

На правах рукописи

ХАРЛАМОВА Виктория Юрьевна

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

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель

доктор химических наук, главный научный сотрудник
Миронов Игорь Витальевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор кафедры физической и неорганической химии
Головнев Николай Николаевич
Институт цветных металлов и материаловедения СФУ
г. Красноярск

доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник
Пальянова Галина Александровна
ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН
г. Новосибирск

Ведущая организация

ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»

Защита диссертации состоится «21» ноября 2018 года в 10-00 часов
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:
<http://niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovets/>

Автореферат разослан «25» сентября 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. До конца 90-х годов XX в. 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 применяются 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.

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».

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 AuAu_2^+ . Существуют данные о дигидросульфидном комплексе $\text{Au}(\text{HS})_2^-$. Сведения об остальных комплексах золота(I), в лучшем случае, представлены единичными работами. В то же время, есть много дополни-

тельной информации, например, о спектрах, 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 протонированных 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-} , $E_{1/0}^0 = -0.260 \pm 0.025$ В. До этого в литературе для данной системы были только многочисленные качественные данные.

Впервые показано, что при взаимодействии тетрахлоораурата AuCl_4^- с тиомалатом основным продуктом является сульфидная 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.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на XVII Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2016), XXI Международной Чернявской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Екатеринбург, 2016), Всероссийской «Байкальской школеконференции 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 и тезисы 5 докладов на всероссийских и международных конференциях. Все статьи входят в международную базу научного цитирования Web of Science.

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. Качественные результаты и выводы не противоречат литературным данным. Результаты работы также прошли экспертизу перед опубликованием в рецензируемых научных журналах.

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 страницах, 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной тематики, поставлены цель и задачи диссертационного исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена обзору публикаций по исследованию комплексов золота в растворе. Рассмотрено применение комплексов золота на практике, а также методы исследования процессов с участием комплексов золота(I). Приводятся известные данные об устойчивости (константах равновесий и стандартных потенциалах) комплексов золота(I) и золота(III). 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.

Выполненный анализ литературы обосновывает цели и задачи исследования.

Во **второй главе**, посвященной экспериментальной части работы, приведено описание используемых реактивов, приборов и приготовления растворов. Во всех случаях исходным реагентом была кислота HAuCl_4 , восстановление до золота(I) проводили сульфитом натрия (расход на восстановление $n_{\text{SO}_3}/n_{\text{Au}} = 1$) и далее добавляли остальные реагенты в строго определенном порядке, обеспечивающем отсутствие дальнейшего восстановления золота(I) до золота(0). Все растворы содержали хлорид натрия. Эксперименты проводили при 25°C и $I = 0.2$ или 1 М. Основными методами исследования были УФ-спектрофотометрия и рН-метрия. Дополнительно применяли потенциометрию с золотыми и платиновыми электродами, метод растворимости и капиллярный зонный электрофорез. Также описаны способы математической обработки экспериментальных данных и расчета констант. Для простых равновесий, таких как протонирование лигандов и обычное ступенчатое замещение, результаты измерений обрабатывали при помощи функций образования с применением стандартных процедур линейного или нелинейного МНК. В более сложных случаях, когда расчет значений функции образования невозможен, использовали способ, который включал многократный расчет равновесного состава раствора в каждой точке с последовательным уточнением констант до достижения оптимального описания. Значения $[\text{OH}^-]$ рассчитывали из величин $K_w = [\text{OH}^-][\text{H}^+]$ для нужной ионной силы и вида фонового электролита.

Поскольку все используемые в данной работе лиганды, кроме тиосульфат-иона, склонны к присоединению ионов водорода, проводили собственное определение констант их протонирования для условий основных экспериментов. Во всех случаях константы протонирования



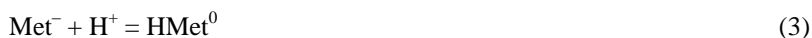
определяли из данных рН-метрического титрования.

Протонирование сульфит-иона



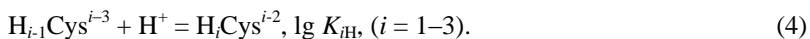
изучали при $I = 1$ М (NaCl) и 0.2 М (NaCl). Полученные величины $\lg K_{1\text{H}}$ равны 6.40 и 6.65 соответственно. Константа второй ступени протонирования ($\text{HSO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{SO}_3$, $\lg K_{2\text{H}} \approx 1.5$) нужна только в очень кислой области.

Константа протонирования остатка метионина (Met^-)



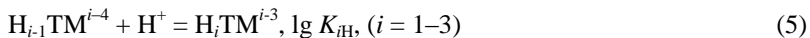
для $I = 0.2$ М (NaCl) равна $\lg K_{\text{H}} = 9.00$. Она относится к протонированию аминогруппы $-\text{NH}_2$. Вторая константа протонирования ($-\text{COO}^-$ группы) мала и требуется только в сильнокислой области (по литературным данным $\lg K_{2\text{H}} = 2.28$ при $I \approx 0$).

Протонирование цистеинат-иона



изучали при $I = 0.2 \text{ M}$ (NaCl). Полученные константы равны: $\lg K_{1\text{H}} = 10.10$, $\lg K_{2\text{H}} = 8.12$, $\lg K_{3\text{H}} = 1.90$.

Для тиомалат-аниона (TM^{3-}) константы протонирования



при $I = 0.2 \text{ M}$ (NaCl) составили: $\lg K_{1\text{H}} = 10.23$, $\lg K_{2\text{H}} = 4.51$, $\lg K_{3\text{H}} = 3.01$. Первая из них относится к протонированию тиольной ($-\text{S}^-$) группы, вторая и третья – к протонированию карбоксильных ($-\text{COO}^-$) групп.

