

ДОНИШГОҲИ МИЛЛИИ ТОҶИКИСТОН

ВБД: 547.497.1

ББК: 24.128

Б-72

Бо ҳуқуқи дастанвис

ҶАМОЛИДДИНОВ ФАХРИДДИН ҶАМОЛИДДИНОВИЧ

**ТАҲҚИҚИ РАВАНДҲОИ КОМПЛЕКСҲОСИЛШАВИИ РЕНИЙИ(V) БО
N–МЕТИЛ ВА N–ЭТИЛТИОМОЧЕВИНА**

**Диссертатсия барои дарёфти дараҷаи илмии
номзади илмҳои химия аз рӯи ихтисоси 02.00.04-химияи физикӣ**

Роҳбари илмӣ:

н.и.х., дотсент

Давлатшоева Ҷ. А.

Душанбе-2024

МУНДАРИЧА		Саҳ.
	Рӯйхати ихтисораҳо.....	4
	МУҚАДДИМА.....	6
	ТАВСИФИ УМУМИИ ТАҲҚИҚОТ.....	8
	БОБИ I. ТАВСИФИ АДАБИЁТ.....	13
1.1.	Комплексҳосилкунии металлҳои интиқоли бо тиомочевина ва баъзе ҳосилаҳои он.....	13
1.2.	Синтези пайвастаҳои комплекси $Re(I, III, V)$ бо тиомочевина ва ҳосилаҳои он.....	22
1.2.1.	Омӯзиши раванди комплексҳосилшавии $Re(V)$ бо тиомочевина ва ҳосилаҳои он дар маҳлул.....	30
1.2.2.	Синтез ва омӯзиши комплексҳосилшавии $Re(I, V)$ бо лигандҳои ҳалқавии дорои гурӯҳи функционалии тионӣ ($>C=S$).....	35
1.3.	Электродҳои оксиду барқароршавӣ дар асоси шаклҳои тиомочевина ва ҳосилаҳои он.....	40
1.4.	Хулосаҳо оид ба баррасии адабиёт.....	43
	БОБИ II. ҚИСМИ ТАҶРИБАВӢ.....	45
2.1.	Усули гузаронидани таҷрибаҳо ва моддаҳои истифодашуда.....	45
2.2.	Формулаҳо барои коркарди натиҷаҳои таҷрибавии титронидани потенциометрӣ ва ҳисобҳои оморӣ (статистика) истифодашуда.....	47
	БОБИ III. ТАҲҚИҚИ РАВАНДҲОИ	
	КОМПЛЕКСҲОСИЛШАВИИ $Re(V)$ БО N-МЕТИЛ ВА N-ЭТИЛТИОМОЧЕВИНА ДАР МАҲЛУЛ.....	51
3.1.	Таҳқиқи раванди оксидшавӣ-барқароршавии N-метил ва N-этилтиомочевина дар маҳлули кислотаи хлорид.....	51
3.2.	Таҳқиқи равандҳои комплексҳосилшавии $Re(V)$ бо N-метилтиомочевина дар муҳитҳои 6 ва 5 мол/л HCl ва ҳароратҳои 273-338 К.....	56

3.3.	Таҳқиқи равандҳои комплексҳосилшавии Re(V) бо N-этилтиомочевина дар муҳитҳои 5 ва 6 мол/л кислотаи HCl ва ҳароратҳои 273-338K.....	88
3.4	Таҳқиқи равандҳои комплексҳосилшавии Re(V) бо N-этилтиомочевина ва ҳисоби бузургиҳои термодинамикии он дар муҳитҳои кислотаи 3 ва 4 мол/л HCl	116
	Хулосаҳо.....	127
	Тавсияҳо оид ба истифодаи амалии натиҷаҳои таҳқиқот.....	128
	Рӯйхати адабиёт.....	129
	Интишорот аз рӯйи мавзӯи диссертатсия.....	150
	Замима.....	154

РҶҶҲАТИ ИҲТИСОРАҶО

Mtu- N-метилтиомочевина

Etu- N-этилтиомочевина

H₂DMfds²⁺- бис-N-метилформамаидиндисулфид

H₂DEfds²⁺- бис-N-этилформамаидиндисулфид

tu-тиомочевина

СИ- спектроскопияи инфрасурх

РМЯ- резонанси магнитии ядрой

Dmtu - N,N'-диметилтиомочевина

Tmtu- тетраметилтиомочевина

Dettu - N,N'-диэтилтиомочевина

Ph₃P- трифенилфосфин

Me₄tu- N,N,N',N'-тетраметилтиомочевина

Entu- N,N'-этилентиомочевина

Dbtu- N,N'-дибутилтиомочевина

Prtu- N-пропилтиомочевина

Mpy-2-меркаптопиридин

Dprtu- N,N'-дипропилтиомочевина

Dphtu- N,N'-дифенилтиомочевина

1,3-DiisblTu-1,3-диизобутилтиомочевина

СУБ- спектроскопияи ултрабунафш

Diaz- диазинан-2-тиомочевина

Atu- N-аллилтиомочевина

РПЭ- спектрҳои резонанси парамагнитии электронӣ

H₂Et₂btu-N,N-диэтилбензоилтиомочевина

H₂Et₂-tcb=N,N-диэтилтиокарбамоилбензамидин

Et₂tcbH- N, N-диэтилтиокарбамоилбензамидинат

Hmorph₄tcbph- N(N-морфолинилтиокарбонил)-N'-фенилбензамидин

ДМФА-диметилформамаид

H₂Sbenzim-2-меркаптобензимидазол

HSthiaz-2-меркаптотиазолин

HSmetetraz-5-меркапто-1-метилтетразол

HSpy-2-меркаптопиридин

(4-MTT)-4-метил-1,2,4-триазолтиол-5

(3-Э-4-MTT)-3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиол-5

Tsc-тиосемикарбазид

Phtu-N-фенилтимочевина

ЭХН-электроды хлорнукрагин

Ox-red-оксидшавй-барқароршавй

МУҚАДДИМА

Мубрамии мавзуи таҳқиқот. Дар солҳои охир химияи пайвастаҳои координатсионии рений босуръат рушд намуда истодааст. Оид ба қонуниятҳои ҳосилшавии пайвастаҳои координатсионии рений бо баъзе лигандҳои органикӣ маълумоти маҳдуд ва нокифоя мавҷуд аст. Дар ин замина ба ҳосилаҳои тиомочевина тавачҷуҳи махсус зоҳир карда мешавад. Яке аз сабабҳои ин иштироки ҳосилаҳои тиомочевина дар реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳо ҳамчун лигандҳои моно-, би- ва полидентатӣ мебошад. Аз ин рӯ, таҳқиқи ҳосилшавии комплексҳои рений бо лигандҳои биологии ҷаҳол масъалаи мубрам аст. Дар тӯли солҳои зиёд оид ба хосиятҳои метали рений таҳқиқоти сершумор гузаронида шуда истодааст, хусусиятҳои баланди каталитикии он ошкор карда шудаанд ва нишон дода шудааст, ки он дар дараҷаи оксидшавӣ аз -1 то +7 пайвастаҳоро бо элементҳои гуногун ҳосил мекунад.

Маълум аст, ки рений ва пайвастаҳои он хосиятҳои гуногуни физикӣ-химиявиро дороанд, ки дар илм, саноат, энергетика ва тиб татбиқи хеле васеъ ва гуногун пайдо кардаанд. Таҳқиқи адабиёти дидашуда нишон дод, ки гарчанде пайвастаҳои координатсионии рений ва рафтори онҳо ба таври кофӣ дар маҳлул бо истифодаи васеи усулҳои гуногуни физикӣ ва физикӣ-химиявӣ таҳқиқ шудаанд, аммо то ба имрӯз таҳқиқоти мақсаднок оид ба таҳқиқи реаксияи комплексҳосилшавии рений(V) бо алкилҳосилаҳои тиомочевина дар маҳлул гузаронида нашудааст. Маълумоти нокифоя дар бораи таҳқиқи мувозинати реаксияи комплексҳосилшавӣ ва устувории пайвастаҳои координатсионӣ дар муҳитҳои кислотагӣ имкон намедиҳад, ки қонуният нисбати ҳосилаҳои тиомочевина бо шаклҳои комплекси рений(V) дар маҳлулҳои кислотагии баланд муқаррар шавад. Муҳит бо маҳлулҳои HCl созмон дода шудааст. Ин дар навбати худ ба муайян кардани устувории зарраҳои комплекси ҳосилшуда дар система таъсири манфӣ мерасонад.

Таҳқиқи равандҳои комплекссозилшавии рений(V) бо Mtu ва Eту дар маҳлулҳои баландкислотагии кислотаи хлорид вазифаи муҳим ва мубрам мебошад. Шароитҳои таҷриба инҳоянд: консентратсияи кислотаи хлорид, қувваи ионии муҳит, ҳарорати система ва зарурияти нигоҳдории онҳо бо минбаъда муайянкунии константаҳои устуворӣ ва параметрҳои термодинамикӣ. Масъалаҳое, ки дар диссертатсияи мазкур то андозае ҳалли худро меёбанд, барои химияи пайвастҳои комплекси рений(V) аз ҷиҳати илмию назариявӣ назаррас мебошанд.

Дарачаи таҳқиқи мавзуи илмӣ. Комплексоилкунии рений(V) бо тиомочевина ва баъзе N-алкилҳосилаҳои он дар муҳитҳои гуногуни маҳлулҳои обию кислотагӣ дар қорҳои илмӣ як қатор олимони дохил ва хориҷи кишвар дида мешавад. Дар қорҳои Аминҷонов А. О., Сафармамадзода С. М., Гамбино Д., Кремер Э., Бенитес Дж., Липовская М., Алберто Р., Шибли Р., Бранд Х., Мелтсер А., Каргнелутти Р., Гагиева С. Ч., Аҳмад С., Изаб А. А., Риёз Малик М., Муфакқар М., Миронов И. В. ва ғайра комплекссозилшавии ренийро бо валентнокии гуногуни он ва дигар металлҳоро бо тиомочевинаю N-алкилҳосилаҳои он омӯхтаанд. Дар ин қорҳо дарҷ гардидааст, ки сохт, таркиб ва устувории пайвастаҳои комплекси ҳосилшуда аз табиати радикалҳои ба молекулаи тиомочевина дохилгардида, табиати ҳалқунанда, ҳарорат ва валентнокии металл вобастагӣ дорад.

Шумораи лигандҳои пайвастшуда ба атоми марказӣ, қимати константаҳои устуворӣ дар маҳлул бо усулҳои гуногун муайян карда шудааст. Сохт, таркиб ва ҳосияти пайвастаҳо тавассути таҳлили элементӣ, термикӣ, спектроскопияи электронӣ ва инфрасурх (ИС-спектр), андозагирии кондуктометрӣ, спектрҳои резонанси парамагнитии электрон (РПЭ) ва рентгеноструктурӣ муайян карда шудааст. Дар баробари таҳқиқотҳои зиёди мавҷуда таҳлили дақиқи адабиёт нишон медиҳад, ки оид ба таҳқиқи раванди комплекссозилшавии рений(V) бо Mtu ва Eту дар

муҳитҳои кислотаи HCl вобаста ба ҳарорат, муайян намудани константаҳои устуворӣ ва бузургиҳои термодинамикии онҳо маълумот вуҷуд надорад. Ҳангоми натиҷагирӣ ва ҷамъбасти таҳқиқотҳои таҷрибавӣ назарияи координатсионии Вернер ва назарияи физикӣ-химиявии маҳлулҳо васеъ истифода бурда шуданд.

Робитаи таҳқиқот бо мавзӯи илмӣ. Кори диссертатсионии мазкур дар Донишгоҳи миллии Тоҷикистон тибқи нақшаҳои корҳои илмӣ-таҳқиқотии кафедраи химияи физикӣ ва коллоидии факултети химия таҳти қайди рақамҳои давлатии 0116ТJ00743 ва 0122ТJ1436 гузаронида шудааст.

ТАВСИФИ УМУМИИ ТАҲҚИҚОТ

Мақсади таҳқиқот. Таҳқиқи хосиятҳои ох-red, махсусан шаклҳои оксидшудаи N-метилтиомочевина ва N-этилтиомочевина, ки барои коркард ва созиши электродҳои навтарин (лигандӣ) муҳим ва бебаҳо мебошанд, равандҳои комплексҳосилшавии рений(V) бо истифодаи ин электродҳо, муайян намудани константаҳои ҳосилшавии комплексҳо, тавсифҳои термодинамикӣ, таъсири концентратсияҳои HCl , инчунин ҳарорат ба шумораи комплексҳо ва устувории онҳо.

Вазифаҳои таҳқиқот: мувофиқи мақсади кор вазифаҳои зерин ҳал карда шуданд:

-бо усули потенциометрӣ дар муҳитҳои кислотагии баланд (HCl) хосиятҳои ох-red-и N-метил- ва N-этилтиомочевина таҳқиқ карда шуданд;

-вобаста ба бузургиҳои ҳарорат қиматҳои ададии E° , мВ (потенсиали стандартии электродӣ) муайян гардиданд;

-бо усули потенциометрӣ дар ҳудуди васеи ҳарорат равандҳои комплексҳосилшавӣ бо лигандҳо дар асоси ҳосилаҳои тиомочевина-Mtu ва Eту ва муҳитҳои гуногуни кислотаи хлорид бо истифодаи электродҳои намуди лигандии Mtu ва Eту ва шаклҳои оксидшудаи онҳо омӯхта шуданд;

-муқаррар намудани шумораи молекулаҳои пайваस्तшуда ба комплексҳосилкунанда (атоми марказӣ), бузургиҳои константаҳои

устувории пайвастиҳои координатсионии $Re(V)$ бо Mtu ва Etu , омӯзиши таъсири консентратсияи кислотаи хлорид, ҳарорат ва табиати гуруҳҳои алкилӣ ба устувории комплексҳои ҳосилшуда. Муайян намудани самти имконпазири раванди комплексҳосилшавӣ дар системаи таҳқиқшаванда дар асоси потенциалҳои ҳисобшуда (ΔG^0 , ΔH^0 , ΔS^0).

Объектҳои таҳқиқот: электродҳои баргардандаи Mtu , Etu ва шаклҳои оксидшудаи он (бис- N -метилформамидиндисулфид (H_2DMfds^{2+}) ва бис- N -этилформамидиндисулфид (H_2DEfds^{2+})), усули титронидани потенциометрӣ бо истифодаи элементи галваниии $Pt, Red/Ox//AgCl/Ag$ гузаронида шуд, ки дар ин ҷо $Red-Mtu$ ва Etu , Ox - бис- N -метилформамидиндисулфид (H_2DMfds^{2+}) ва бис- N -этилформамидиндисулфид (H_2DEfds^{2+}).

Мавзӯи (предмет) таҳқиқот: омӯзиши раванди комплексҳосилшавии рений(V) бо Mtu ва Etu дар консентратсияҳои гуногуни маҳлули HCl ва муайянкунии константаҳои устуворӣ, ҳиссаи молии комплексҳо, ҳисоби бузургҳои термодинамикии реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳо.

Навгони илмӣ таҳқиқот. Аввалин бор баргардандагии электроди нави намуди лигандӣ дар асоси N -метилтиомочевина ва N -этилтиомочевина, шаклҳои оксидшудаи онҳо муқаррар карда шуд. Қонуниятҳои тағйирёбии қиматҳои константаҳои устувории пайвастаҳои координатсионии $Re(V)$ бо Mtu ва Etu аз консентратсияҳои гуногуни кислотаи хлорид ва ҳарорат муайян карда шуд. Аз натиҷаҳои таҳқиқот маълум гардид, ки иштироки радикалҳои метилӣ ва этилӣ дар молекулаи тиомочевина ба зиёдшавии устувории шаклҳои комплекси N -метилтиомочевина ва N -этилтиомочевина бо рений(V) оварда мерасонад. Бо истифода аз константаҳои зинагии ҳосилшавии зарраҳои комплексӣ қиматҳои тағйирёбии потенциалҳои термодинамикӣ ҳисоб карда шуд, ки ба муайянкунии гузариши худ аз худии реаксияҳои ҳосилшавӣ дар шароити таҷриба имкон дод.

Аҳамияти назариявӣ ва илмию амалии таҳқиқот. Электродҳои оксиду барқароршавии коркард кардашуда барои равандҳои электрохимиявӣ басо

муҳим буда дар омӯзиши мувозинати реаксияҳои комплексҳосилшавӣ бо усули потенциометрӣ васеъ истифода бурда мешаванд. Қимати константаҳо ва функсияҳои термодинамикии пайвастаҳои комплекси ҳосилшудаи рений(V) бо Mtu ва Etu дар муҳитҳои гуногуни кислотаи гидрогенхлорид муайяншуда ҳамчун маводи маълумотӣ (адабиёти) истифода бурда мешавад.

Нуктаҳои химояшавандаи диссертатсия:

-натиҷаҳои таҳқиқот оид ба раванди оксидшавӣ-барқароршавии Mtu ва Etu бо таъсири йод дар маҳлули HCl . Баргарданда будани электродҳои намуди лигандӣ дар асоси N -метилтиомочевина ва N -этилтиомочевина, шаклҳои оксидшудаи онҳо;

-равандҳои комплексҳосилшавӣ бо лигандҳои донорӣ дар асоси Mtu ва Etu дар ҳудуди васеи ҳарорат, муҳитҳои гуногуни кислотаи хлорид бо истифодаи электродҳои намуди лигандии Mtu ва Etu ва шаклҳои оксидшудаи он;

-мутобиқати комил, тағйирёбии қиматҳои константаҳои устувори комплекси $Re(V)$ бо лигандҳои таҳқиқшаванда аз ҳарорат ва концентратсияҳои гуногуни маҳлулҳои HCl ;

-тағйирёбии қиматҳои функсияҳои термодинамикии реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳо дар концентратсияҳои гуногуни кислотаи хлорид;

- таъсири табиати радикалҳои (CH_3 - ва C_2H_5 -) молекулаҳои лигандҳо ба қимати константаҳои устуворӣ ва бузургиҳои термодинамикӣ.

Дарачаи эътимоднокии натиҷаҳо. Эътимоднокии натиҷаҳои корҳои илмӣ бадастомада дар асоси коркарди статистикии натиҷаҳо муқаррар ва асоснок карда шудааст.

Мутобиқати диссертатсия бо шиносномаи ихтисоси илмӣ. Диссертатсия ба шиносномаи ихтисоси 02.00.04-Химияи физикӣ мутобиқат мекунад:

-термодинамикаи химиявӣ; таълимот дар бораи мувозинати

химиявӣ; термодинамикаи оморӣ-боби 3; 3.1-3.4

-назарияи маҳлулҳо, таъсири мутақобили байнимолекулӣ ва байнизарравӣ.-боби 3; 3.1.

-таҳқиқи қонуниятҳои равандҳои таъғйирёбии таркиби системаҳои химиявӣ вобаста ба ҳарорат.-боби 3; 3.2, 3.3

Соҳаи таҳқиқот: химияи физикӣ ва химияи пайвастаҳои комплексӣ.

Саҳми шахсии доктараби дараҷаи илмӣ дар таҳқиқот. Муаллифи кори диссертатсионӣ дар ҳама зинаҳои иҷроии таҳқиқотҳои таҷрибавӣ, коркарди натиҷаҳои илмии бадастомада, ҷустуҷӯю таҳлили адабиёти илмии мавҷуда доир ба мавзӯи диссертатсионӣ, муҳокимаи натиҷаҳо, хулосабарорӣ ва омодагии мақолаҳои илмӣ доир ба мавзӯи диссертатсионӣ иштирок кардааст.

Тасвир ва амалисозии натиҷаҳои диссертатсия. Натиҷаҳои асосии кори диссертатсионӣ дар конференсияҳо гузориш ва муҳокима карда шуданд:

Конференсияҳои байналмилалӣ: конференсияи XXVII байналмилалӣи Чугаев оид ба химияи координатсионӣ. Нижний Новгород-2017; конференсияи байналмилалӣи «Пайвастҳои комплексӣ ва ҷанбаҳои истифодабарии онҳо» (Душанбе, 2018); конференсияи IV-и илмӣ байналмилалӣ «Масъалаҳои кимиёи физикӣ ва координатсионӣ» бахшида ба гиромидошти хотираи докторони илмҳои кимиё, профессорон Ҳомид Муҳсинович Ёқубов ва Зухуриддин Нуриддинович Юсупов (Душанбе, 2019); конференсияи байналмилалӣи илмию амалӣ «Мушкилоти муосири химия, татбиқ ва дурнамои онҳо» бахшида ба 60-солагии кафедраи химияи органикӣ ва хотираи доктори илмҳои химия, профессор Холиқов Ширинбек Холиқович (Душанбе, 2021).

Конференсияҳои ҷумҳуриявӣ: конференсияҳои ҳарсолаи ҳайати устодону кормандони ДМТ (2016-2023); конференсияи дуҷуми ҷумҳуриявӣи илмӣ-назариявӣи олимони ва муҳаққиқони ҷавони ДМТ - «Донишгоҳи миллии Тоҷикистон-маркази тайёр кардани мутахассисони соҳибунвон»

(Душанбе, 2016); Конференсияи ҷумхуриявии илмӣ-амалӣ дар мавзуи «Дурнамои инкишофи саноати кимиёи Тоҷикистон» (Душанбе, 2017).

Интишорот аз рӯи мавзуи диссертатсия. Аз рӯи натиҷаҳои таҳқиқоти илмӣ дар маҷмӯъ 13 мақола ва фишурдаи мақолаҳо, ки 3-тои он дар маҷаллаҳои тавсиявии комиссияи олии аттестатсионии Ҷумҳурии Тоҷикистон ва Федератсияи Россия, як мақола дар маҷаллаи “Паёми Донишгоҳи омӯзгорӣ. Илмҳои табиӣ-риёзӣ”, 9 фишурдаи мақолаҳо дар конференсияҳои байналмилалӣ ва дохилӣ ба ҷоп расидаанд.

Сохтор ҳаҷми диссертатсия. Кори диссертатсионӣ дар ҳаҷми 155 саҳифаи ҷопи компютерӣ таҳия шуда, аз муқаддима, се боб, хулосаҳо, 35 расм ва 55 ҷадвал иборат аст. Рӯйхати адабиёти истифодашуда 172 номгуй мебошад.

БОБИ I. ТАВСИФИ АДАБИЁТ

1.1. Комплексошудани металлҳои интиқоли бо тиомочевина

ва баъзе ҳосилаҳои он

Тиомочевина ва N-алкилҳосилаҳои он аз ҳисоби атомҳои координатсияшавандаи таркиби онҳо (S, N) бо аксарияти металлҳои интиқоли пайвастҳои комплекси ядрои ва дуядрои ҳосил мекунанд. Яке аз ин металлҳои интиқоли нуқра(I) мебошад, ки раванди комплексошудани он бо ин моддаҳо омӯхта шудааст [1-21]. Пайвастҳои комплекси нуқра(I) бо ҳосилаҳои тиомочевина ҳосиятҳои аз ҷиҳати биологӣ ғайбӣ, аз ҷумла зиддибактериявӣ ва зиддиомӯсӣ доранд [1]. Тахмин карда мешавад, ки ин ҳосиятҳо асосан бо комплексоҳои ионҳои нуқраи (I) бо лигандҳои N, S-донорӣ, ки доираи васеи ғайбӣ биологиро доранд, ҳосил мешаванд [2-3]. Илова бар ин, тиомочевина ва ҳосилаҳои он дар истихроҷи металлҳои қиматбаҳо, аз ҷумла нуқра аз ашёҳои гуногун истифода мешавад [4-7]. Пайвастҳои комплекси нуқра(I) бо тиомочевина ((NH₂)₂CS) синтез карда шудаанд ва дар корҳои [8-10] дарҷ гардидаанд. Нуқраи (I) дар молекулаи тиомочевина бо атоми сулфур ба таври ҳаттӣ, трипланарӣ ва тетраэдрӣ координатсия мешавад. Аз рӯи таҳқиқотҳои илмӣ структураҳои комплекси нуқра(I) бо тиомочевина дар шакли [Ag(tu)₂Cl, Ag(tu)₂SN ва Ag(tu)₃ClO₄] маълум аст, ки тиомочевина ҳам дар мавқеи лиганди кӯпрӯкҷавӣ ва ҳам дар мавқеи лиганди ниҳойҷойгир шуда метавонад [9, 10]. Муаллифони қори [8] пайвастҳои комплекси нитрати Ag(I) бо tu, ки формулаи Ag(tu)_nNO₃ (n=1-4) дорад, синтез карда, бо усулҳои таҳлили элементӣ, спектроскопияи инфрасурх (СИ) ва РМЯ (резонанси магнитии ядрои) (¹H-, ¹³C-, ¹⁵N - ва ¹⁰⁷Ag) таъриф кардаанд. Пайвастҳои комплекси нуқра(I), мисли (Ag(L)CN), ки дар ин ҷо, L-мувофиқан тиомочевина (tu), N-метилтиомочевина (Mtu), N,N'-диметилтиомочевина (Dmtu) ва тетраметилтиомочевина (Tmtu) мебошад, дар қори [11, 12] омӯхта шудаанд. Муаллифони қори [13] комплексоҳои

омехталигандҳои нуқраи (I)-ро бо трифенилфосфин ва баъзе ҳосилаҳои тиомочевина (тиомочевина (tu), N-метилтиомочевина (Metu), N, N'-диметилтиомочевина (Dmtu) ва N,N'-диэтилтиомочевина (DEttu)) бо формулаҳои умумии $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ag}(\text{тион})]\text{NO}_3$ ва $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Ag}(\text{тион})_2]\text{NO}_3$ ба даст оварда, бо истифода аз таҳлили элементӣ, усулҳои спектроскопияи инфрасурх ва резонанси магнитии ядрои (^1H , ^{13}C ва ^{31}P) тавсиф намуданд. Муаллифони кори [14, 15] бошанд, мувозинати реаксияҳои комплексҳосилшавии ионҳои $\text{Ag}(\text{I})$ бо тиомочевина (tu), N-метилтиомочевина (Metu), N,N'-диметилтиомочевина (Me_2tu), N,N,N',N'-тетраметилтиомочевина (Me_4tu), N-этилтиомочевина (Ettu), N,N'-диэтилтиомочевина (Et_2tu) ва N,N'-этилентиомочевина (Entu) дар муҳити пропан-2-ол ва ҳароратҳои аз 0 то 40°C ($\text{CAgNO}_3 = 6,36 \cdot 10^{-6} - 3,83 \cdot 10^{-5}$ мол/л) омӯхтаанд. Омӯзиши раванди комплексҳосилшавии Ag^+ бо N,N'-этилентиомочевина дар ҳарорати 288–328 K дар маҳлули обӣ, ки дар кори [16] оварда шудааст, нишон медиҳад, ки дар ин раванд се шакли заррачаҳои комплекси ҳосил шудаанд. Бо баланд шудани ҳарорат константаи устувории заррачаи комплекси якум кам мешавад, устувории заррачаҳои комплекси дуюм ва сеюм амалан бетағйир мемонад.

Маълумоти кристаллографӣ дар бораи комплексҳои симоби (II), ки лигандҳои гуруҳи тиоамидӣ доранд, нишон медиҳад, ки ин лигандҳо тавассути атоми сулфур координатсия мешаванд [22-47]. Структураҳои кристаллии комплексҳои таносуби 1:2 маъмулан аз молекулаҳои мономерии дискретӣ иборатанд [22–36], дар ҳоле ки таносуби 1:1 аксар вақт молекулаҳои димериро дар бар мегирад [36–41]. Комплексҳои сианидии симоби (II) бо як қатор N-алкил- ва N, N-диалкилҳосилаҳои тиомочевина синтез карда шуда, структураи кристаллии онҳо омӯхта шудааст: комплексҳои $\text{Hg}(\text{CN})_2$ бо N-метилтиомочевина (Metu) $[(\text{N-Metu})_2\text{Hg}(\text{CN})_2]$ [23], N,N'-диэтилтиомочевина (Ditu) $[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{S})_2]$ [24], N,N'-дибутилтиомочевина (Dbtu) $[\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{C}_9\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S})_2]$ [25],

тетраметилтиомочевина (Tmtu) $[\{(Tmtu)_2Hg(CN)_2\}_2 \cdot Hg(CN)_2]$ [43], N-этилтиомочевина (Ettu) $[Hg(Ettu)_2(CN)_2]$ ва N-пропилтиомочевина (Prtu) $[Hg(Prtu)_2(CN)_2]$ [44].

Як қатор комплексҳои хлоридии кадмийи (II) бо N-алкил ё арил ва N, N'-диалкил ё диарилтиомочевина (RNHCSNHR'; дар ин ҷо R=R'=CH₃, CH₂CH₃, C₆H₅ ва ё R'=H) синтез карда шуда, структураи полимери $[CdCl_2(CS(NH_2)NHCH_3)_2]_n$ (I) ва мономерии $[CdCl_2(CS(NH_2)NHCH_2CH_3)_2]$ (II) бо усули дифраксияи рентгении монокристаллӣ муайян карда шудаанд [45]. Структураи моддаи (I) занҷири полимерӣ дошта, аз панҷараи октаэдри таҳрифшудаи $[CdCl_3S_3]$ сохта шудааст. Пайвастаи комплекси II мономерӣ буда, геометрияи таҳрифшудаи тетраэдриро дошта, дар маркази он кадмий ҷойгир аст. Таҳқиқоти термогравиметрӣ нишон медиҳанд, ки баъзе аз ин комплексҳо ба осонӣ ба CdS таҷзия мешаванд.

Нанозарраҳои CdS, ки аз комплексҳои кадмий(II) бо тиомочевина ба даст оварда шудаанд, дар саноати микроэлектроника татбиқи васеъ доранд [46-49]. Таҳқиқотҳои структурӣ ва спектроскопӣ нишон доданд, ки лигандҳои тионӣ ба иони кадмийи (II) тавассути атоми сулфур координатсия мешаванд [50-80]. Дар баъзе маврид рафтори купрукчавии атоми сулфур тионӣ ба ҳосилшавии структураҳои полимерӣ мусоидат мекунад [55-57, 67]. Дар як қатор таҳқиқотҳо комплексҳосилшавии лигандҳои тиониро бо сульфати кадмий тавсиф кардаанд [62, 77-80]. Иони сулфат бо атоми кадмий ҳамчун лиганди канорӣ [77] ё лиганди купрукӣ [78] координатсия шуда метавонад ва баъзан танҳо ҳамчун муқобилион [79] амал мекунад. Дар қатори [77, 80, 81] комплексҳосилшавии тиомочевина ва як қатор N-алкилҳосилаҳои он бо сульфати кадмий омӯхта шудааст. Дарозии бандҳои Cd-S ва Cd-O дар атрофии атомҳои Cd дар катионҳои бис(тиомочевина) мутаносибан дар ҳудуди 2,580(4)-2,599(4), 2,323(8)-2,421(9) Å ва атомҳои S дар ҳолати сис-ориентатсия қарор доранд. Барои катионҳои трис(тиомочевина) дарозии бандҳо мувофиқан дар атрофии

атомҳои Cd каме дарозтар буда, мутаносибан дар ҳудуди 2,559 (4)-2,706 (3) ва 2,303 (7)-2,480 (10) Å ҷойгиранд [80]. Комплексиҳои кадмий (II) $[Cd(Tu)(SO_4)(H_2O)_2]_n$ (1), $[Cd(Dmtu)(SO_4)(H_2O)_2]_n$ (2) ва $[Cd(Mpy)_2(SO_4)]_n$ (3) (Tu=тиомочевина, Dmtu=N,N'-диметилтиомочевина ва Mpy=2-меркаптопиридин) синтез карда шуда, бо усулҳои спектроскопияи инфрасурх (СИ) ва резонанси магнитии ядрои (РМЯ), таҳлили термикӣ тавсиф карда шуданд. Структураҳои пайвастаҳои 2 ва 3 тавассути кристаллографияи рентгении монокристалли муайян карда шудаанд. Комплексиҳои 2 ва 3 дар шакли полимерҳои якченака мавҷуданд. Дар пайвастаи комплекси 2 ҳар як атоми кадмий бо ду лиганди купрукии Dmtu, ду иони сулфат ва ду молекулаи об бо тарзи октаэдри координатсия шудааст.

Дар пайвастаи 3 координатсияшавии октаэдри атоми кадмий тавассути чаҳор лигандҳои купрукчавии Mpy ва ду ионҳои сулфат ба амал меояд. Коркарди натиҷаи усулҳои СИ ва РМЯ нишон дод, ки координатсияшавии сулфури гуруҳҳои тионӣ ва координатсияшавии оксигени гуруҳи сулфатӣ тавассути купрукча бо ионҳои кадмийи (II) мегузарад [81].

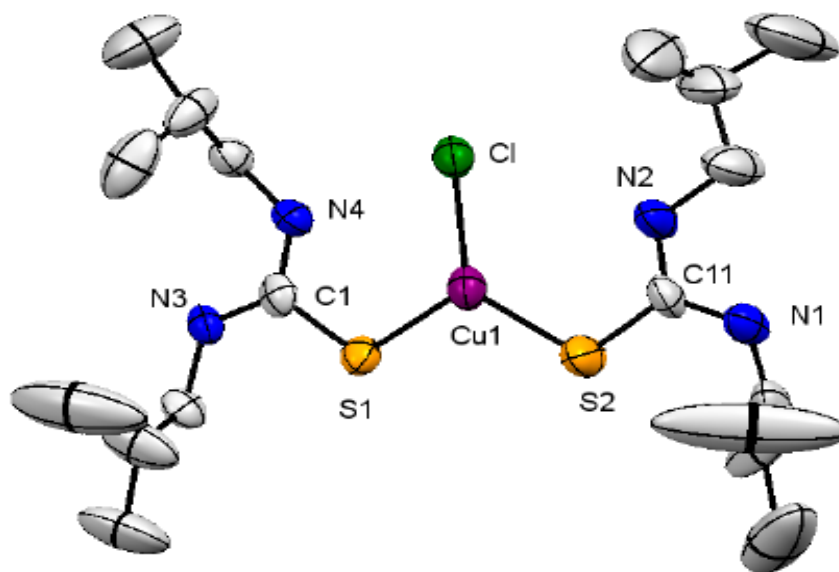
Дар қорҳои [82-86] пайвастаҳои комплекси Cu(I) бо тиомочевина ва ҳосилаҳои он синтез ва таҳқиқ карда шудааст. Шаш пайвастаи комплекси Cu(I) бо тиомочевина $[Cu_2(tu)_6]Cl_2 \cdot 2H_2O$ (1), $[Cu_2(tu)_6]Br_2 \cdot 2H_2O$ (2), $[Cu(tu)_3]Cl$ (3), $[Cu(tu)_3]Br$ (4), $[Cu(tu)]Cl \cdot 0,5H_2O$ (5) ва $[Cu(tu)]Br \cdot 0,5H_2O$ (6) синтез карда шуда, таҳлили ренгеноструктурӣ ва таҳқиқоти спектроскопияи инфрасурхи онҳо хеле пурра пешниҳод шудааст [82]. Шаш молекулаи тиомочевина тавассути атомҳои сулфури худ ҳамчун лигандҳои нейтралӣ бо ду маркази мис координатсия мешаванд. Ионҳои Cu^+ тавассути атомҳои сулфури чор молекулаи тиомочевина ба таври тетраэдри координатсия шудаанд. Масофаҳои Cu-S дар сфераи координатсияи вайроншудаи тетраэдри дар як ҳудуд мебошанд: Cu-S11=2.2860(5) Å, Cu-

$S_{12} = 2.5410(5) \text{ \AA}$, (S_{12} дар координатсияшавии катионҳои мис иштирок мекунад), $Cu-S_{12a} = 2,3172(5) \text{ \AA}$, $Cu-S_{13} = 2,3212(4) \text{ \AA}$. Пайвастаи 2 қатъиян изоморфӣ буда, маълумотҳои ячейкаи элементарии он чунин аст: $a=12,075(2)$, $b=8,32(1)$, $c=14,029(5)$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta = 98.20(1)^\circ$.

Ҳосилшавии се пайвастаи комплекси миси (I) бо тиомочевина дар маҳлули кислотаи сулфатдошта ($0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$) пешниҳод шудаанд [90]. Таносуби миси (I) ва тиомочевина (tu) дар ин комплексҳо ба миқдори тиокарбамид ва сульфати миси онҳо дар маҳлул вобаста аст. Структураи кристаллӣ ва молекулавии комплекси нави $[\text{Cu}_2(\text{tu})_6](\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$, инчунин ҳосилшавӣ ва структураи $[\text{Cu}_2(\text{tu})_5](\text{SO}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ва $[\text{Cu}_4(\text{tu})_7](\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ тасдиқ карда шудаанд. Пайвастаи $[\text{Cu}_2(\text{tu})_6](\text{SO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ дар гуруҳи фазой $P1$ бо $a=11,079(2)$, $b=11,262(1)$, $c=12,195(2) \text{ \AA}$, $\alpha=64,84(1)$, $\beta=76,12(1)$, $\gamma=66,06(1)^\circ$ ва $Z=2$ кристалл мешавад. Ҳосилшавии комплексҳои тетрақис(N-метилтиомочевина) миси (I) $[\text{Cu}(\text{Metu})_4]\text{Cl}$ бо таносуби 1:1 ва 1:2 [84] ва структураи ин модда бо ёрии таҳлили рентгенӣ омӯхта шуда, муайян гардидааст, ки он аз ионҳои тетраэдрӣ $[\text{Cu}(\text{Metu})_4]^+$ иборат мебошад. Муаллифони корҳои [85, 86] пайвастаҳои комплекси миси (I)-ро бо тиомочевина ва як қатор ҳосилаҳои онро, ки формулаҳои умумии $[\text{CuLnBr}]$ ва $[\text{CuLn}]\text{Br}$ доранд ($n=1-4$ ва L =тиомочевина (Tu), N-метилтиомочевина (Metu), N-этилтиомочевина (Ettu), N,N'-дипропилтиомочевина (Dprtu), N,N'-дибутилтиомочевина (Dbtu) ва N,N'-дифенилтиомочевина (Dphtu)), синтез карда, ин пайвастаҳо бо усулҳои таҳлили элементӣ, спектроскопияи инфрасурх (СИ) ва спектроскопияи резонанси магнитии ядрой (РМЯ) (^1H ва ^{13}C) омӯхта шудаанд. Структураи кристаллии яке аз онҳо $[\text{Cu}(\text{Metu})_4]\text{Br}$ тавассути кристаллографияи рентгенӣ муайян карда шудааст. Аз рӯи таҳқиқотҳо маълум шудааст, ки координатсияшавии ин моддаҳо тавассути атомҳои сулфур ба амал меояд.

Шумораи зиёди таҳқиқотҳои спектралӣ ва структурии комплексҳои миси (I) бо лигандҳои, ки гуруҳи тиоамидӣ ($\text{C}=\text{S}$) доранд, нишон медиҳанд,

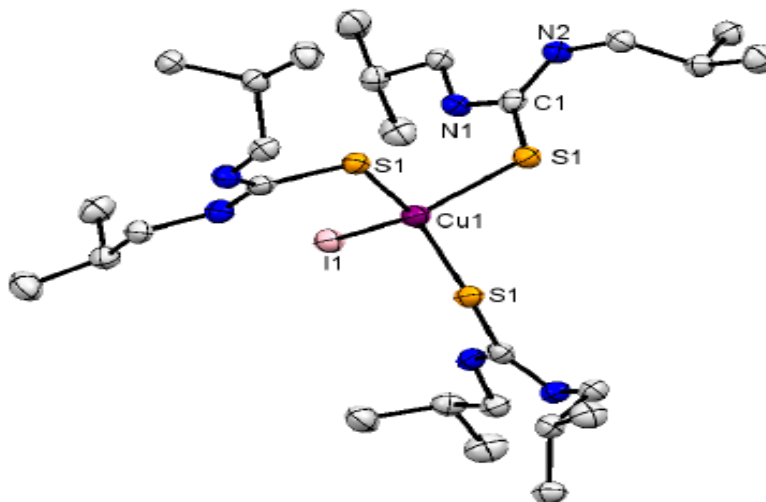
ки ин лигандҳо тавассути атоми сулфур дар муҳити триплонарӣ (сегона) ё тетраэдрӣ координатсия мешаванд [87-90]. Таъсири мутақобилаи 1,3-диизобутилтиомочевина бо намакҳои CuX , ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$); ZnCl_2 ва HgI_2 дар таносуби стехиометрии муайян боиси ба вучуд омадани комплексҳои металли мувофиқ $[\text{1,3-DiisblTu}_2\text{CuCl}]$ (1), $[\text{1,3-DiisblTu}_3\text{CuI}]$ (2), $[\text{1,3-DiisblTu}_2\text{ZnCl}_2]$ (3) ва $[\text{1,3-DiisblTu}_2\text{HgI}_2]$ (4) гардид [91]. Пайвастаҳои 1 ва 2 минбаъд бо усули таҳлили рентгеноструктурӣ тавсиф карда шуданд. Дар пайвастаи 1 лигандҳо ба иони металл тавассути атоми S пайваст мешаванд, ки ин рафтори муқаррари хосилаҳои тиомочевина мебошад (расми 1.1.). Кунҷҳои пайвастшавӣ дар атрофи ионҳои металлӣ $115,76(13)^\circ$, (S1-Cu1-S2), $120,94(11)^\circ$ ва $123,30(12)^\circ$ (S1-Cu1-Cl ва S2-Cu1-Cl) мебошанд. Чамъи ҳар се кунҷи атрофи ионҳои металл 360° аст, ки ин тригоналии муҳитро тасдиқ мекунад.



Расми 1.1. –Сохти молекулии пайвастаи (1) - $[\text{1,3-DiisblTu}_2\text{CuCl}]$

Дар пайвастаи 2 иони Cu^+ бо се лигандҳои 1,3-диизобутилтиомочевина ва йод ихота карда шуда, геометрияи тетраэдриро ба вучуд меорад ва молекулаҳои 1,3-диизобутилтиомочевина тавассути атоми S пайваст шудаанд (расми 1.2.). Кунҷҳои S1-Cu1-S1 ва S1-Cu1-I1 мутаносибан $100,32(2)$ ва $117,55(16)$ буда, чамъи ҳамаи шашкунҷ $653,6^\circ$

мебошад, ки геометрияи вайроншудаи тетраэдриро дар атрофи ионҳои металлӣ тасдиқ мекунад.



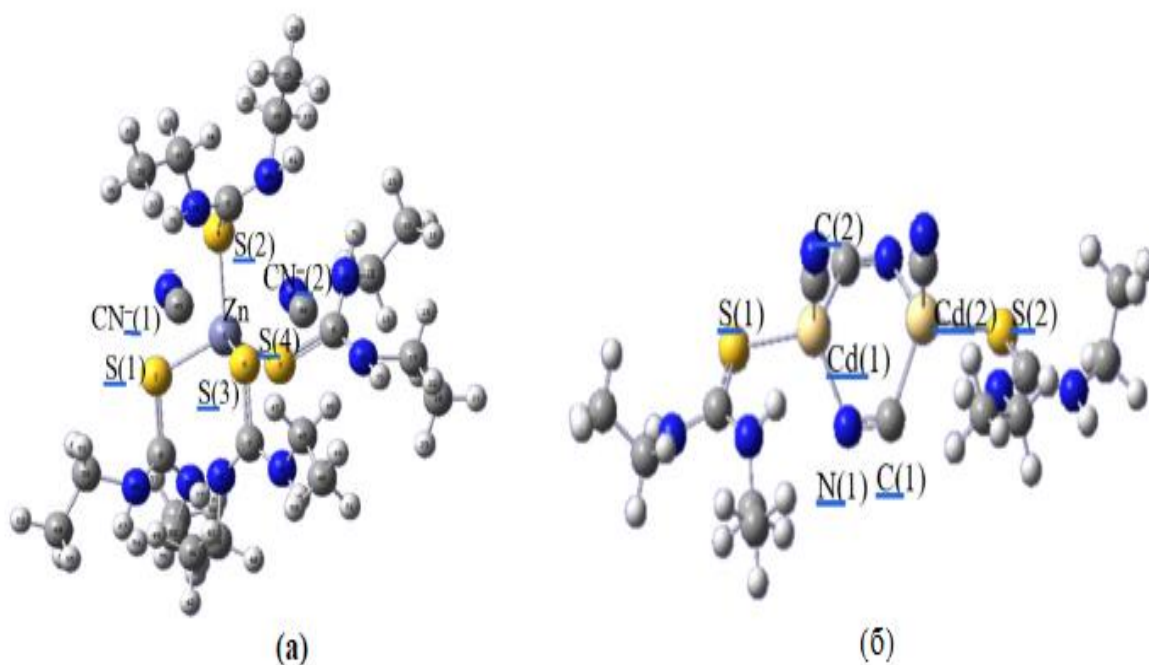
Расми 1.2.–Сохти молекулии пайвастаи (2) - [1,3-DiisbITu₃CuI]

Дар кори [92] пайвастаҳои комплекси N,N'-диэтилтиомочевина (detu) ва N,N'-диметилтиомочевина (dmtu) бо Co(II), Cu(II) ва Zn(II) дар муҳити этанолий синтез карда шуда, бо усулҳои таҳлили элементӣ, спектроскопияи инфрасурх (СИ) ва ултрабунафш (СУБ) омӯхта шудаанд, ки формулаҳои молекулавии онҳо чунин аст: [CuCl₂(detu)₂], [Cu(CH₃COO)₂(detu)₂], [ZnCl₂(detu)₂], [CoCl₂(detu)₂], [CoCl₂(dmtu)₂] [CuCl₂(dmtu)₂], [ZnCl₂(dmtu)₂], [Zn(CH₃COO)₂(dmtu)₂]. Дар ин комплексҳо чор заррача координатсия шудааст, ки аз ду молекулаи алкилтиомочевина ва ду хлорид ё ду иони ацетат иборатанд ва лигандҳои монодентатӣ мебошанд.

Аз тарафи муаллифон танҳо сохтори рентгеноструктурии монокристаллии комплекси Co(II) бо N,N'-диэтилтиомочевина [CoCl₂(detu)₂] пешниҳод карда шудааст. Структураи [CoCl₂(detu)₂] дар 100(2)K дорои симметрияи моноклинӣ (*P*2(1)/*c*) буда, аз ду молекулаи аз ҷиҳати кристаллографӣ мустақил дар воҳиди ассиметрӣ иборат аст. Геометрияи координатсияи тетраэдрӣ атрофи иони Co (II) аз Cl⁻ ионҳо ва ду молекулаи N,N'-диэтилтиомочевина иборат аст, ки ҳамчун лигандҳои нейтралӣ монодентатӣ амал мекунад. Дарозии бандҳои Co-S дар комплекс 2,2397(7) ва 2,331(3) Å буда, аз бандҳои Co-S комплексҳои

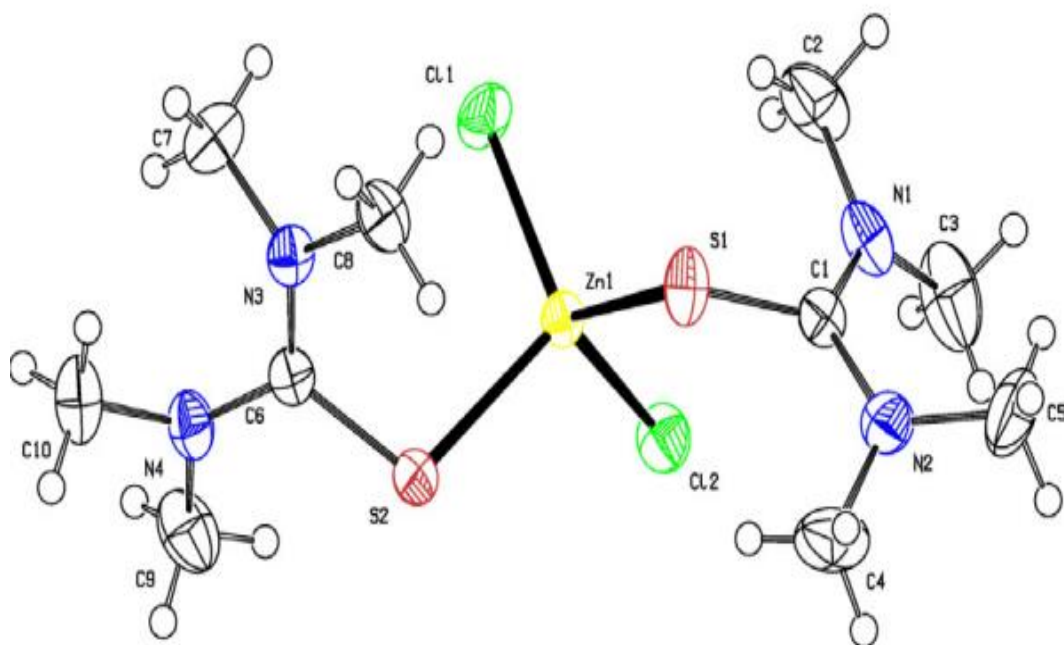
алкилтиомочевина кӯтоҳтаранд, ки хусусияти қавӣ будани δ -бандро нишон медиҳанд. Кунҷҳои валентии S(1)-Co-S(2), Cl(1)-Co-S(1) ва Cl(2)-Co-S(1) мувофиқан ба 99,10(9), 105,96(3), 115.34(9)° баробар аст. Дар кори [93] комплексҳои ионии кадмийи (II) ва кобалти (II) бо N,N'-диэтилтиомочевина дар таносуби намаки Cd(II) бо лиганд 1:2, намаки Co(II) ва лиганд 2:4 синтез карда шудаанд. Ин муаллифон қайд намудаанд, ки координатсияшавии молекулаҳои (detu) бо ионҳои Cd(II) ва Co(II) тавассути атомҳои сулфурӣ гурӯҳи функционалии тионӣ (C=S) ба амал меояд. Бо ҳар ду металл чортоӣ молекулаҳои (detu) координатсия шудааст.

Таҳқиқот оид ба синтез ва сохти пайвастаҳои комплекси хлориди руҳи (II) ва хлориди кадмийи (II) бо сианиди калий ва N,N'-диэтилтиомочевина дар муҳити метаноли гузаронида шудааст [94]. Дар натиҷаи синтез ва таҳқиқот чунин пайвастаҳои комплекси ба даст овардаанд: $[Zn(detu)_4](CN)_2$ ва $[(CN)(detu)Cd(\mu-CN)_2Cd(CN)(detu)]$. Структураи пайвастаҳои комплекси дар расми 1.3. оварда шудааст.



Расми 1. 3. –Структураи пайвастаҳои комплекси $[Zn(detu)_4](CN)_2$ (a) ва $[(CN)(detu)Cd(\mu-CN)_2Cd(CN)(detu)]$ (б)

Чуноне, ки аз структураи ин пайвастаҳо маълум аст, молекулаҳои N,N'-диэтилтиомочевина бо руҳи (II) ва кадмийи (II) тавассути атомҳои сулфур пайваст мешаванд. Дар пайвастаи (б) ионҳои сианид ҳамчун лиганди купрукчавӣ иштирок намудааст. Дар қори [95] низ комплексҳои тионии руҳи (II), ки формулаи умумии $[ZnL_2Cl_2]$ доранд (L=N-метилтиомочевина (Metu), N,N'-диметилтиомочевина (Dmtu), тетраметилтиомочевина (Tmtu), N,N'-диэтилтиомочевина (Detu) ва диазинан-2-тиомочевина (Diaz)), дар натиҷаи реаксияи $ZnCl_2$ бо тионҳои мувофиқ дар муҳити метанолӣ ба даст оварда шудаанд. Онҳо бо усулҳои таҳлили элементӣ, спектроскопияи инфрасурх (СИ) ва резонанси магнитии ядрой (РМЯ) ва дутои онҳо $[(Tmtu)_2ZnCl_2]$ ва $[(Diaz)_2ZnCl_2]$ тавассути кристаллографияи рентгенӣ тавсиф карда шуданд. Маълумоти спектралӣ аз он шаҳодат медиҳанд, ки координатсияшавии тионҳо бо руҳи (II) тавассути атоми сулфур ба амал меояд. Структураҳои кристаллии комплексҳо бо муҳити координатсияи тетраэдри атомҳои руҳ бо кунҷҳои валентӣ аз 99,33(5) то 116,81(7) тавсиф шудаанд, ки структураи молекулавии $[(Tmtu)_2ZnCl_2]$ дар расми 1.4. оварда шудааст.



