

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

Таджикский национальный университет, Душанбе, Республика Таджикистан

### КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА(II) С 1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ–5 В СРЕДЕ 5 МОЛЬ/Л HCL

*Потенциометрическим методом изучен процесс комплексообразования железа (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 (TP) в среде 5 моль/л HCl. Определен состав и вычислены ступенчатые константы устойчивости комплексов. Установлено, что железо (II) с 1,2,4-триазолтиолом–5 в среде 5 моль/л HCl последовательно образует четыре комплексные формы.*

**Ключевые слова:** 1,2,4-триазолтиол-5; железа (II); комплексообразования; окислительно-восстановительный электрод.

Z.A. Shoedarova, **A.A. Aminjanov**, S.M. Safarmamadov, K.S. Mabatkadamova

Tajik National University, Dushanbe, Republik of Tajikistan

### COMPLEXATION IRON (II) WITH 1,2,4-TRIAZOLE-5-TIOL IN THE ENVIRONMENT 5 MOL/L HCL

*With potentiometric method studied the process of chelation of iron (II) with 1,2,4-triazolthiolom 5 (TP) among the 5 mol/l HCl. The composition and stability constants were calculated step complexes. It is found that iron (II) with 1,2,4-triazolthiolom-5 among 5 mol/l HCl successively forms four complex forms.*

**Keywords:** 1,2,4-triazol-5-thiol; Iron (II); complexation; redox electrode.

### Введение

Координационные соединения металлов с производными 1,2,4-триазола привлекают внимание исследователей благодаря многообразию структурных форм и возможностей применения в народном хозяйстве [1 – 4]. С точки зрения развития координационной химии 1,2,4-триазолы – перспективный и активно изучаемый класс лигандов, так как они образуют комплексы разнообразного строения при взаимодействии с ионами металлов. В работе [5] представлены результаты по изучению термодинамических свойств комплексов железа (II) с 1,2,4-триазолами. Методом вакуумной адиабатической калориметрии исследована температурная зависимость теплоемкости в интервале температур 106–330 К двух монолигандных комплексов железа (II) с 1,2,4-триазолом и 4-амино-1,2,4-триазолом. Потенциометрическим методом с использованием окислительно-восстановительной системы, состоящей из 1,2,4-триазолтиола и его окисленной формы, исследован процесс комплексообразования ионов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в интервале 273–338 К. На основе найденных значений констант образований методом температурного коэффициента определены значения термодинамических функций процесса образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов меди (II) [6]. Стоит отметить, что в настоящее время количество литературы, посвященной исследованию комплексообразованию

железа (II) с производными 1,2,4-триазола [7] в растворах, ограничено.

Целью настоящей работы явилось исследование процесса комплексообразования железа (II) с 1,2,4- триазолтиолом-5 в среде 5 моль/л HCl при разных температурах.

### Экспериментальная часть

В качестве исходного соединения использовали  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ , марки ч.д.а., которое синтезировали в соответствии с методикой, описанной в [8]. Потенциометрическое титрование проводили с использованием компаратора напряжения Р-3003М1. В качестве потенциалоопределяющего электрода использовали окислительно-восстановительный электрод, состоящий из 1,2,4-триазолтиола и его окисленной формы. Вспомогательным электродом служила платиновая пластинка, электрод сравнения – хлорсеребряный. Окислительно-восстановительную систему создавали путем окисления небольшой части исходного 1,2,4-триазолтиола в среде 5 моль/л HCl расчетным количеством 0,1 моль-экв/л раствора  $I_2$ , как рекомендовано в [9]. Для установления количества частиц и констант устойчивости комплексов железа (II) с 1,2,4-триазолтиолом использовали метод Бьеррума [10]. Расчет равновесной концентрации лиганда [TR] и функции образования  $\bar{n}$  в каждой точке титрования проводили по формулам (1) – (2)

$$[TR] = \frac{E_{исх} - E_i}{1.983 \cdot 10^{-4} \cdot T} + \lg C_L^{исх} + \frac{1}{2} \lg \frac{V_{исх}}{V_{общ}}, \quad (1)$$

где  $E_{исх}$  – исходный равновесный потенциал системы в отсутствие железа (II);  $E_i$  – равновесный потенциал системы в данной точке титрования;  $C_L$  – исходная аналитическая концентрация

лиганда;  $V_{исх}/V_{общ}$  – отношение исходного объема системы к общему; T – температура проведения опыта.

$$\bar{n} = \frac{C_{\text{ар}} - [TP]}{C_{\text{Fe(II)}}} \quad (2)$$

Все расчеты по определению функции образования, равновесной концентрации лиганда ([TP]), уточнение констант устойчивости, термодинамических функций, мольных долей, и статическая обработка результатов проводились на компьютере Pentium-4 на языке программирования «Excel», «Borland Delphi», операционная система «Windows seven».

