

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Fe(II)–МЕРКАЗОЛИЛ–H<sub>2</sub>O МЕТОДОМ ОКСРЕДМЕТРИИ

С.Г. Ёрмамадова<sup>1</sup>

У. Раджабов<sup>2</sup>

И.У. Камолова<sup>1</sup>

ermamadova2015@mail.ru

umarali55@mail.ru

iklima.kamolova.94@mail.ru

<sup>1</sup> Таджикский национальный университет, Душанбе, Республика Таджикистан

<sup>2</sup> Таджикский государственный медицинский университет

им. Абуали ибн Сино, Душанбе, Республика Таджикистан

### Аннотация

Методом оксрeдметрии (окислительного потенциала) Кларка — Никольского исследованы реакции комплексообразования Fe(II) с мерказолилом (температура 288,15 К, ионная сила 1,0 моль/л). Результаты анализа полученных экспериментальных зависимостей окислительного потенциала от среды позволили определить интервал протекания процессов комплексообразования по шкале pH и существования комплексных соединений Fe(II) с мерказолилом (Merk). Установлены состав и области доминирования образующихся комплексных соединений. На основании оксрeдметрических измерений исследуемой системы по предполагаемому составу комплексов составлена стехиометрическая матрица образующихся комплексных форм. Термодинамические условия образования моноядерных мерказолатных комплексов Fe(II), имеющих наибольшее значение константы устойчивости, определены с использованием окислительной функции. Установлено, что Fe(II) с мерказолилом образует пять комплексных форм составов  $[\text{FeL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ ;  $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ;  $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^0$ ;  $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^+$ ;  $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  (L — мерказолил). С использованием окислительной функции Юсуфова методом итераций определены состав и константы устойчивости полученных комплексных соединений и степени их накопления в исследуемой системе. Для определения областей существования образующихся комплексов построены диаграммы распределения комплексов и равновесной формы Fe(II) от pH

### Ключевые слова

Железо, мерказолил, комплексообразование, константа устойчивости, ионная сила, окислительная функция

Поступила 14.12.2022

Принята 24.04.2023

© Автор(ы), 2023

**Введение.** Большинство наиболее распространенных биологических систем содержит железо в молекулярном виде или в виде соединений железа. Ввиду незаполненных электронами d-подуровней железо обладает уникальной возможностью участия в реакциях комплексообразования [1].

Процессы комплексообразования Fe, Cu и Zn с азолом изучены в [2–16]. В этих работах также рассчитаны константы устойчивости образующихся комплексных форм и энергия связи Fe(II)–имидазол и Fe(II)–имидазол.

На основе тридентатных производных пиримидина М.Б. Бушуевым синтезированы комплексы Fe(II). Показано, что комплексы Fe(II) с указанным лигандом — 2,6-бис(1H-пиразол-1-ил)пиридинами — являются перспективными объектами для поиска соединений, обладающих спиновыми переходами [10, 11].

Комплексообразования Fe, Co, Mn и Cu с основными органическими кислотами различного состава и нейтральными полифункциональными лигандами как имидазол, бензимидазол, дибазол и акриламид исследованы в [12–16], где применены принципы моделирования реакций комплексообразования.

В литературе немного сведений по комплексообразованию Fe(II) с мерказолилом. Для эффективного практического использования комплексов Fe(II) необходимы знания об основных физико-химических константах и факторах, влияющих на процессы комплексообразования.

*Цель работы* — исследование реакции комплексообразования Fe(II) с мерказолилом при температуре 288,15 К и ионной силе 1,0 моль/л, определение констант устойчивости и областей доминирования образующихся комплексов в растворе.

**Материалы и методы решения.** Исходные соединения — кристаллогидрат сульфата железа (FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O), мерказолил марки «ч.д.а». Методом оксидметрии Кларка — Никольского [15] исследованы процессы образования комплексов в окислительно-восстановительной системе Fe(II)–мерказолил–H<sub>2</sub>O. Зависимости окислительного потенциала от концентрационных переменных (pH, pC<sub>Fe(II)</sub>, pC<sub>L</sub>) получены методом оксидметрии [16] с использованием иономер-модификаций рХ-150МИ с погрешностью 0,1 мВ. Для измерения окислительного потенциала гальванических элементов с переносом использованы железный, хлорсеребряный и стеклянные электроды. Железный и хлорсеребряный электроды применяют для установления окислительного потенциала цепи, а стеклянный — для определения pH раствора. Еще один гальванический элемент необходим для определения pH раствора в электрохимической ячейке в ходе титрования.

