

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ЗОЛОТА (III) С 1-ФУРФУРИЛИДЕНАМИНО-1,3,4-ТРИАЗОЛОМ ПРИ 288 – 318 К

С.М. Сафармамадов, Д.А. Мубораккадамов, К.С. Мабаткадамова

Сафармамад Муборакшоевич Сафармамадов *, Даврон Ахмаджонович Мубораккадамов, Кимьё Сабзкадамовна Мабаткадамова

Кафедра неорганической химии, Таджикский национальный университет, просп. Рудаки, 17, Душанбе, Республика Таджикистан, 734025

E-mail: sash65@mail.ru *, m.i.davron@mail.ru, kimyo84@mail.ru

Методом потенциометрического титрования определена константа ионизации 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазола ($pK_a = 11,83 \text{ лог.ед}$), выявлена область доминирования 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазола (ФФ) в широком диапазоне pH. Показано, что в области pH до 0,5-2,0 в растворе в основном доминирует 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазольный ион (HL^+). При pH от 5,0 до 10,5 доминирует нейтральная молекула (L), а при $pH > 13,0$ в растворе преобладает 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазолат ион (L^-). Для определения количества частиц образующихся при взаимодействии Au (III) с ФФ по данным потенциометрического титрования строились зависимости ΔE от $-\lg[\text{ФФ}]$ для 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазольных комплексов золота (III) при 288-318 К. Угол наклона кривых зависимостей ΔE от $-\lg[\text{ФФ}]$ при избытке 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазола при температурах 288, 298 и 308 К равен 0,059, 0,060 и 0,061 В/моль \cdot л $^{-1}$, что соответствует последовательному присоединению трех молекул 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазола к золоту (III). При температуре 318 К не удаётся найти угол наклона соответствующий трис-комплексу в связи с резким изменением потенциала при избытке ФФ в растворе. Общие константы устойчивости 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазольных комплексов Au (III) по данным потенциометрического титрования находили методом Фридмана и нелинейным методом наименьших квадратов. Показано, что с увеличением температуры наблюдается уменьшение общих констант устойчивости комплексов золота (III). Показано, что введение в молекулу 1,2,4-триазола заместителей влияет как на число частиц, образующихся в растворе, так и на устойчивость комплексов. Так, в системе Au (III)-1,2,4-триазол- H_2O при 298 К образуются четыре комплексные частицы, а в системе Au (III)- 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазол- H_2O , только - три. Общие константы устойчивости 1,2,4-триазольных комплексов равны $\lg\beta_1=6,56$, $\lg\beta_2=11,13$, $\lg\beta_3=14,94$ и $\lg\beta_4=18,78 \text{ лог.ед.}$, а для 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазольных комплексов $\lg\beta_1=5,92$, $\lg\beta_2=10,14$, $\lg\beta_3=13,80 \text{ лог.ед.}$ Методом температурного коэффициента рассчитаны термодинамические функции образования комплексов. Показано, что все комплексные частицы энталпийно стабилизированы. Наибольший рост экзотермичности реакций наблюдается при образовании комплекса, содержащего три молекулы органического лиганда. Величина ΔS на всех стадиях комплексообразования отрицательна, что связано, вероятнее всего, с уменьшением количества частиц в изучаемой системе. Самопроизвольное протекание реакций комплексообразования определяется энталпийным фактором.

Ключевые слова: золото (III), 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазол, комплексообразование, константа устойчивости

**COMPLEXATION OF GOLD (III) WITH 1-FURFURYLIDENE AMINO-1,3,4-TRIAZOLE
AT 288 – 318 K**

S.M. Safarmamadov, D.A. Muborakkadamov, K.S. Mabatkadamova

Safarmamad M. Safarmamadov *, Davron A. Muborakkadamov, Kimyo S. Mabatkadamova

Department of Inorganic Chemistry, Tajik National University, Rudaki ave., 17, Dushanbe, 734025, Tajikistan

