

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА (II) И ЖЕЛЕЗА (III) С 1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ В СРЕДЕ 1 МОЛЬ/Л HCl ПРИ 273-318К

С. М. Сафармамадов, З. А. Шоедарова, К. С. Мабаткадамова

*Таджикский национальный университет*

Поступила в редакцию 06.09.2016 г.

**Аннотация.** С использованием окислительно-восстановительного электрода на основе 1,2,4-триазолтиола и его окисленной формы потенциометрическим методом, изучен процесс комплексообразования Fe(II) и Fe(III) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 1 моль/л HCl при различных температурах. Установлено, что в изученной системе образуется четыре комплексные формы, для которых найдены и уточнены константы их устойчивости. С использованием констант устойчивости рассчитаны термодинамические функции процесса комплексообразования и построены кривые распределения всех комплексных форм образующихся в изученной системе.

**Ключевые слова:** железа, комплексообразование, констант устойчивости, 1,2,4-триазолтиол, окислительно-восстановительный электрод.

**Abstract.** Using a redox electrode triazoltiol 1,2,4-oxidized form and a potentiometric method, studied the complexation process Fe(II) and Fe(III) with 1,2,4-triazoltiol medium in 1 mol / l HCl at various temperatures. It is found that in the known system is formed of four complex shapes, which are found and their stability constants are updated in solutions. With the use of the stability constants were calculated thermodynamic functions of complex formation process and the curves of the distribution of all forms of complex formed in the studied system.

**Keywords:** iron, complex formation, stability constants, 1,2,4-triazoltiol redox electrode

Комплексные соединения железа(II) и железа(III) имеют огромное значение для обеспечения процессов жизнедеятельности живых организмов. В этой связи они привлекают внимание не только химиков, но и биологов, фармакологов, медиков, а также специалистов других отраслей науки. Соединения железа (II) и железа(III) широко применяются в химическом анализе. Имеются сведения о биологических свойствах комплексных соединений железа с органическими лигандами. Координационное соединение железа (III) с амидом никотиновой кислоты под названием «Ферамид» используют для лечения железодефицитной анемии, а смесь «Ферамида» и «Коамида» для лечения гипохромной анемии [1]. Анализ отечественных и зарубежных литературных источников показал, что в литературе имеются отдельные работы посвященные, исследованию процесса комплексообразования железа

(II) с 1,2,4-триазолом и некоторыми его производными [2]. Авторами работы [3] изучены термодинамические свойства комплексов железа (II) с 1,2,4-триазолами. Методом вакуумной адиабатической калориметрии исследована температурная зависимость теплоемкости при разных температурах. Установлено, что термодинамические характеристики спиновых переходов в комплексах Fe(II) с 1,2,4-триазолом существенно зависит от внешнесферного аниона и лиганда. Для комплексов Fe(II) с 4-амино-1,2,4-триазолом температура спинового перехода уменьшается при увеличении термодинамического радиуса аниона [4]. Бармин М.И. и др. [5] разработали методики синтеза координационных соединений железа(III) с 3-амино-1,2,4-триазолом, 4-амино-1,2,4-триазолом и 3,5-диамино-1,2,4-триазолом. Синтезированные соединения исследованы на основании данных ИК- и ЯМР <sup>13</sup>C-спектроскопии, термогравиметрии, магнетохимии и элементного анализа. Определен состав и сделан вывод о способе ко-

ординации лигандов к комплексообразователю. Вместе с тем в литературе отсутствуют сведения о синтезе, количественных характеристиках реакций комплексообразования Fe (II) и Fe (III) с 1,2,4-триазолтиолом (ТТ), молекула, которой содержит кроме донорных атомов азота и реакционноспособный атом серы.