Изготовлены два рабочих раствора. В первый раствор добавлены определенное количество мерказолила и сульфат железа. Для сохранения ионной силы введен сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,9 н), для создания кислой среды добавлена серная кислота (0,1 н). Во второй раствор добавлены то же количество мерказолила и сульфат железа, для создания щелочной среды введен гидроксид натрия  $\text{NaOH}$  (0,1 н), для сохранения ионной силы —  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,9 н).

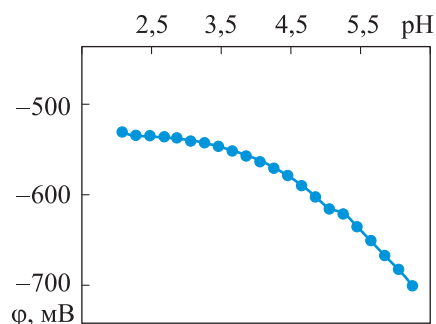
За равновесное значение окислительного потенциала принималось то значение, которое не менялось в течение 2...3 мин.

Пригодность железного электрода можно оценить его соответствием уравнению Нернста. Поскольку ионы  $\text{Fe(II)}$  подвергаются гидролизу при  $\text{pH} \geq 6,0$ , измерение окислительной системы до указанного значения  $\text{pH}$  проводилось при строгом фиксировании их значений и ионной силы. В целях определения области образования и состава комплексных частиц измерена окислительная функция потенциала гальванического элемента, которая описывается уравнением:

$$\varphi_{\text{Fe(II)Fe(0)}} = E - \varphi_{\text{Ag/AgClCl}^-}, \quad (1)$$

где  $\varphi_{\text{Fe(II)Fe(0)}}$  — окислительно-восстановительный потенциал железного электрода;  $E$  — ЭДС электрохимической цепи;  $\varphi_{\text{Ag/AgClCl}^-}$  — сравнительный потенциал хлорсеребряного электрода.

**Результаты.** В результате анализа зависимостей окислительно-восстановительного потенциала от активности ионов водорода определены интервалы протекания процессов комплексообразования по шкале  $\text{pH}$  и существования комплексных соединений  $\text{Fe(II)}$ –мерказолил по шкале  $\text{pH}$  (рис. 1).

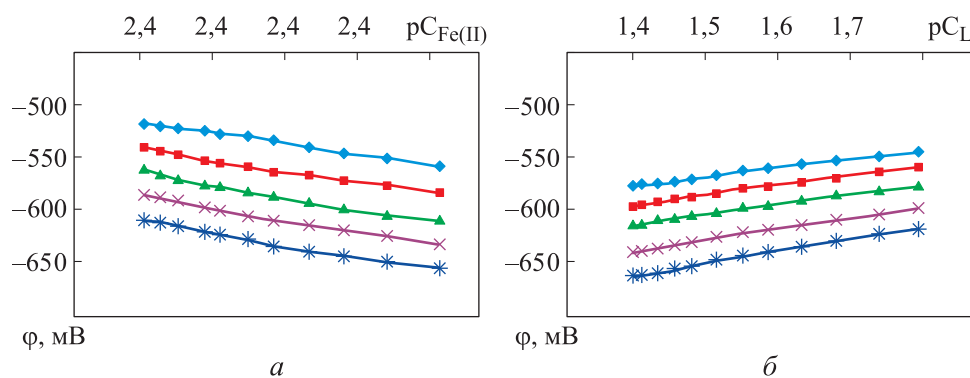


**Рис. 1.** Зависимость окислительно-восстановительного потенциала  $\varphi(\text{pH})$  раствора системы  $\text{Fe(II)}$ –мерказолил– $\text{H}_2\text{O}$  при температуре 288,15 К и ионной силе 1,0 моль/л; концентрация лиганда  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л, концентрация  $\text{Fe(II)}$   $1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л

Последовательное формирование линейных участков с тангенсами углов наклона 0,  $-v/2$ ,  $-v$  по методу оксредметрии указывает на ступенчатое комплексообразование металла с органическим лигандом. Горизонтальный

участок зависимости  $\varphi(\text{pH})$  раствора системы Fe(II)–мерказолил–H<sub>2</sub>O (см. рис. 1, до  $\text{pH} = 2,5$ ) показывает отсутствие комплексообразования в кислой среде. При  $\text{pH} > 2,6$  наблюдается монотонный спад окислительно-восстановительного потенциала системы, что свидетельствует об образовании комплексов Fe(II) с мерказолилом. Зависимость  $\varphi(\text{pH})$  позволяет уточнить общее число координированных лигандов с металлом-комплексообразователем.

Зависимость окислительно-восстановительного потенциала  $\varphi(\text{pC}_{\text{Fe(II)}})$  с угловым коэффициентом  $-v/2$  ( $v = 2,3RT / (zF)$ ) приведена на рис. 2, а.