E-mail: sash65@mail.ru *, m.i.davron@mail.ru, kimyo84@mail.ru

The potentiometric titration method was used to determine the ionization constant of 1-furfurylideneamino-1,3,4-triazole ($pK_k = 11.83 \log$). The dominating region of 1-furfurylideneamino-1,3,4-triazoles (FF) was identified in a wide pH range. It was shown that 1-furfurylideneamino-1,3,4-triazole ion (HL^+) predominates in the pH range up to 0.5-2.0. At pH of 5.0 to 10.5, the neutral molecule (L) predominates, and at $pH > 13.0$ 1-furfurylideneamino-1,3,4-triazolate ion (L^-) predominates in a solution. To determine the number of a particles formed during the interaction of Au (III) with FF from the potentiometric titration data the dependence of ΔE on $-\lg [FF]$ was used for 1-furfurylideneamino-1,3,4-triazole gold (III) complexes at 288-318 K. The slope of the curves of the $\Delta E - \lg [FF]$ with the excess of 1-furfurylideneamino-1,3,4-triazole at temperatures of 288, 298 and 308 K is 0.059, 0.060 and 0.061 V/mol \cdot T $^{-1}$, which corresponds to the sequential addition of three molecules of 1-furfurylideneamino-1,3,4-triazole to gold (III). At the temperature of 318 K it is not possible to find the slope angle corresponding to the tris complex due to a quick change in the potential with an excess of FF in a solution. General stability constants of 1-furfurylideneamino-1,3,4-triazole complexes of Au (III) according to potentiometric titration data was determined by the Friedman method and non-linear least squares method. It was shown that as the temperature increases, the general stability constants of gold (III) complexes are reduced. It was shown that the introduction of substituents into the 1,2,4-triazole molecule affects both the number of particles formed in a solution and the stability of the complexes. Thus, in the system Au (III) - 1,2,4-triazole-H $_2$ O at 298 K four complex particles are formed, and in the Au (III) system, 1-furfurylideneamino-1,3,4-triazole-H $_2$ O only three are formed. The general stability constants of 1,2,4-triazole complexes equal to $\lg \beta_1 = 6.56$, $\lg \beta_2 = 11.13$, $\lg \beta_3 = 14.94$ and $\lg \beta_4 = 18.78 \log$ units, and for 1-furfurylideneamino-1,3,4-triazole complexes $\lg \beta_1 = 5.92$, $\lg \beta_2 = 10.14$, $\lg \beta_3 = 13.80 \log$ units. The thermodynamic functions of complex formation were calculated by the temperature coefficient method. It was shown that all complex particles are enthalpy-stabilized. The greatest increase in the exothermicity of the reactions is observed when a complex of three organic-ligand molecules is formed. The value of ΔS at all steps of complexation is negative, which is most likely due to the decrease in the number of particles in a system under study. The spontaneous reaction of complexation is determined by the enthalpy factor

Key words: gold (III), 1-furfurylideneamino-1,3,4-triazole, complexation, stability constant

Для цитирования:

Сафармамадов С.М., Мубораккадамов Д.А., Мабаткадамова К.С. Комплексообразование золота (III) с 1-фурфуриленамино-1,3,4-триазолом при 288 – 318 К. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 5. С. 37–43.

For citation:

Safarmamadov S.M., Muborakkadamov D.A., Mabatkadamova K.S. Complexation of gold (III) with 1-furfurylidene amino-1,3,4-triazole at 288 – 318 K. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 5. P. 37–43.

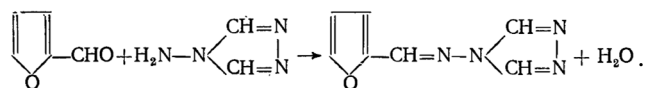
ВВЕДЕНИЕ

Азотсодержащие гетероциклы широко используются в медицине, сельском хозяйстве и промышленности [1, 2]. Среди этих классов органических соединений особое место занимают производные триазола. Введение в состав 1,2,4-триазола различных заместителей может играть важную роль в формировании структуры и свойств образующихся комплексных соединений. В работе [3] был синтезирован ряд оксогалогенидных (Cl, Br) комплексов рения (V) с 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазолом (ФФ) и изучено их влияние на процесс отверждения некоторых связующих фенолформальдегидного и эпоксифенольного типов. Показано, что из всех составов наилучшим ускоряющим эффектом обладало комплексное соединение рения (V) с 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазолом в соотношении исходных компонентов 1:1, состава $[\text{ReO}(\text{OH})\text{LCl}_2]$. Показано, что добавка 0,01% $[\text{ReO}(\text{OH})\text{LCl}_2]$ от массы связующих ЭНФБ, БФОС, 5-211Б снижает время их полного отверждения и дает гарантированное качество полученного продукта. Работа [4] посвящена сайт-специфическому расщеплению ДНК нитрофурановым комплексом меди под действием рентгеновского и лазерного излучений. Впервые обнаружено расщепление плазмидной ДНК, несущей детерминанты антибиотикорезистентности, рентгеновским излучением в присутствии нитрофурановых комплексов платины и меди. Расщепление ДНК происходит по GT нуклеотидным последовательностям в присутствии комплекса PtF_3Cl_2 и по GC-сайтам в присутствии CuF_3Cl_2 , где ФЗ 1-(5-нитро-2-фурфурилиденамино)-1,3,4-триазол. Нуклеазная активность комплексов платины и меди при облучении рентгеновскими лучами обусловлена окислительно-восстановительными реакциями, протекающими на переходных металлах.

