S, равным 2.28–2.29 Å.

Равновесие замещения $\text{AuI}_2^- + 2 \text{CN}^- = \text{Au}(\text{CN})_2^- + \text{I}^- + \text{CN}^- = \text{Au}(\text{CN})_2^- + 2 \text{I}^-$ было изучено спектрофотометрически в работе [56], из которой и взята приведенная оценка $E_{1/0}^0$. Заметим, что в литературе приведены несколько плохо согласующихся оценок $E_{1/0}^0$ для $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Мы привели указанную выше оценку, поскольку, в отличие от других, она получена без использования золотого электрода.

Равновесие замещения $\text{AuI}_2^- + 2 \text{SCN}^- = \text{Au}(\text{SCN})_2^- + \text{I}^- + \text{SCN}^- = \text{Au}(\text{SCN})_2^- + 2 \text{I}^-$ было также изучено в работе [65]. Полученные величины $\lg \beta_1 = -0.64 \pm 0.03$ и $\lg \beta_2 = -1.5 \pm 0.1$ ($I = 0.1 \text{ M}$) приводят к практически такой же величине $E_{1/0}^0$, что приведена в табл. 1. Хотя роданид-ион содержит атом серы, комплекс $\text{Au}(\text{SCN})_2^-$ не является высокоустойчивым.

Для гидроксокомплекса золота(I) $\text{Au}(\text{OH})_2^-$ указана величина $E_{1/0}^0$, рассчитанная из данных pH-метрического изучения равновесий замещения $\text{AuCl}_2^- + i \text{OH}^- = \text{Au}(\text{OH})_i\text{Cl}_{2-i}^- + i \text{Cl}^-$ ($\lg \beta_1 = 3.0 \pm 0.1$, $\lg \beta_2 = 4.6 \pm 0.3$ [57]). В щелочной среде указанный потенциал выше кислородного ($E_{\text{O}_2} = 1.23 - 0.0592 \text{ pH}$).

Для аммиачного комплекса $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$ приведена величина $E_{1/0}^0$, рассчитанная из данных изучения равновесий $\text{AuCl}_2^- + i \text{NH}_3 = \text{Au}(\text{NH}_3)_i\text{Cl}_{2-i}^{i-1} + i \text{Cl}^-$ ($\lg \beta_1 = 4.3 \pm 0.2$, $\lg \beta_2 = 8.55 \pm 0.15$ [58]). Она выше полученной в работе [49] (0.56 В) при помощи золотого электрода в среде $10 \text{ M NH}_4\text{NO}_3 + 1 \text{ M NH}_3$.

Две близкие оценки стандартного потенциала дигидросульфидного комплекса $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ рассчитаны из данных работ [60, 61] о константах равновесия $\text{Au}_s + \text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- = \text{Au}(\text{HS})_2^- + 1/2 \text{H}_{2\text{g}}$ с привлечением величины $\text{p}K_{\text{a}1} = 7.0$ диссоциации H_2S . Гидросульфидный комплекс золота(I) $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ важен в геохимии и нередко является доминирующим в гидротермальных сульфидсодержащих растворах.

Оценка стандартного потенциала аквакомплекса $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ сделана в работе [46] экстраполяцией данных, полученных из измерений с золотым электродом в водно-ацетонитрильных средах, на $C_{\text{CH}_3\text{CN}} = 0$. В этой же работе определены константы равновесий $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+ + i \text{CH}_3\text{CN} = \text{Au}(\text{H}_2\text{O})_{2-i}\text{CH}_3\text{CN}_i^+$: $\lg \beta_1 = 1.44 \pm 0.05$ и $\lg \beta_2 = 1.87 \pm 0.09$. Из приведенной оценки $E_{1/0}^0$ следует, что для полного замещения $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^+ + 2 \text{Cl}^- = \text{AuCl}_2^- + 2 \text{H}_2\text{O}$ величина $\lg \beta_2 = 9.0$.

Данные, относящиеся к комплексам с серосодержащими лигандами, изучавшимися в данной работе, подробнее рассмотрены ниже.

1.3.2.1. Сульфитный комплекс

Золотой электрод непригоден для измерений в сульфитных средах. Поэтому в работе [39] стандартный потенциал сульфитного комплекса золота(I) $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ был определен из комбинации потенциала электрода второго рода $\text{X}^- / \text{AuX}_{\text{ТВ}} / \text{Au}$ (где X^- – этилксантогенат, $\text{AuX}_{\text{ТВ}} + e = \text{Au}^0 + \text{X}^-$) и константы гетерогенного равновесия растворимости $\text{AuX}_{\text{ТВ}}$ в растворах Na_2SO_3 ($\text{AuX}_{\text{ТВ}} + 2 \text{SO}_3^{2-} = \text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-} + \text{X}^-$, K_s). Изучение растворимости показало, что при $\text{pH} > 7$, $[\text{X}^-] = \text{const}$ и $C_{\text{SO}_3} \gg S$ наклон зависимости $\lg S$ от $\lg C_{\text{SO}_3}$ (где S растворимость $\text{AuX}_{\text{ТВ}}$) равен 2, что свидетельствует о доминировании формы $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ в растворе. Полученная величина стандартного потенциала составила $E_{1/0}^0 = 0.105 \pm 0.015$ В ($I = 0.25\text{--}0.5$ М), и, следовательно, константа равновесия $\text{AuCl}_2^- + 2 \text{SO}_3^{2-} = \text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-} + 2 \text{Cl}^-$ равна $\lg \beta_2 = 17.7$. Фактически, это единственная работа, посвященная изучению устойчивости сульфитного комплекса золота(I), и именно указанная величина $E_{1/0}^0$ используется во всех справочниках до настоящего времени. Гораздо позже, в работе [66] было получено близкое значение $E_{1/0} = 0.116$ В из измерений со специальным золотым амальгамным электродом в растворах, содержащих комплекс в Na_2SO_3 . Однако авторы не приводят детали калибровки своего электрода, указав только, что для этого использовали растворы $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ в цианидных средах. В то же время, стандартный потенциал дицианидного комплекса сам нуждается в уточнении. Автор работы [67] полагает, что потенциал $E_{1/0}^0$ должен быть значительно выше, чем указанная в табл. 1 величина, основываясь на мнении, что высокозарядный анион $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ должен быть протонирован, однако экспериментальных подтверждений не приводится. Результаты работы [33] показывают, что сульфитный комплекс, если и протонируется, то только в очень кислой области

($\text{pH} \leq 2$), а потенциал $E_{1/0}$ если и занижен, то не более чем на 10—20 мВ, что практически перекрывается указанным доверительным интервалом.

1.3.2.2. Тиосульфатный комплекс

Для измерений в тиосульфатных средах золотой электрод также непригоден. Стандартный потенциал тиосульфатного комплекса золота(I) $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ был определен в работе [54] из вольтамперометрических данных по величинам $E_{1/2}$. Экстраполяцией к $I = 0$ при помощи справочной величины коэффициента активности $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ было получено значение $E_{1/0}^0 = 0.148$ В при $I = 0$. Эта величина приведена в справочниках и используется при расчетах. В то же время, примененная процедура экстраполяции к нулевой ионной силе является некорректной. Даже если предполагать, что измеренная величина $E_{1/2}$ равна $E_{1/0}^0$ при данной ионной силе, то для экстраполяции нужен не $\gamma(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, а комбинация коэффициентов активности $\gamma(\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-})/\gamma(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})^2$, которая неизвестна, и какие-то суждения о диффузионном потенциале. Для $I = 1$ М (KCl) по данным этой работы $E_{1/0}^0 = 0.180$ В, и, следовательно, константа равновесия $\text{AuCl}_2^- + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + 2 \text{Cl}^-$ равна $\lg \beta_2 \approx 16.4$. Другие работы по изучению устойчивости $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ нам неизвестны, и приведенная величина требует подтверждения независимым методом.

Попытка изучения смешанных сульфитно-тиосульфатных комплексов золота(I) была сделана в единственной работе [37]. Авторы применили набор методов – потенциометрию, спектроскопию (УФ и КР), гидродинамическую вольтамперометрию. Полученные ими данные явно указывали на присутствие смешанных комплексов, которые авторы отнесли к $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)^{3-}$ и $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)_2^{5-}$ и охарактеризовали их константами образования из $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. Однако при этом, опираясь на неверные литературные данные, авторы полагали, что сульфитный комплекс $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ имеет низкую устойчивость, и сразу полностью исключили его из рассмотрения. На самом деле, устойчивость сульфитного комплекса выше, чем тиосульфатного.

Структура тиосульфатного комплекса для $\text{Na}_3\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ определена в работе [68]. Атом золота имеет обычную линейную координацию двумя атомами серы от двух ионов тиосульфата с расстоянием Au-S, равным 2.28 Å.

1.3.2.3. Комплексы золота(I) с аминокислотами

В литературе есть данные о комплексах золота(I) со многими аминокислотами. Здесь мы рассматриваем только те из них, которые содержат атом серы.

Комплексы золота с остатком **метионина** (Met^- , $^- \text{OOC-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_3$) намного менее устойчивы, чем с тиоловыми производными, в частности, с остатком **цистеина** (Cys^{2-} , $^- \text{OOC-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-S}^-$). В [28] приведена величина стандартного потенциала $E^0_{1/0} = 0.537 \text{ В}$ ($\text{Au}(\text{Met})_2^- + e^- = \text{Au}^0 + 2 \text{Met}^-$), полученная потенциометрически с использованием золотого электрода. Поскольку для многих систем показания золотого электрода нестабильны и имеют плохую воспроизводимость, эта величина нуждается в уточнении.

В работе [69] авторы рассчитали стандартный потенциал бисцистеинатного комплекса золота(I) $\text{Au}(\text{Cys})_2^{3-}$ из данных измерений с золотым электродом в водных растворах, содержащих цистеин и золото(I) при постоянных рН (10.1) и $C_{\text{Au}} = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. Полученная величина $E^0_{1/0} = 0.144 \text{ В}$ означает, что бисцистеинатный комплекс менее устойчив, чем сульфитный $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ ($E^0_{1/0} = 0.105 \text{ В}$ [39]) и близок по устойчивости к тиосульфатному $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ ($E^0_{1/0} = 0.150 \text{ В}$ [64]) комплексу. Однако другие данные позволяют утверждать, что комплекс $\text{Au}(\text{Cys})_2^{3-}$ намного более устойчив. Так, в работе [70] показано, что цистеинатные формы золота(I) в твердом виде ($\text{Au}(\text{HCys})_{\text{ТВ}}$) и в растворе (смешанные комплексы) образуются из $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ даже в присутствии избытка цианида. Цианидный комплекс очень устойчив ($E_{1/0} = -0.667 \text{ В}$ [56]), и тот факт, что Cys^{2-} способен замещать CN^- , свидетельствует о высокой устойчивости цистеинатных комплексов. Единственным известным нам изученным равновесием с участием цистеинатных комплексов золота(I) является равновесие растворимости $\text{AuHCys}^0_{\text{ТВ}} + \text{Cys}^* = \text{AuCys}_2^*$, где Cys^* и AuCys_2^* являются суммами форм разной степени протонирования свободного лиганда и комплекса. При $t = 37^\circ\text{C}$ и $I \approx 0$ для условий рН 7.4 была определена условная константа $\lg K_s^* = -1.4$ [71]. Эти же авторы нашли, что растворимость осадка $\text{AuHCys}^0_{\text{ТВ}}$ линейно увеличивается приблизительно вдвое с ростом рН в диапазоне рН 7–11. Объяснений этому росту нет.

1.3.2.4. Комплексы золота(I) с тиомалатом

Натриевая соль монотиомалатного комплекса золота(I) $Au_mTm_m^{2m-}$ ($Tm^{3-} = ^-OOC-CH(S^-)-CH_2-COO^-$, меркаптосукцинат) уже более 70 лет является одним из основных препаратов в терапии ревматоидного артрита. Он применяется под разными наименованиями, но чаще всего используют название миокризин. Его действие состоит в ингибировании действия коллагеназы, то есть, не излечивая болезнь, он останавливает ее развитие. Обычный синтез миокризина включает растворение свежесаженного AuI_3 в растворе тиомалата натрия Na_3Tm с последующим добавлением спирта, в котором комплекс плохо растворим [72]. Далее комплекс переосаждают для очистки. Описан способ получения высокочистой натриевой соли монотиомалатного комплекса золота(I) [73] при помощи прямого восстановления $AuCl_4^-$ избытком тиомалата. Вследствие широкого использования в медицине были выполнены многочисленные исследования комплекса в твердом виде и в растворе. В твердом виде это обычно рентгеноаморфные бесцветные или желтоватые порошки. Многократный полный элементный анализ показывает, что соотношение Tm/Au равно 1 или незначительно больше. Количество молекул воды переменное (1–2). Единственная удачная попытка определения структуры монотиомалатного комплекса была выполнена Робертом Бау [74] на примере рацемической соли $Na_2CsAu_2Tm(HTM)$. Как предсказывали многие предыдущие исследователи, комплекс в твердом состоянии действительно оказался полимерным (рис. 2). Атомы золота связаны мостиковыми атомами серы. Основа структуры представляет собой две переплетенные спирали. В элементарной ячейке имеются два атома золота: один имеет линейную координацию ($S-Au_1-S = 178.9^\circ$), координация другого искажена ($S-Au_2-S = 169.4^\circ$). Молекулы упакованы так, чтобы образовать равное количество правозакрученных и левозакрученных спиралей в элементарной ячейке. Левозакрученная спираль формируется исключительно из S-лигандов, правозакрученная – из R-лигандов. Повторяющаяся единица цепи вдоль оси в элементарной ячейке является тетрамерной.

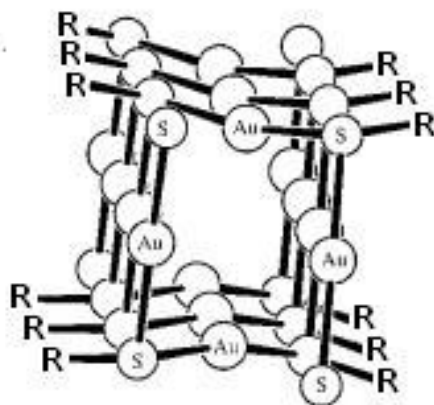


Рис. 2. Фрагмент структуры моно thiомалатного комплекса золота(I),
 $R = ^-OOC-CH_2-CH-COO^-$

Моно thiомалатный комплекс хорошо растворим в воде (не менее 0.8 М [36]). В растворе он также существует в виде полимера. Исследования методом ЯМР на ядрах 1H и ^{13}C показали, что его состояние в растворе зависит от pH, особенно в кислой области [36, 75]. Авторы приписали наблюдаемые эффекты увеличению степени полимеризации вследствие снижения общего отрицательного заряда комплекса. Отмечено значительное влияние добавок фоновых солей на УФ спектр комплекса – в области 300 нм наблюдается значительный рост оптической плотности, причем, эффект в первую очередь определяется видом катиона. Объяснений этому факту не представлено. Добавка фонового электролита (NaCl) влияет также на спектр 1H ЯМР. В то же время, в нейтральной и щелочной области общий отрицательный заряд данного полимерного комплекса может быть очень высоким, и влияние катионов из ионного окружения, вплоть до образования ионных пар, вполне ожидаемо. Была сделана прямая попытка определения степени полимеризации из данных криоскопических и потенциометрических измерений с Na^+ селективным электродом [73]. Для растворов комплекса $\{Na_2[AuTM]\}_n$ без добавок других электролитов с $C_{Au} = 9 \cdot 10^{-4} - 0.18$ М было найдено, что между измеренной величиной $[Na^+]$ и C_{Na} существует прямолинейная корреляция с наклоном 0.44–0.54, который авторы приписали степени диссоциации комплекса: $\{Na_2[AuTM]\}_n = 2n Na^+ + \{[AuTM]^{2-}\}_n$. Из этих данных авторы рассчитали число частиц, степень полимеризации ($n = 3-10$) и молярную массу исходного комплекса (1260–4220). Однако изложенный подход вызывает возражения. Во-первых, трудно представить, что диссоциация идет так, как отражает приведенное уравнение, а не ступенчато. Во-вторых, при изменении C_{Au} в указанном диапазоне степень диссоциации не может быть постоянной, а должна заметно умень-

шаться, если только диссоциация не является полной. Например, возможным объяснением прямолинейной зависимости между $[\text{Na}^+]$ и C_{Na} может быть почти полная диссоциация по одному иону Na^+ от каждого мономера, и в этом случае рассматриваемая степень диссоциации будет близка к 0.5. Но поскольку речь идет о высокозаряженных ионных формах, то неясным остается вопрос о влиянии среды (ионной силы) как в криоскопии, так и в потенциометрических измерениях.

Данных об устойчивости тиомалатных комплексов золота(I) в растворе нет. Для золота(I) характерно координационное число 2. Уже из факта устойчивого существования в растворе комплекса с $\text{TM}/\text{Au} = 1$ следует, что комплекс должен быть полимерным и циклическим, поскольку другие варианты требуют большего количества тиомалата, а участие молекул воды или OH^- в качестве лигандов в случае золота(I) маловероятно. Циклическая структура согласуется и с результатами многочисленных исследований, в частности, методом ЯМР [36]. Разными авторами для монотиомалатного комплекса без экспериментального обоснования постулировались разные формы [72–76] – от гексамерной до тетрамерной. Более поздние масс-спектрометрические исследования растворов показали, что наиболее интенсивные пики соответствуют тетрамеру [38]. При этом малоинтенсивные пики также были отнесены к возможным формам. Таким образом, на сегодняшний день гипотеза о тетрамерной форме монотиомалатного комплекса золота(I) является преобладающей, и она не противоречит всем имеющимся данным.

При добавлении к раствору монотиомалатного комплекса избытка тиомалата полимер разрушается, и конечной формой, по общему мнению, является комплекс AuTM_2^{5-} . В работе [77] были получены монокристаллы аммонийной рацемической соли $(\text{NH}_4)_5[\text{Au}(\text{TM})_2]$ и определена ее структура. Бистиомалатный комплекс не является полимерным, атом золота в нем имеет обычную линейную координацию двумя атомами S ионов тиомалата.

Из приведенных литературных данных следует, что данных об устойчивости для комплексов золота(I) с серосодержащими лигандами очень мало. За исключением тиомочевинного комплекса, сведения об остальных комплексах золота(I) представлены только единичными работами. В частности, нет данных об образовании смешанных комплексов и других процессах с их участием. С учетом широкого применения этих комплексов, восполнение указанных пробелов является актуальной задачей.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Общая часть

Исходные растворы (0.5–1.2 М) HAuCl_4 готовили растворением металлического золота (99.9 %) в царской водке с последующим многократным упариванием с соляной кислотой (для удаления HNO_3 и окислов азота), а затем с водой (для удаления HCl). Кроме того, использовали хлористый натрий (ос.ч.); соляную кислоту (фиксанал); безводный сульфит натрия (ч.д.а.); раствор NaOH («без CO_2 »); раствор I_2 (фиксанал или приготовленный растворением I_2 мет. с известным количеством KI); L-цистеин («Merck»); L-метионин (ч.д.а.); меркаптоянтранную (тиояблочную, H_3TM) кислоту (TCI, Japan, > 98%, рацемат); бидистиллированную воду. В особых случаях, например, при работе с низкими ($< 10^{-3}$ М) концентрациями сульфита натрия, для снижения влияния растворенного кислорода использовали прокипяченную воду. При необходимости, для исключения следов металлического золота лабораторную посуду обрабатывали царской водкой.

Для приготовления растворов использовали мерные колбы (10.00 мл и выше), пипетки, дозаторы, стаканы, аналитические весы. Ионную силу поддерживали при помощи NaCl или NaClO_4 . Термостатирование растворов осуществляли при помощи водяного термостата U10 ($\pm 0.1^\circ\text{C}$).

Измерения pH проводили при помощи стеклянных комбинированных электродов «Metrohm» или ЭСК 10301/7, прибор «Radelkis OP-208», электрометрическая погрешность ± 0.1 мВ. Электроды калибровали по растворам сильной кислоты (HCl , $C_{\text{HCl}} = (1\text{—}10) \cdot 10^{-3}$ М) при той же ионной силе и электролитах (NaCl или NaClO_4), что были в основных экспериментах [78]. Поскольку при калибровке для сильной кислоты $C_{\text{HCl}} = [\text{H}^+]$, то измеряемые в основных экспериментах величины характеризовали равновесные концентрации $[\text{H}^+]$: E (мВ) = $E^{0*} + 59.16 \lg [\text{H}^+]$ ($t = 25^\circ\text{C}$, E^{0*} определяется при калибровке). Значения $[\text{OH}^-]$ рассчитывали из величин $K_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+]$ с учетом ионной силы [79]. Ошибка воспроизводимости E была различной для разных систем, в среднем она составляла 0.3 – 1 мВ.

УФ спектры поглощения записывали на спектрофотометре «Specord», $l = 0.1 - 5$ см. При необходимости их корректировали на поглощение компонентов буфера.

Эксперименты с капиллярным зонным электрофорезом ($t = 25^\circ\text{C}$, $U = 15$ кВ) проводили при помощи системы Agilent ^{3D}CE 1600A (Agilent Technologies, USA), имеющей детектор на основе диодной матрицы ($\lambda = 200 - 600$ нм), что позволяет как проводить детектирование при выбранной постоянной длине волны, так и регистрировать УФ-спектр раствора в капилляре в любой области зоны пика. Использовали немодифицированный кварцевый капилляр с внутренним диаметром 50 мкм, общей длиной 64 см и эффективной длиной 56 см. Перед работой его последовательно промывали 0.1 М HCl (5 мин), бидистиллированной водой (5 мин) и раствором электролита (7 мин). После каждого анализа его также промывали 0.1 М HCl (3 мин), водой (3 мин) и раствором электролита (4 мин). Пробы в капилляр вводили в гидродинамическом режиме ($\Delta p = 30$ мбар, $\tau = 20$ с). Разделительный электролит выбирали в зависимости от рН системы. Так, для тиомалатных комплексов он содержал фосфатный буфер (рН 6.86) и 0.1 М KCl.

Золотые электроды для потенциометрических измерений готовили из проволочных ($\varnothing 0.5$ мм) платиновых электродов, впаянных в стеклянные трубки. Золото на поверхность платины наносили двукратным химическим осаждением из раствора, содержащего NaBr (0.1 М) и метастабильный комплекс AuBr_2^- ($6 \cdot 10^{-3}$ М), полученный восстановлением HAuBr_4 сульфитом без избытка. Время осаждения составляло около 4 часов. Полученные золотые электроды промывали водой, помещали в теплую HNO_3 (конц) на 30 мин, затем промывали крепкой щелочью и окончательно водой. Хранили их в воде.

В работе использовали два платиновых электрода: проволочный ($\varnothing 0.5$ мм) и пластинчатый ($S_{\text{общ}} \approx 1.5$ см²). Электродом сравнения был хлорсеребряный, заполненный KCl_{нас}.

2.2. Математическая обработка экспериментальных данных и расчет констант

Обработку данных и расчет констант для сложных систем проводили с использованием нелинейного МНК [80] с расчетом равновесного состава. Для каждой экспериментальной точки с известными общими концентрациями компонентов (C_{Au} , C_{H} , и др.) проводили расчет равновесных концентраций всех форм, включая $[\text{H}^+]$, с константами первого приближения. Для рН-метрии в качестве целевой функции использовали $S^2 = \sum (\text{pH}_{\text{эксп } i} - \text{pH}_{\text{расч } i})^2$. Затем проводили корректировку констант,

добиваясь снижения S^2 вплоть до минимального значения S^2_{\min} . Полученный для S^2_{\min} набор констант считался оптимальным, если соответствующее ему описание было адекватным, то есть, рассчитанные отклонения от экспериментальных значений соответствовали известным независимо ошибкам эксперимента и были знакопеременными. В противном случае, если отклонения были значимо больше или имели систематический характер, то проводился пересмотр модели системы, например, включение новых форм. Если S^2_{\min} была нечувствительна к изменению какой-либо константы, то соответствующую форму исключали из модели. Из-за большого количества констант все возможные независимые подсистемы, например, протонирование лигандов, должны быть изучены отдельно, и соответствующие им константы в ходе описанной процедуры не варьируются. Точки в области резких изменений функции (скачков) в основную обработку не включались и использовались лишь для проверки. Поиск минимума S^2 в пространстве констант проводили методом покоординатного спуска.

Описанная выше процедура применялась для сложных систем, для которых невозможно сведение к обычным вспомогательным функциям. Для более простых систем, таких как протонирование лигандов или обычное комплексообразование (замещение лигандов), использовали обработку с применением вспомогательных функций – функции образования (Бьеррума) или закомплексованности (Ледена). Приемы обработки таких функций хорошо известны [81]. Она проводится при помощи МНК в линейном или нелинейном варианте.

Все расчеты проводились с использованием стандартных, многократно испытанных программ (расчет равновесного состава, линейный и нелинейный МНК), имеющихся в лаборатории химии комплексных соединений ИНХ СО РАН. При необходимости в них вносили требуемые изменения.

2.3. Приготовление растворов

В этом разделе приведены общие сведения о приготовлении используемых растворов. Во всех случаях стартовым комплексом был HAuCl_4 , который восстанавливали до форм золота(I) сульфитом натрия. В случае, когда не используется избыток Na_2SO_3 ($C_{\text{SO}_3} / C_{\text{Au}} < 3$), этот процесс не быстрый и занимает 20 – 30 мин. Получающиеся комплексы золота(I) часто неустойчивы и разлагаются с выделением золота(0). Изучению их стабильности посвящено специальное исследование. Она возрастает

при снижении кислотности и увеличении концентрации хлорид-ионов. Кроме того, сульфит-ионы в растворе чувствительны к действию кислорода, как растворенного в воде, так и поступающего через границу раздела в ходе эксперимента. Этими ограничениями, в основном, объясняется как вид, так и порядок (часто обязательный) добавления реагентов.

Необходимый для восстановления HAuCl_4 до золота(I) раствор Na_2SO_3 ($C = 0.1\text{—}0.2 \text{ M}$), готовили из безводной соли непосредственно перед работой, поскольку SO_3^{2-} в растворе быстро окисляется кислородом воздуха. При необходимости концентрацию SO_3^{2-} проверяли иодометрически с обратным титрованием избытка иода тиосульфатом натрия [82].

Для исследований сульфитного комплекса золота(I) растворы готовили с использованием прокипяченной воды последовательным добавлением исходных растворов: NaCl (1 M), HAuCl_4 , Na_2SO_3 , обязательно в указанном порядке. Выделяющиеся в ходе восстановления AuCl_4^- до золота(I) ионы водорода обычно способствуют дальнейшему разложению комплексов золота(I) с выделением металлического золота. Поэтому для нейтрализации избыточной кислоты сразу после восстановления добавляли NaOH . Общий объем раствора обычно составлял 20 – 30 мл. Для рН-метрических измерений полученные растворы с разными исходными концентрациями SO_3^{2-} титровали NaOH .