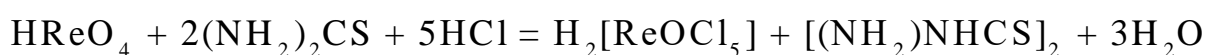
Расми 1. 4.–Структураи молекулавии $[Zn(Tmtu)_2Cl_2]$ бо нақшаи пурраи рақамгузори атомҳо

Дар корҳои [92] ва [95] дуто ва дар кори [94] чорто молекулаҳои ҳосилаҳои тиомочевина бо руҳи (II) координатсия шудааст. Ин шояд ба ионҳои хлорид (Cl⁻) ва сианид (CN⁻) дахл дошта бошад.

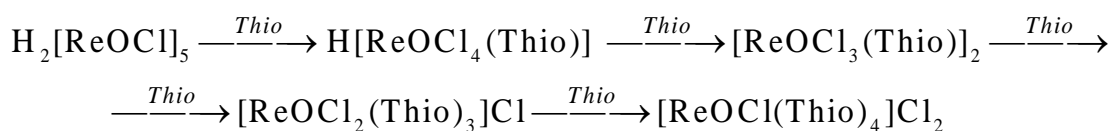
1.2. Синтези пайвастаҳои комплекси Re(I, III, V) бо тиомочевина ва ҳосилаҳои он

Дар байни пайвастаҳои органикии сулфурдор тиомочевина ва ҳосилаҳои он ҷойи муҳимро ишғол мекунад. Синтези (тавлифи) якумини тиомочевина ва ҳосилаҳои он дар соли 1870 иҷро карда шуда буд ва то ин вақт ин қисми химияи органикӣ диққати мутахассисонро ба худ ҷалб менамояд. Диққати мутахассисон ба ин пайвастаҳо бо доштани хосиятҳои фаъоли физиологӣ асос карда шудааст. Тиомочевина барои синтези тиолҳо, моддаҳои рангкунанда, катрони сунъӣ, барои истехсоли моддаҳои доруворӣ, барои ҷудокунии парафинҳо, ба сифати реагент барои бо усули фотометрӣ муайян намудани Bi, Os, Re, Ru истифода бурда мешавад [96]. Ионҳои металлҳо бо тиомочевина ва ҳосилаҳои он комплексҳои таркиб ва сохти гуногундоштаро ҳосил мекунанд, ки ин равандҳо дар химияи таҳлилӣ барои экстраксия ва концентронидани металлҳо истифода мешаванд [97]. Тиомочевина ва ҳосилаҳои он реагентҳои муҳим барои сифатан ва миқдоран муайян кардани рений дар химияи таҳлилӣ мебошанд [98].

Комплексҳои рений (V) бо тиомочевина ҳангоми омехтакунии маҳлулҳои H₂[ReOCl₅] ва тиомочевина ё маҳлулҳои HReO₄ ва тиомочевина дар муҳити 8 н HCl аз ҷониби Борисова Л. В. ва Рябчиков Д. И. синтез карда шуданд [106, 107]. Дар ин ҳолат, тиомочевина барқароркунанда мебошад:



Ба фикри ин муаллифон, ҳосилшавии комплексҳои тиомочевинии рений (V) тадричан дар марҳилаҳои зерин ба амал меояд:

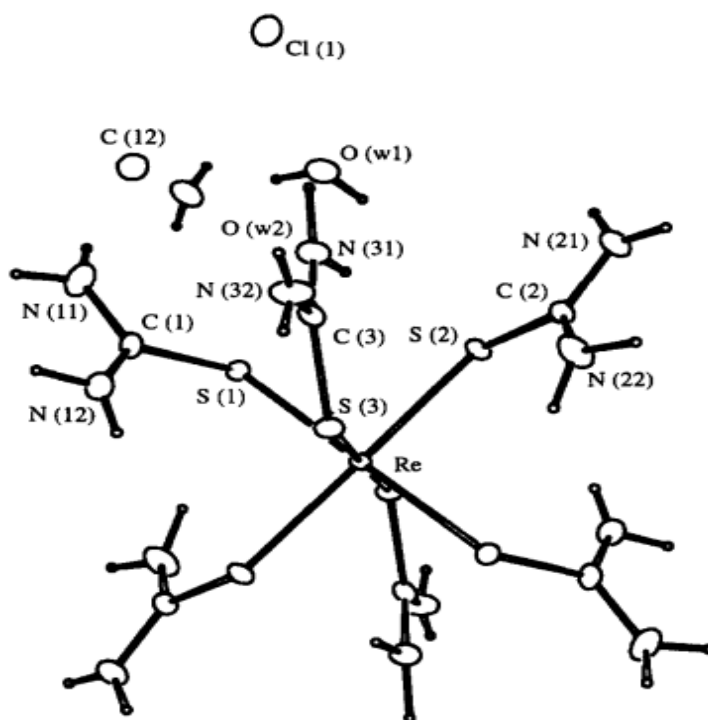


Пайвасти комплекси таркибаш $[\text{ReOCl}(\text{Thio})_4]\text{Cl}_2$ кристаллҳои қаҳваранги цилонок дошта, дар зери таъсири кислотаи хлорид тиомочевина пайдарпай аз сфераи дохилии комплекс берун мешавад ва дар натиҷаи реаксия $\text{H}_2[\text{ReOCl}]_5$ ҳосил мешавад. Мавҷудияти $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$ -бо спектри хоси он ба таври спектрофотометрӣ исбот карда шуд. Дар зери таъсири об ба комплекси чор ҷойивазшудаи окохлориди рений (V) бо тиомочевина гидролизи он ба амал меояд:

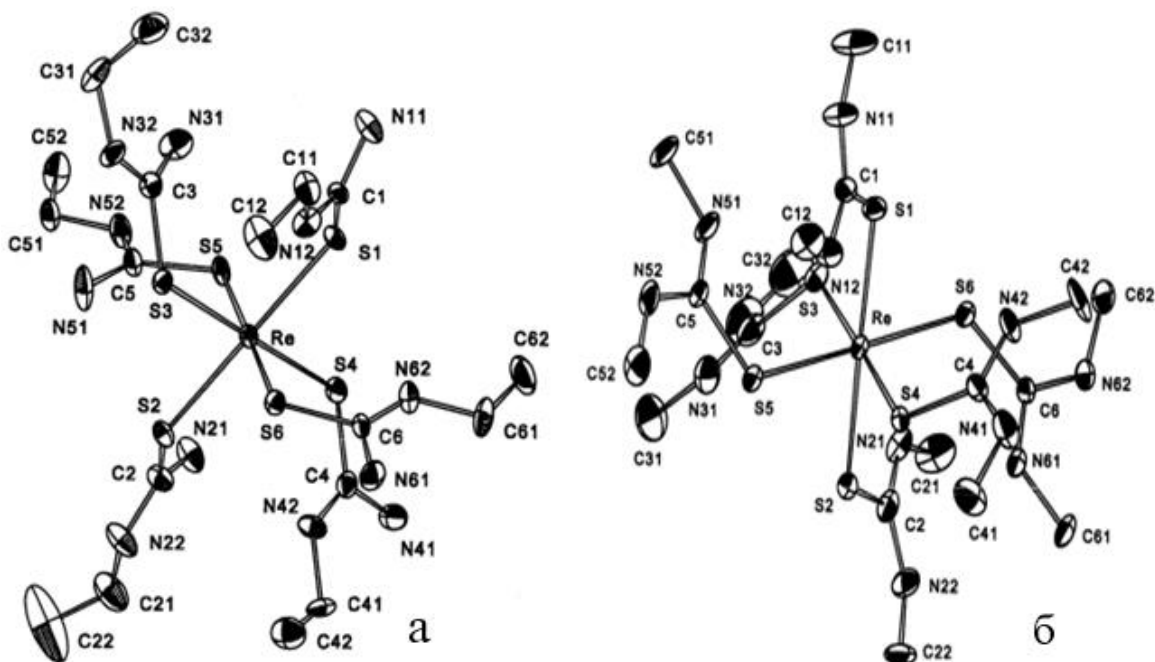


Дар қорҳои [101,102] оид ба ҳосилкунии комплексҳои тиомочевина бо рений(IV), синтез ва муайянкунии комплекси рений (III) бо тиомочевина гузоришҳо мавҷуданд [103]. Мувофиқи усули синтезе, ки Л.И. Евтеев истифода намуда буд, дараҷаи оксидшавии рений дар комплекси тиомочевинагии он метавонад танҳо ба панҷ баробар бошад. Аммо натиҷаи таҳқиқоти қорҳои [104-107] нишон медиҳад, ки онҳо ба синтез ва омӯзиши комплексҳои рений, ки эҳтимолан ҳамчун моддаҳои аввала барои синтези радиофармпрепаратҳо муфиданд, як қатор комплексҳои нави $\text{Re}(\text{III})$ -ро бо тиомочевина ва ҳосилаҳои он синтез карда, хосиятҳои умумии физикӣ-химиявии онҳоро мавриди омӯзиш қарор додаанд. Комплексҳои синтезкардашуда формулаи умумии $[\text{Re}^{\text{III}}\text{L}_6]^{3+}$, ки L-тиомочевина (tu), N-метилтиомочевина (Metu), N-этилтиомочевина (Ettu), N-аллилтиомочевина (Atu) ва N, N-диметилтиомочевина (Me_2tu) мебошад, бо усулҳои гуногун синтез карда шуданд. Муаллифон тавассути таҳлили элементӣ, термӣ, спектроскопияи электронӣ ва инфрасурх, андозагирии кондуктометрӣ, спектрҳои резонанси парамагнитии электронӣ (РПЭ) ва рентгенноструктурӣ таркиби моддаҳои синтезкардашударо омӯхта, муайян намудаанд, ки формулаи комплексҳои $\text{Re}(\text{III})$ бо тиомочевина ва ҳосилаҳои он чунин аст: $[\text{Re}(\text{tu})_6]\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Re}(\text{Metu})_6](\text{PF}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Re}(\text{Ettu})_6](\text{PF}_6)_3$, $[\text{Re}(\text{Me}_2\text{tu})_6](\text{PF}_6)_3$, $[\text{Re}(\text{Atu})_6](\text{PF}_6)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ва $[\text{Re}(\text{Atu})_6]\text{Cl}_3$. Аз рӯи таҳқиқотҳои

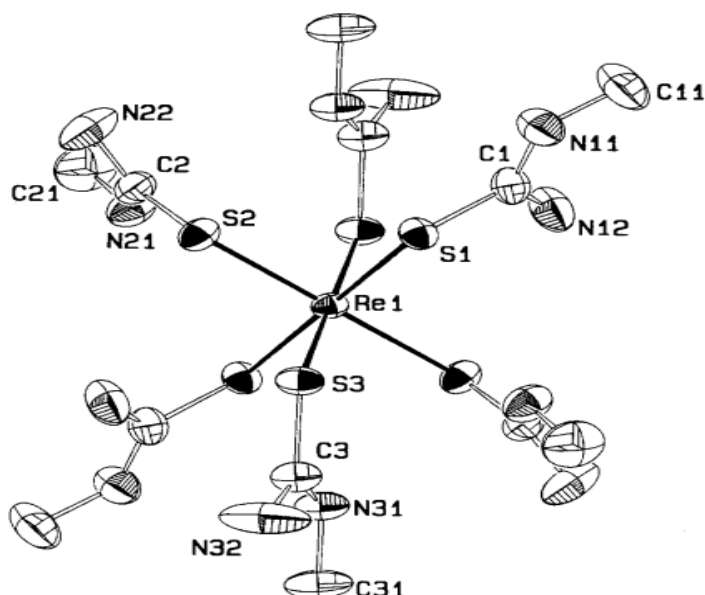
гузаронидашуда, муйян намудаанд, ки молекулаи лигандҳо бо иони Re^{III} тавассути атоми S (ҳар як лиганд шаштоғӣ) координатсия шудаанд. Сохти структурии баъзе комплексҳо муайян намудаанд, ки чунин аст:



Расми 1. 5.–Структураи комплекси $[\text{Re}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_6]\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

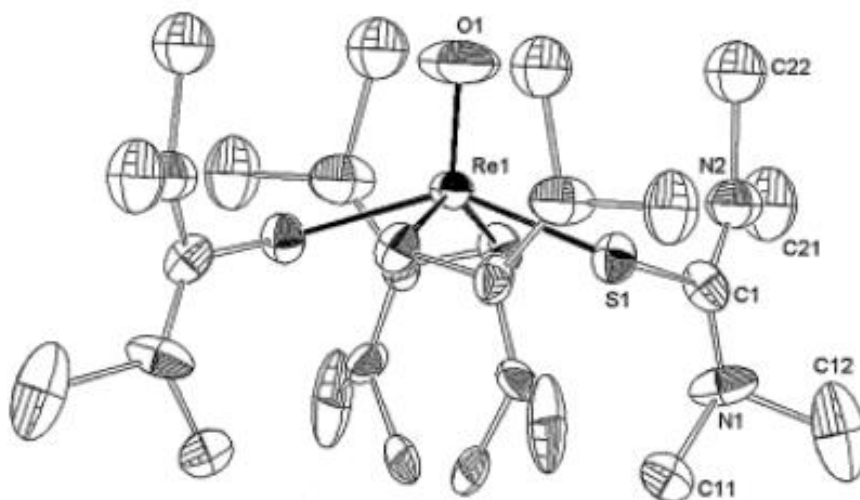


Расми 1. 6. – а-структураи ионии комплекси $[\text{Re}(\text{Ettu})_6](\text{PF})_3$, $[\text{Re}(\text{SC}(\text{NH}_2)\text{NHC}_2\text{H}_5)_6]^{3+}$; б-структураи ионии комплекси $[\text{Re}(\text{Me}_2\text{tu})](\text{PF})_3$, $[\text{Re}(\text{SC}(\text{NHCH}_3)_2)_6]^{3+}$



Расми 1. 7. –Структураи ионии комплекси $[\text{Re}(\text{Metu})_6](\text{PF}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $([\text{Re}(\text{Metu})_6]^{3+})$

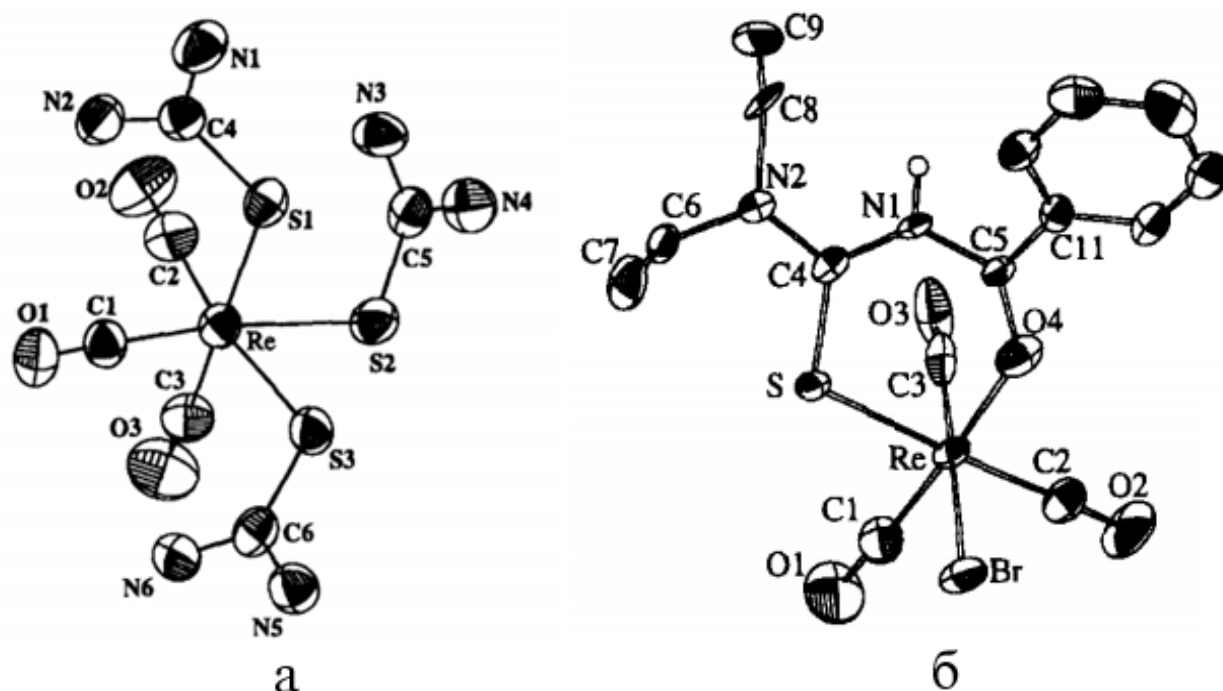
Дар кори [108] бо ҳамон шароити таҷрибавӣ, ки $[\text{Re}^{\text{III}}(\text{tu})_6]\text{Cl}_3$ синтез [104] карда шудааст, тетраметилтиомочевинаро истифода намуда, оксо-комплекси $\text{Re}(\text{V})$ -ро синтез намудаанд, ки формулааш чунин $[\text{ReO}(\text{Me}_4\text{tu})_4](\text{PF}_6)_3$ буда, структураи ионии ин комплекс дар расми 1.8. оварда шудааст. Ин пайвасти комплекси хамчун моддаи аввала барои синтез намудани дигар пайвастиҳои комплекси $\text{Re}(\text{V})$ бо роҳи иваз кардани лиганд дар маҳлули ацетон истифода намуда, пайвастиҳои $[\text{Re}_2^{\text{VO}}_3(\text{Et}_2\text{dtc})_2](\text{PF}_6)$, $[\text{Re}^{\text{VO}}_2(\text{en})_2](\text{PF}_6)$ ва $[\text{Re}^{\text{VO}}_2(\text{py})_4](\text{PF}_6)$, ки қаблан маълум буд, дар шароити нарм бо баромади зиёд ва бо осонӣ синтез карда мешаванд [109].



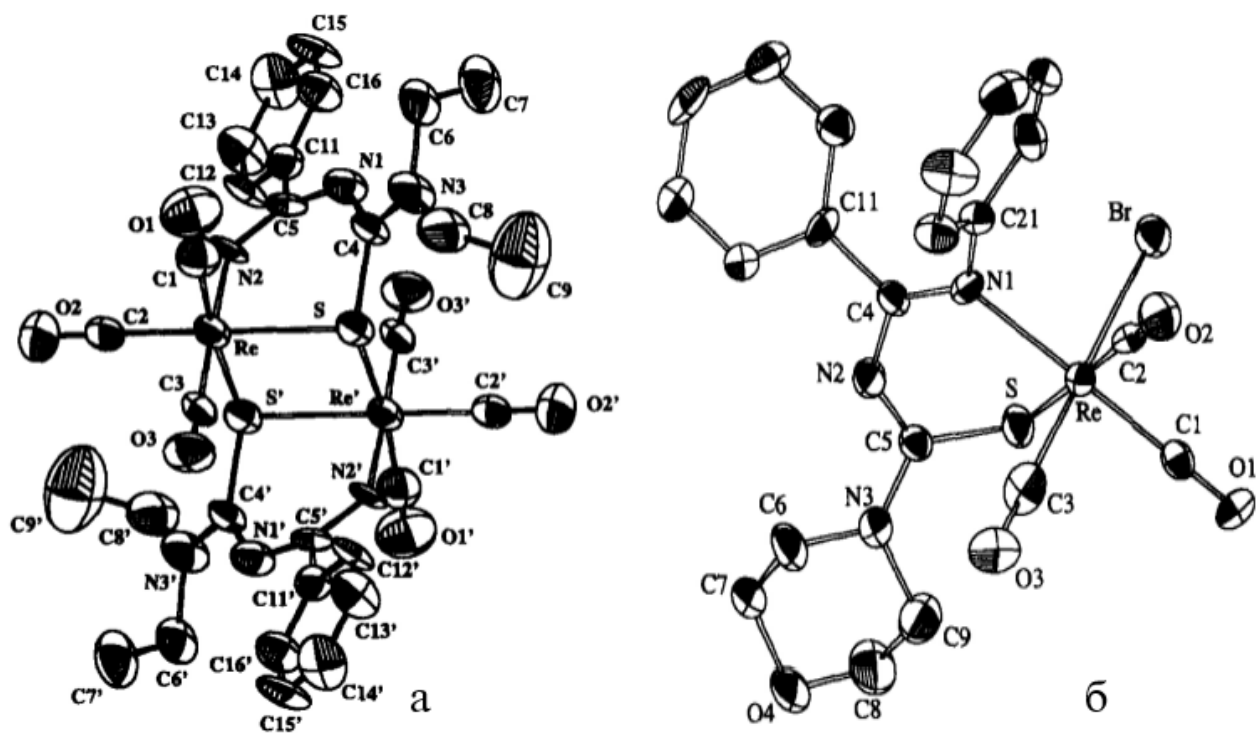
Расми 1. 8. –Структураи ионии $([\text{ReO}(\text{Me}_4\text{tu})_4]^{3+})$ дар комплекси $[\text{ReO}(\text{Me}_4\text{tu})_4](\text{PF}_6)_3$

Нишон дода шудааст, ки анионҳои $[M(CO)_3X_3]^{2-}$ ($M = Re$; $X = Br$) маводи хуби ибтидоӣ барои синтези пайвастиҳои комплекси минбаъдаи трикарбонилии рений(I) мебошанд [110]. Тиомочевина ва ҳосилаҳои он қобилият доранд, ки бромидлигандҳоро аз таркиби $[Re(CO)_3Br_3]^{2-}$ дар шароити нарм фишурда бароварда, комплексҳои нави трикарбонилии рений(I)-ро, ба монанди $[Re(CO)_3(tu)_3]^+$ ($tu =$ тиомочевина), $[Re(CO)_3Br(HEt_2btu)]$ ($H_2Et_2btu = N,N$ -диэтилбензоилтиомочевина), $[Re(CO)_3(HEt_2tcb)]_2$ ($H_2Et_2-tcb = N,N$ -диэтилтиокарбамоилбензамидин), $[Re(CO)_3Br(Me_4tu)_2]$ ($Me_4tu =$ тетраметилтиомочевина) ва $(Et_4N)[Re(CO)_3Br(morph tcbph)]$ ($N(N$ -морфолинилтиокарбонил)- N' -фенилбензамидин) ҳосил кунанд [111,112]. Комплекси анионии рений(I) $fac-[Re(CO)_3Br_3]^{2-}$ бо тиомочевина (tu), N,N -диалкилбензоилтиомочевина (HR_2btu) ва N,N -диалкилтиокарбамоилбензамидин ($HR_1_2tcbR^2$) таъсир карда, комплекси нави як- (моно-) ва дуядроии рений (I)-ро ҳосил мекунад. $Fac-[Re(CO)_3(tu)_3](NO_3)$ аз комплекси $fac-[Re(CO)_3Br_3]^{2-}$ тавассути таҳшиншавии $AgBr$, пас аз илова кардани $AgNO_3$ ва реаксияи минбаъда бо тиомочевина ҳосил карда мешавад. Ин пайвасти бо як молекулаи $(Et_4N)NO_3$ дар якҷоягӣ кристалл ҳосил намуда, гуруҳи фазоии моноклиниро доро мебошад, ки параметрҳои элементарии ячейкашон ба $P2_1/n, a=14,675(3)$, $b=13,372(1)$, $c=28,841(7)$ Å, $\beta=102.53(1)^\circ$, $Z=8$ баробаранд. Дарозии миёнаи банди $Re-S$ 2,529Å^o -ро ташкил медиҳад. N,N -диалкилбензоилтиомочевина бо $(Et_4N)_2[Re(CO)_3]Br_3$ ба реаксия рафта, комплекси нейтралӣ $[Re(CO)_3Br(HR_2btu)]$ -ро ҳосил мекунад. Ин лиганд бо рений (I) бидентатӣ координатсия мешаванд, аммо бидуни депротонизатсия, ки барои ин синфи лигандҳои хелатӣ ғайриоддӣ аст. Кристаллҳои $[Re(CO)_3Br(HEt_2btu)]$ дорои гуруҳи фазоии триклинӣ буда, бо бузургҳои $P1$, $a=8,080(2)$, $b=9,254(3)$, $c=13,761(5)$ Å, $\alpha=76.60(2)$, $\beta = 88.66(2)$, $\gamma = 70.92(3)^\circ$, $Z=2$ ифода мегардад. Бо тиокарбамоилбензамидинҳо вобаста ба талаботи стерикӣ лигандҳои алоҳида комплексҳои таркиби гуногун ҳосил мекунанд. Пайвасти дуядроии $[Re_2(CO)_6-iEt_2tcbH]_2$ бо ёрии

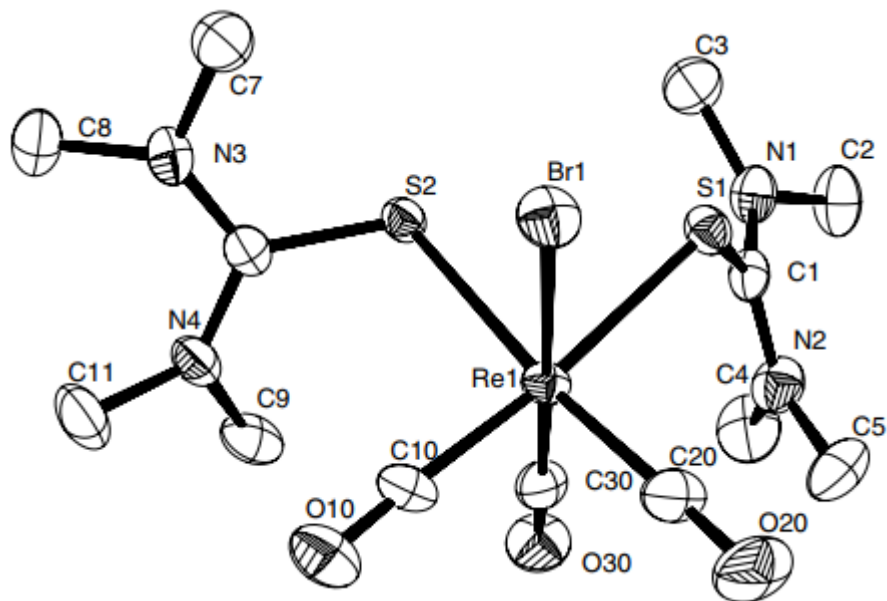
N, N-диэтилтиокарбамоилбензамидинат (Et₂tcbH-) ба даст оварда мешавад, ки кристаллҳои он гуруҳи фазоии моноклинии $P2_1/c$, $a=10,859(4)$, $b=17.409(2)$, $c=9.159(5)$ Å, $\beta=79.15(2)^\circ$, $Z=2$ -ро дорад. Ҳар ду атоми рений бо се карбонили руйи ҳам ҷойгиршуда ва лигандҳои алоҳидаи депротонишудаи Et₂tcbH координатсия мешаванд. Атомҳои сулфурӣ ин лигандҳо ҳамчун кӯпрӯкҷаи байни марказҳои металлӣ амал карда, ҳалқаи чорӯзвараи Re₂S₂-ро ташкил медиҳанд. Дар ин системаи ҳалқавӣ ду дарозии банди Re-S (2,507(2) ва 2,545(2), Å) каме фарқ мекунад. Комплекси анионии яқдурой танҳо бо лиганди бензамидинии N(N-морфолинилтиокарбонил)-N'-фенилбензамидин (Hmorphtcbph) ҳосил мекунад. Кристаллҳои (Et₄N)[Re(CO)₃Br(morphtcbph)] дар гуруҳи фазоии триклинии $P1$, $a=10.018(4)$, $b=10.065(4)$, $c=16.720(7)$ Å, $\alpha=80.90(3)$, $\beta=79.82(3)$, $\gamma=70,81(4)^\circ$, $Z=2$ қарор доранд. Массофаи рений-сулфур 2,476(2) Å мебошад. Структураи пайвастиҳои комплекси муайян намудаанд, ки дар расмҳои 1.9.–1.11. оварда шудааст [111].



Расми 1. 9. –а) структураи катионии комплекси [Re(CO)₃(tu)₃](NO₃); б) структураи комплекси [Re(CO)₃Br(HEt₂btu)]. Атомҳои гидроген ба назар гирифта нашудааст



Расми 1. 10. –а) структураи катионии комплекси $[\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{HEt}_2\text{tcbb})_2]$; б) структураи комплекси $(\text{Et}_4\text{N})[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{morphctcbph})]$. Атомҳо гидроген ба назар гирифта нашудааст

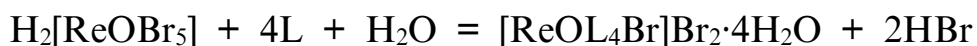
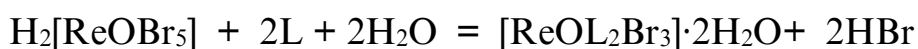


Расми 1. 11. –Структураи молекулаи $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}(\text{Me}_4\text{tu})_2]$

Атоми рений тавассути ҷойгиршавии сатҳӣ се ғуруҳи карбонилӣ, ду лиганди (Me_4tu) ва як бромид лигандро дар ҷойгиршавии каме таҳрифшудаи октаэдрӣ координатсия мекунад. Дарозии банди $\text{Re}-\text{C}$ аз 1,894(4) то 1,920(5) Å-ро ташкил медиҳад. Қимати миёнаи масофаи $\text{Re}-\text{S}$

2,529 А°-ро ташкил медиҳад, ки ин нисбат ба $[\text{ReO}(\text{Me}_4\text{tu})_4](\text{PF}_6)_3$ (2.339(3) А°) [108] каме дарозтар аст [112].

Муаллифони кори [113] пайвастаҳои комплекси хлорид ва бромиди Re(V) бо атсетилтиомочевина дар муҳити 5 мол/л HBr ва 6 мол/л HCl дар таносубҳои 1:1 то 1:5 синтез намуда, таркиби химиявии онҳоро муайян намудаанд, ки чунин аст: $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{ReOL}_2\text{Br}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{ReO}(\text{OH})_2\text{L}_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ва $[\text{ReO}(\text{OH})_2\text{L}_2\text{Br}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Аз рӯи таҳқиқоти спектри инфрасурхи атсетилтиомочевина ва пайвастаҳои комплекси ба дастовардашуда муайян намудаанд, ки молекулаи атсетилтиомочевина тавассути атомҳои сулфур бо Re(V) пайваст мешавад. Дар кори [114] пайвастаҳои комплекси оксобромиди Re(V) -ро бо N,N -этилтиомочевина бо таносубҳои 1:2 1:5 дар муҳити 7 мол/л HBr синтез намудаанд. Аз рӯи таҳлилҳои элементӣ ва спекроскопияи инфрасурх (СИ) таркиби пайвастаҳоро муқаррар намудаанд, ки формулаи онҳо чунин $[\text{ReOL}_2\text{Br}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{ReOL}_4\text{Br}]\text{Br}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ буда, реаксияҳои зерин мегузаранд:



Муқоисаи спектри инфрасурхи координатсиянашудаи Enthio бо спектри комплекси рений(V) нишон додааст, ки дар спектри комплекси раҳҳои фурубарии алоҳидаи лиганд бетағйир мемонанд ва баъзе раҳҳо тарафи ҳудуди баландбасомадӣ ва ҳам пастбасомадӣ майл мекунанд. Дар спектри ИС-и комплекси синтезшуда раҳҳои ба гурӯҳи тионҳо тааллуқдошта (630 ва 725 см^{-1}) ба майлқунии пастбасомадӣ дучор шуда, мумкин аст, ки бо раҳҳои дар 550 см^{-1} буда, омехта шаванд. Ин натиҷаҳо, инчунин аз байн рафтани майлқунии пастбасомади дигар раҳҳои фурубарӣ, ки дар онҳо гурӯҳи тиоамидӣ сахм мегузорад, иштироки атоми сулфури гурӯҳи тионии Enthio -ро дар координатсия бо рений (V) тасдиқ мекунанд. Дар спектри ИС-и комплекси оксобромиди дуивазшаванда дар 970 см^{-1} раҳи шадидияташ баланд мушоҳида мешавад, ки онро метавон ба лапишҳои валентии $\nu(\text{Re}=\text{O})$ мансуб донист ва дар спектри комплекси

чоривазшаванда ин раҳ дар 950 см^{-1} пайдо мешавад. Дар асоси тадқиқоти кондуктометрӣ муайян карда шудааст, ки дар ҳалқунандаи ДМФА комплекси $[\text{ReOL}_2\text{Br}_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ҳамчун электролитҳои навъи 1:1 рафтор мекунад. Ин далел эҳтимолан бо иваз шудани як иони галогенид аз ҷониби молекулаи ДМФА алоқаманд аст. Комплекси $[\text{ReOL}_4\text{Br}]\text{Br}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ хосиятҳои электролити навъи 1:3-ро нишон медиҳад.

1.2.1. Омӯзиши раванди комплексҳосилшавии Re(V) бо тиомочевина ва ҳосилаҳои он дар маҳлул

Тиомочевина, N- ва N,N'-ҳосилаҳои он дар молекулашон якчанд атомҳои донорӣ (N, S ва баъзеашон N, S ва O) дошта, онҳо синфи лигандҳои тиоамидро ташкил медиҳанд, ки бо як қатор металлҳои интиқоли пайваستاҳои сершумори координатсиониро ҳосил мекунанд.

Дар қорҳои [115,116] раванди комплексҳосилшавии рений (V) бо тиомочевина ва N, N-этилентиомочевина дар муҳити 6 мол/л HCl бо усули потенциометрӣ бо истифода аз электроди оксиду барқароршавии ин лигандҳо ва бо усули спектрофотометрӣ дар ҳарорати 298 K омӯхта шудааст. Таҳлили ин қорҳо нишон медиҳад, ки константаҳои умумии ҳосилшавии комплексҳои оксохлоротиомочевинагӣ ва оксохлоро-N,N-этилентиомочевинии рений (V) чунин мебошад: барои тиомочевина- $\beta_1=(2,8\pm 0,3)\cdot 10^3$; $\beta_2=(3,6\pm 0,5)\cdot 10^5$; $\beta_3=(3,6\pm 0,7)\cdot 10^6$; $\beta_4=(3,5\pm 0,4)\cdot 10^7$; N,N-этилентиомочевина- $\beta_1=(7,2\pm 0,3)\cdot 10^3$; $\beta_2=(5,6\pm 0,5)\cdot 10^6$; $\beta_3=(3,5\pm 0,7)\cdot 10^8$; $\beta_4=(1,9\pm 1)\cdot 10^9$. Дар қори [117] таъсири ҳароратро ба раванди комплексҳосилшавии рений (V) бо тиомочевина ба назар гирифта, дар ҳудуди ҳароратҳои 273-338 K омӯхтаанд. Дар ҳароратҳои 273, 288 панҷ, дар ҳароратҳои 298, 308 чор ва дар ҳароратҳои 318-338 се то зарраҳои комплекси ҳосил шуда, бо афзудани ҳарорат қимати константаҳои устуворӣ барои ҳамаи шакли комплексҳо кам гардидааст. Онҳо дар мавриди титронидани потенциометрии системаи R-S-S-R/RS (RS—тиомочевина) бо $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ тағйирёбии рангро аз сурх ба бунафш аз бунафш ба кабуд аз кабуд ба сабз мушоҳида намудаанд, ки ба ақидаи ин

муаллифон шаҳодати комплексҳосилшавии зинагӣ мебошад. Дар ин кор бо истифодаи қимати константаҳои комплексҳо бузургҳои термодинамикии раванди комплексҳосилшавиро ҳисоб намудаанд, ки дар ҷадвали 1.1. оварда шудааст.

Ҷадвали 1. 1.–Функсияҳои термодинамикии раванди ҳосилшавии комплексҳои оксохлоридо-тиомочевинагии рений (V) дар муҳити 6 мол/л HCl дар ҳарорати 298 K

Таркиби пайвастаҳо	-ΔH, кҶ/мол	-ΔG, кҶ/мол	ΔS, Ҷ/мол·K
[ReOLCl ₄] ⁻	28,9	20,7	-27,5
[ReOL ₂ Cl ₃]	29,9	14,5	-51,7
[ReOL ₃ Cl ₂] ⁺	14,1	10,7	-11,5
[ReOL ₄ Cl] ²⁺	5,8	9,2	11,4

Далели афзоиши қиматҳои ΔG-ро ҳангоми ҳангоми зиёдшавии молекулаҳои координатсияшудаи тиомочевина эҳтимолан бо афзоиши таъсири омилҳои стерикӣ ҳангоми ворид шудани молекулаҳои минбаъдаи ин моддаи органикӣ нисбат додаанд.

Дар кори [118] бошад, комплексҳосилшавии рений (V)-ро бо тиомочевина дар муҳитҳои 4, 5, 7, 8 мол/л HCl ва 6 ва 7 мол/л HBr омӯхтаанд. Он тағйирёбии рангҳо, ки дар кори [125] ба амал омадааст, дар ин кор низ мушоҳида намудаанд. Бо афзоиши консентратсияи HCl аз 4 мол/л то 8 мол/л дар маҷмӯъ, камшавии миқдори pK_i-и пайвастҳои оксохлоротиомочевинии рений (V) ба назар мерасад. Ин далелро муаллифон чунин шарҳ додаанд, ки на танҳо бо тағйирёбии таркиби ионии муҳит, балки афзоиши рақобат байни ионҳои хлорид ва тиомочевина барои ҷой дар сфераи координатсионии заррачаи комплексӣ ба амал меояд. Раванди ҳосилшавии комплексҳои оксобромотиомочевинии рений(V) ба ҳосилшавии комплексҳои оксохлоро-тиомочевинӣ шабоҳат дорад ва инчунин баргарданда аст. Муқаррар гардидааст, ки дар ҳудуди ҳарорати 273-318 K дар системаи H₂[ReOBr₅]-тиомочевина-7 мол/л HBr чор,

дар ҳудуди ҳарорати 328-338К се шакли комплексӣ ҳосил шудаанд. Дар муҳити 6 мол/л HBr, новобаста аз ҳарорат, панҷ шакли комплексӣ ҳосил мешавад. Муқоисаи қимати константаҳои комплексҳои оксохлоро ва оксобромотиомочевинии рений(V) дар ҳудуди ҳароратҳои 273-338 К дар муҳити 6 мол/л HCl ва HBr нишон медиҳад, ки константаҳои комплексҳои оксобромотиомочевинагӣ нисбат оксохлоро-тиомочевинагӣ зиёд аст. Дар ин кор инчунин комплексҳосилшавии рений(V) бо 2-пиридилтиомочевина дар муҳити 6 мол/л HCl бо усулҳои гуногуни спектрофотометрӣ омӯхта шудааст. Муайян кардаанд, ки рений(V) бо 2-пиридилтиомочевина ду шакли комплекси ҳосил мекунад, ки қимати константаҳои он чунин аст: $pK_1 = 2,67$; $pK_2 = 2,19$.

Ҳосилшавии комплексҳои оксохлоротиомочевинии рений (V) метавонад ба консентратсияи ионҳои гидроген, ки ба ҷараёни равандҳои гидролитӣ таъсир мерасонанд, вобаста аст. Ин нуқтаро ба назар гирифта, Аминҷонов А. О. ва дигарон дар кори [119] раванди комплексҳосилшавиро дар системаи $H_2[ReOCl_5]$ -тиомочевина-5 мол/л HCl-1 мол/л LiCl дар ҳарорати 308 К омӯхтаанд. Ҳангоми титронидан потенциометрӣ тағйирёбии ранги маҳлуло мушоҳида намудаанд, ки ба корҳои [117,118] монанд аст. Дар ин маврид панҷто заррачаи комплексӣ ҳосил шудааст, ки қимати константаҳои онҳо чунин аст: $K_1 = 6,03 \cdot 10^3$; $K_2 = 6,31 \cdot 10^2$; $K_3 = 1,02 \cdot 10^2$; $K_4 = 47$; $K_5 = 41$.

Дар корҳои [120-124] раванди комплексҳосилшавии Re(V) бо N,N' – этилентиомочевана дар муҳитҳои 6, 5 ва 4 мол/л HCl дар ҳудуди ҳароратҳои 273-338 К омӯхта шудааст. Таҳлили ин корҳо нишон медиҳад, ки бо зиёдшавии ҳарорат дар ҳар се муҳит устувории комплексҳои ҳосилшуда кам гардидааст. Инчунин ба устувории пайвастиҳои комплекси ҳосилшуда дар ин шароит на танҳо ҳарорат, балки консентратсияи кислотаи хлорид низ то андозае таъсир мерасонад. Ҳангоми гузаштан аз 4 мол/л ба 5 мол/л ва аз 5 мол/л ба 6 мол/л қиматҳои pK_1 ва pK_2 кам мегардад. Аммо қиматҳои pK_3 , pK_4 ва pK_5 аз консентратсияи кислотаи хлорид характери экстремалӣ дорад.

Яке аз ҳосилаи дигари тиомочевина ин N-атсетилтиомочевина (атсетилтиокарбамид) мебошад, ки дар молекулааш ба ғайр аз атоми N ва S боз атоми O дорад, яъне дар маҷмуъ, чор атоми донорӣ дорад ва метавонад бо бисёр металлҳо пайвастаҳои комплексӣ ҳосил кунад. Раванди комплексҳосилшавии он бо рений (V) дар муҳити 6 мол/л кислотаи гидрогенхлорид дар ҳудуди ҳароратҳои 288, 298, 308, 318 ва 338 К омӯхта шудааст [125-127]. Муаллифон қайд кардаанд, ки таҳқиқоти гузаронидашуда нишон медиҳад, ки раванди комплексҳосилшавии рений (V) бо ин моддаи органикӣ зинагӣ гузашта, дар ҳароратҳои 288-308 К панҷ ва дар ҳароратҳои 318, 338 [126, 127] чор шакли комплексӣ ҳосил мешавад. Аз натиҷаи ин корҳо дида мешавад, ки қимати константаҳои устувориҳои комплексҳои оксохлоро-N-атсетилтиомочевинии рений (V) дар ҳарорати 288 К нисбат ба ҳароратҳои 298, 308, 318 ва 338 К хурд мебошад. Қиматҳои константаҳои ҳарорати 308 К нисбат ба 298 К хурд мебошанд. Ин қиматҳо дар 318 К нисбат ба 308 К афзудаанд ва дар 338 К нисбат ба 318 К бошад, кам гардидаанд. Яъне вобаста ба зиёдшавии ҳарорат як қонуниятӣ муайян дида намешавад. Муаллифон дар корҳои [128-133] ин равандро дар муҳити 5 мол/л кислотаи гидрогенхлорид дар ҳудуди ҳароратҳои 273-338 К омӯхтаанд. Таҳлили ин корҳо нишон медиҳад, ки бо зиёдшавии шумораи лигандҳои пайвастшуда қимати pK_i -комплексҳо новобаста ба ҳарорат кам шудааст. Аммо зиёдшавии ҳарорат аз 273 то 338 К ба қимати pK_i -комплексҳо бо як қонуниятӣ муайян таъсир накардааст.

Яке аз ҳосилаи дигари тиомочевина, ин N, N'-диэтилтиомочевина мебошад, ки раванди комплексҳосилшавии он бо рений (V) дар муҳити 6, 5 ва 4 мол/л HCl дар ҳароратҳои гуногун [134-136] омӯхта шудааст. Натиҷаи ин таҳқиқотҳо нишон медиҳад, ки бо афзудани ҳарорат аз 273 то 338 К қимати pK_i -и комплексҳо кам мегардад. Аммо бо кам шудани консентратсияи кислотаи гидрогенхлорид аз 6 мол/л ба 5 мол/л lgK_i -и комплексҳо зиёд мешавад, ки ин қонуниятҳо дар корҳои [119-121] ба назар мерасанд [134, 135]. Таъсири ҳарорат ба раванди комплексҳосилшавӣ дар

кори [135] дарҷ гардида бо истифодаи қиматҳои сахҳгардидаи $\lg K_i$ бузургиҳои ΔH , ΔG ва ΔS -и комплексҳои Re(V)-N,N' -диэтилтиомочевинаро ҳисоб намудаанд, ки дар ҷадвали 1. 2. оварда шудааст.

Ҷадвали 1.2.–Характеристикаҳои термодинамикии раванди ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси ренийи (V) бо N, N'-диэтилтиомочевина дар муҳити 6 мол/л HCl

Таркиби пайваст	ΔH , кҶ/мол	ΔG , кҶ/мол	ΔS , Ҷ/(мол·К)
$[\text{ReOLCl}_4]^-$	-32,50	-23,29	-25,56
$[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$	-24,48	-14,62	-20,12
$[\text{ReOL}_3\text{Cl}_2]^+$	-19,02	-7,73	-16,72
$[\text{ReOCl}_4]^{2-}$	-16,25	-7,7	-13,95
$[\text{ReOCl}_5]$	-14,47	-6,28	-10,22

Аз муқоисаи бузургиҳои термодинамикии кори мазкур бо ин бузургиҳо дар кори [117] ба хулоса омадан мумкин аст, ки устувории комплексҳои Re(V)-N,N' -диэтилтиомочевина нисбат ба устувории комплексҳои Re(V) -тиомочевина зиёд аст. Доҳилшавии радикалҳои алкили (CH_3 - ва ё C_2H_5 -) ба ба молекулаи тиомочевина ба ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси устувор бо Re(V) мусоидат мекунад.

Дар кори [136] раванди комплексҳосилшавӣ дар муҳити 4 мол/л HCl ва ҳарорати 298 К омӯхта шудааст. Муқоисаи бузургиҳои $\lg K_i$, ки дар муҳити 5 мол/л HCl ёфта шудаанд, бо қиматҳои $\lg K_i$, ки дар муҳити 4,0 мол/л HCl ҳисоб гардидаанд, нишон медиҳад, ки камшавии концентратсияи кислотаи гидрогенхлорид ба 1,0 мол/л ба камшавии қимати $\lg K_i$ ҳамаи зарраҳои комплексӣ мусоидат мекунад. Масалан, андозаи $\lg K_i$ дар 298 К аз 5,08 то 3,78 меафзояд ва бузургиҳои $\lg K_2$, $\lg K_3$, $\lg K_4$ мутаносибан 1,53, 1,33 ва 1,26 маротиба кам мешаванд. Далели камшавии $\lg K_i$ -ро ҳангоми гузариш аз 5 мол/л HCl то 4 мол/л бо афзоиши равандҳои гидролитикӣ зимни кам шудани концентратсияи кислота шарҳ додан мумкин аст.

Таҳлили ин адабиётҳо нишон медиҳад, ки устувории комплексҳои рений (V) бо ин моддаҳои органикӣ на фақат ба ҳарорат ва консентратсияи кислота, балки ба радикалҳои, ки ба таркиби молекулаи тиомочевина дохил мешаванд, вобастагӣ дорад. Устувории комплексҳои рений (V) бо ин моддаҳои органикӣ чунин тағйир меёбад:

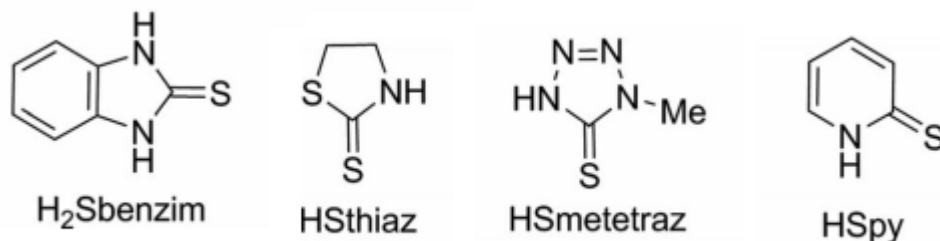
Тиомочевина $< N, N$ – этилентиомочевина $< N, N$ – диэтилтиомочевина

1.2.2. Синтез ва омӯзиши комплексҳосилшавии $Re(I, V)$ бо лигандҳои ҳалқавии дорои гурӯҳи функционалии тионӣ ($>C=S$)

Яке аз моддаҳои ҳалқавии гурӯҳи тионидошта ($>C=S$) ин тиопирин (1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион) мебошад, ки дар молекулаи он ду атоми N ва як атоми S мавҷуд буда, бо металлҳои пайвастҳои гуногуни комплекси ҳосил мекунад. Раванди комплексҳосилшавии ин модда бо $Re(V)$ дар муҳитҳои гуногуни кислотаи хлорид (аз 1 мол/л HCl то 6 мол/л) бо усули потенциометрӣ дар ҳудуди ҳароратҳои $0-65^\circ C$ омӯхта шудааст [137]. Сараввал баргардандагии раванди оксидшавии тиопиринро ба дисулфидҳои мувофиқ дар муҳити HCl ва ҳароратҳои гуногун муайян намудаанд. Аз таҳлили ин адабиёт маълум мешавад, ки кам шудани консентратсияи HCl аз 6 то 2 боиси зиёд шудани устувории шаклҳои комплекси алоҳида мегардад. Ҳамин тариқ, қимати pK_1 дар $273 K$ аз 5,33 то 6,82 меафзояд. Аз сабаби гузариши раванди гидролитикӣ муайян кардани pK_1 дар муҳити 1 мол/л HCl имконнопазир аст. Новобаста ба муҳит ва ҳарорат қимати pK -и зинагии комплексҳо кам мешавад. Идомаи ин таҳқиқот дар қори [138] ба назар мерасад, ки дар он раванди комплексҳосилшавӣ бо $Re(V)$ ба ғайр аз муҳити 7-8 мол/л HCl , инчунин дар муҳитҳои 1-8 мол/л HBr низ омӯхта шудааст. Таҳлили ин қор нишон медиҳад, ки дар системаи $H_2[ReOBr_5]$ -1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион- n мол/л HBr вобаста ба консентратсияи HBr ва ҳарорат якчанд шаклҳои пайвастаҳои комплекси ҳосил мешаванд. Дар муҳити 5 ва 3 мол/л HBr дар ҳудуди ҳароратҳои $273-328K$, муҳити 4 мол/л HBr ва ҳудуди $273-318K$ панҷ шакли комплекси, ҳароратҳои $328-338K$ бошад, чор шакли

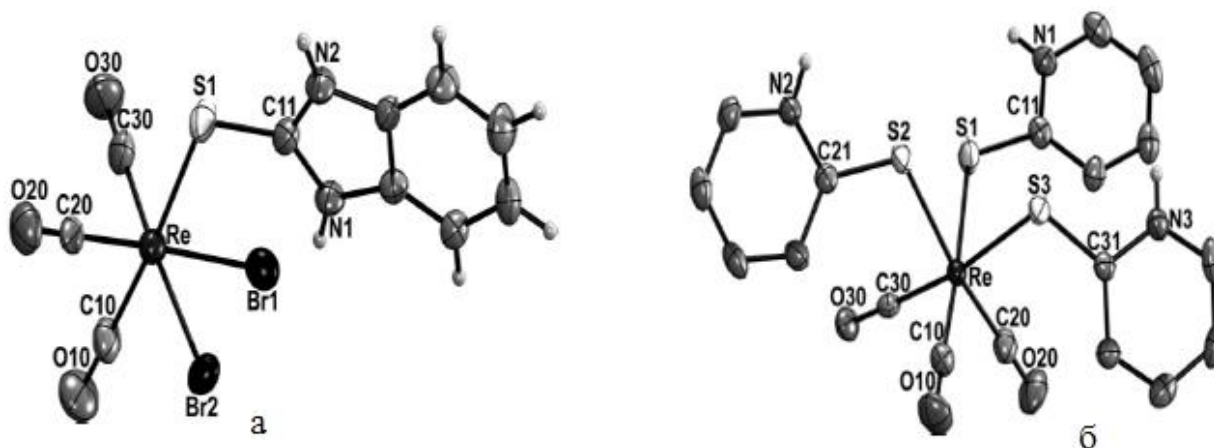
комплексӣ дарёфт карда шудааст. Дар муҳити 2 мол/л HBr дар ҳароратҳои 273-318K чор шакли комплексӣ ва дар 328-338K ду шакли комплексҳо ҳосил гардидааст. Инчунин дар муҳити 1 мол/л HBr дар ҳарорати 273–338K ҳосилшавии се шакли комплексӣ мушоҳида шудааст. Муқоисаи корҳои [137] ва [138] нишон медиҳад, ки pK_i комплексҳои оксохлоротиопиринии Re(V) дар ҳамагон як шароит (6 мол/л HCl ва HBr; T=273-338 K) нисбат ба pK_i комплексҳои оксобромотиопиринии Re(V) хурд мебошад.