**Рис. 2.** Зависимости окислительно-восстановительных потенциалов  $\varphi(\text{pC}_{\text{Fe(II)}})$  раствора системы Fe(II)–мерказолил (а) и  $\varphi(\text{pC}_L)$  раствора системы Fe(II)–мерказолил–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O (б) при температуре 288,15 К, ионной силе 1,0 моль/л, концентрации лиганда  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л для  $\text{pH} = 2,5$  (♦), 3,0 (■), 3,5 (▲), 4,0 (×) и 4,5 (\*)

Частная производная общего уравнения окислительно-восстановительного потенциала с учетом экспериментальных зависимостей  $\varphi(\text{pC}_L)$  (рис. 2, б, L — мерказолил, Merk) позволяет установить число молекул мерказолила, входящих во внутреннюю координационную сферу.

При фиксированных значениях других переменных ( $\text{pH}$ ,  $\text{pC}_{\text{Fe(II)}}$ ) выражение частного производного окислительно-восстановительного потенциала  $\varphi(\text{pC}_L)$  имеет вид:

$$\left[ \frac{\partial \varphi}{\partial \text{pC}_L} \right]_{\text{pH}, \text{pC}_{\text{Fe(II)}}} = \frac{v}{2n(x/q - u/p)},$$

где  $[\partial \varphi / \partial \text{pC}_L]$  — частный дифференциал потенциала и концентрации мерказолила;  $\text{pH}$  — показатель ионов водорода;  $\text{pC}_{\text{Fe(II)}}$  — показатель кон-

центрации Fe(II);  $-v/2$  — угловой коэффициент;  $n$  — число молей;  $x/q - u/p$  — ядерность комплексов.

Выделяя прямолинейные участки с угловыми коэффициентами  $-v/2$ ,  $v$  на зависимости  $\varphi(pC_L)$  и сравнивая их с коэффициентами зависимости (1), устанавливаем, что в исследованной системе образуются моноядерные комплексные частицы.

Модель реакций комплексообразования составлена с учетом углов наклона экспериментальных зависимостей системы Fe(II)–мерказолил–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O.

На основании окредметрических измерений исследуемой системы по предполагаемому составу комплексов составлена стехиометрическая матрица (табл. 1). Согласно данным таблицы, наряду с комплексными частицами в системе Fe(II)–мерказолил–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O образуется гидроксоформа двухвалентного железа. В соответствии с моделью химических реакций Fe(II) образует пять моноядерных комплексов различного состава.

Таблица 1

**Стехиометрическая матрица расчета ионного равновесия системы Fe(0)–Fe(II)–мерказолил–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O и логарифмы констант устойчивости координационных соединений при температуре 288,15 К и ионной силе 1,0 моль/л**

Номер	Fe(II)	H	L	ОН	Состав комплекса	lg $\beta_{q, S, L, K}$
	$q$	$S$	$L$	$K$		
Константа протонизации лиганда					HL $\leftrightarrow$ H <sup>+</sup> + L <sup>-</sup>	lg $K_a$
Гидролизная форма					FeOH <sup>+</sup>	$K_{1001}$
1	1	1	1	1	[FeHLOH] <sup>+</sup>	$\beta_{1111}$
2	1	1	1	0	[FeHL] <sup>2+</sup>	$\beta_{1110}$
3	1	0	1	1	[FeLOH] <sup>0</sup>	$\beta_{1011}$
4	1	0	2	0	[FeL <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>	$\beta_{1020}$
5	1	0	1	0	[FeL] <sup>+</sup>	$\beta_{1010}$

Здесь  $q, S, L, K$  — стехиометрические коэффициенты;  $\beta_{q, S, L, K}$  — общая константа образования; индексы  $q, S, L, K$  соответствуют числу атомов, входящих в комплекс.

Теоретическая окислительная функция (табл. 2) использована для расчета равновесия в системе и констант устойчивости комплексов:

$$f_T = h^4 / (h^4 + \beta_{1010}K_a C_a h^4 + \beta_{1020}K_a^2 C_a^2 h^3 + \beta_{1011}h^3 + \beta_{1110}K_a C_a h^3 + \beta_{1111}K_a C_a h^2 + \beta_{1001}h^2).$$

Здесь  $h$  — концентрация водородных и гидроксильных ионов;  $\beta$  — общая константа;  $K_a C_a$  — концентрация лиганда;  $\beta_{1010} K_a C_a h^4$  —  $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ;  $\beta_{1020} K_a^2 C_a^2 h^3$  —  $[\text{FeL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ ;  $\beta_{1011} K_a C_a h^3$  —  $[\text{FeLOH}(\text{H}_2\text{O})_3]^0$ ;  $\beta_{1110} K_a C_a h^3$  —  $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ ;  $\beta_{1111} K_a C_a h^2$  —  $\text{FeHLOH}(\text{H}_2\text{O})_4^+$ , L — мерказолил.