Целью настоящей работы явилось исследование процесса комплексообразования Fe (II) и Fe (III) с 1,2,4-триазолтиолом (ТТ) в среде 1 моль/л HCl при различных температурах, установления устойчивости образующихся комплексов и термодинамических характеристик их образования.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений были использованы  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  и  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , которые имели марку «чда» и 1,2,4-триазолтиол полученный по методике [6], который имел температуру плавления 492-495К. Потенциометрическое титрование проводили с использованием компаратора напряжения Р-3003. В качестве индикаторного электрода использовали окислительно-восстановительную систему, состоящую из 1,2,4-триазолтиола и его окисленной формы. Равновесную концентрацию 1,2,4-триазолтиола рассчитывали по уравнению приведенную в [7]. Исходные концентрации Fe(II) и Fe(III) определяли по методикам, описанному в [7].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения комплексообразования Fe (II) и Fe (III) с 1,2,4-триазолтиолом нами была использована гальваническая цепь без переноса, в которой в качестве индикаторного электрода использовали окислительно-восстановительную систему R-SH/RSSR, где RSH-1,2,4-триазолтиол, а в качестве электрода сравнения, хлорсеребряный. Вспомогательным электродом служила платиновая пластинка. Комплексообразование Fe (II) и Fe (III) с 1,2,4 –триазолтиолом исследовали в среде 1 моль/л HCl в интервале 273-318К.

В таблице 1 в качестве примера представлены экспериментальные данные по определению равновесной концентрации 1,2,4-триазолтиола и функции Бьеррумма для 1,2,4-триазолтиольных комплексов Fe (II) на основании изменения потенциала индикаторного электрода при температуре 298К.

Проведенные исследования показали, что при добавлении растворов солей железа (II) и железа (III) к раствору, содержащему 1,2,4-триазолтиол и его окисленную форму во всем изученном интервале температур наблюдается увеличение значения потенциала индикаторного электрода. Этот экспериментальный факт свидетельствует о протекании реакции комплексообразования между Fe(II), Fe(III) и 1,2,4-триазолтиолом, а

Таблица 1

Определение равновесной концентрации 1,2,4-триазолтиола и функции образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов железа (II) в среде 1 моль/л HCl при 298К  $C_{Fe}^{исх}=0,1$  моль/л;  $C_L^{исх}=0,1$  моль/л

$C_L$ , моль/л	$C_{Fe}$ , моль/л	$\Delta E$ , мВ	n	$-\lg[L]$
0.08132045	0.01867955	5.4	3.9693610	2.14420372
0.07616893	0.02383107	7.1	2.9241265	2.18816617
0.07183499	0.02816501	8.2	2.3366340	2.22013803
0.06618611	0.03381389	11.2	1.8058410	2.29042526
0.06136087	0.03863913	14.2	1.4749127	2.35936554
0.05719139	0.04280861	17.2	1.2486173	2.42714860
0.05355249	0.04644751	20.3	1.0842041	2.49567680
0.05034895	0.04965105	22.4	0.9567439	2.54582326
0.04662973	0.05337027	25.2	0.8278660	2.61148947
0.04342218	0.05657782	28.0	0.7302049	2.67596755
0.04062751	0.05937249	30.4	0.6530930	2.73241536
0.03760238	0.06239762	32.3	0.5761791	2.78246946
0.03499653	0.06500347	34.4	0.5158762	2.83481646
0.03272845	0.06727155	36.5	0.4671906	2.88611810
0.03073646	0.06926354	38.7	0.4271177	2.93825584
0.02897303	0.07102697	40.6	0.3933198	2.98433741
0.02740098	0.07259902	42.6	0.3646170	3.03145314
0.02599074	0.07400926	43.7	0.3394728	3.06217783
0.02471855	0.07528145	44.9	0.3176522	3.09407667
0.02356510	0.07643490	45.0	0.2980580	3.10620366
0.02251449	0.07748551	47.2	0.2815238	3.15460913
0.02155356	0.07844644	49.3	0.2667274	3.20083248
0.02067131	0.07932869	51.6	0.2534918	3.25016008
0.01985843	0.08014157	53.3	0.2413722	3.28862301

не его окисленной формой. Для определения количества частиц, образующихся между Fe(II), Fe(III) и 1,2,4-триазолтиолом рассчитывали значения функции образования ( $\bar{n}$ ) в каждой точке титрования. В табл.1. в качестве иллюстрации приведены значения  $\bar{n}$  и  $-\lg[L]$  для 1,2,4-триазолтиольных комплексов Fe(II) рассчитанные по данным потенциометрического титрования. Как видно из данных таблицы 1 значение функции образования с увеличением концентрации Fe(II) в растворе изменяется от 0,24 до 3,96. Такое же изменение функции образования мы наблюдали при добавлении Fe(III) к раствору, содержащему 1,2,4-триазолтиол и его окисленную форму. Другими словами Fe (II) и Fe(III) с 1,2,4- триазолтиолом в интервале температур 273-318К образуют последовательно четыре комплексные частицы.