Целью настоящей работы явилось изучение комплексообразования Au (III) с 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазолом в интервале 288-318 К, определение общих констант устойчивости комплексов, термодинамических функций и оценки влияния температуры на процесс комплексообразования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Раствор $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ готовили растворением золота (99,99%) в «царской водке» по методике, описанной в [5]. Золото в составе $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ определяли весовым методом, хлорид ион-методом Мора. 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазол был синтезирован конденсацией спиртового раствора фурфуурола с 1-амино-1,3,4-триазолом в присутствии 10% раствора NaOH согласно реакции, приведенной в [6]:



1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазол после перекристаллизации из воды выделен в виде коротких прямоугольных пластинок, слегка желтоватого цвета с $T_{\text{пл.}}$ 207-208 °С. Вещество легко растворяется в горячей воде, хуже в холодной воде, плохо в холодном спирте, хлороформе, бензоле, эфире. Полученное вещество соответствует квалификации «ч». Начальная концентрация $\text{C}_{\text{Au}^{3+}}$ была равна $2,77 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Начальная концентрация 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазола составила $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, pH = 5. Для исследования комплексообразования использовали гальванический элемент без переноса. В качестве индикаторного электрода применяли золотой электрод. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод. Процесс комплексообразования исследовали при ионной силе 0,1 моль/л, создаваемой NaNO_3 марки «х.ч.». Потенциал системы при потенциометрическом титровании измеряли с помощью pH-метра марки pH-150МИ. Калибровку потенциометрической установки проводили буферными растворами с известным значением pH, а также элементом Вестона. Потенциал золотого электрода устанавливался в течение 15-20 мин, и равнялся 885 ± 3 мВ при 298 К. Температуру в ячейке поддерживали постоянной при помощи водяного термостата ($\pm 0,5$ °С). Потенциометрическое титрование проводили 4-5 раза при каждой температуре. Статистическую обработку результатов проводили по методикам, рекомендованным в [8]. Равновесную концентрацию золота(III) в каждой точке титрования определяли из уравнения:

$$\lg[\text{Au}^{3+}] = \lg C_{\text{Au}^{3+}} - \frac{\Delta E}{1,985 \cdot 10^{-4} \cdot T/n},$$

где: $[\text{Au}^{3+}]$ – равновесная концентрация ионов золота в каждой точке титрования; $\Delta E = E_1 - E_2$; E_1 – начальный потенциал системы; E_2 – потенциал системы в каждой точке титрования; $\text{C}_{\text{Au}^{3+}}$ – концентрация золота в каждой точке титрования с учетом разбавления; n – заряд Au (III).

Равновесную концентрацию 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазола и функцию F^0 определяли методом Ледена [7]:

$$[\text{L}] = \text{C}_{\text{L}} - \nu(\text{C}_{\text{Au}^{3+}} - [\text{Au}^{3+}]),$$

$$F^0 = \frac{\text{C}_{\text{Au}^{3+}} - [\text{Au}^{3+}]}{[\text{L}] \cdot [\text{Au}^{3+}]},$$

где: C_{L} – начальная концентрация лиганда; ν – среднее число лигандов, присоединенных ионом золота(III); $\text{C}_{\text{Au}^{3+}}$ – концентрация ионов золота (III) в каждой точке титрования; $[\text{Au}^{3+}]$ – равновесная концентрация ионов золота (III) в каждой точке титрования.