При исследовании тиосульфатного комплекса золота(I) растворы готовили с использованием прокипяченной воды последовательным добавлением исходных растворов: NaCl (1 M), HAuCl_4 ($3 \cdot 10^{-3} \text{ M} < C_{\text{Au}} < 0.01 \text{ M}$), NaOH ($C_{\text{NaOH}} = 1 - 2 C_{\text{Au}}$), Na_2SO_3 ($C_{\text{SO}_3}^0 > 3C_{\text{Au}}$) и, после восстановления, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Общий объем составлял 25 мл. Растворы с разными концентрациями лигандов (SO_3^{2-} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) и золота(I) титровали раствором HCl с одновременным измерением рН. В других случаях исходные растворы не содержали тиосульфата, а только $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ и формы сульфита (SO_3^{2-} и HSO_3^-), их титровали раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ также с измерением рН.

При изучении комплекса золота(I) с кислотным остатком метионина для приготовления рабочих растворов к раствору HAuCl_4 с $C_{\text{Au}} = (2 - 5) \cdot 10^{-3} \text{ M}$ в NaCl (0.2 M) добавляли раствор сульфита натрия, взятый с 5 %-ным избытком по сравнению с необходимым для восстановления до AuCl_2^- . После восстановления (10 – 20 мин) добавляли рассчитанное количество щелочи ($C_{\text{NaOH}} = 3 C_{\text{Au}}$) для нейтрализации ионов

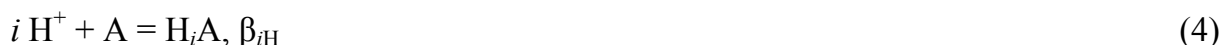
водорода, внесенных с HAuCl_4 и образовавшихся при восстановлении, затем раствор HMet и приступали к титрованию раствором NaOH с регистрацией pH .

При изучении комплекса золота(I) с кислотным остатком цистеина раствор L-цистеина (0.05 М) готовили непосредственно перед экспериментами из безводного реактива. Растворы для экспериментов готовили последовательным добавлением исходных растворов: NaCl (0.2 М), HAuCl_4 , Na_2SO_3 , NaOH и далее остальных реагентов обязательно в указанном порядке. Общий объем составлял 20 – 30 мл.

При исследовании тиомалатного комплекса золота (I) раствор меркаптоянтарной кислоты H_3TM (0.05 М) готовили непосредственно перед экспериментами из безводного реактива. Рабочие растворы готовили, восстанавливая AuCl_4^- до AuCl_2^- сульфитом натрия, взятым с избытком 5 %, в присутствии NaCl (0.2 М) и добавки NaOH ($C_{\text{NaOH}} = 3 C_{\text{Au}}$), чтобы избежать появления Au^0 вследствие диспропорционирования AuCl_2^- [56]. После окончания восстановления (20 мин) к раствору добавляли требуемое количество H_3TM и ждали еще 10 – 20 минут. Общий объем составлял 20 – 25 мл. Несколько растворов были приготовлены прямым восстановлением HAuCl_4 тиомалатом (расход на восстановление $n_{\text{Тм}}/n_{\text{Au}} = 0.50$). В большинстве случаев ($C_{\text{Тм}} \geq 1 \cdot 10^{-3}$ М) растворы были достаточно устойчивы к окислению кислородом воздуха в течение эксперимента. Для низких концентраций тиомалата ($10^{-5} - 10^{-4}$ М) использовали прокипяченную воду.

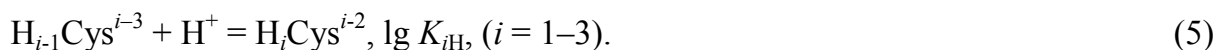
2.4. Протонирование лигандов

Все используемые в данной работе лиганды, кроме тиосульфат-иона $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, склонны к протонированию. Несмотря на то, что данные для каждого из них есть в литературе, в большинстве случаев они относятся к другим условиям (ионной силе, фоновому электролиту). Кроме того, для некоторых лигандов (цистеин, тиомалат) литературные данные заметно различаются между собой. Особенно это относится к константам для тиольных групп, которые протонируются в сильнощелочной области. Поэтому мы проводили собственное определение необходимых констант. Во всех случаях константы протонирования



определяли из данных рН-метрического титрования. Из измеренных величин рН рассчитывали значения функции образования $\bar{n}_H = (C_H - [H^+] + [OH^-])/C_{Au} = (\sum i \beta_{iH} [H^+]^i) / (1 + \beta_{iH} [H^+]^i)$, где $C_H = C_H^0 - C_{OH^-}$, $\beta_{iH} = \prod K_{iH}$. Величины полных констант протонирования β_{iH} определяли из значений \bar{n}_H и $[H^+]$ при помощи нелинейного МНК.

Более подробно определение констант протонирования рассмотрим на примере цистеина. Равновесия протонирования остатков цистеина (Cys^{2-} , $^-OOC-CH(NH_2)-CH_2-S^-$) по ступеням имеют вид



На рис. 3 показана функция образования \bar{n}_H . Она состоит из двух частей. Для получения первой из них (*щелочная область*) раствор, содержащий нейтральный цистеин H_2Cys^0 титровали щелочью NaOH. В этом случае

$$\begin{aligned} \bar{n}_H &= (2 C_{Cys} - [H^+] + [OH^-]) / C_{Cys} = 2 + [OH^-] / C_{Cys} = \\ &= (K_{1H} [H^+] + 2 K_{1H} K_{2H} [H^+]^2) / (1 + K_{1H} [H^+] + K_{1H} K_{2H} [H^+]^2) \end{aligned} \quad (6)$$

где $[OH^-] = K_w/[H^+]$; $[H^+] \ll C_{Cys}$. Величины K_w для нужной ионной силы и вида фонового электролита рассчитывали при помощи значений $\gamma_H \gamma_{OH^-} / a_{H_2O}$ из таблиц Харнеда и Оуэна [79]. Вторая часть функции образования (*кислая область*) получена в результате титрования нейтрального цистеина H_2Cys раствором HCl:

$$\bar{n}_H = (C_{HCl} + 2 C_{Cys} - [H^+]) / C_{Cys} = 2 + K_{3H} [H^+] / (1 + K_{3H} [H^+]). \quad (7)$$

Полученные константы равны: $\lg K_{1H} = 10.10$, $\lg K_{2H} = 8.12$, $\lg K_{3H} = 1.90$. Первая из них (K_{1H}) относится к протонированию $-S^-$ -группы, вторая (K_{2H}) и третья (K_{3H}) – к протонированию $-NH_2$ - и $-COO^-$ -групп, соответственно. Отметим, однако, что отнесение констант к отдельным группам возможно только при их значительном различии.

Константы протонирования остальных лигандов были получены аналогичным образом.

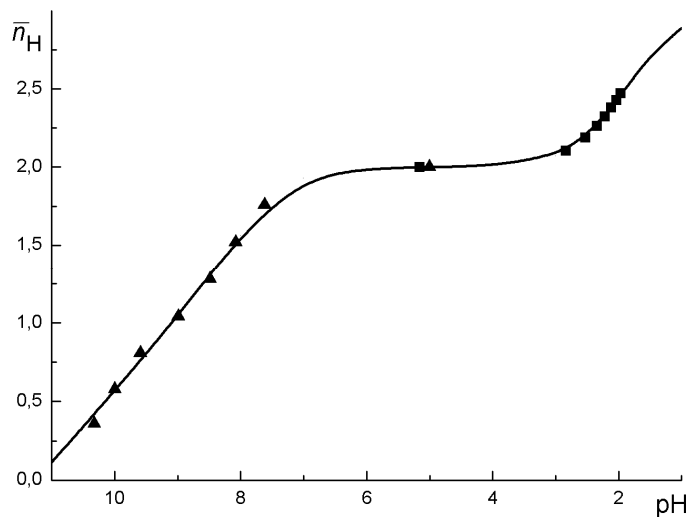


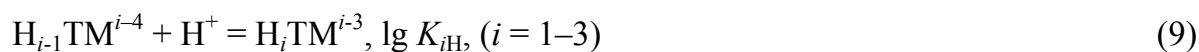
Рис. 3. Функция образования \bar{n}_H для протонирования цистеинат-иона Cys^{2-} . $C_{\text{Cys}} = 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $I = 0.2 \text{ M (NaCl)}$

Так, из данных о титровании раствора метионина щелочью определили константу протонирования его остатка (Met^- , $^- \text{OOC-CH}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_3$) для $I = 0.2 \text{ M}$ (NaCl) и 25.0°C



Она относится к протонированию аминогруппы $-\text{NH}_2$ и хорошо совпадает с литературными данными [83]. Вторая константа протонирования ($-\text{COO}^-$ группы) мала и имеет значение только в сильнокислой области (по литературным данным $\lg K_{2H} = 2.28$ при $I \approx 0$).

Для тиомалат-аниона (TM^{3-} , $^- \text{OOC-CH}(\text{S}^-)\text{-CH}_2\text{-COO}^-$) константы протонирования



для $I = 0.2 \text{ M}$ (NaCl) и $t = 25.0^\circ\text{C}$ были определены из данных рН-метрического титрования H_3TM раствором щелочи: $\lg K_{1H} = 10.23$, $\lg K_{2H} = 4.51$, $\lg K_{3H} = 3.01$, что согласуется с литературными данными [84]. Первая из них относится к протонированию тиольной ($-\text{S}^-$) группы, вторая и третья – к протонированию карбоксильных ($-\text{COO}^-$) групп.

Протонирование сульфит-иона



изучали при $I = 1 \text{ M (NaCl)}$ и 0.2 M (NaCl) . Полученные величины $\lg K_{1H}$ равны 6.40 и 6.65 соответственно. Константа второй ступени протонирования ($\text{HSO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{SO}_3$, $\lg K_{2H} \approx 1.5$) нужна только в очень кислой области.

Глава 3. Результаты и обсуждение

3.1. Сульфитные комплексы золота(I)

Как указано выше, одной из проблем при изучении комплексов золота(I) с серо-содержащими лигандами является их очень высокая устойчивость. В этом случае исследование замещения лигандов возможно, только если второй комплекс тоже высокоустойчив. Для этой цели можно использовать сульфитный комплекс золота(I) – $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$, который, с одной стороны, довольно хорошо изучен, а с другой сам является высокоустойчивым. Однако при использовании сульфитных комплексов золота(I) существуют две основные экспериментальные трудности. Первая связана с неустойчивостью комплекса $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ к окислительно-восстановительному разложению с образованием золота(0). Окислительно-восстановительная стабильность зависит от концентрации Cl^- , H^+ и золота(I). Большое значение имеет присутствие следов металлического золота, для чего лабораторную посуду перед использованием требуется периодически обрабатывать царской водкой. Вторая трудность связана с систематическим снижением концентрации сульфит-ионов из-за окисления кислородом воздуха, как растворенным в исходных растворах и воде, так и поступающим через границу раздела в ходе эксперимента.

3.1.1. Учет влияния окисления сульфита

Проблема окисления сульфита кислородом лишь частично устраняется использованием прокипяченной воды. Во-первых, кипячение не удаляет кислород полностью. Во-вторых, многие используемые исходные растворы (HAuCl_4 , NaCl и др.) все равно содержат растворенный кислород. В-третьих, очень большое значение имеет кислород, поступающий в раствор через частично открытую границу раздела в ходе выполнения эксперимента.

Были опробованы два способа контроля этого влияния. Первый состоял в учете окисления сульфита кислородом при помощи специальных серий измерений в условиях, предельно близких к условиям основных экспериментов. В работе [85] оценивали изменение концентрации Na_2SO_3 в растворах на воздухе. Исходные концентрации были 0.1 и 0.01 М. Без перемешивания растворов и при перемешивании магнитной мешалкой наблюдали снижение концентрации SO_3^{2-} , связанное с поступлением кислорода через границу раствора с атмосферой. Общее уменьшение C_{SO_3} за 6 часов

практически не зависело от концентрации и составило $50 \pm 10\%$ в обоих случаях. В этом интервале зависимости C_{SO_3} от t были близки к линейным. Интересно то, что в дальнейшем скорость окисления SO_3^{2-} резко снижалась.

Естественно, что скорость поступления кислорода зависит от соотношения площади контакта и объема раствора и для $S/V = 0.3 \text{ см}^{-1}$ уменьшение C_{SO_3} составляло около 10% за 70 мин. В наших экспериментах растворы подвергались лишь кратковременному периодическому перемешиванию при добавлении порций титранта, общее время эксперимента составляло менее одного часа. При переходе от более высоких pH к $\text{pH} = 4$ (сульфит в форме HSO_3^-) скорость окисления снижается в несколько раз. На рис. 4 показаны зависимости C_{SO_3} от времени в растворах для различных C_{H} и $C_{\text{SO}_3}^0$.

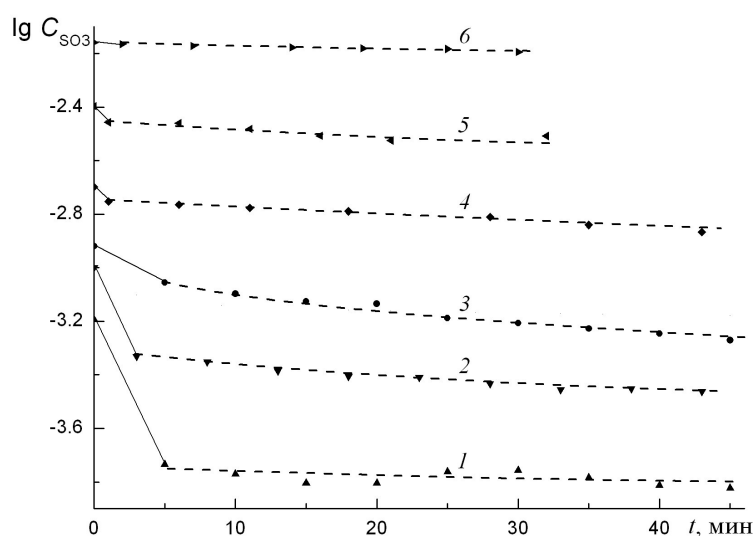


Рис. 4. Зависимости C_{SO_3} от времени. $C_{\text{SO}_3}(\times 10^3, \text{M})$: 0.64 (1), 1.0 (2), 1.2 (3), 2.0 (4), 4.0 (5); $C_{\text{H}}(\times 10^4, \text{M})$: 1.6 (1), 1.0 (2), 2.0 (3), 2.0 (4), 4.0 (5).

Зависимость 6 получена в присутствии сульфитного комплекса
 $(C_{\text{Au}} = 6.42 \cdot 10^{-3}, C_{\text{H}} = 3.86 \cdot 10^{-3}, C_{\text{SO}_3}(\text{изб.}) = 7.74 \cdot 10^{-3} \text{ M})$

Поскольку окисление кислородом ($\text{SO}_3^{2-} + 0.5 \text{ O}_2 = \text{SO}_4^{2-}$) не приводит к появлению дополнительных ионов водорода и не влияет на C_{H} , то снижение C_{SO_3} из-за перехода HSO_3^- в SO_4^{2-} приводит к росту $[\text{H}^+]$. Следовательно, зная исходную общую концентрацию C_{H} , из измерений pH можно определить текущую концентрацию сульфита: $C_{\text{SO}_3} = C_{\text{H}}(1 + K_{\text{H}}[\text{H}^+]) / [\text{H}^+]$, где K_{H} – определяемая в отдельном эксперименте константа протонирования сульфит-иона (10).

Из приведенных зависимостей (рис. 4) следует, что в областях, где доля SO_3^{2-} или HSO_3^- высока, зависимости близки к линейным. Скорости относительного изменения C_{SO_3} ($0.001 - 0.002 \text{ мин}^{-1}$ для SO_3^{2-}) близки к тем, что наблюдали в работах [85–

87] для статических экспериментов. Кроме того, учитывали окисление сульфита растворенным кислородом, который присутствует в растворах в начале их приготовления. По данным [88], концентрация O_2 в растворе 1 М NaCl в контакте с атмосферой при 25°C составляет $2 \cdot 10^{-4}$ М. Использование прокипяченной воды снижает эту величину в несколько раз, но не устраняет влияния полностью. Такой растворенный кислород взаимодействует с сульфитом быстро, и поэтому величины C_{SO_3} уже в начале измерений отличаются от заданных по приготовлению на величину $\Delta C'_{\text{SO}_3} = 2 C_{O_2}$. На рис. 4 эти величины показаны как резкие изменения зависимостей от времени вблизи оси ординат. Они вполне согласуются с возможными C_{O_2} , и относительное влияние растворенного кислорода, естественно, больше для низких концентраций сульфита. Отдельная серия таких же измерений была выполнена в присутствии сульфитного комплекса $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$, поскольку есть данные, что присутствие ионов тяжелых металлов катализирует окисление сульфита. Однако, в нашем случае серия с $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ не показала существенных отличий от серий без комплексов золота(I). Снижение C_{SO_3} во времени было даже несколько меньше, что свидетельствует об отсутствии каталитического эффекта золота(I). Влияние исходного растворенного кислорода было также относительно невелико из-за высокой концентрации сульфита. Таким образом, наша общая оценка снижения C_{SO_3} выглядела следующим образом:

$$\Delta C_{\text{SO}_3} = \Delta C'_{\text{SO}_3} + 1.5 \cdot 10^{-3} C^*_{\text{SO}_3} \Delta t . \quad (11)$$

Здесь $C^*_{\text{SO}_3} = C_{\text{SO}_3} - \bar{n}_{\text{SO}_3} \cdot C_{\text{Au}} \approx C_{\text{SO}_3} - C_{\text{Au}}$, поскольку предполагается, что сульфит, связанный в комплекс с золотом(I), не окисляется; Δt – интервал времени от начала эксперимента; $\Delta C'_{\text{SO}_3}$ определяли в отдельной серии. Общая потеря сульфита за время эксперимента не превышала 10%.

Второй способ контроля окисления сульфита кислородом – ингибирование окисления специальными добавками. Известно, например, что таким ингибитором может быть дитионат $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$. Однако данных о взаимодействии золота(I) с дитионатом нет. Кроме того, в воде он медленно разлагается, давая SO_4^{2-} и опять HSO_3^- . Есть данные [89], что сильное ингибирующее действие на окисление сульфита кислородом оказывают спирты, в частности, следы этанола. Для проверки нами были выполнены следующие эксперименты. Два раствора, содержащих Na_2SO_3 (0.02 М), HCl (0.01 М),

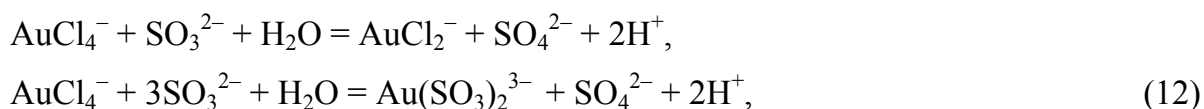
NaCl (1 M) находились на воздухе в течение двух часов в условиях близких к условиям основных экспериментов по объемам растворов, температуре, периодическому кратковременному перемешиванию. Один из растворов дополнительно содержал 0.05 M этанола. Из обоих растворов периодически (через 15 мин) отбирали пробы для анализа на содержание сульфита, который проводили по стандартной методике обратным титрованием избытка добавленного иода тиосульфатом в кислой среде. Оказалось, что действительно состав раствора, содержащего этанол, практически не изменился, в то время как содержание сульфита в контрольном (без этанола) растворе снизилось на 10 %. Поэтому в дальнейшем, при необходимости, эксперименты проводили в присутствии добавки этанола.

3.1.2. Окислительно-восстановительная стабильность сульфитного комплекса золота(I)

Из-за низкого окислительно-восстановительного потенциала пары $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_3^{2-}$ ($\text{SO}_4^{2-} + 2 e^- = \text{SO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^-$, $E^0 = -0.90 \text{ В}$ [90]) комплекс $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ должен практически необратимо восстанавливаться до Au^0 в любой среде. Однако водные нейтральные или щелочные растворы $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ очень устойчивы. Объяснений этому на сегодняшний день нет. В то же время, в сильноокислой среде восстановление золота(III) из галогенидных комплексов до металла сульфитом протекает быстро и количественно. Этот процесс широко используют в лабораторной практике и промышленности для выделения золота из растворов.

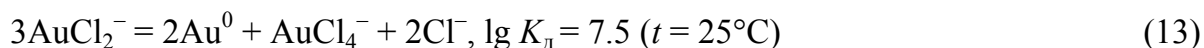
Процесс восстановления AuCl_4^- сульфитом обычно протекает в две четко разделенные стадии: восстановление золота(III) до комплексов золота(I) и далее восстановление золота(I) до металла. Кинетика первой стадии – восстановления до золота(I) – изучена в работе [91]. Процесс идет внешнесферно без замещения лигандов, образования радикалов или дитионата. Скорость зависит от pH, что авторы связывают с возрастанием восстанавливающего действия в ряду SO_2 , HSO_3^- , SO_3^{2-} . Образующееся золото(I) координирует ионы SO_3^{2-} и их концентрация в растворе снижается. Однако процесс восстановления золота(III) не останавливается (хотя может заметно замедлиться) до полного израсходования сульфита или золота(III). Таким образом, после добавления сульфита к раствору HAuCl_4 , если $C_{\text{SO}_3} > 3C_{\text{Au}}$, процесс протекает очень быстро; если же $C_{\text{SO}_3} < 2 C_{\text{Au}}$, он может продолжаться до 20–30 минут. Интенсивность полосы AuCl_4^- в УФ-спектре ($\lambda = 227 \text{ нм}$, $\varepsilon = 38000 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$) при этом посте-

пенно снижается. Процессы протекают количественно, и уравнения реакция для $C_{\text{SO}_3}^0 \approx C_{\text{Au}}$ и $C_{\text{SO}_3}^0 > 3C_{\text{Au}}$ имеют вид

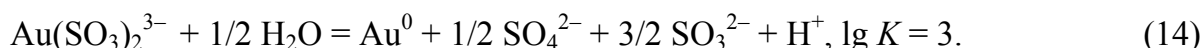


соответственно. В промежуточном случае $C_{\text{Au}} < C_{\text{SO}_3}^0 < 3 C_{\text{Au}}$ может образовываться также смешанный комплекс $\text{Au}(\text{SO}_3)\text{Cl}^{2-}$. Получающиеся комплексы золота(I) могут существовать некоторое время без разложения с выделением золота(0).

Кинетика второго этапа – восстановления сульфитных комплексов до золота(0) количественно не изучена, и едва ли может быть изучена, поскольку скорость реакции резко возрастает в присутствии следов металлического золота. Возможные окислительно-восстановительные превращения связаны с диспропорционированием AuCl_2^-



и с внутрисферным восстановлением золота(I) сульфит-ионом (самовосстановлением)



Скорость обмена лигандами для комплексов золота(I) очень высока. В зависимости от концентраций $[\text{SO}_3^{2-}]$ и $[\text{Cl}^-]$ в системе могут преобладать сульфитные или хлоридные комплексы. Если концентрация $[\text{SO}_3^{2-}]$ высока, то доля AuCl_2^- будет низкой, и процесс преимущественно должен протекать по уравнению (14). Однако, как хорошо известно, даже при очень небольшом избытке сульфита и $\text{pH} > 6$ комплекс $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ существует без разложения очень долго, и процесс (14) не идет. Поэтому наша гипотеза состоит в том, что известный процесс выделения золота(0) из хлоридных и бромидных сред сульфитом в сильноокислой среде связан не с процессом (14), а именно с диспропорционированием (13), которое почему-то кинетически более благоприятно. В сильноокислой среде за счет протонирования SO_3^{2-} концентрация $[\text{SO}_3^{2-}]$ становится очень низкой, и, несмотря на высокую константу замещения $\text{AuCl}_2^- + 2 \text{SO}_3^{2-} = \text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-} + 2 \text{Cl}^-$ [45], концентрация $[\text{AuCl}_2^-]$ является

достаточной для протекания процесса (13). Он сопровождается выделением золота(0) и аниона AuCl_4^- , который вновь восстанавливается избытком сульфита (12).

Подробное исследование влияния некоторых факторов на скорость процесса диспропорционирования (13) проведено в работе [92]. При 25°C в присутствии 1M HCl на начальном этапе (30–40 мин) процесс идет очень медленно, затем он резко ускоряется, что связывают с каталитическим действием появившегося мелкодисперсного золота. Скорость возрастает также в присутствии обломков кварца. В то же время, заметим, что, несмотря на важность реакции (13) в химии золота и геохимии, ее механизм остается неизвестным.

Поскольку нас интересовала возможность дальнейшего использования сульфитного комплекса для исследования равновесий замещения лигандов, важной задачей было определить условия окислительно-восстановительной стабильности, в которых комплекс $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ в растворе существует без разложения достаточно долго, например, несколько часов. В своих экспериментах мы варьировали различные факторы — концентрации компонентов, температуру, pH, добавки органических растворителей (ацетон, этанол, ацетонитрил, содержание всех 50 %), материал стаканов (кварц, стекло, полипропилен). В качестве измеряемой характеристики (отклика) стабильности было выбрано время появления первых видимых следов металлического золота. Эта величина не является строгой и точно измеряемой, и она лишь ориентировочно характеризует влияние выбранных факторов. Поэтому мы не стали проводить полный факторный анализ, а ограничились сведением полученных данных в таблицу и общими выводами. Отметим также, что в разных условиях появление первых следов золота(0) проявлялось по-разному: иногда как посинение или порозовение раствора, характерное для коллоидных (нано-) частиц, иногда сразу в виде золотой пленки на поверхности, иногда в виде мелких черных включений. Изучаемые факторы, концентрации компонентов, ориентировочные времена (τ_0) появления следов золота(0) и полного осаждения (τ_1) приведены в табл. 2. Отметим также, что многие из экспериментов многократно воспроизводили, однако никаких серьезных отклонений в результатах не наблюдалось.