Муаллифони кори [139] пайвастаҳои комплекси трикарбонилии Re(I)-ро бо як қатор N-гетеросиклҳо, мисли 2-меркаптобензимидазол ($H_2Sbenzim$), 2-меркаптотиазолин ($HSthiaz$), 5-меркапто-1-метилтетразол ($HSmetetraz$) ва 2-меркаптопиридин ($HSpy$), ки ин моддаҳо тионҳо номидан беҳтар аст, зеро аксари онҳо дар ҳолати саҳт қарор доранд [140-141], синтез намуда, бо усулҳои гуногун таркиби онҳо муайян намудаанд. Формулаи ин лигандҳо дар зер оварда шудааст:

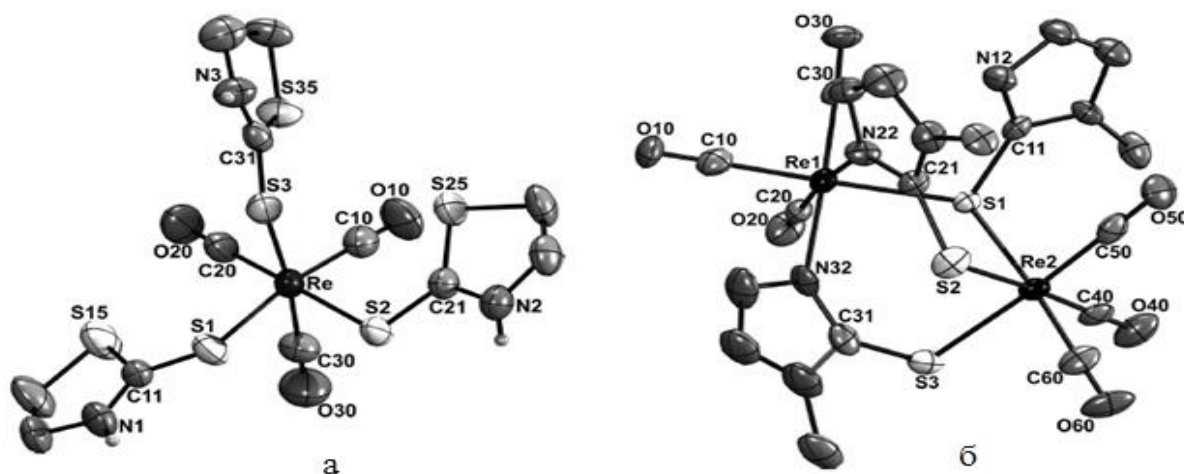


Ҳангоми таъсири $(NEt_4)_2[Re(CO)_3Br_3]$ бо лигандҳои $H_2Sbenzim$, $HSthiaz$ ва $HSmetetraz$ дар муҳити метанолӣ (вақти гузариши реаксия 10 дақиқа) пайвастаҳои комплекси таркибашон $(NEt_4)[Re(CO)_3Br_2(H_2Sbenzim)]$ (1), $[Re(CO)_3(HSthiaz)_3]Br$ (2) ва $(NEt_4)[Re_2(CO)_6(\mu-S-Smetetraz-\kappa S)(\mu-N,S-Smetetraz-\kappa S,N)_2]$ (3) ҳосил шудааст. Аз сабаби он ки аниони $[Re(CO)_3Br_3]^{2-}$ бо $HSpy$ дар муҳити метанолӣ бо суръати хеле суст ба реаксия рафта, пас аз 10 дақиқа моддаҳои ибтидоӣ барқарор шудаанд, реаксияро дар муҳити тетрагидрофуран бо давомнокии вақти гузариши реаксия (5 соат) гузаронида, пайвастаи комплекси $[Re(CO)_3(HSpy)_3]Br$ (4)-ро ба даст овардаанд. Дар пайвастаҳои комплекси 1, 2 ва 4 лигандҳо тавассути

гурӯҳи функционалии тионӣ ($>C=S$) пайваст шудаанд. Аммо ҳангоми реаксия $HSmetetraz$ бо $(NEt_4)_2[Re(CO)_3Br_3]$ депротонизатсия шуда, маҳсули бадастомада комплекси димерӣ мебошад (пайвасти комплекси 3). Молекулаи $HSmetetraz$ тавассути атомҳои NS координатсия шудааст. Ду молекулаи лиганд ду атоми ренийро бо иштироки NS купрукчавӣ ва сеюмаш танҳо тавассути атоми сулфур пайваст мекунанд. Формулаи структурии ионии пайвастаҳои комплекси 1-4 дар расмҳои 1.12. ва 1.13. оварда шудааст.



Расми 1. 12. –Структураи ионии $[Re(CO)_3Br_2(H_2Sbenzim)]^-$ (а); $[Re(CO)_3(HSpy)_3]^+$ (б)



Расми 1. 13. –а) Структураи катионии $[Re(CO)_3(HSthiaz)_3]^+$; (б) структураи ионии $[Re_2(CO)_6(\mu-S-Smetetraz-\kappa S)(\mu-N,S-Smetetraz-\kappa S,N)_2]^-$

Дар кори [143] пайвастаҳои комплекси метилмеркаптобензимидазолии рений (V) инчунин комплексҳои аммиакӣ ва тиосианатии онҳо дар муҳити 6,5 ва 3 мол/л НГ (НГ=HCl, HBr) синтез карда шуда, аз рӯйи спектрҳои инфрасух (СИ) ва таҳлили элементӣ таркиби

пайвастаҳоро муқаррар намудаанд, ки чунин аст: $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$ (1); $[\text{ReOL}_2\text{Br}_3]$ (2); $[\text{ReOL}_2(\text{OH})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (3); $[\text{ReOL}_2(\text{OH})_2\text{Br}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4); $[\text{ReO}(\text{SCN})\text{L}_2\text{Cl}_2]$ (5); $[\text{ReO}(\text{SCN})\text{L}_2\text{Br}_2]$ (6); $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_4(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_4$ (7); $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_4(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_4$ (8); $[\text{Re}_2\text{O}_3(\text{SCN})_2\text{L}_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ (9); $[\text{Re}_2\text{O}_3(\text{SCN})_2\text{L}_4(\text{NH}_3)_2]\text{Br}_2$ (10). Ҳамин тариқ, таҳқиқотҳои ин муаллифон нишон медиҳанд, ки дар комплексҳои синтезшуда метилмеркаптобензимидазол тавассути атоми сулфур координатсия мешавад.

Муаллифи [144] бо истифода аз электроди лигандӣ дар асоси R-S-S-R/RSH, ки RSH-2-меркаптоимидазол мебошад, бо усули протензиометрӣ раванди комплексҳосилшавии рений(V)-ро дар муҳити 6 мол/л HCl дар ҳудуди ҳароратҳои 273-338 К омӯхта, қиматҳои константаҳои зинагии ҳосилшавии комплексҳоро бо усули Беррум маълум намудаанд. Дар қори [145] ин раванд дар муҳити 6 мол/л HCl дар ҳарорати 298 К бо 1-метил-2-меркаптримидазол ва дар қори [160] дар муҳити 5 мол/л HCl, ҳароратҳои 273-338 К омӯхта шудааст. Муқоисаи қорҳои [144] ва [145] нишон медиҳад, ки қиматҳои K_1 , K_2 ва K_3 -и комплексҳои 2-меркаптоимидазолии рений(V) нисбат ба ҳамин бузургҳои комплексҳои 1-метил-2-меркаптоимидазолии он дар шароитҳои монанд (298 К) хурд буда, K_4 зиёд мебошад. Ба ақидаи муаллифи қори [144] сабаб дар он аст, ки дохилшавии радикали метилӣ (CH_3^-) ба ҳалқаи имидазолӣ зичии абри электронӣ дар атоми сулфур афзуда, хосияти донории 1-метил-2-меркаптоимидазол нисбат ба 2-меркаптоимидазол зиёд мешавад. Муқоисаи натиҷаҳои таҳқиқотҳои қори [146] ва [145] нишон медиҳад, ки қимати константаҳои устувории комплексҳои оксохлоро-1-метил-2-меркаптоимидазолии рений(V), ки дар муҳити 5 мол/л HCl ҳосил мешавад, нисбат ба устувории комплексҳои дар муҳити 6 мол/л HCl ҳосилшаванда зиёд мебошад. Ҳамин тавр, камшавии концентратсияи кислота аз 6 мол/л то 5 мол/л ба афзоиши K_1 8,3, K_2 4,8, K_3 5,6 ва K_4 3 маротиба оварда мерасонад. Дар қори бошад [147], бо истифодаи электроди лигандии [R-S-S-R]/R-S (R-S дар ин ҷо 1-этил-2-

меркаптоимидазол) комплексҳосилшавии рений(V) дар муҳитҳои 2-7 мол/л HCl ва ҳудуди ҳароратҳои 273-338 К омӯхта шудааст. Дар ин маврид дар муҳитҳои 7-3 мол/л HCl новобаста ба ҳарорат барои чор зарраҷаи комплексӣ ва дар муҳити 2 мол/л HCl барои се зарраҷаи комплексӣ pK ёфта шудааст. Бо сабабҳои гузаштани равандҳои гидролитикӣ дар ин муҳит қимати pK_1 маълум карда нашудааст. Муқоисаи бузургҳои pK_i муҳити 5 мол/л HCl бо бузургҳои pK_i , муҳити 6 мол/л нишон медиҳад, ки камшавии консентратсияи HCl ба 1 мол/л боиси афзоиши константаҳои зинагии устувории ҳамаи шаклҳои комплексӣ гаштааст. Ҳамин тавр, бузургии pK_1 дар 273 К аз 6,17 то 6,69 меафзояд, ва бузургҳои pK_2 , pK_3 ва pK_4 мутаносибан 0,04; 0,06; 0,56 зиёд мегарданд. Муқоисаи бузургҳои K_i барои комплекси 1-этил-2-меркаптоимидазоли рений(V) бо бузургҳои K_i барои комплекси 2-меркаптоимидазоли рений (V) [144] нишон медиҳанд, ки устувории комплексҳои 1-этил-2-меркаптоимидазолӣ нисбат ба комплекси 2-меркаптоимидазолӣ зиёд аст. Дар 288К бузургии K_1 барои комплекси 1-этил-2-меркаптоимидазолӣ ба $6,17 \cdot 10^5$ баробар бошад, пас барои комплекси 2-меркаптоимидазолӣ ин бузургӣ $1,9 \cdot 10^5$ -ро ташкил медиҳад. Дар ҳамин ҳарорат, қиматҳои K_3 мутаносибан ба $2,4 \cdot 10^4$ ва $6,8 \cdot 10^3$ баробаранд. Муқоисаи натиҷаҳои кори [147] бо корҳои [145, 146] нишон медиҳад, ки устувории комплексҳои оксохлоро-рений(V) бо 1-этил-2-меркаптоимидазол нисбат ба устувории комплексҳои 1-метил-2-меркаптоимидазоли он зиёд мебошад. Дар кори [148] натиҷаи таҳқиқотҳо оид ба комплексҳосилшавии рений(V) бо 4-метил-1,2,4-триазолтиол-5 (4-МТТ) ва дар [149] бо 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиол-5 (3-Э-4-МТТ) дар муҳити 6 мол/л HCl бо истифода аз электроди лигандӣ дар асоси ин моддаҳои органикӣ ва шакли оксидшудаи онҳо омӯхта шудааст. Дар ин корҳо [148,149] усули титронидани потенциометрӣ истифода шуда, таҳқиқотҳо дар ҳудуди ҳароратҳои 273-338К гузаронида шудааст. Дар

натичаи муқоисаи ин ду қор маълум гардид, ки дар ҳамаи ҳароратҳои омӯхташуда қимати константаҳои устувории зинагии комплексҳои оксохлоро-(3-Э-4-МТТ)-и рений(V) нисбат ба комплексҳои оксохлоро-(4-МТТ)-и он зиёд аст. Қимати K_1 ва K_2 дар ҳарорати 298 К барои комплексҳои оксохлоро-(4-МТТ) ба $1,58 \cdot 10^3$ ва $4,68 \cdot 10^2$ баробар бошад, барои комплексҳои оксохлоро-(3-Э-4-МТТ)-и ин қиматҳо ба $7,24 \cdot 10^3$ ва $2,45 \cdot 10^3$ баробар аст. Сабаби ин шояд дохилшавии радикали этил ба молекулаи (4-МТТ) бошад.

Муаллифони қори [150] пайвастаҳои комплекси хлориди рений(V) дар муҳити 6 мол/л HCl ва бромиди онро дар муҳити 7 мол/л HBr бо 2-тиоксантин синтез намуда, таркиби онҳоро аз рӯи таҳлили элементи муайян намудаанд, ки чунин аст: $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{ReOL}_2\text{Br}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{ReO}(\text{OH})\text{L}_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $[\text{ReO}(\text{OH})\text{L}_2\text{Br}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Барои муайян намудани координатсияшавии молекулаҳои лиганд спектрҳои инфрасурхи моддаҳои аввала ва пайвастаҳои синтезшударо омӯхта, мӯйян намудаанд, ки тавассути атоми сулфури гурӯҳи тионӣ координатсия мешаванд.

1.3. Электродҳои оксиду барқароршавӣ дар асоси шаклҳои тиомочевина ва ҳосилаҳои он

Тиомочевина ва ҳосилаҳои он дар маҳлулҳои обӣ вобаста ба pH-и маҳлул метавонад дар шакли тион-тиол $[-\text{NH}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-]$ ва $[-\text{N}=\text{C}(\text{SH})-\text{NH}-]$ таавтомерҳо мавҷуд бошанд. Бо зиёд шудани кислотанокии муҳит, онҳо шакли тионии худро нигоҳ медоранд [151–155] ва қобилияти хуби ҳосилкунии комплексҳо бо иштироки гурӯҳи тионҳо ($\text{R}=\text{S}$), ки координатсия аз ҳисоби атоми сулфур ба амал меояд, [156] доранд. Муаллифони қори [157] мувозинати таавтомерии тион-тиоли тиомочевинаро бо усулҳои спектроскопияи комбинатсионӣ (СК) ва спектроскопияи ултрабунафш (СУ) дар об ва маҳлулҳои обӣ-спиртӣ омӯхтаанд. Спиртҳои метанол, этанол, пропанол-1, пропанол-2 ва барои

протонизатсияи тиомочевина дар об ва маҳлулҳои обӣ-спиртӣ кислотаи гидрогенхлорид истифода шудааст. Натиҷаи ин таҳқиқот нишод медиҳад, ки дар қатори "об-метанол-этанол-пропанол–спирти изопропил" афзоиши миқдори шакли тиолӣ ва коҳиши шакли тионии тиомочевина мушоҳида мешавад. Илова кардани кислотаи гидрогенхлорид ба маҳлулҳое, ки аз тиомочевина дар об ё дар маҳлулҳои обӣ-спиртӣ иборатанд, боиси афзудани таркиби тионӣ ва кам шудани таркиби тиолии тиомочевина мегардад.

Дар кори [158] қайд гардидааст, ки дар байни системаҳои электроде, ки барои омӯхтани раванди комплексҳосилшавӣ металлҳо истифода мешаванд, ҷои муҳимро системаҳои оксидшавӣ-барқароршавие, ки моддаҳои органикӣ ташкил медиҳанд ва махсусан электродҳо дар асоси пайвастаҳои сулфурдори органикӣ ва шаклҳои оксидшудаи онҳо ишғол мекунанд. Дар кори [159] низ гуфта шудааст, ки барои муайян кардани константаҳои устувории пайвастаҳои координатсионӣ дар муҳити обӣ ва ғайриобӣ электродҳои оксидшавӣ-барқароршавӣ дар асоси пайвастаҳои органикии дорои сулфур ва шаклҳои оксидшудаи онҳо истифодаи васеъ доранд.

Яке аз пайвастаҳои органикии сулфурдор ин тиомочевина ва ҳосилаҳои он мебошад, ки дар асоси онҳо дар муҳитҳои гуногуни маҳлулҳо электродҳои лигандии оксидшавӣ-барқароршавӣ ба амал оварда шуда, бо металлҳои гуногун раванди комплексҳосилшавии онҳо омӯхта шудааст. Ҳангоми таъсири мутақобилаи тиомочевина ва ҳосилаҳои он бо оксидкунандаҳо, онҳо то ба дисулфидҳои мувофиқ оксид мешаванд [160,161]. Муаллифони кори [162] потенциали оксидшавӣ-барқароршавии системаҳои тиол-дисулфидҳои гуногунро муайян кардаанд. Онҳо дар муҳити кислотаи сулфат ($pH=0,37$) таҳқиқот бурда муайян намудаанд, ки бузургии потенциали нормалии тиомочевина-формадиндисулфид ба 418 мВ баробар аст. Инчунин қайд намудаанд, ки ба таркиби тиомочевина ворид шудани радикалҳои алкилӣ аввал боиси кам шудани потенциали

нормали системаҳои оксидшавӣ-барқароршавӣ ва баъдан афзудани он мегардад. Хамин тавр, барои N-метилтиомочевина қимати потенциали стандартӣ (E^0) ба 413 мВ баробар буда, ин бузургӣ барои N-этил ва N-алилтиомочевина мувофиқан ба 409 мВ ва 427 мВ баробар мебошад. Дар кори [163] бо усули потенциометрӣ бо истифодаи электроди платинагӣ системаи оксидшавӣ-барқароршавии тиомочевина (Tu), тиосемикарбазид (Tsc), N-фенилтиомочевина (Phtu), N-ацетилтиомочевина (Atu) ва шаклҳои оксидшудаи онҳо дар муҳити 1 мол/л HCl дар ҳарорати $25,0 \pm 0,1$ °C омӯхта шудааст. Барои муайян кардани раванди баргардандагӣ дар система ($RSSR^{2+}+RS+1M$ HCl) ва барои ҳосил намудани дисулфидҳои мувофиқ маҳлули йод (I_2) ва пероксиди гидроген ҳамчун моддаҳои оксидкунанда истифода шудааст. Муаллифони ин кор муайян кардаанд, ки системаҳои Red/Ox-и Tu ва Tsc бо дисулфидҳои худ потенциали устувор ва такроршавандаро нишон медиханд, аммо системаҳои оксидшавӣ-барқароршавии дар асоси Phtu ва Atu ноустувор буда, ба таъзия дучор мешаванд.

Дар кори [164] барои таҳияи электроди лигандии оксидшавӣ-барқароршавӣ дар асоси N-ацетилтиомочевина ва шакли оксидшудаи он раванди оксидшавии N-ацетилтиомочевина дар муҳити 6 мол/л HCl дар ҳарорати 298 K таҳқиқот гузаронидаанд. Бо усули графикӣ потенциали стандартии электроди N-ацетилтиомочевина ва шакли оксидшудаи онро муайян намудаанд, ки ба 230 ± 10 мВ баробар мебошад. Дар кори [163] бошад, қимати потенциали стандартии ин электрод ба $341,5 \pm 3,9$ баробар мебошад, ки шояд фарқияти ин қиматҳо ба муҳити омӯхташуда вобаста бошад. Муаллифони кори [165] муайян намудаанд, ки ҷуфти N,N-этилентиомочевина-бис-N,N-этиленформаидиндисулфиди қобилияти додани потенциали устувор дар электроди платинагиро дорад ва потенциали стандартии он (E^0) барои системаи дисулфидии N,N-этилтиомочевина-бис-N,N-этиленформаидиндисулфид дар муҳити 6 мол/л HCl ба 0,446 В баробар аст. Муаллифони корҳои [166-168] раванди

оксидшавии N,N-диэтилтиомочевинаро бо усули титронидани потенциометрӣ дар муҳити 5 ва 6 мол/л HCl дар ҳудуди ҳароратҳои 273-338 К омӯхтаанд. Ҳангоми таҳқиқоти таҷрибавӣ массаи баркашҳои гуногуни моддаи зикршударо истифода намуда, ба сифати оксидкунанда I₂ ва K₂Cr₂O₇ (0,1н) истифода шудааст. Бо натиҷаи таҷрибаҳои бисёрқарата нишон додаанд, ки новобаста ба табиати оксидкунанда ва массаи баркаши N,N –диэтилтиомочевина ҳар як молекулаи лиганди органикӣ бо гузариши як электрон оксид мешавад. Аз таҳлили ин адабиётҳо мушоҳида мешавад, ки потенциалҳои стандартии N,N-диэтилтиомочевина ва шакли оксидшудаи он вобаста ба муҳит дар ҳароратҳои якхела аз ҳам фарқ мекунанд. Масалан, барои ҳарорати 273 К дар муҳити 5 мол/л HCl ин қимат ба 423,80±0,31 мВ баробар буда, дар муҳити 6 мол/л HCl қимати 431,91±0,25мВ-ро соҳиб мегардад.

1.4. Хулосаҳо оид ба баррасии адабиёт

Аз таҳлили сарчашмаҳои адабиёти дар боло овардашуда оид ба комплексҳосилшавии Re(I, III, V) бо тиомочевина, N-алкил ва N,N'-диалкил ҳосилаҳои он, хулосаҳои зеринро баровардан мумкин аст:

-пайвастаҳои комплекси Re(I, III, V) бо тиомочевинаю баъзе N-алкил ва N,N-диалкилҳосилаҳои он дар маҳлули кислотагӣ ва дар ҳолати сахт хуб омӯхта шудаанд; дар шакли сахт Re(I, III, V) бо тиомочевина ва ҳосилаҳои он вобаста ба атомҳои донории таркиби лигандҳо комплексҳои моно ва биядроиро ҳосил мекунанд, ки дар онҳо ин лигандҳо тавассути атоми сулфур монодентатӣ ва дар баъзе мавридҳо тавассути атоми сулфур, нитроген бидентати координатсия шудаанд;

- баъзе пайвастҳои комплекси синтезшуда ҳамчун моддаҳои аввала барои синтези радиофармпрепаратҳо муфиданд;

-маълумот дар бораи муайян намудани потенциали электродии тиомочевина ва баъзе ҳосилаҳои он вучуд дорад, аммо маълумот оид ба қимати потенциали электродии N-метил (Mtu) ва N-этилтиомочевина (Etu)

дар муҳитҳои гуногуни кислотаи хлорид ва дар ҳудуди васеи ҳарорат мавҷуд нест.

-омӯзиши раванди комплексҳосилшавии $Re(V)$ бо тиомочевинаю баъзе N -алкил ва N,N -диалкилҳосилаҳои он дар муҳитҳои гуногуни кислотагӣ (HCl , HBr), қимати константаҳои устуворӣ вобаста ба таъсири ҳарорат ва консентратсияи кислота, бузургиҳои термодинамикӣ мавҷуд буда, ин маълумотҳо оид ба раванди комплексҳосилшавии $Re(V)$ бо N -метил (Mtu) ва N -этилтиомочевина (Etu) вучуд надорад.

Дар робита ба гуфтаҳои дар боло овардашуда, омӯзиши раванди баргардандагӣ ва муайян намудани потенциали электродии N -метил (Mtu) ва N -этилтиомочевина (Etu), инчунин омӯзиши раванди комплексҳосилшавии $Re(V)$ бо ин лигандҳои органикӣ, муайян намудани таъсири табиати лигандҳои органикӣ, консентратсияи ҳалқунанда, ҳарорат ба устувории комплексҳо, бузургиҳои термодинамикии онҳо вазифаи муҳим аст, ки ҳалли онҳо аҳамияти васеи назариявӣ ва амалӣ дорад. Ин масъалаҳо дар кори диссертатсионии пешниҳодшуда баррасӣ карда мешаванд.

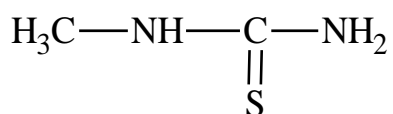
БОБИ II. ҚИСМИ ТАҶРИБАВӢ

2.1. Усули гузаронидани таҷрибаҳо ва моддаҳои истифодашуда

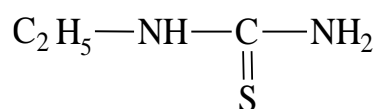
Раванди комплексҳосилкунии Re(V) бо N-метил (Mtu) ва N-этилтиомочевина (Etu) дар концентратсияҳои гуногуни маҳлулҳои HCl бо истифодаи электроди оксидшавӣ-барқароршавӣ дар асоси ин моддаҳои органикӣ ва шакли оксидшудаи он таҳқиқ карда шуд. Омӯзиши раванди баргардандагӣ ва муайян намудани потенциали стандартии электроди оксидшавӣ-барқароршавии Mtu ва Etu дар зербоби 3.1-и диссертатсия оварда шудааст. Барои пайдо шудани шакли оксид ва барқароршудаи Mtu ва Etu дар муҳитҳои омӯхташуда ба ячейка маҳлули $0,1\text{н } \text{J}_2$ илова карда шуд, ки дар ин маврид як қисми моддаҳо оксид мешаванд.

Ба сифати моддаҳои аввала $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$, ки бо тартиби [169] синтез карда шудааст, кислотаи хлорид «х.т.» (х.ч), хоқаҳои N-метил ва N-этилтиомочевинаи тамғаи «т.б.т» (ч.д.а.) маҳлули $0,1\text{н}$ -и J_2 (фиксанал) истифода шудааст. N-метилтиомочевина хокаи кристаллӣ буда, ранги сафеди моил ба зарди равшанро дошта, дар об, спирт ва ацетон ҳалшаванда буда, дар эфир камҳалшаванда мебошад. N-этилтиомочевина низ хокаи сафед буда, дар об ва метанол ҳалшаванда мебошад.

Формулаҳои нимструктурии N-метил- ва N-этилтиомочевина чунин аст:



N-метилтиомочевина



N-этилтиомочевина

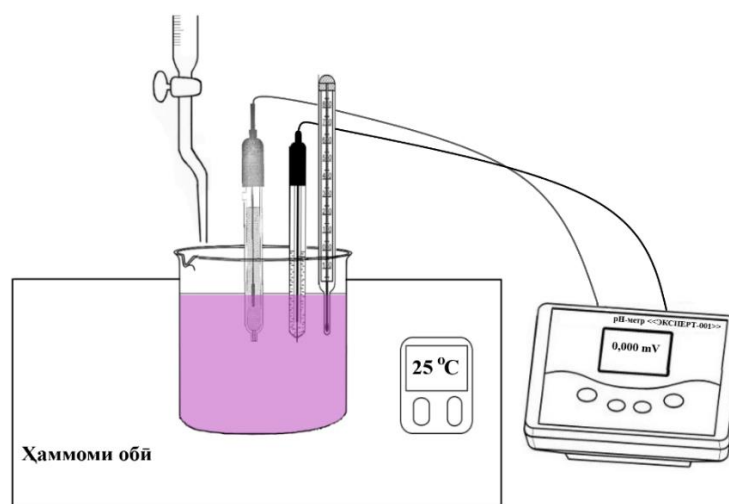
Дар зер баъзе хосиятҳои физикии лигандҳои истифодашуда дар ҷадвал оварда шудаанд (ҷадвали 2.1.) [170]:

Ҷадвали 2. 1. –Хосиятҳои физикии N-метилтиомочевина ва N-этилтиомочевина

Номи модда	Формулаи молекулавӣ	Массаи молекулавӣ	$T_{\text{гудозиш}}$	$T_{\text{қўшиш}}$, дар 760 мм.ст.см.	Зичӣ
Mtu	$\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$	90,15	$118-128^\circ\text{C}$	$141,1^\circ\text{C}$	$1,14 \text{ г/см}^3$
Etu	$\text{C}_3\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$	104,17	$108-110^\circ\text{C}$	$161,1^\circ\text{C}$	$1,19 \text{ г/см}^3$

Концентрация $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ дар маҳлул ба воситаи спектрофотометри тамғаи «S2100+ СРЕКТРОНОМЕТЕР» дар дарозии мавҷи (λ) 480 нм муайян карда шуд. Концентрацияи ибтидоии маҳлули Re^{5+} ва лигандҳо (Mtu ва Eту) ба 0,01 мол/л баробар буд. Титронии потенциометрӣ бо истифодаи элементи гальвани Pt, Red/Ox//AgCl/Ag гузаронида шуд, ки дар ин ҷо Red-Mtu ва Eту, Ox- бис-N-метилформаидиндисулфид ($\text{H}_2\text{DMfds}^{2+}$) ва бис-N-этилформаидиндисулфид ($\text{H}_2\text{DEfds}^{2+}$) мебошад. Ба сифати электроди индикаторӣ пластинкаи платинагӣ ва электроди муқоисавӣ электроди хлорнукрагӣ истифода шуд. Потенсиали система ба воситаи асбоби «Компаратора напряжения Р-3003М1» ва «ЭКСПЕРТ-001» ба кайд гирифта шуд. Барои нигоҳ доштани ҳарорати ячейка ҳаммоми обӣ, ки саҳеҳии он ± 0.1 °C-ро ташкил медиҳад, истифода карда шуд.

Тартиби таҷрибавӣ барои чен кардани потенциали система дар элементи гальванӣ ва ячейкаи электрохимиявӣ дар расми 2.1. нишон дода шудааст.

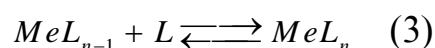
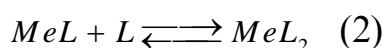
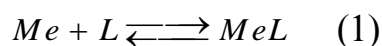


Расми 2. 1. –Дастгоҳҳои таҷрибавӣ ва ячейкаи электрохимиявӣ

$\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ дар муҳити 6 мол/л HCl синтез карда шудааст. Ҳангоми омӯзиши раванди комплексҳосилшавӣ дар муҳитҳои пастар аз 6 мол/л HCl, зимни титронидани потенциометрӣ дар як микробюреткаи дигар оби дистиллат гирифта шуд, то ки дар ячейка концентрацияи кислотаи хлорид доимӣ монад.

2.2. Формулаҳо барои коркарди натиҷаҳои таҷрибавии титронидани потенсиометрӣ ва ҳисобҳои оморӣ (статистика) истифодашуда

Аз таҳлили адабиёт маълум аст, ки раванди комплексҳосилшавии $Re(V)$ бо тиомочевина ва ҳосилаҳои он зинагӣ мегузарад. Аз ин лиҳоз, дар таҳқиқот барои муайян намудани шумораи лигандҳои пайваستшуда ба атоми марказӣ, инчунин қимати қонстантаҳои устуворӣ усули Беррум истифода бурда шуд. Ин аслан усули титронидани потенциометрӣ буда, дар ҳолатҳои истифода мешавад, ки аз рӯи тағйирёбии рН ва ё потенциал консентратсияи мувозинатии лигандӣ дар раванди комплексҳосилшавӣ иштироккунандаро ҳисоб кардан мумкин аст. Мувофиқи ин усул, аз рӯи консентратсияи лиганди озод, ки аллақай маълум аст, қонстантаҳои устувории комплексҳои алоҳидаро дар маҳлул пайдо кардан мумкин аст. Масалан, барои реаксияи комплексҳосилшавии мувозинатии зинагӣ чунин навиштан мумкин аст:



Қонстантаҳои ҳосилшавии комплексҳои алоҳида бо истифода аз консентратсияи мувозинатии лиганд, комплексҳосилкунанда (металл) ва комплекси ҳосилшуда аз рӯи таносуби зерин ёфта мешаванд:

$$k_1 = \frac{[MeL]}{[Me] \cdot [L]} \quad (4)$$

$$k_2 = \frac{[MeL_2]}{[MeL] \cdot [L]} \quad (5)$$

$$k_n = \frac{[MeL_n]}{[MeL_{n-1}] \cdot [L]} \quad (6)$$

Беррум мафҳуми функцияи ҳосилшавиро пешниҳод кардааст, ки он қимати миёнаи лигандҳои пайвастшударо ба як атоми комплексҳосилкунанда (Me), ки ба маҳлул ворид карда шудааст, нишон

медихад, яъне:

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_M} \quad (7)$$

дар ин формула C_L , C_M -концентратсияи аввалаи лиганд ва металл буда (мол/л), $[L]$ -концентратсияи мувозинатии лиганд (мол/л) мебошад.

Дар мавриди гузаронидани таҷрибаҳои мо концентратсияи металл ($Re(V)$) ва концентратсияи лиганд (Mtu ва Etu) маълум буд. Азбаски қимати $[L]$ барои ҳар як таҷриба аз рӯи тағйирёбии потенциал муайян карда мешавад, пас бузургии n -ро ҳисоб кардан имконпазир мегардад. Дар таҳқиқотҳои худ барои муайян намудани қимати $[L]$ аз тағйирёбии потенциал ҳангоми титронӣ формулаи зерин истифода гардид:

$$\lg[L] = \frac{E_{аввала} - E_i}{1.984 \cdot 10^{-4} \cdot T} + \lg C_L^{аввала} + \frac{1}{2} \lg \frac{V_{аввала}}{V_{умуми}} \quad (8)$$

дар ин ҷо: $E_{аввала}$ -потенциали мувозинатии система дар лаҳзаи мавҷуд набудани комплексҳосилкунанда ($Re(V)$); E_i -потенциали мувозинатии система дар ҳар як нуқтаи титронӣ; $C_L^{аввала}$ -концентратсияи ибтидоии Mtu ва Etu ; $[L]$ -концентратсияи мувозинатии Mtu ва Etu ; $V_{аввала}/V_{умуми}$ – таносуби ҳаҷми аввалаи лиганд ба ҳаҷми умумӣ (лиганд ва металл); T – ҳарорате, ки дар он таҷриба гузаронида шудааст.

Аз рӯи баробарии $[L] = -\lg[L] = p[L]$, ки қимати $p[L]$ – нишондиҳандаи концентратсияи лиганд аст ва қачхаттае, ки вобастагии n аз $p[L]$ - ифода мекунад, қачхаттаи ҳосилшавӣ номида мешавад. Он имкон медиҳад, ки шумораи лигандҳои пайваस्तшуда ба атоми металл, ки дар системаи омӯхташуда мавҷуд аст, муайян карда шавад. Аз вобастагии $n = f(-\lg[L])$ сохташуда, барои ҳар як шаклҳои комплекси дар система ҳосилшуда константаи устувории зинагӣ муайян карда мешавад. Агар аз вобастагии гирифташуда нуқтаи $n=1/2$ гирем ва онро танҳо бо муодилаи реаксияи мувозинатии (1) алоқаманд кунем, пас дар ин ҳолат баробарии $[ML] = [Me]$ ҷой дорад ва бо назардошти баробарии (4), баробарии (9) ҳосил мешавад:

$$K_1 = 1/[A] \quad n=0,5 \quad (9)$$

Бо ҳамин усул қимати константаи устувории зинаи дуюм дар нуқтаи $n=3/2$ маълум карда мешавад:

$$K_2=1/A] n=3/2 \quad (10)$$

Ҳамин тавр, барои ҳамаи зинаҳои дигари раванди комплексҳосилшавӣ баробарии (11) имконпазир аст:

$$K_N = 1/ A] n=N1/2 \quad (11)$$

Бояд қайд кард, ки бо усули графикӣ танҳо қиматҳои тақрибии константаҳои устувории комплексҳои $\text{Re}(V)$ бо M_{tu} ва E_{tu} муайян карда мешавад.

Барои ба даст овардани бузургиҳои дақиқи константҳои устувории комплексҳо, константҳои аз қачхатҳо муайяншуда аз рӯи формулаи зерин саҳеҳ карда шуданд:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[L] + 2\beta_2[L]^2 + 3\beta_3[L]^3 + 4\beta_4[L]^4 + 5\beta_5[L]^5}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \beta_3[L]^3 + \beta_4[L]^4 + \beta_5[L]^5} \quad (12)$$

дар ин формула: $[L]$ консентратсияи мувозинати M_{tu} ва E_{tu} , β -константаи умумии устувор комплексҳо, n -функсияи ҳосилшавӣ мебошад.

Натиҷаҳои таҷрибавии бадастовардашуда бо истифода аз усулҳои мувофиқ барои муайян кардани эътимоднокии маълумоти гирифташуда ба таври оморӣ (статистика) коркард карда шуданд. Вазифаи асосии тасдиқ (тафтиши усулҳои ҳисобкунӣ) ин таъмин намудани саҳеҳӣ ва эътимоднокии натиҷаҳои таҷрибавӣ ва ҳисобшуда мебошад. Бе коркарди оморӣ дурустӣ ва эътимоднокии қори иҷрошударо тасдиқ кардан ғайриимкон мебошад. Барои коркарди натиҷаҳои таҷрибавии ба даст омада аз формулаҳои дар адабиёти [171] овардашуда истифода бурда шуд.

Агар x_1, x_2, \dots, x_n натиҷаҳои муайянкунии параллелии як таҷриба бо ҳамон як усул бошанд, пас қимати миёнаи арифметикӣ ба ифодаи зерин баробар мешавад:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{X}{n} \sum_{i=1}^n X_i \quad (13)$$

дар ин формула: X –қимати бузургиҳои ҳар як таҷриба, n – шумораи

умумии таҷрибаҳо.

Фарқи байни натиҷаи инфиродӣ ва қимати миёна инхирофи тасодуфӣ (d) ном дорад:

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (14)$$

Паҳншавии бузургии тасодуфӣ нисбат ба қимати миёна бо дисперсия (S^2) тавсиф карда мешавад. Инхирофи интихобии стандартии муайянкунии инфиродӣ S бо истифода аз формулаи зерин ҳисоб карда мешавад:

$$S^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{f} \sum_{i=1}^n d_i^2 \quad (15)$$

дар ин ҷо $f=n-1$ шумораи дараҷаҳои озод мебошад, ки ба фарқи шумораи ҷенкунҳои бевосита ва шумораи пайвастиҳои ба ин система ҳангоми коркарди мавод муқарраршуда муайян карда мешавад.

Ҳатоии эҳтимолии нисбии миёнаи арифметикӣ (инхирофи нисбӣ) бо формулаи зерин ҳисоб карда мешавад:

$$S_r = \pm \frac{t_{p.f} S_x}{\bar{x}} = \pm t_{p.f} \frac{S}{\bar{x} \sqrt{n}} \quad (16)$$

Барои эҳтимолияти боварии (эътимоди) додашудаи P фосилаи эътимод чунин аст:

$$\bar{x} \pm t_{p.f} \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (17)$$

дар ин формула $t_{p.f}$ -коэффитсенти Стюдент мебошад.

Ҳамаи ҳисобҳо оид ба муайян кардани функсияи ҳосилшавӣ, концентратсияи мувозинати Mtu ва Etu , инчунин бузургиҳои муайяншудаи константаҳои устувории комплексҳои ҳосилшуда, бузургиҳои термодинамикии раванди комплексҳосилшавӣ, ҳиссаи молии комплексҳо ва коркарди статистикуии натиҷаҳо бо барномаи компютери "Excel" ва "Borland Delhi" гузаронида шуданд.

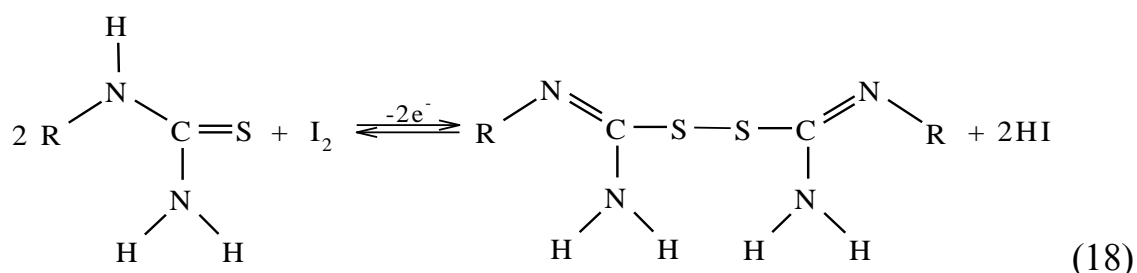
БОБИ III. ТАҲҚИҚИ РАВАНДҲОИ КОМПЛЕКСҲОСИЛШАВИИ Re(V) БО N-МЕТИЛ ВА N-ЭТИЛТИОМОЧЕВИНА ДАР МАҲЛУЛ

3.1. Таҳқиқи равандҳои оксидшавӣ-барқароршавии N-метил ва N-этилтиомочевина дар маҳлули кислотаи хлорид

Омӯзиши равандҳои комплексҳосилшавӣ дар маҳлул гуногун буда, усулҳои титронидани потенциометрӣ аз ҷиҳати амалӣ мавқеи назаррасро касб кардааст.

Барои бо ин усулҳо омӯзиши раванди комплексҳосилшавӣ яке аз мушкилот ин муайян намудани концентратсияи мувозинатии металл ё лиганд аз рӯи натиҷаҳои таҷрибавӣ мебошад. Барои ин бояд металл ва ё лиганд шакли оксид ва барқароршуда дошта, баргарданда бошанд. Мувофиқи маълумоти адабиётҳои мавҷуда аз сабаби он, ки Re шакли оксид ва барқароршуда надорад, ҳангоми омӯзиши комплексҳосилшавӣ он лигандҳои интихоб шудааст, ки дар маҳлул шакли оксид ва барқароршуда дошта, баргарданда мебошанд, аз ҷумла тиомочевина ва ҳосилаҳои он. Таҳлили адабиётҳои гуногун нишон медиҳанд, ки ин моддаҳои органикӣ бо таъсири йод то дисулфидҳои мувофиқ оксид мешаванд. Натиҷаҳои адабиёти [192] нишон медиҳад, ки ҳангоми ба молекулаи тиомочевина дохилшавии радикалҳои метил- (CH_3 -) ва этил- (C_2H_5 -) ба камшавии қимати потенциали электродии стандартӣ онҳо нисбат ба қимати потенциали стандартӣ тиомочевина мусоидат мекунад. Аммо дар мавриди дохилшавии ду ва ё зиёда чунин радикалҳо (ди-, три-, тетраметил ва ё ди-, три-, тетраэтил) ба молекулаи тиомочевина ин қиматҳои потенциал зиёд мешаванд.

Барои омӯзиши раванди баргардандагии N-метил- (Mtu), N-этилтиомочевина (Etu) ва муайян намудани потенциали стандартӣ он дар муҳити 6 мол/л маҳлули кислотаи хлорид, ба концентратсияҳои муайяни он маҳлули 0,1 н J_2 илова карда шуд, ки дар ин маврид чунин реаксия имконпазир аст:



Дар ин реаксия бузургии R радикалҳои CH₃- ва C₂H₅- ифода мекунад.

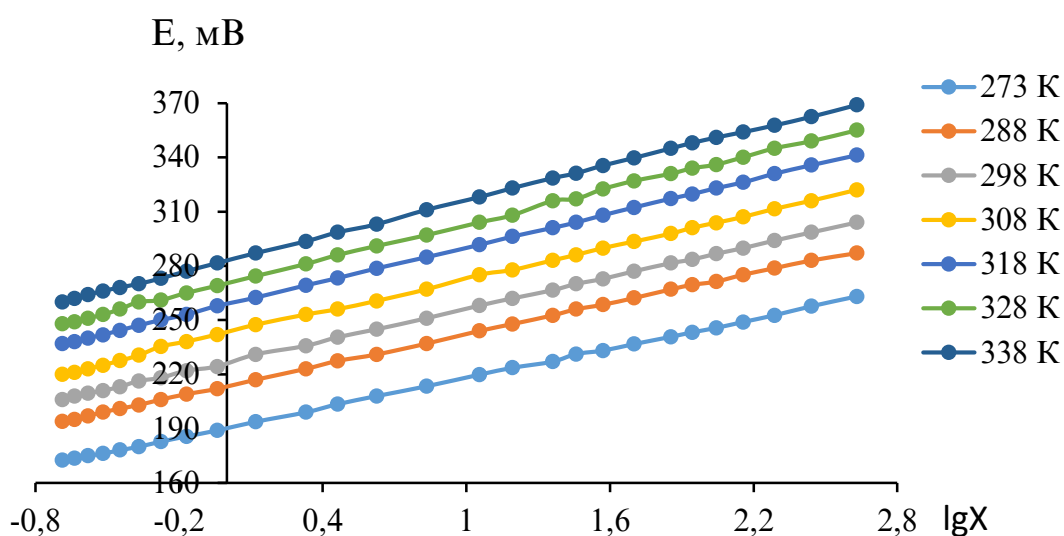
Дар аввал консентратсияи шакли оксидшуда (R-S-S-R) ба 1,17·10⁻³ мол/л ва консентратсияи шакли барқароршуда (R-S, N-метил ва N-этилтиомочевина) ба 2,74·10⁻⁶ мол/л баробар аст. Сипас бо маҳлули 0,1M шакли барқароршуда то ба C_{R-S-S-R}=5,81·10⁻⁴ ва C_{R-S}=2,83·10⁻³ баробар шудан титр карда шуд. Натиҷаҳои таҷрибавӣ дар ҷадвали 3. 1. оварда шудааст.

Ҷадвали 3. 1.–Қимати потенциали системаи R-S-S-R/(RS)² дар ҳарорати 298 К дар муҳити 6 мол/л HCl барои N-метил ва N-этилтиомочевина

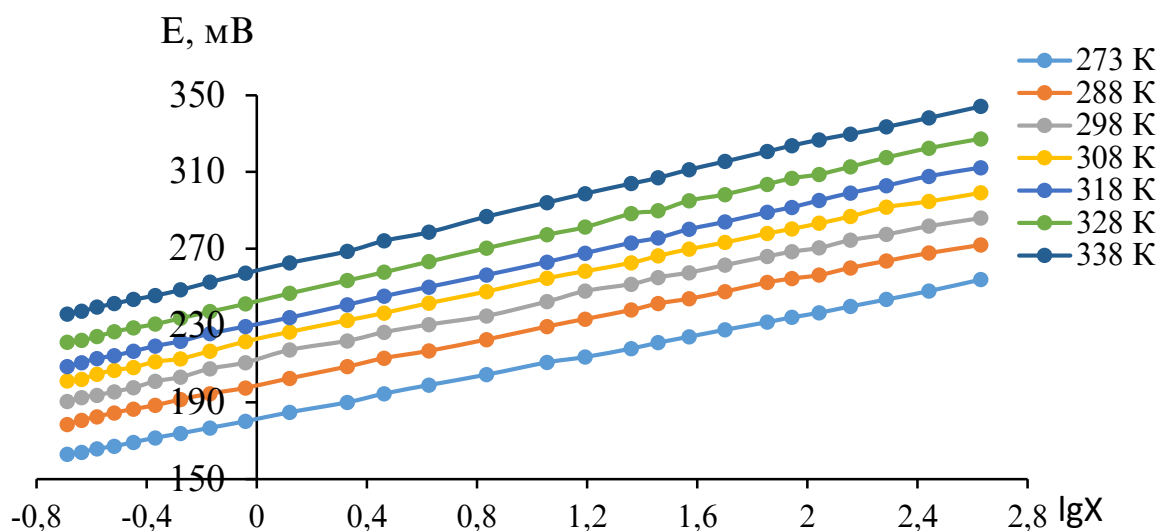
V _{R-S} , мл	E _{чен.} , мВ (Mtu)	E _{чен.} , мВ (Etu)	[R-S] ² ·10 ⁶ мол/л	[R-S-S-R]·10 ⁴ мол/л	lgX
1	2	3	4	5	6
0,0	299,0	286,0	2,74	11,72	2,63
0,1	293,5	281,8	4,22	11,67	2,44
0,2	289,0	277,5	6,00	11,63	2,29
0,3	284,8	274,5	8,08	11,58	2,16
0,4	281,7	270,5	10,44	11,54	2,04
0,5	278,5	268,5	13,08	11,49	1,94
0,6	276,5	266,0	16,00	11,45	1,85
0,8	272,0	261,5	22,63	11,36	1,70
1,0	267,8	257,6	30,29	11,28	1,57
1,2	265,0	255,1	38,92	11,19	1,46
1,4	261,5	251,6	48,48	11,11	1,36
1,8	257,0	248,0	70,22	10,95	1,19
2,2	253,0	242,5	95,17	10,79	1,05
3,0	246,0	235,0	153,55	10,49	0,83
4,0	239,9	230,5	239,83	10,13	0,63
5,0	235,5	226,5	337,79	9,80	0,46

Идомаи ҷадвали 3.1.					
1	2	3	4	5	6
6,0	230,7	222,0	444,73	9,49	0,33
8,0	226,0	217,3	677,24	8,93	0,12
10,0	219,3	210,7	924,43	8,43	-0,04
12,0	217,0	207,5	1177,80	7,98	-0,17
14,0	213,0	203,1	1431,74	7,58	-0,28
16,0	211,3	200,9	1682,58	7,21	-0,37
18,0	208,0	197,6	1927,94	6,88	-0,45
20,0	206,0	195,5	2166,33	6,58	-0,52
22,0	204,5	193,7	2396,88	6,30	-0,58
24,0	202,9	192,5	2619,13	6,05	-0,64
26,0	201,0	190,5	2832,88	5,81	-0,69

Ба монанди қиматҳои дар ҷадвали 3.1. буда, барои ҳамаи ҳароратҳо (273-338 К) ҳисоб карда шуд. Бузургҳои потенциали стандартии шартии (E^0) системаи оксиду барқароршавии Mtu ва Etu дар асоси шаклҳои оксидшудаи онҳо (дисулфидҳо) нисбат ба электроди хлорнуқрагин ба таври графикӣ муайян карда шудаанд. Дар асоси натиҷаҳои ба даст оварда шуда графикҳои вобастагии $E=f(\lg X)$, ($X=R-S-S-R/(RS)^2$) сохта шуд, ки дар расмҳои 3.1. ва 3.2. оварда шудааст.



Расми 3. 1. –Вобастагии $E=f(\lg X)$ барои шакли оксид ва барқароршудаи Mtu дар муҳити 6 мол/л кислотаи хлорид (HCl)



Расми 3. 2. –Вобастагии $E=f(\lg X)$ барои шакли оксид ва барқароршудаи E_{tu} муҳити 6 мол/л кислотаи хлорид (HCl)

Аз расмҳои 3.1. ва 3.2. дида мешавад, ки вобастагии $E=f(\lg X)$ дар ҳамаи ҳароратҳо хусусияти хати рост дорад, ки тангенс кунҷи моил барои M_{tu} аз 27,2 то 33,34 ва барои E_{tu} бошад, аз 27,18 то 33,4 мВ тағйир меёбад, ки ин аз раванди баргардандагии моддаҳои зикршуда шаҳодат медиҳад. Натиҷаҳои бадастомада ба қиматҳои назариявии бо муодилаи Нернст ҳисобшуда хеле наздик мебошанд. Қиматҳои дақиқи потенциали стандартии шартӣ (E^0) ва коэффитсиентҳои кунҷӣ ($tg\alpha$) аз муодилаи Нернст ($2,303RT/nF$) ёфта шуданд, бузургҳои ҳудуди боварии онҳо тавассути коркарди маълумоти таҷрибавӣ, тавассути усули регрессионӣ ва бо истифода аз коэффитсиенти Студент ($\alpha=0,95$) ҳисоб гардиданд, ки дар ҷадвалҳои 3. 2а., 3. 2б. оварда шудаанд.