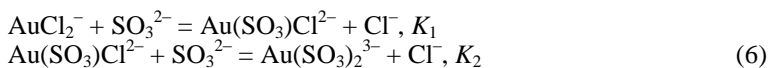
Третья глава состоит из 6 разделов, в которых представлены полученные экспериментальные результаты и их обсуждение.

Сульфитные комплексы золота(I)

Окислительно-восстановительная стабильность. Сульфитный комплекс золота(I) $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ устойчив в нейтральной и щелочной среде. Однако в кислой среде он склонен к самовосстановлению с выделением металлического золота. В работе изучали влияние различных факторов (рН, общих концентраций золота(I), сульфита и хлорид-ионов, материала сосуда, добавок органических растворителей) на редокс стабильность сульфитного комплекса золота(I) в кислых хлоридных растворах. В качестве измеряемой характеристики (отклика) было выбрано время появления первых видимых следов металлического (в том числе коллоидного) золота после приготовления раствора. Цель исследования состояла в выяснении возможности использования комплекса $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ в качестве исходного для изучения равновесий замещения SO_3^{2-} на другие серосодержащие лиганды. В целом, полученные результаты согласуются с известными качественными данными. Повышение C_{Au} , температуры и особенно кислотности приводит к резкому снижению редокс устойчивости. Рост рН и концентрации сульфита напротив, повышает устойчивость. Очень важным фактором оказалась также концентрация хлорид-ионов.

В результате исследования были определены условия ($\text{pH} > 2$, $C_{\text{Au}} < 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{Cl}} > 0.2 \text{ M}$, отсутствие следов золота(0)), при которых разложение комплекса $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ в растворе не наблюдается в течение не менее 1 часа, что достаточно для проведения большинства экспериментов по изучению равновесий.

Образование $\text{Au}(\text{SO}_3)\text{Cl}^{2-}$. Из известных величин стандартных потенциалов следует, что полная константа замещения двух ионов Cl^- на два иона SO_3^{2-} в AuCl_2^-



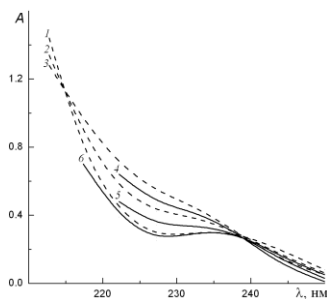


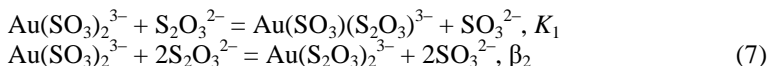
Рис. 1. Спектры растворов с разными pH (1–3): $C_{\text{SO}_3}^0 = 1.6 \cdot 10^{-3}$ M, pH 5.81 (1); 4.02 (2); 3.28 (3); в присутствии формиатного буфера (0.02 M) с pH \approx 3.2 (4–6): $C_{\text{SO}_3}^0 \times 10^3$ M = 1.5 (4), 3.8 (5), 8.8 (6); Везде $C_{\text{Au}} = 3.36 \cdot 10^{-4}$ M, $C_{\text{Cl}}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

Для растворов 4–6 оптическая плотность скорректирована на поглощение буфера

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_{SO_3} в формиатном буфере (pH 3.2 = const), то есть, причина изменения спектра связана не с протонированием комплекса $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$, а с изменением равновесной концентрации $[\text{SO}_3^{2-}]$ и, как следствие, образованием другой комплексной формы, вероятнее всего, смешанного комплекса $\text{Au}(\text{SO}_3)\text{Cl}^{2-}$. Спектры поглощения растворов с разными соотношениями $x = C_{\text{SO}_3} / C_{\text{Au}}$ показывают, что их форма резко различается для $x < 1$ и $x > 1$, причем, для $x > 1$ спектры аналогичны приведенным на рис. 1, что свидетельствует о разделенности ступеней (6): $K_1 \gg K_2$. Из pH-метрических данных были рассчитаны значения функции образования, из которых следует, что в кислой области даже при $C_{\text{SO}_3}^0 > 3 C_{\text{Au}}$ среднее число ионов SO_3^{2-} , связанных с одним атомом золота(I), может быть значительно меньше 2. Из этих же данных было найдено, что для равновесия (6) $\lg K_2 = 6.46 \pm 0.11$.

Тиосульфатные комплексы золота(I)

Равновесия ступенчатого замещения сульфит-ионов на тиосульфат-ионы



равна $\lg K_1 K_2 = 17.6$. Однако, несмотря на очень высокую константу устойчивости $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$, в кислых растворах с достаточно высокой концентрацией хлорид-ионов из-за протонирования сульфит-ионов вклад смешанной формы $\text{Au}(\text{SO}_3)\text{Cl}^{2-}$ тоже может быть существенным, в том числе, в условиях избытка сульфит-ионов ($C_{\text{SO}_3}^0 > 3 C_{\text{Au}}$). Результаты более подробных исследований показывают, что в кислой области комплекс $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ действительно не является единственной формой золота(I). На рис. 1 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 бы предполагать, что это

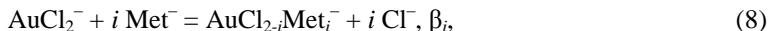
изучали при $I = 1 \text{ M}$ (NaCl). Спектры поглощения тиосульфатного комплекса и тиосульфат-иона оказались близкими, что исключило возможность использования УФ-спектроскопии, и основная часть исследования была выполнена рН-метрически. Из известных общих концентраций (C_{Au} , C_{SO_3} , $C_{\text{S}_2\text{O}_3}$, C_{H}) и измеренных значений $[\text{H}^+]$ рассчитывали величины функции образования. Рассчитанные величины констант равновесий (7) равны: $\lg K_1 = -0.35 \pm 0.15$, $\lg \beta_2 = -0.98 \pm 0.10$. Поскольку эти величины позволяют рассчитывать равновесный состав растворов, то есть, концентрации всех форм, то они могут быть полезны для оптимизации составов и объяснения свойств нецианидных смешанных электролитов золочения.