Константу ионизации ФФ в водном растворе определяли при $25 \pm 0,5$ °С и ионной силе 0,1 моль/л, которую регулировали введением в раствор нитрата натрия. Для расчета использовали данные титрования $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора 1-фурфурилиденамино-1,2,3-триазола 0,072N раствором гидроокиси натрия или 0,1N раствором соляной кислоты в интервале рН 0,5-12,5. Для титрования применяли бюретку с ценой деления 0,2 мл. рН растворов измеряли прибором рН-150МИ. Для расчета константы ионизации 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазола использовали усредненные из двух опытов численные значения рН и объема титранта. Все расчеты по определению равновесной концентрации $[Au^{3+}]$, 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазола, определение и уточнение констант устойчивости образующихся в растворе комплексных частиц, термодинамических функций, проводили на компьютере Pentium-4 с использованием программ Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Константу ионизации 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазола из данных рН метрического титрования рассчитывали описанным в литературе методом [9]. Значение константы ионизации (pK_a) 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазола оказалось равной 11,83 лог.ед. На рис. 1 в качестве примера приведена диаграмма распределения 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазола в области рН от 0,5-12,5. Видно, что в области рН до 0,5-2,0 в растворе в основном доминирует 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазольный ион (HL^+). При рН от 5,0 до 10,5, доминирует нейтральная молекула (L), а при рН > 13,0 в растворе преобладает 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазолат ион (L^-).

Так как комплексообразование Au (III) с 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазолом нами иссле-

дован при рН = 5, то можно предположить, что в реакции комплексообразования участвуют нейтральные молекулы ФФ.

Проведенные исследования показали, что при титровании раствора $[AuCl_4]^-$ раствором 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазола потенциал системы при всех изученных температурах уменьшается (табл. 1), что свидетельствует в пользу комплексообразования Au (III) с 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазолом.

Таблица 1

Равновесные концентрации ионов золота (III), 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазола, функции Ледена и F^0 при 298 К; $C_L = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{Au^{3+}} = 2,77 \cdot 10^{-6}$ моль/л
Table 1. Equilibrium concentration of ions of gold (III), 1-furfurildenamino-1,3,4-triazol, functions of Leden and F^0 at 298 K; $C_L = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $C_{Au^{3+}} = 2,77 \cdot 10^{-6}$ mol/l

$E_{мВ}$	$\Delta E_{экс}$	$\Delta E_{теор}$	$\lg[Au]$	$\lg[ФФ]$	$\lg\phi$	F^0
857	25,0	23,9	-7,03	-4,83	1,27	1193530
850	32,0	31,5	-7,39	-4,52	1,62	1376622
846	36,0	36,5	-7,60	-4,35	1,82	1482769
842	40,0	40,2	-7,81	-4,23	2,03	1800275
839	43,0	43,4	-7,97	-4,14	2,18	2072852
836	46,0	46,0	-8,12	-4,06	2,33	2486617
832	50,0	50,3	-8,34	-3,95	2,53	3056895
826	56,0	56,6	-8,67	-3,79	2,84	4330258
821	61,0	61,1	-8,94	-3,69	3,09	6127836
818	64,0	64,6	-9,12	-3,62	3,24	7306420
813	69,0	69,6	-9,41	-3,51	3,50	10251959
809	73,0	73,2	-9,65	-3,44	3,70	13834450
806	76,0	75,9	-9,84	-3,38	3,85	17362738
803	79,0	79,0	-10,04	-3,32	4,00	21432945
801	81,0	81,3	-10,18	-3,28	4,11	24484327
799	83,0	83,0	-10,32	-3,25	4,21	28661091
798	84,0	84,4	-10,41	-3,22	4,26	30343736
797	85,0	85,5	-10,49	-3,20	4,31	32496499
794	88,0	87,8	-10,73	-3,15	4,46	41666753

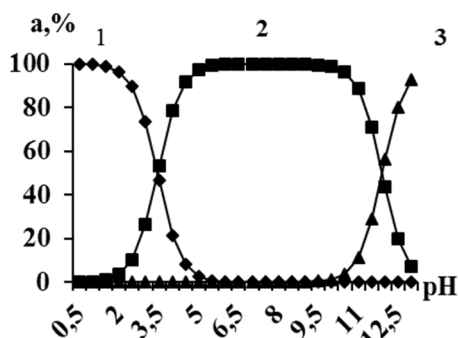


Рис. 1. Диаграмма распределения 1-фурфурилиденамино-1,2,3-триазола и продуктов его ионизации в водных растворах. Кривые: 1 - HL^+ , 2 - L и 3 - L^-

Fig. 1. The diagram of distribution of 1-furfurildenamino-1,3,4-triazol and products of its ionization in water solutions. Curves: 1 - HL^+ , 2 - L and 3 - L^-