Ҷадвали 3. 2а. –Қиматҳои E^0 ва $tg\alpha$ барои системаи R-S-S-R/RS, дар ин ҷо RS-N-метилтиомочевина, дар муҳити 6 мол/л HCl

Т, К	N-метилтиомочевина		
	Бе назардошти ЭХН; E^0 , мВ	Бо назардошти ЭХН; E^0 , мВ	$tg\alpha$
1	2	3	4
273	190,54±1,90	412,54±1,90	27,20±0,11
288	213,62±2,3	435,62±2,3	28,55±0,22
298	226,53±2,80	448,53±2,80	29,50±0,18

Идомаи ҷадвали 3. 2а.			
1	2	3	4
308	241,88±1,95	463,88±1,95	30,41±0,24
318	258,50±2,00	480,50±2,00	31,55±0,27
328	270,37±3,01	492,37±3,01	32,53±0,15
338	282,87±1,79	504,87±1,79	33,34±0,31

Ҷадвали 3. 2б. –Қиматҳои E^0 ва $tg\alpha$ барои системаи R-S-S-R/RS, дар ин ҷо RS-N-этилтиомочевина дар муҳити 6 мол/л HCl

Т,К	N-этилтиомочевина		
	Бе назардошти ЭХН; E^0 , мВ	Бо назардошти ЭХН; E^0 , мВ	$tg\alpha$
273	181,45±2,09	403,45±2,09	27,18±0,30
288	199,08±3,5	421,08±3,5	28,46±0,38
298	211,6±3,09	433,6±3,09	29,40±0,25
308	222,15±2,62	444,15±2,62	30,22±0,33
318	230,58±2,82	452,58±2,82	31,47±0,37
328	243,06±3,19	465,06±3,19	32,49±0,33
338	258,54±3,18	480,54±3,18	33,40±0,26

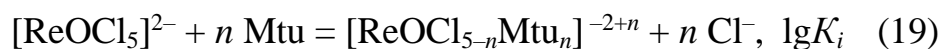
Муқоисаи натиҷаҳои бадастовардашуда бо қонуниятҳои натиҷаҳои адабиёти [162] мувофиқ мебошад, аммо дар қиматҳои E^0 фарқият дида мешавад. Мувофиқи ин адабиёт дар ҳарорати 30°C (303 К) барои Mtu $E^0=413$ ва барои Etu $E^0=409$ мВ (pH=0,37) мебошад. Аз натиҷаи ҷадвали 4 дида мешавад, ки ин қиматҳо дар ҳарорати 298 К ба 448,53 ва 433,6 мВ баробар мебошад. Сабаби фарқияти қиматҳои E^0 шояд дар шароит ва тарзи гузаронидани таҷрибаҳо бошад.

Дар асоси таҳқиқотҳои илмӣ ва натиҷаҳои ба дастмада гуфтан мумкин аст, ки системаҳои оксидшавӣ-барқароршавии Mtu ва Etu дорои потенциали устувор ва такроршаванда мебошанд, ки онҳоро минбаъд ҳамчун электродҳои баргарданда дар раванди комплексҳосилшавӣ истифода бурдан мумкин аст.

3.2. Таҳқиқи равандҳои комплексҳосилшавии Re(V) бо N-метилтиомочевина дар муҳитҳои 6 ва 5 мол/л маҳлули HCl ва ҳароратҳои 273-338 K

Барои муайян кардани константҳои ҳосилшавии пайвастаҳои комплекси ионҳои Re^{5+} бо N-метилтиомочевина системаи оксиду барқароршавӣ истифода шудааст, ки аз N-метилтиомочевина (Mtu) ва шакли оксидшудаи (H_2DMfds^{2+}) он иборат аст. Дар мавриди титронии потенциометрии системаи «Mtu/ H_2DMfds^{2+} –6 (5) мол/л HCl– H_2O » бо маҳлули комплексҳосилкунанда ($H_2[ReOCl_5]$) қимати потенциали мувозинатии система афзоиш ёфт, ки метавонад яке аз далелҳои иштироки шакли оксиднашудаи N-метилтиомочевина дар реаксияи комплексҳосилшавӣ бо маҳлули $H_2[ReOCl_5]$ бошад. Дар раванди титронии потенциометрӣ ба ғайр аз тағйирёбии потенциали система инчунин тағйирёбии ранги маҳлул низ мушоҳида гардид. Пас аз илова кардани $H_2[ReOCl_5]$ ба ячейкаи электрохимиявӣ, ки дар он маҳлули «Mtu/ H_2DMfds^{2+} –6 (5) мол/л HCl– H_2O » мавҷуд аст, зина ба зина ранги маҳлули тағйир ёфт. Дар ҳароратҳои 273-308 K ранги маҳлул аз шаффоф ба сурхи сиёҳтоб, аз он бунафш, аз бунафш ба бунафши паст, аз бунафши паст ба кабуд, аз кабуд ба сабзчатоб тағйир меёбад. Дар ҳароратҳои 318-328 K аз шаффоф ба бунафш, аз бунафш ба бунафши паст, аз он ба кабуд, аз кабуд ба сабзчатоб тағйири ранг менамояд, дар ҳарорати 338 K бошад, танҳо тағйирёбии се ранги охир (аз бунафш ба бунафши паст, аз он ба кабуд, аз кабуд ба сабз) мушоҳида мегардад. Ин тағйирёбиҳои ранги маҳлул яке аз нишонаҳои гузариши раванди комплексҳосилшавии зинагии ҷойивазкунӣ дар байни $H_2[ReOCl_5]$ ва молекулаҳои Mtu мебошад. Дар қорҳои [117, 120, 130], ки комплексҳосилшавии Re(V) бо тиомочевина, N,N-этилентиомочевина ва N-атсетилтиомочевина дар муҳити 6(5) мол/л HCl омӯхта шудааст, чунин тағйирёбиҳои ранг ҳангоми титронидан ба амал омадааст. Муаллифони ин қорҳо низ бар он ақидаанд, ки ин яке аз нишонаҳои гузаштани комплексҳосилшавии зинагӣ мебошад. Ҳангоми титр кардани маҳлули комплексҳосилкунанда ($H_2[ReOCl_5]$) дар системаи

«Mtu/H₂DMfds²⁺-6(5) мол/л HCl-H₂O» комплексҳосилшавии хлоривазшавӣ ба амал меояд, ки муодилаи бо хлор ивазшавии молекулаҳои Mtu аз таркиби H₂[ReOCl₅] чунин аст:



Концентрацияи мувозинати Mtu(L)-ро аз рӯи тағйирёбии потенциали система бо муодилаи 8 ҳисоб карда шуд.

Аз қиматҳои ҳисобшудаи [Mtu] бо истифода аз формулаи Беррум дар ҳар як нуқта, пас аз илова кардани ҳаҷми муайяни маҳлули H₂[ReOCl₅], қиматҳои n, яъне шумораи миёнаи молекулаҳои Mtu, ки ба рений(V) пайваست шудааст, ҳисоб карда шуд. Раванди комплексҳосилшавии Re(V) бо Mtu дар муҳити 6 ва 5 моляраи кислотаи хлорид дар ҳудуди ҳароратҳои 273-338 К омӯхташуда, натиҷаҳои титронидани потесиометрӣ, функцияи ҳосилшавӣ (\bar{n}) ва дигар қиматҳои бадастовардашуда барои муҳити 6 мол/л HCl дар ҷадвалҳои 3.3.–3.9. оварда шудааст.

Ҷадвали 3. 3. –Натиҷаҳои титронии потесиометрии Re(V) бо N-метилтиомочевина дар муҳити 6 мол/л HCl, C_{Mtu}^{аввала} =0,01; C_{Re(V)}^{аввала} =0,01 мол/л, T=273 К

-ΔE	C _{Mtu} ·10 ³ мол/л	C _{Re(V)} ·10 ⁴ мол/л	\bar{n}	-lg[Mtu]
1	2	3	4	5
6,3	8,57	3,81	4,95	2,17
8,0	8,44	5,25	4,32	2,21
9,4	8,31	6,65	3,82	2,24
10,9	8,19	8,01	3,52	2,27
12,0	8,07	9,34	3,20	2,29
13,0	7,96	10,62	2,93	2,31
14,2	7,85	11,87	2,76	2,34
15,9	7,69	13,68	2,54	2,38
19,2	7,43	16,53	2,32	2,44
22,6	7,19	19,20	2,15	2,51
26,4	6,97	21,71	2,03	2,59
30,9	6,76	24,06	1,94	2,68
34,8	6,56	26,28	1,84	2,76
38,6	6,38	28,37	1,73	2,83

Идомаи ҷадвали 3.3.				
1	2	3	4	5
42,8	6,20	30,34	1,65	2,92
46,6	6,04	32,21	1,56	2,99
55,6	5,73	35,67	1,42	3,17
60,7	5,45	38,79	1,27	3,28
70,3	5,20	41,62	1,17	3,46
73,4	4,97	44,20	1,06	3,53
78,8	4,76	46,56	0,97	3,64
82,8	4,56	48,73	0,90	3,72
85,1	4,39	50,73	0,83	3,77
87,4	4,22	52,58	0,78	3,82
90,4	4,07	54,30	0,73	3,89
94,2	3,79	57,38	0,64	3,97
98,5	3,55	60,08	0,58	4,07
102,1	3,34	62,45	0,52	4,15
103,7	3,15	64,56	0,48	4,19
105,1	2,99	66,45	0,44	4,23
106,1	2,80	68,54	0,40	4,26
106,9	2,63	70,38	0,37	4,29

$$\Delta E = E_{\text{аввала}} - E_i; \text{ (i-ҳар як нуқтаи титронӣ)}$$

Ҷадвали 3. 4. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии Re(V) бо N-метилтиомочевина дар муҳити 6 мол/л HCl , $C_{\text{Mtu}}^{\text{аввала}} = 0,01$; $C_{\text{Re(V)}}^{\text{аввала}} = 0,01$ мол/л, $T = 288 \text{ K}$

$-\Delta E$	$C_{\text{Mtu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Mtu}]$
1	2	3	4	5
5,1	8,64	3,07	4,84	2,15
6,1	8,57	3,81	4,54	2,16
7,5	8,44	5,25	3,85	2,19
9,0	8,32	6,65	3,48	2,22
10,1	8,20	8,01	3,12	2,24
11,2	8,08	9,34	2,85	2,27
12,2	7,96	10,62	2,64	2,29
13,3	7,85	11,87	2,48	2,31

Идомаи ҷадвали 3. 4.				
1	2	3	4	5
15,2	7,69	13,68	2,33	2,35
18,4	7,44	16,53	2,15	2,41
21,3	7,20	19,20	1,97	2,47
25,2	6,98	21,71	1,89	2,54
28,5	6,77	24,06	1,78	2,61
32,0	6,57	26,28	1,69	2,67
35,8	6,38	28,37	1,62	2,75
39,1	6,21	30,34	1,53	2,81
42,5	6,04	32,21	1,46	2,87
49,6	5,73	35,67	1,33	3,01
55,6	5,45	38,79	1,21	3,13
62,8	5,20	41,62	1,12	3,26
66,9	4,97	44,20	1,02	3,34
72,3	4,76	46,56	0,95	3,45
76,7	4,57	48,73	0,88	3,53
80,0	4,39	50,73	0,82	3,60
82,3	4,22	52,58	0,76	3,65
84,3	4,07	54,30	0,71	3,69
87,7	3,80	57,38	0,63	3,76
90,0	3,56	60,08	0,57	3,82
93,0	3,35	62,45	0,51	3,88
95,2	3,16	64,56	0,47	3,93
96,3	2,99	66,45	0,43	3,96
97,3	2,80	68,54	0,39	4,00
98,0	2,64	70,38	0,36	4,02

Ҷадвали 3. 5. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии $Re(V)$ бо N-метилтиомочевина дар муҳити 6 мол/л HCl , $C_{Mtu}^{аввала} = 0,01$; $C_{Re(V)}^{аввала} = 0,01$ мол/л, $T=298$ К

$-\Delta E$	$C_{Mtu} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{Re(V)} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[Mtu]$
1	2	3	4	5
3,8	8,70	2,32	4,77	2,12
4,7	8,64	3,07	4,33	2,14
5,6	8,57	3,81	4,05	2,15

Идомаи чадвали 3.5.				
1	2	3	4	5
7,0	8,44	5,25	3,50	2,18
8,3	8,32	6,65	3,13	2,21
-9,4	8,20	8,01	2,83	2,23
10,5	8,08	9,34	2,61	2,25
11,6	7,96	10,62	2,45	2,27
12,7	7,85	11,87	2,32	2,29
14,5	7,69	13,68	2,18	2,33
17,1	7,44	16,53	1,97	2,38
20,1	7,20	19,20	1,84	2,44
23,2	6,98	21,71	1,74	2,50
25,8	6,77	24,06	1,63	2,55
28,7	6,57	26,28	1,55	2,60
31,8	6,38	28,37	1,48	2,66
34,9	6,21	30,34	1,42	2,72
38,3	6,04	32,21	1,36	2,78
44,1	5,73	35,67	1,25	2,89
48,9	5,45	38,79	1,14	2,98
54,8	5,20	41,62	1,06	3,09
59,6	4,97	44,20	0,98	3,18
63,6	4,76	46,56	0,90	3,26
68,7	4,57	48,73	0,85	3,36
71,4	4,39	50,73	0,79	3,41
74,0	4,22	52,58	0,74	3,46
77,3	4,07	54,30	0,70	3,53
80,2	3,80	57,38	0,62	3,59
82,6	3,56	60,08	0,55	3,65
84,0	3,35	62,45	0,50	3,68
87,5	3,16	64,56	0,46	3,75
89,0	2,99	66,45	0,43	3,79

Ҷадвали 3. 6. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии Re(V) бо N-метилтиомочевина дар муҳити 6 мол/л HCl , $C_{\text{Mtu}}^{\text{аввала}} = 0,01$; $C_{\text{Re(V)}}^{\text{аввала}} = 0,01$ мол/л, $T = 308 \text{ K}$

$-\Delta E$	$C_{\text{Mtu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Mtu}]$
1	2	3	4	5
1,3	8,84	0,79	4,92	2,07
2,4	8,77	1,56	4,42	2,09
3,4	8,70	2,32	4,09	2,11
4,3	8,63	3,07	3,80	2,13
5,0	8,57	3,81	3,47	2,14
6,4	8,44	5,25	3,08	2,17
7,5	8,31	6,65	2,73	2,19
8,6	8,19	8,01	2,50	2,21
9,5	8,07	9,34	2,28	2,23
10,6	7,96	10,62	2,16	2,25
11,7	7,85	11,87	2,07	2,27
13,2	7,69	13,68	1,93	2,30
15,6	7,43	16,53	1,75	2,34
18,0	7,19	19,20	1,62	2,39
20,7	6,97	21,71	1,54	2,44
23,3	6,76	24,06	1,46	2,49
26,0	6,56	26,28	1,40	2,54
29,1	6,38	28,37	1,35	2,60
31,3	6,20	30,34	1,29	2,64
34,3	6,04	32,21	1,24	2,69
39,6	5,73	35,67	1,15	2,79
45,3	5,45	38,79	1,08	2,89
49,7	5,20	41,62	1,00	2,97
54,5	4,97	44,20	0,93	3,06
59,2	4,76	46,56	0,87	3,15
65,6	4,56	48,73	0,82	3,26
67,7	4,39	50,73	0,77	3,30
69,5	4,22	52,58	0,72	3,34

Идомаи ҷадвали 3.6.				
1	2	3	4	5
72,1	4,07	54,30	0,68	3,39
75,4	3,79	57,38	0,60	3,46
77,4	3,55	60,08	0,54	3,51
79,4	3,34	62,45	0,49	3,55
80,8	3,15	64,56	0,45	3,59
82,0	2,99	66,45	0,41	3,62
83,1	2,80	68,54	0,38	3,65

Ҷадвали 3. 7. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии Re(V) бо N-метилтиомочевина дар муҳити 6 мол/л HCl , $C_{\text{Mtu}}^{\text{аввала}} = 0,01$; $C_{\text{Re(V)}}^{\text{аввала}} = 0,01$ мол/л, $T = 318 \text{ K}$

$-\Delta E$	$C_{\text{Mtu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Mtu}]$
1	2	3	4	5
2,2	8,77	1,56	3,93	2,09
3,1	8,70	2,32	3,61	2,10
3,9	8,64	3,07	3,35	2,12
4,6	8,57	3,81	3,10	2,13
5,8	8,44	5,25	2,71	2,15
6,7	8,32	6,65	2,37	2,17
7,6	8,20	8,01	2,15	2,19
8,6	8,08	9,34	2,01	2,21
9,7	7,96	10,62	1,93	2,23
10,6	7,85	11,87	1,83	2,25
12,0	7,69	13,68	1,72	2,27
14,4	7,44	16,53	1,59	2,32
17,0	7,20	19,20	1,51	2,37
19,2	6,98	21,71	1,41	2,41
21,2	6,77	24,06	1,32	2,45
23,7	6,57	26,28	1,27	2,49
25,6	6,38	28,37	1,21	2,53
28,7	6,21	30,34	1,19	2,58
30,8	6,04	32,21	1,13	2,62
35,2	5,73	35,67	1,05	2,70

Идомаи ҷадвали 3.7.				
1	2	3	4	5
39,8	5,45	38,79	0,99	2,79
45,0	5,20	41,62	0,93	2,88
49,1	4,97	44,20	0,87	2,95
54,6	4,76	46,56	0,83	3,05
58,1	4,57	48,73	0,78	3,12
62,9	4,39	50,73	0,74	3,20
65,3	4,22	52,58	0,70	3,25
68,0	4,07	54,30	0,66	3,30
70,6	3,80	57,38	0,58	3,35
73,4	3,56	60,08	0,53	3,41
75,2	3,35	62,45	0,48	3,45
76,0	3,16	64,56	0,44	3,48
77,4	2,99	66,45	0,40	3,51
78,1	2,80	68,54	0,37	3,54
79,7	2,64	70,38	0,34	3,58

Ҷадвали 3. 8. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии Re(V) бо N-метилтиомочевина дар муҳити 6 мол/л HCl , $C_{\text{Mtu}}^{\text{аввала}} = 0,01$; $C_{\text{Re(V)}}^{\text{аввала}} = 0,01$ мол/л, $T = 328$ К

$-\Delta E$	$C_{\text{Mtu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Mtu}]$
1	2	3	4	5
1,1	8,84	0,79	3,86	2,07
1,9	8,77	1,56	3,24	2,08
2,6	8,70	2,32	2,89	2,10
3,2	8,64	3,07	2,61	2,11
3,7	8,57	3,81	2,37	2,12
4,8	8,44	5,25	2,14	2,14
5,7	8,32	6,65	1,92	2,15
6,7	8,20	8,01	1,81	2,17
7,6	8,08	9,34	1,71	2,19
8,6	7,96	10,62	1,65	2,21
9,5	7,85	11,87	1,58	2,22
10,7	7,69	13,68	1,48	2,25
12,7	7,44	16,53	1,36	2,28

Идомаи ҷадвали 3. 8.				
1	2	3	4	5
14,7	7,20	19,20	1,27	2,32
16,6	6,98	21,71	1,19	2,36
18,9	6,77	24,06	1,16	2,40
21,1	6,57	26,28	1,12	2,44
23,4	6,38	28,37	1,09	2,48
25,6	6,21	30,34	1,05	2,52
27,9	6,04	32,21	1,03	2,56
32,4	5,73	35,67	0,97	2,64
36,7	5,45	38,79	0,92	2,72
40,5	5,20	41,62	0,86	2,79
46,1	4,97	44,20	0,83	2,88
48,9	4,76	46,56	0,77	2,94
53,6	4,57	48,73	0,74	3,02
56,4	4,39	50,73	0,70	3,07
58,5	4,22	52,58	0,66	3,11
59,9	4,07	54,30	0,62	3,14
62,4	3,80	57,38	0,55	3,19
65,7	3,56	60,08	0,50	3,26
67,9	3,35	62,45	0,46	3,31
69,9	3,16	64,56	0,42	3,35

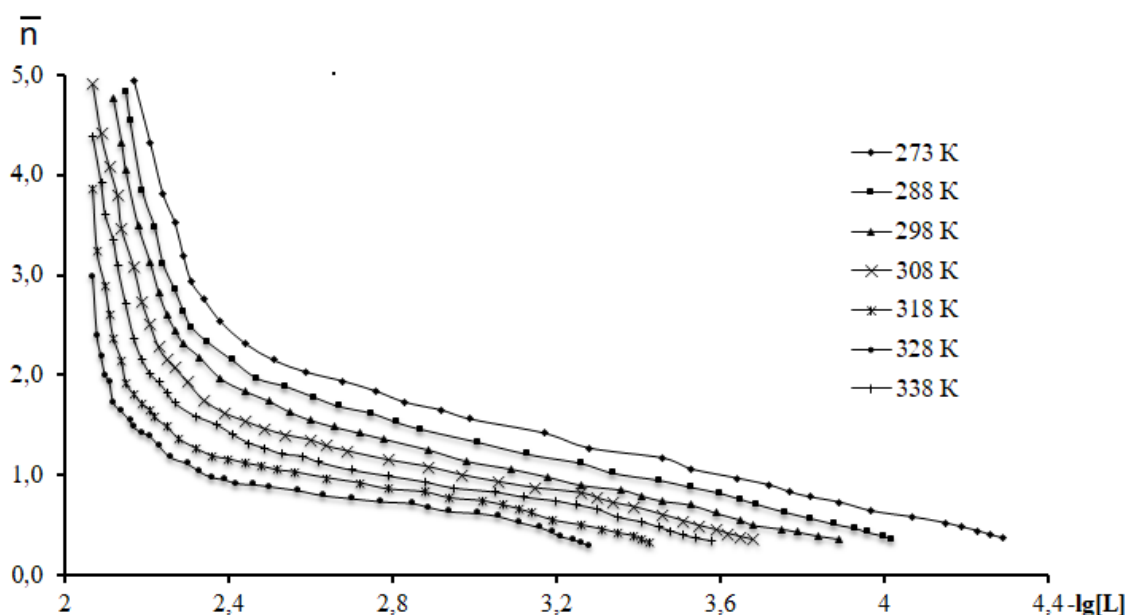
Ҷадвали 3. 9. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии Re(V) бо N-метилтиомочевина дар муҳити 6 мол/л HCl , $C_{\text{Mtu}}^{\text{аввала}} = 0,01$; $C_{\text{Re(V)}}^{\text{аввала}} = 0,01$ мол/л, $T = 338$ К

$-\Delta E$	$C_{\text{Mtu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Mtu}]$
1	2	3	4	5
0,9	8,84	0,79	2,99	2,07
1,5	8,77	1,56	2,40	2,08
2,1	8,70	2,32	2,19	2,09
2,6	8,64	3,07	2,00	2,10
3,2	8,57	3,81	1,94	2,11
4,1	8,44	5,25	1,73	2,12
5,1	8,32	6,65	1,64	2,14

Идомаи ҷадвали 3. 9.

1	2	3	4	5
6,0	8,20	8,01	1,55	2,16
6,9	8,08	9,34	1,48	2,17
7,8	7,96	10,62	1,43	2,19
8,7	7,85	11,87	1,39	2,21
9,8	7,69	13,68	1,30	2,23
11,5	7,44	16,53	1,18	2,26
13,5	7,20	19,20	1,12	2,30
14,9	6,98	21,71	1,04	2,33
16,5	6,77	24,06	0,98	2,36
18,5	6,57	26,28	0,96	2,39
20,2	6,38	28,37	0,92	2,42
22,5	6,21	30,34	0,91	2,46
24,5	6,04	32,21	0,89	2,50
28,5	5,73	35,67	0,85	2,57
31,7	5,45	38,79	0,80	2,63
36,0	5,20	41,62	0,77	2,70
39,5	4,97	44,20	0,74	2,77
44,3	4,76	46,56	0,72	2,85
46,9	4,57	48,73	0,68	2,89
49,5	4,39	50,73	0,64	2,94
53,7	4,22	52,58	0,62	3,01
56,5	4,07	54,30	0,59	3,06
59,0	3,80	57,38	0,53	3,11
61,0	3,56	60,08	0,48	3,16
62,2	3,35	62,45	0,43	3,19
63,0	3,16	64,56	0,39	3,21
63,7	2,99	66,45	0,36	3,24
64,1	2,80	68,54	0,33	3,26
64,5	2,64	70,38	0,30	3,28

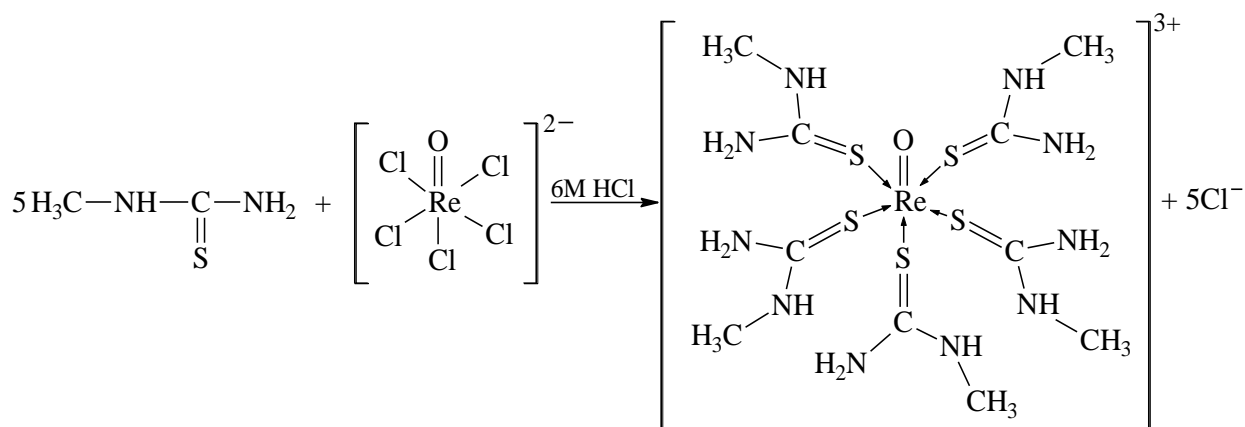
Дар асоси қиматҳои ба дастовардашудаи ҷадвали 3.3.–3.9. қачхаттаи ҳосилшавии комплексҳои сохта шуд, ки дар расми 3. 3. оварда шудааст.



Расми 3. 3. –Қачхаттаи ҳосилшавии комплексҳои оксохлоро-Re(V) бо Mtu дар муҳити 6 мол/л HCl ва ҳароратҳои 273-338 К

Таҳлили қачхаттаҳои ҳосилшавии дар расми 3.3. овардашуда нишон медиҳад, ки дар системаи «Re(V)-Mtu/H₂DMfds²⁺–6 мол/л HCl–H₂O» дар ҳудуди ҳароратҳои 273-308 К панҷ, 318 ва 328 К чор ва 338 К се зарраи комплексӣ ҳосил мешавад, ки ин қонуният дар комплексҳои Re(V) бо тиомочевина низ дида мешавад [117]. Ин қонуният ба тағйирёбии ранги маҳлул ҳангоми титронидани потенциометрӣ вобаста буда, далолат аз он аст, ки тағйирёбии ранг аз ҳосилшавии ҳар як зарраи комплексӣ мебошад.

Дар адабиёти [106] пайвасти комплекси Re(III) бо Mtu синтез шудааст, дар структураи комплекс муқарар гардидааст, ки молекулаи Mtu тавассути атомҳои S координатсия мешавад. Дар асоси ин маълумот структураи эҳтимолии комплексҳои панҷойивазшудаи Re(V) бо Mtu дар зер оварда шудааст.



Қимати $\lg K_i$ комплексҳои оксохлорорений-Re(V) бо Mtu аз қачхатҳои ҳосилшавӣ маълум карда шуда дар ҷадвали 3.10. оварда шудааст.

Ҷадвали 3. 10. –Қимати логарифмии константаҳои ($\lg K_i$) комплексҳои Re(V) бо Mtu дар муҳити 6 мол/л HCl, ҳароратҳои 273 –338 K

№, р/т	T, K	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg K_5$
1	273	4,17±0,03	3,07±0,04	2,39±0,04	2,27±0,02	2,20±0,04
2	288	3,89±0,07	2,83±0,02	2,30±0,05	2,22±0,04	2,16±0,03
3	298	3,68±0,09	2,64±0,05	2,26±0,04	2,18±0,06	2,13±0,01
4	308	3,54±0,08	2,47±0,03	2,21±0,05	2,14±0,04	2,09±0,04
5	318	3,43±0,04	2,37±0,04	2,16±0,02	2,11±0,03	-
6	328	3,26±0,07	2,24±0,03	2,11±0,03	2,08±0,02	-
7	338	3,14±0,05	2,17±0,01	2,08±0,02	-	-

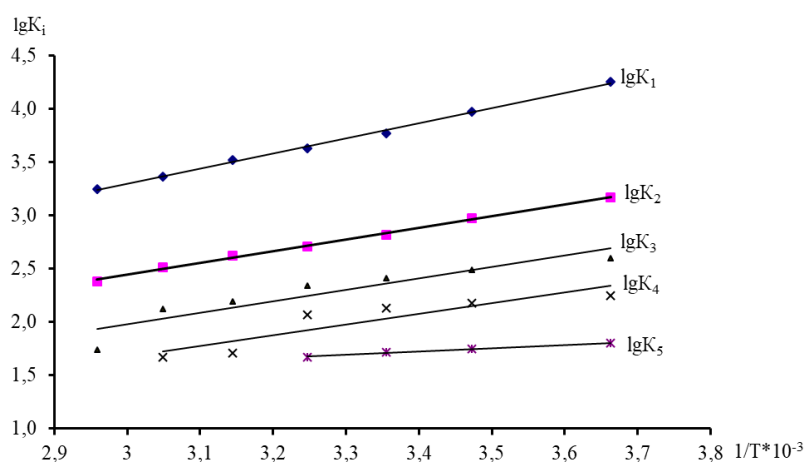
Аз натиҷаҳои ҷадвали 3.10. дида мешавад, ки бо афзоиши ҳарорат қиматҳои константҳои ҳосилшавии зинагии комплексҳо ($\lg K_i$) кам мегардад, яъне устувории комплексҳо кам мешавад. Бузургҳои ҳисобшудаи константҳои ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси Re(V) бо Mtu барои арзёбии хусусиятҳои термодинамикӣ ва ҳиссаи молии комплексҳо дар раванди омӯхташуда истифода шуданд. Бо ин мақсад қиматҳои бадастовардашударо бо истифодаи формулаи 13 саҳеҳ гардонида шуда, баъдан барои ҳисобҳо истифода бурда шуд. Қиматҳои саҳеҳкардашудаи $\lg K_i$ -и зарраҳои комплексӣ дар ҷадвали 3.11. оварда шудааст.

Ҷадвали 3. 11. –Қиматҳои $\lg K_i^*$ -и зинагии собитаи устувори комплекси Re(V) бо Mtu дар муҳити 6 мол/л HCl , ҳароратҳои 273 –338 К

№, р/т	T, К	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg K_5$
1	273	4,25±0,06	3,17±0,06	2,60±0,07	2,25±0,03	1,80±0,05
2	288	3,97±0,08	2,97±0,04	2,49±0,04	2,18±0,03	1,75±0,04
3	298	3,77±0,07	2,82±0,08	2,41±0,03	2,13±0,05	1,72±0,02
4	308	3,63±0,05	2,71±0,04	2,34±0,06	2,07±0,03	1,67±0,03
5	318	3,52±0,06	2,62±0,05	2,19±0,03	1,71±0,04	-
6	328	3,36±0,04	2,51±0,06	2,12±0,04	1,67±0,03	-
7	338	3,25±0,03	2,38±0,03	1,74±0,03	-	-

Аз муқоисаи қимати $\lg K_i$ ва $\lg K_i^*$ мушоҳида намудан мумкин аст, ки онҳо аз ҳамдигар на он қадар фарқияти калон доранд. Дар ҳудуди ҳамаи ҳароратҳо то зарраи комплекси сеюм қимати $\lg K_i^*$ нисбат ба қимати $\lg K_i$ зиёд буда, дар зарраҳои комплекси чорум ва панҷум баръақс $\lg K_i$ нисбат $\lg K_i^*$ зиёд мебошад, аммо қонуниятҳо вобаста ба зиёдшавии ҳарорат ва шумораи лигандҳои координатсияшуда якхела мебошанд.

Қимати функцияҳои термодинамикӣ ба таври графикӣ бо истифода аз усуле, ки дар қори [172] пешниҳод гардидааст, барои комплекси ҳосилшудаи Re(V) бо Mtu ҳисоб карда шуд. Дар расми 3.4. графики вобастагии $\lg K_i = f(1/T)$ барои ҳисоби бузургиҳои термодинамикӣ оварда шудааст.



Расми 3. 4. –Вобастагии қимати константаҳои комплекси ҳосилшуда ($\lg K_i$) аз $(1/T)$

Қиматҳои ΔH° -энталпия (кҶ/мол); ΔS° -энтропия (Ҷ/(мол·К)); ва ΔG° -энергияи озоди (кҶ/мол) ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси дар системаи «Re(V)-Mtu/H₂Dmfs²⁺–6 мол/л HCl–H₂O» дар ҳудуди ҳарорати 273-338 К дар ҷадвали 3.12. оварда шудааст.

Ҷадвали 3. 12. –Қиматҳои функсияҳои термодинамикии равандиҳои комплексҳосилшавии Re(V) бо N-метилтиомочевина дар муҳити 6 мол/л HCl

№, р/т	Таркиби пайвастаҳо	ΔH° , кҶ/мол	ΔG° , кҶ/мол	ΔS° , кҶ/мол
1	[ReOCl ₄ Mtu] ⁻	-27,09	-21,68	-18,68
2	[ReOCl ₃ (Mtu) ₂]	-21,05	-16,17	-16,17
3	[ReOCl ₂ (Mtu) ₃] ⁺	-20,61	-13,48	-23,94
4	[ReOCl(Mtu) ₄] ²⁺	-19,24	-11,62	-25,59
5	[ReO(Mtu) ₅] ³⁺	-5,80	-9,76	13,3

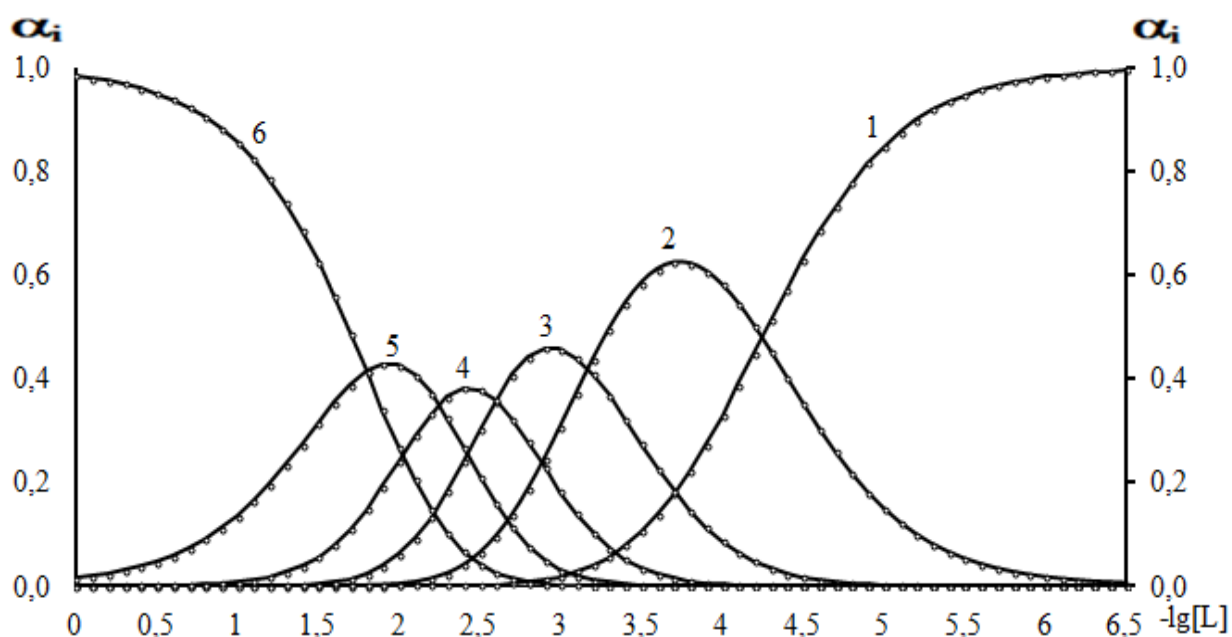
Аз натиҷаҳои ҷадвал дида мешавад, ки қиматҳои ΔH° ва ΔG° аломати манфиро доранд. Қимати манфии ΔH° ба он далелат мекунад, ки реаксияи Re(V) бо N-метилтиомочевина экзотермӣ мебошад. Зиёдшавии қимати ΔH° аз тадриҷан камшавии энергияи дохилии система шаҳодат медиҳад. Зимни координатсияи молекулаи якуми лиганд миқдори бештари энергия ҷудо шуда, минбаъд пай дар пай кам мешавад. Қиматҳои гирифташудаи ΔG° нишон медиҳанд, ки реаксияи Re(V) бо лиганди таҳқиқшуда дар ҳудуди омӯхташудаи ҳарорат раванди худ аз худ гузаранда мебошад. Зиёдшавии қиматҳои гирифташудаи ΔG° маънои онро дорад, ки лиганди якум осон пайваст шуда, баъд аз он лиганди дуюм ва минбаъд пай дар пай лигандҳои сеюму чорум ба сфера дохил мешаванд. Дохилшавии ҳар як молекулаи минбаъдаи лиганд ба сфераи координатсионии дохилӣ торафт душвор мегардад, зеро монеаҳои нави фазоӣ пайдо мешаванд ва ҳуди система барои барқарор намудани мувозинат кӯшиш мекунад. Илова бар ин, бо зиёд шудани шумораи молекулаҳои лиганд дар сфераи дохилии комплекс, чун аз ҷадвали овардашуда дида мешавад, қиматҳои ΔH° ва ΔG° меафзоянд. Аз натиҷаҳои ҷадвали 3.12. маълум аст, ки энтропия (ΔS°)

тадричан аз қимати манфӣ ба қимати мусбат меафзояд. Одатан, қиматҳои манфии ΔS^0 ҳангоми коҳиши бетартибӣ дар система мушоҳида мешаванд, ки бо координатсияи молекулаи N-метилтиомочевина ба рений (V) алоқаманданд. Ҳангоми озод шудани иони хлорид, ки дар сфераи дохилии комплекси оксохлоренил ҷойгир аст, бетартибии система зиёд мешавад, ки ин бо қиматҳои мусбати энтропия алоқаманд аст. Ин падида ба раванди комплексҳосилкунӣ аз ҷиҳати энергетикӣ мусоидат мекунад.

Муқоисаи қиматҳои ΔH^0 , ΔG^0 ва ΔS^0 -и комплекси Re(V)-Mtu бо ин қиматҳои комплекси Re(V)-tu [117] нишон медиҳад, ки қимати ΔH^0 ва ΔS^0 и комплекси як- ва дучойивазшудаи Re(V)-tu нисбат ба ин қиматҳои комплекси Re(V)-Mtu каме хурд буда дар минбаъда, се- ва чорчойивазшуда баръакс зиёд мебошад. Аз ин ҷо гуфтан мумкин аст, ки ҳосилшавии $[\text{ReOLCl}_4]^-$, $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$ (L-тиомочевина) нисбат ҳосилшавии $[\text{ReOCl}_4\text{Mtu}]^-$, $[\text{ReOCl}_3(\text{Mtu})_2]$ бо хоричкунии гармии зиёдтар ба амал омада, гузариши реаксияҳо низ бо тартибии зиёд мегузарад. Қимати ΔG^0 комплекси Re(V)-tu бошад нисбат ба ин қиматҳои комплекси Re(V)-Mtu каме зиёд мебошад ва аз рӯи фарқияти ин қиматҳо гуфтан мумкин аст ки бартарияти гузариши реаксияи пайваستшавии Mtu бо Re(V) нисбат ба пайвастшавии tu бо Re(V) зиёд мебошад.

Андозаи дараҷаи таъсири мутақобилаи химиявӣ дар система (раванди комплексҳосилшавӣ) ҳиссаи молӣ α_i мебошад, ки таносуби консентратсияи мувозинатии зарраҷаи i -уми дар реаксияи асосӣ иштироккунанда ба консентратсияи умумии компоненти i таркибии система мебошад.

Дар асоси қимати константаҳои зинагии ҳосилшавии пайвастаҳои комплекси саҳеҳгардида, қачхаттаи тақсимшавии ҳамаи шаклҳои комплекси дар системаи $\text{Re(V)-Mtu}/\text{H}_2\text{DMfdS}^{2+}$ – 6 мол/л $\text{HCl-H}_2\text{O}$ дар ҳудуди ҳароратҳои 273-338 К ҳосилшуда сохта шудаанд. Дар расми 3.5. қачхаттаи тақсимшавии комплексо дар ҳарорати 298 К оварда шуда, ба ҳамин монанд барои дигар ҳароратҳо низ сохта шуд.



Расми 3. 5. –Қаҷхатгаи тақсимшавии комплексҳои хлоро-N-метилтиомочевинагии рения(V) дар муҳити 6 мол/л HCl, T=298 K: 1-[ReOCl₅]²⁻, 2-[ReOMtuCl₄]⁻, 3-[ReO(Mtu)₂Cl₃], 4-[ReO(Mtu)₃Cl₂]⁺, 5-[ReO(Mtu)₄Cl]²⁺, 6-[ReO(Mtu)₅]³⁺

Қиматҳои дараҷаи максималии ҷамъшавӣ (ҳиссаи молӣ) шаклҳои комплексҳое, ки аз диаграммаи тақсимшавӣ пайдо шудаанд, дар ҷадвали 3.13. (а ва б) оварда шудаанд.

Ҷадвали 3. 13a. –Қиматҳои максими дараҷаи ҷамъшавии (ҳиссаи молии) шаклҳои комплексӣ дар ҳароратҳои 273-308 K

Таркиби комплексҳо	Ҳарорат, K							
	273		288		298		308	
	-lg[Mtu]	α_i^{\max}	-lg[Mtu]	α_i^{\max}	-lg[Mtu]	α_i^{\max}	-lg[Mtu]	α_i^{\max}
[ReOCl ₄ Mtu] ⁻	3,7	0,62	3,5	0,60	3,3	0,58	3,2	0,57
[ReOCl ₃ (Mtu) ₂]	2,9	0,46	2,8	0,43	2,7	0,40	2,6	0,38
[ReOCl ₂ (Mtu) ₃] ⁺	2,4	0,38	2,3	0,36	2,3	0,35	2,2	0,34
[ReOCl(Mtu) ₄] ²⁺	1,9	0,43	1,9	0,42	1,8	0,41	1,8	0,40
[ReO(Mtu) ₅] ³⁺	0,1	0,98	0,1	0,98	0,1	0,97	0,1	0,97

Чадвали 3. 13б. –Қиматҳои максимуми дараҷаи ҷамъшавии (ҳиссаи молии) шаклҳои комплексӣ дар ҳароратҳои 318-338 К

Таркиби комплексҳо	Ҳарорат, К					
	318		328		338	
	$-\lg[\text{Mtu}]$	α_i^{\max}	$-\lg[\text{Mtu}]$	α_i^{\max}	$-\lg[\text{Mtu}]$	α_i^{\max}
$[\text{ReOCl}_4\text{Mtu}]^-$	3,1	0,57	3,0	0,55	2,8	0,56
$[\text{ReOCl}_3(\text{Mtu})_2]$	2,4	0,42	2,3	0,40	2,0	0,50
$[\text{ReOCl}_2(\text{Mtu})_3]^+$	1,9	0,44	1,8	0,43	0,1	0,97
$[\text{ReOCl}(\text{Mtu})_4]^{2+}$	0,1	0,97	0,1	0,97	-	-
$[\text{ReO}(\text{Mtu})_5]^{3+}$	-	-	-	-	-	-

Аз чадвалҳои 3.13. (а ва б) маълум аст, ки бо зиёдшавии ҳарорат аз 273 то 308 К ҳиссаи молии пайвастаҳои координатсионии ҳосилшуда каме коҳиш меёбад, ки ба зиёдшавии энергияи миёнаи ҳар як молекула ва афзудани эҳтимолияти бархӯрии онҳо, яъне пайдошавии монетаҳои фазоӣ алоқаманд аст. Дар ҳарорати 308 К дараҷаи ҷамъшавии комплекси таркибаш $[\text{ReO}(\text{Mtu})_5]^{3+}$ 0,97 ҳисса мебошад ва дар сфераи координатсионии дохилӣ 5 молекулаи метилтиомочевина мавҷуд аст, ки минбаъд бо афзудани ҳарорат то 318 К ба ҳамдигар монетаҳои фазоӣ эҷод менамоянд ва комплекс вайрон мешавад. Ҳамзамон, комплекси минбаъдаи таркибаш $[\text{ReOCl}(\text{Mtu})_4]^{2+}$ дараҷаи ҷамъшавии максималии 0,97 ҳиссаро дорад ва дар 338 К бо сабабҳои дар боло зикршуда ҳосил намешавад. Комплекси сеюми таркибаш $[\text{ReOCl}_2(\text{Mtu})_3]^+$ дараҷаи ҷамъшавии максималиаш дар ҳарорати 338 К 0,97 ҳисса аст, минбаъд вайрон мешавад.

Ба раванди комплексҳосилшавӣ ва устувории пайвастаҳои комплексӣ омилҳои гуногун таъсир мекунанд: табиати комплексҳосилкунанда ва лиганд, ҳарорат, қувваи ионӣ ва ғайра. Баробари зиёд шудани қувваи ионӣ ва кам шудани коэффитсенти фаъолияти ионҳо устувории комплекс паст мешавад. Бо ин вобастагӣҳо (қувваи ионӣ) раванди комплексҳосилшавии Re(V) бо Mtu дар муҳити 5 мол/л HCl , ҳароратҳои дар боло зикр гардида омӯхта шуд. Натиҷаҳои таҷрибавии титронидани потенциометрӣ, функцияи

ҳосилшавии комплексои Re(V) бо Mtu дар муҳити 5 мол/л HCl барои ҳароратҳои 273-338 К дар ҷадвалҳои 3.14.–3.20. оварда шудаанд.