**Влияние различных факторов на окислительно-восстановительную стабильность
сульфитных комплексов золота(І) в растворе**

Фактор	$C_{Au} \cdot 10^3, M$	$C_{SO_3}^0 \cdot 10^3, M$	$C_{Cl_{доб}}, M$	pH	τ_0	τ_1
C_{Au}	1.6	6.0	1 0	2.6	> 2 ч 1 ч	50 ч 2 ч
	3.20	12	1	2.5	> 2.5 ч	> 18 ч
	9.60	40	1	1.9 3.0	0.5 ч 0.5 ч	1 ч 1 ч
C_{SO_3}	3.2	12	1	3.0	> 2.5 ч	> 18 ч
		30	1	6.0	> 18 ч	
C_{NaCl}	3.2	12	1	3.0	> 2.5 ч	> 18 ч
			0.5		> 2.5 ч	> 18 ч
			0.16		> 2.5	> 18 ч
			0		0.5 ч	1 ч
pH	3.2	12	0.1 (HCl)	1	10 мин	< 15 мин
			1 (HCl)	0	< 10 мин	< 20 мин
			2 (HCl+NaCl)	0	< 10 мин	< 20 мин
органический растворитель	3.2	12	0	2.5	10 мин ¹	40 мин
					< 10 мин ²	20 мин
					10 мин ³	15 мин
$t, ^\circ C$	3.2	12	0	2.5	3 мин (50°C)	< 10 мин
материал сосуда	3.2	12	0	2.5	50 мин ⁴	1 ч
					40 мин ⁵	50 мин
					50 мин ⁶	1 ч

¹ – этанол, ² – ацетон, ³ – ацетонитрил, ⁴ – стекло, ⁵ – кварц, ⁶ – полипропилен

Приведенные результаты согласуются с известными качественными данными: повышение C_{Au} , температуры и особенно кислотности ($pH < 2$) приводят к быстрому появлению металлического золота, то есть, резкому снижению τ_0 . Рост pH или C_{SO_3} , напротив, в целом повышают устойчивость. Отметим также, что при высокой кислотности ($C_{HCl} = 0.1—1 M$) первый этап восстановления проходит намного медленнее, чем при $pH > 2$, что соответствует данным работы [91] о разной скорости восстановления при действии H_2SO_3 , HSO_3^- и SO_3^{2-} . Однако влияние остальных факторов из известных данных не следует. Так, наиболее значимым фактором, резко влияющим на стабильность, при $C_{Au} = const$ оказалась концентрация хлорида. Уже при $C_{NaCl} = 0.16 M$ время появления первых следов золота(0) τ_0 приблизительно в 10 раз превышает время для растворов без дополнительного хлорида (в них $C_{Cl} \approx 1.3 \cdot 10^{-2} M$). Более того, специальные эксперименты показали, что если к раствору, не содержащему дополнительного хлорида, добавить NaCl после посинения раствора, свидетельствующего о появлении следов золота(0), то процесс дальнейшего восстановления

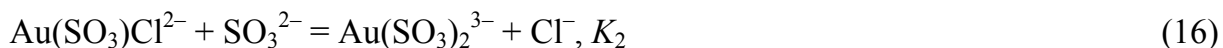
резко тормозится, и количественное выделение золота(0) занимает несколько часов, в то время как без добавления хлорида оно требует около 10 минут. Отметим также, что эффект замедления (повышения τ_0) наблюдается именно для хлорида; добавка перхлората NaClO_4 в такой же концентрации действия не оказывает. Неожиданным оказалось различное влияние органических растворителей (этанол, ацетон, ацетонитрил, все 50% об.). Если раствор с самого начала содержал органический компонент, то в случае этанола и ацетона уже первый этап восстановления (золото(III) \rightarrow золото(I)) был очень длительным (5–10 минут) по сравнению с водным раствором, для которого в аналогичных условиях для полного обесцвечивания требовалось не более 1 с. Второй этап (восстановление золото(I) \rightarrow золото(0)) наоборот наступал раньше, чем для водного раствора, то есть, для этих растворителей первая и вторая ступени восстановления кинетически не разделены, а перекрываются во времени. В то же время, если вводить этанол в такой же концентрации после восстановления AuCl_4^- до $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$, то наблюдаемая величина τ_0 оказывается практически такой же, как для водного раствора. В ацетонитриле, напротив, восстановление золото(III) \rightarrow золото(I) проходит быстро. Время появления следов золота(0) τ_0 оказывается приблизительно таким же, как для водного раствора. Однако, в отличие от воды, полное выделение золота(0) происходит очень быстро.

Влияние материала реакционного стакана (кварц, стекло или полипропилен) оказалось незначительным.

Полученные результаты позволили выработать практическую рекомендацию для дальнейших исследований с участием $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$. Она состоит в целесообразности соблюдения следующих условий: $\text{pH} > 2$, $C_{\text{Au}} < 10^{-2}$ М, $C_{\text{Cl}} > 0.2$ М, отсутствие следов золота(0). В этих условиях растворы $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ существуют без выделения золота(0) в течение не менее 1 часа, что достаточно для проведения большинства экспериментов по изучению равновесий.

3.1.3. Образование $\text{Au}(\text{SO}_3)\text{Cl}^{2-}$

Как следует из величин стандартных потенциалов, полная константа замещения двух ионов Cl^- на два иона SO_3^{2-} в AuCl_2^- равна большой величине, $\lg \beta_2 = \lg K_1 K_2 = 17.6$ [45]. На первый взгляд, это означает, что в растворах с $C_{\text{SO}_3} > 3 C_{\text{Au}}$, в том числе кислых, можно пренебречь вкладом всех форм, кроме $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$. Однако ступенчатое замещение



не является изозарядным ($z(\text{SO}_3^{2-}) \neq z(\text{Cl}^-)$), лиганды резко отличаются по природе, и различие между K_1 и K_2 может намного превышать статистическое, то есть, может наблюдаться большой лиганд-эффект [81]. В этом случае, из-за протонирования SO_3^{2-} (10) в кислой области даже при избытке сульфит-ионов вклад смешанной формы $\text{Au}(\text{SO}_3)\text{Cl}^{2-}$ может быть соизмерим и даже выше, чем вклад $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$. Результаты более подробных исследований показывают, что в кислой области $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ является не единственной формой золота(I).

На рис. 5 показаны УФ-спектры растворов разного состава. Оптическая плотность раствора (A), содержащего $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$, значительно изменяется с ростом $[\text{H}^+]$. При этом в спектрах присутствуют две изобестические точки, что свидетельствует о переходе $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ в одну другую форму. Можно было предполагать, что это связано с протонированием высокозарядного ($z = -3$) комплекса с образованием $\text{HAu}(\text{SO}_3)_2^{2-}$. Однако точно такое же изменение спектра наблюдается при изменении $C^0_{\text{SO}_3}$ в формиатном буфере ($\text{pH} = 3.2 = \text{const}$) (рис. 5). Поскольку при $\text{pH} = \text{const}$ соотношение $[\text{HAu}(\text{SO}_3)_2^{2-}]/[\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}]$ не изменяется, то этот результат однозначно свидетельствует о том, что причина изменения спектра связана не с процессом протонирования комплекса, а с изменением равновесной концентрации $[\text{SO}_3^{2-}]$ и, как следствие, образованием другой комплексной формы.

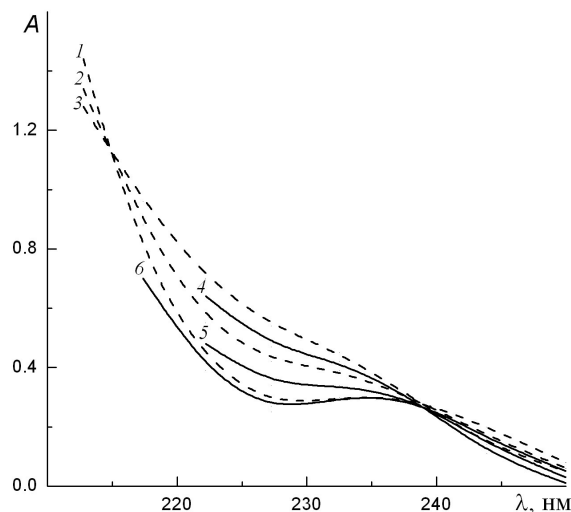


Рис. 5. Спектры растворов с разными pH (1–3): $C_{\text{SO}_3}^0 = 1.6 \cdot 10^{-3}$ М, pH = 5.81 (1); 4.02 (2); 3.28 (3); в присутствии формиатного буфера (0.02 М) с pH \approx 3.2 (4–6): $C_{\text{SO}_3}^0 \times 10^3$ М = 1.5 (4), 3.8 (5), 8.8 (6);
Везде $C_{\text{Au}} = 3.36 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{Cl}} = 1$ М, $l = 0.5$ см.

Для растворов 4 – 6 оптическая плотность скорректирована на поглощение буфера

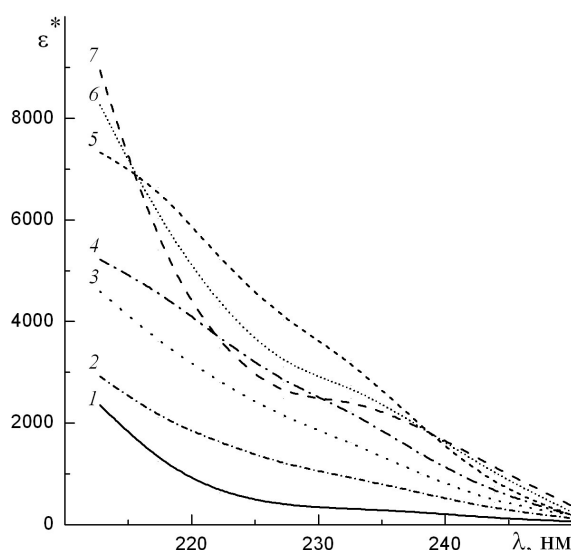


Рис. 6. Спектры растворов для разных $x = (C_{\text{SO}_3}^0 - C_{\text{Au}})/C_{\text{Au}}$. $0 < x < 1$ (1–4); $1 < x < 3$ (5–7);
 $C_{\text{Au}} = 1.6 \cdot 10^{-4} - 1.6 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{Cl}} = 1$ М, $l = 0.1-1$ см, $\varepsilon^* = A/(l \cdot C_{\text{Au}})$

На рис. 6 показаны спектры растворов для разных соотношений $x = (C_{\text{SO}_3}^0 - C_{\text{Au}})/C_{\text{Au}}$ при $0.1 < x < 3$. С учетом одного иона SO_3^{2-} , затраченного на восстановление золото(III) \rightarrow золото(I), это соответствует переходу от AuCl_2^- к $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$. Вид спектров не зависит от C_{Au} , по крайней мере, в диапазоне C_{Au} от $1.6 \cdot 10^{-4}$ до $1.6 \cdot 10^{-3}$ М, что свидетельствует в пользу отсутствия полиядерных форм. Из приведенных данных видно, что форма спектров резко различается для $x < 1$ и $x > 1$, причем, для $x > 1$ спектры аналогичны приведенным на рис. 5. Поглощение формы AuCl_2^- мало. Следовательно, в зависимости от x в данной системе могут присутство-

вать три формы. Помимо известных AuCl_2^- и $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$, третьей формой может быть только смешанный комплекс $\text{Au}(\text{SO}_3)\text{Cl}^{2-}$.

Дополнительные подтверждения и величина константы замещения были получены из результатов рН-метрических титрований. Исходные растворы содержали HAuCl_4 (C_{Au}), NaCl (1 М), добавку этанола (0.05 М). После добавления сульфита и восстановления до золота(I) проводили титрование щелочью (NaOH). В ходе титрования происходит депротонирование свободных HSO_3^- и H_2SO_3 , равновесная концентрация $[\text{SO}_3^{2-}]$ повышается. Если в исходном кислом растворе действительно присутствует $\text{Au}(\text{SO}_3)\text{Cl}^{2-}$ в значительной концентрации, то должно происходить дальнейшее замещение Cl^- на SO_3^{2-} и равновесие (16) сдвигается вправо. Ионы SO_3^{2-} входят во внутреннюю сферу комплекса, общая концентрация свободных форм сульфита снижается, что приводит к изменению потенциала электрода. Расчеты проводили, как описано ранее в экспериментальной части. Полученная величина равна $\lg K_2 = 6.4 \pm 0.1$, в качестве ошибки указан размах варьирования для всех серий. Экспериментальные зависимости и расчетные значения рН показаны на рис. 7. Как следует из приведенных данных, расчетные зависимости адекватно описывают экспериментальные.

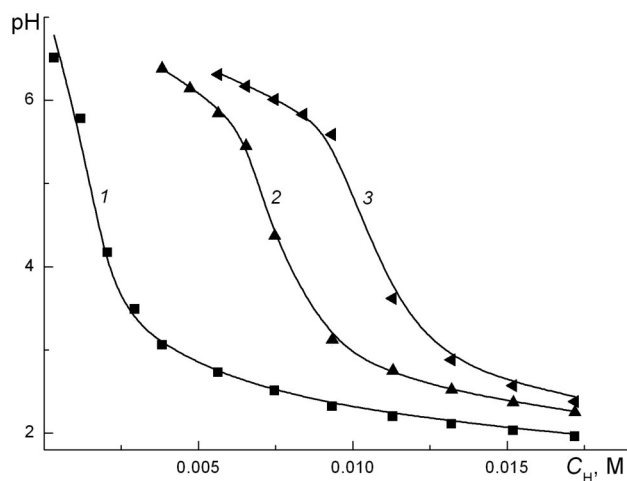


Рис. 7. Экспериментальные зависимости для титрований NaOH .

Начальные концентрации компонентов: $C_{\text{Au}} (\times 10^3, \text{M}) = 6.42$; $C_{\text{SO}_3}^0 (\times 10^2, \text{M}) = 2.0$ (1), 2.7 (2), 3.2 (3).

Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — расчетные данные

Для данной системы возможно также построение части функции образования (рис. 8). Необходимые величины рассчитывали при помощи выражений

$$\begin{aligned}\bar{n}_{\text{SO}_3} &= (C_{\text{SO}_3} - C_{\text{SO}_3}^f) / C_{\text{Au}} \\ C_{\text{SO}_3}^f &= (C_{\text{H}} - [\text{H}^+]) / \bar{n}_{\text{H}} \\ X &= [\text{SO}_3^{2-}] / [\text{Cl}^-] = (C_{\text{SO}_3}^f \cdot \alpha_{0\text{H}}) / [\text{Cl}^-]\end{aligned}\quad (17)$$

где $C_{\text{SO}_3} = C_{\text{SO}_3}^0 - C_{\text{Au}}$; $C_{\text{H}} = 3 C_{\text{Au}} - C_{\text{NaOH доб}}$; $[\text{Cl}^-] = C_{\text{NaCl}} \gg C_{\text{Au}}$. Величины \bar{n}_{H} и $\alpha_{0\text{H}}$ характеризуют протонирование SO_3^{2-} и зависят только от $[\text{H}^+]$ и констант равновесий

$$\begin{aligned}\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ &= \text{HSO}_3^-, K_{1\text{H}} \\ \text{SO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ &= \text{H}_2\text{SO}_3, \beta_{2\text{H}} = K_{1\text{H}} K_{2\text{H}} \\ \bar{n}_{\text{H}} &= (K_{1\text{H}} [\text{H}^+] + 2 \beta_{2\text{H}} [\text{H}^+]^2) / (1 + K_{1\text{H}} [\text{H}^+] + \beta_{2\text{H}} [\text{H}^+]^2) \\ \alpha_{0\text{H}} &= (1 + K_{1\text{H}} [\text{H}^+] + \beta_{2\text{H}} [\text{H}^+]^2)^{-1}\end{aligned}\quad (18)$$

Отметим, что расчет значений \bar{n}_{SO_3} и X из экспериментальных величин рН и концентраций не зависит от вида образующихся комплексов и равновесий.

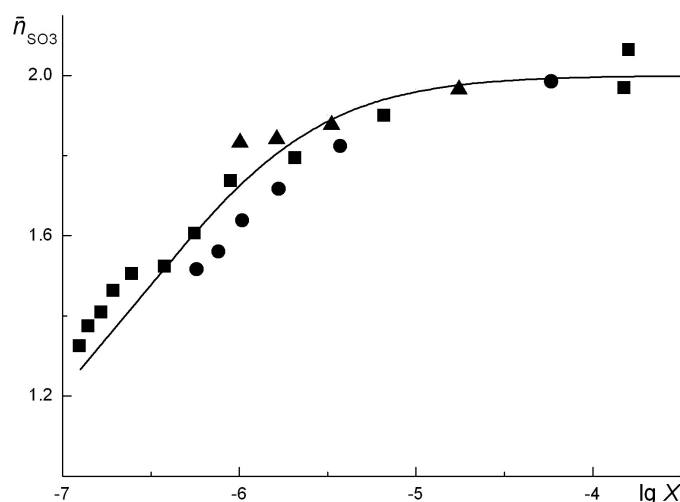


Рис. 8. Функция образования – зависимость \bar{n}_{SO_3} от $\lg X$, где $X = [\text{SO}_3^{2-}] / [\text{Cl}^-]$.
Значки разной формы обозначают серии с разным количеством исходного сульфита в растворе

Главный вывод, который следует из данных на рис. 8, состоит в том, что даже при избытке сульфита, в кислой области среднее число (\bar{n}_{SO_3}) ионов SO_3^{2-} , связанных с одним атомом золота(I), может быть значительно меньше 2. Наиболее вероятным предположением является то, что это связано с образованием значительных количеств $\text{Au}(\text{SO}_3)\text{Cl}^{2-}$. Из полученных данных для системы равновесий (15, 16) можно рассчитать только вторую константу замещения K_2 . Поскольку ступени (15,

16) сильно разделены, то $\bar{n}_{\text{SO}_3} = 1 + K_2 X / (1 + K_2 X)$. Обработка зависимости \bar{n}_{SO_3} от X при помощи нелинейного МНК дает $\lg K_2 = 6.46 \pm 0.11$, в качестве ошибки указано стандартное отклонение. Следовательно, оба метода расчета дают практически одну величину.

Из полученной величины $\lg K_2$ и полной константы замещения (17.6 лог. ед.) следует, что для равновесия (15) величина $\lg K_1 = 11.2$, т.е. данная система действительно характеризуется высокой разделенностью ступеней: $K_1 / K_2 = 10^{4.7}$. При $x < 1$ в системе присутствуют AuCl_2^- и $\text{Au}(\text{SO}_3)\text{Cl}^{2-}$, при $x > 1$ – $\text{Au}(\text{SO}_3)\text{Cl}^{2-}$ и $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$. С учетом статистического эффекта ($S_{12} = 0.6$ лог. ед.) из величин $\lg K_1$ и $\lg K_2$ следует, что лиганд-эффект равен $\lg K_1 - \lg K_2 - 0.6 = 4.1$, т.е. величине, высокой даже для неизозарядного замещения [81].

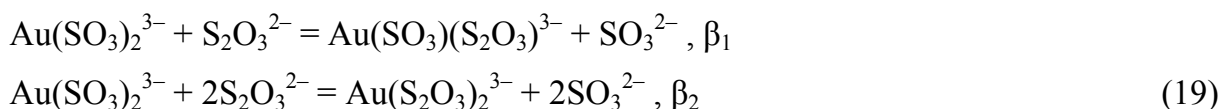
Из проведенных исследований с участием сульфитного комплекса золота(I) следует, что:

- окислительно-восстановительная стабильность растворов, содержащих сульфитные комплексы золота(I), в кислой области зависит от многих факторов и в целом является невысокой. Однако при соблюдении ряда простых условий вполне можно иметь растворы, в которых появления металлического золота не наблюдается в течение нескольких часов;

- основным побочным процессом с участием $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ в кислых хлоридных растворах является замещение части SO_3^{2-} на Cl^- с образованием $\text{Au}(\text{SO}_3)\text{Cl}^{2-}$.

3.2. Тиосульфатные комплексы золота(I)

Как указано выше, одним из высокоустойчивых комплексов золота(I), находящих широкое применение, является тиосульфатный. Его исследование в растворе проводили при помощи полученных ранее данных о поведении сульфитного комплекса. Изучаемые равновесия имеют вид



Из сравнения стандартных потенциалов сульфитного и тиосульфатного комплексов ($E^0_{1/0} = 0.105$ и 0.180 В (в 1 М КСl), соответственно) следует, что устойчивость обоих комплексов близка: для равновесия (19) $\lg \beta_2 = -1.27$. Отношение концентраций ком-

плексных форм в растворе определяется величиной $X = [\text{SO}_3^{2-}]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$. В кислой области, из-за протонирования SO_3^{2-} , очевидно, будет преобладать $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, поскольку тиосульфат-ион выраженными основными свойствами не имеет. Однако использование сильноокислых сред невозможно из-за необратимого разложения $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Предварительное исследование показало, что УФ-спектры тиосульфатных комплексов (в расчете на один лиганд) и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ очень близки (рис. 11), что исключает возможность применения спектрофотометрии для исследования. Поэтому основная часть исследования была выполнена рН-метрически. Сопряженной подсистемой было протонирование сульфит-иона $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HSO}_3^-$, $\lg K_{\text{H}} = 6.40$ (в 1 М NaCl). Влияние образования H_2SO_3 , HS_2O_3^- , HSO_4^- и $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ [93] при использованных концентрациях компонентов и $\text{pH} > 3$ мало.

Растворы содержали золото(I), сульфит и тиосульфат натрия, хлорид натрия (1 М) и добавку щелочи NaOH. Составы растворов и рН планировали так, чтобы избежать влияния процесса $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{SO}_3^{2-} + \text{S}_{\text{тв}}^0$, $K \approx 10^{-5}$ [90]. В начале титрования соляной кислотой рН был равен 6 – 7, и преобладающими комплексными формами в растворе были $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ и $\text{Au}(\text{SO}_3)(\text{S}_2\text{O}_3)^{3-}$. При добавлении HCl ион H^+ связывает SO_3^{2-} в HSO_3^- , равновесная концентрация сульфит-ионов $[\text{SO}_3^{2-}]$ снижается, что приводит к замещению SO_3^{2-} на $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ во внутренней сфере комплексов и смещению равновесий (19) вправо. В других случаях растворы, содержащие сульфитный комплекс $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ с исходным рН около 3, титровали раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. В ходе титрования наблюдалось значительное повышение рН, что однозначно указывало на замещение SO_3^{2-} на $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ во внутренней сфере, сопровождающееся выходом ионов SO_3^{2-} , связывающих H^+ . Учет снижения концентрации сульфита в растворе во времени вследствие окисления кислородом проводили при помощи специальных серий измерений (см. выше) в условиях, близких к условиям основных экспериментов (объем раствора, площадь контакта с атмосферой, режим перемешивания).

Примеры кривых титрования для различных концентраций компонентов показаны на рис. 9. Обработку данных проводили двумя способами. Первый включал расчет равновесного состава и последовательное уточнение констант до достижения адекватного описания. Полученные величины равны: $\lg \beta_1 = -0.35 \pm 0.15$, $\lg \beta_2 = -0.98 \pm 0.10$. Рассчитанные с этими константами кривые титрования также приведены на рис. 9. Поскольку экспериментальные зависимости имеют области довольно резкого измене-

ния рН, то также проводили обработку с использованием вспомогательной функции образования.

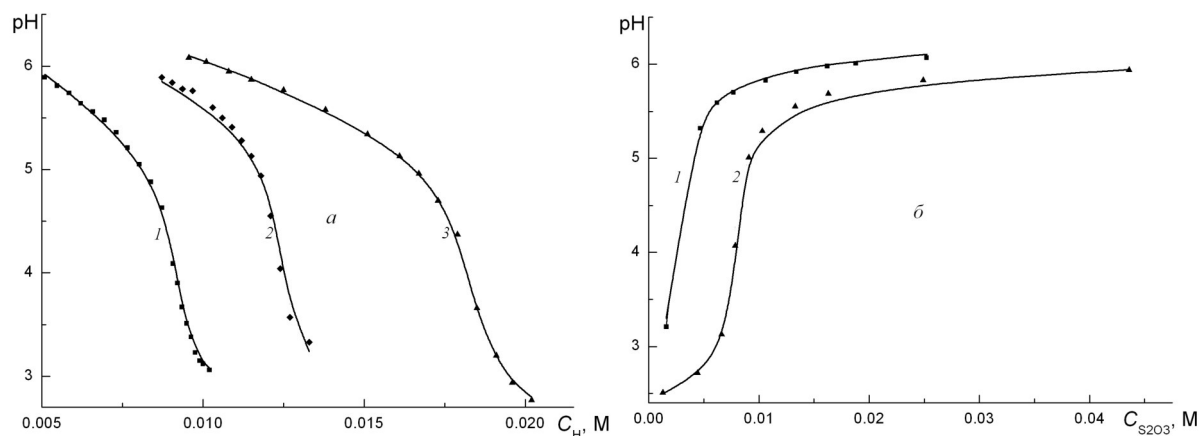


Рис. 9. Экспериментальные зависимости для титрований: HCl (а), Na₂S₂O₃ (б).

Начальные концентрации компонентов: $C_{Au} (\times 10^3, M) = 6.42 (2a, 3a, 1б, 2б), 3.21 (1a);$

$C_{SO_3}^0 (\times 10^2, M) = 1.20 (1a), 2.40 (2a, 2б), 2.72 (3a, 1б);$

$C_{S_2O_3}^0 (\times 10^2, M) = 0.96 (1a), 4.36 (2a), 1.92 (3a); C_{NaOH} (\times 10^3, M): 4.92 (1a), 9.84 (2a, 3a, 1б, 2б).$

Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — расчетные данные

Построение функции образования (зависимости \bar{n}_{SO_3} от $X = [SO_3^{2-}]/[S_2O_3^{2-}]$) проводили следующим образом. В условиях экспериментов ($pH > 3$) $[HSO_3^-] = C_H - [H^+]$, где $C_H = C_H^0 - C_{NaOH}^0 + C_{HCl}$ ($C_H^0 = 3C_{Au}$ — концентрация H^+ , получившаяся после восстановления $HAuCl_4$ (2); C_{NaOH}^0 — концентрация щелочи NaOH, добавленной при приготовлении раствора, C_{HCl} — концентрация кислоты, добавленной при титровании), $[H^+]$ — равновесная концентрация ионов H^+ , определяемая при помощи стеклянного электрода. Зная $[H^+]$ и $[HSO_3^-]$, можно легко рассчитать $[SO_3^{2-}]$ и общую концентрацию форм сульфита, не связанных в комплекс:

$$[SO_3^{2-}] = [HSO_3^-] / (K_H \cdot [H^+]); C_{SO_3}^f = [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}]. \quad (20)$$

Для равновесий замещения связь функции образования с константами (19) имеет вид

$$\bar{n}_{SO_3} = \frac{C_{SO_3^{2-}} - C_{SO_3^{2-}}^f}{C_{Au}} = \frac{\beta_1^* X + 2\beta_2^* X^2}{1 + \beta_1^* X + \beta_2^* X^2}, \quad (21)$$

где $\beta_1^* = \beta_1 / \beta_2$, $\beta_2^* = (\beta_2)^{-1}$, $X = [\text{SO}_3^{2-}]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$, а C_{SO_3} — общая концентрация сульфита, оставшегося в растворе после восстановления, т.е. $C_{\text{SO}_3} = C_{\text{SO}_3}^0 - C_{\text{Au}}$. Функция образования (21) соответствует замещению $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ на SO_3^{2-} в $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, то есть, процессам, обратным к (19). Расчет величин $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ и X основан на том, что координационное число золота(I) равно 2, следовательно,

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = C_{\text{S}_2\text{O}_3} - (2 - \bar{n}_{\text{SO}_3}) C_{\text{Au}}. \quad (22)$$

Полученная функция образования приведена на рис. 10.