На рис. 2 приведены зависимости ΔE от $-\lg[ФФ]$ для 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазольных комплексов золота (III) при 288-318 К. Из данных рис. 2 видно, что эта зависимость при всех температурах имеет нелинейный характер, что свидетельствует в пользу ступенчатого комплексообразования между Au (III) и ФФ. Из зависимости ΔE от $-\lg[ФФ]$ находили число частиц, образующихся при взаимодействии Au (III) с 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазолом методом Яцимирского. Угол наклона кривых зависимостей ΔE от $-\lg[ФФ]$ при избытке 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазола при температурах 288, 298 и 308 К равен 0,059, 0,060 и 0,061 В/моль·л⁻¹, что соответствует последовательному присоединению трех молекул 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазола к золоту (III) (рис. 2, кр.

1, 2, 3). При температуре 318 К при избытке ФФ не удается найти угол наклона, соответствующий трис-комплексу, в связи с резким изменением потенциала при избытке лиганда в растворе (рис. 2, кр. 4).

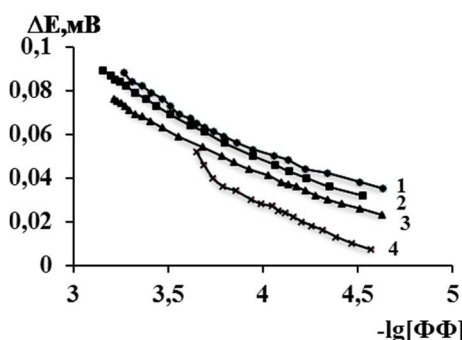
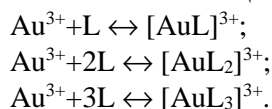


Рис. 2. Зависимость ΔE от -lg[ФФ] для 1-фурфурилденамино-1,3,4-триазольных комплексов золота (III): 1 – 288 К; 2 – 298 К; 3 – 308 К; 4 – 318 К

Fig. 2. The dependence of ΔE on -lg[FF] for the 1-furfurilidenaamino-1,3,4-triazole complexes of gold (III): 1 – 288 K; 2 – 298 K; 3 – 308 K; 4 – 318 K

Полученные экспериментальные данные дают основание предположить, что Au (III) с 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазолом образует последовательно три комплексные частицы по реакциям:



В связи с тем, что в системе золото (III) – 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазол – H₂O протекает ступенчатое комплексообразование, общие константы устойчивости по данным потенциометрического титрования находили методом Фрийдмана [10] и нелинейным методом наименьших квадратов. Для определения общих констант устойчивости нелинейным методом наименьших квадратов нами была использована программа, предложенная Капустиным Е.И., «Решение некоторых математических задач на языке программирования Excel», взятая из интернет ресурсов [11]. В табл. 2 приведены значения общих констант устойчивости комплексов золота (III) с ФФ, определенные методом Фрийдмана $\lg\beta'$ и нелинейным методом наименьших квадратов $\lg\beta$ при 288-318 К.

Как видно из данных табл. 2, полученные двумя независимыми методами величины общих констант устойчивости хорошо согласуются между собой.

В табл. 3 приведены усредненные величины общих констант устойчивости для 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазольных комплексов Au(III) при 288-318 К, найденные методом Фрийдмана и нелинейным методом наименьших квадратов.

Таблица 2

Значение общих констант устойчивости 1-фурфурилиденамино-1,2,3-триазольных комплексов Au(III), найденные методом Фрийдмана $\lg\beta'$ и нелинейным методом наименьших квадратов $\lg\beta$ при 288-318 К, J = 0,1 моль/л

Table 2. The value of the total stability constants of 1-furfurilidenaamino-1,2,3-triazole complexes of Au (III) found by the method of Friedman $\lg\beta'$ and non-linear least squares $\lg\beta$ at 288-318 K, J = 0.1 mol/l

T, K	$\lg\beta_1'$ ($\lg\beta_1$)	$\lg\beta_2'$ ($\lg\beta_2$)	$\lg\beta_3'$ ($\lg\beta_3$)
288	6,52±0,11 (6,48±0,09)	10,60±0,12 (10,40±0,08)	14,40±0,09 (14,38±0,07)
298	5,94±0,06 (5,90±0,04)	10,16±0,08 (10,12±0,02)	13,78±0,11 (13,82±0,09)
308	5,43±0,11 (5,35±0,09)	9,83±0,11 (9,79±0,09)	13,20±0,04 (13,30±0,03)
318	4,93±0,16 (4,87±0,14)	9,49±0,06 (9,51±0,04)	-

