ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 2, с. 193–198

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 544.032.732

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ МЕДЬ(II)–1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОН–HCl–АЦЕТОН ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© 2023 г. Ф. Н. Хасанов[a,*], Ю. Ф. Баходуров[a], Э. Дж. Гозиев[a], Б. К. Рахматуллоев[a]

[a] *Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета, 734025, РТ, Душанбе, Таджикистан*

**e-mail: farrukh.19@mail.ru*

Поступила в редакцию 05.04.2022 г.
После доработки 23.05.2022 г.
Принята к публикации 12.07.2022 г.

Потенциометрическим методом исследован процесс комплексообразования Cu(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом (1-Ф-2,3-ДМП-5-Т) в смешанном растворителе. Определены составы и вычислены ступенчатые константы устойчивости комплексов. Показано, что при взаимодействии Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в среде смешанного растворителя HCl + ацетон (10 : 1) величины ΔH, ΔG и ΔS на всех стадиях имеют отрицательные значения.

Ключевые слова: 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион, комплексообразование, медь(II), константа устойчивости, термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0044453723020103, **EDN:** DRJYJY

Среди гетероциклических соединений 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион сочетает в себе ярко-выраженные донорные свойства за счет не поделенных π-электронов атомов азота гетероцикла. Известно, что атом серы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона уменьшает константу ее протонирования и придает свойства "мягкого" основания, благодаря которому способствует образованию координационных соединений при вступлении реакций с "мягкой" кислотой Пирсона [1–3]. В работе [4] изучено образование комплексов железа(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде HCl + ацетон. При этом установлено, что в смешанных растворителях образуются четыре комплексные формы, константы устойчивости которых были определены методом Бьеррума. В то же время автором [5] изучен процесс комплексообразования Fe(II) и Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде HCl. Выявлено, что Fe(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т образует четыре, а с Fe(III) – пять комплексных частиц. Показано, что моно- и бизамещенные комплексы Fe(II) и Fe(III) сильнее отличаются друг от друга по устойчивости, чем другие комплексные формы. Авторами [6, 7] потенциометрическим методом изучен процесс комплексообразования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона с Hg(II) и Re(V). Установлено, что ртуть(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом образует в растворе четыре комплексные частицы, в то время как рений – пять комплексных форм. Процесс комплексообразования золота (III) с тиопирином изучен авторами [8]. До комплексообразования происходит окисление тиопирина до соответствующего дисульфида, а золото (III) восстанавливается до золота (I) по реакции:

$$H[AuCl_4] + 2RSH \leftrightarrow$$
$$\leftrightarrow H[AuCl_2] + R{-}S{-}S{-}R + 2HCl.$$

Процесс комплексообразования золота (I) с тиопирином протекает ступенчато с образованием двух комплексных форм, которые имеют следующий состав: $[AuL]^+$ и $[AuL_2]$.

В [9] процесс комплексообразования Cu(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом изучен потенциометрическим методом. Установлено, что независимо от концентрации HCl, в которой протекает процесс комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом ступенчатые константы устойчивости с увеличением температуры уменьшаются, что указывает на экзотермичность процесса комплексообразования. Известно, что на устойчивость комплексов в растворах оказывает существенное влияние состав ионной среды [10–13]. Изучение влияния состава и природы смешанного растворителя на процессы комплексообразования с участием органических лигандов и *d*-металлов позволяет вы-

явить особенности изменения равновесий в растворах, связанные со строением взаимодействующих соединений.

Целью настоящей работы явилось изучение условий комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л HCl + ацетон (соотношения 10 : 1) при 273–318 K и установления влияния состава смешанного растворителя на устойчивость и термодинамические характеристики процесса комплексообразования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного образца соединения меди(II) использовали $CuCl_2{\cdot}2H_2O$. Используемые в работе HCl и органический лиганд 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион имели марку “х.ч.”, а ацетон имел классификацию “ч.”. Для исследования процесса комплексообразования Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в растворе был применен потенциометрический метод. Для титрования использовали микробюретку с ценой деления 0.01 мл. Перемешивание осуществляли газообразным азотом. В работе в качестве индикаторного электрода использовали платиновый электрод, а в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный. Равновесную концентрацию 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т вычисляли по уравнению [11]:

$$\lg[\mathrm{L}] = \frac{E_{\text{исх}} - E_i}{1.9837\times10^{-4}T} + \lg C_{\mathrm{L}}^{\text{исх}} + \frac{1}{2}\lg\frac{V_{\text{исх}}}{V_{\text{общ}}}, \qquad (1)$$

функцию образования Бьеррума – по формуле:

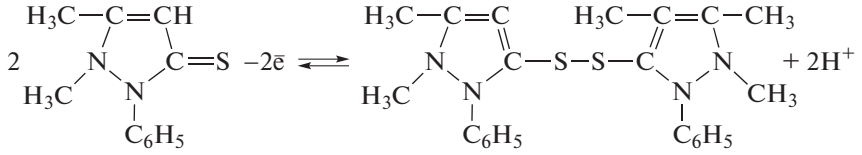
$$\bar{n} = \frac{C_{\mathrm{L}} - [\mathrm{L}]}{C_{\mathrm{Me}}},$$

где C_{L} – сходная аналитическая концентрация 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т, [L] – равновесная концентрация 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т, C_{Me} – исходная концентрация Cu(II).

Для изучения процесса комплексообразования использовали окислительно-восстановительную систему, на основе 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т и его окисленной формы, которую титровали раствором $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в среде 6 моль/л HCl + ацетон. В смешанном растворителе были определены значения констант устойчивости комплексов при температуре 273–318 K.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для исследования процесса окисления 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т растворяли в среде 6 моль/л HCl + ацетон (10 : 1), затем потенциометрическим методом титровали соответствующим окислителем. При анализе экспериментальных данных установлено, что каждая молекула 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т окисляется с отдачей одного электрона до соответствующего дисульфида по уравнению [4]:



Использование платинового электрода позволило исследовать процесс комплексообразования меди(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т. Исследование в смешанном растворителе Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т показало, что при титровании возрастает значение потенциала электрода, что свидетельствует об участии в процессе 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т, а не его окисленной формы.

В табл. 1 приведены полученные экспериментальные результаты по определению функции образования комплексов Cu(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе 6 моль/л при HCl + ацетон = 10 : 1 при 298 K.

На основе данных потенциометрического титрования строили кривые образования комплексов Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т при 273–318 K (рис. 1).

Из анализа кривых образования комплексов по методу Бьеррума было определено, что в растворе образуются четыре комплексные формы. Графический способ определения констант устойчивости имеет свои недостатки. В этой связи специалисты в области координационной химии данные константы уточняют с использованием разных методов. Нами для уточнения констант, определенных графическим методом, было использовано уравнение [14]:

$$\bar{n} = \frac{K_1[\mathrm{L}] + 2K_1K_2[\mathrm{L}]^2 + 3K_1K_2K_3[\mathrm{L}]^3 + 4K_1K_2K_3K_4[\mathrm{L}]^4}{1 + K_1[\mathrm{L}] + K_1K_2[\mathrm{L}]^2 + K_1K_2K_3[\mathrm{L}]^3 + K_1K_2K_3K_4[\mathrm{L}]^4}, \qquad (2)$$

где K – ступенчатая константа устойчивости, [L] – равновесная концентрация 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона.

В табл. 2 приведены значения уточненных констант устойчивости хлоро-1-Ф-2,3-ДМТП-5-комплексов меди(II) в смешанном растворителе 6 моль/л HCl + ацетон (10 : 1) в интервале температур 273–318 K.

Из данных таблицы видно, что на изменения ступенчатых констант образований температурный фактор влияет по-разному. Так при 298 K величина $\lg K_1/\lg K_2$ имеет большее значения 1.15, а величины $\lg K_2/\lg K_3$ и $\lg K_3/\lg K_4$ превосходят 1.16 и 1.35 раза.

Дальнейшие наши исследования были посвящены сравнению устойчивости хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде смешанного растворителя (6 моль/л HCl + ацетон) с константами устойчивости комплексов Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в среде 6 моль/л HCl [9].

В табл. 3 приведены ΔpK_i ($\Delta pK_{i\text{HCl}} - \Delta pK_{i\text{HCl+ацетон}}$) констант устойчивости комплексов Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в среде 6 моль/л HCl и 6 моль/л HCl+ацетон (10 : 1) при 273–318 K.

Из данных табл. 3 видно, что при добавлении ацетона в соляную кислоту устойчивость комплексов меди(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т для pK_1 и pK_2 уменьшается, а для pK_3 и pK_4 – наоборот. По-видимому, уменьшение констант устойчивости в смешанном растворителе (6 моль/л HCl + + ацетон 10 : 1) происходит вследствие конкуренции между молекулами 1-Ф-2,3-ДМП-5-Т, воды, HCl и ацетона за место во внутренней координационной сфере. Устойчивость констант образования обычно уменьшается с увеличением сольватов комплексообразователей и возрастанием энергии взаимодействия лигандов с растворителем.