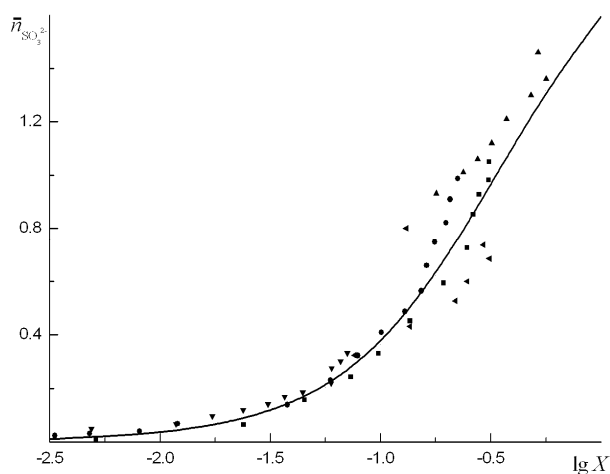


Рис. 10. Функция образования – зависимость $\bar{n}_{\text{SO}_3(4)}$ от $\lg X$, где $X = [\text{SO}_3^{2-}]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$

Она имеет обычный вид, характерный для системы двух равновесий с неразделенными ступенями. Её обработку проводили при помощи нелинейного МНК. Значения констант составили $\lg \beta_1^* = 0.61$, $\lg \beta_2^* = 1.01$, что соответствует $\lg \beta_1 = -0.40$, $\lg \beta_2 = -1.01$ и согласуется с величинами, полученными способом, описанным выше.

Полученное значение $\lg \beta_2$ несколько отличается от величины, рассчитанной из литературных данных о стандартных потенциалах (-1.27 , см. выше), что может быть связано с различиями в ионных силах.

Выше отмечено, что спектр формы $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ (в расчете на 1 лиганд $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) близок к спектру самого $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. В этой же области интенсивно поглощают и другие формы системы (комплексы и лиганды), рис. 11.

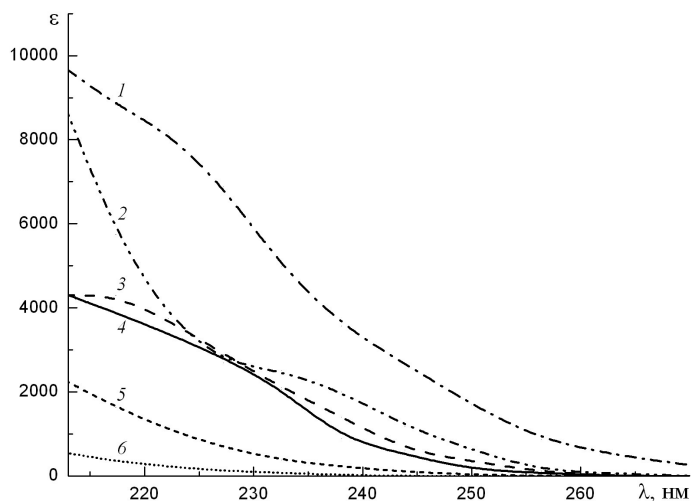


Рис. 11. Молярные коэффициенты поглощения форм ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$):
 1 – $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, 2 – $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$, 3 – $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 4 – $\text{Au}(\text{SO}_3)(\text{S}_2\text{O}_3)^{3-}$, 5 – SO_3^{2-} , 6 – HSO_3^-

Спектры $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ и $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ получены из спектров растворов, не содержащих второго лиганда, после коррекции на поглощение избытка форм сульфита или $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, соответственно. Спектр смешанной формы получен из спектра раствора, содержащего золото(I), сульфит и тиосульфат – ионы в концентрациях, обеспечивающих вклад этой формы, близкий к максимальному, после вычитания поглощений остальных форм. Концентрации рассчитывали при помощи полученных констант.

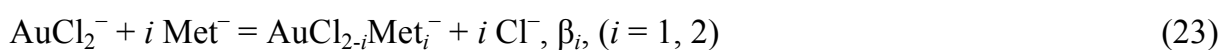
3.3. Комплексы золота(I) с кислотным остатком метионина

Как отмечено выше, золото(I) образует комплексы с серосодержащими аминокислотами. Однако устойчивость комплексов зависит от положения атома серы. Высокая устойчивость характерна для лигандов, содержащих тиольную ($-\text{SH}$) группу. В других случаях устойчивость намного ниже. В своей работе мы изучали устойчивость комплексов золота(I) с кислотными остатками метионина и цистеина.

В растворе L-метионин (HMet) существует в виде цвиттер-иона $^-\text{OOC}-\text{CH}(\text{NH}_3^+)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$. Он содержит атом серы, но его особое расположение в середине углеводородной цепи приводит к тому, что этот атом практически не протонируется и, как полагают, не участвует в координации. В [28] приведена величина стандартного потенциала $E^0_{1/0} = 0.537 \text{ В}$ ($\text{Au}(\text{Met})_2^- + e^- = \text{Au}^0 + 2 \text{ Met}^-$), полученная потенциометрически с использованием золотого электрода. Других данных об устойчивости этого комплекса нет. Однако показания золотого электрода часто нестабильны и имеют низкую воспроизводимость.

Изучение протонирования остатка метионина показало, что первая ступень имеет константу, равную $\lg K_H = 9.00$ ($\text{Met}^- + \text{H}^+ = \text{HMet}^0$). Она соответствует протонированию аминогруппы $-\text{NH}_2$. Протонирование $-\text{COO}^-$ -группы может иметь значение только в сильнокислой области. Протонирование атома серы не проявляется.

В ходе экспериментов выполняли серии титрований щелочью растворов, содержащих вначале AuCl_2^- , HMet , NaCl (0.2 М). При используемых рН и C_{Cl} , как показали расчеты равновесного состава, влиянием гидроксокомплексов [57] можно пренебречь. Для золота(I) образование хелатов, а также координация органических лигандов через атом кислорода нехарактерны. Поэтому мы рассматривали только две модели системы. Первая включает обычные равновесия замещения Cl^- на Met^-



и соответствует координации остатка Met^- через атом азота аминогруппы. Из данных титрований рассчитывали значения функции образования \bar{n} . В ходе титрования ($\text{pH} > 5$) для концентраций выполняются равенства: $C_{\text{Met}} = C_{\text{Met}}^f + \bar{n} C_{\text{Au}}$ и $C_{\text{NaOH}} = [\text{Met}^-] + \bar{n} C_{\text{Au}} + [\text{OH}^-]$, где $C_{\text{Met}}^f = [\text{HMet}] + [\text{Met}^-]$ — общая концентрация метионина, не связанного в комплекс, \bar{n} — функция образования, $[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+]$, $\lg K_w = -13.76$ [79]. Из этих равенств следует, что $C_{\text{Met}} - C_{\text{NaOH}} + [\text{OH}^-] = [\text{HMet}] = C_{\text{Met}}^f \alpha_1$, где $\alpha_1 = K_H [\text{H}^+] / (1 + K_H [\text{H}^+])$ — доля формы HMet в C_{Met}^f . Следовательно, $\bar{n} = (C_{\text{Met}} (\alpha_1 - 1) - C_{\text{NaOH}} + [\text{OH}^-]) / \alpha_1 C_{\text{Au}}$. С другой стороны, $\bar{n} = (\beta_1 X + 2 \beta_2 X^2) / (1 + \beta_1 X + \beta_2 X^2)$, где $X = [\text{Met}^-] / [\text{Cl}^-]$, $[\text{Met}^-] = C_{\text{Met}}^f (1 - \alpha_1)$, $[\text{Cl}^-] \approx C_{\text{Cl}} = 0.2$ М; β_1 и β_2 — константы равновесий (23). Вид полученной функции образования показан на рис. 12.

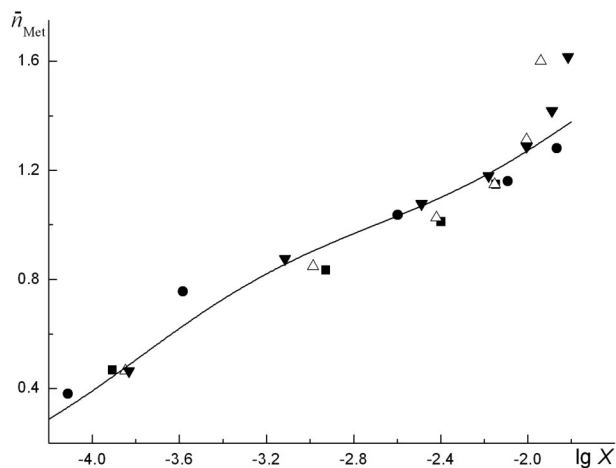
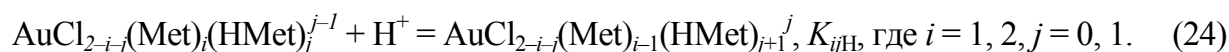


Рис. 12. Функция образования — зависимость \bar{n}_{Met} от $\lg X$,
 где $X = [\text{Met}^-]/[\text{Cl}^-]$. $C_{\text{Au}} (10^{-3} \text{ M})$: 2.0 (■, △, ▼), 5.0 (●);
 $C_{\text{Met}} (10^{-3} \text{ M})$: 4.7 (■), 10.7 (●), 6.5 (△), 9.1 (▼); $I = 0.2 \text{ M (NaCl)}$, линия — расчетные данные

Обработку данных (набор величин $\{\bar{n}_i, X_i\}$) проводили при помощи нелинейного МНК. Поскольку $[\text{Cl}^-] \approx C_{\text{Cl}} = \text{const}$, то она не отличалась от процедуры обработки данных для обычного комплексообразования [81] или протонирования. Полученные величины констант составляют $\lg \beta_1 = 3.8 \pm 0.1$ и $\lg \beta_2 = 5.4 \pm 0.2$. Они мало отличаются от полученных ранее для глицина [59] (3.6 и 6.2 при $I = 1 \text{ M}$, соответственно), то есть, вполне соответствуют координации Met^- через атом азота аминогруппы.

Вторая из рассмотренных моделей предполагала ситуацию, когда лиганды координированы к золоту(I) через атомы S с образованием форм $\text{AuCl}_{2-i-j}(\text{HMet})_i(\text{Met})_j^{i-1}$, содержащих не занятые в координации аминогруппы, протонированные в разной степени в зависимости от pH:



В этом случае аминогруппы лигандов находятся на значительном расстоянии от координационного узла и общий заряд протонируемого комплекса равен 0 или -1. Поэтому константы протонирования $K_{ij\text{H}}$ не могут быть намного ниже константы протонирования остатка самого свободного метионина (8). Протонирование карбоксильных групп $-\text{COO}^-$ в расчет не принимали. Обработка данных для такой системы не допускает простых приемов расчета функции образования, как описано выше для равновесий (23) и показано на рис. 12. Поэтому она проводилась при помощи общего алгоритма (п. 2.2.). Диапазон варьирования $K_{ij\text{H}}$ составлял 10^5 – 10^{10} . Результаты расчетов показали, что данная модель описывает данные хуже, чем

простая (23). Для $K_{ijH} < 10^6$ рассчитываемый вклад протонированных форм комплексов в C_{Au} мал, и их учет не влияет на S^2 . При увеличении K_{ijH} остаточная сумма S^2 возрастает и при достижении значений K_{ijH} , характерных для обычных аминогрупп (10^8-10^{10}) величина S^2 превышает S^2_{min} для простой модели (23) в десятки раз. Таким образом, протонированные комплексные формы никак не проявляются в экспериментальных данных, и модель, предполагающая связывание остатков метионина через атом S, является маловероятной.

Дополнительные измерения с золотыми электродами оказались неудачными. Так, в растворах, содержащих золото(I), метионин, 0.2 М NaCl и имеющих различный pH (5–9), воспроизводимость была плохой: различие между показаниями трех золотых электродов в одном и том же растворе составляло 10–40 мВ, а в единичных случаях достигало 80 мВ. Рассчитанная из предполагаемого уравнения Нернста

$$E = E^0_{1/0} + 59.16 \lg ([Au(Met)_2^-]/[Met^-]^2), \text{ (мВ, } t = 25^\circ\text{C)} \quad (25)$$

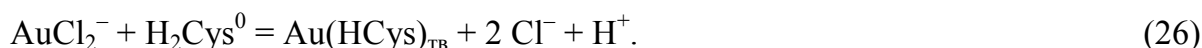
средняя величина $E^0_{1/0}$ ($Au(Met)_2^- + 2 e^- = Au^0 + 2 Met^-$) составила 0.64 В (отн. НВЭ). В расчет принимали все измерения (7 растворов, $C_{Au} = 2 \cdot 10^{-3}$, $C_{Met} = (6.7-22) \cdot 10^{-3}$ М). Указанная величина $E^0_{1/0}$ на 0.10 В выше значения, приведенного в [28], и значительно ниже значения, которое следует из полученной константы β_2 (0.83 В) с учетом потенциала хлоридного комплекса $AuCl_2^-$ ($E^0_{1/0} = 1.150$ В [45]). Известно, что если формы основного компонента (в данном случае это золото(I)) имеют низкий ток обмена на электроде, то плохая воспроизводимость чаще всего вызывается отсутствием равновесия с другими окислительно-восстановительными парами, способными влиять на потенциал электрода. Так, в данной системе возможно присутствие форм золота(III) в малых концентрациях (вследствие диспропорционирования золота(I) [45]) и окисленных форм метионина. Однако обращает на себя внимание тот факт, что все измеренные потенциалы золотых электродов оказались близкими к рассчитанным значениям потенциала кислородного электрода ($E = 1.23 - 0.0592 \text{ pH, В}$). То есть, вполне возможно, что в данной системе токи обмена форм золота(I) действительно очень малы, а золотые электроды поляризованы дополнительным неравновесным с ними электродным процессом $1/4 O_2 + H^+ + e^- = 1/2 H_2O$. Отметим, что о значительных систематических ошибках в результатах, полученных с использованием обычных золотых электродов при изучении комплексообразования золота(I) с амина-

ми и остатками аминокислот, хорошо известно, и именно эти причины заставили перейти к разработке и применению других методов [65] для исследования таких систем.

3.4. Комплексы золота(I) с кислотным остатком цистеина

Нейтральные молекулы L-цистеина (H_2Cys^0) существуют в водном растворе в виде цвиттер-ионов ${}^-\text{OOC}-\text{CH}(\text{NH}_3^+)-\text{CH}_2-\text{SH}$ с протонированными тиольной и аминогруппами и депротонированной COO^- -группой. В принципе, после депротонирования, возможна координация аниона Cys^{2-} к атому золота(I) через атомы $-\text{S}^-$ или азота аминогруппы. Однако для золота(I) комплексы с серосодержащими лигандами намного устойчивее аминных. Так, стандартные потенциалы тиосульфатного и аммиачного комплексов равны 0.15 и 0.64 В, соответственно [54, 58]. Основной тип координации в комплексах золота(I) линейный, и образование хелатов маловероятно. Поэтому можно полагать, что Cys^{2-} координирован к атому золота(I) через атом серы, а аминогруппы остаются свободными.

При добавлении цистеина к раствору, содержащему золото(I) (например, в виде AuCl_2^-) в кислой или нейтральной среде выпадает очень мелкий белый малорастворимый осадок $\text{Au}(\text{HCys})_{\text{ТВ}}^0$ [71]. Полагают, что он имеет полимерное строение. Однако для приведенных в литературе методик синтеза $\text{Au}(\text{HCys})_{\text{ТВ}}$ [71, 94] результаты элементного анализа показывают небольшое занижение содержания Н по сравнению с расчетным. Кроме того, нас интересовало постоянство свойств этого осадка во времени сразу после его образования. Поэтому было выполнено дополнительное исследование. К растворам, содержащим комплекс AuCl_2^- , полученный восстановлением HAuCl_4 сульфитом, добавляли NaOH ($n_{\text{OH}} = 3 n_{\text{Au}}$) для нейтрализации выделившейся кислоты. Затем эти растворы титровали цистеином. В ходе титрования среда оставалась кислой. После добавления первых порций H_2Cys появлялся белый осадок:



Если реакция соответствует стехиометрии (26), то при $C_{\text{Cys}} \leq C_{\text{Au}}$ (до точки эквивалентности) $[\text{H}^+]_{\text{расч}} = C_{\text{Cys}}$. Для $C_{\text{Cys}} > C_{\text{Au}}$ (после точки эквивалентности) $[\text{H}^+]_{\text{расч}} = C_{\text{Au}}$, небольшое снижение в этой области обусловлено связыванием ионов H^+ в H_3Cys^+ (5) и разбавлением в ходе титрования. Расчетная и экспериментальная зависимости $[\text{H}^+]$

от C_{Cys} показаны на рис.13. Эти данные полностью соответствуют стехиометрии реакции (26).

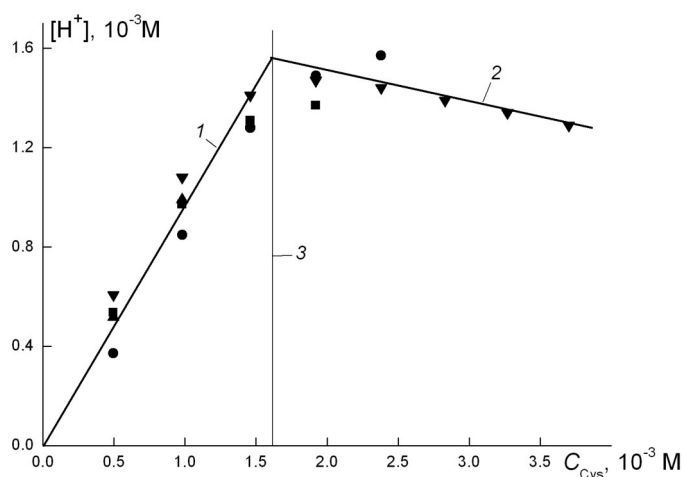
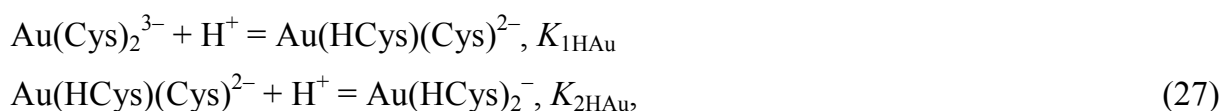


Рис. 13. Изменение $[H^+]$ при титровании $AuCl_2^-$ цистеином H_2Cys .
 Точки – экспериментальные данные, линии – расчетные данные:
 1 - $C_{\text{Cys}} \leq C_{\text{Au}}$, 2 - $C_{\text{Cys}} \geq C_{\text{Au}}$, 3 – точка эквивалентности. $C_{\text{Au}} = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

При добавлении избытка цистеина ($n_{\text{Cys}} / n_{\text{Au}} > 2$) в области $pH > 8$ осадок полностью растворяется, что свидетельствует об образовании бисцистеинатных комплексов. Однако уже первые измерения показали, что при варьировании состава (C_{Cys} , C_{H} , C_{Au}) связывание ионов H^+ значительно превышает то, что должно быть только из-за протонирования свободных цистеинат-ионов (5). Следовательно, помимо протонирования свободного лиганда, происходит ступенчатое протонирование комплекса $Au(Cys)_2^{3-}$ с образованием $Au(HCys)(Cys)^{2-}$ и $Au(HCys)_2^-$. Мы полагаем, что в протонировании $Au(Cys)_2^{3-}$ участвуют аминогруппы цистеина, не занятые в координации.

На рис. 14 приведена функция образования $\bar{n}_{H Au}$ для протонирования $Au(Cys)_2^{3-}$. Она рассчитана на основе общего выражения $C_{H^+} + [OH^-] = \bar{n}_H C_{\text{Cys}}^f + \bar{n}_{H Au} C_{\text{Au}}$, где $C_{H^+} = 2 C_{\text{Cys}} - C_{\text{NaOH}}$; $C_{\text{Cys}}^f = C_{\text{Cys}} - 2 C_{\text{Au}}$ – общая концентрация цистеина, не связанного в комплекс; \bar{n}_H – функция образования для цистеина, которая рассчитывается при помощи констант K_{iH} (5) и измеренных значений pH ; $\bar{n}_{H Au}$ – функция образования для протонирования комплекса, которая имеет вид, аналогичный (6). В результате обработки зависимости $\bar{n}_{H Au}$ от $[H^+]$ для равновесий



были получены значения $\lg K_{1\text{HAu}} = 9.62$ и $\lg K_{2\text{HAu}} = 9.01$. Заметим, что эти константы значительно больше, чем константа протонирования аминогруппы свободного цистеина $\lg K_{2\text{H}} = 8.11$ (5). В первую очередь, мы связываем это различие с более высокими отрицательными зарядами комплексов (-3 и -2) по сравнению с -1 для $\text{OOC-C(NH}_2\text{)-CH}_2\text{-HS}$ (HCys^-). Дополнительный вклад в $\lg K_{1\text{HAu}}$ дает также статистический фактор (+0.3 лог. ед.), поскольку комплекс Au(Cys)_2^{3-} имеет две аминогруппы.

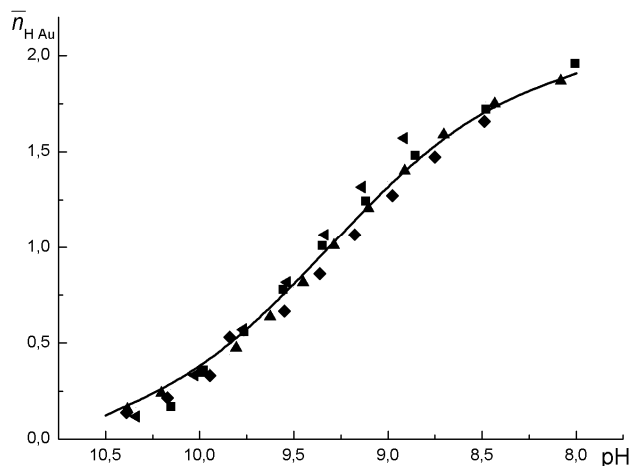


Рис. 14. Функция образования для протонирования комплекса Au(Cys)_2^{3-} .
 C_{Au} (10^{-3} M): 1.6 (\blacktriangle , \blacklozenge), 4.8 (\blacktriangleleft); C_{Cys}^f (10^{-3} M): 0.8 (\blacklozenge), 1.3 (\blacktriangle), 1.9 (\blacktriangleleft);
 $I = 0.2$ M (NaCl)

Для изучения гетерогенного равновесия растворения $\text{Au(HCys)}_{\text{ТВ}}$



был выбран вариант метода растворимости, аналогичный использованному в работе [35] при изучении замещения Γ в AuI_2 на глицинат-ион. Он основан на определении концентраций компонентов, когда наблюдаются первые неисчезающие следы появления твердой фазы. В этом случае общие концентрации компонентов раствора еще практически не изменились из-за их перехода в осадок. В то же время, равновесие между раствором и осадком уже существует. Выражение для K_S имеет вид

$$K_S = [\text{Au(HCys)}_2^-] / [\text{HCys}^-] = (C_{\text{Au}}\alpha_{2\text{Au}}) / (C_{\text{Cys}}^f\alpha_{1\text{Cys}}), \quad (29)$$

где $C_{\text{Cys}}^f = C_{\text{Cys}} - 2 C_{\text{Au}}$; $\alpha_{2\text{Au}}$ и $\alpha_{1\text{Cys}}$ – доли форм $\text{Au}(\text{HCys})_2^-$ и HCys^- среди протонированных форм комплекса и цистеина, соответственно: $\alpha_{2\text{Au}} = K_{1\text{H Au}} K_{2\text{H Au}} [\text{H}^+]^2 / (1 + K_{1\text{H Au}} [\text{H}^+] + K_{1\text{H Au}} K_{2\text{H Au}} [\text{H}^+]^2)$ и $\alpha_{1\text{Cys}} = K_{1\text{H}} [\text{H}^+] / (1 + K_{1\text{H}} [\text{H}^+] + K_{1\text{H}} K_{2\text{H}} [\text{H}^+]^2)$. Раствор остается гомогенным, пока $[\text{Au}(\text{HCys})_2^-] / [\text{HCys}^-] < K_S$, при достижении равенства появляется осадок. В ходе экспериментов медленно титровали щелочные гомогенные растворы с известными C_{Au} и C_{Cys} кислотой (HCl) до появления следов белой мути. Для расчетов долей форм и K_S использовали значение pH, равное среднему между значениями в конечной и предыдущей точках. Полученное среднее значение составило $K_S = 3.3 \pm 0.6$. Расчет условной константы $K_S^* = C_{\text{Au}} / C_{\text{Cys}}^f$ для любого pH можно выполнить при помощи выражения (29), однако сопоставление полученной величины с данными работы [71] невозможно из-за резко различающихся условий (37 и 25°C, разная ионная сила).

Для характеристики общей устойчивости бисцистеинатного комплекса золота(I) по сравнению с другими известными комплексами золота(I) предполагали изучить равновесия замещения Cys^{2-} на сульфит-ион SO_3^{2-} . Константа протонирования SO_3^{2-} в 0.2 М NaCl была определена отдельно: $\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HSO}_3^-$, $\lg K_{\text{HSO}_3} = 6.65$ (7). На рис. 15 показаны примеры кривых титрования кислотой или щелочью растворов, содержащих одновременно золото(I), цистеин и сульфит натрия в разных концентрациях.

