

Ф.Н. Хасанов¹, А.А. Аминджанов¹, С.М. Сафармамадов², Ю.Ф. Баходуров²

¹ Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета, Душанбе, Республика Таджикистан

² Таджикский национальный университет, Душанбе, Республика Таджикистан

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ (II)
С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОНОМ
В СРЕДЕ 7 МОЛЬ/Л HCl ПРИ 273–338 К**

Потенциометрическим методом изучен процесс комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом (1-ФТ) в среде 7 моль/л HCl при 273–338 К. Установлено, что Cu(II) с этим органическим лигандом последовательно образует четыре комплексные формы. Определены значения констант образований всех четырех комплексных форм, образующихся в изученной системе.

Ключевые слова: комплексообразование-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион; константа устойчивости; окислительно-восстановительная система.

F.N. Hasanov¹, A.A. Aminjanov¹, S.M. Safarmamadov², Y.F. Bahodurov²

**COMPLEXATION OF COPPER (II) WITH
1-PHENYL-2,3-DIMETILPIRAZOLIN-5-THIONE
IN THE ENVIRONMENT 7 MOL/L HCL**

¹ Research Institute of the Tajik National University, Dushanbe, Tajikistan

² Tajik National University, Dushanbe, Tajikistan

With potentiometric method studied the process of complexation of copper (II) с -1-phenyl-2.3 dimetilpirazolin-5- thione in 7mol/l HCl medium at 273-338K . It is found that Cu (II) with the organic ligand successively forms four complex forms. The values of the constants of all four structures of complex shapes are formed in the studied system.

Keywords: complexation; 1-phenyl-2,3-dimetilpirazolin-5-thione; constant stability; oxidation reducing system.

Введение

Известно, что тиопирин (1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион) и его производные благодаря их донорным свойствам легко участвуют в реакциях комплексообразования с ионами различных металлов. Бекназаровой Н.С. [1] изучен процесс комплексообразования рения (V) с тиопирином в растворах HCl разной концентрации. Установлено, что уменьшение концентрации HCl от 6 моль/л до 3 моль/л приводит к увеличению значения констант образований всех комплексных форм. Показано, что все ступенчатые константы образования комплексов рения (V) с тиопирином при возрастании температуры уменьшаются. Автор [2] показал, что температурный фактор по-разному влияет на значения ступенчатых констант устойчивости комплексов рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. В [3] представлены данные по изучению комплексообразования железа (III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л HCl при 298 К. Установлено, что железо (III) с этим органическим лигандом образует пять комплексных форм, констант образования, которых имеют следующие значения: $K_1=3,31 \cdot 10^5$; $K_2=1,62 \cdot 10^4$; $K_3=4,26 \cdot 10^3$; $K_4=1,82 \cdot 10^3$; $K_5=5,75 \cdot 10^2$. Авторами [4] изучен процесс комплексообразования меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 5 моль/л HCl при 273–338К. С использованием величин констант устойчивости определялись значения термодинамических характеристик процесса комплексообразования методом температурного коэффициента. Показано, что с увеличением ко-

личества координационных молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона во внутренней сфере величина ΔG образования комплексов увеличивается. Известно, что на устойчивость комплексов в растворах оказывает существенное влияние состав ионной среды.

Цель настоящей работы – исследование процесса комплексообразования меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 7 моль/л HCl при 273–338 К.

Экспериментальная часть

В качестве исходных использовали $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ марки ч.д.а. и 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион, который был синтезирован в соответствии с методикой, описанной в [5]. Потенциометрическое титрование проводили с использованием компаратора напряжения Р-3003М1. Точность поддержания температуры составляла $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Потенциалопределяющим электродом служила окислительно-восстановительная система состоящая из 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и его окисленной формы. Различную концентрацию окисленной и восстановительной форм 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона создавали окислением части 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-тиона в среде 7 моль/л HCl 0.1 моль-экв/л раствором I_2 . Вспомогательным электродом служила платиновая пластинка. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод. Расчет равновесной концентрации 1-ФТ в каждой точке титрования проводили по формуле

$$\lg [1 - \Phi_T] = \frac{E_{\text{исх}} - E_i}{1,983 \cdot 10^{-4} T} + \lg C_{1-\Phi_T}^{\text{исх}} + \frac{1}{2} \lg \frac{\Gamma_{\text{исх}}}{\Gamma_{\text{одн}}}, \quad (1)$$