Комплексы золота(I) с остатками аминокислот

В работе изучали равновесия с участием комплексов золота(I) с кислотными остатками метионина и цистеина.

Комплексы золота(I) с остатком метионина. В растворе метионин существует в виде цвиттер-иона с протонированной аминогруппой и депротонированной $-\text{COO}^-$ -группой. В середине углеводородной цепи он содержит атом серы, который не протонирован.

При восстановлении HAuCl_4 до AuCl_2^- сульфитом к раствору добавляли щелочь ($n_{\text{OH}} = 3 n_{\text{Au}}$) для нейтрализации ионов H^+ и затем метионин (HMet). Далее выполняли серии рН-метрических титрований щелочью ($I = 0.2 \text{ M}$ (NaCl)). При обработке результатов рассматривали две модели системы. Первая из них соответствует координации остатков Met^- к золоту(I) через атом азота аминогруппы (конкуренция с ионами H^+) без участия атомов S. Вторая подразумевает координацию через атом S и в этом случае аминогруппы остаются свободными и способными к протонированию в комплексе. Оказалось, что вторая модель описывает данные гораздо хуже. Протонирование комплексных форм никак не проявлялось в экспериментальных данных. Поэтому участие атомов S в координации остатков метионина к золоту(I) является маловероятным. Для равновесий (первая модель)



полученные величины констант равны: $\lg \beta_1 = 3.8 \pm 0.1$ и $\lg \beta_2 = 5.4 \pm 0.2$. Они мало отличаются от известных данных для глицина (3.6 и 6.2 при $I = 1 \text{ M}$, соответственно) и вполне соответствуют координации Met^- через атом азота аминогруппы.

Комплексы золота(I) с остатком цистеина. Нейтральные молекулы цистеина (H_2Cys) существуют в водном растворе в виде цвиттер-ионов с протонированными амино- и тиольной ($-\text{SH}$) группами и депротонированной карбоксильной. При добавлении цистеина к раствору, содержащему золото(I), в кислой или нейтральной среде выпадает очень мелкий белый осадок

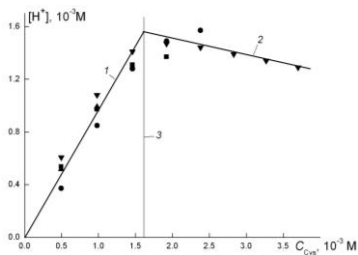
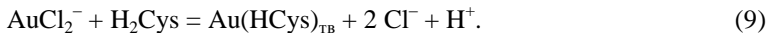


Рис. 2. Изменение $[\text{H}^+]$ при титровании AuCl_2^- цистеином H_2Cys .

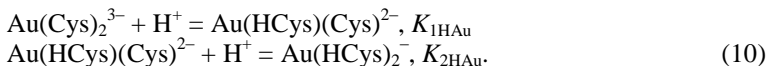
Точки – экспериментальные данные, линии – расчетные данные:

1 - $C_{\text{Cys}} \leq C_{\text{Au}}$, 2 - $C_{\text{Cys}} \geq C_{\text{Au}}$,

3 – точка эквивалентности.

$$C_{\text{Au}} = 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

состава раствора связывание ионов H^+ значительно превышает протонирование избыточных цистеинат-ионов. То есть, помимо протонирования свободного лиганда, происходит ступенчатое протонирование бисцистеинатного комплекса



Функция образования \bar{n}_{HAu} при протонировании $\text{Au}(\text{Cys})_2^{3-}$ приведена на рис. 3 для различных $n_{\text{Cys}}/n_{\text{Au}}$. Её рассчитывали из выражения: $\bar{n}_{\text{HAu}} C_{\text{Au}} + \bar{n}_{\text{HCys}} (C_{\text{Cys}} - 2C_{\text{Au}}) = C_{\text{H}}^*$, где $C_{\text{H}}^* = C_{\text{H}} - C_{\text{OH}} - ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])$, \bar{n}_{HCys} – функция образования для протонирования Cys^{2-} , рассчитываемая при помощи известных рН и констант.

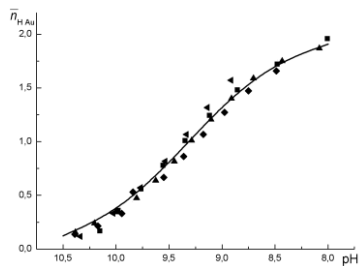


Рис. 3. Функция образования для протонирования комплекса $\text{Au}(\text{Cys})_2^{3-}$.

C_{Au} (10^{-3} M): 1.6 (\blacktriangle , \blacklozenge), 4.8 (\blacktriangleleft);
 C_{Cys} (10^{-3} M): 0.8 (\blacklozenge), 1.3 (\blacktriangle),
 1.9 (\blacktriangleleft); $I = 0.2$ M (NaCl)

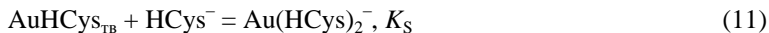
Поскольку нас интересовало постоянство свойств и состава этого осадка с момента его образования, было проведено дополнительное исследование. Полученная зависимость концентрации $[\text{H}^+]$ от концентрации цистеина (H_2Cys), добавленного к раствору, содержащему AuCl_2^- (рис. 2), полностью согласуются со стехиометрией реакции (9).

Протонирование комплексов. При добавлении избытка цистеина ($n_{\text{Cys}}/n_{\text{Au}} > 2$) при рН > 8 осадок полностью растворяется, что свидетельствует об образовании бисцистеинатных комплексов. Однако уже первые измерения показали, что при изменении

состава раствора связывание ионов H^+ значительно превышает протонирование избыточных цистеинат-ионов. То есть, помимо протонирования свободного лиганда, происходит ступенчатое протонирование бисцистеинатного комплекса

Из обработки зависимости \bar{n}_{HAu} от $[\text{H}^+]$ были получены значения $\lg K_{1\text{HAu}} = 9.62$ и $\lg K_{2\text{HAu}} = 9.01$. Эти константы значительно больше, чем константа протонирования аминогруппы свободного цистеина ($\lg K_{2\text{H}} = 8.11$). В первую очередь, мы связываем это различие с более высокими отрицательными зарядами комплексов (-3 и -2) по сравнению с -1 для $^-\text{OOC}-\text{C}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2-\text{HS}$ (HCys).