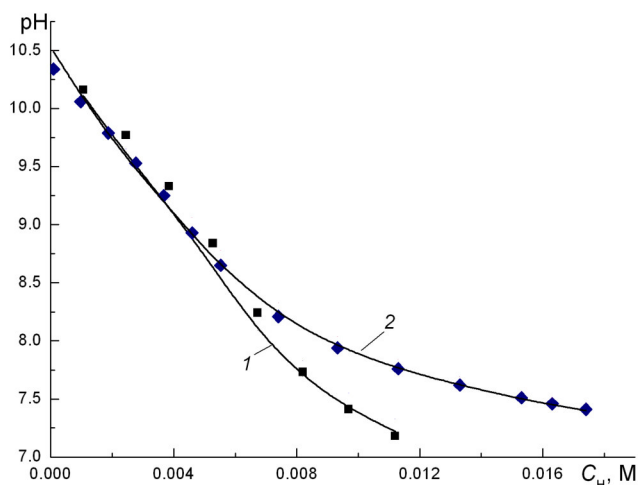
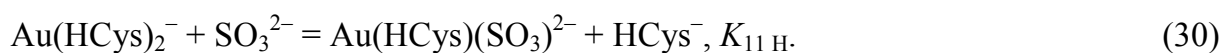


Рис. 15. Титрование в присутствии сульфита.
 $C_{\text{Au}} = 2.0 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{Cys}} = 5.6 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{SO}_3} = 0.02$ (1), 0.08 М (2).
 Точки — экспериментальные данные,
 сплошные линии — расчетные данные без учета сульфитных комплексов

Здесь же показаны расчетные зависимости, учитывающие только протонированные формы цистеина (5), комплекса (27) и сульфит-иона без образования каких-либо сульфитных комплексов золота(I) (бисульфитного и смешанного сульфитно-цистеинатного). Как следует из приведенных данных, между расчетными и экспериментальными зависимостями значимых различий нет. Таким образом, обычный экспериментальный метод [95], использующий различие кривых титрований лиганда и комплекса в присутствии лиганда, оказался в данном случае неэффективным. По нашему мнению, основная причина состоит в низкой константе замещения Cys^{2-} на SO_3^{2-} , а также в одновременном присутствии в растворе многих частично протонированных и депротонированных форм ($\text{H}_i\text{Cys}^{i-2}$, $\text{Au}(\text{H}_i\text{Cys})_2^{i-3}$, SO_3^{2-}). Это приводит к довольно высокой буферной емкости системы. Поэтому, если замещение Cys^{2-} на SO_3^{2-} происходит, то ионы Cys^{2-} , выходя из внутренней сферы комплекса, все равно не вызывают существенных изменений pH.

Тем не менее, сам факт образования смешанных сульфитных комплексов не вызывал сомнений, поскольку добавка сульфита сильно влияла на растворимость осадка $\text{Au}(\text{HCys})_{\text{тв}}$. В частности, при постоянных C_{Au} и C_{Cys} появление осадка в присутствии сульфита наблюдалось в более кислой области по сравнению с раствором без сульфита. В выражении (29) доли $\alpha_{2\text{Au}}$ и $\alpha_{1\text{Cys}}$ зависят только от pH. Поэтому смещение границы появления осадка в кислую область свидетельствует о переходе части золота(I) в другие формы вследствие замещения Cys^{2-} на SO_3^{2-} . Это приводит как к снижению концентрации $[\text{Au}(\text{HCys})_2^-]$, так и к повышению общей концентрации свободного цистеина C_{Cys}^f .

Поэтому далее вновь был применен метод растворимости. Эксперименты были аналогичны описанным выше при определении K_S (28): растворы с известными C_{Au} , C_{Cys} и C_{SO_3} титровали HCl до появления первых следов белой мути. В других экспериментах, как в работе [94], титровали раствор с известными C_{Cys} , C_{SO_3} и C_{NaOH} раствором HAuCl_4 опять же до появления следов осадка. В этом случае золото(III) быстро восстанавливается до золота(I) избытком сульфита, присутствующим в растворе. Во всех случаях измеряли pH в конечной точке. Для экспериментов с сульфитом образование осадка наблюдалось в области $\text{pH} < 9$, где основной смешанной формой должна быть $\text{Au}(\text{HCys})(\text{SO}_3)^{2-}$. Поэтому при обработке данных, помимо уже известных форм, рассматривалась возможность присутствия в системе этой формы со своей константой замещения



При расчетах, используя известные общие концентрации (C_{Au} , C_{Cys} , C_{SO_3} , C_{H}) и константы, для каждой экспериментальной точки рассчитывали равновесные концентрации всех форм. Далее варьировали константу $K_{11\text{H}}$ так, чтобы добиться наилучшего описания экспериментальных данных, минимизируя $S^2 = \sum(K_S - K_{S\text{ расч}})^2$, где $K_{S\text{ расч}}$ – рассчитанное в каждой точке отношение $[\text{Au}(\text{HCys})_2^-] / [\text{HCys}^-]$ (29). Величина $K_S = 3.3$ была получена ранее в экспериментах без сульфита. Найденное оптимальное значение константы равновесия (30) составило $\lg K_{11\text{H}} = -1.3 \pm 0.2$, указанная ошибка соответствует интервалу, на границах которого S^2 вдвое превышает минимальное значение. Данные расчетов по всем точкам для принятых констант приведены в табл. 3. Дополнительная проверка показала, что включение в материальный баланс системы форм $\text{Au}(\text{Cys})(\text{SO}_3)^{3-}$ и $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ не приводит к значимому улучшению описания.

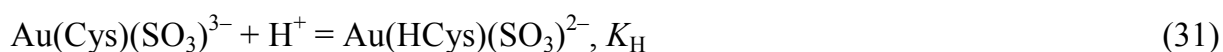
Т а б л и ц а 3

Результаты расчетов из условий появления первых следов осадка $\text{Au}(\text{HCys})_{\text{тв}}$
для $\lg K_{11\text{H}} = -1.3$

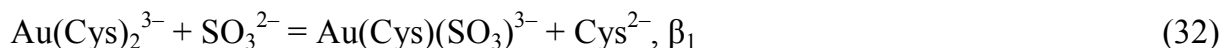
№	$C_{\text{Au}}, 10^{-3} \text{ M}$	$C_{\text{Cys}}, 10^{-3} \text{ M}$	$C_{\text{SO}_3}, 10^{-3} \text{ M}$	$C_{\text{H}^+}, 10^{-3} \text{ M}$	pH _{эксп}	pH _{расч}	$K_{S\text{ расч}}^*$
1	0.77	2.0	0.2	2.3	8.2	7.8	4.2
2	1.28	2.0	8.7	3.8	7.2	7.2	3.6
3	0.90	1.0	9.1	2.7	7.1	7.2	2.9
4	0.96	2.0	4.0	2.9	7.4	7.4	4.1
5	2.0	4.8	20.0	9.5	7.1	7.4	1.8
6	2.0	5.6	20.0	16.5	6.7	6.8	3.0
7	2.0	5.6	40.0	30.5	6.5	6.5	2.2
8	2.0	5.6	10.0	11.5	6.9	6.9	4.6

* Среднее значение $K_{S\text{ расч}} = 3.3$.

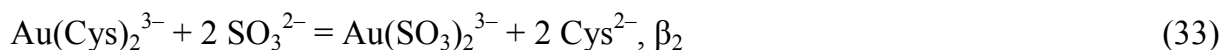
Учитывая равенство зарядов, можно было ожидать, что константы протонирования $\text{Au}(\text{Cys})(\text{SO}_3)^{3-}$ (28) и $\text{Au}(\text{Cys})_2^{3-}$ (27) различаются только на статистический фактор, то есть, для равновесия



величина $\lg K_H = 9.3$. С учетом констант (5, 27) это означает, что для первой степени замещения Cys^{2-} на SO_3^{2-}



величина $\lg \beta_1 = -2.1$. Величину константы полного замещения



можно оценить, принимая, что для изозарядного замещения ($z_{\text{Cys}} = z_{\text{SO}_3}$) константы ступеней отличаются только на статистический эффект: $\lg \beta_2 = 2 \lg \beta_1 - 0.6 = -4.8$. С учетом стандартного потенциала для сульфитного комплекса ($E_{1/0}^0 = 0.105 \pm 0.015$ В [39]) это приводит к оценке потенциала $\text{Au}(\text{Cys})_2^{3-}$: $E_{1/0}^0 = -0.18$ В.

Независимое определение этого же стандартного потенциала комплекса $\text{Au}(\text{Cys})_2^{3-}$ проводили при помощи потенциометрических измерений с золотым электродом. Как отмечено ранее, использование золотых электродов возможно далеко не во всех системах. Часто их показания нестабильны и не воспроизводятся. Например, в работе [30] показано, что для комплексов золота(I) с тиомочевинной показания Au электрода могут различаться на 70 мВ в зависимости от состояния поверхности (свежеприготовленный электрод или «поработавший» под анодной поляризацией). В растворах сульфитных комплексов потенциал вообще не устанавливается. С другой стороны, именно при помощи золотого электрода определены характеристики ряда важнейших систем, например, галогенидных комплексов золота(I) [39], хотя и в этих случаях разброс значений достигал несколько милливольт. Каких-либо указаний для отбора систем, пригодных или непригодных для проведения измерений, нет, и в каждом случае необходимо выяснять эту возможность экспериментально. Мы использовали три однотипных электрода и, ввиду протонирования $\text{Au}(\text{Cys})_2^{3-}$ и Cys^{2-} , дополнительно измеряли рН. Уравнение Нернста для золотого электрода в данном случае имеет вид (мВ)

$$E = E_{1/0}^{0*} + 59.16 \lg \frac{[\text{Au}(\text{Cys})_2^{3-}]}{[\text{Cys}^{2-}]^2} = E_{1/0}^{0*} + 59.16 \lg \frac{C_{\text{Au}} \alpha_{0\text{Au}}}{(C_{\text{Cys}}^f \alpha_{0\text{Cys}})^2}, \quad (34)$$

где $\alpha_{0\text{Cys}} = (1 + K_{1\text{H}} [\text{H}^+] + K_{1\text{H}} K_{2\text{H}} [\text{H}^+]^2)^{-1}$, $\alpha_{0\text{Au}} = (1 + K_{1\text{H Au}} [\text{H}^+] + K_{1\text{H Au}} K_{2\text{H Au}} [\text{H}^+]^2)^{-1}$, $E_{1/0}^{0*}$ включает потенциалы: стандартный $E_{1/0}^0$, электрода сравнения (насыщ. AgCl/Ag, $E_{\text{ср}} \approx 200$ мВ), диффузионный, а также комбинацию коэффициентов активности потенциалопределяющих ионов. Данные о составах растворов и результаты измерений приведены в табл. 4. В ней $E_{\text{изм}}$ – средние значения измеренных потенциалов трех золотых электродов с указанием размаха варьирования, E^{0*} рассчитано из выражения (34). Среднее значение по всем измерениям: $E_{1/0}^{0*} = -371 \pm 10$ мВ (в качестве ошибки указан доверительный интервал, рассчитанный из данных для всех электродов во всех точках, $P = 0.95$). Приведение к шкале стандартных электродных потенциалов и расчет величины $E_{1/0}^0$ ($\text{Au}(\text{Cys})_2^{3-} + e^- = \text{Au}^0 + 2 \text{Cys}^{2-}$) проводили при помощи показаний этих же золотых электродов с тем же электродом сравнения в системе хингидрон–HCl (0.01 М)–NaCl (0.2 М), $E_{\text{Q}}^{0*} = 500 \pm 1$ мВ. Стандартный потенциал хингидронного электрода равен $E_{\text{Q}}^0 = 699$ мВ [90]. С точностью до коэффициентов активности $E_{\text{Q}}^{0*} - E_{1/0}^{0*} = E_{\text{Q}}^0 - E_{1/0}^0$, и тогда $E_{1/0}^0 = -172 \pm 11$ мВ.

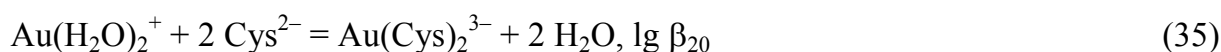
Т а б л и ц а 4

Данные измерений с золотым электродом

$C_{\text{Au}}, 10^{-3}$ М	$C_{\text{Cys}}, 10^{-3}$ М	pH	$\alpha_{0\text{Au}}$	$\alpha_{0\text{Cys}}$	$-E_{\text{изм}},$ мВ	$-E_{1/0}^{0*},$ мВ
1.55	9.27	7.84	0.0011	0.0019	136 ± 4	377
1.50	9.00	8.92	0.083	0.055	178 ± 10	360
2.00	6.00	8.03	0.0024	0.0038	68 ± 2	359
1.83	8.52	8.90	0.079	0.052	171 ± 4	369
1.63	13.0	8.08	0.0030	0.0045	193 ± 8	394
1.63	13.0	8.90	0.079	0.052	195 ± 9	355

$t = 25^\circ\text{C}$, $I = 0.2$ М (NaCl)

Полученная величина $E_{1/0}^0$ хорошо согласуется с независимой оценкой, сделанной выше на основе данных методов растворимости и рН-метрии. Так, разность стандартных потенциалов цистеинатного и сульфитного комплексов ($\Delta E_{1/0}^0 = -277 \pm 20$ мВ) соответствует полной константе замещения (33) $\lg \beta_2 = -4.7 \pm 0.3$. Константу образования, соответствующую гипотетическому для золота(I) процессу



можно вычислить, используя оценку $E_{1/0}^0 = 1.68$ В [46] для аква-иона $\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$: $\lg \beta_{20} = 31$. Замещение 2 Cl^- в AuCl_2^- на 2 Cys^{2-} имеет константу $\lg \beta_2 = 22.3$.

При $\text{pH} < 9$ в системе доминирует комплекс $\text{Au}(\text{HCys})_2^-$. Для него учет констант протонирования (5, 27) приводит к величине $E_{1/0}^0 = -79$ мВ ($\text{Au}(\text{HCys})_2^- + e^- = \text{Au}^0 + 2 \text{HCys}^-$). Заметим, что эта величина очень близка к потенциалу гидросульфидного комплекса $\text{Au}(\text{HS})_2^-$. По данным работы [61] для равновесия $\text{Au}^0 + \text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- = \text{Au}(\text{HS})_2^- + 1/2 \text{H}_2$ (газ) константа равновесия равна $\lg K = -5.6$, что с учетом $\text{p}K_{1a} = 7.0$ диссоциации H_2S по первой ступени приводит к $\lg K = 1.4$ для равновесия $\text{Au}^0 + 2 \text{HS}^- + \text{H}^+ = \text{Au}(\text{HS})_2^- + 1/2 \text{H}_2$ (газ), которая прямо связана со стандартным потенциалом: $E_{1/0}^0 = -59.16 \lg K = -83$ мВ ($\text{Au}(\text{HS})_2^- + e^- = \text{Au}^0 + 2 \text{HS}^-$). Следовательно, цистеинатный $\text{Au}(\text{HCys})_2^-$ и гидросульфидный $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ комплексы имеют практически одинаковую устойчивость.

Для осадка $\text{Au}(\text{HCys})_{\text{тв}}$ (28) величина $E_{1/0}^0 = -48$ мВ ($\text{Au}(\text{HCys})_{\text{тв}} + e^- = \text{Au}^0 + \text{HCys}^-$). Учитывая потенциал хлоридного комплекса AuCl_2^- ($E_{1/0}^0 = 1150$ мВ [45]), для равновесия (26) с участием $\text{Au}(\text{HCys})_{\text{тв}}$ получим $\lg K = 12.2$.

Как отмечено выше (раздел 1.3), в работе [71] при изучении растворимости осадка $\text{Au}(\text{HCys})_{\text{тв}}$ в зависимости от pH было найдено, что в диапазоне pH 7–11 она линейно возрастала в диапазоне $(1-2) \cdot 10^{-6}$ М. Этот результат не имеет понятного однозначного объяснения. Во-первых, неясно, какой лиганд обеспечивал растворение осадка. Четких указаний на состав раствора в работе нет. Возможно, дополнительными лигандами были компоненты буфера или OH^- , или в раствор переходили полимерные формы. Кроме того, поскольку растворимость является низкой, то возможной причиной может быть даже неполная стехиометричность осадка при синтезе. Однако, в любом случае, линейный рост растворимости в таком широком диапазоне pH трудно поставить в соответствие какому-либо равновесному химическому процессу.

Таким образом, бисцистеинатный комплекс золота(I) $\text{Au}(\text{Cys})_2^{3-}$ и его протонированные формы значительно более устойчивы, чем сульфитный и тиосульфатный комплексы, что может иметь значение для практики. Однако если речь идет о процессах извлечения золота, то, чтобы избежать образования осадка AuHCys_s , требуются нейтральные или щелочные среды, а также избыток цистеина. С другой стороны, в щелочной среде цистеин легко окисляется кислородом воздуха, что ограничивает его применение в таких процессах.

3.5. Комплексы золота(I) с тиомалатом

Комплекс золота(I) с тиомалатом (остатком меркаптоянтарной кислоты $\text{HOOC-CH(SH)-CH}_2\text{-COOH}$, H_3TM) состава $\text{TM} / \text{Au} = 1 / 1$ используется в медицине под названием миокризин. Его свойства изучали многие исследователи, как в медицинском [10–12], так и в физико-химическом отношении. Как отмечено выше, в настоящее время существует общепринятая точка зрения, что монотиомалатный комплекс золота(I) является циклическим полимером¹ Au_mTM_m^* . Символ * возле формулы комплекса обозначает сумму форм разной степени протонирования: $[\text{Au}_m\text{TM}_m^*] = \sum [\text{H}_i\text{Au}_m\text{TM}_m^{i-2m}]$. Известно немало примеров, когда серосодержащие лиганды являются мостиковыми с координацией атома S одновременно к двум атомам металла. В своих расчетах мы также принимали, что при $C_{\text{TM}} / C_{\text{Au}} = 1$ основным высокоустойчивым комплексом в растворах является полимерный циклический Au_mTM_m^* . Гипотеза о тетрамерной форме Au_4TM_4^* в растворе была принята на основании масс-спектрометрических данных [38, 74, 96], как для миокризина, так и для отдельно синтезированных солей комплекса. Сам факт существования в растворе комплекса с соотношением $\text{TM} / \text{Au} = 1 / 1$ при отсутствии других лигандов свидетельствует в пользу циклического полимера, поскольку все другие варианты требуют большего количества TM^{3-} . Кроме того, если к раствору, содержащему AuCl_2^- , добавлять H_3TM , то при $C_{\text{TM}} / C_{\text{Au}} = 1$ замещение Cl^- на TM^{3-} и другие взаимодействия протекают довольно медленно, что следует из УФ-спектров растворов, изменения в которых продолжаются до 30 мин. На наш взгляд, это также свидетельствует о полимеризации, т. к. в обычных комплексах золота(I) типа AuL_2^* обмен лигандами происходит очень быстро. Следов Au^0 в этих экспериментах не наблюдается и, следовательно, комплексы золота(III) вследствие диспропорционирования золота(I) не образуются. При $C_{\text{TM}} / C_{\text{Au}} > 1$ процессы идут быстрее. Для таких растворов полная замена

0.2 М NaCl на 0.2 М NaClO₄ не вызывала заметных изменений в УФ-спектрах поглощения, то есть, процессов замещения Cl^- на TM^{3-} в системе нет, и все золото(I) представлено только тиомалатными формами.

Окислительно-восстановительная стабильность растворов, содержащих золото(I) и тиомалат, высокая, если $C_{\text{TM}} / C_{\text{Au}}$ хоть ненамного превышает 1. При $\text{pH} < 7$

¹ Во всех работах, посвященных тиомалатным комплексам, используются термины «полимер», «полимерный», а не полиядерный.

и $C_{Au} \approx 10^{-3}$ М появление следов золота(0) не наблюдается в течение, по крайней мере, одного месяца. При продвижении в щелочную область устойчивость снижается. При $C_{TM} / C_{Au} < 1$ устойчивость гораздо меньше даже в присутствии NaCl. Вероятно, основной причиной является то, что в этих условиях часть золота(I) существует в виде $AuCl_2^-$, который способен к диспропорционированию.

Учитывая высокий отрицательный заряд полимерных комплексных форм, можно ожидать значительного влияния катионов ионного фона раствора. Все свои исследования мы проводили при относительно высокой и постоянной концентрации NaCl ($C_{NaCl} = 0.2$ М $\gg C_{Au}$). Поэтому все эффекты среды и образования ионных пар были постоянными.

3.5.1. Взаимодействие тиомалата с $HAuCl_4$

Существует распространенное мнение, что при взаимодействии с $HAuCl_4$ тиомалат окисляется до дисульфида: $TM^* - e^- = 1/2 dTM^*$ [73, 97, 98], то есть, при восстановлении золота(III) до золота(I) на 1 моль $HAuCl_4$ требуется 2 моля TM^* : $n_{TM} / n_{Au} = 2$. Наши результаты показывают, что окисление идет иным образом. На рис. 16 показано изменение интенсивности основной полосы поглощения $AuCl_4^-$ в УФ-спектре при постепенном (порциями) добавлении раствора H_3TM . Процесс идет быстро.

Из этих данных следует, что на 1 моль $HAuCl_4$ расходуется всего 0.50–0.51 моль TM^* , то есть, окисление TM^* сопровождается отдачей 4-х электронов. Дополнительные рН-метрические измерения показали, что при окислении одного иона TM^{3-} выделяются четыре иона H^+ . Продуктом, которому соответствуют эти данные, является сульфоновая кислота $R-SO_2H^2$. Дополнительные потенциометрические эксперименты по титрованию H_3TM иодом при рН 2.00 показали, что положение скачка потенциала платинового электрода также не соответствует окислению до дисульфида. Соотношение n_{TM} / n_{I_2} в этом случае было близко к 1 вместо 2.

² Однако, поскольку $AuCl_4^-$ может выступать хлорирующим агентом, возможно образование и хлоропроизводных.

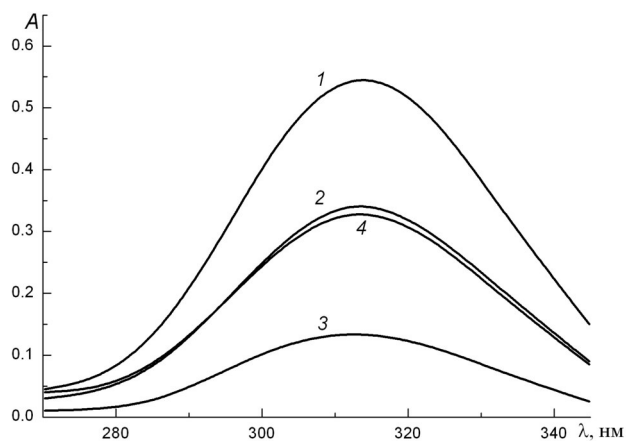


Рис. 16. Изменение спектра AuCl_4^- при добавлении H_3TM .
 $C_{\text{TM}} (\times 10^{-4} \text{ M})$: 1 – 0, 2 – 2.0, 3 – 4.0, 4 – 0.20. 1, 2, 3 – $C_{\text{Au}}^0 = 1.05 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $l = 0.1 \text{ см}$;
 4 – $C_{\text{Au}}^0 = 1.05 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $l = 1 \text{ см}$. pH 2.00

Несоответствие стехиометрии реакции одноэлектронному окислению TM^* при взаимодействии с HAuCl_4 отмечено и в работе [99] при получении наночастиц, то есть, восстановлении золота(III) до золота(0).

Кривые потенциометрического титрования HAuCl_4 с Pt электродом раствором H_3TM показаны на рис. 17. Основные эксперименты были выполнены при $I = 0.2 \text{ M}$ (NaCl) и pH 2.00 (HCl). Несколько титрований было проведено и при других условиях, однако подробное исследование не проводилось.

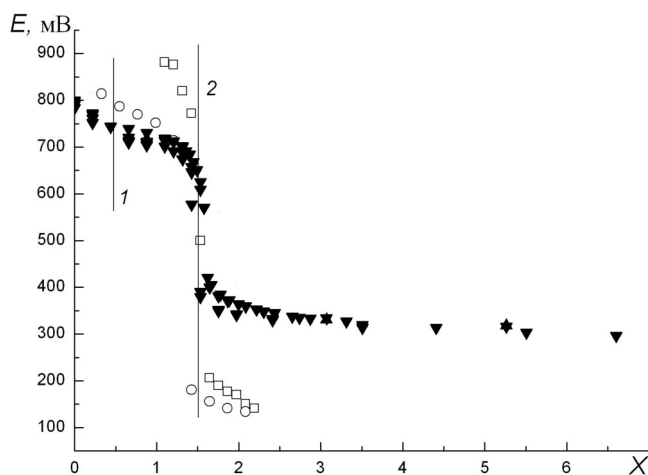


Рис. 17. Кривые потенциометрического титрования HAuCl_4 раствором H_3TM с платиновым электродом (отн. НХСЭ).
 $C_{\text{Au}} = 1.14 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. $X = C_{\text{TM}} / C_{\text{Au}}$. 1 – $X = 0.5$, граница зоны восстановления AuCl_4^- ;
 2 – $X = 1.5$, положение скачка.
 ▼ – pH 2.00 в 0.2 M NaCl , □ – pH 2.00 в 0.2 M NaClO_4 , ○ – в 0.2 M HCl

В большинстве случаев на кривых титрования наблюдается большой (> 300 мВ) скачок при $X = C_{\text{TM}} / C_{\text{Au}} \approx 1.50$. Данная величина полностью согласуется с обычными представлениями о процессах в системе. На начальном этапе при $X \leq 0.50$ тиомалат полностью расходуется на восстановление AuCl_4^- до AuCl_2^- . Затем, при $0.50 \leq X \leq 1.50$ идет образование высокоустойчивого комплекса состава $\text{TM} / \text{Au} = 1 / 1$



Концентрация свободного TM^* на этом участке очень мала. После завершения образования комплекса концентрация свободного TM^* резко возрастает, что вызывает скачок потенциала. Далее, с ростом X комплекс Au_mTM_m^* переходит в другие формы и, в конечном итоге, в AuTM_2^* . Однако природа потенциала Pt электрода остается неясной. Возможно даже, что в ходе титрования он меняет функцию. Так, на начальном этапе, когда $X < 0.5$, его показания приблизительно соответствуют электродному процессу $\text{AuCl}_4^- + 2 e = \text{AuCl}_2^- + 2 \text{Cl}^-$. Например, при $X = 0.25$, когда $[\text{AuCl}_4^-] = [\text{AuCl}_2^-]$, измеренная величина равна $E = 970 \pm 2$ мВ (отн. НВЭ). С учетом $C_{\text{Cl}^-} = 0.2$ М это соответствует стандартному потенциалу $E_{3/1}^0 = 927 \pm 2$ мВ для пары $\text{AuCl}_4^-/\text{AuCl}_2^-$, что практически совпадает с известной величиной $E_{3/1}^0 = 924 \pm 2$ мВ [100]. Однако положение скачка и дальнейшее изменение E в зависимости от C_{TM} при $C_{\text{Au}} = \text{const}$ показывают, что электрод чувствителен к изменению $[\text{TM}^*]$. В области $X > 1.5$ зависимость E от $\lg [\text{TM}^*]$ имеет линейный вид с наклоном, близким к теоретическому 59.2 мВ/лог.ед. для одноэлектронного окисления TM^* (рис. 18). Расчет $[\text{TM}^*]$ для этого участка проводили с использованием констант образования комплексов золота(I) с TM^* в этой области (см. ниже). Однако одноэлектронный обмен означает, что второй формой, принимающей участие в электродном процессе, является либо дисульфид (тогда $E = E_{\text{TM}}^0 + 29.58 \lg ([\text{dTM}^*]/[\text{TM}^*]^2)$), либо комплекс золота(I) (тогда $E = E_{\text{Au}}^0 + 59.16 \lg ([\text{Au}_m\text{TM}_m^*]^{1/m}/[\text{TM}^*])$). Вторая гипотеза возможна, если на этапе $0 < X < 1.5$ происходит частичное золочение поверхности Pt электрода из-за диспропорционирования $3 \text{AuCl}_2^- = \text{AuCl}_4^- + 2 \text{Au}^0 + 2 \text{Cl}^-$, $\lg K = 7.6$ [41]. Однако она была отвергнута нами, поскольку золотые электроды показали свою полную непригодность в данной системе. Кроме того, поскольку концентрация $[\text{Au}_m\text{TM}_m^*]$ с ростом $[\text{TM}^*]$ изменяется, то в этом случае зависимость E от $\lg [\text{TM}^*]$ должна быть другой, чем показано на рис. 18. Поэтому была принята первая гипотеза. Вероятно, при окис-

лении TM^* под действием $AuCl_4^-$ в области $0 < X < 0.5$ образуется небольшое количество дисульфида, которое сохраняется в процессе титрования. Полученные данные использовали в дальнейшем в одном из вариантов расчета общих констант устойчивости тиомалатных комплексов.