Таблица 1. Значения функции образования комплексов Cu (II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон) при 298 K

ΔE, мВ	C_L, моль/л	C_{Cu}, моль/л	–lg[L]	$\bar{n}$
55.5	0.00976789	0.00232108	2.948	3.72
97.5	0.00969290	0.00307102	3.6596	3.08
118.5	0.00965583	0.00344168	4.0154	2.77
134.5	0.00961905	0.00380952	4.2867	2.51
156.2	0.00954631	0.00453686	4.6551	2.099
171.0	0.00940410	0.00595903	4.9086	1.576
176.3	0.00933457	0.00665434	4.9998	1.401
180.0	0.00926606	0.00733945	5.0639	1.261
185.1	0.00913201	0.00867993	5.1533	1.051
190.0	0.00900178	0.00998217	5.2392	0.9012
194.0	0.00887522	0.01124780	5.3099	0.7886
199.0	0.00863248	0.01367521	5.4004	0.6309
202.0	0.00834711	0.01652893	5.4585	0.50478
205.8	0.00808000	0.01920000	5.529	0.4206
212.4	0.00782946	0.02170543	5.6481	0.3606
219.0	0.00759398	0.02406015	5.7663	0.3155
223.0	0.00716312	0.02836879	5.8466	0.2524

Диэлектрическая проницаемость (ε) также влияет на процесс образования комплексов и значения констант устойчивости pK_3 и pK_4 [10].

Нами также изучена корреляция $\lg K$ комплексов Cu(II) с 1-Ф–2,3-ДМТП-5-Т в среде

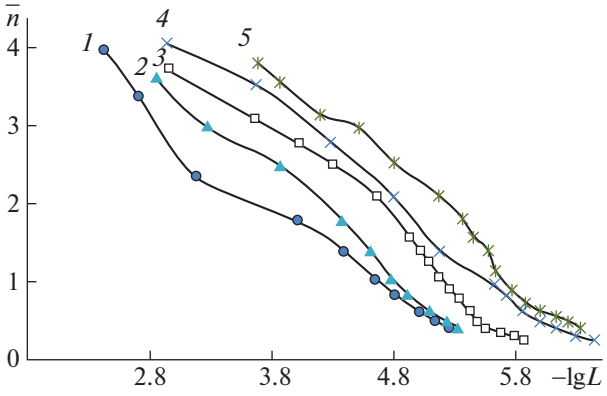


Рис. 1. Кривые образования комплексов меди(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в смешанном растворителе 6 моль/л HCl + ацетон (10 : 1) при: 273 (*1*), 288 (*2*), 298 (*3*), 308 (*4*), 318 K (*5*).

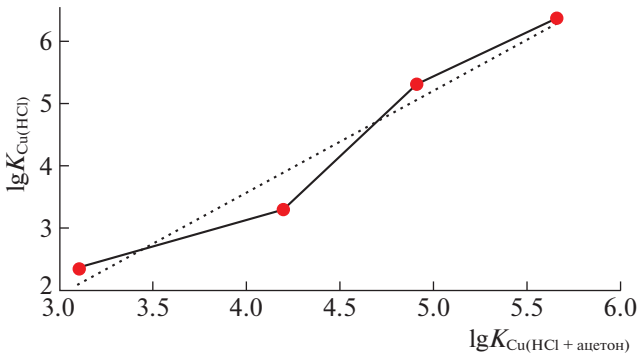


Рис. 2. Корреляция констант устойчивости меди(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т для $\lg K_{HCl}$ и $\lg K_{HCl+ацетон}$ при 298 K.

Таблица 2. Константы устойчивости комплексов меди(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в смешанном растворителе

T, K	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$
273	6.32 ± 0.025	5.47 ± 0.041	4.77 ± 0.025	3.79 ± 0.015
288	6.09 ± 0.051	5.04 ± 0.025	4.34 ± 0.016	3.57 ± 0.025
298	5.66 ± 0.018	4.91 ± 0.017	4.20 ± 0.038	3.11 ± 0.035
308	5.34 ± 0.035	4.47 ± 0.020	3.74 ± 0.045	2.82 ± 0.032
318	5.24 ± 0.031	4.18 ± 0.023	3.07 ± 0.042	2.26 ± 0.028

6 моль/л HCl и в смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон) при температуре 298 K. Показано, что зависимость $\lg K_{Cu(HCl)} = \lg K_{Cu(HCl+ацетон)}$ линейна с $R^2 = 0.95$ (рис. 2).