Экспериментальная функция окисления:

$$f_{\text{э}} = \frac{C_{\text{Г}}}{C_0} \exp \frac{(\varphi - \varphi^0)n}{v},$$

где  $C_{\text{Г}}/C_0$  — окисленная и восстановленная формы;  $\varphi$  — окислительный потенциал;  $\varphi^0$  — стандартный окислительный потенциал.

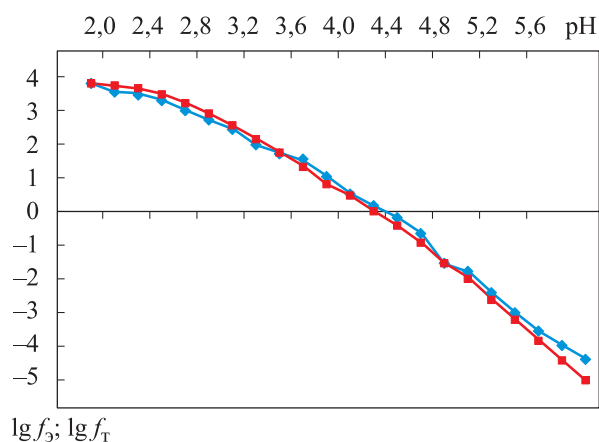
Таблица 2

**Значения экспериментальной, теоретической окислительной функции и ее логарифмов в зависимости от pH для системы Fe(II)–мерказолил–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O при температуре 288,15 К, ионной силе 1,0 моль/л, концентрациях Fe(II) 1,0 · 10<sup>-4</sup> и лиганда 1,0 · 10<sup>-2</sup> моль/л**

pH	E, мВ	$f_{\text{э}}$	$f_{\text{т}}$	$\lg f_{\text{э}}$	$\lg f_{\text{т}}$	pH	E, мВ	$f_{\text{э}}$	$f_{\text{т}}$	$\lg f_{\text{э}}$	$\lg f_{\text{т}}$
2,0	-536	1000	950	3	3	4,2	-576	44,1	49,4	1,6	1,7
2,2	-540	731,8	922	2,9	3	4,4	-583	25,5	23,6	1,4	1,4
2,4	-539	791,2	881	2,9	2,9	4,6	-596	9,25	10,4	1,0	1,0
2,6	-540	731,8	822	2,9	2,9	4,8	-608	3,62	4,30	0,6	0,6
2,8	-541	676,8	741	2,8	2,9	5,0	-620	1,42	1,66	0,2	0,2
3,0	-545	495,3	638	2,7	2,8	5,2	-626	0,88	0,60	-0,1	-0,2
3,2	-548	391,9	516	2,6	2,7	5,4	-642	0,25	0,20	-0,6	-0,7
3,4	-551	310,1	387	2,5	2,6	5,6	-656	0,08	0,06	-1,1	-1,2
3,6	-557	194,1	266	2,3	2,4	5,8	-674	0,02	0,02	-1,7	-1,7
3,8	-562	131,4	167	2,1	2,2	6,0	-688	0,007	0,005	-2,2	-2,3
4,0	-568	82,3	95,1	1,9	2,0	6,2	-708	0,001	0,0014	-2,8	-2,8

В графическом виде экспериментальная и теоретическая окислительные функции представлены на рис. 3.

Сближение двух зависимостей экспериментальной и теоретической окислительных функций свидетельствует о правильности определенных составов координационных соединений в системе Fe(II)–мерказолил–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O.



**Рис. 3.** Зависимости  $\lg f_3(\text{pH})$  ( $\blacklozenge$ ) и  $\lg f_T(\text{pH})$  ( $\blacksquare$ ) для системы Fe(II)–мерказолил– $\text{Na}_2\text{SO}_4$ – $\text{H}_2\text{O}$  при температуре 288,15 К, ионной силе 1,0 моль/л, концентрации Fe(II)  $1,0 \cdot 10^{-4}$  и лиганда  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л