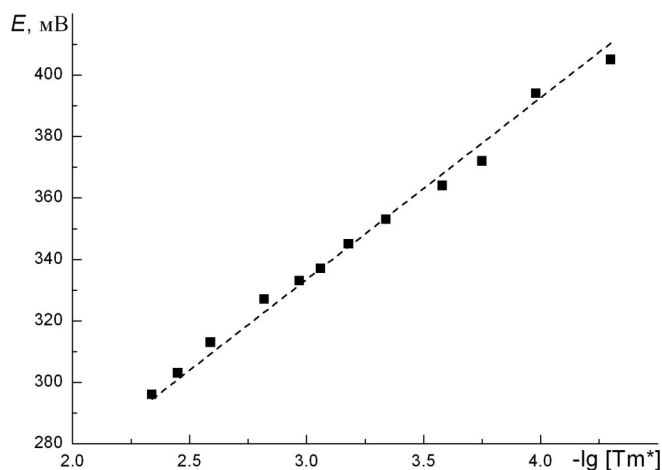


Рис. 18. Зависимость E от $\lg [TM^*]$ (отн. НХСЭ) при $X > 1.5$ (рН 2.00, 0.2 М NaCl).
Пунктир – средняя прямая с наклоном -59.2 мВ / лог. ед.

3.5.2. Образование $Au_m TM_{m+1}^*$ и деполимеризация

Полученные в этом разделе параметры (константы) являются условными и относятся к рН = 2.00. На рис. 19 показано изменение средних коэффициентов экстинкции $\epsilon^* = A / C_{Au} l$ в УФ-спектрах с ростом $X = C_{TM} / C_{Au}$ при указанном рН и двух длинах волн.

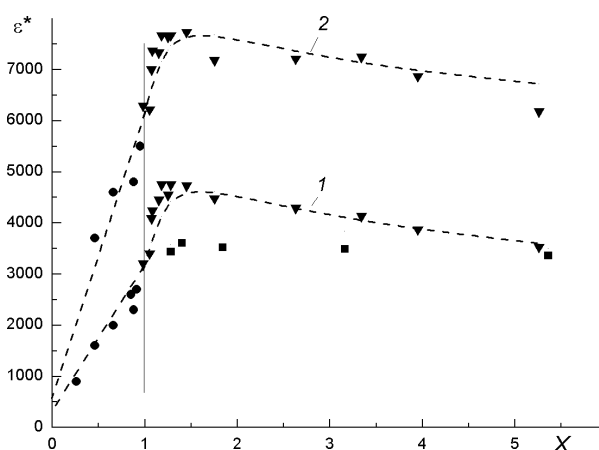
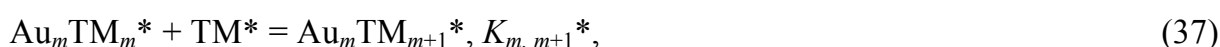


Рис. 19. Изменение ϵ^* ($M^{-1} cm^{-1}$) с ростом X при рН 2.00 в 0.2 М NaCl.
 $\lambda = 263$ (1) и 238 (2) нм. ∇ и \bullet – $C_{Au} = 1.14 \cdot 10^{-3}$ М, \blacksquare – $C_{Au} = 1.14 \cdot 10^{-4}$ М.
 \bullet – растворы получены после восстановления $AuCl_4^-$ тиомалатом

Данные для $X < 1$ получены при прямом восстановлении AuCl_4^- тиомалатом (здесь $X = C_{\text{TM}}^0 / C_{\text{Au}} - 0.50$). В этой области зависимость ε^* от X близка к линейной. Для $X > 1$ вначале наблюдается резкий рост ε^* — производная $(\partial\varepsilon^*/\partial X)_{C_{\text{Au}}}$ возрастает приблизительно вдвое. Затем рост ε^* сменяется медленным снижением, которое наблюдается вплоть до максимальной концентрации $C_{\text{TM}} = 0.05$ М, достигнутой в данной работе. Наблюдаемые изменения можно объяснить следующими процессами. При $X < 1$ в системе присутствуют только комплексы AuCl_2^- и Au_mTM_m^* , причем $m[\text{Au}_m\text{TM}_m^*] = C_{\text{Au}}X$. Поглощение AuCl_2^- мало, что согласуется с низкими величинами ε^* при $X \rightarrow 0$. В области $1 < X < X_{\text{max}}$ в основном идет переход исходного циклического полимера в линейный



где $K_{m, m+1}^*$ — условная константа для данного рН. При $X > X_{\text{max}}$ идет деполимеризация $\text{Au}_m\text{TM}_{m+1}^*$ с образованием полимеров меньшей длины, Au_3TM_4^* и Au_2TM_3^* , предполагать отсутствие которых нет оснований [75]. При еще более высоких C_{TM} полимеры постепенно переходят в AuTM_2^* . Наличие слабо выраженной изобестической точки в спектрах при $X > 5$ свидетельствует о присутствии двух форм, вероятно, AuTM_2^* и Au_2TM_3^* , однако доля AuTM_2^* остается низкой. В стандартных методиках спектрофотометрического титрования положение максимума (минимума, излома) обычно связано со стехиометрией образующейся формы. В данном случае положение $X_{\text{max}} = 1.15 - 1.35$ согласуется с образованием (37) полимерного комплекса с $m = 4$: $\text{TM}/\text{Au} = 5/4$. То есть, можно сказать, что исходное положение о том, что комплекс Au_mTM_m^* является тетрамером, получает экспериментальное подтверждение. В то же время, максимум может быть несколько смещен относительно теоретического значения $X_{\text{max}} = 1.25$ из-за не очень высокой константы равновесия $K_{m, m+1}^*$ и дополнительных процессов. При снижении C_{Au} в 10 раз в этих же условиях (рН 2.00, 0.2 М NaCl) наблюдается резкое уменьшение высоты максимума и доли формы Au_4TM_5^* , что очевидно вызвано влиянием нескольких последующих процессов деполимеризации. Обработка спектральных данных (рис. 19) дает величину условной константы (37) $\lg K_{45}^* = 4.1$ (рН 2.00). Включение в рассмотрение форм Au_3TM_4^* или Au_2TM_3^* не показало значимых различий между ними в остаточных суммах квадратов. Например, вариант с Au_2TM_3^* имеет вид: $0.5 \text{Au}_4\text{TM}_4^* + \text{TM}^* = \text{Au}_2\text{TM}_3^*$, $\lg K_{23}^* = 1.4$;

$0.25 \text{ Au}_4\text{TM}_4^* + \text{TM}^* = \text{AuTM}_2^*$, $\lg K_{12}^* = 0.1$. Таким образом, вклад комплекса AuTM_2^* в этих условиях становится заметным только при относительно высоких C_{TM} .

3.5.3. Протонирование комплекса $\text{Au}_m\text{TM}_m^{2m-}$

Анион TM^{3-} ($^-\text{OOC}-\text{CH}(\text{S}^-)-\text{CH}_2-\text{COO}^-$) способен присоединять три иона H^+ . Соответствующие константы протонирования были определены отдельно из данных рН-метрического титрования H_3TM раствором щелочи (9). В координации к золоту участвует только тиольная группа, карбоксильные группы при этом остаются свободными и способными к протонированию в кислой области.

Вначале рассмотрим случай произвольного значения m в Au_mTM_m^* . На рис. 20 показаны спектры растворов, содержащих Au_mTM_m^* при $C_{\text{Au}} = \text{const}$ для различных рН. При $\text{pH} > 6$ спектр практически неизменен вплоть до щелочной области, и сравнение с данными работы [84] показывает, что он соответствует спектру раствора миокризина при рН 6.8. В диапазоне рН 6–2 спектр изменяется значительно, причем наиболее резко в интервале 4–5.5. Снижение C_{Au} с $2.0 \cdot 10^{-3}$ до $2.0 \cdot 10^{-5}$ М (рН 2.00 и 6.86) не приводит к изменению формы спектра и значений средних коэффициентов экстинкции $\varepsilon^* = A / C_{\text{Au}} l$ в диапазоне $\lambda = 210\text{--}350$ нм, что свидетельствует об очень высокой устойчивости комплекса Au_mTM_m^* к процессам деполимеризации и об отсутствии мооядерных комплексов AuTMCl^* .

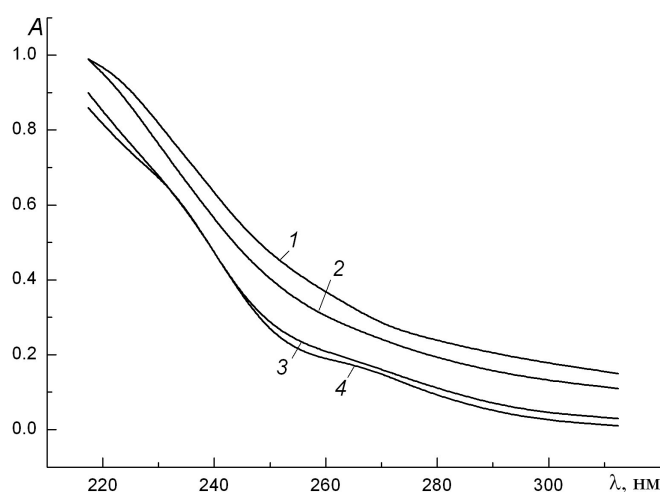
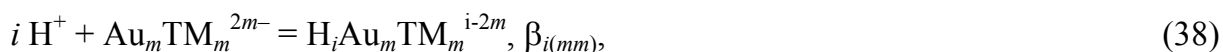


Рис. 20. Спектры растворов с $C_{\text{TM}} / C_{\text{Au}} = 1$. $C_{\text{Au}} = 1.05 \cdot 10^{-3}$ М, $l = 0.1$ см.
рН: 1 – 3.00, 2 – 4.00, 3 – 5.67, 4 – 7.37 и 8.14

Изменения в спектрах с уменьшением рН (рис. 20) мы связываем с протонированием комплекса $Au_mTM_m^{2m-}$



которое становится значимым при $pH < 6$. Поскольку каждый мономер $AuTM^{2-}$ содержит две COO^- -группы, детальное рассмотрение протонирования полимера $Au_mTM_m^{2m-}$ включает $2m$ ступеней присоединения ионов H^+ и $2m$ констант протонирования. Однако, уже при $m = 4$, определение восьми констант неразделенных ступеней из единой плавной кривой титрования является безнадежной задачей. В этом случае вынужденной мерой является отказ от детального описания протонирования при помощи всех констант. Вместо этого можно перейти к эффективным функциям, которые в пределах ошибок опыта адекватно описывают наиболее важные количественные характеристики протонирования для системы в целом и содержат намного меньшее количество постоянных параметров. Например, для расчета констант многоступенчатых процессов (протонирование и комплексообразование) часто используют функцию образования (Бьеррума), значения которой можно определить из эксперимента [81]. Для равновесий протонирования полимера (38) она имеет вид $\bar{n}_{mm} = (\sum i \beta_{i(mm)} [H^+]^i) / (1 + \sum \beta_{i(mm)} [H^+]^i)$, может изменяться от 0 до $2m$ и включает все $2m$ констант β_{im} , причем, никаких оснований для сокращения их количества нет. В то же время, вместо нее можно использовать эффективную функцию образования $\bar{n}_{mm}^* = C_H' / C_{TM}'$, где C_H' и C_{TM}' – общие концентрации H^+ и ТМ в составе $Au_mTM_m^*$: $C_H' = \sum i [H_iAu_mTM_m^{i-2m}]$, $C_{TM}' = m \sum [H_iAu_mTM_m^{i-2m}]$. Она изменяется от 0 до 2 и показывает среднее количество ионов H^+ , связанных с одним ионом тиомалата в комплексах, то есть, $\bar{n}_{mm}^* = \bar{n}_{mm}/m$. Для рассматриваемых систем эту функцию удобно представить в обычном виде: $\bar{n}_{mm}^* = (\sum j \beta_{j(mm)}^* [H^+]^j) / (1 + \sum \beta_{j(mm)}^* [H^+]^j)$, где $\beta_{j(mm)}^*$ – эффективные константы (эмпирические параметры), определяемые из обработки экспериментальных данных. Эмпирические параметры $\beta_{j(mm)}^*$ можно использовать для расчетов как \bar{n}_{mm} , так и функций Ледена $F_{mm} = [Au_mTM_m^*] / [Au_mTM_m^{2m-}] = 1 + \sum \beta_{i(mm)} [H^+]^i$, которые требуются для пересчета условных констант, полученных при данном рН, на другие. Поскольку $d \ln F_{mm} / d \ln [H^+] = \bar{n}_{mm}$ и $\bar{n}_{mm} = \bar{n}_{mm}^* m$, то $\lg F_{mm} = m \lg F_{mm}^*$, где $F_{mm}^* = 1 + \sum \beta_{j(mm)}^* [H^+]^j$.

Описывая протонирование в целом, эффективные параметры $\beta_{j(mm)}^*$ не относятся к протонированию каких-либо конкретных форм и не могут использоваться для расчета их концентраций. Для этого необходим полный набор $\beta_{i(mm)}$, связь которых с $\beta_{j(mm)}^*$ может быть установлена при помощи модельных представлений об изменении констант (38) в зависимости от номера ступени.

Во многих случаях значения \bar{n}_{mm}^* могут быть получены прямо из эксперимента. Например, рассматриваемая система содержит набор форм $H_iAu_mTM_m^{i-2m}$, и свободный тиомалат практически отсутствует. Тогда $C_{TM}' \approx C_{TM}$, $C_H' = C_H - [H^+]$, и $\bar{n}_{mm}^* = (C_H - [H^+]) / C_{TM}$.

Протонирование $Au_mTM_m^{2m-}$ изучали рН-метрически. На рис. 21 показаны экспериментальные зависимости \bar{n}^* от рН, полученные для серий с $C_{TM} / C_{Au} = 0.5-1.0$.

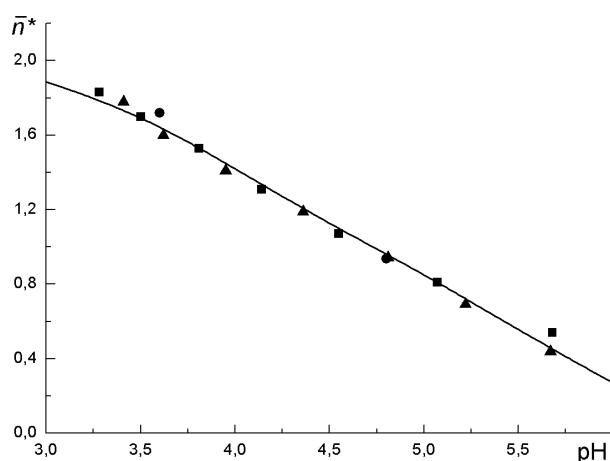


Рис. 21. Зависимости \bar{n}^* от рН для $X = C_{TM} / C_{Au} \leq 1$. $X = 1.0$ (▽), 0.75 (■), 0.50 (●).
Сплошная линия – расчетные данные с $\lg \beta_1^* = 5.56$ и $\lg \beta_2^* = 9.46$

Во всех случаях, после восстановления $AuCl_4^-$ до $AuCl_2^-$ сульфитом к раствору добавляли H_3TM и затем проводили титрование щелочью. Как следует из приведенных данных, точки для серий с разными значениями X удовлетворительно ложатся на одну расчетную кривую, что свидетельствует о присутствии во всей области одного комплекса $Au_mTM_m^*$ разной степени протонирования и $AuCl_2^-$ при $C_{TM} / C_{Au} < 1$. Обработка данных показала, что для адекватного описания достаточно только двух параметров: $\lg \beta_1^* = 5.56$ и $\lg \beta_2^* = 9.46$. Как и в случае цистеинатных комплексов, эти значения выше, чем для свободного тиомалата (K_{H1} и $K_{H1}K_{H2}$), вероятно, из-за более высокого общего отрицательного заряда комплекса.

3.5.4. Определение констант равновесий комплексообразования

В рН-метрических исследованиях растворы с $C_{Au} = \text{const}$ и несколькими постоянными значениями C_{H_3TM} ($X = 1.19\text{--}3.0$) титровали щелочью в диапазоне рН 3–10.

При расчете констант равновесий из полученных кривых титрования, когда известны C_{Au} , C_{TM} , C_H и рН, возникают серьезные трудности, аналогичные описанным выше для $Au_mTM_m^*$, связанные с слишком большим набором протонированных форм комплексов. Так, полимерный комплекс $Au_4TM_5^*$ имеет 10 COO^- -групп, $Au_4TM_4^* - 8$, $AuTM_2^* - 4$, и нет никаких оснований считать, что они все не участвуют в протонировании или, что для разных комплексов константы одинаковы. Рассмотрим, например, систему, состоящую из TM^* и комплексов $Au_4TM_4^*$, $Au_4TM_5^*$, $AuTM_2^*$. Для нее уравнение материального баланса по иону H^+ имеет вид (заряды опущены)

$$C_H^* = \sum i [H_i(Au_4TM_4)] + \sum i [H_i(Au_4TM_5)] + \sum i [H_i(AuTM_2)] + \sum i [H_iTM], \quad (39)$$

где $C_H^* = C_H^0 - C_{NaOH} - [H^+] + [OH^-]$. Аналогичные уравнения могут быть записаны для C_{TM} и C_{Au} . Выбирая в качестве базисных форм TM^{3-} , $Au_4TM_4^{8-}$ и H^+ , после подстановки констант равновесий и вспомогательных функций \bar{n}_{mn} и F_{mn}

$$\begin{aligned} Au_4TM_4^{8-} + TM^{3-} &= Au_4TM_5^{11-}, K_{45} \\ 0.25 Au_4TM_4^{8-} + TM^{3-} &= AuTM_2^{5-}, K_{12} \\ Au_mTM_n^{m-3n} + i H^+ &= H_i(Au_mTM_n)^{m+i-3n}, \beta_{i(mn)} \\ \bar{n}_{mn} &= \sum i [H_i(Au_mTM_n)] / \sum [H_i(Au_mTM_n)] = (\sum i \beta_{i(mn)} [H^+]^i) / (1 + \sum \beta_{i(mn)} [H^+]^i) \\ F_{mn} &= \sum [H_i(Au_mTM_n)] / [Au_mTM_n] = 1 + \sum \beta_{i(mn)} [H^+]^i \end{aligned} \quad (40)$$

получаем из (39) уравнение

$$\begin{aligned} C_H^* &= [Au_4TM_4] \cdot \bar{n}_{44} \cdot F_{44} + [Au_4TM_4][TM] \cdot K_{45} \cdot \bar{n}_{45} \cdot F_{45} + \\ &+ [Au_4TM_4]^{0.25} [TM] K_{12} \bar{n}_{12} \cdot F_{12} + [TM] \cdot \bar{n}_{TM} \cdot F_{TM}. \end{aligned} \quad (41)$$

Такие же уравнения записываются для C_{TM} и C_{Au} . Общий подход к расчету констант равновесий состоит в решении полученной системы уравнений относительно равновесных концентраций базисных форм в каждой экспериментальной точке (для каждого набора C_{Au} , C_{TM} , C_H^*) для выбранного набора форм и констант первого приближения с последующим их уточнением. Но система уравнений является слишком сложной и неоднозначной из-за очень большого количества неизвестных констант прото-

нирования комплексов $\beta_{i(mn)}$, входящих в \bar{n}_{mn} и F_{mn} . Известный способ выхода из положения состоит в проведении исследования при фиксированных значениях рН, когда F_{mn} и $\bar{n}_{mn} = \text{const}$. Это значительно упрощает расчеты и повышает устойчивость оценок, однако получаемые константы являются условными, относящимися только к выбранному значению рН, например, $K_{45}^* = K_{45} \cdot F_{45} \cdot F_{44}^{-1} \cdot F_{TM}^{-1}$. Для перехода к другим рН нужно либо проводить исследования заново, либо иметь значения функций Ледена F_{mn} . Кроме того, исследования при постоянном рН требуют наличия другого метода измерений (не рН-метрии), что далеко не всегда возможно. Как и ранее для $Au_m TM_m^*$ (раздел 3.5.3.), наше предложение по преодолению проблемы состоит в замене реальных функций F_{mn} и \bar{n}_{mn} эмпирическими функциями F_{mn}^* и \bar{n}_{mn}^* , имеющими сходную структуру

$$\begin{aligned} \bar{n}_{mn}^* &= (\sum i \beta_i^* (mn) [H^+]^i) / (1 + \sum \beta_i^* (mn) [H^+]^i) \\ F_{mn}^* &= 1 + \sum \beta_i^* (mn) [H^+]^i \end{aligned} \quad (42)$$

и содержащими резко меньшее число параметров, но, тем не менее, адекватно описывающими экспериментальные данные. Например, как показано выше, функция \bar{n}_{44}^* , содержащая 2 параметра β_1^* и β_2^* , вплоть до рН = 3.0 вполне заменяет \bar{n}_{44} (8 констант). Хотя $\beta_i^* (mn)$ не могут использоваться для расчета концентраций протонированных форм, однако с их помощью можно рассчитывать другие важные характеристики – среднее количество ионов H^+ , связанных с одним комплексом, и F_{mn} для пересчета условных констант на другие рН. Связь функций имеет вид: $\bar{n}_{mn} = \bar{n}_{mn}^* n$ и $F_{mn} = (F_{mn}^*)^n$. Эти выражения можно подставить в уравнение (41) и аналогичные уравнения для C_{TM} и C_{Au} , после чего определять параметры $\beta_i^* (mn)$ наравне с константами K_{mn} , как описано выше. Для преодоления вычислительных трудностей, связанных с высокими степенями больших величин F_{mn}^* , можно заменить в уравнениях системы $[Au_4 TM_4]$ на $[Au_4 TM_4^*] / (F_{44}^*)^4$ и $[TM]$ на $[TM^*] / F_{TM}$ и рассчитывать в каждой точке $Au_4 TM_4^*$ и TM^* вместо $Au_4 TM_4^{8-}$ и TM^{3-} .

В некоторых простых случаях замена F_{mn} и \bar{n}_{mn} на эффективные функции F_{mn}^* и \bar{n}_{mn}^* с гораздо меньшим числом параметров имеет простое обоснование. Так, пусть в молекуле А есть n одинаковых COO^- -групп, и применимо статистическое рассмотрение, то есть, частные ступенчатые константы равновесий $H^+ + H_{i-1}A = H_i A$ различаются только статистическим фактором: $K_i = a \cdot (n - i + 1) / i$, где $a = \text{const}$. Тогда $\beta_i = \prod K_i =$

$= a^i \cdot n! / i! (n-i)!$, и после подстановки в F_{mn} и \bar{n}_{mn} (40) получаем $F_{mn} = (1 + a [H^+])^n$ и $\bar{n}_{mn} = n a [H^+] / (1 + a [H^+])$, то есть, в данном случае достаточно одного параметра $\beta_1^* = a$, и тогда $F_{mn}^* = 1 + a [H^+]$. Если в молекуле А можно выделить два набора по n групп $-\text{COO}^-$, имеющих разные свойства, то аналогичные формулы можно записать для каждого набора: $K_i = a \cdot (n - i + 1) / i$ ($i \leq n$), $K_{n+i} = b \cdot (n - i + 1) / i$ ($n < i \leq 2n$), где первый набор частных констант относится к протонированию одинаковых групп первого вида ($a \gg b$), а второй – к группам второго вида. В этом случае $\bar{n}_{mn} \approx n (a [H^+] + 2 a b [H^+]^2) / (1 + a [H^+] + a b [H^+]^2)$ и $F_{mn} \approx (1 + a [H^+])^n \cdot (1 + b [H^+])^n \approx (1 + a [H^+] + a b [H^+]^2)^n$, то есть, $\beta_{1mn}^* = a$; $\beta_2^* = a b$. Мы полагаем, что рассматриваемые системы тиомалатных комплексов соответствуют этому второму случаю.

На рис. 22 показаны расчетные и экспериментальные данные для этой системы. Полученные после обработки и использованные для расчета параметры (40) равны: $\lg K_{45} = 10.1 \pm 0.5$; $\lg K_{12} = 4.9 \pm 0.2$; $\lg \beta_{1(45)}^* = 5.65 \pm 0.15$; $\lg \beta_{2(45)}^* = 9.5 \pm 0.2$; $\lg \beta_{1(12)}^* < 6.2$.

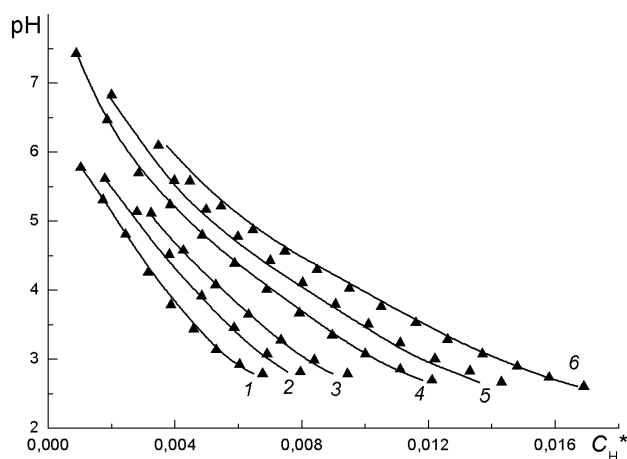


Рис. 22. Результаты pH-метрического титрования в 0.2 М NaCl, $C_{Au} = 2.1 \cdot 10^{-3}$ М.
 $C_{TM} (\times 10^3, \text{M})$: 1 – 2.5, 2 – 3.0, 3 – 3.5, 4 – 4.4, 5 – 5.0, 6 – 6.0

Величины $\beta_{1(45)}^*$ и $\beta_{1(44)}^*$ различаются мало, что понятно, т. к. в протонировании участвуют одинаковые COO^- -группы. Комплекс AuTM_2^{5-} для невысоких концентраций C_{TM} проявляется только при относительно высоких pH, где протонирование мало, и поэтому константы протонирования $\beta_{i(12)}^*$ для этого комплекса не определяются. Введение в рассмотрение форм Au_2TM_3^* или Au_3TM_4^* не приводило к значимым изменениям остаточной суммы квадратов, и поэтому они были исключены из обработки. Для равновесия (40) при $m = 4$ выражение для условной константы имеет вид: $K_{45}^* = K_{45} F_{45} / F_{44} F_{TM} = K_{45} F_{45}^5 F_{44}^{-4} F_{TM}^{-1}$. При pH 2.00 фактор пересчета равен $F_{45}^* F_{44}^{-4} F_{TM}^{-1} = 10^{-6.1}$ и,

следовательно, $\lg K_{45}^* = 4.0$, что хорошо согласуется с величиной $\lg K_{45}^* = 4.1$, полученной из спектрофотометрии (см. раздел 3.5.2). Из-за отсутствия $\beta_{i(12)}^*$ сделать такое же сравнение для K_{12} невозможно.