где $E_{\text{исх}}$ – исходный равновесный потенциал системы в отсутствие меди (II); E_i – равновесный потенциал системы в данной точке титрования; $C_{\text{Л.ФТ}}$ – исходная аналитическая концентрация

лиганда; $V_{\text{исх}}/V_{\text{общ}}$ – отношения исходного объема системы к общему; T – температура проведения опыта. Функцию образования \bar{n} находили по формуле

$$\bar{n} = \frac{C_{\text{Л.ФТ}} - [1 - \Phi T]}{C_{\text{Cu(II)}}} \quad (2)$$

Все расчеты по определению функции образования, равновесной концентрации лиганда, уточнение констант образований, мольных долей проводили с использованием компьютера на языке программирования Excel, Borland Delphi, операционная система «Windows seven».

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные по определению функции образования хлоро-1-фенил-2,3-диметил-пиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 7 моль/л HCl при 273–338 К представлены в табл. 1

Таблица 1

Функция образования комплексов Cu(II)

с 1-фенил-2,3-диметилпи-разолин-5-тионом в среде 7 моль/л HCl при 273–338 К.

$C_{\text{Cu(II)}}^{\text{исх}}=0,1\text{моль/л}$; $C_{\text{Л}}^{\text{исх}}=0,00891\text{моль/л}$

ΔE	$C_{\text{Л.ФТ}} \cdot 10^{-3}$	$C_{\text{Cu}} \cdot 10^{-3}$	\bar{n}	$-\lg[1-\Phi T]$
1	2	3	4	5
28,0	9,84	1,55	4,19	2,48
34,0	9,76	2,32	3,08	2,58
41,0	9,69	3,07	2,51	2,70
57,0	9,62	3,81	2,24	2,97
76,0	9,54	4,53	1,99	3,30
92,0	9,47	5,25	1,75	3,57
126,0	9,40	5,96	1,56	4,15
159,0	9,36	6,30	1,48	4,70
164,0	9,33	6,65	1,40	4,79
170,0	9,30	6,99	1,32	4,89
176,0	9,26	7,34	1,26	4,99
180,0	9,23	7,67	1,20	5,06
187,0	9,19	8,01	1,14	5,18
193,0	9,13	8,68	1,05	5,28
201,0	9,06	9,33	0,97	5,42
208,0	8,93	10,61	0,84	5,54
214,0	8,81	11,86	0,74	5,65
224,0	8,63	13,67	0,63	5,82
231,0	8,34	16,52	0,51	5,94
234,0	8,08	19,20	0,42	6,00
242,0	7,82	21,70	0,36	6,14

Полученные экспериментальные данные показали, что в процессе потенциометрического

титрования по мере увеличения объема добавляемого раствора CuCl₂ к титруемому раствору,

содержащему 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион и его окисленную форму, потенциал окислительно-восстановительной системы возрастает. Построенные по данным потенциометриче-

ского титрования кривые образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 7 моль/л HCl при 273–338 К представлены на рис.1.

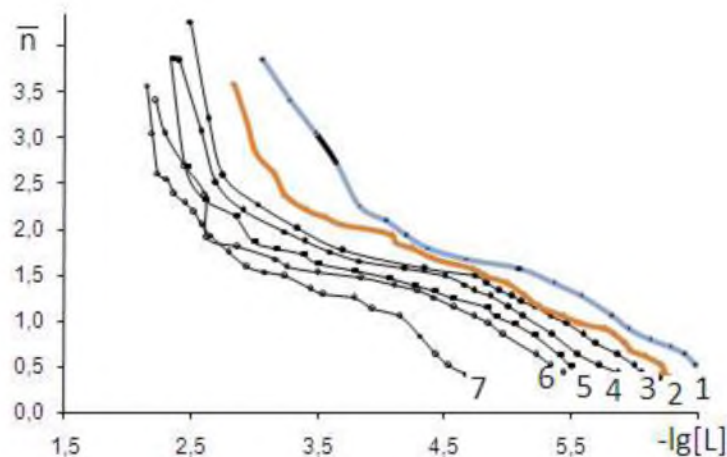


Рис.1. Кривые образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 7 моль/л HCl при 273 (1), 288 (2), 298 (3), 308 (4), 318 (5), 328 (6) и 338 К (7)

Из кривых образований были найдены приближенные численные значения четырех ступенчатых констант при 273–338 К (табл.2.)