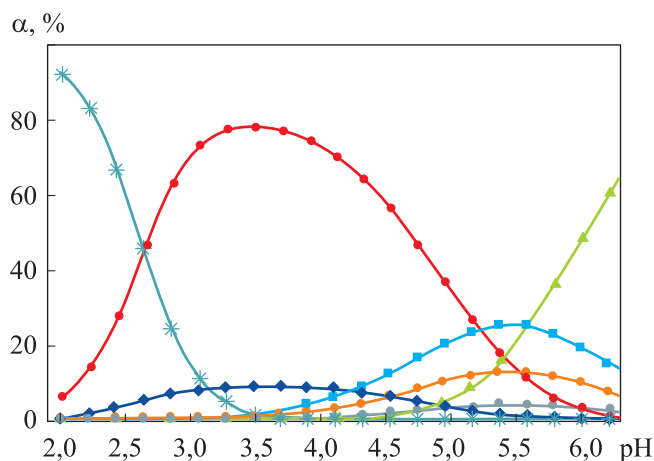
Степени накопления, состав и константы образующихся комплексных частиц Fe(II) и мерказолила уточнены с использованием окислительной функции Юсуфова и методом итераций [14]. Значения констант устойчивости образующихся комплексов Fe(II), рассчитанные по методике из [2, 15], приведены ниже:

$$\begin{array}{ccccc}
 [\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^+ & [\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} & [\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^0 & [\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_4]^+ & [\text{FeL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0 \\
 \beta_{1111} = & \beta_{1110} = & \beta_{1011} = & \beta_{1010} = & \beta_{1020} = \\
 = -6,39 \pm 0,015 & = -2,0 \pm 0,08 & = -0,1 \pm 0,05 & = 4,95 \pm 0,17 & = 6,25 \pm 0,18
 \end{array}$$

С увеличением числа лигандов в комплексных соединениях константа устойчивости увеличивается от 5,1 до 11,3. При переходе комплексных соединений  $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^+$ ,  $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  к  $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ,  $[\text{FeL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  (L — мерказолил) наблюдается усиление устойчивости. Такое поведение комплексных соединений  $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^+$ ,  $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  обусловлено тем, что находящаяся в них сера присутствует в тиольной форме и образует с железом комплексные соединения (мерказолил считается монодентатой). В комплексных соединениях  $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ ,  $[\text{FeL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  атомы серы из тиольной формы переходят в тионную и протон атома пиридинового азота при  $\text{pH} = 5,0$  протонируется. Пиридиновый азот освобождается, в этом случае мерказолил ведет себя как бидентатный лиганд, приводящий к формированию хелатных комплексных соединений, устойчивость которых выше, чем у монодентатных лигандов.

Равновесные концентрации свободных и связанных в моноядерном комплексе ионов Fe(II) рассчитаны с использованием метода последова-

тельного приближения, что позволило рассчитать молярные доли свободных и связанных в комплекс ионов Fe(II). Зависимость степени накопления от pH приведена на рис. 4.



**Рис. 4.** Зависимость степени накопления  $\alpha$  от pH для  $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  (♦),  $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  (•),  $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  (◐),  $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^0$  (◑),  $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^+$  (◒),  $[\text{FeL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$  (▲)

В исследованной окислительно-восстановительной системе молярные доли равновесных частиц определены как  $N_i = \alpha_k / (S\alpha_{\text{Fe(II)}})$ , где  $\alpha_k = C_k / C^0$ ;  $\alpha_{\text{Fe(II)}} = C_{\text{Fe(II)}} / C^0$ ,  $C_k$  — равновесная концентрация комплекса;  $C^0$ ,  $\alpha_{\text{Fe(II)}}$  — концентрация и молярные доли ионов Fe(II) [13–15]. Последнее уравнение позволяет вычислить молярные доли свободных и связанных в комплексе ионов Fe(II) при ионной силе 1,0 моль/л и температуре 288,15 К (см. рис. 4).

Устойчивость хелатных комплексных соединений  $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$  с бидентатным лигандом ниже, чем у комплексных соединений с монодентатным лигандом. Это свидетельствует о том, что с увеличением устойчивости комплексных соединений процентная доля образования комплексов в растворе также увеличивается.

Анализируя зависимость на рис. 4 и результаты оксредметрии, можно сделать вывод, что при увеличении pH растворов в исследуемой системе постепенно формируются различные по составу, устойчивости и областям доминирования комплексные частицы. Примером такого образования может быть комплексная частица  $[\text{FeL}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^0$ , формирующаяся в интервале pH = 4,4–5,5, максимальное содержание которой приходится на pH = 4,6.