3.5.5. Расчеты общих констант устойчивости $(Au_4TM_4)^*$, $Au_4TM_5^*$ и $AuTM_2^*$

Оценку общих констант устойчивости тиомалатных комплексов проводили двумя способами. В первом использовали данные потенциометрического титрования при pH 2.00 (рис. 17, 18). Рассчитанная из линейной зависимости E от $\lg [TM^*]$ в области $X > 1.5$ (рис. 18) средняя величина $E^0 = 163$ мВ была использована для расчетов $[TM^*]$ в области до скачка потенциала ($0.5 < X < 1.5$), где в системе присутствуют $AuCl_2^-$, $Au_4TM_4^*$, TM^* и продукты окисления TM^* . Расчет условной константы K_{44}^* процесса $AuCl_2^- + TM^* = 0.25 (Au_4TM_4^*) + 2 Cl^-$ проводили в каждой точке: $4 [Au_4TM_4^*] = C_{TM} - 0.50 C_{Au}$, $[AuCl_2^-] = C_{Au} - 4 [Au_4TM_4^*]$, $\lg [TM^*] = (E^0 - E) / 59.16$; $[Cl^-] = 0.2$ М. Полученные значения $\lg K_{44}^*$ показаны на рис. 23. Среднее значение равно $\lg K_{44}^* = 12.5 \pm 0.2$ (в качестве погрешности – стандартное отклонение).

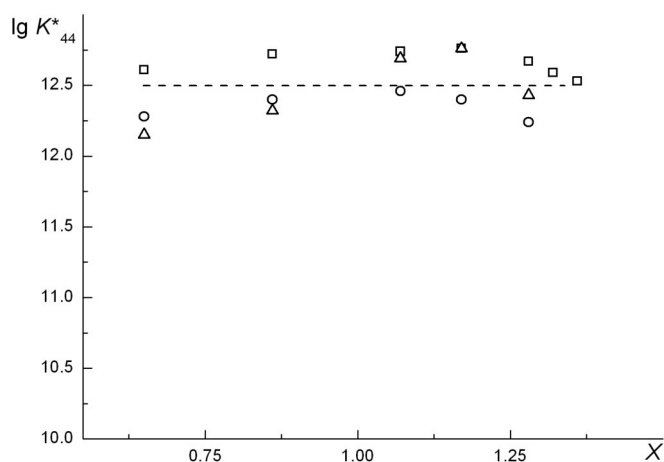


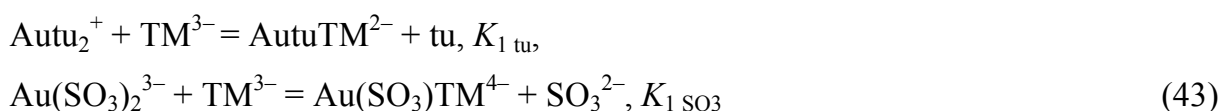
Рис. 23. Рассчитанные величины $\lg K_{44}^*$ для трех независимых серий титрований $HAuCl_4$ раствором H_3TM (pH 2.00, 0.2 М NaCl) при $X = 0.5-1.5$

Пересчет условной константы в обычную проводили по выражению: $K_{44} = K_{44}^* \cdot F_{TM} / F_{44}^* = 10^{12.5} \cdot 10^{6.40} = 10^{18.9}$. После привлечения известной величины $E_{1/0}^0 = 1150$ мВ [99] ($AuCl_2^- + e^- = Au^0 + 2 Cl^-$), для стандартного потенциала $Au_4TM_4^{8-}$ получается $E_{1/0}^0 = 1150 - 18.9 \times 59.16 = +32 (\pm 15)$ мВ ($0.25 Au_4TM_4^{8-} + e^- = Au^0 + TM^{3-}$). Используя это значение, а также полученные ранее величины констант равновесий (40) K_{45} и K_{12} , для комплексов $Au_4TM_5^{10-}$ и $AuTM_2^{5-}$ получим $E_{1/0}^0 = -117$ мВ

$(0.25 \text{ Au}_4\text{TM}_5^{10-} + e^- = \text{Au}^0 + 1.25 \text{ TM}^{3-})$ и $E^0_{1/0} = -258 \text{ мВ}$ ($\text{AuTM}_2^{5-} + e^- = \text{Au}^0 + 2 \text{ TM}^{3-}$), соответственно. Последняя величина означает, что равновесие $\text{AuCl}_2^- + 2 \text{ TM}^{3-} = \text{AuTM}_2^{5-} + 2 \text{ Cl}^-$ имеет константу $\lg \beta_2 = 23.8$.

3.5.6. Замещение TM^{3-} на другие лиганды

Наши эксперименты показали, что при прочих равных условиях при добавлении H_3TM в раствор, содержащий цистеинатный комплекс $\text{Au}(\text{Cys})_2^*$ и Cys^* , граница появления осадка AuHCys^0 заметно сдвигается в сторону меньших pH, что однозначно свидетельствует об образовании смешанных тиомалатно-цистеинатных комплексов. Это согласуется и с данными работы [12]. Однако из-за слишком большого количества протонированных форм подробное исследование не проводилось. Исследования равновесий замещения были выполнены только с SO_3^{2-} и тиомочевинной (tu). Основной целью было получение данных об образовании смешанных комплексов AutuTM^{2-} и $\text{Au}(\text{SO}_3)\text{TM}^{4-}$



Полное замещение с образованием AuTM_2^* , очевидно, осложнено появлением полимерных форм по равновесиям (40) из-за относительно невысокой устойчивости AuTM_2^* . Предварительное спектрофотометрическое исследование показало, что при низких C_{tu} или C_{SO_3} ($\approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$) полимерные формы образуются в большом количестве. Поскольку положение равновесий $0.25 (\text{Au}_4\text{TM}_4^*) + \text{L} = \text{AuLTM}^*$ зависит от $[\text{L}]$, но не зависит от $[\text{TM}^*]$, то для снижения влияния полимерных форм нужно переходить к более высоким концентрациям L (tu или SO_3^{2-}). В случае tu это исключает применение УФ спектрометрии из-за интенсивного поглощения самой тиомочевины.

Исходными комплексами в растворах были Autu_2^+ или $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$, которые получали восстановлением AuCl_4^- до золота(I) сульфитом и добавлением в случае tu избытка лиганда. Затем к растворам добавляли переменные количества H_3TM или щелочи с контролем pH. Хотя свободная тиомочевина выраженных кислотно-основных свойств не проявляет, однако из-за необратимого разложения Autu_2^+ при высоких pH [33] исследования проводили при $\text{pH} < 4.5$. Для сульфита дополнительно-

ным равновесием является его протонирование ($\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{HSO}_3^-$, K_{H}), константа которого в условиях экспериментов (0.2 М NaCl) была определена отдельно: $\lg K_{\text{H}} = 6.65$ (10). Предполагалось, что, в обоих случаях, по крайней мере, при $C_{\text{TM}}/C_{\text{Au}} < 1$, полимерные тиомалатные формы отсутствуют, а образуются смешанные комплексы (43), поскольку tu и SO_3^{2-} сами являются сильными лигандами для золота(I). Для tu растворы содержали: $C_{\text{Au}} = 2.0 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{TM}} = (0.4 - 2.1) \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{tu}} = (0.5 - 5) \cdot 10^{-2}$ М, pH 2.5 – 4.3. Обработку pH-метрических данных проводили, как описано выше. Результаты не могут быть представлены в графической форме, поскольку внутри каждой серии обычно изменяли как C_{H}^* , так и C_{TM} . Для равновесия (43) было найдено, что $\lg K_{1\text{tu}} = 7.2 \pm 0.4$. Константы протонирования AuTuTM^{2-} составили: $\lg \beta_{1\text{tu}} = 5.43 \pm 0.13$; $\lg \beta_{2\text{tu}} = 9.1 \pm 0.2$. Эксперименты, выполненные с более высокими концентрациями C_{TM} ($X > 2$) приводят к оценке $\lg K_{2\text{tu}} = 3.4 \pm 0.2$ для равновесия $\text{AuTuTM}^{2-} + \text{TM}^{3-} = \text{AuTM}_2^{5-} + \text{tu}$. В ходе обработки этих данных были исключены точки с рассчитанным вкладом полимерных форм в C_{Au} выше 30%. Полученные оценки $\lg K_{1\text{tu}}$ и $\lg K_{2\text{tu}}$ с учетом потенциала $E_{1/0}^0 = 365$ мВ ($\text{AuTu}_2^+ + e^- = \text{Au}^0 + 2 \text{tu}$) [55] приводят к стандартному потенциалу $E_{1/0}^0 = -260 \pm 25$ мВ для комплекса AuTM_2^{5-} ($\text{AuTM}_2^{5-} + e^- = \text{Au}^0 + 2 \text{TM}^{3-}$). Эта независимая оценка хорошо совпадает с величиной, полученной выше (-258 мВ).

Аналогичные эксперименты с сульфитом для замещения (43) приводят лишь к грубой оценке $\lg K_{1\text{SO}_3} = 4.1 \pm 0.8$ и $\lg K_{2\text{SO}_3} = 2.6 \pm 0.5$ для второй ступени $\text{Au}(\text{SO}_3)\text{TM}^{4-} + \text{TM}^{3-} = \text{AuTM}_2^{5-} + \text{SO}_3^{2-}$.

3.5.7. Сравнение с литературными данными

В работе [72] приведена величина условной константы (pH 7.0) $\lg K_{12}^* = 4.4$ для процесса $0.25 (\text{Au}_4\text{TM}_4^*) + \text{TM}^* = \text{AuTM}_2^*$. Хотя авторы и считали комплекс полимерным, расчет константы был выполнен как для мономера без учета показателя степени 0.25 для концентрации комплекса, то есть, как для гипотетического процесса $\text{AuTM}^* + \text{TM}^* = \text{AuTM}_2^*$. При pH 7.0 группы $-\text{COO}^-$ комплексов практически не протонированы, и при расчете условной константы K_{12}^* нужно учитывать только протонирование тиольной группы TM^{3-} , и тогда $\lg F_{\text{TM}} = 3.2$. Из наших данных следует, что для этих условий $\lg K_{12}^* = 1.7$. Пересчет данных [72] в одном из представленных примеров с исправлением показателя степени дает практически совпадающую величину $\lg K_{12}^* = 1.8$.

В двух работах [70, 76] приведены данные о взаимодействии $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ с TM^* или с Au_4TM_4^* . В [70] показано, что добавление H_3TM к раствору $\text{KAu}(\text{CN})_2$ приводит к небольшим сдвигам сигналов ЯМР ^{13}C , что, по мнению авторов, указывает на образование небольшого количества смешанного комплекса $\text{Au}(\text{CN})\text{TM}^*$. Стандартный потенциал $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ равен $E_{1/0}^0 = -0.667 \text{ В}$ ($\text{Au}(\text{CN})_2^- + e^- = \text{Au}^0 + 2 \text{CN}^-$) [56]. Из этих и наших данных следует, что полное замещение $\text{Au}(\text{CN})_2^- + 2 \text{TM}^{3-} = \text{AuTM}_2^{5-} + 2 \text{CN}^-$ имеет $\lg \beta_2 = -6.9$, а для образования смешанного комплекса ($\text{Au}(\text{CN})_2^- + \text{TM}^{3-} = \text{Au}(\text{CN})\text{TM}^{3-} + \text{CN}^-$) можно ожидать величину $\lg \beta_1 = -(2.5-3)$. Расчет для условий работы [70] с учетом протонирования смешанного комплекса и лигандов показывает, что доля этого комплекса действительно может составлять 8–14 %.

Таким образом, в нашей работе подтверждена стехиометрия основного высокоустойчивого комплекса Au_4TM_4^* . С ростом C_{TM} циклический тетрамер переходит в линейный полимер и затем происходит деполимеризация, вплоть до образования бистиомалатного комплекса AuTM_2^* . Все комплексы способны к протонированию по карбоксильным группам тиомалата, не занятым в координации. Это приводит к образованию множества протонированных форм в области $\text{pH} < 6$. Эффективные константы протонирования комплексов выше, чем константы протонирования для свободного тиомалата. В то же время, для разных комплексов они различаются гораздо меньше. Комплекс AuTM_2^{5-} является на сегодняшний день наиболее устойчивым из известных комплексов золота(I) с серосодержащими лигандами.

3.6. Изучение возможностей применения капиллярного электрофореза для изучения процессов с участием комплексов золота(III) и золота(I)

Число методов, пригодных для точного количественного изучения процессов в растворе, очень невелико, и их возможности ограничены. Вовлечение в практику новых методов могло бы значительно расширить возможности исследователей. Одним из них может являться капиллярный зонный электрофорез (КЗЭ). Его основное применение пока, в основном, ограничено аналитическими задачами. Что касается изучения процессов, то известные нам работы [101–103] относятся либо к предельно простым, либо к специально подобранным системам. Привлекательность метода КЗЭ очевидна, она обусловлена возможностью разделения форм с их детектированием. В случае удачного разделения, на электрофореграмме (выходной зависимости) каждой форме соответствует свой пик, характеризуемый временем выхода и интен-

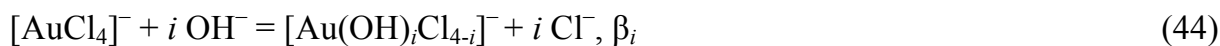
сивностью. В системах типа Agilent 1600А возможна также регистрация УФ-спектра раствора в капилляре в любой точке пика. Хотя эти спектры ненормированные (поглощение относится к неизвестной концентрации), по их виду и положению особых точек во многих случаях можно идентифицировать формы. Следует отметить также возможность выявления новых форм, не проявляющихся в обычных исследованиях. Таким образом, в идеале метод позволяет определить количество форм в растворе и получить их спектры и подвижности. Однако он имеет и серьезные объективные ограничения. Во-первых, это общая концентрация всех ионных форм – она не должна превышать 0.1 М. Во-вторых, разделяемые формы должны быть способны к самостоятельному существованию в отсутствие других форм достаточное время, значительно большее, чем время анализа. При разделении форм в капилляре равновесие между ними постоянно нарушается. Восстановление равновесия, если этот процесс быстрый, ведет к постоянному изменению концентраций форм, и конечная электрофореграмма не будет соответствовать исходному равновесному раствору ни по количеству форм (пиков), ни по их концентрациям.

В своей работе мы изучали возможности применения метода КЗЭ для исследований процессов комплексообразования с участием золота(III) и золота(I). Нас интересовали

- возможность разделения близких по размеру и одинаковых по заряду смешанных комплексов;
- влияние заторможенных в обычных условиях процессов, в частности, окислительно-восстановительных, на результаты экспериментов с КЗЭ;
- возможность расчета констант из данных КЗЭ для данных систем комплексов в растворе.

Для золота(III) метод КЗЭ был опробован на нескольких системах смешанных комплексов, в которых большинство равновесий устанавливалось достаточно медленно (время анализа намного меньше $\tau_{1/2}$), что позволяло рассчитывать на разделение форм в капилляре без значительных изменений отношений их количеств по сравнению с исходным равновесным раствором. В случае золота(I) эксперименты проводили для комплексов с тиомалатом. Предполагалось, что очень высокая устойчивость полимерных форм также позволит выполнить разделение и получить дополнительную информацию.

Для системы хлоридно-гидроксидных комплексов золота(III)



была приготовлена серия растворов, в каждом из которых доминировали по две смежные комплексные формы: $\text{AuCl}_4^- + \text{AuCl}_3\text{OH}^-$; $\text{AuCl}_3\text{OH}^- + \text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$ и т.д. На электрофореграммах этих растворов наблюдали по два пика (рис. 24), что соответствует ожидаемому числу доминирующих форм. Следовательно, несмотря на одинаковые заряд (-1), строение (плоский квадрат) и близкие размеры, разделение смешанных комплексных форм в методе КЗЭ происходит. Этот важный результат может быть полезен при изучении систем других смешанных комплексов.

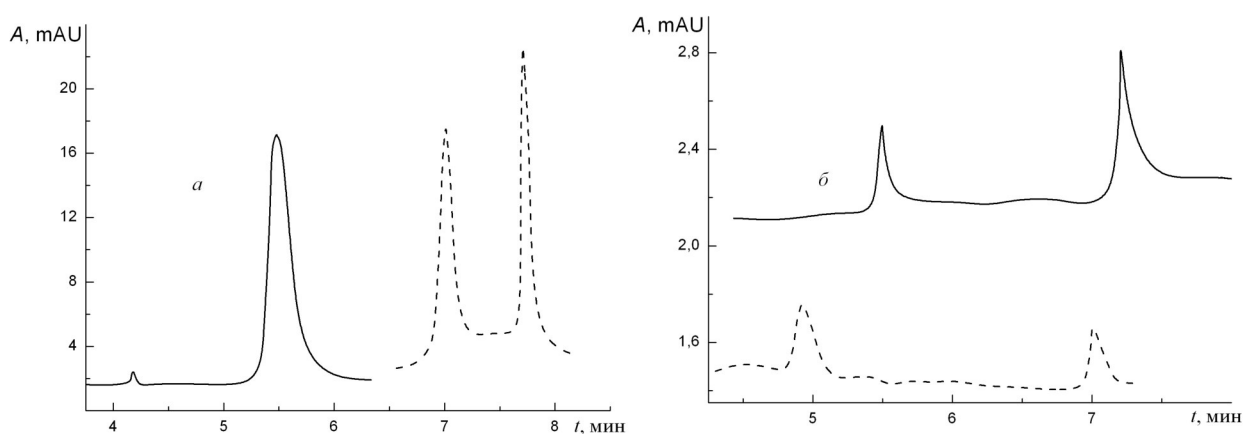
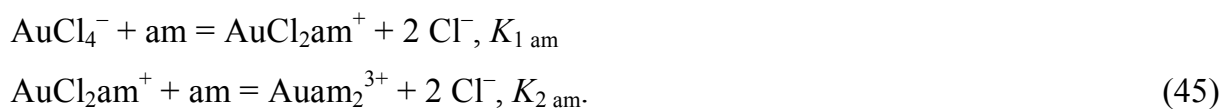


Рис. 24. Электрофореграммы растворов: *а)* сплошная линия – рН = 4,8, исходные доли форм $\alpha_0 = 0.39$, $\alpha_1 = 0.58$; пунктир – 5,7, $\alpha_1 = 0.39$, $\alpha_2 = 0.48$; *б)* сплошная линия – рН = 6,8, $\alpha_2 = 0.24$, $\alpha_3 = 0.61$; пунктир – 7,8, $\alpha_3 = 0.31$, $\alpha_4 = 0.68$. Электролит: 0,1 М КСl, буфер: ацетатный (*а*), фосфатный (*б*). Ввод пробы: 10 с (*а*), 20 с (*б*)

Однако в процессе анализа растворов с рН = 6,8 и 7,8 мы наблюдали значительные потери золота, о чем свидетельствует малая площадь пиков. Мы полагаем, что это связано с восстановлением золота(III) до золота(0) из-за высокого окислительно-восстановительного потенциала систем, который уже при рН > 3 превышает кислородный. Следует заметить, что эти процессы никогда не наблюдались в обычных условиях (в стакане), во всяком случае, за такое короткое время.

Другими равновесиями с участием комплексов золота(III) были процессы замещения Cl^- на бидентатные амины ($\text{am} = \text{en}$ - этилендиамин, tn – 1,3-диаминопропан)



Эти равновесия устанавливаются медленно, ступени замещения сильно разделены ($K_1 \gg K_2$). Растворы готовили аналогично способу, приведенному выше. После установления равновесия проводили анализ методом КЗЭ. В полном соответствии с представлением о системе, на электрофореграммах присутствовали по два пика. Однако, как и в предыдущем случае, несмотря на правильное количество пиков (форм), мы столкнулись с несоответствием (потерей) общего количества золота(III) в зонах и введенным исходным количеством.

Факт значительных потерь (восстановления) золота при прохождении пробы по капилляру оказался для нас неожиданным. Хотя метастабильность многих комплексов золота(III) и золота(I) по отношению к окислительно-восстановительным процессам хорошо известна, для изученных систем в обычных лабораторных условиях растворы вполне стабильны, по крайней мере, в течение нескольких дней. В капилляре этот процесс идет намного быстрее, что приводит не только к несоответствию площадей пиков введенному количеству, но и к быстрому выходу капилляра из строя, обычно через одну-две недели. Причина этого, на наш взгляд, состоит в высоком отношении площади поверхности капилляра к его объему ($S/V = 800 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с $\approx 1 \text{ см}^{-1}$ в обычных условиях, благодаря чему поверхность капилляра может принимать значимое участие во многих процессах, не только окислительно-восстановительных, но и обмена лигандами. Поэтому, например, перспектива широкого применения КЗЭ для изучения кинетики гомогенных процессов является сомнительной. Нужно также отметить практически неконтролируемое влияние предварительного концентрирования, которое происходит сразу после введения пробы в капилляр и подачи напряжения и приводит к значительным, но неизвестным изменениям концентраций форм.

При расчете констант основная проблема состоит в практической невозможности использования градуировочных графиков для определения концентраций промежуточных форм. Это ограничивает применение КЗЭ только простейшими системами, в которых для этой цели можно использовать материальный баланс. Возможно, что эту проблему можно будет преодолеть, если дополнительно получить возмож-

ность определять общее количество компонента (например, ионов металла) в каждой зоне (пике) при помощи высокочувствительных аналитических методов.

Метод КЗЭ уже применяли к тиомалатным комплексам золота(I) в работе [76] для исследования равновесия $0.25 (\text{Au}_4\text{TM}_4^*) + 2 \text{CN}^- = \text{Au}(\text{CN})_2^- + \text{TM}^*$. Однако ни хроматография, ни капиллярный электрофорез не пригодны для подобных систем с быстрым установлением равновесия ($\tau_{1/2}$ намного меньше времени анализа) из-за полного смещения исходного равновесия при разделении форм в колонке или капилляре. Это показало и наше исследование. Оно проводилось для растворов, имеющих состав, близкий к составу в основных экспериментах (см. выше). Целью было определение хотя бы возможного числа форм без нахождения их количеств. Расчет строился на очень высокой устойчивости комплексов. Кроме того, из предварительных экспериментов мы знали, что, в отличие от обычных комплексов золота(I), многие равновесия с участием полимерных комплексов устанавливаются не так быстро.

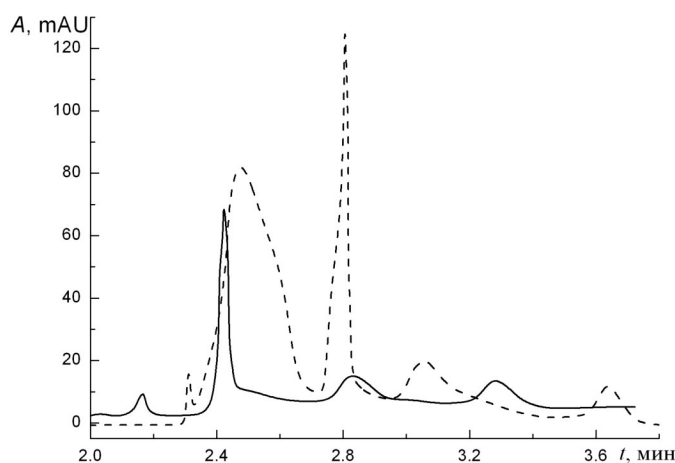


Рис. 25. Электрофореграммы равновесных растворов с $C_{\text{Au}} = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{TM}} / C_{\text{Au}} = 1.2$ (сплошная линия), 2.2 (пунктир), pH 6.86. $\lambda = 215 \text{ nm}$

На рис. 25 приведены наши электрофореграммы для двух растворов (pH 6.86) с разными C_{TM} . Из количества пиков следует, что в данной системе можно ожидать наличие 4–5 форм. Острые пики на обеих электрофореграммах относятся к устойчивой форме Au_4TM_4^* , как следует из сравнения УФ-спектров для этих пиков со спектрами растворов, имеющих соотношение $C_{\text{TM}}/C_{\text{Au}} = 1$. Однако времена выхода этих пиков различаются: 2.4 и 2.8 мин. По нашему мнению, причина состоит в том, что во втором случае эта форма образовалась уже после ввода пробы, в капилляре. Похожая картина наблюдается для других пиков. Далее, при прохождении разделяе-

мых форм по капилляру процессы их разложения продолжают. При увеличении времени разделения в несколько раз (ввод пробы с другого конца капилляра) на электрофореграмме наблюдается лишь невразумительная картина, состоящая из полосы осцилляций вблизи 0, что свидетельствует о полном разложении исходных форм.

Эти результаты подтверждают очевидное положение о том, что метод КЗЭ непригоден для прямого количественного изучения в сложных системах с быстрым установлением равновесий. Для систем с медленным установлением равновесий (инертных) метод КЗЭ может применяться, если есть способ определения концентраций или количеств промежуточных форм. Однако и для таких систем нужно иметь в виду возможность резкого ускорения побочных процессов, незначимых в обычных условиях.

Заключение

Выполненное исследование посвящено изучению равновесий с участием комплексов золота(I) с рядом серосодержащих лигандов в водном растворе. Выбор лигандов обусловлен тем, что образующиеся комплексы имеют высокие константы устойчивости и находят достаточно широкое применение. В литературном обзоре приведены известные данные о таких комплексах: их устойчивости, окислительно-восстановительной стабильности, применении. Практически для всех форм в водном растворе константы равновесий с их участием либо вообще отсутствуют, либо представлены результатами единичных работ. Восполнение этого пробела явилось целью данной работы.