Растворение осадка. Для изучения гетерогенного равновесия растворения осадка $\text{AuHCys}_{\text{TB}}$ в избытке цистеина



использовали вариант метода растворимости, основанный на определении условий появления первых не исчезающих следов твердой фазы. В этом случае общие концентрации компонентов раствора еще практически не изменились из-за их перехода в осадок, хотя равновесие между раствором и осадком уже существует. Так, в части экспериментов растворы, содержащие $\text{Au}(\text{HCys})_2^-$ и избыток цистеина ($C_{\text{Cys}}^f = C_{\text{Cys}} - 2 C_{\text{Au}}$), медленно титровали раствором HCl до появления первых не исчезающих следов белого осадка. Величину K_S (11) рассчитывали из выражения

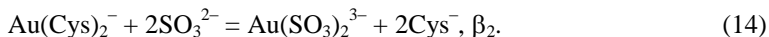
$$K_S = [\text{Au}(\text{HCys})_2^-] / [\text{HCys}^-] = (C_{\text{Au}} \alpha_{2\text{Au}}) / (C_{\text{Cys}}^f \alpha_{1\text{Cys}}), \quad (12)$$

где $\alpha_{2\text{Au}}$ и $\alpha_{1\text{Cys}}$ – доли форм $\text{Au}(\text{HCys})_2^-$ и HCys^- среди протонированных форм комплекса и цистеина, соответственно. Например, $\alpha_{2\text{Au}} = K_{1\text{H Au}} K_{2\text{H Au}} [\text{H}^+]^2 / (1 + K_{1\text{H Au}} [\text{H}^+] + K_{1\text{H Au}} K_{2\text{H Au}} [\text{H}^+]^2)$. Среднее значение составило: $K_S = 3.3 \pm 0.6$.

Устойчивость бисцистеинатного комплекса. Для характеристики общей устойчивости бисцистеинатного комплекса золота(I) изучали равновесия замещения цистеината на сульфит-ион



Сам факт образования смешанных сульфитных комплексов не вызывал сомнений, поскольку при добавлении сульфита появление осадка $\text{AuHCys}_{\text{TB}}$ наблюдалось в более кислой области, по сравнению с таким же раствором без сульфита. Однако метод рН-метрии в данном случае оказался неэффективным из-за низкой константы замещения, а также одновременного присутствия в растворе многих протонированных и депротонированных форм. Поэтому вновь был применен метод растворимости с добавлением при обработке к равновесию (12) равновесия (13). Найденное оптимальное значение константы равновесия (13) составило $\lg K_{11\text{H}} = -1.3 \pm 0.2$. Оценку полной константы замещения



проводили, принимая, что для изозарядного замещения константы ступеней отличаются только на статистический эффект. Полученная величина равна $\lg \beta_2 = -4.8$. Зная стандартный потенциал сульфитного комплекса ($E_{1/0}^0 = 0.105 \pm 0.015 \text{ В}$), из этой величины можно оценить стандартный потенциал бисцистеинатного комплекса. Он равен $E_{1/0}^0 = -0.18 \text{ В}$ ($\text{Au}(\text{Cys})_2^- + e = \text{Au}^0 + 2\text{Cys}^{2-}$). Независимое определение этого же стандартного потенциала проводили при помощи потенциометрических измерений с золотым электродом. Использование золотых электродов возможно далеко не во всех системах — часто их показания нестабильны и не воспроизводятся. Мы использовали три однотипных электрода и,

ввиду протонирования $\text{Au}(\text{Cys})_2^{3-}$ и Cys^{2-} , дополнительно измеряли pH. Уравнение Нернста для золотого электрода имеет вид

$$E = E^0_{1/0} + 59.16 \lg \frac{[\text{Au}(\text{Cys})_2^+]}{[\text{Cys}^{2-}]^2} = E^0_{1/0} + 59.16 \lg \frac{C_{\text{Au}} \alpha_{0\text{Au}}}{(C_{\text{Cys}}^f \alpha_{0\text{Cys}})^2} \quad (15)$$

После приведения к НВЭ среднее значение по всем измерениям составило $E^0_{1/0} = -0.172 \pm 0.011$ В (в качестве ошибки указан доверительный интервал, $P = 0.95$). Эта величина хорошо согласуется с указанной выше независимой оценкой на основе данных метода растворимости.

Таким образом, бисцистеинатный комплекс золота(I) значительно более устойчив, чем сульфитный и тиосульфатный комплексы, что может иметь значение для практики.

Комплексы золота(I) с тиомалатом

Комплекс золота(I) с тиомалатом под названием миокризин используется в медицине в терапии ревматоидного артрита. Хотя его свойства изучались многими исследователями, по общему признанию, ясной картины о виде форм и, тем более, об их устойчивости в растворах нет.