Таблица 3

Усредненные значения общих констант устойчивости 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазольных комплексов Au (III) при 288-318 К, J = 0,1 моль/л

Table 3. Averaged values of total constants of stability of furfurilidenaamino-1,3,4-triazole complexes of Au (III) at 288-318 K, J=0.1 mol/l

T, K	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$
288	6,50±0,1	10,50±0,1	14,39±0,08
298	5,92±0,05	10,14±0,05	13,80±0,1
308	5,39±0,1	9,81±0,1	13,25±0,07
318	4,90±0,15	9,50±0,05	-

Из данных таблицы видно, что с увеличением температуры наблюдается уменьшение общих констант устойчивости комплексов золота (III). Этот экспериментальный факт свидетельствует об отрицательном влиянии температуры на устойчивость образующихся комплексов и в пользу экзотермичности процесса комплексообразования.

Проведенные нами исследования показали, что введение в молекулу 1,2,4-триазола заместителей влияет как на число частиц, образующихся в растворе, так и на устойчивость комплексов. Так, в системе Au (III) – 1,2,4-триазол – H₂O при 298 К [12] образуются четыре комплексные частицы, а в системе Au (III) – 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазол – H₂O – только три. Общие константы устойчивости 1,2,4-триазольных комплексов равны $\lg\beta_1 = 6,56$, $\lg\beta_2 = 11,13$, $\lg\beta_3 = 14,94$ и $\lg\beta_4 = 18,78$ лог.ед., а для 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазольных комплексов $\lg\beta_1 = 5,92$; $\lg\beta_2 = 10,14$; $\lg\beta_3 = 13,80$ лог.ед.

С целью контроля правильности полученных значений констант устойчивости проведено сопоставление величин $\Delta E_{\text{теор.}}$, рассчитанных по уравнению:

$$\Delta E_{\text{теор.}} = 2,3RT/nF \lg (1 + \beta_1[\text{L}] + \beta_2[\text{L}]^2 + \beta_3[\text{L}]^3),$$

с экспериментальными данными ($\Delta E_{\text{эксп}}$). Из данных табл. 1 видно, что расчетные и экспериментально найденные величины ΔE дают удовлетворительное совпадение.

На практике для определения изменения величин ΔH и ΔS реакций образования комплексов в растворах по известным значениям $\lg \beta_i$ при разных температурах применяют уравнение:

$$\lg \beta_i = \frac{-\Delta H}{2,3RT} - \frac{\Delta S}{2,3RT} \cdot \frac{1}{T},$$

Так как выше приведенное уравнение содержит два неизвестных, величины ΔH и ΔS были найдены графическим методом (рис. 3).

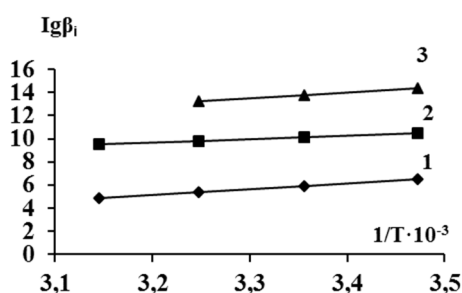


Рис. 3. Зависимость $\lg \beta_i$ от $1/T$ для реакций образования: 1 - $[\text{AuL}]^{3+}$; 2 - $[\text{AuL}_2]^{3+}$ и 3 - $[\text{AuL}_3]^{3+}$ при 288-318 К
Fig. 3. $\lg \beta_i$ dependence on $1/T$ for formation reactions: 1 - $[\text{AuL}]^{3+}$; 2 - $[\text{AuL}_2]^{3+}$ and 3 - $[\text{AuL}_3]^{3+}$ at 288-318 K

Величину ΔH определяли по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg \beta_i = f(1/T)$ (рис. 3), а величину ΔS по отрезку, отсекаемому этой прямой на оси ординат. Изменение изобарно-изотермического потенциала рассчитывали по уравнению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (табл. 4).