Ҷадвали 3. 14. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии Re(V) бо N -метилтиомочевина

дар муҳити 5 мол/л HCl , $C_{\text{Mtu}}^{\text{аввала}} = 0,01$; $C_{\text{Re(V)}}^{\text{аввала}} = 0,01$ мол/л, $T=273$ К

-ΔE	$C_{\text{Mtu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Mtu}]$
1	2	3	4	5
11,2	9,73	7,38	4,83	2,21
13,3	9,66	8,79	4,60	2,25
14,5	9,59	10,18	4,19	2,27
16,0	9,52	11,55	3,94	2,30
17,1	9,45	12,90	3,66	2,33
18,4	9,38	14,23	3,46	2,35
20,8	9,25	16,84	3,12	2,40
23,1	9,12	19,38	2,85	2,44
25,7	9,00	21,84	2,65	2,49
29,3	8,88	24,24	2,54	2,56
33,4	8,76	26,58	2,44	2,64
38,1	8,61	29,41	2,30	2,73
44,1	8,48	32,15	2,19	2,85
51,0	8,34	34,81	2,09	2,98
57,4	8,21	37,38	1,98	3,10
63,4	8,09	39,88	1,87	3,21
68,6	7,96	42,30	1,77	3,31
73,0	7,85	44,64	1,67	3,40
78,0	7,73	46,92	1,58	3,49
85,0	7,51	51,28	1,42	3,63
90,0	7,30	55,40	1,28	3,73
95,0	7,11	59,30	1,17	3,83
100,0	6,92	62,99	1,08	3,92
108,0	6,57	69,83	0,93	4,08
114,0	6,26	76,01	0,82	4,20
120,0	5,98	81,63	0,73	4,32
125,0	5,72	86,77	0,65	4,43
130,0	5,48	91,48	0,60	4,53

Идомаи ҷадвали 3. 14.				
1	2	3	4	5
135,0	5,26	95,81	0,55	4,63
138,0	5,06	99,81	0,50	4,69
140,0	4,87	103,51	0,47	4,74
141,0	4,70	106,95	0,44	4,76
142,0	4,54	110,15	0,41	4,79
143,0	4,39	113,14	0,39	4,82
144,0	4,24	115,94	0,36	4,84

Ҷадвали 3. 15. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии Re(V) бо N-метилтиомочевина дар муҳити 5 мол/л HCl , $C_{\text{Mtu}}^{\text{аввала}} = 0,01$; $C_{\text{Re(V)}}^{\text{аввала}} = 0,01$ мол/л, $T = 288$ К

$-\Delta E$	$C_{\text{Mtu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Mtu}]$
1	2	3	4	5
6,6	9,87	4,49	4,91	2,11
9,1	9,80	5,95	4,86	2,16
11,5	9,73	7,38	4,71	2,20
13,0	9,66	8,79	4,32	2,23
14,2	9,59	10,18	3,95	2,25
15,4	9,52	11,55	3,66	2,28
16,5	9,45	12,90	3,42	2,30
17,6	9,38	14,23	3,21	2,32
18,8	9,31	15,55	3,06	2,34
19,9	9,25	16,84	2,91	2,36
21,0	9,19	18,12	2,78	2,38
22,2	9,12	19,38	2,67	2,40
23,2	9,06	20,62	2,56	2,42
26,1	8,94	23,05	2,43	2,48
31,5	8,76	26,58	2,29	2,58
36,2	8,61	29,41	2,19	2,66
41,3	8,48	32,15	2,09	2,75
46,0	8,34	34,81	1,98	2,84
51,2	8,21	37,38	1,88	2,93
56,0	8,09	39,88	1,79	3,02
61,0	7,96	42,30	1,70	3,11

Идомаи ҷадвали 3. 15.				
1	2	3	4	5
65,0	7,85	44,64	1,61	3,18
70,0	7,73	46,92	1,53	3,27
74,0	7,62	49,13	1,46	3,35
78,0	7,51	51,28	1,39	3,42
85,6	7,30	55,40	1,27	3,56
91,0	7,11	59,30	1,16	3,66
95,8	6,92	62,99	1,07	3,75
104,2	6,57	69,83	0,92	3,90
109,1	6,26	76,01	0,81	4,00
114,0	5,98	81,63	0,72	4,10
117,0	5,72	86,77	0,65	4,16
122,0	5,48	91,48	0,59	4,25
127,0	5,26	95,81	0,54	4,35
129,4	5,06	99,81	0,50	4,40
133,6	4,87	103,51	0,47	4,48
135,2	4,70	106,95	0,44	4,52
136,0	4,54	110,15	0,40	4,53

Ҷадвали 3. 16. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии Re(V) бо N-метилтиомочевина дар муҳити 5 мол/л HCl , $C_{\text{Mtu}}^{\text{аввала}} = 0,01$; $C_{\text{Re(V)}}^{\text{аввала}} = 0,01$ мол/л, $T=298$ К

$-\Delta E$	$C_{\text{Mtu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Mtu}]$
1	2	3	4	5
2,3	9,87	1,50	4,95	2,04
4,5	9,80	2,97	4,87	2,08
6,9	9,73	4,43	4,86	2,12
9,3	9,66	5,86	4,74	2,16
10,7	9,59	7,27	4,26	2,19
11,9	9,52	8,66	3,86	2,21
13,0	9,45	10,04	3,55	2,23
14,0	9,38	11,39	3,28	2,25
15,0	9,31	12,72	3,07	2,27
16,1	9,25	14,04	2,91	2,29
18,2	9,12	16,61	2,65	2,33

Идомаи ҷадвали 3. 16.				
1	2	3	4	5
20,4	9,00	19,11	2,45	2,37
22,9	8,88	21,55	2,32	2,41
25,2	8,76	23,92	2,19	2,45
28,2	8,64	26,23	2,11	2,51
31,7	8,50	29,03	2,00	2,57
35,5	8,37	31,75	1,91	2,64
38,7	8,24	34,38	1,81	2,69
42,2	8,11	36,92	1,72	2,76
46,5	7,99	39,39	1,65	2,83
49,9	7,87	41,79	1,58	2,89
54,8	7,75	44,12	1,52	2,98
58,2	7,64	46,38	1,45	3,04
62,8	7,53	48,57	1,39	3,12
65,5	7,43	50,70	1,33	3,17
71,0	7,22	54,79	1,22	3,27
74,8	7,12	56,76	1,17	3,34
77,5	7,03	58,67	1,13	3,38
82,7	6,85	62,34	1,05	3,48
87,6	6,67	65,82	0,97	3,57
91,9	6,51	69,14	0,91	3,64
97,2	6,20	75,29	0,80	3,74
106,2	5,44	90,72	0,59	3,93
107,8	5,22	95,05	0,54	3,96
111,1	5,02	99,05	0,50	4,03
112,2	4,84	102,75	0,46	4,05
118,2	4,36	112,40	0,38	4,17

Ҷадвали 3. 17. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии Re(V) бо N-метилтиомочевина дар муҳити 5 мол/л HCl , $C_{\text{Mtu}}^{\text{аввала}} = 0,01$; $C_{\text{Re(V)}}^{\text{аввала}} = 0,01$ мол/л, $T=308$ К

$-\Delta E$	$C_{\text{Mtu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Mtu}]$
1	2	3	4	5
4,5	9,94	3,02	4,89	2,07
6,8	9,87	4,49	4,74	2,11

Идомаи ҷадвали 3. 17.				
1	2	3	4	5
8,7	9,80	5,95	4,39	2,14
10,0	9,72	7,38	3,94	2,17
11,2	9,65	8,79	3,59	2,19
12,2	9,58	10,18	3,29	2,21
13,1	9,51	11,55	3,04	2,22
14,1	9,44	12,90	2,85	2,24
15,1	9,38	14,23	2,70	2,26
16,9	9,24	16,84	2,44	2,29
18,8	9,12	19,38	2,26	2,32
20,4	8,99	21,84	2,08	2,35
22,7	8,87	24,24	1,99	2,39
25,3	8,75	26,58	1,92	2,44
28,9	8,61	29,41	1,85	2,50
31,4	8,47	32,15	1,75	2,54
34,4	8,34	34,81	1,67	2,60
38,0	8,21	37,38	1,61	2,66
41,7	8,08	39,88	1,55	2,72
46,3	7,96	42,30	1,51	2,80
53,8	7,73	46,92	1,40	2,93
56,0	7,61	49,13	1,33	2,97
59,3	7,51	51,28	1,28	3,02
63,0	7,40	53,37	1,23	3,09
65,7	7,30	55,40	1,19	3,13
71,6	7,10	59,30	1,10	3,24
80,6	6,74	66,50	0,95	3,39
84,4	6,57	69,83	0,89	3,46
89,0	6,26	76,01	0,79	3,55
93,5	5,97	81,63	0,70	3,63
99,9	5,26	95,80	0,53	3,76
101,7	5,05	99,80	0,49	3,79
104,2	4,87	103,51	0,46	3,84
105,2	4,69	106,95	0,43	3,87

Ҷадвали 3. 18. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии Re(V) бо N-метилтиомочевина дар муҳити 5 мол/л HCl , $C_{\text{Mtu}}^{\text{аввала}} = 0,01$; $C_{\text{Re(V)}}^{\text{аввала}} = 0,01$ мол/л, $T=318$ К

$-\Delta E$	$C_{\text{Mtu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Mtu}]$
1	2	3	4	5
3,6	9,95	3,02	3,83	2,06
5,5	9,87	4,49	3,78	2,09
7,4	9,80	5,95	3,70	2,12
9,0	9,73	7,38	3,51	2,15
10,0	9,66	8,79	3,18	2,16
11,0	9,59	10,18	2,94	2,18
11,7	9,52	11,55	2,70	2,19
12,5	9,45	12,90	2,52	2,21
13,2	9,38	14,23	2,36	2,22
15,0	9,25	16,84	2,17	2,25
16,8	9,12	19,38	2,02	2,28
18,7	9,00	21,84	1,91	2,32
20,8	8,88	24,24	1,83	2,35
22,6	8,76	26,58	1,74	2,38
25,7	8,61	29,41	1,69	2,44
28,5	8,48	32,15	1,62	2,49
31,4	8,34	34,81	1,56	2,53
35,0	8,21	37,38	1,52	2,60
38,0	8,09	39,88	1,46	2,65
40,0	7,96	42,30	1,39	2,68
44,3	7,85	44,64	1,36	2,75
46,4	7,73	46,92	1,30	2,79
50,0	7,62	49,13	1,26	2,85
52,1	7,51	51,28	1,21	2,89
55,4	7,40	53,37	1,17	2,94
58,0	7,30	55,40	1,13	2,98
60,7	7,20	57,38	1,09	3,03
63,8	7,11	59,30	1,06	3,08
67,0	6,92	62,99	0,98	3,14
70,8	6,74	66,50	0,92	3,21

Идомаи ҷадвали 3. 18.				
1	2	3	4	5
75,4	6,57	69,83	0,87	3,28
78,8	6,41	72,99	0,82	3,34
80,6	6,26	76,01	0,77	3,38
82,5	6,12	78,89	0,73	3,41
85,3	5,98	81,63	0,69	3,46
87,3	5,72	86,77	0,62	3,50
90,4	5,48	91,48	0,57	3,56
92,2	5,26	95,81	0,52	3,60
94,0	5,06	99,81	0,48	3,63
95,6	4,87	103,51	0,45	3,67
96,1	4,70	106,95	0,42	3,68
97,0	4,54	110,15	0,39	3,70

Ҷадвали 3. 19. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии Re(V) бо N-метилтиомочевина дар муҳити 5 мол/л HCl , $C_{\text{Mtu}}^{\text{аввала}} = 0,01$; $C_{\text{Re(V)}}^{\text{аввала}} = 0,01$ мол/л, $T=328$ К

$-\Delta E$	$C_{\text{Mtu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Mtu}]$
1	2	3	4	5
3,6	9,94	3,02	3,72	2,05
5,5	9,87	4,49	3,68	2,09
7,1	9,80	5,95	3,46	2,11
8,2	9,72	7,38	3,13	2,13
9,0	9,65	8,79	2,81	2,14
9,9	9,58	10,18	2,61	2,16
10,6	9,51	11,55	2,40	2,17
11,4	9,44	12,90	2,26	2,19
12,2	9,38	14,23	2,15	2,20
13,8	9,24	16,84	1,97	2,23
15,6	9,12	19,38	1,85	2,26
17,4	8,99	21,84	1,76	2,29
19,0	8,87	24,24	1,67	2,32
21,0	8,75	26,58	1,61	2,35

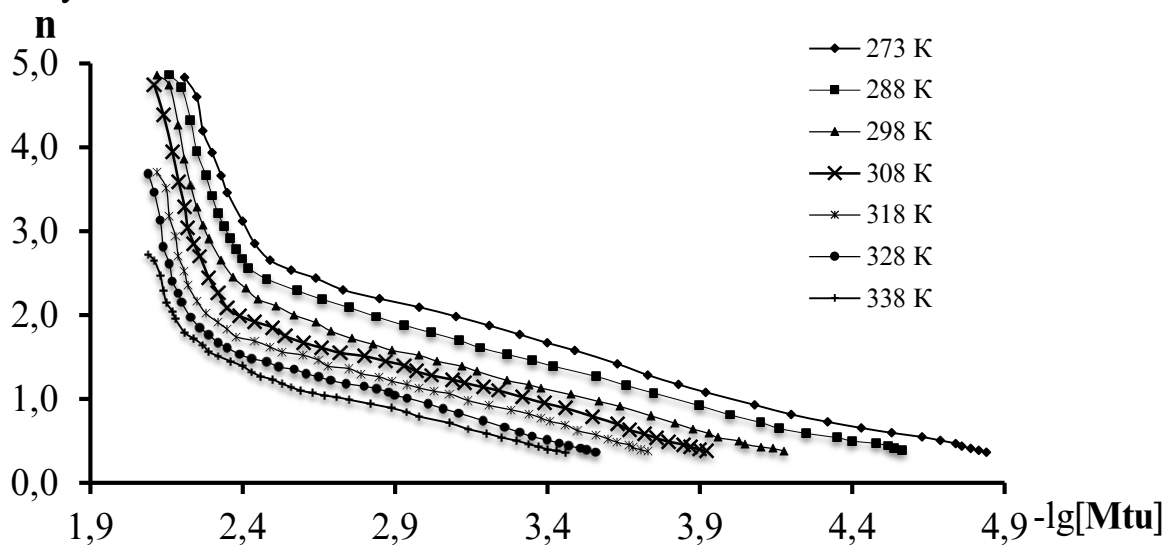
Идомаи ҷадвали 3. 19.				
1	2	3	4	5
23,2	8,61	29,41	1,53	2,39
25,7	8,47	32,15	1,48	2,43
28,7	8,34	34,81	1,44	2,48
31,0	8,21	37,38	1,38	2,52
34,0	8,08	39,88	1,35	2,57
36,7	7,96	42,30	1,30	2,61
39,2	7,84	44,64	1,26	2,65
41,7	7,73	46,92	1,22	2,69
44,8	7,61	49,13	1,18	2,74
47,9	7,51	51,28	1,15	2,80
50,5	7,40	53,37	1,12	2,84
53,0	7,30	55,40	1,08	2,88
54,3	7,20	57,38	1,04	2,90
56,7	7,10	59,30	1,01	2,94
60,6	6,91	62,99	0,94	3,01
63,8	6,74	66,50	0,88	3,06
66,5	6,57	69,83	0,83	3,11
70,9	6,26	76,01	0,74	3,19
74,6	5,97	81,63	0,66	3,26
77,6	5,71	86,77	0,60	3,31
79,7	5,48	91,48	0,55	3,35
82,4	5,26	95,81	0,51	3,40
84,4	5,60	99,81	0,47	3,44
86,0	4,87	103,51	0,44	3,47
87,5	4,69	106,95	0,41	3,51
88,9	4,53	110,15	0,39	3,53
90,0	4,38	113,14	0,36	3,56

Ҷадвали 3. 20. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии Re(V) бо N-метилтиомочевина дар муҳити 5 мол/л HCl , $C_{\text{Mtu}}^{\text{аввала}} = 0,01$; $C_{\text{Re(V)}}^{\text{аввала}} = 0,01$ мол/л, $T=338$ К

$-\Delta E$	$C_{\text{Mtu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Mtu}]$
1	2	4	5	6
5,7	9,80	5,95	2,72	2,09
7,1	9,73	7,38	2,65	2,11
8,1	9,66	8,79	2,47	2,13
8,9	9,59	10,18	2,29	2,14
9,7	9,52	11,55	2,15	2,15
10,5	9,45	12,90	2,04	2,17
11,3	9,38	14,23	1,95	2,18
12,8	9,25	16,84	1,79	2,21
14,7	9,12	19,38	1,72	2,24
16,5	9,00	21,84	1,64	2,27
18,0	8,88	24,24	1,56	2,29
20,0	8,76	26,58	1,51	2,32
22,3	8,61	29,41	1,45	2,36
24,4	8,48	32,15	1,39	2,40
26,2	8,34	34,81	1,32	2,43
28,3	8,21	37,38	1,27	2,46
30,3	8,09	39,88	1,23	2,50
32,3	7,96	42,30	1,18	2,53
34,1	7,85	44,64	1,14	2,56
35,9	7,73	46,92	1,10	2,59
38,4	7,62	49,13	1,07	2,63
40,6	7,51	51,28	1,04	2,67
43,6	7,40	53,37	1,02	2,71
45,6	7,30	55,40	0,99	2,75
49,9	7,11	59,30	0,94	2,82
54,3	6,92	62,99	0,89	2,89
57,4	6,74	66,50	0,84	2,94
60,1	6,57	69,83	0,79	2,98
65,9	6,26	76,01	0,71	3,08
69,2	5,98	81,63	0,64	3,14

Идомаи ҷадвали 3. 20.				
1	2	3	4	5
72,3	5,72	86,77	0,59	3,20
75,1	5,48	91,48	0,54	3,25
78,3	5,26	95,81	0,50	3,30
80,2	5,06	99,81	0,46	3,34
81,5	4,87	103,51	0,43	3,37
83,4	4,70	106,95	0,40	3,40
84,5	4,54	110,15	0,38	3,43
86,4	4,39	113,14	0,36	3,46

Бо истифодаи қиматҳои \bar{n} ва $-\lg[Mtu]$, ки дар ҷадвалҳои 3.14.–3.20. оварда шудааст, каҷхаттаи ҳосилшавии комплексҳо барои системаи « $Re(V)-Mtu/H_2DMfds^{2+}-5$ мол/л $HCl-H_2O$ » сохта шуд, ки дар расми 3.6. оварда шудааст.



Расми 3. 6. –Қаҷхаттаи ҳосилшавии комплексҳои оксохлоро- $Re(V)$ бо Mtu дар муҳити 5 мол/л HCl дар ҳароратҳои 273-338К

Қимати константаҳои комплексҳои ҳосилшуда аз қаҷхаттаҳои ҳосилшавӣ муайян карда шуда, дар ҷадвали 3.21. оварда шудааст. Аз қаҷхаттаҳои ҳосилшавии дар расми 3.6. овардашуда айён аст, ки қимати функсияи ҳосилшавӣ (\bar{n}) дар ҳароратҳои 273-308 К то 5, дар ҳароратҳои 318-328 К то 4 ва дар ҳарорати 338 К то ба 3 майл мекунад. Яъне дар чор ҳарорати аввал 5, ду ҳарорати дуюм 4 ва ниҳоят дар ҳарорати 338 К 3

зарраи комплексӣ ҳосил мешавад. Муқоисаи шумораи зарраҳои комплекси ҳосилшуда дар муҳити 6 ва 5 мол/л нишон медиҳад, ки дар ҳудуди ҳароратҳои 273-338 К ба як қонуният иттифоқ мекунад.

Ҷадвали 3. 21. –Қимати логарифмии константаҳои ($\lg K_i$) комплексҳои Re(V) бо Mtu дар муҳити 5 мол/л HCl , ҳароратҳои 273 –338 К

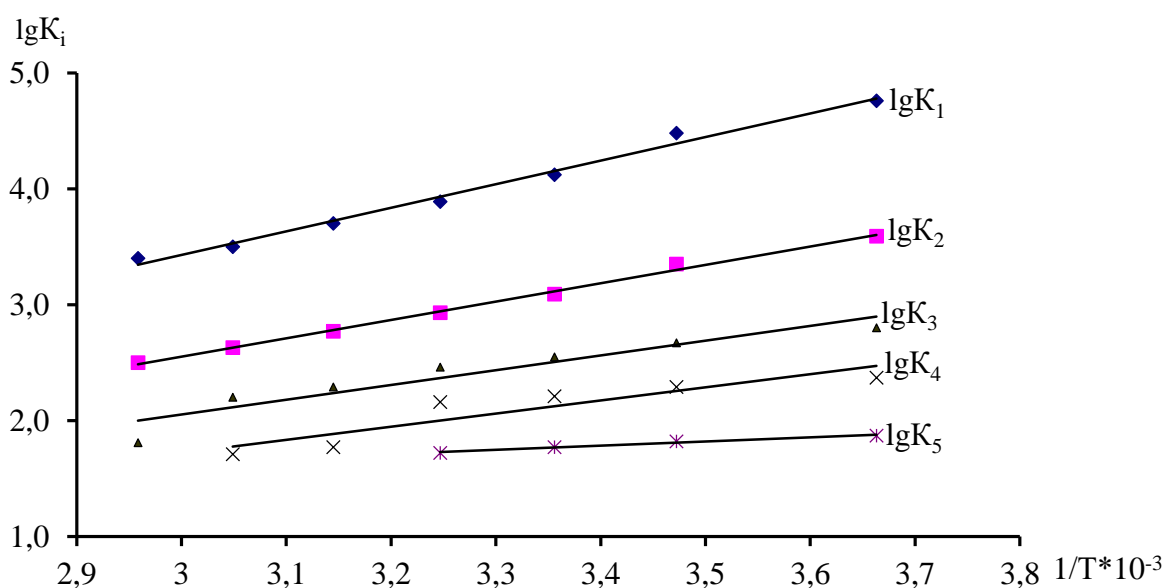
№, р/т	T, К	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg K_5$
1	273	4,69±0,1	3,56±0,03	2,59±0,04	2,34±0,04	2,25±0,04
2	288	4,40±0,08	3,30±0,05	2,45±0,06	2,29±0,03	2,21±0,03
3	298	4,03±0,03	2,99±0,08	2,36±0,03	2,23±0,02	2,17±0,02
4	308	3,79±0,07	2,81±0,04	2,28±0,05	2,19±0,03	2,13±0,01
5	318	3,61±0,05	2,61±0,02	2,21±0,02	2,15±0,02	-
6	328	3,41±0,03	2,41±0,06	2,16±0,03	2,10±0,01	-
7	338	3,30±0,04	2,32±0,05	2,12±0,02	-	-

Аз натиҷаҳои ҷадвалҳои 3.10. ва 3.21. дида мешавад, ки бо афзудани ҳарорат аз 273 то 338 К устувории комплексҳо дар муҳити 6 ва ҳам дар муҳити 5 мол/л кам мегардад. Ин аз як тараф экзотермӣ будани равандро нишон дода, дар муқоиса бо комплексҳои ду-, се ва чорҷойивазшуда зимни ҳосилшавии комплекси моноҷойивазшуда раванди ҷудошавии гармӣ меафзояд. Аз тарафи дигар ҳарорат ба мувозинати комплексҳосилшавӣ таъсир расонида, аз рӯи муодилаи реаксияҳои 1-3 ва 19 бо зиёдшавии ҳарорат мувозинат ба тарафи моддаҳои аввала (Me ва L) майл мекунад, яъне комплекс (MeL_n) диссоциатсия мешавад.

Муқоисаи қимати $\lg K_i$ (ҷадвали 3.10. бо 3.21.) комплексҳои ҳосилшуда дар муҳити 6 ва 5 мол/л HCl нишон медиҳад, ки камшавии консентратсияи кислота ба 1 мол/л ба зиёдшавии қимати $\lg K_i$ мусоидат мекунад. Фарқиати $\lg K_1$, $\lg K_2$ ва $\lg K_3$ байни консентратсияҳо дар ҳароратҳои 273-318 К нисбатан назаррас буда, дар ҳароратҳои минбаъда на чандон зиёд мебошад. Дар қиматҳои $\lg K_4$ ва $\lg K_5$, байни консентратсияҳо, ки танҳо дар ҳароратҳои 273-308 К ($\lg K_4$ дар ҳарорати 328 К) ба даст оварда шудааст,

фарқият кам дида мешавад, чун бо афзудани ҳарорат таъсири он ба мувозинати комплексҳосилшавӣ кам мегардад. Бо зиёдшавии концентратсияи HCl дар маҳлул ивазшавии ионҳои хлори сфераи дохилӣ бо лиганди органикӣ мураккаб мегардад. Эҳтимол аст, ки лиганди органикӣ бо таъсири ҳалкунанда солвататсия шуда, зимни дохилшавии он ба сфераи дохилии комплекс монеа пайдо мешавад. Бинобар, ин константаи устувории комплексҳо дар муҳити 6 мол /л нисбатан ба 5 мол /л хурд аст ва ин қонуният новобаста аз ҳарорат мушоҳида мешавад.

Қимати $\lg K_i$ -ҳои дар ҷадвали 3.21. бударо саҳеҳ гардонида, минбаъд барои ҳисоби бузургиҳои термодинамикӣ истифода бурда шуд. Барои ҳисоби бузургиҳои термодинамикӣ ба таври графикӣ вобастагии $\lg K_i = f(1/T)$ барои ҳамаи ҳароратҳо сохта шуд, ки дар расми 3.7. оварда шудааст.



Расми 3. 7. –Вобастагии қимати константаҳои комплексҳои ҳосилшуда ($\lg K_i$) аз ($1/T$) дар муҳити 5 мол/л HCl

Қиматҳои ΔH^0 аз рӯи тангенс кунҷи моил, қиматҳои ΔS^0 аз хатҳои тири буриши ординатаи вобастагии $\lg K_i = f(1/T)$ (расми 3.7.) ба даст оварда шуд. Қиматҳои ΔG^0 бошад аз рӯи муодилаи $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ ҳисоб карда шуд. Ин бузургиҳо дар ҷадвали 3.22. ҷойгир шудааст.

Ҷадвали 3. 22. –Қиматҳои функсияҳои термодинамикии равандҳои комплексҳосилшавии Re(V) бо N-метилтиомочевина дар муҳити 5 мол/л HCl

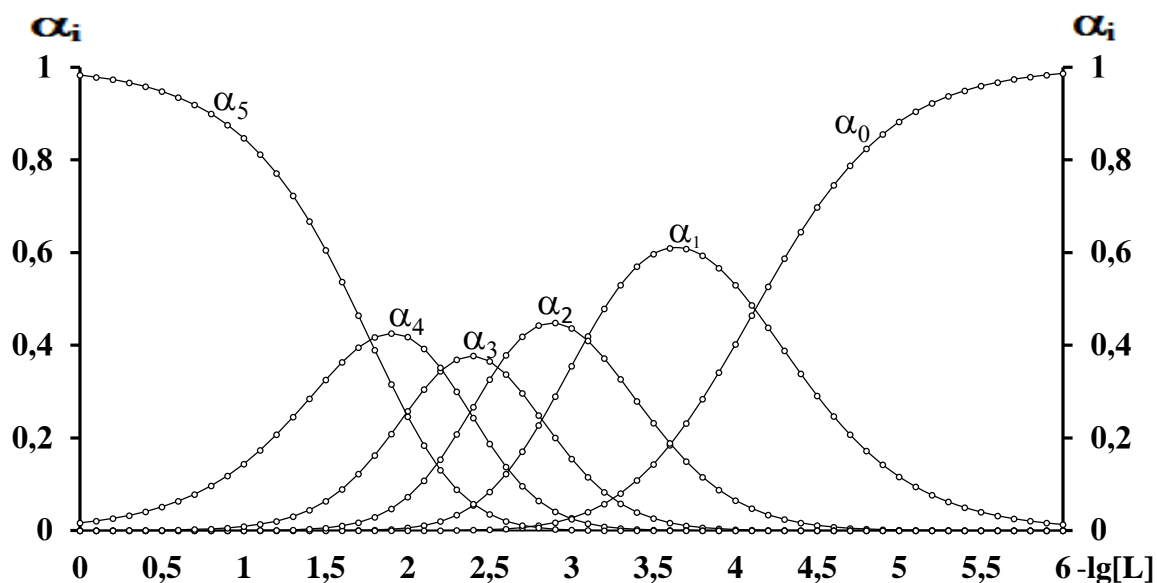
№, р/т	Таркиби пайвастрҳо	ΔH^0 , кҶ/мол	ΔG^0 , кҶ/мол	ΔS^0 , Ҷ/(мол·К)
1	$[\text{ReOCl}_4\text{Mtu}]^-$	-39,09	-23,70	-51,43
2	$[\text{ReOCl}_3(\text{Mtu})_2]$	-30,35	-17,78	-42,19
3	$[\text{ReOCl}_2(\text{Mtu})_3]^+$	-24,40	-14,30	-33,90
4	$[\text{ReOCl}(\text{Mtu})_4]^{2+}$	-21,67	-12,12	-32,05
5	$[\text{ReO}(\text{Mtu})_5]^{3+}$	-6,87	-10,08	10,77

Имконияти мавҷудияти (ҳосилшавии) пайвастрҳои комплекси дар маҳлул вобаста ба ҳарорат ва консентратсияи муайян ҳангоми мавҷудияти мувозинат дар байни комплексҳосилкунанда ва лиганд (Me:L) пурра бо назардошти бузургиҳои термодинамикӣ муайян карда мешавад. Гуфтан мумкин аст, ки вобаста ба қиматҳои дар ҷадвали 3.22. оварда шуда, устувории комплексҳои ҳосилшуда, самти реаксияи комплексҳосилшавӣ (ΔG^0), андозаи бетартибии система (ΔS^0) ва вобастагии гармии реаксияро бо муҳити атроф (ΔH^0) дар системаи «Re(V)-Mtu/H₂DMfds²⁺–5 мол/л HCl–H₂O» шарҳ додан имконпазир мегардад.

Таҳлили ҷадвали 3.22. нишон медиҳад, ки қимати ΔH^0 бо зиёдшавии адади молекулаҳои координатсияшудаи Mtu дар таркиби комплексҳо, яъне гузаштан ҳангоми аз комплекси якҷойивазшуда ба комплексҳои ду-, се-, чор- ва панҷҷойивазшуда зиёд мешавад. Аз ҳама гармии зиёд ба муҳити атроф ҳангоми ҳосилшавии $[\text{ReOCl}_4\text{Mtu}]^-$ хориҷ шуда, бо тартиби зиёдшавии молекулаҳои Mtu дар таркиби комплексҳо кам мегардад. Инчунин қимати ΔH^0 устувории банди байни Me-L (Re(V)-Mtu) ифода мекунад ва ин раванд низ бо тартиби зиёдшавии Mtu кам гашта, хурдшавии $\lg K_i$ -ро дар ҳудуди ҳароратҳои омӯхташуда (ҷадвали 3.21.) тасдиқ мекунад. Дар ҳамаи зинаҳо қимати $\Delta G^0 < 0$ мебошад, пас реаксия худ ба худ амалӣ мегардад. Ҳар қадар қимати ΔG^0 манфӣ бошад, ҳамон қадар

мувозинат ба тарафи рост (ҳосилшавии $[\text{ReOCl}_{5-n}\text{Mtu}_n]^{-2+n}$) ҳаракат мекунад. Пас, ҳулоса баровардан мумкин аст, ки воридшавии ҳар як молекулаи минбаъдаи Mtu ба сфераи дохилӣ бо монеаҳои стерикӣ алоқаманд буда, майлқунии мувозинатро ба тарафи рост кам мегардонад ва устувории комплексҳо зина ба зина кам мешавад. Бузургии ΔS^0 бо тартиби координатсияшавии Mtu аз қимати манфӣ ба қимати мусбат (мегузарад) майл мекунад. Аз ҳама қимати манфии ΔS^0 ҳангоми ҳосилшавии заррачаи комплекси якум $[\text{ReOCl}_4\text{Mtu}]^-$ мебошад. Ин маънои онро дорад, ки система ботартиб аст ва ба кам будани шумораи зарраҳо ҳангоми комплексҳосилшавӣ алоқаманд аст. Бо воридшавии молекулаҳои минбаъдаи (ду-, се-, чор-, ва панҷ) Mtu мувофиқи муодилаи реаксияи 19 ҷойивазшавии Mtu бо ионҳои хлор ба амал омада, ионҳои хлорро аз сфераи дохилӣ фишурда мебарорад. Дар ин ҳолат бо афзоиши шумораи зарраҳо дар натиҷаи воридшавии молекулаҳои Mtu ва озод шудани ионҳои хлор бетартибияти система зиёд мешавад, яъне қимати ΔS^0 ба тарафи мусбат мегузарад.

Барои ҳисоб кардани консентратсияи комплексҳои алоҳида дар асоси константҳои ҳосилшавӣ, ҳиссаи молӣ васеъ истифода мешаванд. Ҳиссаи молии шакли алоҳидаи комплекс (α_i) таносуби консентратсияи комплекси MeL_i ба консентратсияи умумии иони металл номида мешавад. Агар иони металл озод бошад, пас ҳиссаи молии он α_0 аст. Агар ба иони металл 1,2,3 ва ғайра лиганд пайваст шуда бошад, пас ҳиссаи молии комплексҳо бо α_1 , α_2 , α_3 ва ғайра ишора карда мешаванд. Бо мақсади муайян кардани фосилаи консентратсияи мувозинатии лиганд, ки ҳосилшавии комплексҳо дар он бартарии зиёд дорад, диаграммаи тақсимшавии комплексҳо дар системаи « $\text{Re(V)-Mtu}/\text{H}_2\text{DMfds}^{2+} - 5 \text{ мол/л HCl-H}_2\text{O}$ » сохта шудааст, ки ба сифати мисол барои ҳарорати 298 К дар расми 3.8. оварда шудааст.



Расми 3. 8. –Қаҷхатҳои тақсимшавии комплексҳои хлоро-N-метилтиомочевинагии ренийи(V) дар муҳити 5 мол/л HCl, T=298 К: α_0 -[ReOCl₅]²⁻, α_1 -[ReOMtuCl₄]⁻, α_2 -[ReO(Mtu)₂Cl₃], α_3 -[ReO(Mtu)₃Cl₂]⁺, α_4 -[ReO(Mtu)₄Cl]²⁺, α_5 -[ReO(Mtu)₅]³⁺

Аз рӯи чунин диаграммаҳо дар ҳудуди ҳароратҳои 273-338 К барои комплексҳои ҳосилшуда қимати $-\lg[\text{Mtu}]$ дар α_i^{\max} маълум карда шуд, ки дар ҷадвали 3.23. (а ва б) оварда шудааст.

Ҷадвали 3. 23а. –Қиматҳои максими дараҷаи ҷамъшавии (ҳиссаи молии) шаклҳои комплексӣ дар ҳароратҳои 273-308 К

Таркиби комплексҳо	Ҳарорат, К							
	273		288		298		308	
	$-\lg[\text{Mtu}]$	α_i^{\max}	$-\lg[\text{Mtu}]$	α_i^{\max}	$-\lg[\text{Mtu}]$	α_i^{\max}	$-\lg[\text{Mtu}]$	α_i^{\max}
[ReOCl ₄ Mtu] ⁻	4,2	0,65	3,9	0,64	3,6	0,61	3,4	0,58
[ReOCl ₃ (Mtu) ₂]	3,2	0,53	3,1	0,49	2,9	0,44	2,7	0,42
ReOCl ₂ (Mtu) ₃ ⁺	2,6	0,42	2,5	0,38	2,4	0,37	2,3	0,36
[ReOCl(Mtu) ₄] ²⁺	2,1	0,45	2	0,44	1,9	0,42	1,8	0,42
[ReO(Mtu) ₅] ³⁺	0,1	0,98	0,1	0,98	0,1	0,98	0,1	0,98

Таҳлили ҷадвали 3.23. (а ва б) нишон медиҳад, ки бо зиёдшавии молекулаҳои координатсияшудаи Mtu қимати ҳиссаи молии комплексҳо як қонунияти муайян надорад. Дар ҳамаи ҳароратҳо аз комплекси як ҷойивазшуда то сечойивазшуда кам гашта, минбаъд боз зиёд мешавад.

Чадвали 3. 23б. –Қиматҳои максимуми дараҷаи ҷамъшавии (ҳиссаи молии) шаклҳои комплекси дар ҳароратҳои 318-338 К

Таркиби комплексҳои	Ҳарорат, К					
	318		328		338	
	$-\lg[Mtu]$	α_i^{\max}	$-\lg[Mtu]$	α_i^{\max}	$-\lg[Mtu]$	α_i^{\max}
$[ReOCl_4Mtu]^-$	3,3	0,58	3,1	0,56	2,9	0,57
$[ReOCl_3(Mtu)_2]$	2,5	0,43	2,4	0,42	2,1	0,52
$[ReOCl_2(Mtu)_3]^+$	2,1	0,44	1,9	0,44	0,1	0,98
$[ReOCl(Mtu)_4]^{2+}$	0,1	0,97	0,1	0,97	-	-
$[ReO(Mtu)_5]^{3+}$	-	-	-	-	-	-

Муқоисаи натиҷаҳои ҷадвали 3. 23. (а ва б) бо натиҷаҳои ҷадвали 3.13 (а ва б) нишон медиҳад, ки камшавии консентратсияи кислотаи хлорид аз 6 ба 5 мол/л ба ҳиссаи молии комплексҳои ҳосилшуда таъсир мерасонад. Ҳиссаи молии комплексҳои дар муҳити 5 мол/л HCl ҳосилшуда нисбат ба муҳити 6 мол/л HCl зиёд мебошад. Ин таъсир дар ҳароратҳои 273-308 К зиёдтар мушоҳида гардида, дар ҳароратҳои 318-338 К начандон фарқияти зиёд дида мешавад.

3.3. Таҳқиқи равандҳои комплексҳосилшавии Re(V) бо N-этилтиомочевина дар муҳитҳои 5 ва 6 мол/л кислотаи HCl

Баргардандагии раванди оксидшавӣ ва барқароршавии N-этилтиомочевина ва шакли оксидшудаи он ҳамчун электроди лигандӣ имкон дод, ки комплексҳосилшавии рений(V) бо ин лиганди органикӣ дар муҳитҳо ва ҳароратҳои гуногун таҳқиқ карда шаванд. Барои омӯзиши раванди комплексҳосилшавии Re(V) бо N-этилтиомочевина (Etu) дар муҳити 6 мол/л HCl дар ячейкаи электрохимиявӣ шакли оксид ва барқароршудаи он ба амал оварда шуда, бо маҳлули $H_2[ReOCl_5]$ титр карда шуд. Дар мавриди титронидаи потенциометрӣ зийёдшавии потенциали система ва бо афзудани консентратсияи ионҳои Re^{5+} тағйиротҳои гуногуни ранги маҳлул мушоҳида гардид. Зийёдшавии потенциал аз иштироки шакли барқароршудаи лиганд дар раванди комплексҳосилшавӣ бо Re(V)

(молекулаҳои E_{tu}) ва пайдоиши намудҳои гуногуни ранг аз зина ба зина пайвастанавии E_{tu} бо $Re(V)$ ифода мекунад. Дар ҳамаи ҳудуди ҳароратҳои қонуниятҳои мушоҳида гардиданд. Аз руи тағйирёбии потенциали система (ΔE) ҳангоми титронидан қимати консентратсияи мувозинати лиганд ($[E_{tu}]$) ҳисоб карда мешаванд, ки бо истифода аз он ва қиматҳои консентратсияи аввалии $Re(V)$, E_{tu} функсияи ҳосилшавӣ ҳисоб карда шуд. Қиматҳои ҳисобшуда барои ҳароратҳои 273-338 К дар ҷадвалҳои 3.24.–3. 30 оварда шудааст.

Ҷадвали 3. 24. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии $Re(V)$ бо E_{tu} дар муҳити 6 мол/л HCl , $C_{E_{tu}}^{аввала} = 0,01$; $C_{Re(V)}^{аввала} = 0,01$ мол/л, $T = 273$ К

$-\Delta E$	$C_{E_{tu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{Re(V)} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[E_{tu}]$
1	2	3	4	5
6,3	8,57	3,81	4,95	2,17
9,1	8,44	5,25	4,85	2,23
10,9	8,32	6,65	4,36	2,27
12,3	8,20	8,01	3,90	2,30
13,9	8,08	9,34	3,62	2,33
15,5	7,96	10,62	3,39	2,36
16,7	7,85	11,87	3,15	2,39
19,0	7,69	13,68	2,92	2,43
22,9	7,44	16,53	2,64	2,51
27,3	7,20	19,20	2,44	2,60
32,8	6,98	21,71	2,31	2,71
38,8	6,77	24,06	2,19	2,83
44,8	6,57	26,28	2,07	2,94
50,3	6,38	28,37	1,94	3,05
55,3	6,21	30,34	1,81	3,15
59,9	6,04	32,21	1,70	3,24
67,5	5,73	35,67	1,49	3,39
72,7	5,45	38,79	1,32	3,50
79,3	5,20	41,62	1,19	3,63
83,4	4,97	44,20	1,08	3,72
87,7	4,76	46,56	0,99	3,80

Идомаи ҷадвали 3. 24.				
1	2	3	4	5
92,1	4,57	48,73	0,91	3,89
94,4	4,39	50,73	0,84	3,95
97,1	4,22	52,58	0,78	4,00
99,1	4,07	54,30	0,73	4,05
102,9	3,80	57,38	0,65	4,13
106,5	3,56	60,08	0,58	4,21
108,5	3,35	62,45	0,53	4,27
110,4	3,16	64,56	0,48	4,31
111,8	2,99	66,45	0,44	4,35
112,8	2,80	68,54	0,40	4,38
113,6	2,64	70,38	0,37	4,41

Ҷадвали 3. 25. –Натиҷаҳои титронии потенсиометрии Re(V) бо Etu дар муҳити 6 мол/л HCl , $C_{\text{Etu}}^{\text{аввала}} = 0,01$; $C_{\text{Re(V)}}^{\text{аввала}} = 0,01$ мол/л, $T=288$ К

$-\Delta E$	$C_{\text{Etu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Etu}]$
1	2	3	4	5
6,7	8,57	3,81	4,97	2,18
8,9	8,44	5,25	4,52	2,22
10,6	8,32	6,65	4,04	2,25
12,4	8,20	8,01	3,74	2,28
13,9	8,08	9,33	3,45	2,31
15,1	7,96	10,61	3,17	2,34
16,6	7,85	11,86	3,00	2,37
18,8	7,69	13,67	2,78	2,41
22,8	7,44	16,52	2,53	2,49
27,3	7,20	19,20	2,35	2,57
31,6	6,98	21,70	2,19	2,65
36,3	6,77	24,06	2,06	2,74
41,7	6,57	26,27	1,95	2,84
47,2	6,38	28,36	1,85	2,94
52,8	6,21	30,34	1,75	3,05
56,9	6,04	32,21	1,64	3,13
64,3	5,73	35,66	1,46	3,27

Идомаи ҷадвали 3. 25				
1	2	3	4	5
70,6	5,45	38,78	1,30	3,39
77,1	5,20	41,61	1,18	3,51
82,1	4,97	44,19	1,07	3,61
85,6	4,76	46,56	0,98	3,68
89,1	4,57	48,73	0,90	3,75
92,3	4,39	50,73	0,83	3,81
95,0	4,22	52,58	0,78	3,87
97,6	4,07	54,29	0,73	3,92
101,4	3,80	57,38	0,64	4,00
104,4	3,56	60,07	0,58	4,07
107,3	3,35	62,45	0,52	4,13
109,6	3,16	64,56	0,48	4,18
110,6	2,99	66,44	0,44	4,21
111,7	2,80	68,53	0,40	4,25

Ҷадвали 3. 26. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии Re(V) бо Etu дар муҳити 6 мол/л HCl , $C_{\text{Etu}}^{\text{аввала}} = 0,01$; $C_{\text{Re(V)}}^{\text{аввала}} = 0,01$ мол/л, $T = 298 \text{ K}$

$-\Delta E$	$C_{\text{Etu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Etu}]$
1	2	3	4	5
6,7	8,57	3,81	4,82	2,17
8,5	8,44	5,25	4,21	2,21
10,2	8,32	6,65	3,80	2,24
11,7	8,20	8,01	3,46	2,27
12,9	8,08	9,34	3,15	2,29
14,4	7,96	10,62	2,97	2,32
16,0	7,85	11,87	2,84	2,35
18,2	7,69	13,68	2,64	2,39
21,9	7,44	16,53	2,40	2,46
25,6	7,20	19,20	2,21	2,53
29,8	6,98	21,71	2,08	2,61
33,9	6,77	24,06	1,95	2,68
38,6	6,57	26,28	1,85	2,77
42,5	6,38	28,37	1,74	2,84

Идомаи ҷадвали 3. 26.				
1	2	3	4	5
47,3	6,21	30,34	1,66	2,93
52,1	6,04	32,21	1,58	3,02
60,7	5,73	35,67	1,42	3,17
66,1	5,45	38,79	1,27	3,27
71,6	5,20	41,62	1,15	3,38
75,9	4,97	44,20	1,05	3,46
79,5	4,76	46,56	0,96	3,53
82,7	4,57	48,73	0,89	3,59
85,8	4,39	50,73	0,82	3,65
88,8	4,22	52,58	0,77	3,71
96,4	3,80	57,38	0,64	3,86
99,7	3,56	60,08	0,57	3,93
101,5	3,35	62,45	0,52	3,98
103,8	3,16	64,56	0,47	4,03
104,6	2,99	66,45	0,44	4,06

Ҷадвали 3. 27. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии Re(V) бо Etu дар муҳити 6 мол/л HCl , $C_{\text{Etu}}^{\text{аввала}} = 0,01$; $C_{\text{Re(V)}}^{\text{аввала}} = 0,01$ мол/л, $T = 308$ К

$-\Delta E$	$C_{\text{Etu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Etu}]$
1	2	3	4	5
5,6	8,64	3,07	4,98	2,15
6,5	8,57	3,81	4,51	2,16
8,1	8,44	5,25	3,88	2,19
9,5	8,32	6,65	3,43	2,22
11,0	8,20	8,01	3,16	2,25
12,4	8,08	9,34	2,94	2,27
13,9	7,96	10,62	2,78	2,30
15,3	7,85	11,87	2,64	2,33
17,4	7,69	13,68	2,47	2,36
20,6	7,44	16,53	2,22	2,42
24,3	7,20	19,20	2,07	2,49
28,1	6,98	21,71	1,94	2,56
31,4	6,77	24,06	1,82	2,62

Идомаи ҷадвали 3. 27.				
1	2	3	4	5
35,0	6,57	26,28	1,71	2,69
38,2	6,38	28,37	1,61	2,74
42,0	6,21	30,34	1,54	2,81
45,6	6,04	32,21	1,46	2,88
53,2	5,73	35,67	1,33	3,01
59,6	5,45	38,79	1,21	3,13
65,4	5,20	41,62	1,11	3,23
72,8	4,76	46,56	0,93	3,37
76,7	4,57	48,73	0,86	3,44
79,4	4,39	50,73	0,80	3,49
81,9	4,22	52,58	0,75	3,54
84,0	4,07	54,30	0,70	3,59
87,6	3,80	57,38	0,62	3,66
90,4	3,56	60,08	0,56	3,72
92,2	3,35	62,45	0,51	3,76
93,8	3,16	64,56	0,46	3,80
95,3	2,99	66,45	0,43	3,84

Ҷадвали 3. 28. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии Re(V) бо Etu дар муҳити 6 мол/л HCl , $C_{\text{Etu}}^{\text{аввала}} = 0,01$; $C_{\text{Re(V)}}^{\text{аввала}} = 0,01$ мол/л, $T = 318$ К

$-\Delta E$	$C_{\text{Etu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Etu}]$
1	2	3	4	5
4,2	8,70	2,32	4,95	2,12
5,2	8,64	3,07	4,49	2,14
6,1	8,57	3,81	4,14	2,16
7,6	8,44	5,25	3,56	2,18
8,9	8,32	6,65	3,15	2,21
10,3	8,20	8,01	2,90	2,23
11,5	8,08	9,34	2,68	2,25
12,9	7,96	10,62	2,54	2,28
14,1	7,85	11,87	2,40	2,30
16,2	7,69	13,68	2,27	2,34

Идомаи ҷадвали 3. 28.				
1	2	3	4	5
19,2	7,44	16,53	2,05	2,39
22,4	7,20	19,20	1,91	2,45
25,6	6,98	21,71	1,79	2,51
29,3	6,77	24,06	1,70	2,57
32,3	6,57	26,28	1,60	2,63
35,5	6,38	28,37	1,52	2,68
38,9	6,21	30,34	1,45	2,74
41,8	6,04	32,21	1,38	2,80
47,3	5,73	35,67	1,25	2,90
52,6	5,45	38,79	1,14	2,99
58,5	5,20	41,62	1,06	3,09
62,9	4,97	44,20	0,97	3,17
67,1	4,76	46,56	0,90	3,25
69,8	4,57	48,73	0,83	3,30
72,2	4,39	50,73	0,78	3,35
75,4	4,22	52,58	0,73	3,41
76,9	4,07	54,30	0,68	3,44
80,3	3,80	57,38	0,61	3,51
81,5	3,56	60,08	0,54	3,54
84,4	3,35	62,45	0,50	3,60
86,9	3,16	64,56	0,45	3,65
88,2	2,99	66,45	0,42	3,68
89,3	2,80	68,54	0,38	3,72
90,1	2,64	70,38	0,35	3,74

Ҷадвали 3. 29. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии Re(V) бо Etu дар муҳити 6 мол/л HCl , $C_{\text{Etu}}^{\text{аввала}} = 0,01$; $C_{\text{Re(V)}}^{\text{аввала}} = 0,01$ мол/л, $T = 328$ К

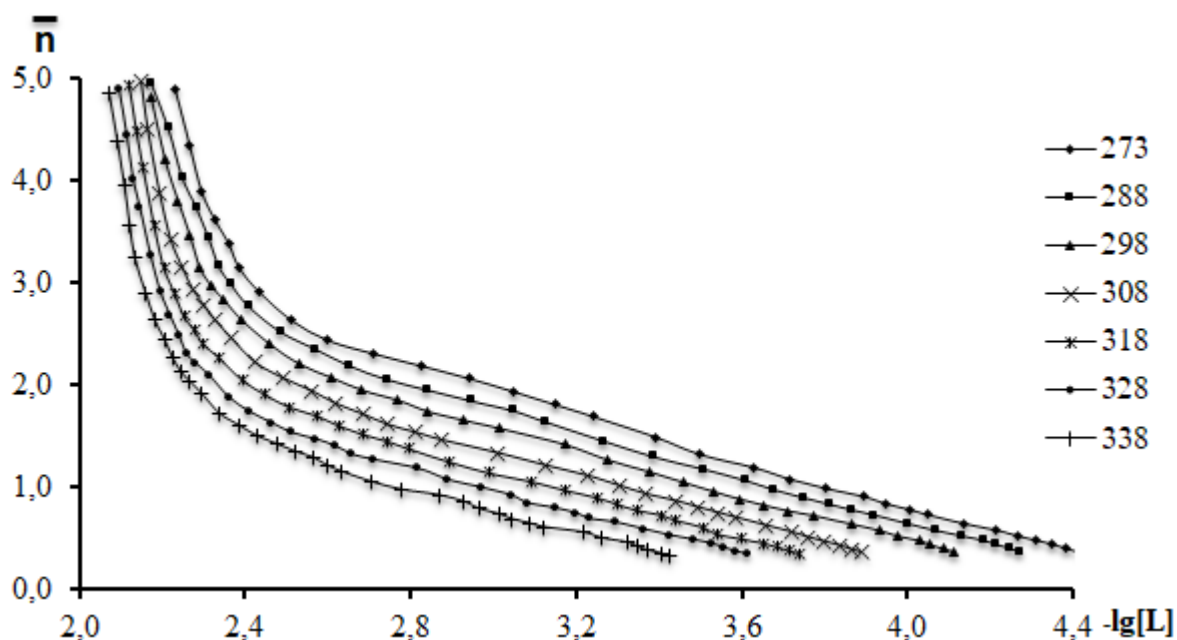
$-\Delta E$	$C_{\text{Etu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Etu}]$
1	2	3	4	5
2,8	8,77	1,56	4,90	2,10
3,9	8,70	2,32	4,44	2,12
4,8	8,64	3,07	4,02	2,13

Идомаи ҷадвали 3. 29.				
1	2	3	4	5
5,7	8,57	3,81	3,75	2,15
7,2	8,44	5,25	3,27	2,17
8,5	8,32	6,65	2,92	2,20
9,8	8,20	8,01	2,69	2,22
11,0	8,08	9,34	2,49	2,24
12,0	7,96	10,62	2,31	2,26
13,3	7,85	11,87	2,21	2,28
15,2	7,69	13,68	2,09	2,32
17,8	7,44	16,53	1,88	2,36
20,6	7,20	19,20	1,74	2,41
23,5	6,98	21,71	1,63	2,46
26,2	6,77	24,06	1,53	2,51
29,5	6,57	26,28	1,47	2,57
32,3	6,38	28,37	1,40	2,62
34,5	6,21	30,34	1,32	2,66
37,5	6,04	32,21	1,27	2,71
43,8	5,73	35,67	1,18	2,82
47,7	5,45	38,79	1,07	2,89
52,5	5,20	41,62	0,99	2,97
56,4	4,97	44,20	0,92	3,04
58,3	4,76	46,56	0,84	3,08
62,3	4,57	48,73	0,79	3,15
64,9	4,39	50,73	0,74	3,20
66,3	4,22	52,58	0,69	3,23
69,9	4,07	54,30	0,66	3,29
73,5	3,80	57,38	0,59	3,36
76,5	3,56	60,08	0,53	3,42
79,5	3,35	62,45	0,48	3,48
81,6	3,16	64,56	0,44	3,53
82,5	2,99	66,45	0,41	3,55

Чадвали 3. 30. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии Re(V) бо Etu дар муҳити 6 мол/л HCl , $C_{\text{Etu}}^{\text{аввала}} = 0,01$; $C_{\text{Re(V)}}^{\text{аввала}} = 0,01$ мол/л, $T = 338 \text{ K}$

$-\Delta E$	$C_{\text{Etu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Etu}]$
1,4	8,84	0,79	4,85	2,07
2,6	8,77	1,56	4,39	2,09
3,6	8,70	2,32	3,97	2,11
4,4	8,64	3,07	3,56	2,12
5,1	8,57	3,81	3,24	2,13
6,6	8,44	5,25	2,91	2,16
7,9	8,32	6,65	2,63	2,18
9,2	8,20	8,01	2,45	2,21
10,3	8,08	9,34	2,27	2,22
11,4	7,96	10,62	2,14	2,24
12,6	7,85	11,87	2,04	2,27
14,3	7,69	13,68	1,92	2,30
16,7	7,44	16,53	1,72	2,34
19,4	7,20	19,20	1,61	2,39
21,9	6,98	21,71	1,50	2,43
24,6	6,77	24,06	1,42	2,48
27,1	6,57	26,28	1,35	2,52
29,7	6,38	28,37	1,29	2,57
31,5	6,21	30,34	1,21	2,60
37,5	5,73	35,67	1,05	2,70
41,7	5,45	38,79	0,98	2,78
47,0	5,20	41,62	0,92	2,87
50,5	4,97	44,20	0,86	2,93
52,3	4,76	46,56	0,79	2,97
54,9	4,57	48,73	0,74	3,01
56,5	4,39	50,73	0,69	3,05
58,7	4,22	52,58	0,65	3,09
66,0	3,80	57,38	0,56	3,22
68,0	3,56	60,08	0,50	3,26
71,2	3,35	62,45	0,46	3,32
72,0	3,16	64,56	0,42	3,35

Дар асоси қиматҳое, ки дар ҷадвалҳои 3.24.–3.30 оварда шудааст, барои муайян намудани миқдори пайвастишудаи Etu ба $Re(V)$ ва қимати константаҳои ҳосилшавии комплексҳо графики вобастагии $n=f(-lg[Etu])$ (каҷхаттаи ҳосилшавӣ) сохта шуд, ки дар расми 3. 9. оварда шудааст.



Расми 3. 9. –Қаҷхаттаи ҳосилшавии комплексҳои оксохлоро- $Re(V)$ бо Etu дар муҳити 6 мол/л HCl дар ҳароратҳои 273-338 К

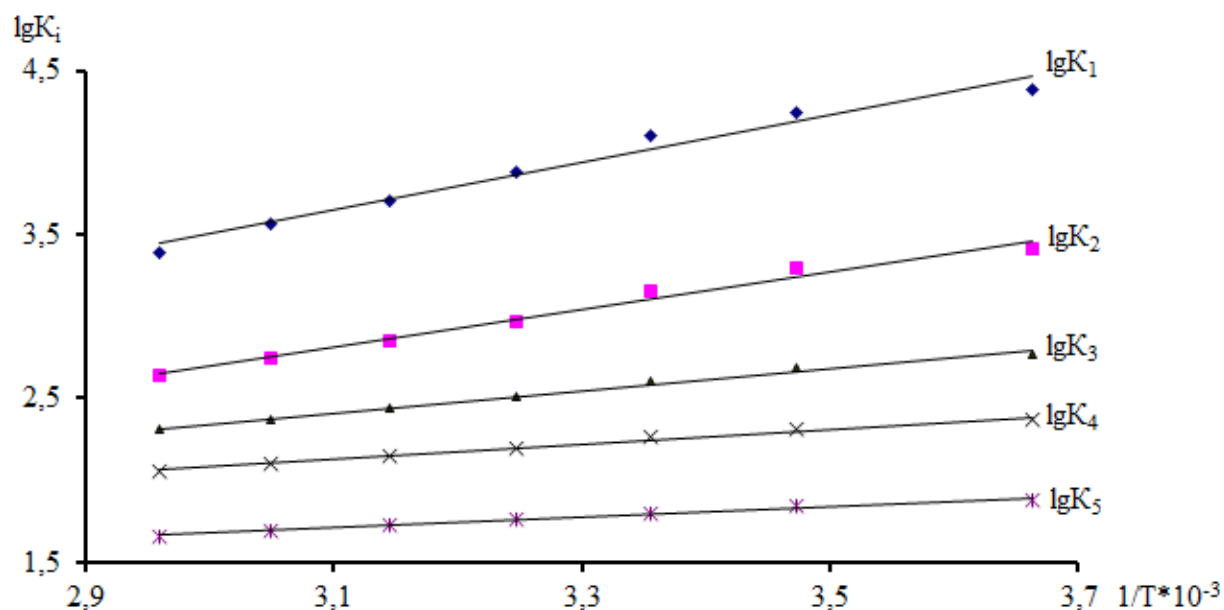
Аз ин қаҷхатта маълум аст, ки дар ҳамаи ҳароратҳо қимати n то 5 майл мекунад, ки ин далолат аз координатсияшавии 5 молекулаи Etu мебошад. Агар шумораи координатсияшавии Mtu ва Etu бо $Re(V)$ муқоиса кунем, гуфтан мумкин аст, ки ба ғайр аз ҳарорат инчунин радикалҳо низ таъсир мерасонанд. Масалан дар мавриди омузиши раванди комплексҳосилшавии $Re(V)$ бо Mtu танҳо дар ҳароратҳои 273-308 К панҷ молекулаи лиганд, дар ҳароратҳои 318-328 чорто ва дар ҳарорати 338 К се то координатсия шудааст. Аммо дар мавриди комплексҳосилшавии $Re(V)$ бо Etu дар ҳамаи ҳароратҳо панҷ молекулаи Etu координатсия мешавад. Инчунин дида мешавад, ки хангоми баланд шудани ҳарорат қаҷхатҳои ҳосилшавӣ шакли худро тағйир надода, ба самти миқдори ками $-lg[Etu]$ ҳаракат мекунанд. Ин далели таҷрибавӣ аз якхела ҷараён

гирифтани равандҳои комплексҳосилшавӣ дар системаи «Re(V)-Etu/H₂DEfds²⁺-6 мол/л HCl-H₂O» дар фосилаи ҳарорати 273-338 К шаҳодат медиҳад. Аз қачхаттаи ҳосилшавии дар расми 3.9. овардашуда қимати lgK_i-ҳои комплексҳои Re(V) бо Etu пайдо карда шуда дар ҷадвали 3.31. оварда шудааст.