**Заключение.** Метод оксредметрии позволяет установить состав новых комплексных соединений, а использование окислительной функции дает возможность определить константы устойчивости и области доминирования комплексов Fe(II) с мерказолилом. С использованием окислительной функции определены области существования и устойчивости моноядерного мерказолилатного комплекса Fe(II), имеющего наибольшее значение. Установлено, что при ионной силе 1,0 моль/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, температуре 288,15 К, концентрации железа 1,0 · 10<sup>-4</sup> моль/л и мерказолила 1,0 · 10<sup>-2</sup> моль/л существуют комплексные частицы [FeHL(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>OH]<sup>+</sup>, [FeHL(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup>, [FeL(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>OH]<sup>0</sup>, [FeL(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, [FeL<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>0</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Барашков Г.К. Медицинская бионеорганика. Основы, аналитика, клиника. М., Бином, 2011.
- [2] Жоробекова М.Б., Рахимова М.М. Гетеровалентные и гетероядерные ацетатные комплексы переходных металлов, модели их образования. *Наука и инновации*, 2019, № 3, с. 166–175.
- [3] Раджабов У.Р., Ёрмамадова С.Г., Рахимова Р.Н. и др. Биологические свойства азольных координационных соединений Fe, Cu и Zn. *Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук*, 2013, № 1-1, с. 135–139.
- [4] Кропачева Т.Н., Корнев В.И., Килин А.Б. и др. Комплексообразование железа(III) протопорфирина IX с имидазолом в модельных системах. *Вестник Удмуртского университета*, 2003, № S1, с. 95–106.
- [5] Раджабов У.Р., Рахимова Р.Н., Сатторов Н.Р. и др. Синтез и безвредность дибацинката. *Известия академии наук Республики Таджикистан. Отделение биологических и медицинских наук*, 2015, № 2, с. 48–53.
- [6] Файзуллоев Э.Ф., Юсуфов З.Н., Исмаилова М.А. Новые аспекты изучения гидролиза железа(III). *Известия Академии наук республики Таджикистан. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук*, 2010, № 4, с. 51–57.
- [7] Кузьмин А.А. Антигельминтики в ветеринарной медицине. М., Аквариум, 2000.
- [8] Имомов Р.Б., Юсуфов З.Н., Раджабов У.Р. Новые биологически активные координационные соединения Fe(II) и Cu(II) с дибазолом. *Доклады академии наук Республики Таджикистан*, 2008, т. 51, № 5, с. 362–366.
- [9] Раджабов У.Р., Ёрмамадова С.Г., Ахмедов Х.Д. и др. Координационные соединения цинка(II) с дибазолом. *Доклады Академии наук Республики Таджикистан*, 2016, т. 59, № 9-10, с. 402–408.

[10] Бушуев М.Б., Кривопапов В.П., Далецкий В.А. и др. Высокоспиновый комплекс [FeL<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] · H<sub>2</sub>O (L = 3,5-ди(пиримидин-2-ил)-4H-1,2,4-триазол-4-амин). Синтез и свойства. *Журнал общей химии*, 2010, т. 80, № 8, с. 1391–1397.

[11] Бушуев М.Б. Комплексы железа, меди, цинка и кадмия с полидентатными лигандами — производными азинов и азолов: синтез, свойства, полиморфизм, термические светоиндуцированные переходы. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск, ИНХ СО РАН, 2019.

[12] Рахимова М.М. Комплексообразование ионов Fe, Co, Mn и Cu с одно- и многоосновными органическими кислотами, нейтральными лигандами в водных растворах. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Душанбе, ИХР РАН, 2013.

[13] Файзуллоев Э.Ф., Рахимова М.М., Давлатшоева Дж.А. и др. Модели и модельные параметры ацетатных гидроксокомплексов железа. *Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук*, 2014, № 1-4, с. 66–72.

[14] Юсуфов З.Н. Окислительная функция для расчета равновесий образования координационных соединений в окислительно-восстановительных системах. *Тез. докл. Всерос. симп. «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах»*. Красноярск, СибГУ, 2006, с. 151–152.

[15] Рахимова М., Файзуллоева Э.Ф., Давлатшоева Дж.А. и др. Теоретические основы метода окислительного потенциала Кларка — Никольского. Душанбе, ЭР-граф, 2020.

[16] Рахимова М., Эшова Г.Б., Давлатшоева Дж.А. и др. Образование глицинатных комплексов железа(II) при различных ионных силах раствора. *Журнал физической химии*, 2020, т. 94, № 8, с. 1179–1184.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0044453720080233>

**Ёрмамадова Саврибегим Гулмамадовна** — канд. хим. наук, доцент кафедры прикладной химии Таджикского национального университета (Республика Таджикистан, 734025, Душанбе, пр-т Рудаки, д. 17).

**Раджабов Умарали** — д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой фармацевтической и токсикологической химии Таджикского государственного медицинского университета им. Абуали ибн Сино (Республика Таджикистан, 734019, Душанбе, Студенческая ул., д. 58).

**Камолова Икlima Усмоновна** — аспирантка кафедры физической и коллоидной химии Таджикского национального университета (Республика Таджикистан, 734025, Душанбе, пр-т Рудаки, д. 17).

**Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:**

Ёрмамадова С.Г., Раджабов У., Камолова И.У. Исследование процессов комплексообразования в системе Fe(II)–мерказолил–H<sub>2</sub>O методом оксредметрии. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2023, № 6 (111), с. 70–82. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-6-70-82>

## INVESTIGATION OF COMPLEX FORMATION PROCESSES IN THE Fe(II)–MERCZOLYL–H<sub>2</sub>O SYSTEM USING OXIDOMETRY

S.G. Ermamadova<sup>1</sup>

ermamadova2015@mail.ru

U. Rajabov<sup>2</sup>

umarali55@mail.ru

I.U. Kamolova<sup>1</sup>

iklima.kamolova.94@mail.ru

<sup>1</sup>Tajik National University, Dushanbe, Republic of Tajikistan

<sup>2</sup>Tajik State Medical University n. a. Abuali ibn Sino,  
Dushanbe, Republic of Tajikistan

### Abstract

The processes of complex formation of iron(II) with mercazolyl at a temperature of 288.15 K and an ionic strength of 1.0 mol/l were studied by the Clark — Nikolsky oxidation potential method. An analysis of the obtained experimental dependences of the oxidation potential  $\varphi$  on pH made it possible to determine the range of complex formation processes on the pH scale and the existence of iron(II) coordination compounds with mercazolyl (Merk) on the pH scale. The composition and areas of dominance of the resulting coordination compounds were determined. On the basis of oxenometric measurements of the system under study, according to the expected composition of the complexes, it was compiled. stoichiometric matrix, resulting complex forms. Using the oxidizing function, the thermodynamic conditions of the mononuclear mercasolilate complex of iron(II) were determined, which has the highest numerical values of the formation constant. It has been established that  $[\text{Fe}(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ;  $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ;  $[\text{FeL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}]^0$ ;  $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_2\text{OH}]^+$ ;  $[\text{FeHL}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  (L — mercazolyl). The complex formation constants were determined using the oxidizing function. With the help of the oxidizing Yusufov's function. The composition and formation constants of coordination compounds and their degree of accumulation in the system under study were refined by iteration. To determine the regions of existence of the resulting complexes, diagrams of the distribution of complexes and the equilibrium form of iron(II) versus pH were plotted

### Keywords

*Iron, mercazolyl, complexation, stability constant, ionic strength, oxidizing function*

Received 14.12.2022

Accepted 24.04.2023

© Author(s), 2023

## REFERENCES

- [1] Barashkov G.K. Meditsinskaya bioneorganika. Osnovy, analitika, klinika [Medical bioinorganics. Fundamentals, analytics, clinic]. Moscow, Binom Publ., 2011.
- [2] Zhorobekova M.B., Rakhimova M.M. Heterovalent and heteronuclear acetate complexes of transition metals, their formation models. *Nauka i innovatsii* [Science and Innovation], 2019, no. 3, pp. 166–175 (in Russ.).
- [3] Radzhabov U.R., Ermamadova S.G., Rakhimova R.N., et al. Biological properties of the Fe, Cu and Znazole coordination's compounds. *Vestnik Tadjikskogo natsionalnogo universiteta. Seriya estestvennykh nauk* [The Bulletin of the Tajik National University. Series of Natural Sciences], 2013, no. 1-1, pp. 135–139.
- [4] Kropacheva T.N., Kornev V.I., Kilin A.B., et al. Complexation of iron(III) protoporphyrin IX with imidazole in model systems. *Vestnik Udmurtskogo universiteta* [Bulletin of the Udmurt University], 2003, no. S1, pp. 95–106 (in Russ.).
- [5] Radzhabov U.R., Rakhimova R.N., Sattorov N.R., et al. Synthesis and biological properties dibazinkat. *Izvestiya Akademii nauk Respubliki Tadjikistan. Otdelenie biologicheskikh i meditsinskikh nauk* [News of the Academy of Sciences of Tajikistan. Department of Biological and Medical Sciences], 2015, no. 2, pp. 48–53.
- [6] Fayzullov E.F., Yusufov Z.N., Ismailova M.A. New aspects to study hidrolis gland(III). *Izvestiya Akademii nauk Respubliki Tadjikistan. Otdelenie fiziko-matematicheskikh, khimicheskikh, geologicheskikh i tekhnicheskikh nauk* [News of the Academy of Sciences of Tajikistan. Department of Physical, Mathematical, Chemical, Geological and Technical Sciences], 2010, no. 4, pp. 51–57.
- [7] Kuzmin A.A. Antigelmintiki v veterinarnoy meditsine [Anthelmintics in veterinary medicine]. Moscow, Akvarium Publ., 2000
- [8] Imomov R.B., Yusufov Z.N., Radzhabov U.R. The new coordination compounds Fe(II) and Cu(II) with dibazolavec byological activity. *Doklady Akademii nauk Respubliki Tadjikistan* [Reports of the Academy of Sciences of Tajikistan], 2008, vol. 51, no. 5, pp. 362–366.
- [9] Radzhabov U.R., Ermamadova S.G., Akhmedov Kh.D., et al. Formation of coordination compounds of Zn(Hg)–Zn(II)–HDb–Etanol–H<sub>2</sub>O. *Doklady Akademii nauk Respubliki Tadjikistan* [Reports of the Academy of Sciences of Tajikistan], 2016, vol. 59, no. 9-10, pp. 402–408.
- [10] Bushuev M.B., Krivopalov V.P., Daletskii V.A., et al. High-spin complex [FeL<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O [L = 3,5-di(pyrimidin-2-yl)-4H-1,2,4-triazol-4-amine]: synthesis and properties. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2010, vol. 80, no. 8, pp. 1703–1709. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070363210080220>
- [11] Bushuev M.B. Kompleksy zheleza, medi, tsinka i kadmiya s polidentatnymi ligandami — proizvodnymi azinov i azolov: sintez, svoystva, polimorfizm, termicheskiy svetoindutsirovannye perekhody. Avtoref. Dis. d-ra khim. nauk. [Complexes of iron, copper, zinc and cadmium with polydentate ligands — derivatives of azines and azoles:

synthesis, properties, polymorphism, thermal light-induced transitions. Abs. Dr. Sc. (Chem.) Diss.]. Novosibirsk, INC SB RAS Publ., 2019.

[12] Rakhimova M.M. Kompleksoobrazovanie ionov Fe, Co, Mn i Cu s odno- i mnogoosnovnymi organicheskimi kislotami, neytralnymi ligandami v vodnykh rastvorakh. Avtoref. diss. d-ra khim. nauk [Complex formation of Fe, Co, Mn and Cu ions with monobasic and polybasic organic acids, neutral ligands in aqueous solutions. Abs. Dr. Sc. (Chem.) Diss.]. Dushanbe, ICR RAS Publ., 2013.

[13] Fayzulloev E.F., Rakhimova M.M., Davlatshoeva Dzh.A., et al. Models and model parameters of iron acetate hydroxocomplexes. *Vestnik Tadjikskogo natsionalnogo universiteta. Seriya estestvennykh nauk* [The Bulletin of the Tajik National University. Series of Natural Sciences], 2014, no. 1-4, pp. 66–72.

[14] Yusufov Z.N. [Oxidation function for calculating the equilibria of the formation of coordination compounds in redox systems]. Tez. dokl. Vseros. simp. “Effekty sredy i protsessy kompleksoobrazovaniya v rastvorakh” [Abs. Proc. Russ. Symp. “Environmental Effects and Complexation Processes in Solutions”]. Krasnoyarsk, SibSU Publ., 2006, pp. 151–152 (in Russ.).

[15] Rakhimova M., Fayzullozoda E.F., Davlatshoeva Dzh.A., et al. Teoreticheskie osnovy metoda okislitel'nogo potentsiala Klarka — Nikolskogo [Theoretical foundations of the Clark — Nikolsky oxidation potential method]. Dushanbe, ER-graf Publ., 2020.

[16] Rakhimova M., Eshova G.B., Davlatshoeva Dzh.A., et al. Formation of glycinate complexes of iron(II) in solutions of different ionic strengths. *Russ. J. Phys. Chem.*, 2020, vol. 94, no. 8, pp. 1560–1564. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024420080233>

**Ermamadova S.G.** — Assoc. Professor, Department of Applied Chemistry, Tajik National University (Rudaki prospekt 17, Dushanbe, 734025 Republic of Tajikistan).

**Rajabov U.** — Dr. Sc. (Chem.), Head of the Department of Pharmaceutical and Toxicological Chemistry, Tajik State Medical University n. a. A.I. Abuali ibn Sino (Studentcheskaya ul. 58, Dushanbe, 734019 Republic of Tajikistan).

**Kamolova I.U.** — Post-Graduate Student, Department of Physical and Colloidal Chemistry, Tajik National University (Rudaki prospekt 17, Dushanbe, 734025 Republic of Tajikistan).

**Please cite this article in English as:**

Ermamadova S.G., Rajabov U., Kamolova I.U. Investigation of complex formation processes in the Fe(II)–mercazoly–H<sub>2</sub>O system using oxidmetry. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2023, no. 6 (111), pp. 70–82 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-6-70-82>