Из зависимостей  $\bar{n} = f(-\lg[L])$  при полученных значениях  $\bar{n}$  были найдены приближенные значения ступенчатых констант устойчивости 1,2,4-триазолтиольных комплексов при 273-318К. Из рекомендуемых в литературе методов уточнение констант устойчивости по известным значениям констант устойчивости комплексов мы применяли метод, в котором предлагается уточнение концентрации лиганда по уравнению (1), если известны величины  $n$  и  $\beta$ , где  $\beta$ -общая константа устойчивости,  $[L]$ -равновесная концентрация 1,2,4-триазолтиола

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + 3\beta_3[L]^3 + 4\beta_4[L]^4}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4} \quad (1)$$

и далее построит зависимость  $\bar{n}$  от  $-\lg[L]$  с уточненной концентрации лиганда и графическим методом Бьеррума определить значения ступенчатых констант устойчивости. Для решения уравнения (1) относительно  $[L]$  нами была разработана компьютерная программа на языке программирования «Vorland Delphi». Решение уравнения  $P_{4y} = 0$  осуществляли по методу половинного деления. Равновесные концентрации лиганда находили для всех значений  $\bar{n}$  от 0,1 до 4,0 с шагом 0,1. На рисунке 1 приведены кривые образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов Fe(II) и Fe(III) после уточнения концентрация 1,2,4-триазолтиола.

В таблицах 2 и 3 приведены константы устойчивости комплексов железа (II) и железа (III) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 1 моль/л HCl при разных температурах, рассчитанные после пятикратного уточнения концентрации 1,2,4-триазолтиола.

Величины ступенчатых констант устойчивости комплексов как Fe(II) так и Fe(III) уменьшают-

ся с возрастанием молекул 1,2,4-триазолтиола во внутренней координационной сфере комплексов. Полученные нами экспериментальные данные в целом находятся в согласии с релаксационной теорией замещение монодентатных лигандов друг другом во внутренней координационной сфере. С возрастанием температуры устойчивость всех комплексных форм уменьшается.

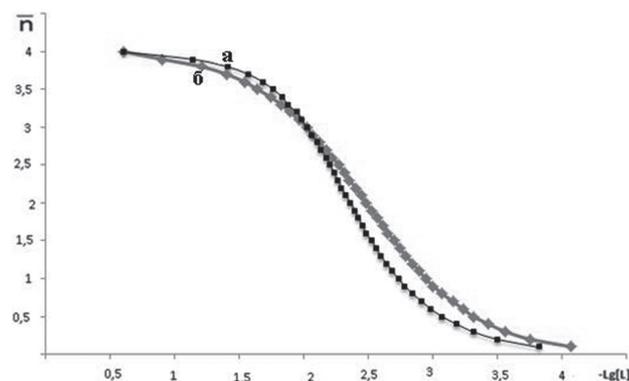


Рис. 1. Кривые образования комплексов Fe(II) (а) и Fe(III) (б) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 1 моль/л HCl при температуре 298К.