Таблица 2

Оцененные методом Бьеррума величины $\lg K_1$ 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 7 моль/л HCl при 273-338К

T, K	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$
273	6,50	5,21	3,73	3,25
288	6,22	4,81	3,19	2,87
298	6,00	4,67	2,86	2,60
308	5,74	4,43	2,70	2,49
318	5,48	3,95	2,53	2,37
328	5,34	3,64	2,47	2,21
338	4,55	3,20	2,33	2,15

Так как константы устойчивости, определенные методом Бьеррума, имеют лишь оценочный характер, проводилось уточнение этих констант

по методике, описанной в [6] с использованием уравнения

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

где β – общая константа устойчивости; $[L]$ – равновесная концентрация 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона; n – функция Бьеррума.

Таблица 3

Уточненные константы образования хлоро-1-фенил-2,3-диметил-пиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 7 моль/л HCl при 273–338 К

T, K	$\lg K_1^*$	$\lg K_2^*$	$\lg K_3^*$	$\lg K_4^*$
273	6,59±0,04	5,21±0,034	3,94±0,055	2,93±0,096
288	6,26±0,045	4,78±0,026	3,48±0,07	2,51±0,086
298	6,05±0,061	4,60±0,049	3,13±0,053	2,21±0,087
308	5,79±0,045	4,40±0,02	3,03±0,071	2,08±0,10
318	5,51±0,051	4,0±0,045	2,84±0,06	1,94±0,10
328	5,36±0,098	3,74±0,075	2,70±0,070	1,85±0,075
338	4,65±0,05	3,30±0,04	2,51±0,030	1,72±0,10

Из данных табл. 3 видно, что все ступенчатые константы образования комплексов меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 7 моль/л HCl с повышением температуры уменьшаются. Эти данные свидетельствуют об экзотермичности процесса комплексообразования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов Cu (II). Температурный фактор по-разному влияет на значения ступенчатых констант образования. Так, величина $\lg K_1^*$ при увеличении температуры от 273–338 К уменьшается от 6,59 до 4,65, то есть в 1,42 раза, а величина $\lg K_2^*$ уменьшается от 5,21 до 3,30 то есть в 1,58 раза. Величины $\lg K_3^*$ и $\lg K_4^*$ в указанном температурном интервале уменьшаются соответственно в 1,57 и 1,70 раз.

Сравнение полученных в настоящей работе данных по устойчивости комплексов меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом с данными, полученными в работе [7], показывает, что величины $\lg K_i$ при понижении концентрации HCl на 1 моль/л в целом возрастают.

Далее с использованием величин констант устойчивости рассчитывали термодинамические функции процесса образования комплексов меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 7 моль/л HCl. При этом ΔH находили по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K_i = f(1/T)$ (рис. 3), величину изменения энтропии – по отрезку, отсекаемому на оси ординат этой прямой. Энергию Гиббса определяли согласно уравнению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

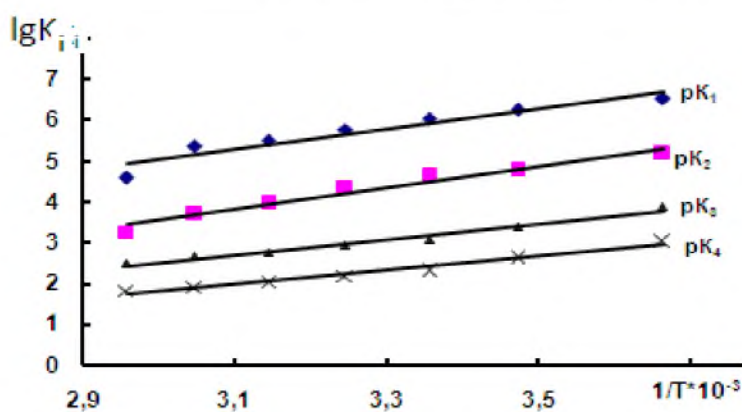


Рис. 2. Зависимость $\lg K_i = f(1/T)$ для хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 7 моль/л HCl.

В табл. 4 представлены значения термодинамических функций процесса образования всех комплексных форм в системе CuCl_2 – 1-фенил-

2,3-диметилпиразолин-5-тион – 7 моль/л HCl при 273–338 К.

Таблица 4

Значения термодинамических функций процесса образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 7 моль/л HCl

Состав соединения	ΔH_p , кДж/моль	ΔG_p , кДж/моль	ΔS_p , Дж/моль·К
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$	-19 ± 4	-38,8	-65 ± 9
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$	$-51 \pm 5,5$	-25,4	$-85 \pm 3,9$
$[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{+2}$	-36 ± 6	-18,3	-62 ± 2
$[\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$	-59 ± 7	-10,9	$-16 \pm 6,4$

Из табл. 4 видно, что с увеличением числа координированных молекул лиганда значения ΔG закономерно возрастают, что, на наш взгляд, связано с возрастанием стерических препятствий при вхождении последующих молекул лиганда во внутреннюю сферу комплексов.