Ҷадвали 3. 31. –Қимати логарифмии константаҳои (lgK_i) комплексҳои Re(V) бо Etu дар муҳити 6 мол/л HCl, ҳароратҳои 273–338 К

№, р/т	T, K	lgK ₁	lgK ₂	lgK ₃	lgK ₄	lgK ₅
1	273	4,29±0,04	3,39±0,03	2,57±0,04	2,35±0,03	2,26±0,03
2	288	4,16±0,05	3,23±0,03	2,50±0,04	2,31±0,03	2,22±0,03
3	298	4,00±0,06	3,09±0,04	2,43±0,02	2,26±0,02	2,19±0,02
4	308	3,77±0,08	2,84±0,08	2,36±0,03	2,12±0,03	2,16±0,01
5	318	3,59±0,04	2,70±0,05	2,29±0,02	2,19±0,03	2,14±0,02
6	328	3,46±0,03	2,54±0,06	2,24±0,03	2,16±0,03	2,11±0,01
7	338	3,26±0,05	2,43±0,05	2,20±0,03	2,12±0,03	2,09±0,02

Мисли ҳама структураи моддаҳои химиявӣ, пайвастаҳои комплексӣ низ структураи худро тавре ташкил медиҳанд, ки атоми марказӣ ва лигандҳоро тавассути ҳосилшавии бандҳои металл-лигандҳо устувор намуда, дар айни замон аз таъсири мутақобилаи ноустуворӣ, ба монанди теладиҳии стерикӣ дурӣ чуянд. Аз қиматҳои дар ҷадвал 3. 31. овардашуда маълум аст, ки ҳангоми зиёдшавии молекулаҳои Etu дар ҳамаи ҳароратҳо устувории пайвастаҳои комплексӣ хурд шуда истодааст. Ин шояд аз сабаби пай дар пай воридшавии молекулаҳои моддаи органикӣ ба сфераи дохилӣ бошад. Чунки молекулаҳои Etu, ки дар наздикии атоми Re(V) ҷойгир шудаанд, қобилияти пайвастшавии молекулаҳои минбаъдаи Etu-ро маҳдуд мекунанд. Гузариши реаксияи ҷойивазшавии Etu бо ионҳои хлори таркиби [ReOCl₅]²⁻, ҳосилшавии комплекси [ReO(Etu)₅]³⁺ ва структураи эҳтимолии он дар зер оварда шудааст.



Расми 3. 10. –Вобастагии қимати константаҳои комплексҳои ҳосилшуда ($\lg K_i$) аз ($1/T$) барои системаи « $\text{Re(V)-Etu/H}_2\text{DEfds}^{2+}$ –6 мол/л $\text{HCl-H}_2\text{O}$ »

Натиҷаҳои бадастовардашудаи бузургиҳои термодинамикии раванди комплексҳосилшавӣ дар системаи « $\text{Re(V)-Etu/H}_2\text{DEfds}^{2+}$ –6 мол/л $\text{HCl-H}_2\text{O}$ » дар ҷадвали 3. 33. оварда шудааст.

Ҷадвали 3. 33. –Қиматҳои бузургиҳои термодинамикии равандҳои комплексҳосилшавии Re(V) бо Etu дар муҳити 6 мол/л HCl

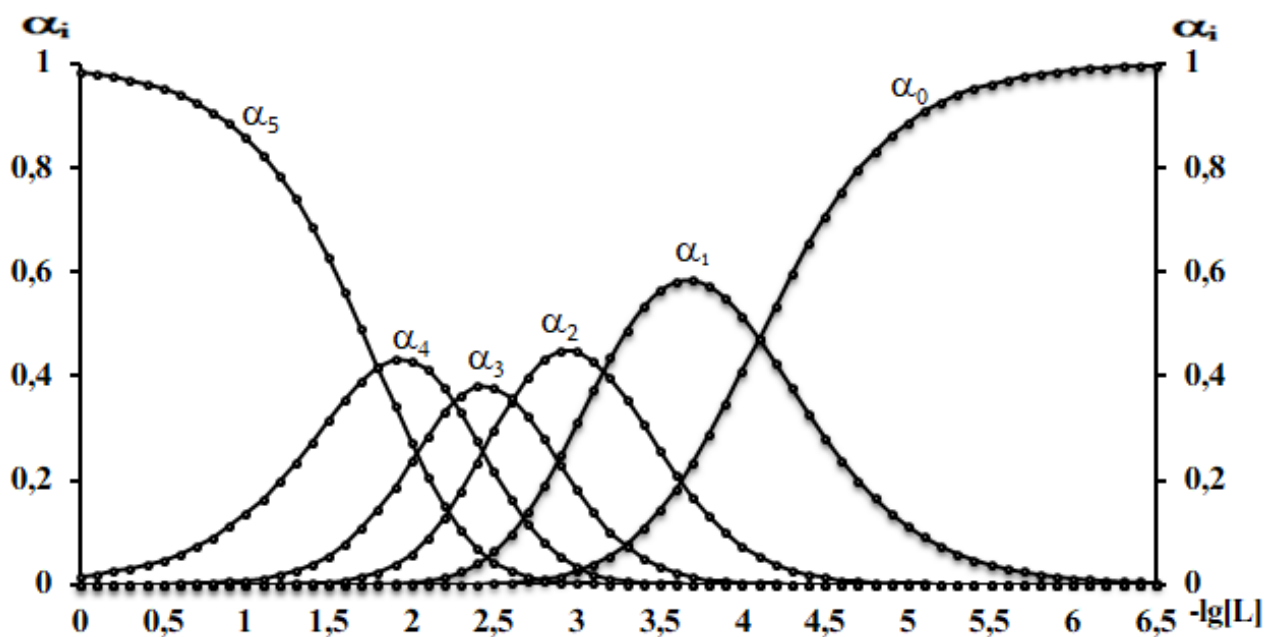
№, р/т	Таркиби пайвастагӣ	ΔH^0 , кҶ/мол	ΔG^0 , кҶ/мол	ΔS^0 , Ҷ/(мол·К)
1	$[\text{ReOCl}_4\text{Etu}]^-$	-30,83	-22,94	-16,42
2	$[\text{ReOCl}_3(\text{Etu})_2]$	-22,74	-17,73	-14,92
3	$[\text{ReOCl}_2(\text{Etu})_3]^+$	-13,08	-14,76	5,65
4	$[\text{ReOCl}(\text{Etu})_4]^{2+}$	-8,72	-12,82	13,74
5	$[\text{ReO}(\text{Etu})_5]^{3+}$	-6,15	-10,23	13,70

Аз рӯи қиматҳои бузургиҳои термодинамикии дар ҷадвали 3.33. оварда шуда гуфтан мумкин аст, ки аз ҳама комплекси устувор $[\text{ReOCl}_4\text{Etu}]^-$ мебошад, чунки қимати аз ҳама манфии ($\Delta H^0 = -30,83$ кҶ/мол) зиёдро нисбат ба дигар зарраҳои комплексӣ дора мебошад. Бо зиёдшавии молекулаи Etu дар сфераи дохилии комплекс қиматҳои ΔH^0 ба тарафи мусбат меравад. Аз

руи қиматҳои ΔG^0 гуфтан мумкин аст, ки реаксияи ҳосилшавии зарраи комплекси якум ($[\text{ReOCl}_4\text{Etu}]$) нисбат ба зарраҳои минбаъда бо бартарии зиёд мегузарад. Қиматҳои ΔS^0 шаҳодати он аст, ки бо зиёдшавии координатсияи лиганд (Etu) бетартибият дар система зиёд мегардад.

Бузургиҳои термодинамикии комплексҳои Re(V) бо Etu бо бузургиҳои термодинамикии комплексҳои Re(V)-N,N' -диэтилтиомочевина (Detu) [135], ки дар шароитҳои якхела ҳосил мешаванд, муқоиса карда шуд. Қиматҳои ΔH^0 ва ΔS^0 -и комплексҳои Re(V)-Detu нисбат ба қиматҳои ΔH^0 ва ΔS^0 -и комплексҳои Re(V)-Etu хурд мебошад. Ин ба он вобаста аст, ки реаксияи ҳосилшавии комплексҳои $[\text{ReOCl}_{5-n}\text{Detu}_n]^{-2+n}$ нисбат ба $[\text{ReOCl}_{5-n}\text{Etu}_n]^{-2+n}$ бо хориҷкунии гармии зиёдтар ва ботартибона мегузарад. Ичунин устувории бандҳои байни Re(V)-Detu нисбат ба Re(V)-Etu дар комплексҳо зиёдтар мебошад. Аммо танҳо қимати ΔG^0 -и комплекси якҷойивазшудаи Re(V)-Detu нисбат ба ΔG^0 -и ҳамин комплекси Re(V)-Etu хурд буда, боқимондаш баръакс мебошад. Ин шояд ба табиати N,N' -диэтилтиомочевина вобаста бошад. Чун, ки N,N' -диэтилтиомочевина нисбат ба N -этилтиомочевина як радикали этил (C_2H_5 -) зиёд дорад, радикалҳо дар молекула аз ду паҳлӯ ҷойгир шудаанд ва нисбат ба Etu ҳаҷман калон мебошанд. Аз ин сабаб гузариши реаксияи пайваستшавии Re(V)-Detu нисбат ба Re(V)-Etu на он қадар хуб мегузарад.

Аз рӯи қиматҳои константаҳои устувории комплексҳо ($\lg K_i$) ва консентратсияи мувозинатии лигандҳои озод [Etu] дараҷаи ҳосилшавии (ҳиссаи молии) комплексҳоро ҳисоб намудем. Барои муайян намудани ҳосилшавии миқдори максималии ҳар як комплекс дар ҳудуди муайяни консентратсияи мувозинатии [Etu] барои ҳамаи ҳароратҳои омӯхташуда графикаи вобастагии $\alpha_i = f(-\lg[L])$ сохта шуд, ки ба сифати мисол дар расми 3.11. барои ҳарорати 298 К оварда шудааст.



Расми 3. 11. –Қаҷхаттаҳои тақсимшавии комплексҳои хлоро-N-этилтиомочевинагии рения(V) дар муҳити 6 мол/л HCl, T=298 K: α_0 -[ReOCl₅]²⁻, α_1 -[ReOEtuCl₄]⁻, α_2 -[ReO(Etu)₂Cl₃], α_3 -[ReO(Etu)₃Cl₂]⁺, α_4 -[ReO(Etu)₄Cl]²⁺, α_5 -[ReO(Etu)₅]³⁺

Аз ин диаграммаи тақсимшавӣ дида мешавад, ки ҳосилшавии комплекси [ReOEtuCl₄]⁻ дар ҳудуди консентратсияҳои 1·10⁻⁶ то 1·10⁻², комплекси [ReO(Etu)₂Cl₃] дар ҳудуди 3,16·10⁻⁵ то 2,5·10⁻², комплекси [ReOCl₂(Etu)₃]⁺ дар ҳудуди 1,99·10⁻⁴ то 6,3·10⁻², комплекси [ReOCl(Etu)₄]²⁺, дар ҳудуди 6,3·10⁻⁴ то 3,16·10⁻¹ ва комплекси [ReO(Etu)₅]³⁺ бошад, дар ҳудуди 1,99·10⁻³ то 7,9·10⁻¹ мол/л мувозинатии [Etu] ҳосил шуда, қиматҳои -lg[Etu] барои α_i^{\max} ҳар як комплекс дар (ҳароратҳои 273-338 K) ҷадвали 3. 34. оварда шудааст.

Ҷадвали 3. 34. –Қиматҳои -lg[Etu] дар дараҷаҳои максималии ҷамъшавии (ҳиссаи молии) шаклҳои комплексӣ дар ҳароратҳои гуногун

№, р/т	Таркиби пайвастаги	Қиматҳои -lg[Etu] дар α_i^{\max}						
		Ҳарорат, K						
		273	288	298	308	318	328	338
1	[ReOCl ₄ Etu] ⁻	3,9	3,8	3,7	3,5	3,3	3,2	3,1
2	[ReOCl ₃ (Etu) ₂]	3,1	3,0	2,9	2,8	2,7	2,6	2,5
3	[ReOCl ₂ (Etu) ₃] ⁺	2,6	2,5	2,4	2,4	2,3	2,2	2,2
4	[ReOCl(Etu) ₄] ²⁺	2,1	2,0	1,9	1,9	1,8	1,8	1,8
5	[ReO(Etu) ₅] ³⁺	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Тавре, ки аз қиматҳои дар ҷадвали 3.34. овардашуда дида мешавад, зиёдшавии ҳарорат ба қимати $-\lg[\text{Etu}]$, ки дар он дараҷаи максималии ҳосилшавии комплексҳо ба амал меояд, таъсири назаррас намерасонад. Аммо бо афзудани ҳарорат дар аксарияти ин қиматҳо фарқият дида мешавад.

Чун аз омӯзиши раванди комплексҳосилшавии Re(V) бо Mtu (қисми 3.2.) маълум гардид, ҳангоми пастшавии консентратсияи HCl ба 1 мол/л қимати $\lg K_i$ -и комплексҳо зиёд гардиданд. Барои ҷой доштани чунин қонуният ҳангоми ҳосилшавии комплексҳои Re(V) бо Etu дар натиҷаи пастшавии консентратсияи кислота, раванди комплексҳосилшавӣ дар муҳити 5 мол/л HCl омӯхта шуд. Қиматҳои $-\Delta E$; C_{Etu} ; $C_{\text{Re(V)}}$; \bar{n} ва $-\lg[\text{Etu}]$, ки бо истифода аз натиҷаҳои титронии потенциометрӣ ҳангоми омӯзиши комплексҳосилшавии Re(V) бо Etu дар ҳудуди ҳароратҳои 273-338 К ҳисоб гардидааст, дар ҷадвалҳои 3.35.–3.41. оварда шудааст.

Ҷадвали 3. 35. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии Re(V) бо Etu дар муҳити 5 мол/л HCl , $C_{\text{Etu}}^{\text{аввала}} = 0,01$; $C_{\text{Re(V)}}^{\text{аввала}} = 0,01$ мол/л, $T = 273$ К

$-\Delta E$	$C_{\text{Etu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Etu}]$
1	2	3	4	5
12,2	8,29	6,63	4,78	2,29
14,0	8,14	7,96	4,32	2,33
15,7	8,08	9,34	3,99	2,36
17,2	7,88	10,51	3,66	2,39
18,7	7,73	11,69	3,41	2,43
20,9	7,55	13,42	3,11	2,47
25,8	7,25	16,12	2,83	2,57
31,0	6,98	18,63	2,62	2,68
37,6	6,71	20,89	2,46	2,81
45,1	6,48	23,05	2,33	2,95
53,3	6,27	25,06	2,19	3,11
61,1	6,06	26,95	2,05	3,26
67,9	5,87	28,71	1,90	3,39
73,9	5,69	30,37	1,77	3,51

Идомаи ҷадвали 3. 35.				
1	2	3	4	5
84,0	5,37	33,40	1,55	3,71
95,9	5,08	36,11	1,37	3,94
100,9	4,82	38,54	1,23	4,05
106,9	4,58	40,72	1,11	4,17
113,3	4,37	42,71	1,01	4,30
120,0	4,17	44,52	0,93	4,43
121,9	4,00	46,17	0,86	4,47
126,7	3,83	47,69	0,80	4,57
130,0	3,68	49,09	0,75	4,64
132,9	3,41	51,59	0,66	4,71
135,8	3,18	53,74	0,59	4,78
138,2	2,98	55,62	0,53	4,84
140,0	2,80	57,28	0,49	4,88
141,3	2,64	58,75	0,45	4,92
142,7	2,47	60,37	0,41	4,96
143,0	2,32	61,79	0,37	4,98

Ҷадвали 3. 36. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии Re(V) бо Etu дар муҳити 5 мол/л HCl , $C_{\text{Etu}}^{\text{аввала}} = 0,01$; $C_{\text{Re(V)}}^{\text{аввала}} = 0,01$ мол/л, $T = 288$ К

$-\Delta E$	$C_{\text{Etu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Etu}]$
1	2	3	4	5
9,8	8,44	5,25	4,93	2,23
12,1	8,29	6,63	4,52	2,28
13,8	8,14	7,96	4,07	2,31
15,6	8,08	9,34	3,79	2,34
17,0	7,88	10,51	3,47	2,37
18,7	7,73	11,69	3,26	2,41
21,2	7,55	13,42	3,01	2,46
25,8	7,25	16,12	2,73	2,54
31,1	6,98	18,63	2,53	2,64
37,1	6,71	20,89	2,38	2,76
42,9	6,48	23,05	2,22	2,87

Идомаи ҷадвали 3. 36.				
1	2	3	4	5
49,2	6,27	25,06	2,09	2,98
55,2	6,06	26,95	1,95	3,10
61,4	5,87	28,71	1,83	3,21
67,8	5,69	30,37	1,72	3,33
78,1	5,37	33,40	1,52	3,52
89,2	5,08	36,11	1,35	3,73
99,4	4,82	38,54	1,22	3,92
104,0	4,58	40,72	1,10	4,01
108,3	4,37	42,71	1,00	4,09
112,4	4,17	44,52	0,92	4,17
116,6	4,00	46,17	0,85	4,26
119,4	3,83	47,69	0,79	4,31
122,0	3,68	49,09	0,74	4,37
126,1	3,41	51,59	0,65	4,46
129,2	3,18	53,74	0,59	4,52
131,7	2,98	55,62	0,53	4,58
133,0	2,80	57,28	0,48	4,62
134,1	2,64	58,75	0,45	4,65
134,9	2,47	60,37	0,41	4,68
136,6	2,32	61,79	0,37	4,72

Ҷадвали 3. 37. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии Re(V) бо Etu дар муҳити 5 мол/л HCl , $C_{\text{Etu}}^{\text{аввала}} = 0,01$; $C_{\text{Re(V)}}^{\text{аввала}} = 0,01$ мол/л, $T = 298 \text{ K}$

$-\Delta E$	$C_{\text{Etu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Etu}]$
1	2	3	4	5
9,5	8,44	5,25	4,66	2,22
11,3	8,29	6,63	4,15	2,26
13,1	8,14	7,95	3,80	2,29
14,2	8,08	9,33	3,42	2,31
16,0	7,88	10,50	3,22	2,35
17,3	7,73	11,68	2,99	2,37
20,1	7,55	13,41	2,83	2,43
24,5	7,25	16,12	2,58	2,51

Идомаи ҷадвали 3. 37.				
1	2	3	4	5
29,3	6,98	18,62	2,40	2,60
33,8	6,71	20,88	2,22	2,68
38,6	6,48	23,04	2,08	2,77
44,7	6,27	25,06	1,98	2,88
50,0	6,06	26,94	1,86	2,98
56,2	5,87	28,71	1,76	3,09
61,6	5,69	30,37	1,66	3,19
69,1	5,37	33,40	1,47	3,33
80,0	5,08	36,10	1,32	3,52
88,5	4,82	38,53	1,20	3,68
93,0	4,58	40,72	1,08	3,77
100,0	4,37	42,71	0,99	3,90
104,2	4,17	44,51	0,91	3,98
107,5	4,00	46,17	0,85	4,04
109,3	3,83	47,69	0,79	4,08
114,5	3,68	49,09	0,74	4,18
116,5	3,41	51,58	0,65	4,23
120,0	3,18	53,74	0,58	4,30
123,1	2,98	55,62	0,53	4,37
125,5	2,80	57,27	0,48	4,42
127,2	2,64	58,74	0,44	4,46
129,1	2,47	60,36	0,40	4,51
131,9	2,32	61,78	0,37	4,57

Ҷадвали 3. 38. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии Re(V) бо Etu дар муҳити 5 мол/л HCl , C_{Etu} аввала =0,01; $C_{\text{Re(V)}}$ аввала =0,01 мол/л, $T=308 \text{ K}$

$-\Delta E$	$C_{\text{Etu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Etu}]$
1	2	3	4	5
7,0	8,57	3,81	4,84	2,17
9,1	8,44	5,25	4,32	2,21
10,7	8,29	6,63	3,81	2,24
12,3	8,14	7,96	3,47	2,27

Идомаи ҷадвали 3. 38.				
1	2	3	4	5
13,7	8,08	9,34	3,21	2,29
15,1	7,88	10,51	2,97	2,32
16,6	7,73	11,69	2,80	2,35
18,7	7,55	13,42	2,59	2,39
23,2	7,25	16,12	2,41	2,47
27,8	6,98	18,63	2,25	2,55
32,4	6,71	20,89	2,11	2,64
36,6	6,48	23,05	1,97	2,71
41,3	6,27	25,06	1,86	2,80
46,1	6,06	26,95	1,76	2,88
51,6	5,87	28,71	1,68	2,98
55,5	5,69	30,37	1,58	3,05
65,6	5,37	33,40	1,43	3,23
72,1	5,08	36,11	1,28	3,34
81,3	4,82	38,54	1,17	3,50
88,4	4,58	40,72	1,07	3,63
95,5	4,37	42,71	0,98	3,76
98,5	4,17	44,52	0,90	3,82
102,6	4,00	46,17	0,84	3,89
105,8	3,83	47,69	0,78	3,95
109,2	3,68	49,09	0,73	4,02
113,7	3,41	51,59	0,65	4,11
117,0	3,18	53,74	0,58	4,17
119,0	2,98	55,62	0,52	4,22
121,0	2,80	57,28	0,48	4,27
122,0	2,64	58,75	0,44	4,30
122,9	2,47	60,37	0,40	4,33
124,3	2,32	61,79	0,37	4,36

Ҷадвали 3. 39. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии Re(V) бо Etu дар муҳити 5 мол/л HCl , $C_{\text{Etu}}^{\text{аввала}} = 0,01$; $C_{\text{Re(V)}}^{\text{аввала}} = 0,01$ мол/л, $T = 318 \text{ K}$

$-\Delta E$	$C_{\text{Etu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Etu}]$
5,5	8,64	3,07	4,75	2,14
6,7	8,57	3,81	4,53	2,16
8,4	8,44	5,25	3,92	2,19
10,0	8,29	6,63	3,50	2,22
11,4	8,14	7,96	3,17	2,25
12,8	8,08	9,34	2,96	2,27
14,4	7,88	10,51	2,78	2,30
15,7	7,73	11,69	2,61	2,33
18,2	7,55	13,42	2,48	2,37
21,6	7,25	16,12	2,23	2,44
25,5	6,98	18,63	2,08	2,51
29,5	6,71	20,89	1,95	2,58
33,5	6,48	23,05	1,84	2,65
37,1	6,27	25,06	1,73	2,71
41,0	6,06	26,95	1,64	2,78
50,0	5,69	30,37	1,50	2,94
57,7	5,37	33,40	1,35	3,07
66,0	5,08	36,11	1,24	3,22
71,6	4,82	38,54	1,13	3,32
79,5	4,58	40,72	1,04	3,45
83,8	4,37	42,71	0,95	3,53
89,2	4,17	44,52	0,88	3,63
92,0	4,00	46,17	0,82	3,68
95,4	3,83	47,69	0,77	3,74
99,1	3,68	49,09	0,72	3,81
101,2	3,41	51,59	0,64	3,86
105,0	3,18	53,74	0,57	3,94
108,1	2,98	55,62	0,52	4,00
110,0	2,80	57,28	0,47	4,04
111,2	2,64	58,75	0,44	4,08
112,0	2,47	60,37	0,40	4,10

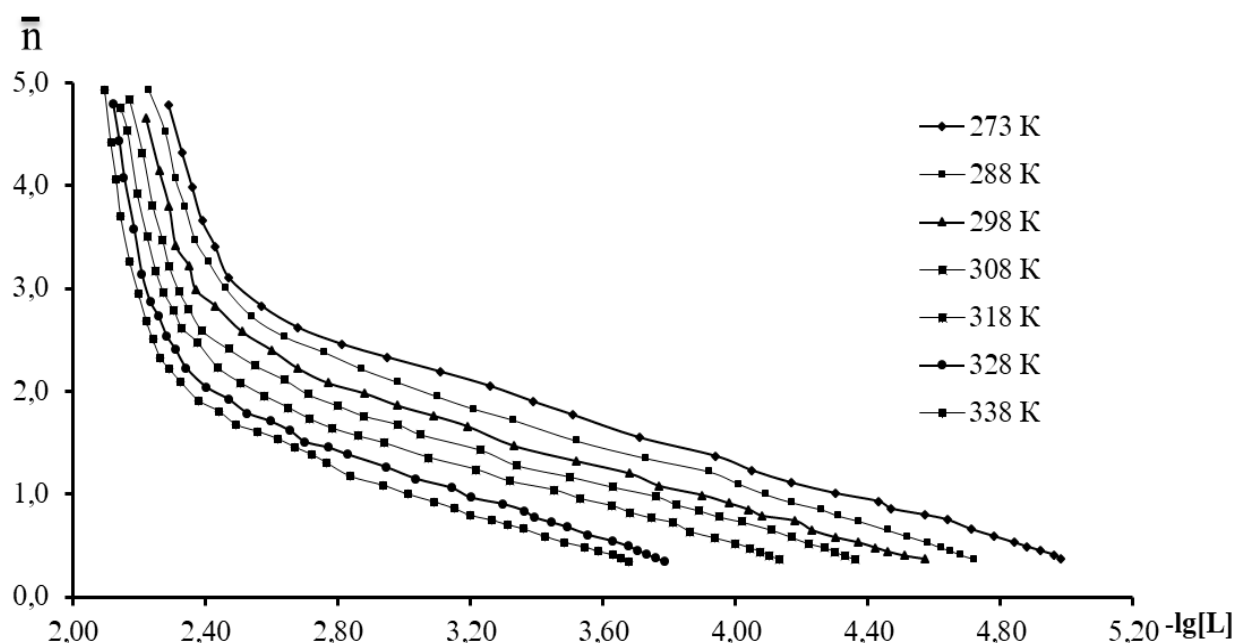
Чадвали 3. 40. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии Re(V) бо Etu дар муҳити 5 мол/л HCl , $C_{\text{Etu}}^{\text{аввала}} = 0,01$; $C_{\text{Re(V)}}^{\text{аввала}} = 0,01$ мол/л, $T = 328 \text{ K}$

$-\Delta E$	$C_{\text{Etu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Etu}]$
4,2	8,70	2,321	4,79	2,11
5,3	8,63	3,071	4,44	2,13
6,2	8,57	3,81	4,07	2,15
7,9	8,44	5,25	3,58	2,18
9,2	8,28	6,63	3,13	2,20
10,6	8,13	7,95	2,87	2,23
12,1	8,07	9,33	2,72	2,25
13,4	7,88	10,50	2,53	2,28
14,8	7,73	11,68	2,40	2,30
16,6	7,54	13,41	2,22	2,34
20,0	7,25	16,12	2,04	2,40
23,8	6,98	18,62	1,92	2,46
27,0	6,71	20,88	1,78	2,52
34,4	6,26	25,06	1,61	2,65
36,9	6,06	26,94	1,51	2,70
41,0	5,87	28,71	1,45	2,77
44,4	5,69	30,37	1,38	2,82
51,0	5,36	33,40	1,26	2,94
56,2	5,07	36,10	1,15	3,03
62,4	4,81	38,53	1,06	3,14
65,5	4,58	40,72	0,97	3,20
71,2	4,36	42,71	0,90	3,29
74,7	4,17	44,51	0,83	3,36
76,0	3,99	46,17	0,77	3,39
78,8	3,83	47,69	0,72	3,44
81,3	3,68	49,09	0,68	3,49
88,1	3,18	53,74	0,54	3,62
90,3	2,97	55,62	0,49	3,67
91,4	2,80	57,27	0,45	3,70
92,3	2,64	58,74	0,41	3,73
93,1	2,46	60,36	0,38	3,75

Ҷадвали 3. 41. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии Re(V) бо Etu дар муҳити 5 мол/л HCl , $C_{\text{Etu}}^{\text{аввала}} = 0,01$; $C_{\text{Re(V)}}^{\text{аввала}} = 0,01$ мол/л, $T = 338 \text{ K}$

$-\Delta E$	$C_{\text{Etu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Etu}]$
1,4	8,84	0,78	4,85	2,07
2,9	8,77	1,55	4,93	2,10
4,0	8,70	2,32	4,42	2,11
5,0	8,63	3,07	4,06	2,13
5,8	8,57	3,81	3,70	2,14
7,4	8,44	5,25	3,26	2,17
8,9	8,28	6,63	2,95	2,20
10,2	8,13	7,95	2,69	2,22
11,4	8,07	9,33	2,51	2,24
12,6	7,88	10,50	2,32	2,26
14,0	7,73	11,68	2,22	2,29
16,0	7,54	13,41	2,10	2,32
22,7	6,98	18,62	1,81	2,44
25,6	6,71	20,88	1,68	2,49
33,0	6,26	25,06	1,54	2,62
36,0	6,06	26,94	1,46	2,67
39,0	5,87	28,71	1,38	2,72
41,4	5,69	30,37	1,31	2,76
45,5	5,36	33,40	1,17	2,84
51,3	5,07	36,10	1,09	2,94
60,1	4,58	40,72	0,93	3,09
63,6	4,36	42,71	0,86	3,15
66,0	4,17	44,51	0,80	3,20
72,4	3,83	47,69	0,70	3,31
75,0	3,68	49,09	0,66	3,36
78,2	3,41	51,58	0,59	3,42
81,1	3,18	53,74	0,53	3,48
84,4	2,97	55,62	0,48	3,55
86,1	2,80	57,27	0,44	3,58
88,2	2,64	58,74	0,41	3,63
89,0	2,46	60,36	0,37	3,66

Дар асоси натиҷаҳои муайянгардида (ҷадвали 3.25.–3.41.) қачхаттаи ҳосилшавии функсияи Беррум дар доираи ҳарорати 273-338 К сохта шуданд, ки дар расми 3.12. оварда шудааст.



Расми 3. 12. –Қачхаттаи функсияи ҳосилшавии комплексҳои $Re(V)$ бо N -этилтиомочевина дар муҳити 5 мол/л HCl дар ҳудуди ҳароратҳои 273-338 К

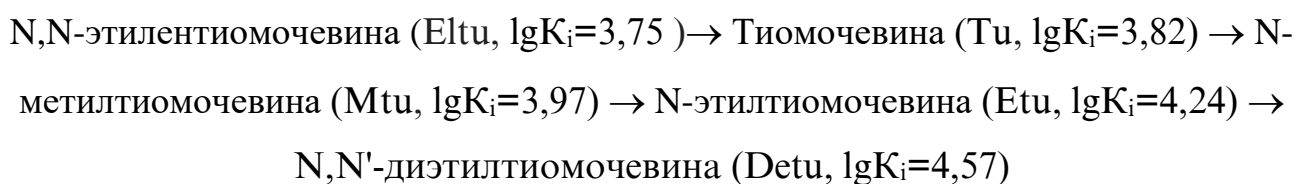
Аз расми 3.12. маълум аст, ки муқоисаи қачхаттаи ҳосилшавии комплексҳои муҳити 5 бо 6 мол/л HCl нишон медиҳад, ки ин қачхаттаҳо шакли худро тағйир намодааст. Қиматҳои константаҳои зинагии (lgK_i) ҳосилшавии комплексҳо дар ҷадвали 3.42. оварда шудааст.

Ҷадвали 3. 42. –Қиматҳои константаҳои ҳосилшавии комплексҳои (lgK_i) $Re(V)$ бо Etu дар муҳити 5 мол/л HCl , ҳудуди ҳароратҳои 273–338 К

№, р/т	T, К	lgK_1	lgK_2	lgK_3	lgK_4	lgK_5
1	273	$4,87 \pm 0,02$	$3,77 \pm 0,03$	$2,76 \pm 0,07$	$2,41 \pm 0,02$	$2,31 \pm 0,02$
2	288	$4,60 \pm 0,05$	$3,54 \pm 0,07$	$2,67 \pm 0,03$	$2,37 \pm 0,03$	$2,28 \pm 0,02$
3	298	$4,40 \pm 0,04$	$3,30 \pm 0,03$	$2,55 \pm 0,04$	$2,31 \pm 0,02$	$2,23 \pm 0,04$
4	308	$4,25 \pm 0,04$	$3,15 \pm 0,07$	$2,43 \pm 0,04$	$2,27 \pm 0,03$	$2,20 \pm 0,03$
5	318	$4,02 \pm 0,10$	$2,93 \pm 0,06$	$2,37 \pm 0,03$	$2,22 \pm 0,04$	$2,16 \pm 0,03$
6	328	$3,67 \pm 0,04$	$2,71 \pm 0,03$	$2,29 \pm 0,02$	$2,19 \pm 0,01$	$2,13 \pm 0,02$
7	338	$3,52 \pm 0,04$	$2,64 \pm 0,05$	$2,24 \pm 0,05$	$2,16 \pm 0,03$	$2,11 \pm 0,02$

Муқоисаи қимати $\lg K_i$ -и комплексҳои Re(V) бо Etu ҳосилшудаи муҳити 5 бо 6 мол/л HCl нишон медиҳад, ки камшавии концентратсияи кислота ба 1 мол/л ба зиёдшавии $\lg K_i$ оварда мерасонад. Гуфтан мумкин аст, ки муҳити 5 М кислота барои ҳосилшавии комплексҳо нисбат ба 6 М мусоид мебошад. Барои муқоиса агар ҳарорати 298 К гирем, дар муҳити 5 М $\lg K_i=4,40$ буда, дар муҳити 6 М ин қимат (ҷадвали 3.31.) ба 4,00 баробар мебошад, яъне 1,1 маротиба зиёд мешавад. Ин қонуният барои ҳамаи ҳароратҳо дида мешавад.

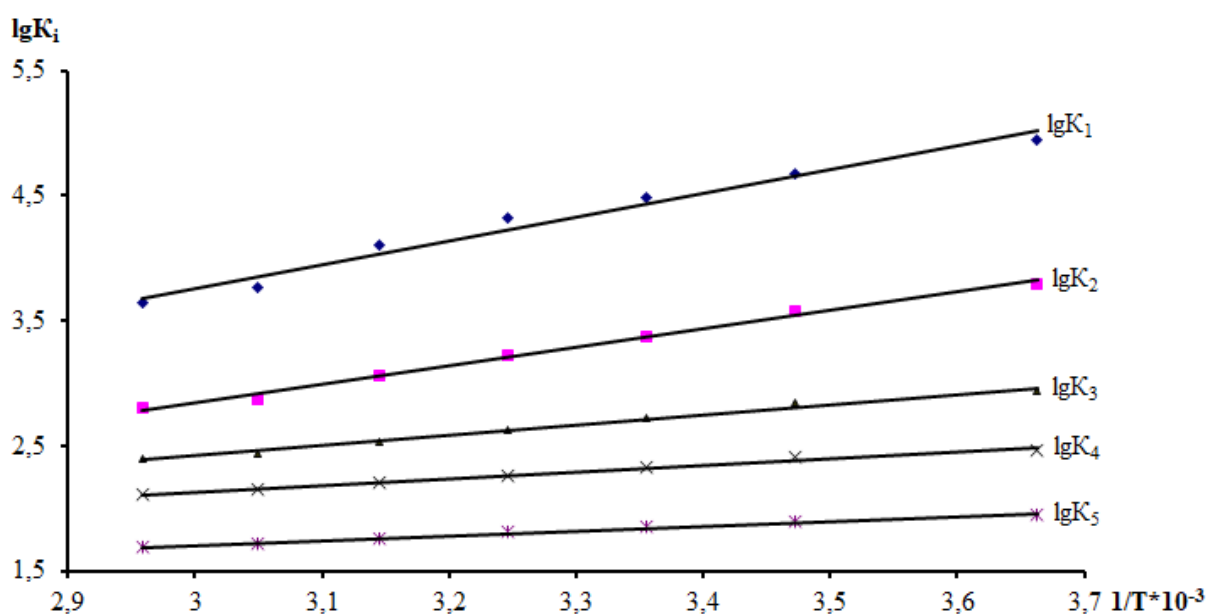
Барои баҳо додани устувории комплексҳои Re(V)-Mtu ва Re(V)-Etu , инчунин таъсири радикал (метил- CH_3 - ва этил- C_2H_5 -) қиматҳои $\lg K_i$ -и онҳо, ки дар шароитҳои якхелла ба даст оварда шудааст, муқоиса карда шуданд. Аз натиҷаи муқоиса баръало мушоҳида мегардад, ки қимати $\lg K_i$ -и комплексҳои Re(V)-Etu нисбат ба комплексҳои Re(V)-Mtu зиёд мебошад. Таҳлили адабиётҳои мавҷуда нишон медиҳанд, ки комплексҳосилшавии Re(V) бо тиомочевина ва баъзе ҳосилаҳои он дар шароитҳои, ки мо таҳқиқот гузаронидем хеле васеъ омӯхта шудааст. Муқоисаи қимати $\lg K_i$ -и комплексҳои Re(V) бо тиомочевина (Tu) [117]; N,N' -этилтиомочевина (Etu) [120-124]; N,N' -диэтилтиомочевина (Detu) [124-136] ва натиҷаи таҳқиқотҳои мо (Mtu ва Etu) нишон медиҳад, ки устувории комплексҳои ҳосилшуда вабаста ба ин лигандҳо бо чунин қатор меафзояд:



Ин аз он сабаб аст, ки радикалҳои ба молекулаи тиомочевина дохилшуда эффекти индуксионӣ доранд (+I) ва электронодонор аст, аз ин рӯ зичии абри электронии атоми сулфури дар таркиби онҳо бударо зиёд мегардонад. Маълум аст, ки дар муҳити кислотагӣ нитрогенҳои лигандҳо протонида мешаванд ва эҳтимолияти иштироки онҳо дар раванди комплексҳосилкунӣ кам мегардад. Бинобар ин, қобилияти

комплексҳосилшавии гурӯҳи тионии ин лигандҳо меафзояд ва қимати константаи ҳосилшавии пайвастаҳои координатсионӣ, ки дар системаи омӯхташуда ҳосил мешаванд, пай дар ҳам аз рӯи қатори овардашуда меафзояд.

Бузургиҳои термодинамикии пайвастаҳои комплексӣ, қобилияти диссоциатсияи онҳо дар маҳлул яке аз хусусиятҳои муҳимтарини комплексҳо мебошад. Ба қимати энталпияҳо ва энтропияҳои раванди комплексҳосилшавӣ (ΔH^0 ва ΔS^0) аз ҷиҳати назариявӣ ва амалӣ тавачҷӯҳи зиёд зоҳир мекунанд, чунки ҳам хосиятҳои химиявии инфиродии металл, лиганд, комплекс ва ҳам хосиятҳои хоси ҳалқунандаро инъикос мекунанд. Барои тақвияти ин гуфтаҳо ва баҳо додани раванди комплексҳосилшавӣ дар системаи «Re(V)-Etu/H₂DEfds²⁺-5 мол/л HCl-H₂O» ин бузургиҳо ҳисоб карда шуд. Барои ҳисоби қиматҳои ΔH^0 , ΔG^0 ва ΔS^0 графики вобастагии $\lg K_i$ аз $1/T$ сохта шуд, ки дар расми 3.13. оварда шудааст.



Расми 3. 13. –Вобастагии қимати константаҳои комплексҳои ҳосилшуда ($\lg K_i$) аз ($1/T$) барои системаи «Re(V)-Etu/H₂DEfds²⁺-5 мол/л HCl-H₂O»

Қиматҳои бузургиҳои термодинамикии раванди комплексҳосилшавӣ дар системаи «Re(V)-Etu/H₂DEfds²⁺-5 мол/л HCl-H₂O» да ҷадвали 3.43. оварда шудааст.

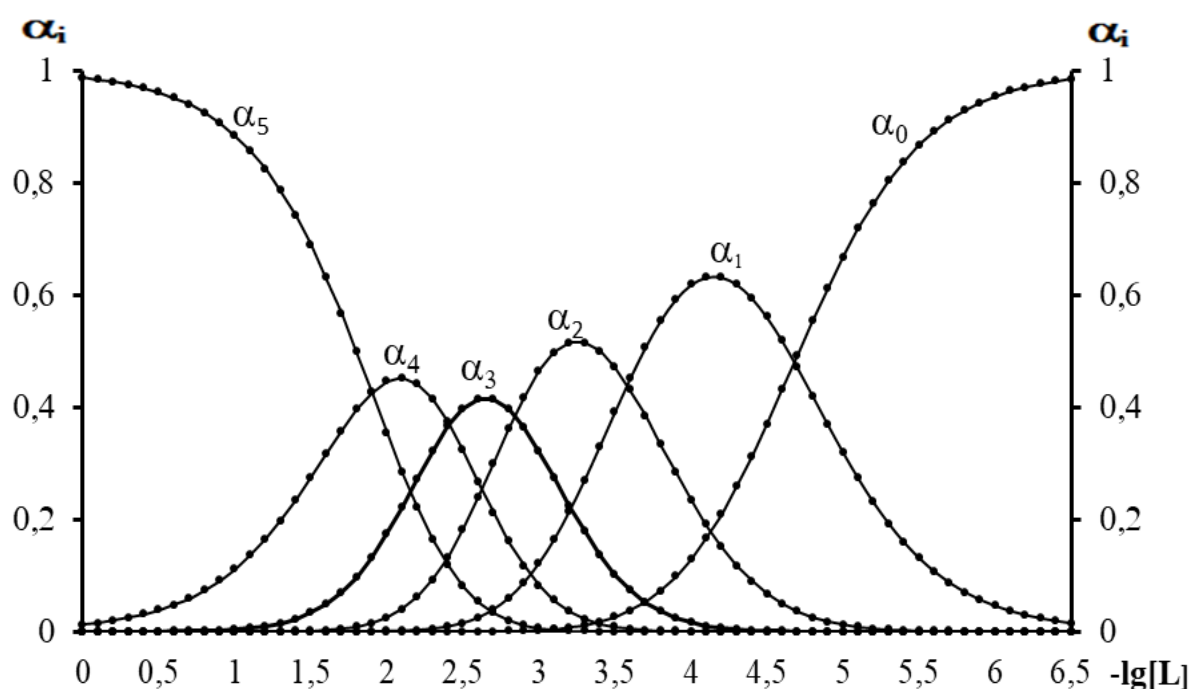
Ҷадвали 3. 43. –Қиматҳои бузургиҳои термодинамикии равандҳои комплексшавии Re(V) бо Etu дар муҳити 5 мол/л HCl , ҳароратҳои 273-338 К

№, р/т	Таркиби пайвастагиҳо	ΔH^0 , кҶ/мол	ΔG^0 , кҶ/мол	ΔS^0 , Ҷ/(мол·К)
1	$[\text{ReOCl}_4\text{Etu}]^-$	-36,48	-25,34	-37,38
2	$[\text{ReOCl}_3(\text{Etu})_2]$	-28,22	-19,22	-30,18
3	$[\text{ReOCl}_2(\text{Etu})_3]^+$	-15,63	-15,50	-0,45
4	$[\text{ReOCl}(\text{Etu})_4]^{2+}$	-10,30	-13,26	9,94
5	$[\text{ReO}(\text{Etu})_5]^{3+}$	-7,36	-10,52	10,63

Агар қимати бузургиҳои термодинамикии комплекси дар муҳити 5 мол/л HCl ҳосилшударо (ҷадвали 3.43.) бо ин қиматҳо, ки дар муҳити 6 мол/л HCl ба даст оварда шудааст (ҷадвали 3.33.), муқоиса намоем, як қонуниятро мушоҳида намудан мумкин аст. Бо тартиби зиёдшавии молекулаи Etu дар таркиби комплекс қиматҳои ΔH^0 , ΔG^0 ва ΔS^0 тадриҷан аз қиматҳои манфӣ ба қиматҳои мусбат майл мекунад. Аммо дар ҳамаи қиматҳо фарқият дида мешавад. Масалан, қимати ΔH^0 -и заррачаҳои комплекси якум, дуюм, сеюм ва чорум ки дар муҳити 6 мол/л HCl ҳосил шудаанд ба -30,83; -22,74; -13,08 ва -8,72 кҶ/мол баробар бошанд, ин қиматҳо дар муҳити 5 мол/л HCl ба -36,48; -28,22; -15,63 ва -10,30 кҶ/мол баробар мебошанд. Қиматҳои ΔG^0 ва ΔS^0 барои заррачаҳои комплекси якум дар муҳити 6 М ба $\Delta G^0 = -22,94$ кҶ/мол ва $\Delta S^0 = -16,42$ Ҷ/(мол·К) баробар буда, дар муҳити 5 М бошад ба $\Delta G^0 = -25,35$ кҶ/мол ва $\Delta S^0 = -37,38$ Ҷ/(мол·К) баробар шудааст. Муқоисаи натиҷаҳо нишон медиҳад, ки ҳангоми гузаштан аз муҳити 6 М ба муҳити 5 М-и HCl қиматҳои ΔS^0 нисбат ба қиматҳои ΔH^0 ва ΔG^0 фарқияти калон дида мешавад. Аз рӯи ин фарқияти калони ΔS^0 гуфтан мумкин аст, ки система ҳангоми омӯзиши раванди комплексшавӣ дар муҳити 5 М нисбат ба муҳити 6 М бо тартибияти зиёд мегузарад. Аз рӯи ин натиҷаҳои таҷрибавӣ хулоса баровардан мумкин аст, ки ҳангоми камшавии консентратсияи кислотаи HCl дар мавриди омӯзиши раванди комплексшавӣ дар системаи « $\text{Re(V)}-\text{Etu}/\text{H}_2\text{DEfd}_s^{2+}-n$ мол/л $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ » ҳосилшавии комплекси устувор ва шароити мусоид

барои гузаштани раванд ба амал меояд.

Қувваи ионӣ на танҳо ба қимати константаҳо ва бузургҳои термодинамикӣ, балки ба баромади комплексҳо ва ҳудуди ҳосилшавии онҳо дар қимати муайяни концентратсияи [Etu] таъсир мерасонад. Барои тасдиқи ин гуфтаҳо бо истифодаи қиматҳои $\lg K_i$ -и саҳеҳгардида хиссаи молии комплексҳои Re(V) бо Etu дар муҳити 5 мол/л HCl ҳисоб карда шуда, дар асоси он диаграммаи тақсимшавии комплексҳо сохта шуд, ки дар расми 3.14. барои ҳарорати 298 К оварда шудааст. Ба ҳамин монанд барои дигар ҳароратҳо низ сохта шудааст.



Расми 3. 14. –Қаҷхаттаҳои тақсимшавии пайвастаҳои комплекси хлоро-N-этилтиомочевинагии ренийи(V) дар муҳити 5 мол/л HCl дар ҳарорати 298 К: α_0 - $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$, α_1 - $[\text{ReOEtuCl}_4]^-$, α_2 - $[\text{ReO}(\text{Etu})_2\text{Cl}_3]$, α_3 - $[\text{ReO}(\text{Etu})_3\text{Cl}_2]^+$, α_4 - $[\text{ReO}(\text{Etu})_4\text{Cl}]^{2+}$, α_5 - $[\text{ReO}(\text{Etu})_5]^{3+}$

Аз қаҷхаттаҳои тақсимшавии дар расми 3.14. буда, қиматҳои $-\lg[\text{Etu}]$, ки дар он миқдори максималии (α_i) комплексҳои дар системаи « Re(V) - $\text{Etu}/\text{H}_2\text{DEfds}^{2+}-5$ мол/л HCl– H_2O » дар ҳудуди ҳароратҳои омӯхташуда ҳосил мешавад, ҳисоб карда шуд, ки дар ҷадвали 3.44. оварда шудааст.

Чадвали 3. 44. –Қиматҳои $-\lg[\text{Etu}]$ дар дараҷаҳои максималии ҷамъшавии (ҳиссаи молии) шаклҳои комплекси дар ҳароратҳои гуногун

№,р /т	Таркиби комплексҳо	Қимати $-\lg[\text{Etu}]$ дар α_i^{\max}						
		Ҳарорат, К						
		273	288	298	308	318	328	338
1	$[\text{ReOCl}_4\text{Etu}]^-$	4,4	4,2	3,9	3,8	3,6	3,4	3,3
2	$[\text{ReOCl}_3(\text{Etu})_2]$	3,4	3,3	3,1	3	2,9	2,7	2,7
3	$[\text{ReOCl}_2(\text{Etu})_3]^+$	2,7	2,6	2,5	2,5	2,4	2,3	2,2
4	$[\text{ReOCl}(\text{Etu})_4]^{2+}$	2,1	2,1	2	1,9	1,9	1,8	1,8
5	$[\text{ReO}(\text{Etu})_5]^{3+}$	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Аз натиҷаҳои дар чадвали 3.44. овардашуда гуфтан мумкин аст, ки тағйирёбии ҳарорат ба қимати ҳиссаи максималии баромади ҳамаи шаклҳои комплексҳо таъсири ночиз мерасонад, аммо бо афзоиши ҳарорат, бузургии α_i^{\max} ба сӯи қиматҳои баландтари концентратсияи $[\text{Etu}]$ ҳаракат мекунад. Бо назардошти ин маълумотҳои таҷрибавӣ, шароити мусоидро барои ҷудо кардани шаклҳои муайяни комплекси аз маҳлулҳо интихоб намуда, таркиб ва сохтори онҳоро муқаррар кардан имконпазир мегардад.