Таблица 2  
Константы устойчивости 1,2,4-триазолтиольных комплексов железа (II) в среде 1 моль/л HCl при 273-318К

T/K	lgK <sub>1</sub>	lgK <sub>2</sub>	lgK <sub>3</sub>	lgK <sub>4</sub>
273	3.26±0.07	2.68±0.09	2.38±0.04	2.01±0.03
288	3.12±0.09	2.57±0.1	2.24±0.03	1.86±0.09
298	3.05±0.08	2.49±0.06	2.19±0.03	1.81±0.08
308	2.96±0.09	2.43±0.07	2.12±0.04	1.73±0.16
318	2.92±0.09	2.26±0.06	1.98±0.09	-

Таблица 3  
Константы устойчивости 1,2,4-триазолтиольных комплексов железа (III) в среде 1 моль/л HCl при 273-318К

T,K	lgK <sub>1</sub>	lgK <sub>2</sub>	lgK <sub>3</sub>	lgK <sub>4</sub>
273	3.62±0.09	3.03±0.06	2.69±0.001	2.36±0.05
288	3.38±0.08	2.79±0.04	2.37±0.05	1.78±0.06
298	3.30±0.07	2.70±0.05	2.27±0.05	1.67±0.07
308	3.15±0.09	2.55±0.03	2.13±0.04	1.51±0.08
318	3.05±0.07	2.45±0.06	2.05±0.06	1.44±0.02

Сравнение значений констант устойчивости 1,2,4-триазолтиольных комплексов Fe(III) и Fe(II) в среде 1 моль/л показывает, что они не сильно отличаются. Вместе с тем в интервале температур 273-318К моно-, двух-, трех- и четырехзамещенные комплексы Fe(III) по устойчивости превосходят аналогичные комплексы Fe(II) с 1,2,4-триазолтиолом. Для Fe(II) с 1,2,4-триазолтиолом при 318К нам не удалось определить численное

значение константы устойчивости четвертой комплексной формы. Для определения константы устойчивости четвертой комплексной формы нами проведена корреляция между константами устойчивости двух ионов с одинаковым лигандом (1,2,4-триазолтиолом).

На рисунке 2 в качестве примера приведена корреляция общих констант устойчивости комплексов Fe(II) и Fe(III) с 1,2,4-триазолтиолом составов: MeL, MeL<sub>2</sub>, MeL<sub>3</sub>, MeL<sub>4</sub>, при 318К. Заряды комплексных частиц в данном случае опущены.

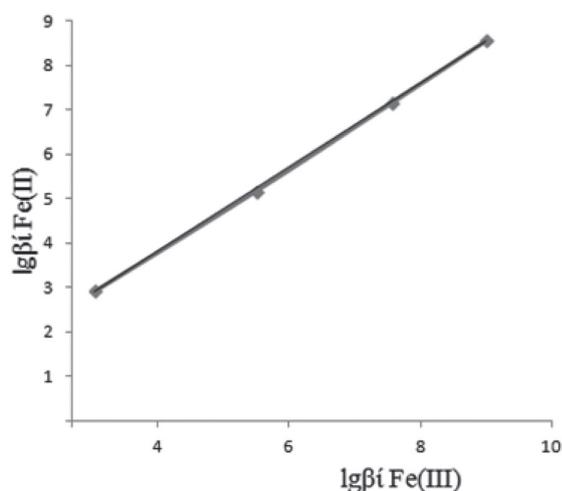


Рис. 2. Корреляция общих констант устойчивости комплексов Fe(II) и Fe(III) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 1 моль/л HCl при 318К.

Коэффициент корреляции этой кривой достаточно высок (0,998), свидетельствующий о общем характере координационной связи в комплексах Fe(II) и Fe(III) с 1,2,4-триазолтиолом. Найденная из зависимости  $lg\beta Fe(II) = f(lg\beta Fe(III))$  общая константа устойчивости четырех-замещенного комплекса Fe(II) с 1,2,4-триазолтиолом ока-

залась равной  $lg\beta_4 = 8,56$ , а ступенчатая константа 1,5 лог.ед.

С использованием уравнения Кларка и Глю [8] нами графически с применением регрессионного метода были найдены величины  $\Delta H$  и  $\Delta G$ , реакций образования 1,2,4 –триазолтиольных комплексов железа (II) и железа (III). Величину  $\Delta S$  рассчитывали по уравнению Гиббса.

В таблице 4 приведены значения термодинамических функций реакций образования комплексов Fe(II) и Fe (III) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 1 моль/л HCl.