На сегодняшний день преобладает точка зрения, что при соотношении $n_{\text{TM}}/n_{\text{Au}} = 1/1$ комплекс является циклическим полимером (тетрамером), в котором атомы золота(I) связаны мостиковыми атомами S тиольных групп лигандов. Карбоксильные группы в координации не участвуют. При добавлении избытка тиомалата циклический полимер (полиядерный комплекс) постепенно деполимеризуется и переходит в обычный моноядерный бистиомалатный комплекс. Процессы

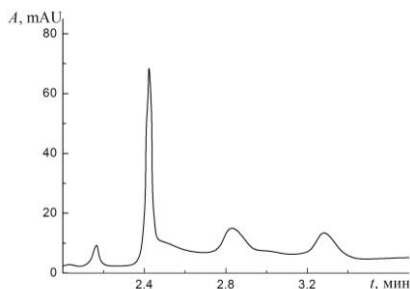


Рис. 4. Электрофореграмма равновесного раствора с $C_{\text{Au}} = 2.0 \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{TM}} / C_{\text{Au}} = 1.2$, pH 6.86, $\lambda = 215$ нм

с участием полимерных тиомалатных комплексов протекают значительно медленнее, чем с участием только обычных моноядерных (AuL_2). Информации о других формах нет, хотя из общих представлений о системе можно предполагать их присутствие. Так, по нашим данным (метод капиллярного зонного электрофореза), возможно наличие 4-5 форм (рис. 4). Все наши эксперименты выполнены при $C_{\text{Au}} \ll C_{\text{NaCl}} (= 0.2 \text{ М})$. Поэтому эффекты, связанные с высокими зарядами полимерных комплексов и участием в их компенсации ионов Na^+ , были постоянными.

Взаимодействие тиомалата с HAuCl_4 . На первом этапе изучали окислительно-восстановительное взаимодействие тиомалата с HAuCl_4 . Существует распространенное мнение, что при этом тиомалат окисляется до дисульфида: $\text{TM}^* - e^- = 1/2 \text{dTM}^*$, то есть, при восстановлении

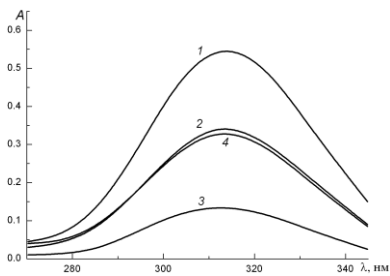


Рис. 5. Изменение спектра AuCl_4^- при добавлении H_3TM .

$C_{\text{TM}} (\times 10^{-4} \text{ M})$: 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 – $C_{\text{Au}}^0 = 1.05 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $l = 1 \text{ см}$. рН 2.00

золота(III) до золота(I) на 1 моль HAuCl_4 требуется 2 моля TM^* : $n_{\text{TM}}/n_{\text{Au}} = 2$. Обозначение TM^* (и аналогично, dTM^*) соответствует сумме форм разной степени протонирования, например, $[\text{TM}^*] = \Sigma [\text{H}_i \text{TM}^{i-3}]$. Наши результаты показывают, что окисление идет иным образом. Так, из изменения интенсивности основной полосы поглощения AuCl_4^- в УФ-спектре при постепенном (порциями) добавлении раствора H_3TM следует, что на 1 моль HAuCl_4 расходуется всего 0.50–0.51 моль TM^* (рис. 5). То есть, окисление TM^*

сопровождается отдачей 4-х электронов. Дополнительные рН-метрические измерения показали, что при этом также выделяются четыре иона H^+ . Продуктом, которому соответствуют эти данные, является сульфоновая кислота $\text{R-SO}_2\text{H}$. На рис. 6 показаны кривые потенциометрического титрования HAuCl_4 с платиновым электродом раствором тиомалата. В большинстве случаев на них наблюдается большой ($> 300 \text{ мВ}$) скачок при $X = n_{\text{TM}}/n_{\text{Au}} \approx 1.50$, что 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 $\text{TM} / \text{Au} = 1 / 1$

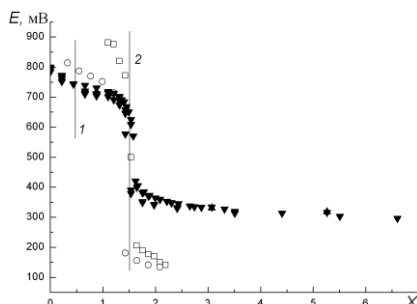
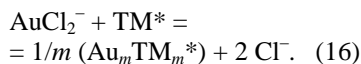


Рис. 6. Кривые потенциометрического титрования HAuCl_4 раствором H_3TM с платиновым электродом

(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.

- ▼ – рН 2.00 в 0.2 М NaCl ,
- – рН 2.00 в 0.2 М NaClO_4 ,
- – в 0.2 М HCl



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 $\text{Au}_m \text{TM}_m^*$ постепенно переходит в другие формы и, в конечном итоге, в AuTM_2^* .

Образование $Au_mTM_{m+1}^$ и деполимеризация.* Изменение средних коэффициентов экстинкции $\varepsilon^* = A/C_{Au}l$ в УФ-спектрах с ростом $X = C_{TM}/C_{Au}$ при pH 2.00 и двух длинах волн показано на рис. 7. При $X > 1$ вначале наблюдается резкий рост ε^* – производная $(\partial\varepsilon^*/\partial X)_{C_{Au}}$ возрастает приблизительно вдвое по сравнению с областью, где $X < 1$. Затем рост ε^* сменяется медленным снижением, которое наблюдается вплоть до $C_{TM} = 0.05$ М – максимальной концентрации, достигнутой в данной работе. Наблюдаемые изменения можно объяснить следующими процессами. При $X < 1$ в системе присутствуют комплексы $AuCl_2^-$ и $Au_mTM_m^*$, причем, $m[Au_mTM_m^*] = C_{Au}X$ и изменение ε^* близко к линейному. Поглощение $AuCl_2^-$ мало, что согласуется с низкими величинами ε^* при $X \rightarrow 0$. В области $1 < X < X_{max}$ в основном идет переход исходного циклического полимера в линейный

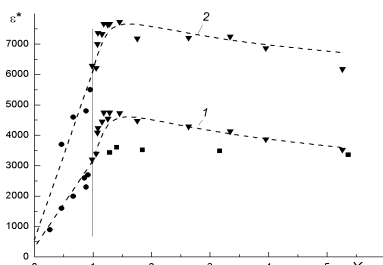
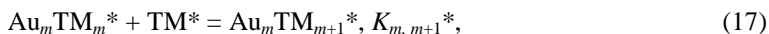


Рис. 7. Изменение ε^* ($M^{-1} cm^{-1}$) с ростом X при pH 2.00 в 0.2 М NaCl.