### Результаты и их обсуждение

Проведенные исследование показали, что в процессе потенциометрического титрования по мере добавления раствора  $\text{Fe}^{2+}$  к титруемому раствору, содержащему окисленную и восста-

новленную форму 1,2,4-триазолтиола, наблюдали возрастание равновесного потенциала окислительно-восстановительной системы. Этот экспериментальный факт подтверждает участие в процессе комплексообразования молекул 1,2,4-триазолтиола, а не его окисленной формы. Определив значения  $\Delta E$  по данным потенциометрического титрования, вычисляли значения равновесной концентрации [TP], что, в свою очередь, дало возможность найти функцию образования  $\bar{n}$ . В табл. 1 представлены экспериментальные данные по определению равновесной концентрации 1,2,4-триазолтиола и функции образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов железа (II).

Таблица 1

Данные по определению [TP], функции образования ( $\bar{n}$ ) Комплексов железа (II) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 5 моль/л HCl при 298K

$C_L \cdot 10^2$	$C_{\text{Fe}} \cdot 10^3$	$\Delta E$ , мВ	$\bar{n}$	$-\lg[L]$
моль/л				
8,13	1,87	12,6	4,06	2,26
7,88	2,12	14,1	3,47	2,29
7,64	2,36	16,1	3,04	2,34
7,42	2,58	18,3	2,71	2,38
7,20	2,80	19,1	2,43	2,40
6,82	3,18	22,0	2,03	2,46
6,47	3,53	24,1	1,74	2,51
6,15	3,85	26,1	1,53	2,55
5,87	4,13	29,1	1,36	2,61
5,60	4,40	31,1	1,23	2,66
5,37	4,63	33,3	1,12	2,70
5,04	4,96	36,1	0,98	2,76
4,76	5,24	38,1	0,88	2,81
4,50	5,50	40,4	0,80	2,86
4,28	5,72	42,9	0,726	2,91
4,07	5,93	44,3	0,667	2,95

Окончание табл. 1

$C_L \cdot 10^2$	$C_{Fe} \cdot 10^3$	$\Delta E, \text{ мВ}$	$\bar{n}$	$-\lg[L]$
моль/л				
3,82	6,18	46,2	0,602	2,99
3,55	6,45	49,5	0,54	3,07
3,32	6,68	51,2	0,49	3,11
3,12	6,88	53,5	0,44	3,16
2,93	7,07	56,2	0,41	3,22
2,77	7,23	57,2	0,38	3,25
2,63	7,37	59,3	0,35	3,30
2,50	7,50	62,5	0,33	3,36
2,38	7,62	63,7	0,31	3,39
2,27	7,73	64,9	0,29	3,42
2,18	7,82	65,7	0,27	3,45
2,09	7,91	67,0	0,26	3,48
2,00	8,00	67,1	0,25	3,49
1,93	8,07	67,1	0,24	3,50

Используя данные потенциометрического титрования (табл.1) нами были построены кривые образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов железа (II) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 5 моль/л HCl в интервале температур 273–

318 К (рис. 1). Форма кривых образований свидетельствует в пользу ступенчатого комплексообразования в системе Fe (II)– 1,2,4-триазолтиол-5 – 5 моль/л HCl.