Анализ данных таблицы 4 (а) показывает, что все протыкаемые реакции являются экзотермичными, что свидетельствует в пользу образования более прочных химических связей в процессе комплексообразования, чем в исходных веществах. Вклад энтальпийного и энтропийного фактора на разных стадиях комплексообразования сказывается по-разному на глубину протекания реакций. Величина  $\Delta S$  в процессе протекания реакций комплексообразования на первой стадии имеет положительное значение, а на других стадиях отрицательное. В соответствие с литературными данными образование комплексных частиц в большинстве случаев сопровождается отрицательной величиной  $\Delta S$ . Из данных таблицы 4 (а) видно, что самопроизвольное протекание реакций комплексообразование в основном возможно только отрицательному значению  $\Delta H$ . Другими словами основной вклад в самопроизвольное протекание реакций комплексообразование на всех стадиях вносить энтальпийный фактор. Величина  $\Delta G$  для всех стадий комплексообразования отрицательна, но её численные значения с возрастанием количества координированных молекул 1,2,4-триазолтиола становятся более положительным.

Таблица 4

Значения термодинамических функций реакций образования 1,2,4- триазолтиольных комплексов железа (II) (а) и железа (III) (б) в среде 1 моль/л HCl

а)

Уравнение реакции	-ΔH, кДж/моль	-ΔG, кДж/моль	ΔS, Дж/К·моль
$Fe^{2+} + L = FeL^{2+}$	12.82±1.91	17.39±0.4	15.33±0.3
$FeL^{2+} + L = FeL_2^{2+}$	14.54±6.3	14.09±0.3	-1.49±1.3
$FeL_2^{2+} + L = FeL_3^{2+}$	19.27±4.7	12.10±0.17	-24.07±0.8
$FeL_3^{2+} + L = FeL_4^{2+}$	12.60±1.39	10.74±0.4	-6.27±0.7

б)

Уравнение реакции	-ΔH, кДж/моль	-ΔG, кДж/моль	-ΔS, Дж/К·моль
$Fe^{3+} + L = FeL^{3+}$	20.86 ±3.0	18.82 ±0.4	7.24 ±0.54
$FeL^{3+} + L = FeL_2^{3+}$	21.31 ± 2.68	15.41 ±0.28	20.17 ±0.08
$FeL_2^{3+} + L = FeL_3^{3+}$	23.49 ± 6.19	12.95 ±0.29	35.23 ±1.09
$FeL_3^{3+} + L = FeL_4^{3+}$	33.31 ±17.86	9.52 ±0.39	78.93 ±3.15

Данные таблицы 4 (б) показывают, что процесс комплексообразования на всех стадиях также протекает с выделением теплоты, что вносит положительный вклад в самопроизвольное протекание реакций комплексообразования железа (III) с 1,2,4-триазолтиолом. Из представленных данных (табл. 4. (б)) видно, что величина энергии Гиббса с увеличением числа координированных молекул 1,2,4-триазолтиола во внутренней сфере комплекса закономерно возрастает. Величина  $\Delta S$  на всех стадиях комплексообразования отрицательна и не способствует самопроизвольному протеканию реакций образования комплексов. Отрицательное значение  $\Delta S$  на всех стадиях комплексообразования может быть объяснено, тем, что при комплексообразовании число частиц уменьшается. Самопроизвольное протекание реакций образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов обусловлено энтальпийным фактором.

На основании уточненных значений ступенчатых констант устойчивости рассчитаны кривые распределения всех комплексных форм образующихся в системе Fe(II), Fe(III) – 1,2,4-триазолтиол – 1 моль/л HCl при разных температурах. На рисунке 3 в качестве примера приведены кривые распределения комплексных частиц образующихся в системе Fe(II) – 1,2,4-триазолтиол – 1 моль/л HCl при 298K.