На основании уточненных значений ступенчатых констант устойчивости рассчитаны кривые распределения всех комплексных форм, обра-

зующихся в системе CuCl_2 – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион – 7 моль/л HCl при 273–338 К. В качестве примера на рис. 4 приведены кривые распределения хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 7 моль/л HCl при 298 К.

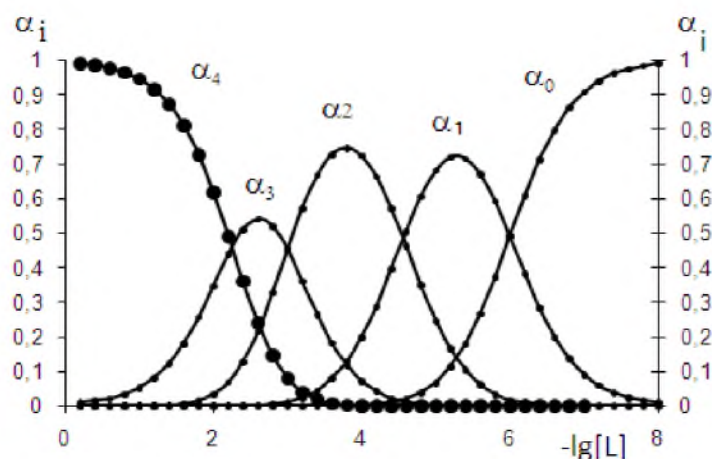


Рис. 3. Кривые распределения хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 7моль/л HCl при 298 К:
 α_0 -[Cu(H₂O)₆]²⁺; α_1 -[CuL(H₂O)₅]²⁺; α_2 -[CuL₂(H₂O)₄]²⁺; α_3 [CuL₃(H₂O)₃]²⁺; α_4 -[CuL₄(H₂O)₂]²⁺

Анализ зависимости функции распределения от температуры показал, что с возрастанием температуры выход комплексных форм уменьшается. Анализ диаграмм распределения дал возможность выявить область доминирования той или иной комплексной формы, в зависимости от кон-

центрации и температуры. Найденные из кривых распределений величины максимумов выхода комплексных форм для хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) при 298 К приведены в табл. 5.

Таблица 5

Максимумы выхода комплексных форм меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 7моль/л HCl при 298 К

Комплексное соединение	α_i^{\max}	-lg[L]
[CuL(H ₂ O) ₅] ²⁺	0,719	5,2
[CuL ₂ (H ₂ O) ₄] ²⁺	0,748	3,8
[CuL ₃ (H ₂ O) ₃] ²⁺	0,540	2,6
[CuL ₄ (H ₂ O) ₂] ²⁺	0,992	0,4

Из данных табл.5 видно, что с увеличением числа координированных молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, α_i^{\max} смещается в сторону больших значений равновесной концентрации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона.

Библиографический список

1. Бекназарова Н.С. Синтез и исследование комплекса рения (V) с тиопирином и тиоксантинном: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Душанбе. 2000, 22 с.
2. Рафиев Р.С. Синтез и исследование комплекса рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-