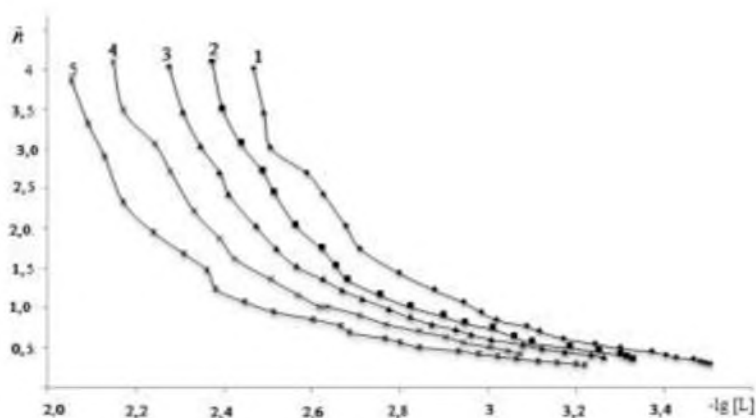


Рис. 1. Кривые образования оксхлоро-1,2,4-триазолтиольных комплексов железа(II) в среде 5 моль/л HCl при 273 (1), 288 (2), 298 (3), 308 (4), 318 (5)

Из рис. 1 видно, что кривые образования, не изменяя свою форму с возрастанием температуры, смещаются в сторону больших концентраций 1,2,4-триазолтиола-5. Проведенными исследованиями установлено, что значение  $\bar{n}$  в ходе титрования изменяется от 0,24 до 4,0, что свидетельствует об образовании четырех

комплексных частиц при взаимодействии Fe (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5. Из кривых образований были найдены приближенные численные значения четырех ступенчатых констант при 273–318 К. Ввиду того, что константы образования были определены графическим способом, для их уточ-

нения была проведена обработка полученных данных путем решения уравнения [1]

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

где  $\beta$  – общая константа устойчивости;  $[L]$  – тема «Windows seven». Решение уравнения  $P_{dy}=0$  осуществляли по методу половинного деления.

Для решения этого уравнения относительно  $[TR]$  разработана программа на языке программирования «Borland Delphi» операционная система «Windows seven». Равновесные концентрации  $[TR]$  находили для всех значений  $n$  от 0,1 до 4,9 с шагом 0,1.

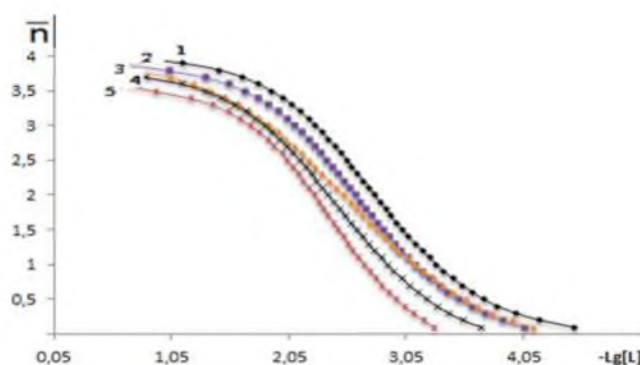


Рис. 2. Кривые образования, построенные после уточненные равновесной концентрации 1,2,4-триазолтиола для комплексов 1,2,4-триазольных комплексов Fe (II) в среде 5 моль/л HCl при 273 (1), 288 (2), 298 (3), 308 (4), 318 (5)

На основании полученных данных были построены кривые образования (рис. 2), и по этим кривым найдены улучшенные численные значения ступенчатых констант устойчивости, которые приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Константы образования 1,2,4-триазолтиольных комплексов железа (II)  
в среде 5 моль/л HCl при 273 – 318К**

T/K*	$\lg K_1$ [FeL(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ]Cl <sub>2</sub>	$\lg K_2$ [FeL <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]Cl <sub>2</sub>	$\lg K_3$ [FeL <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ]Cl <sub>2</sub>	$\lg K_4$ [FeL <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub>
273	3,70	3,01	2,55	1,92
288	3,60	2,90	2,43	1,81
298	3,49	2,80	2,33	1,72
308	3,41	2,72	2,25	1,61
318	3,28	2,64	2,23	1,67

Из табл. 2 видно, что устойчивость всех комплексных форм с возрастанием температуры уменьшается. Также наблюдается закономерность в изменении значений констант устойчивости с возрастанием молекул 1,2,4-триазолтиола-5 во внутренней сфере комплексов.