3.4. Таҳқиқи равандҳои комплексшавии Re(V) бо N-этилтиомочевина ва ҳисоби бузургиҳои термодинамикии он дар муҳитҳои 3 ва 4 мол/л кислотаи HCl

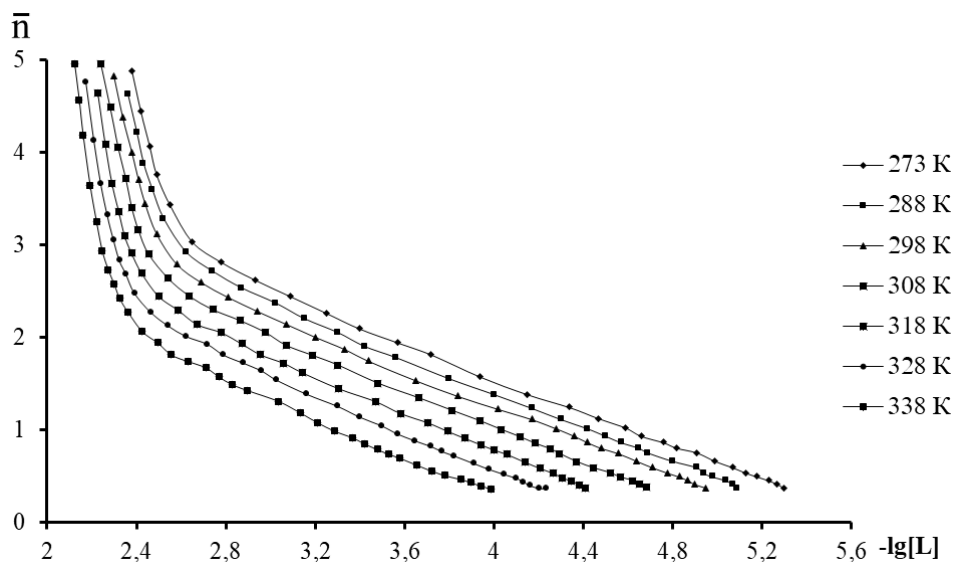
Чи тавре ки аз таҳлили адабиётҳои таҳлилгардида оид ба комплексшавии Re(V) бо тиомочевина ва баъзе ҳосилаҳои он [115-136] маълум гардид, бо камшавии концентратсияи кислота (HCl ва HBr) новобаста ба ҳарорат устувории комплексҳо кам гардидааст. Аз натиҷаҳои таҳқиқотҳо оид ба омӯзиши раванди комплексшавии Re(V) бо Etu дар муҳити 5 ва 6 М HCl (қисми 3.3.) маълум гардид, ки қонуниятҳои мушоҳида гардида қонуниятҳои адабиётро инкор намекунад. Бо мақсади ноил гардидан ба натиҷаҳои таҷрибавии илмии назаррас оид ба комплексшавӣ дар системаи $\text{Re(V)-Etu/H}_2\text{DEfds}^{2+-n}$ мол/л $\text{HCl-H}_2\text{O}$ » ҳангоми камшавии концентратсияи кислотаи HCl таҳқиқотҳо дар

муҳити 3 ва 4 М НСІ идома додем. Усули омӯзиш, муайян намудани қиматҳои $\lg K_i$, ҳиссаи молӣ ва бузургҳои термодинамикӣ (ΔH^0 , ΔG^0 ва ΔS^0) ба монанди қисми 3.2 ва 3.3 яхелла мебошад. Натиҷаҳои титронидани потенциометрӣ, қиматҳои функсияи ҳосилшавӣ ва $-\lg[E_{tu}]$ дар муҳити 4 мол/л НСІ барои ҳарорати 298 К дар ҷадвали 3.45. оварда шудааст.

Ҷадвали 3. 45. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии $Re(V)$ бо E_{tu} дар муҳити 4 мол/л НСІ, $C_{E_{tu}}^{аввала} = 0,01$; $C_{Re(V)}^{аввала} = 0,01$ мол/л, $T=298$ К

$-\Delta E$	$C_{E_{tu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{Re(V)} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[E_{tu}]$
13,7	8,12	6,50	4,82	2,30
15,8	7,95	7,77	4,37	2,34
17,7	7,78	9,00	4,00	2,38
19,5	7,63	10,17	3,70	2,41
21,1	7,47	11,30	3,44	2,44
23,4	7,26	12,90	3,12	2,49
28,1	6,92	15,38	2,79	2,58
33,9	6,62	17,65	2,59	2,69
40,5	6,34	19,72	2,43	2,81
47,9	6,08	21,62	2,28	2,94
62,1	5,62	25,00	2,00	3,20
69,1	5,42	26,51	1,87	3,33
75,4	5,23	27,91	1,74	3,44
86,8	4,89	30,43	1,53	3,65
97,1	4,59	32,65	1,36	3,84
107,3	4,33	34,62	1,22	4,02
121,5	3,88	37,93	1,01	4,28
125,3	3,69	39,34	0,93	4,36
128,4	3,52	40,63	0,86	4,42
135,1	3,21	42,86	0,74	4,56
139,1	2,96	44,74	0,66	4,64
142,5	2,74	46,34	0,59	4,71
145,7	2,56	47,73	0,53	4,78
147,5	2,39	48,94	0,49	4,83
149,1	2,25	50,00	0,45	4,87

Чунин қиматҳое, ки дар чадвали 3.45. оварда шудааст, барои дигар хароратҳое, ки раванди комплексҳосилшавӣ омӯхта шуд, ҳисоб карда шуд. Дар асоси қиматҳои \bar{n} ва $-\lg[Etu]$ қачхаттаи ҳосилшавии комплексҳо сохта шуд, ки дар расми 3.15. оварда шудааст.



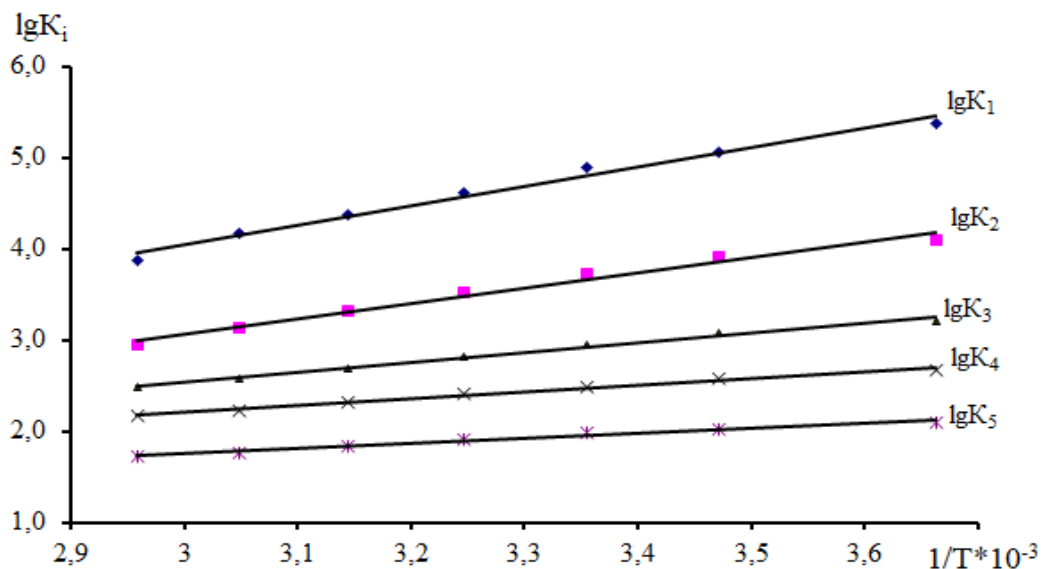
Расми 3. 15. –Қачхаттаи функцияи ҳосилшавии комплексҳои $Re(V)$ бо Etu дар муҳити 4 мол/л HCl дар ҳудуди ҳароратҳои 273-338 К

Аз қачхаттаҳои дар расми 3.15. буда қимати $\lg K_i$ -и зарраҳои комплексие, ки дар системаи $Re(V)-Etu/H_2DEfds^{2+}-4$ мол/л $HCl-H_2O$ » ҳосил мешавад, муайян карда шуда, дар чадвали 3.46. оварда шудааст.

Чадвали 3. 36. –Қиматҳои константаҳои ҳосилшавии комплексҳои ($\lg K_i$) $Re(V)$ бо Etu дар муҳити 4 мол/л HCl , ҳудуди ҳароратҳои 273–338 К

№, p/T	T, K	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg K_5$
1	273	$5,17 \pm 0,04$	$4,02 \pm 0,05$	$3,04 \pm 0,08$	$2,54 \pm 0,03$	$2,41 \pm 0,03$
2	288	$4,97 \pm 0,05$	$3,86 \pm 0,04$	$2,90 \pm 0,04$	$2,48 \pm 0,03$	$2,37 \pm 0,03$
3	298	$4,82 \pm 0,04$	$3,68 \pm 0,06$	$2,76 \pm 0,03$	$2,43 \pm 0,02$	$2,33 \pm 0,02$
4	308	$4,52 \pm 0,07$	$3,48 \pm 0,05$	$2,61 \pm 0,05$	$2,37 \pm 0,04$	$2,28 \pm 0,03$
5	318	$4,29 \pm 0,05$	$3,25 \pm 0,07$	$2,48 \pm 0,04$	$2,31 \pm 0,02$	$2,23 \pm 0,03$
6	328	$4,06 \pm 0,04$	$3,06 \pm 0,04$	$2,39 \pm 0,03$	$2,22 \pm 0,03$	$2,18 \pm 0,02$
7	338	$3,78 \pm 0,05$	$2,82 \pm 0,02$	$2,31 \pm 0,04$	$2,20 \pm 0,03$	$2,14 \pm 0,02$

Барои ҳисоби бузургиҳои термодинамикии раванди комплексҳосилшавӣ дар ин система қиматҳои $\lg K_i$ -и дар ҷадвали 3.46. овардашуда саҳеҳ гардонид, баъдан бо усули графикӣ қиматҳои ΔH^0 , ΔG^0 ва ΔS^0 ҳисоб карда шуд. Натиҷаи ҳисоби бузургиҳои термодинамикии раванди комплексҳосилшавӣ дар ҷадвали 3.47. оварда шудааст.



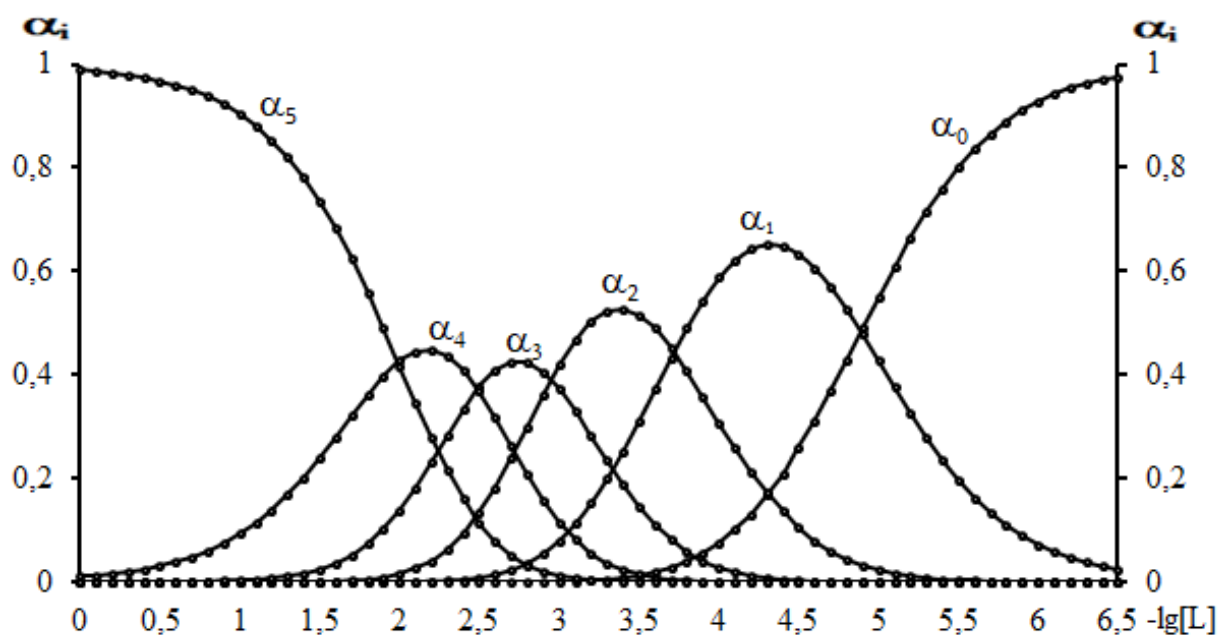
Расми 3. 16. – Вобастагии қимати константаҳои комплексҳои ҳосилшуда ($\lg K_i$) аз $(1/T)$ барои системаи « $\text{Re(V)-Etu}/\text{H}_2\text{DEfds}^{2+}$ –4 мол/л $\text{HCl-H}_2\text{O}$ »

Ҷадвали 3. 47. – Қиматҳои бузургиҳои термодинамикии равандҳои комплексҳосилшавии Re(V) бо Etu дар муҳити 4 мол/л HCl , ҳароратҳои 273-338 К

№, р/т	Таркиби пайвастиҳо	ΔH^0 , кҶ/мол	ΔG^0 , кҶ/мол	ΔS^0 , Ҷ/(мол·К)
1	$[\text{ReOCl}_4\text{Etu}]^-$	-39,03	-27,31	-39,34
2	$[\text{ReOCl}_3(\text{Etu})_2]$	-32,17	-20,90	-37,81
3	$[\text{ReOCl}_2(\text{Etu})_3]^+$	-20,60	-16,67	-13,19
4	$[\text{ReOCl}(\text{Etu})_4]^{2+}$	-13,90	-14,07	0,60
5	$[\text{ReO}(\text{Etu})_5]^{3+}$	-10,28	-11,14	2,88

Барои муайян намудани миқдори дараҷаҳои ҳосилшавии комплексҳо диаграммаи тақсимшавии комплексҳо сохта шуд. Ба сифати мисол барои ҳарорати 298 К дар муҳити 4 М-и HCl дар расми 3.17. оварда шудааст. Қиматҳои $-\lg[\text{Etu}]$ дар α_i^{max} дар ҷадвали 3.48. барои ҳароратҳои 273-338 К

НИШОН ДОДА ШУДААСТ.



Расми 3. 17. –Қаҷхатгаи тақсимшавии пайвастаҳои комплекси хлоро-N-этилтиомочевиноагии рения(V) дар муҳити 4 мол/л HCl дар ҳарорати 298 К: α_0 -[ReOCl₅]²⁻, α_1 -[ReOEtuCl₄]⁻, α_2 -[ReO(Etu)₂Cl₃], α_3 -[ReO(Etu)₃Cl₂]⁺, α_4 -[ReO(Etu)₄Cl]²⁺, α_5 -[ReO(Etu)₅]³⁺

Ҷадвали 3. 48. –Қиматҳои -lg[Etu] дар дараҷаҳои максималии ҷамъшавии (ҳиссаи молии) шаклҳои комплекси дар ҳароратҳои гуногун

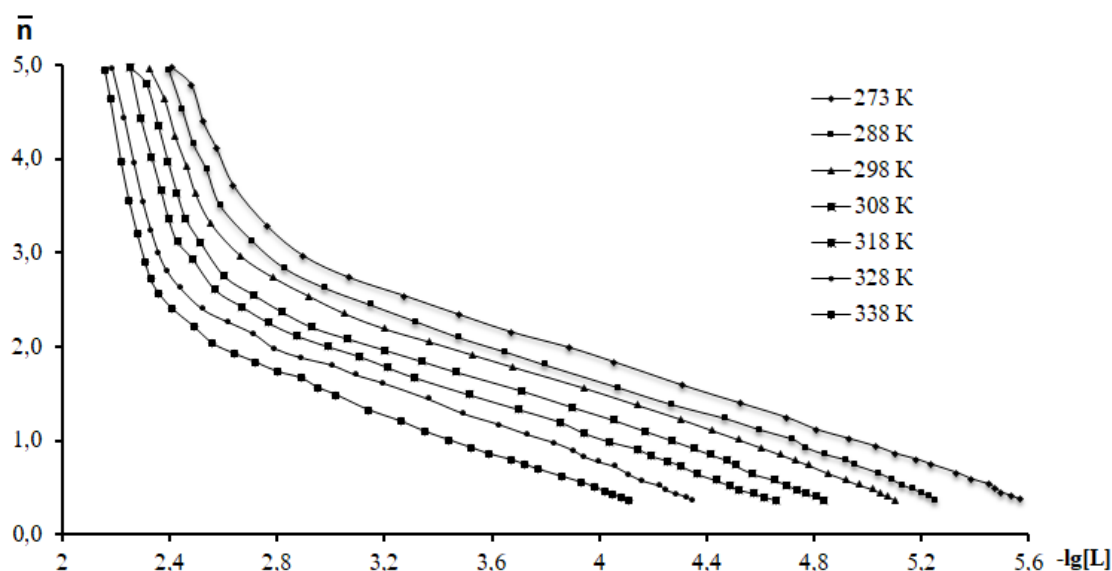
№,р/т	Таркиби комплексҳо	Қимати -lg[Etu] дар α_i^{\max}						
		Ҳарорат, К						
		273	288	298	308	318	328	338
1	[ReOCl ₄ Etu] ⁻	4,7	4,5	4,3	4,1	3,9	3,7	3,5
2	[ReOCl ₃ (Etu) ₂]	3,7	3,5	3,4	3,2	3,1	2,9	2,8
3	[ReOCl ₂ (Etu) ₃] ⁺	3,0	2,8	2,7	2,6	2,5	2,4	2,3
4	[ReOCl(Etu) ₄] ²⁺	2,3	2,2	2,2	2,1	2,0	1,9	1,9
5	[ReO(Etu) ₅] ³⁺	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Натиҷаҳои титронидани потенциометри ва қимати функсияи ҳосилшавӣ барои раванди комплексошавӣ дар системаи «Re(V)-Etu/H₂DEfds²⁺-3 мол/л HCl-H₂O» дар ҳудуди ҳароратҳои 273-338 К ҳисоб карда шуд. Ба сифати мисол дар ҷадвали 3.49. барои ҳарорати 298 К ин қиматҳо оварда шудааст.

Ҷадвали 3. 49. –Натиҷаҳои титронии потенциометрии Re(V) бо Etu дар муҳити 3 мол/л HCl , $C_{\text{Etu}}^{\text{аввала}} = 0,01$; $C_{\text{Re(V)}}^{\text{аввала}} = 0,01$ мол/л, $T = 298 \text{ K}$

$-\Delta E$	$C_{\text{Etu}} \cdot 10^3$ мол/л	$C_{\text{Re(V)}} \cdot 10^4$ мол/л	\bar{n}	$-\lg[\text{Etu}]$
14,6	7,87	6,29	4,96	2,32
17,5	7,65	7,48	4,64	2,38
19,6	7,45	8,61	4,24	2,42
21,7	7,26	9,68	3,93	2,46
23,4	7,07	10,69	3,63	2,50
26,3	6,82	12,12	3,31	2,55
32,0	6,43	14,29	2,97	2,66
38,6	6,08	16,22	2,74	2,79
45,8	5,77	17,95	2,54	2,92
53,0	5,49	19,51	2,36	3,05
61,1	5,23	20,93	2,20	3,20
70,5	5,00	22,22	2,06	3,37
79,4	4,79	23,40	1,92	3,53
87,8	4,59	24,49	1,79	3,68
102,6	4,24	26,42	1,56	3,95
113,5	3,95	28,07	1,38	4,15
122,0	3,69	29,51	1,23	4,30
128,2	3,46	30,77	1,11	4,42
133,3	3,26	31,88	1,01	4,52
137,4	3,08	32,88	0,93	4,60
140,8	2,92	33,77	0,86	4,67
143,5	2,78	34,57	0,80	4,73
145,8	2,65	35,29	0,75	4,78
149,0	2,42	36,56	0,66	4,85
151,8	2,23	37,62	0,59	4,92
153,8	2,06	38,53	0,53	4,97
155,9	1,92	39,32	0,49	5,02
156,6	1,80	40,00	0,45	5,04
157,3	1,67	40,74	0,41	5,07
158,1	1,55	41,38	0,37	5,10

Бо истифода аз қиматҳои \bar{n} ва $-\lg[\text{Etu}]$, ки аз натиҷаҳои титронидани потенциометрӣ ҳисоб карда шуда буд, қачхаттаи ҳосилшавии комплексҳо барои системаи « $\text{Re(V)}\text{-Etu}/\text{H}_2\text{DEfds}^{2+}-3 \text{ мол/л HCl-H}_2\text{O}$ » дар ҳудуди ҳароратҳои 273-338 К сохта шуд. Ин қачхаттаи ҳосилшавӣ дар расми 3.17. оварда шудааст. Қиматҳои ба даст овардашудаи $\lg K_i$ -и комплексҳо аз руи қачхаттаи ҳосилшавии расми 3. 18. дар ҷадвали 3. 50. нишон дода шудааст.



Расми 3. 18. –Қачхаттаи функцияи ҳосилшавии комплексҳои Re(V) бо Etu дар муҳити 4 мол/л HCl дар ҳудуди ҳароратҳои 273-338 К.

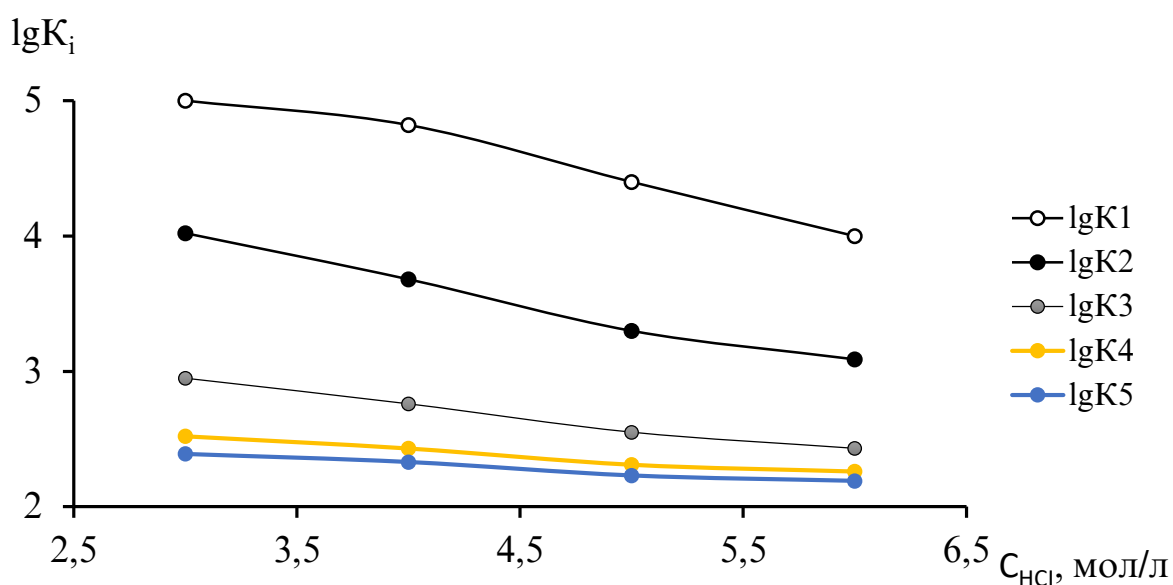
Ҷадвали 3. 50. –Қиматҳои константаҳои ҳосилшавии комплексҳои ($\lg K_i$) Re(V) бо Etu дар муҳити 3 мол/л HCl , ҳудуди ҳароратҳои 273–338 К.

№, р/т	T, K	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg K_5$
1	273	$5,47 \pm 0,08$	$4,41 \pm 0,02$	$3,32 \pm 0,04$	$2,70 \pm 0,03$	$2,51 \pm 0,02$
2	288	$5,16 \pm 0,06$	$4,15 \pm 0,05$	$3,10 \pm 0,06$	$2,59 \pm 0,03$	$2,45 \pm 0,04$
3	298	$5,00 \pm 0,08$	$4,02 \pm 0,07$	$2,95 \pm 0,05$	$2,52 \pm 0,03$	$2,39 \pm 0,02$
4	308	$4,72 \pm 0,04$	$3,75 \pm 0,03$	$2,75 \pm 0,04$	$2,44 \pm 0,06$	$2,34 \pm 0,03$
5	318	$4,51 \pm 0,02$	$3,51 \pm 0,04$	$2,63 \pm 0,06$	$2,38 \pm 0,02$	$2,29 \pm 0,02$
6	328	$4,24 \pm 0,06$	$3,31 \pm 0,02$	$2,49 \pm 0,03$	$2,31 \pm 0,02$	$2,23 \pm 0,01$
7	338	$3,99 \pm 0,09$	$3,02 \pm 0,01$	$2,38 \pm 0,04$	$2,26 \pm 0,03$	$2,14 \pm 0,01$

Таҳлил ва муқоисаи қимати $\lg K_i$ -и комплексҳо, ки дар муҳити 4 ва 3 моляраи HCl ҳосил мешавад (ҷадвали 3.46. ва 3.50.) нишон медиҳад, ки

ҳамон қонуниятҳои дар қисми 3.2 ва 3.3 ҷойдошта мушоҳида мегардад.

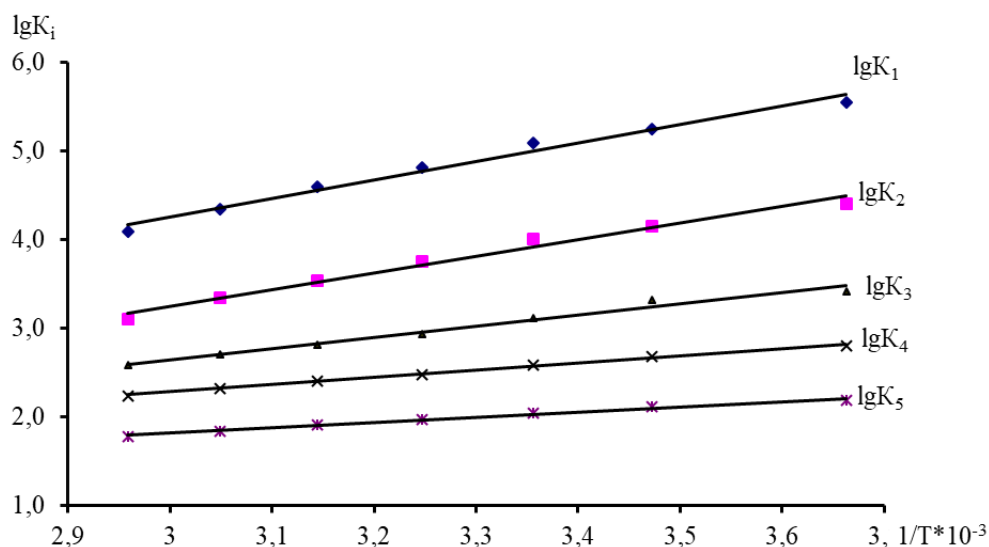
Натиҷаҳои таҷрибавии таҳқиқотҳои гузаронидашуда оид ба константаҳои устувори комплексиҳои Re(V) бо Etu дар маҳлулҳои концентратсияи гуногуни HCl нишон медиҳад, ки афзоиши миқдори HCl дар маҳлул ба устувори шаклҳои комплексиҳои ҳосилшуда таъсир мерасонад. Барои тасдиқи ин гуфтаҳо графיקи вобастагии $\lg K_i = f(C_{\text{HCl}})$ дар ҳарорати 298 К сохта шуд, ки дар расми 3. 19. оварда шудааст.



Расми 3. 19. –Вобастагии $\lg K_i$ аз C_{HCl} барои комплексиҳои Re(V) бо Etu дар ҳарорати 298 К

Ҳамин тавр бо зиёдшавии концентратсияи кислота устувори комплексо кам гашта, ин падида характери хаттӣ дорад. Аз ин график инчунин хулоса баровардан мумкин аст, ки фарқият дар байни қимати $\lg K_i$ -и зарраҳои комплексиҳои $[\text{ReOCl}_4\text{Etu}]^-$, $[\text{ReOCl}_3(\text{Etu})_2]$ ва $[\text{ReOCl}_2(\text{Etu})_3]^+$ дар ҳудуди концентратсияи 3 то 6 М HCl хеле назаррас буда, ин таъсир дар байни зарраҳои комплексиҳои $[\text{ReOCl}_2(\text{Etu})_3]^+$, $[\text{ReOCl}(\text{Etu})_4]^{2+}$ ва $[\text{ReO}(\text{Etu})_5]^{3+}$ нисбатан кам аст. Ин далели таҷрибавӣ бори дигар аз он шаҳодат медиҳад, ки координатсияшавии молекулаҳои чорум ва панҷуми Etu ($\bar{n}=3,5; 4,5$) дар ҳама муҳитҳои омӯхташуда нисбат ба молекулаҳои аввала бо душворӣ ба амал меояд.

Барои ҳисоби бузургиҳои термодинамикии раванди ҳосилшавии комплексҳо дар системаи «Re(V)-Etu/H₂DEfds²⁺-3 мол/л HCl-H₂O» графики $\lg K_i = f(1/T)$ сохта шуд, ки дар расми 3. 20. оварда шудааст.



Расми 3. 20. – Вобастагии қимати константаҳои комплексҳои ҳосилшуда ($\lg K_i$) аз ($1/T$) барои системаи «Re(V)-Etu/H₂DEfds²⁺-3 мол/л HCl-H₂O»

Қиматҳои ΔH^0 , ΔG^0 ва ΔS^0 , ки аз графики расми 3. 20. ба даст оварда шудааст, дар ҷадвали 3. 51. оварда шудааст.

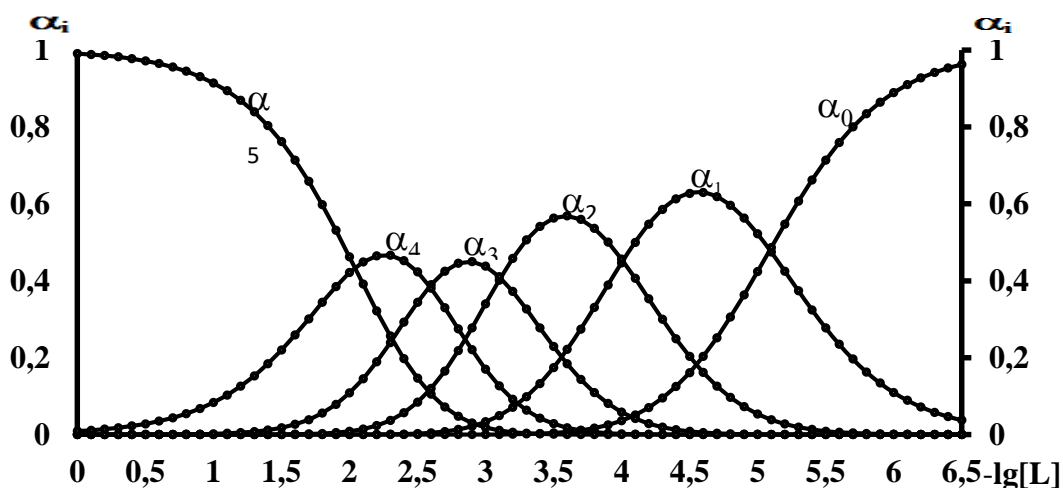
Ҷадвали 3. 51. – Қиматҳои бузургиҳои термодинамикии равандҳои комплексҳосилшавии Re(V) бо Etu дар муҳити 3 мол/л HCl, ҳароратҳои 273-338 К

№, р/т	Таркиби пайваستاҳо	ΔH^0 , кҶ/мол	ΔG^0 , кҶ/мол	ΔS^0 , Ҷ/(мол·К)
1	[ReOCl ₄ Etu] ⁻	-39,78	-28,52	-37,80
2	[ReOCl ₃ (Etu) ₂]	-35,79	-22,35	-35,79
3	[ReOCl ₂ (Etu) ₃] ⁺	-23,20	-17,55	-18,97
4	[ReOCl(Etu) ₄] ²⁺	-15,45	-14,68	-2,62
5	[ReO(Etu) ₅] ³⁺	-11,35	-11,57	0,75

Муқоиса ва таҳлили қиматҳои ΔH^0 , ΔG^0 ва ΔS^0 -и (ҷадвали 3.47. ва 3.51.) комплексҳои дар муҳити 3 ва 4 М-и HCl бадастовардашуда нишон медиҳад, ки ҳангоми гузаштан аз муҳити 4 М ба муҳити 3 М и кислота қонуниятҳое, ки дар бузургиҳои термодинамикии комплексҳои Re(V)-Mtu дар муҳити 6 ва 5 ва комплексҳои Re(V)-Etu дар муҳитҳои 6, 5 ва 4 М-и HCl мушоҳида гардида буд, чандон хуб ба назар намерасад. Масалан қимати

ΔH^0 -и зарраҷаи комплекси ($\text{[ReOCl}_4\text{Etu]}^-$) дар муҳити 3М ба $-39,78$ кҶ/мол ва дар муҳити 4 М ба $-39,03$ кҶ/мол баробар буда, ба ҳамдигар хеле наздик мебошанд. Дар зарраҳои комплекси минбаъда қиматҳои ΔH^0 -и муҳити 3 М нисбат ба 4 М зиёд мебошад. Қиматҳои ΔS^0 зарраҳои комплекси $\text{[ReOCl}_4\text{Etu]}^-$, $\text{[ReOCl}_3(\text{Etu})_2]$ дар муҳити 4 М ҳосил шуда нисба ба ин қиматҳо дар муҳити 3М хурд (манфӣ) буда, дар минбаъда зарраҳои комплекси $\text{[ReOCl}_2(\text{Etu})_3]^+$, $\text{[ReOCl}(\text{Etu})_4]^{2+}$ ва $\text{[ReO}(\text{Etu})_5]^{3+}$ баръакс мебошад. Фарқияти қиматҳои ΔG^0 низ на он қадар зиёд буда, аз муҳити 3 М нисбат ба 4 М хурд (манфӣ) мебошад. Танҳо аз рӯи қиматҳои ΔG^0 гуфтан мумкин аст, ки раванди ҳосилшавии комплексҳо дар муҳити 3 М нисбат ба 4 М беҳтар мегузарад.

Аз таҳқиқотҳои гузаронидашуда дар қисмати 3.2 ва 3.3 маълум гардида буд, ки камшавии консентратсияи кислота на танҳо ба қиматҳои $\lg K_i$, ΔH^0 , ΔG^0 ва ΔS^0 , балки ба қиматҳои ҳиссаи молии комплексҳо таъсир мерасонад. Бо ин мақсад диаграммаи тақсимшавии комплексҳои дар муҳити 3 М ҳосилшуда барои ҳамаи ҳароратҳо сохта шуд, ки дар расми 3.21. (танҳо ҳарорат 298 К) ва қиматҳои $-\lg[\text{Etu}]$ барои α_i^{\max} дар ҷадвали 3.52. оварда шудааст.



Расми 3. 21. –Қаҷхаттаи тақсимшавии пайвастаҳои комплекси хлоро-N-этилтиомочевинагии рений(V) дар муҳити 3 мол/л HCl дар ҳарорати 298 К: α_0 - $\text{[ReOCl}_5]^{2-}$, α_1 - $\text{[ReOEtuCl}_4]^-$, α_2 - $\text{[ReO}(\text{Etu})_2\text{Cl}_3]$, α_3 - $\text{[ReO}(\text{Etu})_3\text{Cl}_2]^+$, α_4 - $\text{[ReO}(\text{Etu})_4\text{Cl}]^{2+}$, α_5 - $\text{[ReO}(\text{Etu})_5]^{3+}$

Ҷадвали 3. 52. –Қиматҳои $-\lg[\text{Etu}]$ дар дараҷаҳои максималии ҷамъшавии (ҳиссаи молии) шаклҳои комплекси дар ҳароратҳои гуногун

№,р/т	Таркиби комплекс	Қиматҳои $-\lg[L]$ дар α_1^{\max}						
		Ҳарорат, К						
		273	288	298	308	318	328	338
1	$[\text{ReOCl}_4\text{Etu}]^-$	5	4,7	4,6	4,3	4,1	3,9	3,6
2	$[\text{ReOCl}_3(\text{Etu})_2]$	3,9	3,7	3,6	3,3	3,2	3,1	2,9
3	$[\text{ReOCl}_2(\text{Etu})_3]^+$	3,1	3	3	2,6	2,6	2,5	2,4
4	$[\text{ReOCl}(\text{Etu})_4]^{2+}$	2,5	2,3	2,2	2,2	2,2	2	1,9
5	$[\text{ReO}(\text{Etu})_5]^{3+}$	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Муқоисаи қиматҳои $-\lg[\text{Etu}]$ муҳити 4 М бо муҳити 3М, ки дар он миқдори максималии ҳар як зарраи комплекси ҳосил мешавад, нишон медиҳад, ки ҳангоми гузаштан аз муҳити 4 М ба муҳити 3 М дараҷаи максималии комплексҳои $[\text{ReOCl}_4\text{Etu}]^-$, $[\text{ReOCl}_3(\text{Etu})_2]$, $[\text{ReOCl}_2(\text{Etu})_3]^+$, $[\text{ReOCl}(\text{Etu})_4]^{2+}$ дар ҳамаи ҳароратҳо дар қимати бештари $-\lg[\text{Etu}]$ ҳосил мешавад. Масалан, дар ҳарорати 298 К миқдори максималии $[\text{ReOCl}_4\text{Etu}]^-$ дар муҳити 4 М ҳангоми $-\lg[\text{Etu}]$ ба 4,3 ва дар муҳити 3 М ҳангоми $-\lg[\text{Etu}]$ ба 4,6 баробар будан ҳосил мешавад.

Хулосаҳо

1. Баргардандагии оксидшавӣ-барқароршавии N-метил- ва N-этилтиомочевина дар маҳлулҳои кислотаи хлорид ва ҳудуди ҳароратҳо (273÷338 К) бо усули титронии потенциометрӣ омӯхта шуд. Дар асоси таҳқиқотҳои илмӣ муқаррар гардид, ки системаҳои ох/red-и Mtu ва Eту дорои потенциали устувор ва такроршаванда мебошанд. Нишон дода шуд, ки қимати потенциали стандартӣ электроди N-метилтиомочевина ($E^0=448,53$ мВ) аз N-этилтиомочевина ($E^0=433,60$ мВ) зиёд аст. Электродҳои ох/red-и коркардшуда барои равандҳои электрохимиявӣ дар ҳудуди ҳароратҳои 273÷338 К тавсия карда мешаванд [3-М].

2. Аввалин бор барои омӯзиши равандҳои ҳосилшавии комплексҳои рений(V) электродҳои намуди лигандӣ дар асоси Mtu и Eту пешниҳод гардиданд. Бо роҳи таҷрибавӣ муқаррар гардид, ки дар системаи Re(V)-Mtu/H₂DMfds²⁺ -5(6) мол/л HCl-H₂O дар ҳудуди ҳароратҳои 273÷308 К панҷ комплекс ҳосил шуд. Дар ҳудудҳои минбаъдаи 318÷328 К чор комплекс ва дар охир, зимни 338 К се комплекс ҳосил гардид. Дар системаи «Re(V)-Eту/H₂DEfds²⁺-(3-6) мол/л HCl-H₂O» бошад, дар ҳароратҳои таҳқиқшуда (К) панҷ пайвастаи комплексӣ ҳосил мешавад [1-М- 13-М].

3. Бо истифода аз усули Беррум қиматҳои константаҳои зинагии устувории комплексҳои Re(V) бо Mtu ва Eту муайян карда шуд. Маълум гардид, ки бо камшавии консентратсияи кислота устувории комплексҳои ҳосилшуда дар ҳамаи ҳароратҳои омӯхташуда зиёд мешавад. Зиёдшавии ҳарорат ба камшавии устувории комплексҳои рений(V) дар ҳамаи муҳитҳои таҳқиқшудаи HCl оварда мерасонад. Нишон дода шуд, ки қиматҳои константаҳои устувории комплексҳои Re(V)-Mtu нисбат ба Re(V)-Eту хурд аст [1-М- 13-М].

4. Бо истифодаи қиматҳои саҳеҳгардонидаи бузургии логарифмии константаи устувории ($\lg K_i$) комплексҳои дар маҳлул ҳосилшуда дар ҳамаи

мухитҳои HCl бузургиҳои функсияҳои термодинамикии (ΔH^0 , ΔG^0 ва ΔS^0) раванди комплекссозилшавӣ ҳисоб гардид. Бузургиҳои ΔH^0 ва ΔG^0 дар ҳамаи зинаҳо аломати манфӣ доранд. Ин бузургиҳо аз устувории комплексҳо ва самти реаксияи комплекссозилшавӣ шаҳодат медиҳанд. Муқаррар гардид, ки ҳангоми озод шудани иони хлориди лабилӣ, ки дар сфераи дохилии координатсионии комплекси $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$ ҷойгир аст, бетартибии система меафзояд. Ин ба қиматҳои мусбати энтропия алоқаманд аст. Падидаи зикргардида ба раванди комплекссозилшавӣ мусоидат мекунад [3-М, 4-М, 13-М].

Тавсияҳо оид ба истифодаи амалии натиҷаҳои таҳқиқот:

-натиҷаҳо ва маълумотҳои илмӣ ба даст овардашудаи кори диссертатсионӣ, ки оид ба баргардандагии электродҳои намуди лигандӣ дар асоси N-метилтиомочевина ва N-этилтиомочевина дар маҳлулҳои кислотанокиашон баланди кислотаи хлорид (3-6 мол/л HCl) ва ҳудуди ҳарорат аз 273 то 338 К шаҳодат медиҳанд, барои омӯзиши комплекссозилшавии моддаҳои органикии таҳқиқшуда бо дигар металлҳо дар маҳлул, ҳам бо металлҳои барнагарданда бо ионҳои худ ($\text{Me}^0/\text{Me}^{n+}$) ва ҳам байни ионҳо ($\text{Me}^+/\text{Me}^{n+}$) тавсия дода мешаванд;

-натиҷаҳо оид ба константаҳои устувории комплексҳо ва бузургиҳои функсияҳои термодинамикии пайвастаҳои комплекси $\text{Re(V)}\text{-Mtu}$ ва $\text{Re(V)}\text{-Etu}$ ба сифати маълумотҳои адабиётӣ ва барои муқоиса бо дигар натиҷаҳои илмӣ оид ба пайвастаҳои комплекси Re(V) бо алкилҳосилаҳои тиомочевина истифода хоҳанд шуд:

-натиҷаҳои кори диссертатсионӣ дар раванди таълим дар кафедраи химияи физикӣ ва коллоидии ДМТ татбиқ шудаанд (санади татбиқ мавҷуд аст).

Рӯйхати адабиёт

1. Khalaji, A.D. Silver (I) thiosemicarbazone complex $[\text{Ag}(\text{catsc})(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$: Synthesis, characterization, crystal structure, and antibacterial study/ A.D. Khalaji et al. //Comptes Rendus Chimie. – 2017. – V. 20. – №. 5. – P. 534 - 539.
2. Samadov, A.S. Study of Silver (I) Complex Formation with Some Thiourea Derivatives in Aqueous Solution/ A.S. Samadov et al. //Russian Journal of General Chemistry. – 2020. – V. 90. – P. 2111 - 2114.
3. Казакова, Е.И. Итоги науки и техники / Е.И. Казакова, В.В. Дунина, В.М. Потапов // Журнал физической химии. Изд. ВИНТИ АН. - 1987. - Т. 14. - С. 40.
4. Yun, J.I. Synthesis of thiourea-immobilized polystyrene nanoparticles and their sorption behavior with respect to silver ions in aqueous phase/ J. I. Yun et al. //Journal of hazardous materials. – 2018. – V. 344. – P. 398 - 407.
5. Calla-Choque, D. Acid decomposition and silver leaching with thiourea and oxalate from an industrial jarosite sample/ D. Calla-Choque, G.T. Lapidus //Hydrometallurgy. – 2020. – V. 192. – P. 105289.
6. Yang, T. Selective adsorption of Ag (I) ions with poly (vinyl alcohol) modified with thiourea (TU–PVA) / T. Yang et al. //Hydrometallurgy. – 2018. – V. 175. – P. 179-186.
7. Losev, V.N. Extraction of precious metals from industrial solutions by the pine (*Pinus sylvestris*) sawdust-based biosorbent modified with thiourea groups/ V.N. Losev et al. //Hydrometallurgy. – 2018. – V. 176. – P. 118 - 128.
8. Ahmad, S. Silver (I) complexes of thiourea/ S. Ahmad, A.A. Isab, H.P. Perzanowski //Transition metal chemistry. – 2002. – V. 27. – P. 782 - 785.
9. Udupa, M.R. The crystal and molecular structure of tris(thiourea)silver(I) perchlorate / M. R. Udupa, B. Krebs // Inorganica Chimica Acta. – 1973. – V. 7. – P. 271 - 276.
10. Vizzini, E.A. Electron-deficient bonding with sulfur atoms. III. Crystal and molecular structure of bis(thiourea)silver(I) chloride /E.A. Vizzini., I.F. Taylor., E. L. Amma // Inorg. Chem. – 1968. – V. 7. – P. 1351 - 1357.

11. Saeed, A.A. Multinuclear NMR (^1H , ^{13}C , ^{15}N and ^{107}Ag) studies of the silver cyanide complexes of thiourea and substituted thioureas / A.A. Saeed, A. Isab, A. Waqar // *Inorg. Chem. Comm.* – 2002. – V. 5 – P. 816 – 819.
12. Stocker, F.B. Crystal Structures of a Family of Silver Cyanide Complexes of Thiourea and Substituted Thioureas / F. B. Stocker, D. Britton, V.G. Young // *Inorg. Chem.* – 2000. – V. 39. – P. 3479 - 3484.
13. Isab, A.A. Synthesis, characterization and antimicrobial studies of mixed ligand silver(I) complexes of thioureas and triphenylphosphine; crystal structure of $\{[\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{thiourea})(\text{NO}_3)]_2 \cdot [\text{Ag}(\text{PPh}_3)(\text{thiourea})_2(\text{NO}_3)_2\}$ / A. A. Isab, S. Nawaz, M. Saleem, M. Altaf, M. Monim-ul-Mehbooba, S. Ahmad, H.S.Evans // *Polyhedron* – 2010. – V. 29 – P. 1251 – 1256.
14. Domenico, De Marco. Complex Formation Equilibria between Ag(I) and Thioureas in Propan-2-ol / De Marco Domenico // *ISRN Inorg. Chem.* – 2013. – V. 2013. – P. 1 - 5.
15. Domenico, De Marco. Thermodynamics of complex formation equilibria between Ag(I) and thiocarbonyl ligands in propan-2-one (acetone) solution / De Marco Domenico // *J. Coord. Chem.* – 2015. – V. 68. – P. 2183 – 2191.
16. Содатдинова, А.С. Комплексообразование серебра с N,N'-этилтиомочевинной при 288-328 К / А.С. Содатдинова, К.С. Мабаткадамова, С.М. Сафармамадов, А.А. Аминджанов // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. – 2013. – Т. 56. – № 7. – С. 541 - 547.
17. Самадов, А.С. Исследование равновесий комплексообразования ионов серебра(I) с N-фенилтиомочевинной в водном растворе / А.С. Самадов, И.В. Миронов, И.Г. Горичев, А.Ф. Степнова // Журнал неорганической химии. – 2020. – Т. 65. – № 7. – С. 995 – 999.
18. Самадов, А.С. Исследование комплексообразования серебра(I) с некоторыми производными тиомочевинной в водном растворе / А.С. Самадов, И.В. Миронов, И.Г. Горичев, О.В. Ковальчукова, А.Ф. Степнова // Журнал общей химии. – 2020. – Т. 90. – № 11. – С. 1738 – 1742.

19. Самадов, А.С. Комплексообразование серебра(I) с тиосемикарбазидом в водном растворе / А.С. Самадов, И.Г. Горичев, Э.Ф. Файзуллоев, А.В. Кузин // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. – 2020. – № 1. – С. 200 – 207.
20. Самадов, А.С. Устойчивость моноядерных и биядерных комплексов серебра(I) с тиосемикарбазидом в водном растворе / А.С. Самадов, И.Г. Горичев, А.Н. Кузьменко, О.Н. Плахотная, А.В. Кузин, Э.Ф. Файзуллоев // Вестник московского университета, серия 2, химия. – 2021. – Т. 62. – № 2. – С. 152 – 157.
21. Содатдинова, А. С. Комплексообразование серебра (I) с N,N-этилентиомочевинной, 1-формил- и 1-ацетил-3-тиосемикарбазидом: автореферат дис. канд. хим. наук / 02.00.01 Содатдинова Анджуман Садриддиновна. - Душанбе, 2016. – 23 с.
22. Bell N. A. et al. Complexes of heterocyclic thiones and Group 12 metals: Part 5. Reactions of 1, 3-thiazolidine-2-thione and benzo-1, 3-thiazoline-2-thione with mercury (II) halides in a 2: 1 ratio. Crystal structures of bis (1, 3-thiazolidine-2-thione) mercury (II) bromide and bis (benzo-1, 3-thiazolinato) mercury (II) // *Inorganica Chimica Acta*. – 2001. – V. 323. – №. 1-2. – P. 69-77.
23. Isab, A.A. Mercury(II) cyanide complexes of thioureas and the crystal structure of [(N-methylthiourea)₂Hg(CN)₂] / A.A. Isab et al. // *Russian Journal of Coordination Chemistry*. – 2011. – V. 37. – P. 180-185.
24. Riaz, Malik M. Dicyanidobis (N, N'-dimethylthiourea-κS) mercury (II)/ Malik M. Riaz // *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*. – 2010. – V. 66. – №. 9. – P. 1060 - 1061.
25. Ahmad, S. Bis (1,3-dibutylthiourea) dicyanidomercury (II)/ S. Ahmad et al. // *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*. – 2009. – V. 65. – №. 10. – P. 1191 - 1192.
26. Isab, A.A. Complexation of Zn (II), Cd (II) and Hg (II) with thiourea and selenourea: A ¹H, ¹³C, ¹⁵N, ⁷⁷Se and ¹¹³Cd solution and solid-state NMR study/

- A.A. Isab, M.I.M. Wazeer //Journal of Coordination Chemistry. – 2005. – V. 58. – №. 6. – P. 529 - 537.
27. Isab, A. A. ^1H , ^{13}C and ^{199}Hg NMR Studies of the Complexation of HgCl_2 by Imidazolidine-2-Thione and its Derivatives/ A. A. Isab, H.P. Perzanowski //Journal of coordination chemistry. – 1990. – V. 21. – №. 3. – P. 247 - 252.
28. Isab, A.A. ^1H , ^{13}C and ^{199}Hg NMR studies of the—NHCS-containing ligands with mercuric halides/ A.A. Isab, H.P. Perzanowski //Polyhedron. – 1996. – V. 15. – №. 14. – P. 2397 - 2401.
29. Wazeer, M.I.M. Complexations of $\text{Hg}(\text{CN})_2$ with imidazolidine-2-thione and its derivatives: Solid state, solution NMR and antimicrobial activity studies/ M.I.M. Wazeer, A.A. Isab //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2007. – V. 68. – №. 5. – P. 1207 - 1212.
30. Raper, E. S. Complexes of heterocyclic thiones and group twelve metals Part 1. Preparation and characterisation of 1: 1 complexes of mercury (II) halides with 1-methylimidazoline-2 (3H)-thione: the crystal structure of $[(\mu_2\text{-dibromo}) \text{bis} (\text{trans} \{(\text{bromo})(1\text{-methyl-imidazoline-2}(3\text{H})\text{-thione})\}\text{mercury}(\text{II}))]$ at 160 K/ E. S. Raper et al. //Inorganica chimica acta. – 1998. – V. 277. – №. 1. – P. 14 - 20.
31. Popović, Z. Mercury (II) complexes of heterocyclic thiones.: Part 1. Preparation of 1:2 complexes of mercury (II) halides and pseudohalides with 3, 4, 5, 6-tetrahydropyrimidine-2-thione. X-ray, thermal analysis and NMR studies/ Z. Popović et al. // Inorganica Chimica Acta. – 2000. – V. 306. – №. 2. – P. 142 - 152.
32. Popovic, Z. Mercury (II) complexes with heterocyclic thiones-Preparation and characterization of the 1:1 and 1:2 mercury (II) complexes with benzo-1, 3-imidazole-2-thione/Z.Popovic et al.//European Journal of Inorganic Chemistry. – 2002. – P. 171 - 180.
33. Bell, N.A. Complexes of heterocyclic thiones and Group 12 metals: Part 3. Preparation and characterisation of 1: 2 complexes of mercury (II) halides with 1-methylimidazoline-2 (3H)-thione: the crystal structures of $[(\text{HgX}_2)(1-$

- methylimidazoline-2 (3H)-thione)₂](X= Cl, Br, I) at 160 K/ N.A. Bell et al. //Inorganica Chimica Acta. – 2000. – V. 303. – №. 2. – P. 220 - 227.
34. Popović, Z. Mercury (II) compounds with 1, 3-imidazole-2-thione and its 1-methyl analogue. Preparative and NMR spectroscopic studies. The crystal structures of di- μ -iodo-bis [iodo(1,3-imidazolium-2-thiolato-S) mercury(II)], bis [bromo (1,3-imidazolium-2-thiolato-S)] mercury(II) and bis [μ -(1-N-methyl-1, 3-imidazole-2-thiolato-S)] mercury(II) / Z. Popović et al. //Inorganica chimica acta. – 1999. – V. 294. – №. 1. – P. 35 - 46.
35. Pavlović, G. A 1: 2 complex of mercury (II) chloride with 1, 3-imidazole-2-thione / G. Pavlović et al. //Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. – 2000. – V. 56. – №. 1. – P. 61 - 63.
36. Popović, Z. Mercury(II) compounds with 1,3-benzothiazole-2-thione. Spectral, thermal, and crystal structure studies/ Z. Popović et al. //Structural Chemistry. – 2002. – V. 13. – P. 425 - 436.
37. Bell, N.A. Complexes of heterocyclic thiones and Group 12 metals: Part four. Preparation and characterisation of 1:1 complexes of mercury(II) halides with 1,3-thiazolidine-2-thione and 1,3-benzothiazoline-2-thione. Crystal structure of the discrete trans dimer [(μ -dibromo)bis(trans{(bromo)(1,3-thiazolidine-2-thione)}mercury(II))] / N.A. Bell et al. //Inorganica Chimica Acta. – 2001. – V. 319. – №. 1-2. – P. 130 - 136.
38. Devillanova, F.A. Reactions between mercury (II) halide complexes and 5, 5-dimethylimidazolidine-2-thione-4-one/ F.A. Devillanova et al. //Journal of coordination chemistry. – 1986. – V. 14. – №. 3. – P. 249 - 257.
39. Bellon, P. L. Reactivity and mechanisms in the reactions between mercury (II) halides and 5, 5-dimethylimidazolidine-2-thione-4-one. Crystal structure of a mercury bromide complex/ P.L. Bellon et al. //Journal of coordination chemistry. – 1988. – V. 18. – №. 4. – P. 253 - 261.
40. Cristiani, F. Reactivity of mercury (II) perchlorate towards 5,5-dimethylimidazolidine-2-thione-4-one. Structure of bis(5,5-dimethylimidazolidine-

- 2-thione-4-one) mercury(II) perchlorate triaquo / F. Cristiani et al. //Journal of coordination chemistry. – 1990. – V. 21. – №. 2. – P. 137 - 146.
41. Sadaf H. Crystal structures of $[\text{Hg}(\text{N-ethylthiourea})_2(\text{CN})_2]$ and $[\text{Hg}(\text{N-propylthiourea})_2(\text{CN})_2]$ / H. Sadaf et al. //Journal of Structural Chemistry. – 2012. – V. 53. – P. 151 - 155.
42. Estévez-Hernández, O. Novel CdCl_2 and HgCl_2 complexes with 3-monosubstituted and 3,3-disubstituted 1-furoylthioureas: IR and Raman spectra/ O. Estévez-Hernández et al. //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2006. – V. 64. – №. 4. – P. 961 - 971.
43. Altaf, M. Crystal Structure of a Trinuclear Mercury(II) Cyanide Complex of Tetramethylthiourea, $[\{(\text{Tetramethylthiourea})_2\text{Hg}(\text{CN})_2\}_2 \cdot \text{Hg}(\text{CN})_2]$ / M. Altaf //Journal of Chemical Crystallography. – 2010. – V. 40. – P. 1175 - 1179.
44. Sadaf, H. Crystal structures of $[\text{Hg}(\text{N-ethylthiourea})_2(\text{CN})_2]$ and $[\text{Hg}(\text{N-propylthiourea})_2(\text{CN})_2]$. / H. Sadaf, S. Ahmad, S et al J Sharif// Struct Chem 53. - 2012. P. 151 – 155.
45. Moloto, M. J. Synthesis and characterisation of some N-alkyl/aryl and N, N'-dialkyl/aryl thiourea cadmium(II) complexes: the single crystal X-ray structures of $[\text{CdCl}_2(\text{CS}(\text{NH}_2)\text{NHCH}_3)_2]_n$ and $[\text{CdCl}_2(\text{CS}(\text{NH}_2)\text{NHCH}_2\text{CH}_3)_2]$ / M. J. Moloto // Polyhedron. – 2003. – V. 22. – №. 4. – P. 595 - 603.
46. Stoev, M. Herstellung von CdS durch thermische Zersetzung von Doppelsalzen und gesättigten Lösungen der Systeme $\text{Cd}(\text{HCOO})_2\text{-CS}(\text{NH}_2)_2\text{-CH}_3\text{OH}$ und $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-CS}(\text{NH}_2)_2\text{-CH}_3\text{OH}$ / M. Stoev, S. Ruseva, B. Keremidchieva //Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly. – 1994. – V. 125. – P. 1215 – 1221.
47. Gaur, R. Effect of anions on the morphology of CdS nanoparticles prepared via thermal decomposition of different cadmium thiourea complexes in a solvent and in the solid state/ R. Gaur, P. Jeevanandam //New Journal of Chemistry. – 2015. – V. 39. – №. 12. – P. 9442 - 9453.