Таблица 3. Разница констант устойчивости комплексов Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в среде 6 моль/л HCl и смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон соот. 10 : 1) при 273–318 K

T, K	ΔpK_1	ΔpK_2	$-\Delta pK_3$	$-\Delta pK_4$
273	0.40	0.11	0.61	0.72
288	0.33	0.34	0.59	0.95
298	0.64	0.33	0.90	0.72
308	0.64	0.30	0.70	0.58
318	0.48	0.26	0.20	0.13

Таблица 4. Термодинамические функции образования комплексов Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон соотношения 10 : 1) при 273–318 K

Состав комплексов	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta G$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж/(K моль)
$[CuL(H_2O)_5]^{2+}$	80.43	33.19	381.29
$[CuL_2(H_2O)_4]^{2+}$	67.57	27.88	320.34
$[CuL_3(H_2O)_3]^{2+}$	56.48	23.30	267.77
$[CuL_4(H_2O)_2]^{2+}$	43.65	18.01	206.95

Таблица 5. Зависимость максимума выхода равновесных комплексных форм от температуры для 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов Cu(II) в смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон 10 : 1)

Соединение	$-\lg[L]$ при α_i^{max}				
	273 K	288 K	298 K	308 K	318 K
$[CuL(H_2O)_5]^{2+}$	6.0	5.6	5.4	5.0	4.8
$[CuL_2(H_2O)_5]^{2+}$	5.2	4.8	4.6	4.2	3.6
$[CuL_3(H_2O)_5]^{2+}$	4.4	4.0	3.6	3.4	2.6

Как видно из рис. 2, значения констант устойчивости в HCl и смешанном растворителе (6 моль/л HCl+ацетон) для комплексов Cu(II) 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т коррелируют. Полученные данные свидетельствуют о разном влиянии ацетона на константу устойчивости при протекании реакции образования комплексов Cu(II) 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в соотношении 10 : 1.

Анализ устойчивости комплексов Cu(II) и железа (III) показывает, что при увеличении доли ацетона в HCl значения ступенчатых констант изменяются. Установлено, что увеличение доли ацетона отрицательно влияет на процесс комплексообразования, вследствие которого константы устойчивости уменьшаются. При этом установлено, что устойчивость комплекса зависит от соотношения растворителя, который вносит изменения в сольватационный процесс при вхождении молекул 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в координационную сферу.

Уточненные величины констант образований при различных температурах были использованы для оценки термодинамических функций процесса образования комплексов Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в смешанном растворителе HCl + + ацетон (соотношения 10 : 1). На рис. 3 представлены зависимости $\lg K_i^* = f(1/T)$, которые для всех образующихся в системе комплексов носят прямолинейный характер. Величину ΔH определяли по тангенсу угла наклона этих прямых. По отрезкам, отсекаемым прямыми на оси ординат, оценивали значения ΔS. С использованием уравнения $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ рассчитывали величину энергии Гиббса.

Как видно из рис. 3, зависимость $\lg K_i$ от $1/T$ для комплексов Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т линейна. Рассчитанные термодинамические функции комплексов меди(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в смешанном растворителе 6 моль/л HCl + ацетон (соотношения 10 : 1) при 273–318 K приведены в табл. 4.

Из данных табл. 4 видно, что при взаимодействии Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в среде смешанного растворителя 6 моль/л HCl + ацетон (соотношения 10 : 1) величины ΔH, ΔG и ΔS на всех стадиях имеют отрицательные значения. От-

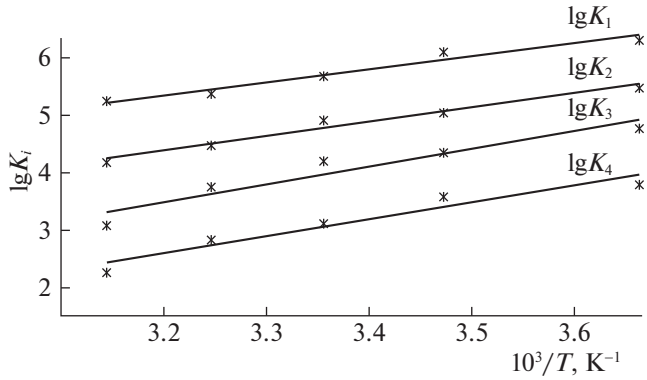


Рис. 3. Зависимости $\lg K_i$ от $1/T$ для комплексов Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в смешанном растворителе при 273–318 K.