Таблица 4

Значения термодинамических функций процесса образования 1-фурфурилденамино-1,3,4-триазольных комплексов золота (III) при 288-318 К
Table 4. Values of thermodynamics functions of process of formation of 1-furfurildenamino-1,3,4-triazol-triazol complexes of gold (III) at 288-318 K

	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
$\text{Au}^{3+} + \text{L} \leftrightarrow [\text{AuL}]^{3+}$	$-93 \pm 2,3$	$-33 \pm 4,8$	$-200 \pm 7,8$
$\text{Au}^{3+} + 2\text{L} \leftrightarrow [\text{AuL}_2]^{3+}$	$-58 \pm 0,8$	$-54 \pm 1,6$	$-2 \pm 0,7$
$\text{Au}^{3+} + 3\text{L} \leftrightarrow [\text{AuL}_3]^{3+}$	$-97 \pm 1,0$	$-78 \pm 2,1$	$-60 \pm 3,6$

Как видно из табл. 4, все комплексные частицы энтальпийно стабилизированы. Наибольший рост экзотермичности реакций наблюдается при образовании комплекса, содержащего три молекулы органического лиганда. Величина ΔS на всех стадиях комплексообразования отрицательна, что связано, вероятнее всего, с уменьшением количество частиц в изучаемой системе. Самопроиз-

вольное протекание реакций комплексообразования определяется энтальпийным фактором.

С целью определения области доминирования всех комплексных форм, образующихся в системе золото (III) – 1-фурфурилденамино-1,3,4-триазол – H_2O , были построены диаграммы их распределения.

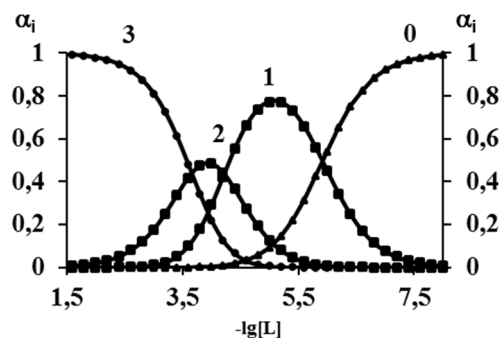


Рис. 4. Кривые распределения 1-фурфурилденамино-1,3,4-триазольных комплексов Au (III) при 298 К, где 0 - $[\text{Au}^{3+}]$, 1 - $[\text{AuL}]^{3+}$; 2 - $[\text{AuL}_2]^{3+}$; 3 - $[\text{AuL}_3]^{3+}$
Fig. 4. Distributions curves of 1-furfurildenamino-1,3,4-triazol complexes of Au (III) at 298 K, where 0 - $[\text{Au}^{3+}]$, 1 - $[\text{AuL}]^{3+}$; 2 - $[\text{AuL}_2]^{3+}$; 3 - $[\text{AuL}_3]^{3+}$

Таблица 5

Максимумы выхода комплексных форм золота (III) с 1-фурфурилденамино-1,3,4-триазолом при 288-318 К
Table 5. Maximum of yield of complex forms of gold (III) of 1-furfurildenamino-1,3,4-triazol-triazol at 288-318 K

Состав соединения	Значение $-\lg[\text{L}]$ при α_i^{max}			
	288 К	298 К	308 К	318 К
$[\text{AuL}]^{3+}$	5,4	5,2	5,4	4,8
$[\text{AuL}_2]^{3+}$	4,0	3,9	3,8	0,4
$[\text{AuL}_3]^{3+}$	1,6	1,2	0,8	-

Анализ зависимости функции распределения от температуры показал, что с возрастанием температуры выход комплексных форм уменьшается (табл. 5). Анализ диаграмм распределения дал возможность выявить область доминирования той или иной комплексной формы в зависимости от концентрации и температуры.

ВЫВОДЫ

Методом потенциометрического титрования исследован процесс ионизации 1-фурфурилденамино-1,3,4-триазола. Определена область доминирования 1-фурфурилденамино-1,3,4-триазола по шкале pH.

Определены число и состав комплексных частиц, образующихся в системе Au^{3+} – 1-фурфурилденамино-1,3,4-триазол – H_2O . Для всех комплексных частиц определены общие константы устойчивости. Установлено, что с возрастанием

температуры значения общих констант устойчивости комплексов золота (III) с 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазолом уменьшаются. Методом температурного коэффициента определены изменения энтальпии и энтропии реакции образования комплексов. Показано, что самопроизвольное протека-

ние реакций комплексообразования определяется энтальпийным фактором.