Сравнение величин констант устойчивости комплексов Fe (II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 5 моль/л HCl с аналогичными величинами для 1,2,4-триазольных комплексов меди (II) [11] показывает, что устойчивость комплексов меди (II) незначительно отличается от комплексов Fe (II). Так, если при 298 К первая и вторая константа образования моно- и двухзамещенных комплексов меди (II) составляют 3,43 и 2,94, то для аналогичного комплекса железа (II) эти величины составляют 3,49 и 2,80 соответственно.

С использованием величин констант устойчивости рассчитывали термодинамические функции процесса образования оксохлоро-1,2,4-триазолтиольных комплексов железа (II) в среде 5 моль/л HCl. При этом  $\Delta H$  находили по тангенсу угла наклона прямой зависимости  $pK_i = f(1/T)$ , величину изменения энтропии – по отрезку, отсекаемому на оси ординат этой прямой. Энергию Гиббса определяли согласно уравнению  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

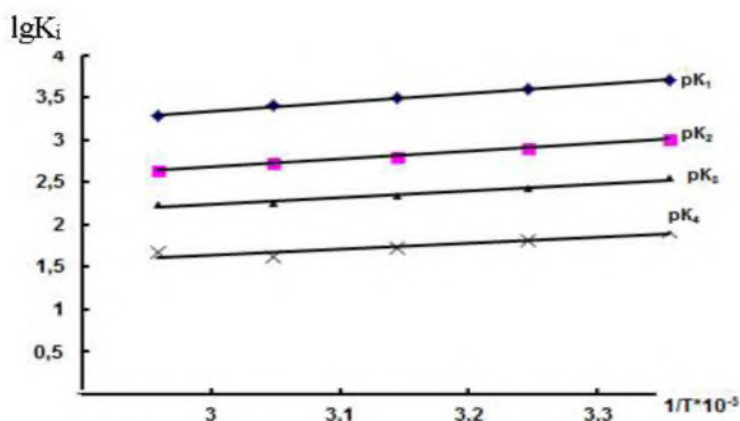


Рис. 3. Зависимость  $\lg K_i = f(1/T)$  для 1,2,4-триазолтиольных комплексов Fe (II) в среде 5 моль/л HCl

В табл. 3 представлены оцененные значения термодинамических функций процесса образо-

вания всех комплексных форм в изученной системе.

Таблица 3

**Значения термодинамических функций процесса образования хлоро-1,2,4-триазолтиольных комплексов железа (II) в среде 5 моль/л HCl при 273–318 К**

Уравнение реакции	$-\Delta H$ , кДж/моль	$-\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/К·моль
$Fe^{2+} + L = FeL^{2-}$	15,0	20,0	15,0
$FeL^{2-} + L = FeL_2^{2-}$	14,0	16,0	7,0
$FeL_2^{2-} + L = FeL_3^{2-}$	12,0	13,0	-3,0
$FeL_3^{2-} + L = FeL_4^{2-}$	11	10	-3

Анализ данных табл. 3 показывает, что все протекаемые реакции являются экзотермическими. Вклад энтальпийного и энтропийного фактора на разных стадиях комплексообразования выглядит по-разному. Величина  $\Delta G$  для всех стадий

комплексообразования отрицательна, но ее численные значения с возрастанием количества координированных молекул 1,2,4-триазолтиола-5 возрастают.

На основании уточненных значений ступенчатых констант устойчивости рассчитаны кривые распределения всех комплексных форм, образующихся в системе  $\text{Fe}^{2+}$  – 1,2,4-триазолтиол-5 – 5 моль/л  $\text{HCl}$  при разных температурах опыта. Анализ диаграмм распределения дал возможность выявить область доминирования той или иной комплексной формы в зависимости от концентрации и температуры. Эти данные были использованы для разработки оптимальных методик синтеза комплексов железа (II) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 5 моль /л  $\text{HCl}$ .