$\lambda = 263$ (1) и 238 (2) нм.

▼ и ● – $C_{Au} = 1.14 \cdot 10^{-3}$ М,

■ – $C_{Au} = 1.14 \cdot 10^{-4}$ М.

● – растворы получены после восстановления $AuCl_4^-$ тиомалатом

где $K_{m, m+1}^*$ – условная константа равновесия для данного pH. При $X > X_{max}$ идет деполимеризация $Au_mTM_{m+1}^*$ с образованием полимеров меньшей длины, например $Au_3TM_4^*$ и $Au_2TM_3^*$, предполагать отсутствие которых нет оснований. При еще более высокой C_{TM} полимеры постепенно переходят в $AuTM_2^*$. В стандартных методиках спектрофотометрического титрования положение максимума (минимума, излома) обычно связано со стехиометрией образующейся формы. В данном случае положение максимума при $X_{max} = 1.15 - 1.35$ согласуется с гипотезой о полимерных комплексах с $m = 4$: $TM/Au = 5/4$. То есть, можно сказать, что исходное положение о циклическом тетрамерном строении $Au_mTM_m^*$ получает экспериментальное подтверждение. В то же время, максимум может быть несколько смещен относительно теоретического значения $X_{max} = 1.25$ из-за не очень высокой константы равновесия $K_{m, m+1}^*$ и дополнительных процессов. Обработка УФ-спектральных данных дает величину условной константы $\lg K_{45}^* = 4.1$ (pH = 2.00).

Протонирование комплекса $Au_mTM_m^{2m-}$. Из УФ-спектров растворов, содержащих $Au_mTM_m^*$ для различных pH следует, что при pH > 6 спектр практически неизменен вплоть до щелочной области и соответствует спектру раствора миокризина. В диапазоне pH 6–2 спектр значительно изменяется, причем наиболее резко в интервале pH 4–5.5. Изменения

Изменения

в спектрах с уменьшением рН (рис. 8) мы связываем с протонированием комплекса $Au_m TM_m^{2m-}$

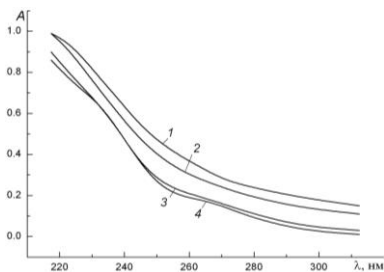
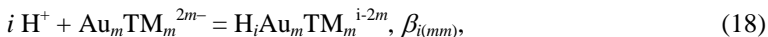


Рис. 8. Спектры растворов с $C_{TM}/C_{Au} = 1$.
 $C_{Au} = 1.05 \cdot 10^{-3}$ М, $l = 0.1$ см.
 рН: 1 – 3.00, 2 – 4.00, 3 – 5.67,
 4 – 7.37 и 8.14

которое становится значимым при $pH < 6$ и в котором участвуют незанятые в координации карбоксильные группы тиомалата. Поскольку каждый мономер $AuTM^{2-}$ содержит две COO^- группы, детальное рассмотрение протонирования полимера $Au_m TM_m^{2m-}$ включает $2m$ ступеней присоединения ионов H^+ и $2m$ констант протонирования. Однако, 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 и переход 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, строгая функция образования (Бьеррума, определяется из эксперимента) для протонирования полимерного комплекса имеет вид: $n_{mm} = (\sum i \beta_{i(mm)} [H^+]^i) / (1 + \sum \beta_{i(mm)} [H^+]^i)$. Она показывает среднее число ионов H^+ , связанных с одним комплексом, 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 $Au_m TM_m^{*}$: $C_{H'} = \sum i [H_i Au_m TM_m^{i-2m}]$, $C_{TM}' = m \sum [H_i Au_m TM_m^{i-2m}]$. Она равна $\bar{n}_{mm}^* = \bar{n}_{mm} / m$, изменяется от 0 до 2 и показывает среднее количество ионов H^+ , связанных с одним ионом тиомалата в комплексах. Кроме того, для рассматриваемых систем эту функцию можно 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. Поскольку $\bar{n}_{mm}^* = \bar{n}_{mm} / m$, то $\lg F_{mm} = m \lg F_{mm}^*$, где $F_{mm} = 1 + \sum \beta_{j(mm)} [H^+]^j$ – функция Ледена, необходимая для пересчета условных констант равновесий с участием протонированных комплексов с одних значений рН на другие.

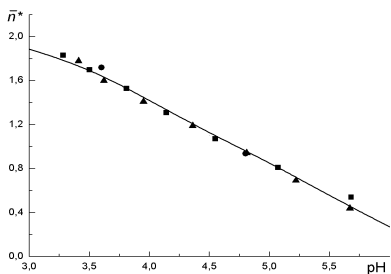


Рис. 9. Зависимости \bar{n}^* от рН для $X = C_{\text{TM}}/C_{\text{Au}} \leq 1$. $X = 1.0$ (\blacktriangledown), 0.75 (\blacksquare), 0.50 (\bullet). Сплошная линия – расчетные данные с $\lg \beta_1^* = 5.56$ и $\lg \beta_2^* = 9.46$

На рис. 9 показаны экспериментальные зависимости \bar{n}^* от рН для $\text{Au}_m\text{TM}_m^{2m-}$, полученные в сериях с $C_{\text{TM}}/C_{\text{Au}} = 0.5\text{--}1.0$. При $C_{\text{TM}}/C_{\text{Au}} < 1$ растворы, помимо Au_mTM_m^* , содержали AuCl_2^- . Для адекватного описания этих зависимостей оказалось достаточно только два параметра: $\lg \beta_1^* = 5.56$ и $\lg \beta_2^* = 9.46$. Эти значения значительно выше констант протонирования карбоксильных групп свободного тиомалата ($\lg K_{\text{H}_2} = 4.51$ и $\lg K_{\text{H}_2}K_{\text{H}_3} = 7.53$).