Определены области доминирования всех комплексных форм, образующихся в системе золота (III) – 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазол – H₂O.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Иванский В.И.** Химия гетероциклических соединений. М.: Высшая школа. 1978. 202 с.
2. **Мельников Н.Н.** Пестициды, химия, технология и применение. М.: Химия. 1987. 619 с.
3. **Вербицкая Н.А.** Достижения монокристаллических матриц путем введения в их состав комплексного соединения рения (V) с 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазолом. *Пласт. массы*. 1999. № 9. С. 27-29.
4. **Бородулин В.Б.** Сайт-специфическое расщепление ДНК нитрофурановым комплексом меди под действием рентгеновского и лазерного излучений. *Молекуляр. биология*. 1996. Т. 30. Вып. 4. С. 790-795.
5. **Карякин Ю.В., Ангелов И.И.** Чистые химические вещества. М.: Химия. 1974. 209 с.
6. **Пономарев А.А.** Синтезы и реакции фурановых веществ. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та. 1960. 243 с.
7. **Хартли Ф., Бергес К., Олкок Р.** Равновесия в растворах. М.: Мир. 1983. 365 с.
8. **Дёрффель К.** Статистика в аналитической химии. М.: Мир. 1994. 268 с.
9. **Альберт А., Сергент Е.** Константы ионизации кислот и оснований. М.,Л.: Химия. 1964. 175 с.
10. **Фридман Я.Д., Сарбаев Дж.С., Сорочан Р.И.** Изучение равновесий в растворах гетерогенных комплексных соединений металлов. *Журн. неорганической химии*. 1960. Т. 5. Вып. 4. С. 790-804.
11. **Капустин Е.И.** Решение некоторых классов математических задач в программе Excel Интернет ресурсы. (exponenta.ru/educat/systemat/Kapustin/014.asp).
12. **Сафармамадов С.М., Мубораккадамов Д.А., Мабаткадамова К.С.** Комплексообразование золота(III) с 1,2,4-триазолом. *Изв. АН РТ*. Душанбе. 2015. № 3(160). С. 65 - 72.

REFERENCES

1. **Ivanskiy V.I.** Chemistry of Heterocyclic Compounds. M.: Vysh. Shkola. 1978. 202 p. (in Russian).
2. **Melnikov N.N.** Pesticides, chemistry, technology and application. M.: Khimiya. 1987. 619 p. (in Russian).
3. **Verbitskaya N.A.** Monolithic achievements and shortening of the time for the rejection of thermosetting matrices by introducing into their composition a complex compound of rhenium (V) with 1-furfurylideneamino-1,3,4-triazole. *Plast. Mass*. 1999. N 9. P. 27-29 (in Russian).
4. **Borodulin V.B.** Site-specific splitting of DNA by the nitrofuran complex of copper under the influence of X-ray and laser radiation. *Molecule. Biology*. 1996. V. 30. N 4. P. 790-795 (in Russian).
5. **Karyakin Yu.V., Angelov I.I.** Pure chemicals. M.: Khimiya. 1974. 209 p. (in Russian).
6. **Ponomarev A.A.** Synthesis and reactions of furan compounds. Ed. Saratov University. 1960. 243 p. (in Russian).
7. **Hartley F., Burgess K., Alcock R.** Equilibrium in solutions. M.: Mir. 1983. 365 p. (in Russian).
8. **Derffel K.** Statistics in analytical chemistry. M.: Mir. 1994. 268 p. (in Russian).
9. **Albert A., Sergeant E.** ionization constants of acids and bases. M-L.: Khimiya. 1964. 175 p. (in Russian).
10. **Friedman Ya.D., Sarbaev J.S., Sorochan R.I.** Study of heterogeneous equilibria in solutions of complex metal compounds. *Zhurn. Neorgan. Khim.* 1960. V. 5. N 4. P. 790-804 (in Russian).
11. **Kapustin E.I.** The solution of some classes of mathematical problems in the program Excel. Internet resources. (exponenta.ru/educat/systemat/Kapustin/014.asp).
12. **Safarmamadov S.M., Muborakkadamov D.A., Mabatkadamova K.S.** The complexation of gold (III) with 1,2,4-triazole. *Izvestia. AN RT*. Dushanbe. 2015. N 3. P. 65-72 (in Russian)..

Поступила в редакцию 14.11.2016

Принята к опубликованию 26.04.2017

Received 14.11.2016

Accepted 26.04.2017