#### Библиографический список

1. Лавренова Л.Г., Ларионов С.В., Икорский В.Н., и др. Координационные соединения переходных металлов с 3,4,5-триамино-1,2,4-триазолом // Журнал неорганической химии. 1987. Т.32, №8. С.1925–1929.
2. Лавренова Л.Г., Ларионов С.В., Шелудякова Л.А., и др. Координационные соединения нитратов металлов с 3,5-диамино-1,2,4-триазолом // Изв. СО АН СССР. Сер. хим.1984, №17. Вып.6. С.66–71.
3. Лавренова Л.Г., Икорский В.Н., Варнек В.А. и др. Высокотемпературный спиновый переход в координационных соединениях железа (III) с триазолами // Координационная химия. 1986, Т.12. № 2. С.207–214.
4. Леонова Т.Г., Ларионов С.В., Шелудякова Л.А. Комплексы нитратов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  с 4-амино-3,5-дигидразино-1,2,4-триазолом // Журнал общей химии. 1987. Т.57, № 11. С. 2590–2594.
5. Березовский Г.А., Пицур Д.П., Шакирова О.Г. и др. // Термодинамические свойства комплексов Fe (II) с 1,2,4-триазолами. Химическая термодинамика и термохимия. 2009. Т. 83, № 11. С. 2015–2019.
6. Гамал А.А., Кабиров Н.Г., Аминджанов А.А. Термодинамика образования комплексных соединений меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 6 моль/л  $\text{HBr}$  // Тез. докл. XXV междунар. Чугаевской конф. по координационной химии и II молодежной конф. – школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений». Суздаль, 2011. С. 543–544.
7. Бушуев М.Б., Лавренова Л.Г., Шведенков Ю.Г., и др. Синтез и исследование комплексов перрената железа (II) с 4-пропил-1,2,4-триазолом, обладающих спиновым переходом  ${}^1\text{A}_1 \leftrightarrow {}^5\text{T}_2$  // Координационная химия. 2007. Т. 52, № 1. С. 51–56.
8. Аминджанов А.А. Лигандные электроды и их использование для изучения процессов комплексообразования // Межчастичные взаимодействия в растворах. (Материалы выездной сессии Всесоюзного семинара по химии неводных растворов). Душанбе, 1991. С. 6–17
9. Карякин Ю.В. Чистые химические вещества. М., 1974. 209 с.
10. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. М.: Изд-во иностранная литература, 1961. 303 с.
11. Гамал А.А. Комплексные соединения рения (V) и меди (II) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом и 1,2,4-триазолтиолом: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Душанбе, 2012. 23 с.

#### References

1. Lavrenova, L.G., Larionov, S.V., Ikorskiy, V.N., et al. (1987), "Coordination compounds of transition metals with 3,4,5-triamino-1,2,4-triazole", *Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 32. no. 8. pp. 1925–1929. (In Russ.).
2. Lavrenova, L.G., Larionov, S.V., Sheludyakova L.A. et al. (1984), "Coordination compounds of the metal nitrates with 3,5-diamino-1,2,4-triazole",