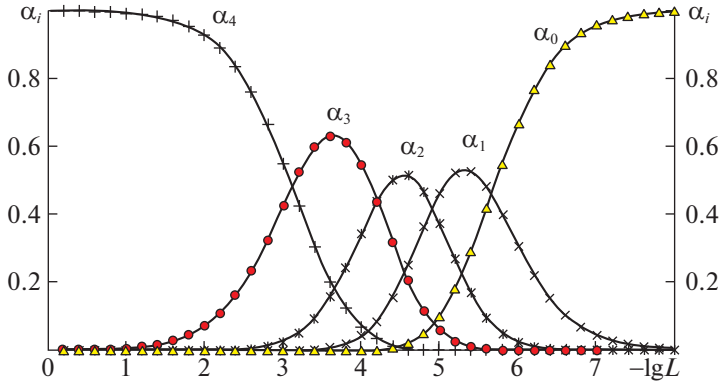


Рис. 4. Кривые распределения образования комплексов меди(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в смешанном растворителе (HCl + ацетон 10 : 1) при 298 K: α_0 – $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$; α_1 – $[CuL(H_2O)_5]^{2+}$; α_2 – $[CuL_2(H_2O)_4]^{2+}$; α_3 – $[CuL_3(H_2O)_3]^{2+}$; α_4 – $[CuL_4(H_2O)_2]^{2+}$.

рицательное значение ΔS связано с уменьшением числа частиц и благоприятствует процессу комплексообразования. Отрицательное значение ΔG в смешанном растворителе свидетельствует о самопроизвольности протекания реакции образования комплексов Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон соотношения 10 : 1). Факт возрастания энергии Гиббса связан со стерическими затруднениями при вхождении молекул 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т во внутреннюю сферу комплексов меди(II).

Дальнейшие наши исследования были посвящены изучению массовой доли образующихся компонентов в системе в зависимости от концентрации реагирующих веществ. При этом долю каждой частицы комплекса, образующегося в растворе, рассчитывали на основе значений констант устойчивости. В качестве примера, преведены кривые распределения образования комплексов меди с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в среде смешанного растворителя HCl + ацетон (соотношения 10 : 1) при 298 K.

На основе данных рис. 4 можно определить долю образующихся комплексных ионов в растворе. При этом каждая область является областью устойчивости одной из комплексных частиц. В табл. 5 приведены данные о кривых распределения образования комплексов Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМТП-5-Т в смешанном растворителе (6 моль/л HCl + ацетон 10 : 1) при 273–318 K.

Анализ полученных данных показывает, что при взаимодействии Cu(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в смешанном растворителе выход образующихся комплексных форм изменяется при повышении температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Петров Б.И.* Экстракционные системы различных типов с антипиринами, диантипирилметанами и их использование в аналитической химии: автореф. дис. ...докт. хим. наук. М., 1987.
2. *Петров Б.И., Чукин В.М., Яковлева Т.П.* // Журн. общ. химии. 1991. Т. 61. № 5.

3. *Логинова О.Б., Темерев С.В.* // Изв. Алтайского гос. ун-та. 2012. № 3–2 (75). С. 132–137.
4. *Бекназарова Н.С., Хасанов О.К.* // Вестн. Московского гос. технического ун-та им. Н.Э. Баумана. Сер. естественные науки. 2020. № 5 (92). С. 83–96. https://doi.org/10.18698/1812-3368-2020-5-83-96
5. *Рахматуллоев Б.К.* Комплексообразование Fe(II) и Fe(III) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом: Автореф. дис....канд. хим. наук. Д.: ТНУ, 2020. 18 с.
6. *Бекназарова Н.С., Шоалифов Д.О., Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 12. С. 1833. https://doi.org/10.7868/S0044453716120049
7. *Аминджанов А.А., Бекназарова Н.С.* // Вестн. Пермского ун-та. Сер. Химия. 2016. № 1 (21). С. 44.
8. *Бахроми Д., Сурайе С.Б., Сафармамадов С.М.* / Вестн. Таджикского нац. ун-та. Сер. естественные науки. 2019. № 3. С. 160.
9. *Хасанов Ф.Н.* Синтез и исследование координационных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом: автореф. дис. ...канд. хим. наук. Д.: АН РТ, 2020. 18 с.
10. *Бургер К.* Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 543 с.
11. *Аминджанов А.А., Баходуров Ю.Ф., Хасанов Ф.Н., Бекназарова Н.С.* / Докл. Акад. наук Республики Таджикистан. 2014. Т. 57. № 9–10. С. 771.
12. *Гамов Г.А., Граждан К.В., Гаврилова М.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 6. С. 988.
13. *Isaeva V.A., Kipyatkov K.A., Gamov G.A., Sharnin V.A.* // Rus. J. of Phys. Chem. A. 2021. Т. 95. № 5. С. 968. https://doi.org/10.31857/S0044453721050162
14. *Хасанов О.К., Бекназарова Н.С.* Башкирский хим. журн... 2016. Т. 23. № 3. С. 11.