48. Moloto, M. J. N-alkylthiourea cadmium(II) complexes as novel precursors for the synthesis of CdS nanoparticles/ M. J. Moloto //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2004. – V. 15. – P. 313 - 316.
49. Mlondo, S.N. Cadmium thiosemicarbazide complexes as precursors for the synthesis of nanodimensional crystals of CdS/ S.N. Mlondo et al. //Polyhedron. – 2009. – V. 28. – №. 11.– P. 2097 - 2102.
50. Raper, E.S. Complexes of heterocyclic thionates. Part 1. Complexes of monodentate and chelating ligands/ E.S. Raper//Coordination Chemistry Reviews. – 1996. – V. 153. – P. 199 - 255.
51. Akkrivos, P.D. Recent studies in the coordination chemistry of heterocyclic thiones and thionates/P.D. Akkrivos //Coordination Chemistry Reviews. – 2001. – V. 213. – №. 1. – P. 181 - 210.
52. Beheshti, A. Dichlorobis [1-methylimidazoline-2(3H)-thione] cadmium(II) / A. Beheshti et al. //Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. – 2005. – V. 61. – №. 7. – P. 1383 - 1385.
53. Beheshti, A. Synthesis, crystal structures, and spectroscopic characterization of the neutral monomeric tetrahedral $[M(\text{Diap})_2(\text{OAc})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ complexes (M=Zn, Cd; Diap=1,3-diazepane-2-thione; OAc=acetate) with N–H \cdots O and O–H \cdots O intra-and intermolecular hydrogen bonding interactions/ A. Beheshti et al. //Inorganica chimica acta. – 2007. – V. 360. – №. 9. – P. 2967 - 2972.
54. Matsunaga, Y. Group 12 metal(II) complexes with 1-methylimidazoline-2 (3 H)-thione (mitH): correlation between crystal structure and physicochemical property/ Y. Matsunaga et al. //Journal of Coordination Chemistry. – 2005. – V. 58. – №. 12. – P. 1047 - 1061.
55. Moloto, M. J. et al. Synthesis and characterisation of some N-alkyl/aryl and N, N'-dialkyl/aryl thiourea cadmium(II) complexes: the single crystal X-ray structures of $[\text{CdCl}_2(\text{CS}(\text{NH}_2)\text{NHCH}_3)_2]_n$ and $[\text{CdCl}_2(\text{CS}(\text{NH}_2)\text{NHCH}_2\text{CH}_3)_2]$ / M. J. Moloto //Polyhedron. – 2003. – V. 22. – №. 4. – P. 595 - 603.

56. Wang, X.Q. catena-Poly [[bis(thiocyanato- κ N) cadmium(II)]-di- μ -thiourea- κ 4S:S] / X.Q. Wang et al. //Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. – 2002. – V. 58. – №. 6. – P. 336 - 337.
57. Yang, G. Synthesis and Structures of Dichlorotetrakis-(Phenylthiourea) Cadmium(II) and Catena-Bis(Thiocyanate) Bis(Phenylthiourea) Cadmium(II) / Yang G. et al. //Journal of Coordination Chemistry. – 2001. – V. 53. – №. 3. – P. 269 - 279.
58. Zhu, H.G. et al. catena-Poly [[[bis (N,N'-diphenylthiourea) cadmium(II)]-di- μ -thiocyanato]dihydrate] /Zhu H.G//Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. – 2000. – V. 56. – №. 10. – P. 431.
59. Rajalingam, U. Cadmium complexes of thiones. Part II. 1 A synthetic, solution, and solid-state MAS 111/113Cd NMR study of cadmium complexes of 1,3-thiazolidine-2-thione, and the structures of [tetrakis (1,3-thiazolidine-2-thione) cadmium] trifluoromethanesulfonate ([Cd(C₃H₅NS₂)₄](CF₃SO₃)₂) and [tetrakis(1,3-thiazolidine-2-thione)cadmium][tetrakis(nitrato-O,O')] / U. Rajalingam et al. cadmate]([Cd(C₃H₅NS₂)₄][Cd(O₂NO)₄]) //Canadian Journal of Chemistry. – 2001. – V. 79. – №. 9. – P. 1330 - 1337.
60. Rajalingam, U. Solution multinuclear (³¹P, ¹¹¹Cd, ⁷⁷Se) magnetic resonance studies of cadmium complexes of heterocyclic aromatic thiones and the structure of [tetrakis(2(1H)-pyridinethione) cadmium] nitrate, [Cd(C₅H₅NS)₄](NO₃)₂ / U. Rajalingam, P.A.W. Dean, H.A. Jenkins //Canadian Journal of Chemistry. – 2000. – V. 78. – №. 5. – P. 590 - 597.
61. Bell, N.A. Complexes of heterocyclic thiones and group 12 metals: part VI. Preparation and characterisation of complexes of cadmium (II) halides with 1-methylimidazoline-2(3H)-thione, 1,3-thiazolidine-2-thione and 1,3-benzothiazoline-2-thione. Crystal structures of polymeric (1,3-thiazolidine-2-thione) cadmium (II) chloride, bis (1,3-thiazolidine-2-thione) cadmium(II) iodide and monomeric bis (1-methylimidazoline-2(3H)-thione) cadmium(II) bromide/ N.A. Bellet al. //Inorganica chimica acta. – 2004. – V. 357. – №. 7. – P. 2091 - 2099.

62. Rodesiler, P.F. Structure of catena-aqua (2,2'-bipyridine)(2-imidazolidinethione-S)- μ -[sulfato (2-)-O:O']-cadmium(II) monohydrate and its solid-state ^{113}Cd NMR spectrum //Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. – 1987. – V. 43. – №. 6. – P. 1058-1061.
63. Al-Arfaj A. R. et al. Dichlorobis (1,3-imidazolidine-2-thione-S) cadmium (II) / P.F. Rodesiler //Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications. – 1998. – V. 54. – №. 1. – P. 51 - 53.
64. Fettouhi, M. Novel polymeric $\text{Cd}[\text{SSe}_2\text{N}_2]$ central core five-coordinate complex: Synthesis, X-ray structure and ^{113}Cd , ^{77}Se CP MAS NMR characterization of catena (bis(μ 2-selenocyanato-N,Se)-(N,N'-dimethylimidazolidine-2-thione-S)-cadmium(II)) / M. Fettouhi, M.I.M. Wazeer, A. A. Isab //Inorganic Chemistry Communications. – 2008. – V. 11. – №. 3. – P. 252 - 255.
65. Wazeer, M.I.M. New cadmium chloride complexes with imidazolidine-2-thione and its derivatives: X-ray structures, solid state and solution NMR and antimicrobial activity studies/ M.I.M. Wazeer, A.A. Isab, M. Fettouhi //Polyhedron. – 2007. – V. 26. – №. 8. – P. 1725 - 1730.
66. Alharthi, A.I. Synthesis and crystal structures of cadmium (II) complexes of 1,3-diazinane-2-thione(diaz); $[\text{Cd}(\text{diaz})_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Cd}(\text{diaz})_2(\text{NCS})_2]$ and $[\text{Cd}(\text{diaz})_2(\text{N}_3)_2]_n$ / A.I. Alharthi //Inorganica Chimica Acta. – 2018. – V. 469. – P. 312 - 317.
67. Ahmad, S. Structural diversity in pseudohalide complexes of cadmium(II) with N-methylthiourea (Metu): Polymeric $[\text{Cd}(\text{Metu})_2(\text{NCS})_2]_n$ versus monomeric $[\text{Cd}(\text{Metu})_2(\text{CN})_2]$ /S. Ahmad //Journal of Coordination Chemistry. – 2017. – V. 70. – №. 21. – P. 3692 - 3701.
68. Ahmad, S. Synthesis and Crystal Structures of Cadmium Iodide Complexes of N,N'-Diethylthiourea and 1,3-Diazinane-2-thione/ S. Ahmad //Journal of Chemical Crystallography. – 2012. – V. 42. – P. 615 - 620.

69. Naz, G. Crystal structure of dichloridobis (1,3-diazinane-2-thione- κ S) cadmium/ G. Naz//Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications. – 2015. – V. 71. – №. 12. – P. 1493 - 1496.
70. Mahmood, R. (Acetato- κ O)(acetato- κ O, O') bis (1,3-diazinane-2-thione- κ S) cadmium(II) / R. Mahmood//Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. – 2012. – V. 68. – №. 11. – P. 1352 - 1353.
71. Nawaz, S. Diiodidobis (N, N, N', N'-tetramethylthiourea- κ S) cadmium(II) / S. Nawaz //Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. – 2010. – V. 66. – №. 8. – P. 951 - 951.
72. Malik, M.R. Structural characterization of dichloridobis (N, N'-dimethylthiourea-S) cadmium (II) /M.R. Malik //Journal of Structural Chemistry. – 2010. – V. 51. – P. 976 - 979.
73. Ahmad, S. Synthesis and Structural Characterization of Dibromidobis (N, N'-dimethylthiourea- κ S) cadmium (II) and Diiodidobis (N, N'-dimethylthiourea- κ S) cadmium(II) /S. Ahmad //Journal of Chemical Crystallography. – 2011. – V. 41. – P. 1099 - 1104.
74. Mahmood, R. Synthesis and structural characterization of cadmium (II) complexes of tetramethylthiourea (Tmtu); X-ray structure of $[Cd(Tmtu)_2Cl_2]$ / R. Mahmood //Russian Journal of Coordination Chemistry. – 2012. – V. 38. – P. 456 - 460.
75. Fettouhi, M. Dicyanidobis (thiourea- κ S) cadmium(II) monohydrate/ M. Fettouhi //Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online. – 2010. – V. 66. – №. 8. – P. 997 - 997.
76. Malik, M.R. Structural characterization of dicyanidobis-(N,N'-dimethylthiourea- κ S) cadmium(II) / M.R. Malik //Journal of Structural Chemistry. – 2013. – V. 54. – P. 810- 814.
77. Altaf, M. Structural characterization of a cadmium (II)-sulfato complex, $[Cd(N, N'$ -diethyl thiourea) $_4(SO_4)]$ / M. Altaf //Journal of Structural Chemistry. – 2011. – V. 52. – P. 625 - 630.

78. Mahmood, R. 2D polymeric cadmium(II) complexes containing 1,3-imidazolidine-2-thione (Imt) ligand, $[\text{Cd}(\text{Imt})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)]_n$ and $[\text{Cd}(\text{Imt})_2(\text{N}_3)_2]_n$ / R. Mahmood // *Journal of Molecular Structure*. – 2018. – V. 1156. – P. 235 - 242.
79. Mahmood, R. Structural characterization of tetrakis (1,3-diazinane-2-thione) cadmium(II) sulfate/ R. Mahmood / *Journal of Structural Chemistry*. – 2015. – V. 56. – P. 463 - 467.
80. Parvez, M. Tetraaquabis (thiourea- κ S) cadmium(II) triaquatris (thiourea- κ S) cadmium (II) disulfate/ M. Parvez, F. Jalilehvand, Z. Amini// *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*. – 2012. – V. 68. – №. 7. – P. 949 - 950.
81. Ahmad, S. Synthesis, characterization, DFT calculations and antimicrobial studies of cadmium (II) sulfate complexes of thioureas and 2-mercaptopyridine; X-ray structures of polymeric diaqua (N, N'-dimethylthiourea) sulfatocadmium (II) and bis (2-mercaptopyridine) sulfatocadmium (II) / S. Ahmad // *Polyhedron*. – 2018. – V. 149. – P. 126 - 133.
82. Petra, B. Synthesis, vibrational spectra and X-ray structures of copper(I) thiourea complexes / B. Petra, M. Ipo, K. Malle, L. Tuula, M. János, N. Lauri/ B. Petra // *Inorg. Chimica Acta* – 2004. – V. 357. – P. 513 - 525.
83. Piro, O.E. X-ray diffraction study of copper(I) thiourea complexes formed in sulfate-containing acid solutions / O. E. Piro, R.C.V. Piatti, A. E. Bolza, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia/ O. E. Piro // *Acta Cryst.* – 2000. – V. 56. – P. 993 - 997.
84. Petra, Z. The Crystal Structure of Tetrakis(N-methylthiourea) copper(I) chloride with an Elaborate Network of Hydrogen Bonding / Z. Petra, R. Tobias, L. Heinrich, A. Saeed, M. Muhammad // *ANALYTICAL SCIENCES* – 2007. – V. 23. – P. 219 - 220.
85. Mufakkar, M. Synthesis, characterization, and antibacterial activities of copper(I) bromide complexes of thioureas: X-ray structure of $[\text{Cu}(\text{Metu})_4]\text{Br}$ / M. Mufakkar, A.A. Isab., T. Ruffer, H. Lang, S. Ahmad, A. Najma, W. Abdul // *Transition Met Chem*. – 2011. – V. 36. – P. 505 – 512.

86. Mufakkar, M. Tetrakis(N-methylthiourea-[kappa]S) copper(I) iodide / M. Mufakkar, S. Ahmad, I. U. Khan, H.K.Fun, S.Chantrapomma // *Acta Cryst.* – 2007. – V. 63. – P. - 2384.
87. Bowmaker, G.A. Spectroscopy and structures of two complete families, one mononuclear, the other binuclear, of 1:2 CuX: dptu stoichiometry (X= Cl, Br, I; 'dptu'= N, N'-diphenylthiourea) /G.A. Bowmaker // *Dalton Transactions.*–2009.– №. 39. – P. 8308 - 8316.
88. Lobana, T.S. Metal Derivatives of Heterocyclic Thioamides: Synthesis and Crystal Structures of Copper Complexes with 1-Methyl-1,3-imidazoline-2-thione and 1,3-Imidazoline-2-thione/ Lobana T.S.//*Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* –2008. –V. 634. – №. 10.– P. 1785 -1790.
89. Ahmad, S. Crystal Structures of Trinuclear Chlorido (N, N'-diethylthiourea) copper (I) and a Second Polymorph of Iodidotris (N, N'-diethylthiourea) copper (I) / S. Ahmad // *Journal of Chemical Crystallography.* – 2010. – V. 40. – P. 639 - 645.
90. Khan, I. U. Tris (N,N'-dibutylthiourea-κS) iodidocopper(I) 0.6-hydrate/ I.U. Khan // *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online.* – 2007. – V. 63. – №. 10. – P. 2550 - 2551.
91. Shahzad, A. Complexes of 1, 3-diisobutyl thiourea with copper(I), zinc(II) and mercury(II): Their antioxidant and antibacterial evaluation/ A. Shahzad et al. // *Crystals.* – 2021. – V. 11. – №. 8. – P. 989.
92. Ajibade, P.A. Synthesis, characterization, and antibacterial studies of some metal complexes of dialkyl thiourea: The X-ray single crystal structure of [CoCl₂ (detu)₂] /P.A. Ajibade, N.H. Zulu, A.O. Oyedeji// *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry.* – 2013. – V. 43. – №. 5. – P. 524 - 531.
93. Wahyuni R.M. Synthesis and Characterization of Complex Compounds from Cadmium(II) Chloride and Cobalt(II) Chloride with N,N'-Diethylthiourea/ R.M. Wahyuni // *Journal of Pure & Applied Chemistry Research.* – 2022. – V. 11. – №. 1. P. 524 - 531.

94. Fariati, F. Study of structure prediction of complex compounds of zinc(II) chloride and cadmium(II) chloride with potassium cyanide and N, N'-diethylthiourea ligand/ F. Fariati et al. //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2020. – V. №.1. P. 2250 - 2251.
95. Malik, M.R. Synthesis, crystal structures, antimicrobial properties and enzyme inhibition studies of zinc(II) complexes of thiones/ M.R. Malik et al.//Inorganica Chimica Acta. – 2011. – V. 376. – №. 1. – P. 207 - 211.
96. Физер, Л., Физер М., Реагенты для органического синтеза, пер.. с англ., Т.3, М., 1970, С. 324 – 327.
97. Шульман, В.М. Исследование в области комплексообразования с лигандами содержащими серу и селен в низшей степени окисления: автореф. дис. ... докт. хим. наук. / В.М. Шульман. - Новосибирск, 1966. – 43 с.
98. Мамедова, Л.Н. Синтез и свойства комплексных соединений рения с органическими лигандами/Л.Н. Мамедова, Г.М. Мамедов, М.М. Агагусейнова //Башкирский химический журнал. -2012. -Т.19. -№ 2.-С.89 - 92.
99. Борисова, Л.В. Комплексные соединения рения в связи с его аналитической химией: автореф. дис... канд. хим. наук. / Л.В. Борисова - М.:, 1965. - 27 с.
100. Рябчиков, Д.И. Рений-тиомочевинные комплексные соединения / Д.И. Рябчиков, Л.В. Борисова // Докл. АН СССР. - 1962. - Т.145. - № 3.- С. 355 - 357.
101. Борисова, Л.В. Взаимодействие рения (IV) с тиомочевинной / Борисова Л.В. // Журн. аналит. химии. - 1969. - Т 24. - вып.9. - С. 1361-1366.
102. Евтеев, Л.И. Комплексные соединения рения с этилендиамином и тиомочевинной: автореферат дис. ...канд. хим. наук. / Л.И. Евтеев. – Ленинград, 1966. -13 с.
103. Фадеева, Н.В. Исследование комплексообразование рения (V) с тиомочевинной и ее производными: автореферат дис. ...канд. хим. наук. / Н.В. Фадеева. – Ленинград, 1973. – 15 с.

104. Gambino, D. Synthesis, characterization and crystal structure of hexakis-(thiourea-S) rhenium(III) trichloride tetrahydrate: A potential precursor to low-valent rhenium complexes/ D. Gambino et al. //Polyhedron. – 1997. – V. 16. – №. 13. – P. 2263 - 2270.
105. Gambino, D. New Re (III) complexes with alkylthioureas as precursors to other Re (III) compounds. Crystal structures of $[\text{Re}(\text{N-ethylthiourea})_6](\text{PF}_6)_3$ and $[\text{Re}(\text{N, N'-dimethylthiourea})_6](\text{PF}_6)_3$ / Gambino D. //Polyhedron. – 1999. – V. 18. – №. 15. – P. 2099 - 2107.
106. Otero, L. $[\text{Re}^{\text{III}}(\text{thiourea-S})_6]\text{Cl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Re}^{\text{III}}(\text{N-methylthiourea-S})_6]\text{Cl}_3$ as Precursors to other Re^{III} Complexes: a Kinetic Study in Aqueous Media. Crystal Structure of $[\text{Re}^{\text{III}}(\text{N-methylthiourea-S})_6](\text{PF}_6)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / L. Otero et al. //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1999. – V. 625. – №. 11. – P. 1866 - 1872.
107. Gambino, D. Infrared spectra of new Re(III) complexes with thiourea derivatives/ D. Gambino E. Kremer, E. J. Baran //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2002. – V. 58. – №. 14. – P. 3085 - 3092.
108. Gambino, D. Synthesis, Characterization, and Crystal Structure of $[\text{ReO}(\text{Me}_4\text{tu})_4](\text{PF}_6)_3$ (tu=thiourea) / Gambino D. et al. //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1999. – V. 625. – №. 5. – P. 813 - 819.
109. Gambino, D. Characterization of $[\text{ReO}(\text{Tetramethylthiourea})_4](\text{PF}_6)_3$ in Solution: Electrochemical, NMR and Ligand Substitution Studies/ D.Gambino et al.//Journal of Coordination Chemistry. – 2002. – V. 55. – №. 12. – P. 1441 - 1453.
110. Alberto, R. Basic aqueous chemistry of $[\text{M}(\text{OH}_2)_3(\text{CO})_3]^+$ (M= Re, Tc) directed towards radiopharmaceutical application/ R. Alberto et al. //Coordination Chemistry Reviews. – 1999. – V. 190. – P. 901 - 919.
111. Abram, U. Ligand exchange reactions starting from $[\text{Re}(\text{CO})_3\text{Br}_3]^{2-}$. Synthesis, characterization and structures of rhenium (I) tricarbonyl complexes with thiourea and thiourea derivatives/ U. Abram et al. //Inorganica chimica acta. – 1996. – V. 248. – №. 2. – P. 193 - 202.

112. Braband, H. Tricarbonyl complexes of rhenium(I) and technetium(I) with thiourea derivatives /H. Braband, U. Abram // Journal of Organometallic Chemistry. - 2004. – P. 2066 – 2072.
113. Аминджанов, А.А. Комплексные соединения рения (V) с ацетилтиомочевинной / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Ф.Ш. Курбонова // Доклады Академии Наук РТ. Душанбе. - 2011. -Том 54. -№10. - С. 831 - 836.
114. Гозиев, Э. Дж. N, N'-Этилентиомочевинные комплексы рения (V) и некоторые аспекты их применения: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. – Душанбе. - 2007. – 22 с.
115. Котегов, К.В. Исследование комплексообразования рения (V) с тиомочевинной. / К.В. Котегов, Т.В. Зегжда, Н.В. Фадеева, Ю.Н. Кукушкин // Журнал неорганической химии. 1974. Т. 19, №3, С. 737 -742.
116. Котегов, К.В. Исследование комплексообразования рения (V) с N, N'-этилентиомочевинной / К. В. Котегов, Т. В. Зегжда, Н. В. Фадеева, Ю. Н. Кукушкин. // Журнал неорганической химии. 1974. Т.19. Вып.8. С. 2118 - 2123.
117. Аминджанов, А.А. Комплексообразование рения (V) с тиомочевинной при различных температурах в среде 6 моль/л HCl / А.А. Аминджанов, М.М. Машали, К.В. Котегов // Межчастичные взаимодействия в растворах. - Душанбе, 1991. - С. 109 - 115.
118. Махмуд, М.М. Комплексные соединения рения (V) с производными тиомочевинны: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. - Иваново. - 1992. - 22 с.
119. Аминджанов, А.А. Комплексообразование в системе $H_2[ReOCl_5]$ -тиомочевина-5 моль/л HCl-1 моль/л LiCl ПРИ 308 К/ А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Б.Х. Тухтаев // Докл АН РТ, 2007 – Т. 50. №8. – С. 681 - 684.
120. Гозиев, Э. Дж. Комплексообразование рения (V) с N, N'-этилентиомочевинной в среде 5 моль/л HCl. / А. А. Аминджанов, С. М.

Сафармамадов, Э. Д. Гозиев // Химия и химическая технология. -2007.- Т. 50. вып. 7 . - С. 20 - 23.

121. Аминджанов, А.А. Исследование комплексообразования рения (V) с N, N'-этилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl при 298K/ А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Э.Дж. Гозиев// Докл АН РТ. – 2006. -Т 49. № 5. – С. 434 - 438.

122. Аминджанов, А.А. Комплексообразование в системе рений (V) - N, N'-этилтиомочевина-5 моль/л HCl при 308 K/ А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Э.Дж. Гозиев // Вестник ТГНУ, Душанбе. – 2006. №5. – С. 17 - 23.

123. Аминджанов, А.А. Исследование комплексообразования рения (V) с N,N'-этилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl/ А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Э.Дж. Гозиев //Материалы Международной научно-практической конференции«Современная химическая наука и ее прикладные аспекты» . – Душанбе. 2006. - С 9 - 11.

124. Аминджанов, А. А., Сафармамадов С. М., Гозиев Э. Дж. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с N, N'-этилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl при 328 K/ Координационные соединения и аспекты их применения -Душанбе, 2007. Вып 5 – С. 13 - 17.

125. Сафармамадов, С.М. Комплексообразование рения (V) с ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl / С.М. Сафармамадов, Ф.Ш. Курбонова, А.А. Аминджанов // Вестник Таджикского национального Университета Серия естественных наук. 1/1 (77). Душанбе, 2012. - С. 138 - 143.

126. Аминджанов, А.А. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 318 K/А.А. Аминджанов. С.М. Сафармамадов, Ф.Ш. Курбонова // Вестник Пермского Университета. Вып.1(21). 2016. - С 29 -34.

127. Сафаров, С.И. Потенциометрическое исследование процесса комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 6

моль/л HCl при 338K. / Ф.Ш. Курбонова, С.И.Сафаров // Материалы республиканской конференции «Проблемы применения современных физико-химических методов для анализа и исследования веществ и материалов». – Душанбе, 2017. – С. 51 - 52.

128. Сафармамадов, С.М. Комплексообразование рения (V) с ацетилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl при 273 K / С.М. Сафармамадов, Ф.Ш. Курбонова, А.А. Аминджанов // Материалы международной конференции «Наука и современное образование: проблемы и перспективы» посвящённая 60-летию ТГНУ. Душанбе, 2008. - С.180 - 181.

129. Аминджанов, А.А. Комплексообразование рения (V) в среде 5 моль/л HCl при 288K / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Ф.Ш. Курбонова // Доклады Академии Наук РТ. Душанбе, 2012. - Том 55. №9. - С. 742 - 746.

130. Аминджанов, А.А. Комплексообразование в системе рений (V) ацетилтиомочевина - 5 моль/л HCl при 298K / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Ф.Ш. Курбонова // Материалы республиканской конференции «Химия: исследования, преподавание, технология», посвященной «Году образования и технических знаний». Душанбе, 2010. - С.184 - 185.

131. Аминджанов, А.А. Комплексообразование рения (V) с ацетилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl при 308K / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Ф.Ш. Курбонова // Международная научно-практическая конференция «Рений. Научные исследования, технологические разработки, промышленное применение». Москва, 2013. - С. 125-126.

132. Курбонова, Ф.Ш. Комплексообразование рения (V) с ацетилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl при 318K / Ф.Ш. Курбонова, С.М. Сафармамадов, А.А. Аминджанов // Материалы республиканской конференции «Комплексообразование в растворах». Душанбе, 2012. - С. 75 - 80.

133. Сафаров, С.И. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl при 338K. / Ф.Ш. Курбонова, А.С. Содатдинова, С.И. Сафаров // Материалы республиканской конференции. – Душанбе, 2018. - С.92.
134. Сафаров, С.И. Комплексообразование рения (V) с N,N-диэтилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 308K. / С.И. Сафаров, Ю.Ф. Баходуров // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. №1 (1) - Душанбе, 2017. - С.179 - 182.
135. Сафаров, С.И. Пайвастҳои комплекси ренийи (V) бо N, N-диэтилтиомочевина ва N-ацетилтиомочевина: Дис...номзад. илм.хим. Душанбе. - 2021. – 156 с.
136. Курбонова, Ф. Ш. Исследование процесса комплексообразования рения(V) с N,N – диэтилтиомочевинной в среде 4,0 моль/л HCl при 298 K / Ф. Ш. Курбанова, С. И. Сафаров, К. С. Муродов.// Вестник ТГПУ. // Душанбе. – 2022. -№2 (14).- С. 159 - 163.
137. Бекназарова Н.С. Комплексные соединения рения (V) с тиопирином и 2-тиоксантином. – Автореф. дисс...к. хим. н. – Душанбе. – 1998. - 23 с.
138. Рафиев Р.С. Комплексные соединения рения(V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. - Авторефер. дисс...канд. хим. наук. – Душанбе. – 2010. - 23с.
139. Meltzer, A. Tricarbonylrhenium (I) Complexes with N-Heterocyclic Thiones and Selenols / A. Meltzer et al. //Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 2015. – V. 641. – №. 15. – P. 2617 - 2623.
140. Akrivos, P.D. Recent studies in the coordination chemistry of heterocyclic thiones and thionates/ P.D. Akrivos, //Coordination Chemistry Reviews. – 2001. – V. 213. – №. 1. – P. 181 - 210.
141. Lobana, T.S. Metal derivatives of heterocyclic-2-thiones: Variable donor ability, C–S rupture and new structural motifs / T. S. Lobana, R. Sultana //Journal of Chemical Sciences. – 2012. – V. 124. – №. 6. – P. 1261 -1268.

142. Saeed, A. Review on the chemistry, coordination, structure and biological properties of 1-(acyl/aroyl)-3-(substituted) thioureas/ A. Saeed, U. Flörke, M. F. A. Erben //Journal of Sulfur Chemistry. – 2014. – V. 35. – №. 3. – P. 318 - 355.
143. Гагиева, С.Ч. Комплексы рения (V) с метилмеркаптобензимидазолом/ С.Ч. Гагиева, А.Т. Цалоев, А.Н. Гутнова //Журнал неорганической химии. – 2008. – Т. 53. – №. 6. – С. 897 - 900.
144. Аминджанов, А.А. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с 2-меркаптоимидазолом в среде 6 моль/л HCl/ А.А. Аминджанов// Журнал неорганической химии. – 1992. – Т. 37. Вып.5 – С. 1112 - 1119.
145. Котегов, К.В. Потенциометрическое исследование комплексообразования рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом/ К.В. Котегов, А.А. Аминджанов, А.А. Кукушкин// Журнал неорганической химии. – 1975. – Т. 20. –№. 10.– С. 115 - 117.
146. Аминджанов, А.А. Комплексообразование в системе $H_2[ReOCl_5]$ -1-метил-2-меркаптоимидазол- 5 моль/л HCl при различных температурах. / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, К.С. Мабаткадамова // Вестник Таджикского Национального Университета. Душанбе, 2010. С. 84 - 89.
147. Баходуров Ю. Ф. Комплексные соединения рения(V) с 1-этил-2-меркаптоимидазолом: Диссертация кандидата химических наук: - Душанбе. - 2007. - 245 с.
148. Аминджанов, А.А. Комплексообразования рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl/ А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов //Журн. неорг. химии. - 1993. - Т.38, №2. - С. 291 - 295.
149. Аминджанов, А.А. Комплексообразования рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl/ А.А. Аминджанов, Н.Г. Кабиров, С.М. Сафармамадов //Журн. неорг. химии. - 2007. - Т.52, №12. - С. 1998 - 2002.

150. Аминджанов, А.А. Комплексные соединения рения (V) с 2-тиоксантином/ А.А. Аминджанов, Н.С. Бекназарова//Доклады Академии Наук РТ. Душанбе, 2006. -Том 55. №9. - С. 742 - 746.
151. Smirnova, O.V. Thione-Thiol Tautomerism of thiourea ligands on silica surface. / O.V. Smirnova, A.G. Grebenyuk, G.I. Nazarchuk, Yu.L. Zub //Chem. Phys. Technol. Surf. 2015. V. 6. N 2. P. 224 - 233.
152. Luckay, R. Extraction and transport of gold(III) using some acyl(aroyle)thiourea ligands and a crystal structure of one of the complexes. / Luckay R., Mebrahtu F., Esterhuysen C., Koch K. //Inorg. Chem. Com. 2010. V. 13. P. 468 - 470.
153. Rostkowska, H. Proton-Transfer Processes in Thiourea: UV Induced Thione - Thiol Reaction and Ground State Thiol–Thione Tunneling. / H. Rostkowska, L. Lapinski, A. Khvorostov, M.J. J. Nowak //Phys. Chem. A. 2003. V. 107. P. 6373 - 6380.
154. Hassan, S. S. Antibacterial and molecular study of thiourea derivative ligand and its Dimethyltin (IV) complex with the superior of its Copper (II) complex as a hepatocellular antitumor drug / S.S. Hassan, R.N. Shallan, M. M. Salama //Journal of Organometallic Chemistry. – 2020. – V. 911. – P. 121115 - 121120.
155. Смирнова, О.В., Гребенюк А.Г., Зуб Ю.Л. Тионотиольная таутомерия лигандов тиомочевины на поверхности кремнезема. Поверхность. 2015. Вып. 7. С. 62 - 70.
156. Ozga, P. Electrodeposition of Sn-Ag and Sn-Ag-Cu alloys from thiourea aqueous solutions. / P. Ozga //Arch. Metallurgy Mater.2006. V. 51. P. 413 - 421.
157. Bakibaev, L.E. Spectral study of thione-thiol tautomerization of thiourea in aqueous alcohol solutionKalichkina/ L.E., Bakibaev A.A., Malkov V.S.Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series. 2020. № 3 (99). P. 66 - 71.
158. Аминджанов, А.А. Лигандные электроды и их использование для изучения процессов комплексообразования / А.А. Аминджанов. // Межчастичные взаимодействия в растворах. – Душанбе, 1991. - С. 6 - 17.

159. Аминджанов, А.А. Исследование комплексообразования рения (V) и других металлов с использованием обратимых лигандных электродов /А.А. Аминджанов., М.И. Дёгтев // Материалы международной конференции «Химия рения». - Душанбе, 2014. - С. 3 - 4.
160. Sahu, S. Oxidation of thiourea and substituted thioureas: a review. / S. Sahu, P.R. Sahoo, S. Patel, B.K. Mishra // J. Sulfur Chem. 2011. V. 32. P. 171 - 197.
161. Gao, Q.Y. Simultaneous tracking of sulfur species in the oxidation of thiourea by hydrogen peroxide. / Q.Y. Gao, G.P. Wang, Y.Y. Sun, I.R. Epstein// J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 5771 – 5773.
162. Preisler, P.W. Oxidation-Reduction Potentials of Thiol-Disulfide Systems. III. Substituted Thioureas and Compounds Containing Two Thioureido Groups. / P. W. Preisler// J. Am. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 2849 - 2852.
163. Самадов, А.С. Потенциометрическое определение окислительно-восстановительных потенциалов системы: тиомочевина и некоторые ее N-замещенные / А.С. Самадов, И.В. Миронов, Г.З. Казиев, О. В. Ковальчукова, А.Ф. Степнова // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2021. – Т. 64. – Вып. 7. – С. 27 - 32.
164. Курбонова, Ф.Ш. Окислительно-восстановительный электрод на основеацетилтиомочевины и её окисленной формы / Ф.Ш. Курбонова, А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов // Материалы международной конференции Душанбе, 2011. - С. 213 - 217.
165. Котегов, К.В. Исследование комплексообразования рения (V) с N, N-этилентиомочевиной/ К.В. Котегов, Т.В. Зегжда, Н.В. Фадеева, Ю.Н. Кукушкин // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 8.С. 2118 -2123.
166. Сафаров, С. И. Пайвастьҳои комплекси рения (V) бо N, N'-диэтилтиомочевина ва N-атсетилтиомочевина: Автореф. дисс. ... номзади. илм. хим. – Душанбе. - 2021. – 22 с.
167. Аминджанов, А.А. Исследование процесса окисления N, N'-диэтилтиомочевины в среде 6 моль/л HCl при различных температурах/ А.А.

Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Ш.А. Одинаев, С.И. Сафаров, К.С. Мабаткадамова// Вестник ТНУ. Серия естественных наук. –Душанбе: Сино, 2016. - № 1/2 (196). - С.150 -153.

168. Одинаев, Ш. А. Исследование процесса окисления N, N'-диэтилтиомочевины в среде 5 моль/л HCl при различных температурах/Ш.А. Одинаев //Сборник материалов XVI международной научно-практической конференции «Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири Сибресурс». 2016. – Кемерово, 2016. - С. 205.

169. Ежовска-Тщелятовска, Б. Структура и свойства соединений технеция и рения типа $[MeOX_5]^{2-}$ / Б. Ежовска-Тщелятовска, С.Вайда, М.Балука. // Журнал структурной химии. 1967. Т.8 Вып.3 С. 519 - 523.

170. Jones P. G. Methylthioureas and their morpholine and dioxane adducts; hydrogen-bonding patterns/ P.G. Jones et al. //Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials. – 2013. – V. 69. – №. 4. – P. 405 - 413.

171. Васильев, В. П. Аналитическая химия. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа: учебник для хим.-технол. спец. вузов / В. П. Васильев. - М.: Высш. шк., 1989. - 320 с.

172. Курбонова, Ф. Ш. Комплексные соединения рения (V) с N – ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4- метилтиосемикарбазидом: Дис...канд. хим. наук. - Душанбе, 2015. -143 с.

Аз рӯйи мавзуи диссертатсионӣ маводҳои зерини муаллиф интишор шудаанд, ки мазмун ва муҳтавои асосии диссертатсияро дар бар мегирад:

1. Мақолаҳо дар маҷалаҳои илмӣ тақризшавандаи ҚОА-и назди

Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон:

[1-А]. **Джамолиддинов, Ф. Дж.** Исследование процессов комплексообразования Re(V) с N-этилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при температуре 308K / Ф. Дж. Джамолиддинов, С.М.Сафармамадов, Дж.А.

Давлатшоева// Вестник ТНУ. Серия естественных наук. –Душанбе: Сино, 2016.- № ¼ (216). -С.88-92.

[2-А]. **Аминджанов А. А.** Процессы комплексообразования рения(V) с N-этилтиомочевинной /А.А. Аминджанов, **Ф. Дж. Джамолиддинов**, С. М. Сафармамадов, Дж. А. Давлатшоева //Журнал неорганической химии, 2017, том 62, № 11. -С. 1544–1548.

[3-А]. **Джамолиддинов, Ф. Дж.** Влияние температуры на устойчивость комплексных соединений Re(V) с N-этилтиомочевинной / **Ф. Дж. Джамолиддинов**, С. М. Сафармамадзода, Дж. А. Давлатшоева // Журнал физической химии, 2021, том 95, -№ 8, с. 1175–1179.

2. Мақолаҳои илмие, ки дар маҷалаҳои илмӣ, маводи конференсияҳои илмӣ, симпозиумҳо ва семинарҳо ба ҷоп расидаанд:

[4-А]. **Аминджанов А. А.** Изучение процесса комплексообразования Re(V) с N-этилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl /**А.А. Аминджанов**, **Ф. Дж. Джамолиддинов**, С.М. Сафармамадов, Дж.А. Давлатшоева //Матер. респуб. научно-теор. конф. профес.-препод. состава и сотруд.ТНУ, посвященной «25-летию государственной независимости республики Таджикистан».-Душанбе: Сино, 2016. -С.-99-100.

[5-А]. **Джамолиддинов, Ф. Дж.** Исследование процесса комплексообразования Re(V) с N-этилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при температуре 273К / **Ф. Дж. Джамолиддинов**, С. М. Сафармамадов, Дж. А. Давлатшоева // Матер. второй научно-теор. конф. Совета молодых ученых и исследователей ТНУ «Таджикский национальный университет-центр подготовки молодых специалистов», посвященной 25-летию государственной независимости республики Таджикистан (17-18 мая 2016г). –Душанбе: Сино, 2016. -С. 267-270.

[6-А]. **Jamoliddinov, F.J.** Complex formation of Re(V) с N-ethylthomousine at temperatures 273-338K / F.J. Jamoliddinov, J.A. Davlatshoeva, S.M. Safarmamadov //27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry 4th Conference-School for Young Researchers “Physicochemical Methods in Coordination

Chemistry”, october 2-6. -N. Novgorod, Russia, 2017. -P. 314.

[7-A]. **Джамолитдинов, Ф.Дж.** Изучение процессов комплексообразования Re(V) с N-этилтиомочевинной при 273-338K / Ф.Дж. Джамолитдинов, Дж.А. Давлатшоева, С.М. Сафармамадов //Матер. респуб. научно-практической конференции «Перспективы инновационной технологии в развитии химической промышленности Таджикистана», 27 октября. -Душанбе, 2017. –С.71-73.

[8-A]. **Джамолитдинов, Ф. Дж.** Процессы комплексообразования Re(V) с N-этилтиомочевинной в среде 5 м НСІ при температуре 273 К / Ф. Дж. Джамолитдинов, С.М.Сафармамадов, Дж.А. Давлатшоева //Матер. респуб. научно-теор. конф. профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной Международному десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», «Году развития туризма и народных ремесел», «140-ой годовщине со дня рождения Героя Таджикистана Садриддина Айни» и «70-ой годовщине со дня создания Таджикского национального университета». -Душанбе, 2018. –С.105-106.

[9-A]. **Джамолитдинов, Ф. Дж.** Исследование процесса комплексообразования Re(V) с N-этилтиомочевинной в среде 5 м НСІ при температуре 298 К / Ф. Дж. Джамолитдинов, Дж.А. Давлатшоева //Материалы международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения». -Душанбе, 2018. –С.96-97.

[10-A]. **Джамолитдинов, Ф.Дж.** Изучение процесса комплексообразования Re(V) с N-этилтиомочевинной в среде 5 моль/л НСІ при температуре 308 К / Ф.Дж. Джамолитдинов, С.М. Сафармамадов, Дж.А. Давлатшоева // Материалы IV международной научной конференции: «Вопросы физической и координационной химии», посвященной памяти докторов химических наук, профессоров Якубова Хаида Мухсиновича и Юсуфова Зухуриддина Нуриддиновича. -Душанбе, 2019 (3-4 мая). –С. 82-87.

[11-A]. **Джамолитдинов, Ф. Дж.** Изучение процесса комплексообразования Re(V) с N-этилтиомочевинной при 288K / Ф. Дж. Джамолитдинов, Дж.А. Давлатшоева // Материалы республиканской научно-теоретической

конференции преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «Годам развития села, туризма и народных ремесел (2019-2021г.)» и «400-летию Миробида Сайидо Насафи», -Душанбе, 2019 (20-27 апреля). –С 103.

[12-А]. **Чамолиддинов, Ф. Ч.** Омӯзиши раванди комплексҳосилшавии Re(V) бо N-этилтиомочевина дар ҳудуди ҳароратҳои 273-338 К ва муҳити 5 мол/л HCl / Ф. Ч. Чамолиддинов, Ч. А. Давлатшоева С. М. Сафармамадзода, А. С. Самадов //Сборник Статей II международной научно-практической конференции на тему “Современные проблемы химии, применение и их перспективы”, посвященная 60-летию кафедры органической химии и памяти д.х.н., профессора Халикова Ширинбек Халиковича. Душанбе-(14-15 мая 2021 г). –С. 253-258.

[13-А]. **Джамолиддинов, Ф. Дж.** N-метилтиомочевинные комплексы оксохлорирования(V) в среде 6 М HCl при температуре 273-338 К/ Ф. Дж. Джамолиддинов// Вестник Педагогического университета. Естественные науки. 2022. № 2 (14). С. 138-146.

«Тасдик мекунам»
 Муовини аввал, муовини
 ректор оид ба таълими
 Донишгоҳи миллӣи Тоҷикистон,
 д.и.и., профессор
 Собирзода Н.М.
 « 11 » 04 2024 с.

Санад

оид ба татбиқи натиҷаи корҳои илмӣ-таҳқиқотӣ дар раванди таълим

Мо, дар зер имзокунандагон, комиссия дар ҳайати раиси комиссия - декани факултети химияи ДМТ н.и.х., дотсент Файзуллозода Э.Ф. ва аъзоён: д.и.х., профессори кафедраи химияи физикӣ ва коллоидӣ Раҳимова М., муовини декан оид ба таълим дар шӯъбаи рӯзона, н.и.х. муалими калон Эгамбердиев А.Ш., муовини декан оид ба илм ва инноватсия, н.и.х., дотсент Чурабеков У.М., раиси Шурои илмӣ-методии факултети химия Суяриён Қ. Қ., мудирӣ кафедраи усули таълими химия, н.и.х., дотсент Қурбонова М.З., мудирӣ кафедраи химияи таҳлилӣ, н.и.х., дотсент Бобокалонов Б.Т. санади мазкурро оид ба татбиқи натиҷаҳои корҳои илмӣ-таҳқиқотӣ дар мавзӯи «Омӯзиши равандҳои комплексҳосилшавии рений (V) бо N-этилтиомочевина», ки аз ҷониби омӯзгори кафедраи химияи физикӣ ва коллоидӣ Ҷамолитдинов Ф. Қ., роҳбари илмӣ, н.и.х., дотсент Давлатшоева Ҷ.А. ва мушовири илмӣ Сафармамадзода С.М. тахия шудааст, тартиб додем.

Натиҷаҳои зикршуда дар раванди таълим аз соли 2020 то имрӯз дар кафедраи химияи физикӣ ва коллоидӣ ҷорӣ карда шуда, дар корҳои курсӣ, корҳои хатм, рисолаҳои номзадӣ, лексияҳо, дарсҳои лабораторӣ ва амалӣ, дар тадриси курсҳои тахассусии «Моделсозӣ дар раванди комплексҳосилшавӣ», «Потенсиометрия», "рН-метрия дар комплексҳосилшавӣ", "Моделсозӣ дар химия" ва "Химияи пайвастаҳои координатсионӣ" татбиқ гардидааст.

Зимни татбиқи ин дастоварди илмӣ дар раванди таълим натиҷаҳои зерин ба даст оварда шуданд:

- татбиқи натиҷаҳои корҳои илмӣ ба кормандони илмӣ ва донишҷӯён имконият дод, ки истифодаи электроди баргардандаи оксидшавӣ – барқароршавӣ дар асоси N-этилтиомочевина ва шакли оксидшудаи он дар ҳудуди васеи ҳарорат ва муҳитҳои гуногуни кислотагӣ барои омӯзиши комплексҳосилкунии металлҳои интиқоли бо лиганди органикӣ осон ва қулай аз худ карда шавад:

- муайян кардани константаҳои устувории умумӣ ва зинагии комплексҳо, параметрҳои термодинамикии дар кор ба даст овардашуда ҳамчун маводи маълумотӣ истифода мегарданд ва дар базаи маълумотҳои термодинамикӣ тавсия карда мешаванд;

-тавсифҳои термодинамикии ёфташудаи реаксияҳои комплексҳосилшавии рений (V) бо N-этилтиомочевина аз рӯи қувваи ионии маҳлул, муайян кардани қонуниятҳо дар тағйирёбии онҳо вобаста ба табиат ва миқдори лигандҳои координатсияшуда барои муайян кардани таъсири ин омилҳо зимни омӯзишии комплексҳосилшавии дигар металлҳо истифода бурда мешаванд;

- мутахассисони соҳаи химияи таҳлиلى дар асоси натиҷаҳои таҳқиқот зимни омӯзишии комплексҳосилшавии металлҳои гуногун дар объектҳои муҳити зист метавонанд аз электроди оксидшавӣ-барқароршавӣ дар асоси N-этилтиомочевина истифода баранд.


Аз рӯи натиҷаҳои гирифташуда мақолаҳо дар маҷаллаҳои илмӣ тақризшавандаи Ҷумҳурии Тоҷикистон ва Федератсияи Россия, ки ҷавобгӯи талаботи КОА мебошанд, нашр шудааст.

Раиси комиссия, декани
факултети химия, н.и.х.,
дотсент



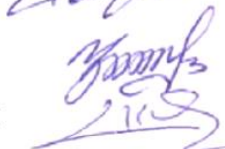
Файзуллозода Э.Ф.

Аъзои комиссия:
Профессор кафедраи химияи
физикӣ ва коллоидӣ, д.и.х.
Муовини декан оид ба
таълим, н.и.х., муал.калон
Муовини декан оид ба илм,
н.и.х., дотсент



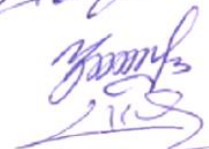
Раҳимова М.

Раиси Шурои илмӣ-методи
факултети химия, н.и.х.,
дотсент



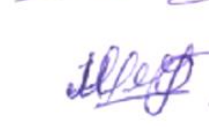
Эгамбердиев А.Ш.

Мудири кафедра, н.и.х.,
дотсенти усули таълими
химия



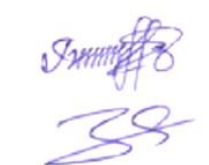
Ҷурабеков У.М.

Мудири кафедраи химияи
таҳлиلى, н.и.х., дотсент



Қурбонова М.З.

Ассистенти кафедраи химияи
физикӣ ва коллоидӣ



Бобокалонов Т.Б.



Ҷамолитдининов Ф.Ҷ.