- Izvestiya sibirskogo otdeleniya Akademii nauk SSSR. Seriya khimicheskikh nauk* [Proceedings of the Siberian Branch of the USSR Academy of Sciences. Series of Chemical Sciences], Vol. 17, no. 6, pp.66–71. (In Russ.).
3. Lavrenova, L.G., Ikorskiy, V.N., Varnek, V.A. et al. (1986), "High-spin transition in coordination compounds of iron (III) with a triazole", *Coordination chemistry*, Vol. 12, no. 2, pp. 207–214. (In Russ.).
4. Leonova, S.G., Larionov, S.V. and Sheludyakova L.A. (1987), "Complexes nitrates of Ni<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> with 4-amino-3,5-digidrazino-1,2,4-triazole", *Journal of General Chemistry*, Vol. 57. no. 11, pp. 2590–2594. (In Russ.).
5. Berezovskiy, G.A., Pishchur, D.P., Shakirova, O.G. et al. (2009), "Thermodynamic properties of complexes of Fe (II) with 1,2,4-triazole", *Khimicheskaya termodinamika i termokhimiya* [Chemical thermodynamics and thermochemistry], Vol. 83, no. 11, pp. 2015–2019. (In Russ.).
6. Gamal, A.A., Kabirov, N.G. and Amindzhanov A.A. (2011), "Thermodynamics of complexes of copper (II) with 1,2,4-triazololom medium in 6 mol/l HBr", *Tezisy dokladov XXV mezhdunarodnoy Chugaevskoy konferentsii po koordinatsionnoy khimii i II molodezhnoy konferentsii – shkola «Fiziko-khimicheskie metody v khimii koordinatsionnykh soedineniy»* [Abstracts XXV Chugaevskoy International Conference on Coordination Chemistry II and Youth Conference - School "Physical and chemical methods in the chemistry of coordination compounds"], Suzdal', RU, pp. 543–544. (In Russ.).
7. Bushuev, M.B., Lavrenova, L.G., Shvedenkov, Yu.G., et al. (2007), "Synthesis and study of complexes perrhenate iron (II) с 4-propyl-1,2,4-triazole having spin transition  $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ ", *Coordination chemistry*, Vol. 52, no. 1, pp. 51–56. (In Russ.).
8. Amindzhanov, A.A. (1991), "The ligand electrodes and their use for the study of complex formation", *Mezhchastichnye vzaimodeystviya v rastvorakh. (Materialy vyezdnoy sessii Vsesoyuznogo seminaro po khimii nevodnykh rastvorov)*. [Interparticle interactions in solution. (Proceedings of the All-Union exit session of the seminar on the chemistry of non-aqueous solutions).], Dushanbe, Tajik SSR, pp. 6–17. (In Russ.).
9. Karyakin, Yu.V. (1974), "Chistye khimicheskie veshchestva" [Pure Chemicals], Moscow, SU, 209 p. (In Russ.).
10. B'errum Ya. (1961), *Obrazovanie aminov metallov v vodnykh rastvorakh* [Formation amines of metals in aqueous solutions], Inostrannaya Literatura, Moscow, SU. (In Russ.).
11. Gamal, A.A., (2012), "Complex compounds of rhenium (V) and copper (II) with 2-ethyl-1,3,4-thiadiazole and 1,2,4-triazololole", Abstract of candidate of chemistry, Inorganic chemistry, Dushanbe, Republik of Tajikistan, 33 p. (In Russ.).

Поступила в редакцию 03.03.2016

#### Об авторах

Шоедарова Замира Азимшоевна,  
ассистент кафедры неорганической химии Тад-  
жикского национального университета  
734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе,  
пр. Рудаки, 17;  
(992-37) 934-03-81-81  
shoedarova.2011@mail.ru

#### About the authors

Shoedarova Zamira Azimshoевна,  
Assistant of Department of Inorganic Chemistry,  
Tajik National University  
Rudaki ave., 17, Dushanbe, The Republic of Tajiki-  
stan, 734025  
(992-37) 934-03-81-81  
shoedarova.2011@mail.ru



Аминджанов Азимджон Алимович,

член-корреспондент академии наук Республики Таджикистан, доктор химических наук, профессор

Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета  
734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17;

Сафармамадов Сафармамад Муборакшоевич, доктор химических наук, профессор

Кафедра неорганической химии Таджикского национального университета

734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17;

(992-91) 91-902-35-73

sash65@mail.ru

Мабаткадамова Кимё Сабзкадамовна,

кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Таджикского национального университета

734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17;

(992-37) 935-43-65-03

kimyo84@mail.ru

Aminjanov Azimjon Alimovich,

Corresponding Member of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Doctor of Chemistry, professor

Research Institute of the Tajik National University  
Rudaki ave., 17, Dushanbe, The Republic of Tajikistan, 734025

Safarmamadov Safarmamad Muborakshoevich, Doctor of Chemistry, professor

Department of Inorganic Chemistry, Tajik National University

Rudaki ave., 17, Dushanbe, The Republic of Tajikistan, 734025

(992-91) 91-902-35-73

sash65@mail.ru

Mabatkadamova Kimyo Sabzkadamovna,

candidate of Chemistry,

Assistant professor of Department of Inorganic Chemistry, Tajik National University

Rudaki ave., 17, Dushanbe, The Republic of Tajikistan, 734025

(992-37) 935-43-65-03

kimyo84@mail.ru

#### Информация для цитирования:

Шоедарова З.А., Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М. и др. Комплексообразование железа(II) с 1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 5 моль/л HCl // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 1(21). С. 51–59.

Shoedarova, Z.A., Amindzhanov, A.A., Safarmamadov, S.M. et al. (2016), "Complexation iron (II) with 1,2,4-triazole-5-tiol in the environment 5 mol/l HCl", *Bulletin of Perm University. CHEMISTRY*, no. 1(21), pp. 51–59. (In Russ.).