Определение констант равновесий комплексообразования. Определение констант равновесий с участием тиомалатных комплексов

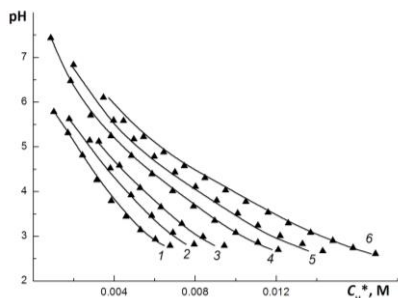
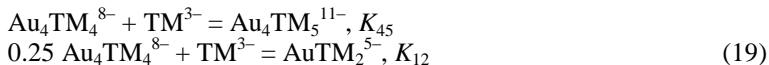


Рис. 10. Результаты рН-метрического титрования в 0.2 М NaCl, $C_{\text{Au}} = 2.1 \cdot 10^{-3}$ М. $C_{\text{TM}} (\times 10^3, \text{M})$: 1 – 2.5, 2 – 3.0, 3 – 3.5, 4 – 4.4, 5 – 5.0, 6 – 6.0

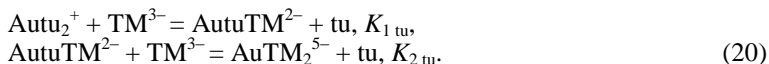
проводили с помощью рН-метрии в диапазоне рН 3–10 и соотношений $C_{\text{TM}}/C_{\text{Au}} = 1.19\text{--}3$. Протонирование комплексов учитывали с помощью эффективных функций, аналогичных описанным выше. Обработку данных проводили при помощи расчета равновесного состава в каждой точке с последующей корректировкой констант для достижения наилучшего описания. Соответствие между расчетными и экспериментальными данными показано

на рис. 10. Полученные после обработки и использованные для расчета параметры равны: $\lg K_{45} = 10.1 \pm 0.5$; $\lg K_{12} = 4.9 \pm 0.2$; $\lg \beta_{1(45)}^* = 5.65 \pm 0.15$; $\lg \beta_{2(45)}^* = 9.5 \pm 0.2$; $\lg \beta_{1(12)}^* < 6.2$. Вклад комплекса AuTM_2^{5-} для невысоких концентраций C_{TM} становится значительным только при относительно высоких рН, где протонирование мало, и поэтому величины $\beta_{1(12)}^*$ для этого комплекса не определены. Введение в рассмотрение форм Au_2TM_3^* или Au_3TM_4^* не приводило к значимым изменениям остаточной суммы квадратов. Полученная величина K_{45} для равновесия раскрытия цикла (19) хорошо согласуется с условной константой при рН 2.00, полученной из УФ-спектроскопии (17) после пересчета с помощью функций Ледена

для протонирования комплексов и TM^{3-} : рассчитанная величина равна $\lg K^*_{45} = 4.0$.

Расчеты общих констант устойчивости $(\text{Au}_4\text{TM}_4)^$, Au_4TM_5^* и AuTM_2^* .* Оценку общих констант устойчивости тиомалатных комплексов проводили двумя способами. В первом использовали данные потенциометрического титрования с платиновым электродом при $\text{pH} = 2.00$ (рис. 6). Из них была рассчитана условная константа равновесия (16): $\lg K^*_{44} = 12.5 \pm 0.2$. Пересчет условной константы в обычную проводили при помощи функций Ледена для протонирования комплекса и лиганда: $K_{44} = K^*_{44} \cdot F_{\text{TM}} / F^*_{44} = 10^{12.5} \cdot 10^{6.40} = 10^{18.9}$. С использованием этой величины и известного значения $E^0_{1/0} = 1.150$ В для AuCl_2^- была получена оценка стандартного потенциала тетрамерного комплекса $\text{Au}_4\text{TM}_4^{8-}$: $E^0_{1/0} = 0.032 \pm 0.015$ В ($0.25 \text{ Au}_4\text{TM}_4^{8-} + e^- = \text{Au}^0 + \text{TM}^{3-}$). Для бистиомалатного комплекса AuTM_2^{5-} , учитывая величину $\lg K_{12} = 4.9$, тогда можно рассчитать, что $E^0_{1/0} = -0.258 \pm 0.025$ В ($\text{AuTM}_2^{5-} + e^- = \text{Au}^0 + 2 \text{ TM}^{3-}$). Таким образом, равновесие замещения $\text{AuCl}_2^- + 2 \text{ TM}^{3-} = \text{AuTM}_2^{5-} + 2 \text{ Cl}^-$ имеет константу $\lg \beta_2 = 23.8$.

Второй путь независимой оценки этих же величин включал рН-метрическое изучение замещения тиомочевины (tu) на TM^{3-} в Autu_2^+



Из-за необратимого разложения комплекса Autu_2^+ при высоких рН исследование первой ступени проводили при $\text{pH} < 4.5$. Для снижения влияния полимерных форм использовали относительно высокую концентрацию тиомочевины (до 0.05 М). При обработке данных второй ступени точки, имеющие рассчитанный вклад полимерных форм выше 30%, были исключены. Для равновесий (20) было найдено, что $\lg K_{1\text{tu}} = 7.2 \pm 0.4$, $\lg K_{2\text{tu}} = 3.4 \pm 0.2$. Константы протонирования AutuTM^{2-} составили: $\lg \beta_{1\text{tu}} = 5.43 \pm 0.13$; $\lg \beta_{2\text{tu}} = 9.1 \pm 0.2$. Полученные оценки $\lg K_{1\text{tu}}$ и $\lg K_{2\text{tu}}$ с учетом потенциала дитиокарбамидного комплекса $E^0_{1/0} = 365$ мВ ($\text{Autu}_2^+ + e^- = \text{Au}^0 + 2 \text{ tu}$) приводят к стандартному потенциалу $E^0_{1/0} = -260 \pm 25$ 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).