В ходе исследования:

– изучено влияние ряда факторов (рН, концентрация хлорид-ионов и золота(I), добавки органического растворителя и др.) на окислительно-восстановительную стабильность сульфитного комплекса $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ в кислых хлоридных растворах. Определены условия, в которых растворы могут существовать без выделения металлического золота, по крайней мере, несколько часов, что достаточно для проведения большинства исследований. Показано, что в кислой области, помимо $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$, присутствует еще один комплекс, который был отнесен к $\text{Au}(\text{SO}_3)\text{Cl}^{2-}$. Получена оценка константы его образования;

– рН-метрически изучены равновесия в системе сульфитно-тиосульфатных комплексов золота(I) и определены константы, а также получены УФ-спектры форм. Предложен способ контроля окисления сульфита кислородом воздуха. Аналогично изучены равновесия с кислотным остатком метионина и сделан вывод о том, что участие атома серы в координации к атому золота в данном случае маловероятно;

– при помощи методов рН-метрии, растворимости и потенциометрии с золотым электродом изучены равновесия с участием цистеинатных комплексов золота(I). Определены стандартные потенциалы для $\text{Au}(\text{Cys})_2^{3-}$ и $\text{Au}(\text{HCys})_2^-$. Кроме образования новых комплексов, изучено их протонирование, в котором участвуют не занятые в координации аминогруппы лигандов. Оказалось, что константы протонирования комплексов выше, чем константы протонирования аминогрупп для свободного цистеина, что объяснено более высоким общим отрицательным зарядом комплексов;

– при помощи методов рН-метрии, УФ-спектроскопии, потенциометрии с платиновым электродом и с привлечением метода капиллярного электрофореза изучены равновесия с участием полимерных тиомалатных комплексов золота(I), а также процессы протонирования комплексов;

– при помощи УФ-спектроскопии и потенциометрии с платиновым электродом изучено взаимодействие AuCl_4^- с тиомалатом. Показано, что тиомалат окисляется не до дисульфида, как считалось ранее, а гораздо глубже. Наиболее вероятным продуктом является сульфоновая кислота;

– определены константы протонирования лигандов для условий основных экспериментов;

– исследована возможность применения капиллярного зонного электрофореза к изучению равновесий с участием комплексов золота(III) (медленное установление равновесия) и золота(I) (быстрое установление равновесия, высокоустойчивые комплексы). На примере хлоридно-гидроксидных комплексов золота(III) показана возможность разделения смешанных комплексов $\text{Au}(\text{OH})_i\text{Cl}_{4-i}^-$, имеющих одинаковый заряд и близкие размеры. Для хлоридно-аминных комплексов золота(III) показана возможность применения КЗЭ для изучения равновесий при условии привлечения данных других методов и дополнительной информации. Для тиомалатных комплексов при помощи КЗЭ было определено возможное количество форм. Показано, что при проведении разделения может резко возрасти роль побочных процессов, заторможенных в обычных условиях.

Результаты исследования могут быть использованы в различных областях, где применяются процессы с участием комплексов золота(I). Так, данные для системы сульфитно-тиосульфатных комплексов можно использовать для оптимизации составов бесцианидных электролитов золочения. Данные для всех систем могут использоваться при разработке способов извлечения золота из руд и другого сырья. Результаты для комплексов золота(I) с цистеинатом и тиомалатом могут быть полезны при создании и применении медицинских препаратов и при изучении биологической активности этих комплексов.

Возможное дальнейшее развитие исследования включает: расширение круга лигандов, вплоть до очень сложных (белки), переход к новым объектам (наночастицы), исследование возможностей практического применения полученных результатов.

Основные результаты и выводы

1. Определены условия, в которых сульфитный комплекс $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ в кислых хлоридных растворах может существовать без разложения не менее нескольких часов;
2. Показано, что в кислых хлоридных растворах, помимо сульфитного комплекса $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$, присутствует еще один комплекс, который был отнесен к смешанному хлоридно-сульфитному $\text{Au}(\text{SO}_3)\text{Cl}^{2-}$. Определена константа образования;
3. Определены константы равновесий замещения сульфит-иона на тиосульфат-ион в сульфитном комплексе $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$;
4. Изучены равновесия замещения хлорид-ионов в хлоридном комплексе AuCl_2^- на кислотный остаток метионина и определены константы. Показано, что участие атома серы в координации к атому золота маловероятно;
5. Определены константы равновесий с участием цистеинатных комплексов золота(I): $\text{Au}(\text{HCys})_{\text{TB}} + \text{HCys}^- = \text{Au}(\text{HCys})_2^-$, $\text{Au}(\text{HCys})_2^- + \text{SO}_3^{2-} = \text{Au}(\text{HCys})(\text{SO}_3)^{2-} + \text{HCys}^-$. Определены стандартные потенциалы бисцистеинатных комплексов $\text{Au}(\text{Cys})_2^{3-}$ и $\text{Au}(\text{HCys})_2^-$. Константы протонирования комплексов выше, чем аналогичные величины для свободного цистеина, что объяснено более высоким общим отрицательным зарядом комплексов;
6. Определены константы равновесий процессов с участием полимерных тиомалатных комплексов золота(I): раскрытие цикла ($\text{Au}_4\text{TM}_4^{8-} + \text{TM}^{3-} = \text{Au}_4\text{TM}_5^{11-}$) и образование бистиомалатного комплекса AuTM_2^{5-} ($0.25 \text{ Au}_4\text{TM}_4^{8-} + \text{TM}^{3-} = \text{AuTM}_2^{5-}$). Определены стандартные потенциалы AuTM_2^{5-} ($E_{1/0}^0 = -0.255 \pm 0.030 \text{ В}$) и других форм. Предложен способ учета влияния многочисленных процессов протонирования полимерных комплексов при помощи вспомогательных эффективных функции;
7. Показано, что при взаимодействии тетрахлороаурата AuCl_4^- с тиомалатом (рН 2, $I = 0.2 \text{ М (NaCl)}$, $t = 25^\circ\text{C}$), тиомалат окисляется не до дисульфида, как считалось ранее, а гораздо глубже. Наиболее вероятным продуктом является сульфиновая кислота.

Список литературы

1. Dimitrijević S., Rajčić-Vujasinović M., Trujić V. Non-cyanide electrolytes for gold plating // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2013. – V. 8. – P. 6620-6646.
2. Dauksher W.J., Resnick D.J., Johnson W.A., Yanof A.W. A new operating regime for electroplating the gold absorber on x-ray masks // *Microelectronic Engineering*. – 1994. – V. 23. – P. 235-238.
3. Gemmler A., Keller W., Richter H., Reuss K. High-performance gold plating for microdevices // *Plating and Surface Finishing*. – 1994. – V. 81. – P. 52-59.
4. Rapson W.S., Groenewald T. *Gold Usage*. – London: Academic Press, 1978. – 366p.
5. Kato M., Okinaka Y. Some recent developments in non-cyanide gold plating for electronics application // *Gold Bulletin*. – 2004. – V. 37. – P. 37-44.
6. Chai L., Okido M., Wei W. Effect of Na₂SO₃ on electrochemical aspects of gold dissolution in alkaline thiourea solution // *Hydrometallurgy*. – 1999. – V. 53. – P. 255-266.
7. Parker G.K., Hope G.A. Spectroelectrochemical investigations of gold leaching in thiourea media // *Minerals Engineering*. – 2008. – V. 21. – P. 489-500.
8. Hydes P.C., Middleton H. The sulphito complexes of gold, their chemistry and applications in gold electrodeposition // *Gold Bulletin*. – 1979. – V. 12. – P. 90-95.
9. Green T.A. Gold electrodeposition for microelectronic, optoelectronic and microsystem applications // *Gold Bulletin*. – 2007. – V. 40. – P. 105-114.
10. Shaw III C.F. Gold-based therapeutic agents // *Chemical Reviews*. – 1999. – V. 99. – P. 2589-2600.
11. Smith W.E., Reglinski J. Distribution and reactivity of myocrisin // *Metal-Based Drugs*. – 1994. – V. 1. – P. 497-507.
12. Brown D.H., Smith W.E. The chemistry of the gold drugs used in the treatment of rheumatoid arthritis // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1980. – V. 9. – P. 217-240.
13. Nobili S., Mini E., Landini I., Gabbiani C., Casini A., Messori L. Gold compounds as anticancer agents: chemistry, cellular pharmacology and preclinical studies // *Medicinal Research Reviews*. – 2010. – V. 30. – N. 3. – P. 550-580.

14. Ott I. On the medicinal chemistry of gold complexes as anticancer drugs // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2009. – V. 253. – P. 1670-1681.
15. Che C-M., Sun R., Yu W-Y., Ko C-B., Zhu N., Sun H. Gold(III) porphyrins as a new class of anticancer drugs: cytotoxicity, DNA binding and induction of apoptosis in human cervix epitheloid cancer cells // *Chemical Communications*. – 2003. – P. 1718-1719.
16. Gabbiani C., Casini A., Messori L. Gold(III) compounds as anticancer drugs // *Gold Bulletin*. – 2007. – V. 40. – P. 73-81.
17. McDougall G., Wellington O.L., Nicol M.J., Copperthwaite R.G. The mechanism of the adsorption of gold cyanide on activated carbon // *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*. – 1980. – V. 80. – P. 344-356.
18. Alguacil F.J., Alonso M. Liquid-liquid extraction of Au(I) by Amberlite LA2 and its application to a polymer-immobilized liquid membrane system // *Gold Bulletin*. – 2005. – V. 38/2. – P. 68-72.
19. Gökelma M., Birich A., Stopic S., Friedrich B. A review on alternative gold recovery reagents to cyanide // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. – 2016. – V. 4. – P. 8-17.
20. Senanayake G. The role of ligands and oxidants in thiosulfate leaching of gold // *Gold Bulletin*. – 2005. – V. 38/4. – P. 170-179.
21. Senanayake G. Gold leaching by copper(II) in ammoniacal thiosulphate solutions in the presence of additives. Part I: A review of the effect of hard–soft and Lewis acid-base properties and interactions of ions // *Hydrometallurgy*. – 2012. – V. 115-116. – P. 1-20.
22. Grosse A.C., Dicoski G.W., Shaw M.J., Haddad P.R. Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors // *Hydrometallurgy*. – 2003. – V. 69. – P. 1–21.
23. Navarro P., Vargas C., Alonso M., Alguacil F.J. The adsorption of gold on activated carbon from thiosulfate-ammoniacal solutions // *Gold Bulletin*. – 2006. – V. 39. – P. 93-97.
24. Плаксин И.Н., Кожухова М.А. О растворении золота и серебра в тиомочевине // *Доклады АН СССР*. – 1941. – Т. 31. – С. 671-674 .
25. Минеев Г.Г., Панченко А.Ф. Растворители золота и серебра в гидрометаллургии. – М.: *Металлургия*, 1994. – 241с.

26. Marsden J., House I. The chemistry of gold extraction. Second Edition. Colorado, USA: SME. Littleton, 2006. – 281p.
27. Li J., Miller J.D. A review of gold leaching in acid thiourea solution // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal. – 2006. – V. 27. – P. 177-214.
28. Минеев Г.Г. Биометаллургия золота. – М.: Metallurgy, 1989. – 160с.
29. Сафронов А.Ю., Даткова Е.А. Бионеорганическая химия золота. – Иркутск: ИГУ, 2012. – 283с.
30. Groenewald T. Electrochemical studies on gold electrodes in acidic solutions of thiourea containing gold(I) thiourea complex ions // Journal of Applied Electrochemistry. – 1975. – V. 5. – P. 71-78.
31. Okido M., Ishikawa M., Chai L. Anodic dissolution of gold in alkaline solutions containing thiourea, thiosulfate and sulfite ions // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2002. – V. 12. – P. 519-523.
32. Бек Р.Ю., Шевцова О.Н. Влияние pH раствора на электрохимическое поведение тиокарбамида на золотом и платиновом электродах // Электрохимия. – 2010. – Т. 46. – № 4. – С. 504-512.
33. Mironov I.V., Kal'nyi D.B., Kokovkin V.V. On gold(I) complexes and gold anodic dissolution in the sulfite-thiourea solutions // Journal of Solution Chemistry. – 2017. – V. 46. – Is. 4. – P. 989-1003.
34. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. Москва: «Мир», 1989. – 413с.
35. Белеванцев В.И., Цыкунова Г.В., Миронов И.В. Новый вариант метода растворимости и устойчивость глицинато-иодокомплексов золота(I) в растворе // Координационная химия. – 1985. – Т. 11. № 4. – С. 478-484.
36. Isab A.A., Sadler P.J. Hydrogen-1 and carbon-13 nuclear magnetic resonance studies of gold(I) thiomalate ('myocrisin') in aqueous solution: dependence of the solution structure on pH and ionic strength // Dalton Transactions. – 1981. – P. 1657-1663.
37. Perera W. N., Senanayake G., Nicol M.J. Interaction of gold(I) with thiosulfate-sulfite mixed ligand systems // Inorganica Chimica Acta. – 2005. – V. 358. – P. 2183-2190.

38. Howard-Lock H.E., LeBlanc D.J., Lock C.J.L., Smith R.W., Wang Z.: Concerning the nature of the gold-containing anti-arthritic drug, myochrysine // *Chemical Communications*. – 1996. – P. 1391-1392.
39. Пещевицкий Б.И., Еренбург А.М. Устойчивость некоторых серусодержащих соединений золота(I) в водных растворах // *Известия СО АН СССР. Серия химических наук*. – 1970. – № 9. – С. 83-87.
40. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И., Шамовская Г.И. Сульфидные комплексы Au(I) в водных растворах // *Известия СО АН СССР. Серия химических наук*. – 1981, – № 1. – С. 81-87.
41. Пещевицкий Б.И. Эффекты процессов замещения в комплексных соединениях золота и платины: дис. ... д-ра. хим. наук / Пещевицкий Борис Иванович. – Новосибирск, 1969. – 335с.
42. Миронов И.В., Цвелодуб Л.Д. Электронные спектры поглощения тиомочевинных комплексов одновалентных меди, серебра и золота в водном растворе // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 1997. – Т.64. – № 4. – С. 458-462.
43. Белеванцев В.И., Цвелодуб Л.Д. Метод сопряженных вспомогательных подсистем как перспективный подход к изучению сложных химических равновесий в растворе // *Известия СО АН СССР. Серия химических наук*. – 1990. – № 5. – С. 25-31.
44. Цвелодуб Л.Д. Устойчивость однородных и смешанных комплексов золота(I) с рядом ацидолигандов и тиомочевинной в водном растворе: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Цвелодуб Лидия Дмитриевна. – Новосибирск, 1987. – 254с.
45. Пещевицкий Б.И., Белеванцев В.И., Земсков С.В. Новые данные по химии соединений золота в растворах // *Известия СО АН СССР. Серия химических наук*. – 1976. – Т. 4. – № 2. – С. 24-45.
46. Цвелодуб Л.Д., Малкова В.И. Ацетонитрильные комплексы золота(I) и стандартный электродный потенциал аква-иона золота(I) // *Сибирский химический журнал*. – 1991. – № 3. – С.72-77.
47. Миронов И.В., Цвелодуб Л.Д. Хлорогидроксикомплексы золота(III) в водных щелочных растворах // *Журнал неорганической химии*. – 2000. – Т. 45. – № 4. – С. 706-711.

48. Skibsted L.H., Bjerrum J. Studies on gold complexes. I. Robustness, stability and acid dissociation of the tetramminegold(III) ion // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1974. – V. 28. – N. 7. – P. 740-746.
49. Skibsted L.H., Bjerrum J. Studies on gold complexes. II. The equilibrium between gold(I) and gold(III) in the ammonia system and the standart potentials of the couples involving gold, diamminegold(I) and tetramminegold(III) // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1974. – V. 28. – N. 7. – P. 764-770.
50. Миронов И.В., Цвелодуб Л.Д. Равновесия замещения Cl^- на аммиак, этилендиамин, диэтилентриамин в комплексе AuCl_4^- в водном растворе // *Журнал неорганической химии*. – 2000. – Т. 45. – № 3. – С. 425-430.
51. Миронов И.В., Харламова В.Ю., Коковкин В.В. Изучение равновесий замещения хлорид-ионов в AuCl_4^- на этилендиамин и 1,3-диаминопропан с использованием метода капиллярного зонного электрофореза // *Журнал неорганической химии*. – 2018. – Т. 63. – № 1. – С. 124-129.
52. Миронов И.В., Цвелодуб Л.Д. Равновесия замещения Cl^- на пиридин, 2,2'-дипиридил, 1,10-фенантролин в AuCl_4^- в водном растворе // *Журнал неорганической химии*. – 2001. – Т. 46. – № 1. – С. 154-159.
53. Mironov I.V., Makotchenko E.V. The hydrolysis of AuCl_4^- and the stability of aquachlorohydroxocomplexes of gold(III) in aqueous solution // *Journal of Solution Chemistry*. – 2009. – V. 38. – P. 725-737.
54. Pouradier J., Gadet M-C. Electrochimie des sels d'or. VII Aurothiosulfate // *Journal de Chimie Physique*. – 1969. – V. 66. – P. 109-112.
55. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И., Цвелодуб Л.Д. Тиомочевинные комплексы золота(I) в водном растворе // *Журнал неорганической химии*. – 1986. – Т. 31. – № 12. – С. 3065-3068.
56. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И., Цвелодуб Л.Д. Термодинамические характеристики некоторых цианокомплексов золота в водном растворе // *Журнал неорганической химии*. – 1987. – Т. 32. – № 1. – С. 108-112.
57. Миронов И.В., Белеванцев В.И. О гидроксокомплексах золота(I) в водных средах // *Журнал неорганической химии*. – 2005. – Т. 50. – № 7. – С. 1210-1214.
58. Миронов И.В. Устойчивость аммиачного и аммиачно-хлоридного комплексов золота(I) в водном растворе // *Журнал неорганической химии*. – 2007. – Т. 52. – № 6. – С. 1032-1034.

59. Миронов И.В. Устойчивость глицинатных комплексов золота(I) в водном растворе // Журнал неорганической химии. – 2007. – Т. 52. – № 5. – С. 857-858.
60. Белеванцев В.И., Росляков Н.А., Калинин Ю.А. О геохимической связи золота и NH_4^+ в гидротермальных золоторудных месторождениях // Геохимия. – 2002. – № 4. – С. 459-464.
61. Tagirov B.R., Baranova N.N., Zotov A.V., Bannykh L.N. Experimental determination of the stabilities of $\text{Au}_2\text{S}_{(\text{cr})}$ at 25°C and $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ at 25-250°C // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2006. – V. 70. – P. 3689-3701.
62. Казаков В.П., Лапшин А.И., Пещевицкий Б.И. Окислительно-восстановительный потенциал тиомочевинного комплекса золота(I) // Журнал неорганической химии. – 1964. – Т. 9. – № 5. – С. 1299-1300.
63. Porter L.C. Structure of bis(thiourea)gold(I) bromide, $\text{Au}\{\text{SC}(\text{NH}_2)_2\}\text{Br}$ // Acta Crystallographica. – 1992. – С. 48. – P.1751-1754.
64. Piro O.E., Castellano E.E., Piatti R.C.V., Bolzan A.E., Arvia A.J. Two thiourea-containing gold(I) complexes // Acta Crystallographica. – 2002. – С. 58. – P. m252-m255.
65. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И., Цвелодуб Л.Д. Замещение Г на SCN^- в комплексе AuI_2^- в водном растворе. // Известия СО АН СССР. – 1985. – № 3. – С. 64-70.
66. Baltrūnas G., Valiūnienė A., Vienožinskis J., Gaidamauskas E., Jankauskas T., Margarian Z. Electrochemical gold deposition from sulfite solution: application for subsequent polyaniline layer formation // Journal of Applied Electrochemistry. – 2008. – V. 38. – P. 1519-1526.
67. Шиврин Г.Н. Медьэлектролитные шламы. – Рязань: НП «Голос губернии», 2013. – 149с.
68. Ruben H., Zalkin A., Faltens M.O., Templeton D.H. Crystal structure of gold(I) thio-sulfate dihydrate, $\text{Na}_3\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ // Inorganic Chemistry. – 1974. – V. 13. – N. 8. – P. 1836-1839.
69. Черняк А.С., Шестопалова Л.Ф. Изучение комплексов золота(I) в щелочной среде // Журнал неорганической химии. – 1976. – Т. 21. – № 3. – С. 851-853.
70. Lewis G., Shaw III C.F. Competition of thiols and cyanide for gold(I) // Inorganic Chemistry. – 1986. – V. 25, – N. 1, – P. 58–62.

71. Shaw III C.F., Schmitz G., Thompson H.O., Witkiewicz P. Bis(L-cysteinato)gold(I): Chemical characterization and identification in renal cortical citoplasm // *Journal of Inorganic Biochemistry*. – 1979. – V. 10. – P. 317-330.
72. Grootveld M.C., Razi M.T., Sadler P.J. Progress in the characterization of gold drugs // *Clinical rheumatology*. – 1984. – V. 3. – P. 5-16.
73. Nomiya K., Yokoyama H., Nagano H., Oda M., Sakuma S. Synthesis and characterization of highly pure form of sodium salt of anionic, thiomalatogold(I) complex with antiarthritic activity. Analogs of anionic, thiomalatosilver(I) complex with antimicrobial activity // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1995. – V. 68. – P. 2875-2883.
74. Bau R. Crystal structure of the antiarthritic drug gold thiomalate (myochrysin): A double-helical geometry in the solid state // *Journal of the American Chemical Society*. – 1998. – V. 120. – P. 9380-9381.
75. Howard-Lock H.E. Structures of gold(I) and silver(I) thiolate complexes of medicinal interest: a review and recent results // *Metal- Based Drugs*. – 1999. – V. 6. – P. 201-209.
76. Elder R.C., Jones W.B., Zhao Z., Dorsey J.G., Tepperman K. Myochrysin solution structure and reactivity // *Metal-Based Drugs*. – 1994. – V. 1. – P. 363-374.
77. LeBlanc D.J., Smith R.W., Wang Z., Howard-Lock H.E., Lock C.J.L. Thiomalate complexes of gold(I): preparation, characterization and crystal structures of 1:2 gold to thiomalate complexes // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1997. – P. 3263-3267.
78. Миронов И.В. Влияние среды и комплексообразование в растворах электролитов. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2003. – 239с.
79. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. – Москва: Иностранная литература, 1952. – 539с.
80. Миронов И.В., Кальный Д.Б., Коковкин В.В. О равновесиях с участием комплексов золота(I) в сульфитно-тиокарбамидных средах // *Журнал неорганической химии*. – 2014. – Т. 59. – № 11. – С. 1603-1608.
81. Белеванцев В.И., Пещевицкий Б.И. Исследование сложных равновесий в растворе. – Новосибирск: Наука, 1978. – 256с.

82. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Том 2. Теоретические основы. Количественный анализ. – М.: Химия, 1971. – 456с.
83. Berthon G. The Stability constants of metal complexes of amino acids with polar side chains // *Pure and Applied Chem.* – 1995. – V. 67. – P. 1117-1240.
84. Hynes M., O'Dowd M. Interaction of the trimethyltin(IV) cation with carboxylic acids, amino acids, and related ligands // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions.* – 1987. – V. 3. – P. 563-566.
85. Кальный Д.Б., Коковкин В.В., Миронов И.В. Сульфит натрия как перспективный реагент при электрохимическом окислении металлического серебра // *Журнал общей химии.* – 2011. – Т. 81. – № 5. – С. 705-710.
86. Shaw A.C., Ewan B.C.R., Allen R.W.K. // *Proc. of 16th World Hydrogen Energy Conference 2006 (WHEC 2006).* – P. 1–8.
87. Zhang J-Z., Millero F.J. The rate of sulfite oxidation in seawater // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1990. – V. 55. – P. 677-685.
88. Battino R., Rettich T.R., Tominaga T. The solubility of oxygen and ozone in liquids // *Journal of Physical and Chemical Reference Data.* – 1983. – V. 12. – P. 163-178.
89. Hui P.K., Palmer H. J. Uncatalyzed oxidation of aqueous sodium sulfite and its ability to simulate bacterial respiration // *Biotechnology and Bioengineering.* – 1991. – V. 37. – P. 392-396.
90. Добош Д. Электрохимические константы. – М: Мир, 1980. – 365с.
91. Berglund J., Elding L.I. Kinetics and mechanism for reduction of tetrachloroaurate(III), trans-dicyanodichloraurate(III), and trans-dicyanodibromoaurate(III) by sulfite and hydrogen sulfite // *Inorganic Chemistry.* – 1995. – V. 34. – P. 513-519.
92. Gammons C.H., Yunmei Y., Williams-Jones A.E. The disproportionation of gold(I) chloride complexes at 25 to 250°C // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1997. – V. 60. – N. 10. – P. 1971-1983.
93. Васёха М.В. Спектрофотометрическое изучение кислых сульфитных растворов // *Вестник МГТУ.* – 2012. – Т. 15. – № 3. – С. 562-567.
94. Brown D.H., McKinley G.C., Smith W.E. Gold complexes of L-cysteine and D-penicillamine // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions.* – 1978. – P. 199-201.
95. Россотти Ф., Россотти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. – Москва: «Мир», 1965. – 158с.

96. Darabi F., Marzo T., Massai L., Scaletti F., Michelucci E., Messori L. Reactions of model proteins with aurothiomalate, a clinically established gold(I) drug: The comparison with auranofin // *Journal of Inorganic Biochemistry*. – 2015. – V. 149. – P. 102-107.
97. Brown D.H., Paton M., Smith W.E. The effect of solvent on the reaction of sodium tetrachloroaurate and 2-mercaptosuccinic acid // *Inorganica Chimica Acta*. – 1982. – V. 66. – P. L51-L52.
98. Corthey G., Giovanetti L.J., Ramallo-Lopez J.M., Zelaya E., Rubert A.A., Benitez G.A., Requejo F.G., Fonticelli M.H., Salvarezza R.C. Synthesis and characterization of gold@gold(I)-thiomalate core@shell nanoparticles // *ACS Nano*. – 2010. – V. 4. – P. 3413-3421.
99. Vasilev K., Zhu T., Glasser G. Preparation of gold nanoparticles in an aqueous medium using 2-mercaptosuccinic acid as both reduction and capping agent // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2008. – V. 8. – P. 2062-2068.
100. Bard A.J., Parsons R., Jordan J. *Standard Potentials in Aqueous Solutions*. – New York: M. Dekker, 1985. – 834p.
101. Chang C. A., Chen C-Y., Chen H-Y. Determination of stability constants of metal complexes by capillary electrophoresis // *Journal of the Chinese Chemical Society*. – 1999. – V. 46. – N. 4. – P. 519-528.
102. Iki N., Hoshino H., Yotsuyanagi T. A capillary electrophoretic reactor with an electroosmosis control method for measurement of dissociation kinetics of metal complexes // *Analytical Chemistry*. – 2000. – V. 72. – P. 4812-4820.
103. Benes M., Zuskova I., Svobodova J. et al. Determination of stability constants of complexes of neutral analytes with charged cyclodextrins by affinity capillary electrophoresis // *Electrophoresis*. – 2012. – V. 33. – P. 1032-1039.