- тионом: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Душанбе, 2010. 22 с.
3. Аминджанов А.А., Баходуров Ю.Ф., Рахматуллоев Б.К. и др. Комплексообразования железа (III) с 1-фенил-2,3-диметил-пиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л HCl при 298 К // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2014. Т.57, вып.7. С.580–587.
4. Аминджанов А.А., Хасанов Ф.Н., Баходуров Ю.Ф. и др. Термодинамические характеристики процесса комплексообразования меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-тионом в среде 5 моль/л HCl // Тезисы докладов XII Всерос. конф. с междунар. участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам». Иваново, 2015. С.200–201.
5. Бикиулова А.Т., Вилаш И.Р., Бусев А.И. Технологический способ получения тиопирина и его производных // Журнал аналитической химии. 1982. Т.55, № 10. С.2372–2375.
6. Аминджанов А.А., Сафармаматов С.М., Малики Ф.Ф. и др. Комплексообразование рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 7 моль/л HBr // Журнал неорганической химии. 2014. Т. 59, вып. №2. С.212–216.
7. Аминджанов А.А., Баходуров Ю.Ф., Хасанов Ф.Н. и др. Комплексообразование меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л HCl при 298 К // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. 2014. Т.57. С.771–777.
8. Rafiev, R.S. (2010), "Synthesis and research of a complex of rhenium (V) with 1-phenyl-2,3-dimethylpirazolin-5-thione", Abstract of Candidate of Chemistry, Inorganic Chemistry, Tajik National University, Dushanbe, The Republic of Tajikistan. (In Russ.).
9. Aminjanov, A.A., Bakhodurov Yu.F., Rakhmatulloev, B.K. and Beknazarova, N.S. (2014), "Complexing Iron (III) with 1-phenyl-2,3-dimethyl-pyrazoline-5-thione in an Environment of 6 mol/l HCl at 298 K, Doklady Akademii Nauk Respubliki Tajikistan, Vol.57, no. 7, pp.580-587. (In Russ.).
10. Aminjanov, A.A., Khasanov, F.N., Bakhodurov Yu.F. and Beknazarova, N.S. (2015), "Thermodynamic characteristics of the process of complexation of copper (II) with 1-phenyl-2,3-dimethylpirazolin-thione in an environment 5 mol/l HCl", *Tezisy dokladov XII vserossiyskoy konferencii s mezdunarovnym uchastiem* [Abstracts of the XII All-Russian conference with international participation], *Problemy solvatsii i kompleksoobrazovaniya v rastvorakh. Ot effektiv v rastvorakh k novym materialam* [«Problems of solvation and complex formation in solutions. From the effects in solutions to new materials»], Ivanovo, RU. (In Russ.).
11. Bikiulova, A.T., Vilash, I.R. and Busev, A.I. (1982), "The technological method of producing thiopyrine and its derivatives", *Journal of analytical chemistry*, Vol.55, no. 10, pp.2372–2375. (In Russ.).
12. Aminjanov, A.A., Safarmamadov, S.M., Farishte, M. and Mabatkadamova, K.S. (2014), "Complexation of rhenium (V) with 4-methyl-1,2,4-triazole-5-thiol in an environment 7 mol/l

References

1. Beknazarova, N.S. (2000), "Synthesis and Study of the Complex of Rhenium (V) with Thiopyrine and Thioxanthene", Abstract of Candidate of Chemistry, Inorganic Chemistry, Tajik National University, Dushanbe, The Republic of Tajikistan. (In Russ.).
2. Aminjanov, A.A., Safarmamadov, S.M., Farishte, M. and Mabatkadamova, K.S. (2014), "Complexation of rhenium (V) with 4-methyl-1,2,4-triazole-5-thiol in an environment 7 mol/l

- HBr", *Journal of Inorganic chemistry*, Vol. 59, no.2, pp 212-216. (In Russ.)
7. Aminjanov, A.A., Bakhodurov Yu.F., Khasanov, F.N. and Beknazarova, N.S. (2014), "Complexing of copper (II) with 1-phenyl-2,3-dimethylpirazolin-5-thione in an environment of 6 mol/l HCl at 298 K", *Doklady Akademii Nauk Respubliki Tajikistan*, Vol. 57, pp. 771-777. (In Russ.).

Поступила в редакцию 03.03.2016

Об авторах

Хасанов Фаррух Нурмахмадович,
аспирант
Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета
734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе,
пр. Рудаки, 17;
(992-98) 548-89-16
farrukh.19@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

Баходуров Юсуф Файзуллоевич,
кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой неорганической химии
734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе,
пр. Рудаки, 17;
(992-93) 584-49-20

About the authors

Khasanov Farruh Nurmakhmadovich,
graduate student
Research Institute of the Tajik National University
Rudaki ave., 17, Dushanbe, The Republic of Tajikistan, 734025
(992-98) 548-89-16
farrukh.19@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

Bakhodurov Yusuf Fayzulloevich,
candidate of Chemistry, associate professor
Head of Department of Inorganic Chemistry, Tajik National University
Rudaki ave., 17, Dushanbe, The Republic of Tajikistan, 734025
(992-93) 584-49-20

Информация для цитирования:

Хасанов Ф.Н., Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М. и др. Комплексообразование меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 7 моль/л HCl при 273–338 К // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 1(21). С. 35–43

Khasanov, F.N., Amindzhanov, A.A., Safarmamadov, S.M. et al. (2016), "Complexation of copper (II) with 1-phenyl-2,3-dimethylpirazolin-5-thione in the environment 7 mol/l HCl, *Bulletin of Perm University. CHEMISTRY*, no. 1(21), pp. 35–43 (In Russ.).