Таким образом, на сегодняшний день бистиомалатный комплекс является самым устойчивым из известных комплексов золота(I) с серосодержащими лигандами.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Определены условия существования сульфитного комплекса $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ в кислых хлоридных растворах без разложения в течение длительного времени ($\text{pH} > 2$, $C_{\text{Au}} < 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{Cl}^-} > 0.2 \text{ M}$).
2. Показано, что в кислых хлоридных растворах, помимо сульфитного комплекса $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$, присутствует еще один комплекс – смешанный хлоридно-сульфитный $\text{Au}(\text{SO}_3)\text{Cl}^{2-}$. Определена его константа образования: $\lg \beta_1 = -6.4 \pm 0.1$.
3. Определены константы равновесий замещения сульфит-иона на тиосульфат-ион в сульфитном комплексе $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$: $\lg \beta_1 = -0.35 \pm 0.15$, $\lg \beta_2 = -0.99 \pm 0.05$.
4. Изучены равновесия замещения хлорид-ионов в хлоридном комплексе AuCl_2^- на кислотный остаток метионина и определены константы: $\lg \beta_1 = 3.8 \pm 0.1$, $\lg \beta_2 = 5.4 \pm 0.2$. Показано, что участие атома серы в координации к атому золота маловероятно.
5. Определены константы равновесий с участием цистеинатных комплексов золота(I): $\text{Au}(\text{HCys})_{\text{тв}} + \text{HCys}^- = \text{Au}(\text{HCys})_2^-$, $\text{Au}(\text{HCys})_2^- + \text{SO}_3^{2-} = \text{Au}(\text{HCys})(\text{SO}_3)^{2-} + \text{HCys}^-$. Определены стандартные потенциалы бисцистеинатных комплексов $\text{Au}(\text{Cys})_2^{3-}$ и $\text{Au}(\text{HCys})_2^-$: $E_{1/0}^0 = -0.172 \pm 0.011 \text{ В}$ и $-0.079 \pm 0.015 \text{ В}$, соответственно. 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 функций.
7. Показано, что при взаимодействии тетрахлороаурата AuCl_4^- с тиомалатом ($\text{pH} 2$, $I = 0.2 \text{ M}$ (NaCl), $t = 25^\circ\text{C}$), тиомалат окисляется не до дисульфида, как считалось ранее, а гораздо глубже. Наиболее вероятным продуктом является сульфиновая кислота.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Миронов И.В., Харламова В.Ю. Комплексы золота(I) в сульфитно-тиосульфатных водных растворах // Журн. неорган. химии. – 2016. – Т. 61, № 1. – С. 129-134.
2. Миронов И.В., Харламова В.Ю. О свойствах сульфитного комплекса золота(I) в кислых хлоридных растворах // Журн. неорган. химии. – 2016. – Т. 61, № 8. – С. 1100-1106.
3. Миронов И.В., Харламова В.Ю. Цистеинатные комплексы золота(I) в водных растворах // Журн. неорган. химии. – 2017. – Т. 62, № 7. – С. 1008-1015.
4. Миронов И.В., Харламова В.Ю. О комплексах золота(I) с остатком метионина в водном растворе // Журн. неорган. химии. – 2017. – Т. 62, № 12. – С. 1672-1674.
5. Mironov I.V., Kharlamova V.Yu. Additional aspects of complexation of gold(I) with thiomalate // J. Solution Chem. – 2018. – V. 47, N. 3. – P. 511-527.
6. Миронов И.В., Харламова В.Ю., Коковкин В.В. Опыт применения капиллярного электрофореза к изучению равновесий на примере комплексов золота(III) // Журн. аналит. химии. – 2018. – Т.73, № 6. – С. 473-479.
7. Миронов И.В., Харламова В.Ю. О комплексах золота(I) с тиомалатом в водном растворе // Журн. неорган. химии. – 2018. – Т. 63, № 7. – С. 933-938.
8. Харламова В.Ю. Применение метода капиллярного электрофореза в изучении равновесий с участием комплексов золота(III) // XVII Международная научно-практическая конференция «Химия и химическая технология в XXI веке», 17-20 мая 2016, Томск. – С. 266.
9. Миронов И.В., Макотченко Е.В., Харламова В.Ю., Кальный Д.Б., Коковкин В.В., Афанасьева В.А. Высокоустойчивые комплексы золота(I) с серосодержащими лигандами в растворе // XXI Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов, 14-18 ноября 2016, Екатеринбург. – С. 110.
10. Харламова В.Ю., Миронов И.В. Высокоустойчивые комплексы золота(I) с серосодержащими лигандами в растворе // Всероссийская Байкальская школа-конференция по химии, 15-19 мая 2017, Иркутск. – С. 367.

11. Kharlamova V.Yu., Mironov I.V., Kokovkin V.V. The study of solution equilibria with Au(III) participation by capillary zone electrophoresis // XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, 26-30 June 2017, Novosibirsk. – P. 244.

12. Kharlamova V.Yu., Mironov I.V., Makotchenko E.V., Afanas'eva V.A., Belevantsev V.I., Kokovkin V.V., Kal'nii D.B., Ryzhih A.P. Highly stable gold(I) complexes with sulfur-containing ligands in solution // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, 2-6 October 2017, N. Novgorod. – P. P339.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н., профессору Миронову И.В. за постановку задач, помощь в работе и обсуждение полученных результатов, а также всему коллективу лаборатории химии комплексных соединений за обсуждение работы и поддержку.

ХАРЛАМОВА Виктория Юрьевна

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

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 19.09.2018

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 210
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090