Анализ диаграмм распределения комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолтиолом показывает, что при взаимодействии железа (II) с 1,2,4-триазолтиолом в пределах концентрации 1,2,4-триазолтиола равной  $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-2}$  образуется и накапливается комплекс состава  $[\text{FeL}]^{2+}$ , с выходом 45%. С увеличением концентрации 1,2,4-триазолтиола наблюдается переход монозамещенного комплекса в двух-, трех- а затем в четырехзамещенный комплекс.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства Ч.2 / М.Д. Машковский. — М: «Медицина», 1977. — 560 с.
2. Комплексы клозо-боратов железа (II) с производными 1,2,4-триазола спин-кроссовер в комплексах клозо-боратов железа (II) с трис

Таджикский национальный университет  
Сафармамадов С. М., профессор, доктор химических наук, проректор по науке  
Тел: +992 91 902-35-73  
E-mail: sash65@mail.ru

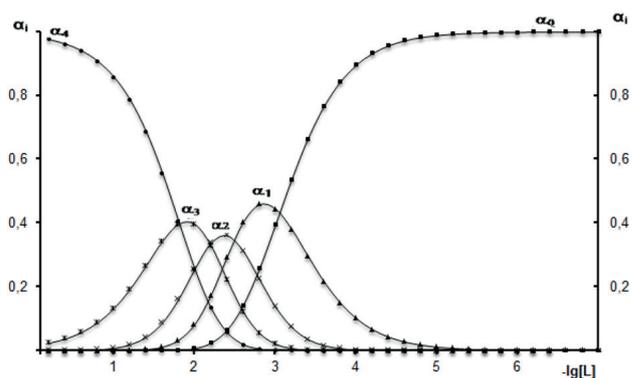


Рис. 3. Кривые распределения комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 1 моль/л HCl при 298K, где  $\alpha_0$  -  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\alpha_1$  -  $[\text{FeL}]^{2+}$ ;  $\alpha_2$  -  $[\text{FeL}_2]^{2+}$ ;  $\alpha_3$  -  $[\text{FeL}_3]^{2+}$ ;  $\alpha_4$  -  $[\text{FeL}_4]^{2+}$ .

(пиразол-1-ил) метаном / О.Г. Шакирова [и др.] // Журнал неорганической химии. — 2013. — Т. 58, № 6. — С. 739-745.

3. Термодинамические свойства комплексов Fe(II) с 1,2,4-триазолами / Г.А. Березовский [и др.] // Химическая термодинамика и термохимия. — 2009. — Т.83, № 11. — С. 2015-2019.

4. Координационные соединения Fe(III) с аминопроизводными 1,2,4-триазола / М.И. Бармин [и др.] // Координационная химия. — 1996. — Т.22, №6. — С.462-465.

5. Carl-Friedrich, Kroger. Umsetzung methyl substituierter Thiosemicarbazide mitaliphatischen Carbon-Sauren / Carl-Friedrich Kroger, Wolf Sattler und Haus Beyer. // Liebigs. Ann. Chem. — 1976. — P. 208-211.

6. Комплексообразование рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом в среде 8 моль/л / С.М. Сафармамадов [и др.] // Вестник Таджикского национального университета, серия естественных наук. — 2012. — № 1/3 (85). — С.203-208.

7. Коростелев П.П. Химический анализ в металлургии. / П.П. Коростелев. — М.: Мир, 1988. — 384 с.

8. Clarke E.C. Evaluation of Thermodynamic Functions from Equilibrium Constants. / E. C. Clarke, D.N. Glew // Trans. Faraday Soc. — 1966. — Vol. 62. — P. 539-547.

Tajik National University  
Safarmamadov S. M., Doctor of Chemistry, professor, Vice-Rector for Science  
Ph.: +992 91 902-35-73  
E-mail: sash65@mail.ru

*Сафармамадов С. М., Шоедарова З. А., Мабаткадамова К. С.*

*Шоедарова З. А., ассистент кафедры неорганической химии*

*Тел: +992 93 403-81-81*

*E-mail: shoedarova.2011@mail.ru*

*Shoedarova Z. A., Assistant Professor, dept. of inorganic Chemistry*

*Ph.: +992 93 403-81-81*

*E-mail: shoedarova.2011@mail.ru*

*Мабаткадамова К. С., кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии*

*Тел: +992 93 543-65-03*

*E-mail: kimyo84@mail.ru*

*Mabatkadamova K. S., PhD., Associate Professor dept. of Inorganic Chemistry*

*Ph.: +992 93 543-65-03*

*E-mail: kimyo84@mail.ru*