

**ВБД: 547.497.1**

**ББК: 24.128**

**Б-72**

**Бо ҳуқуқи дастнавис**

**ҶАМОЛИДДИНОВ ФАХРИДДИН ҶАМОЛИДДИНОВИЧ**

**ТАҲҚИҚИ РАВАНДҲОИ КОМПЛЕКСҲОСИЛШАВИИ РЕНИЙ(V)  
БО N-МЕТИЛ- ВА N-ЭТИЛТИОМОЧЕВИНА**

**АВТОРЕФЕРАТИ**

**диссертатсия барои дарёфти дараҷаи илмӣ номзади илмҳои химия  
аз рӯи ихтисоси 02.00.04 – химияи физикӣ**

**Душанбе-2024**

Кори диссертатсионӣ дар кафедраи химияи физикӣ ва коллоидии факултети химияи Донишгоҳи миллии Тоҷикистон иҷро карда шудааст.

**Роҳбари илмӣ:** **Давлатшоева Чаҳонгул Асанхоновна** - номзади илмҳои химия, дотсент, мудири кафедраи химияи физикӣ ва коллоидии факултети химияи Донишгоҳи миллии Тоҷикистон

**Муқарризони расмӣ:** **Қурбонов Амиршо Соҳибназарович** - доктори илмҳои химия, дотсенти кафедраи химияи органикӣ ва биологии Донишгоҳи давлатии Бохтар ба номи Носири Хусрав

**Қабиров Ҷовидон Нурмаҳмадович** - номзади илмҳои химия, дотсенти кафедраи химияи фарматсевтӣ ва захршиносии Муассисаи давлатии таълимии «Донишгоҳи давлатии тиббии Тоҷикистон ба номи Абӯалӣ ибни Сино»

**Муассисаи пешбар:** Кафедраи химияи умумӣ ва ғайриорганикии Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи С. Айнӣ


Ҳимояи диссертатсия санаи **16.01.2025 соати 15:00** дар ҷаласаи Шурои диссертатсионии 6D. КОА-010-и назди Донишгоҳи миллии Тоҷикистон баргузор мегардад. Суроға: 734025, ш. Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ, 17, Донишгоҳи миллии Тоҷикистон, бинои асосӣ, толори Шурои диссертатсионӣ, ошӯнаи 2. **E-mail:** nazira64@inbox.ru

Бо матни рисолаи номзадӣ дар сомонаи [www.tnu.tj](http://www.tnu.tj) ва дар китобхонаи марказии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон шинос шудан мумкин аст.

Суроға: 734025, ш. Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ, 17.

Автореферат «\_\_\_» \_\_\_\_\_ соли 2024 фиристода шуд.

Котиби илмии Шурои диссертатсионӣ, номзади илмҳои химия, дотсент



Бекназарова Н. С.

## 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 таваҷҷуҳи 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 фаъол масъалаи мубрам аст. Дар тӯли солҳои зиёд оид ба ҳосиятҳои 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 ҳосиятҳои 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.

Дар робита ба гуфтаҳои зикршуда, таҳқиқи равандҳои комплексҳосилшавии рений(V) бо Mtu ва Eту дар муҳитҳои гуногуни кислотаи хлорид дар шароитҳои гуногуни таҷриба (харорати система, консентратсияи кислотаи хлорид, қувваи ионии муҳит) бо минбаъда муайянкунии константаҳои устуворӣ ва параметрҳои термодинамикии онҳо вазифаи муҳим ва мубрам мебошад.

Масъалаҳое, ки дар диссертатсияи мазкур ҳалли худро ёфтаанд, барои химияи пайвастаҳои комплекси рений(V) аз ҷиҳати илмию назариявӣ назаррас мебошанд.

**Дараҷаи таҳқиқи мавзуи илмӣ.** Комплексиҳосилкунии рений(V) бо тиомочевина ва баъзе N-алкилҳосилаҳои он дар муҳитҳои гуногуни маҳлулҳои оби 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., Ахмад С., Изаб А. А., Риёз Малик М., Муфаккар М., Миронов И. В. ва ғайра комплексҳосилшавии ренийро бо валентнокии гуногуни он ва дигар металлҳоро бо тиомочевинаю N-алкилҳосилаҳои он омӯхтаанд. Дар ин корҳо дарҷ гардидааст, ки сохт, таркиб ва устувории пайвастаҳои комплекси ҳосилшуда аз табиати радикалҳои ба молекулаи тиомочевина дохилгардида, табиати ҳалкунанда, 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 комплексҳосилшавии рений(V) бо Mtu ва Eту дар муҳитҳои кислотаи HCl вобаста ба ҳарорат, муайян намудани константаҳои устуворӣ ва бузургҳои термодинамикии онҳо маълумот вучуд 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 0116TJ00743 ва 0122TJ1436 гузаронида шудааст.

### ТАВСИФИ УМУМИИ ТАҲҚИҚОТ

**Мақсад ва вазифаҳои таҳқиқот:** таҳқиқи ҳосиятҳои ox-red, махсусан шаклҳои оксидшудаи N-метилтиомочевина ва N-этилтиомочевина, ки барои омодакунӣ ва коркарди электродҳои навтарин (лигандӣ) муҳим ва бебаҳо мебошанд, равандҳои комплексҳосилшавии рений(V) бо истифодаи ин электродҳо, муайян намудани константаҳои ҳосилшавии комплексҳо, тавсифҳои термодинамикӣ, таъсири консентратсияҳои гуногуни HCl, инчунин ҳарорат ба шумораи комплексҳо ва устувории онҳо мебошанд.

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

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

-вобаста ба бузургҳои ҳарорат қиматҳои ададии  $E^{\circ}$ , мВ (потенциали стандартӣ 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 Etu ва шаклҳои оксидшудаи онҳо омӯхта шуданд;

-муқаррар намудани шумораи молекулаҳои пайвастшуда ба комплексҳосилкунанда (атоми марказӣ), бузургиҳои константаҳои устувории пайвастҳои 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 ( $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ).

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

**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 бузургиҳои термодинамикии реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳо.

**Навгони илми 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 комплекси 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 ҳимояшавандаи 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 устувории комплексҳои Re(V) бо лигандҳои таҳқиқшаванда аз ҳарорат ва консентратсияҳои гуногуни маҳлулҳои HCl;

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

-таъсири табиати радикалҳои (CH<sub>3</sub>- ва C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-) молекулаҳои лигандҳо ба қимати константаҳои устуворӣ ва бузургҳои 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 омӯрӣ-боби 3; 3.1-3.4

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

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

**Соҳаи таҳқиқот:** химияи физикӣ ва химияи пайвастаҳои комплексӣ.

**Саҳми шахсии доктарабӣ дарачаи илмӣ дар таҳқиқот.** Муаллифи кори диссертатсионӣ дар ҳама зинаҳои иҷроии таҳқиқотҳои таҷрибавӣ, коркарди натиҷаҳои илмӣ бадастомада, ҷустуҷӯю таҳлили адабиёти илмӣ 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 байналмилалии Чугаев оид ба химияи координатсионӣ. Нижний Новгород-2017; конференсияи байналмилалии «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 байналмилалии илмию амалии

«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 харсолаи ҳайати устодону кормандони ДМТ (2016-2023); конференсияи дуҷуми ҷумҳуриявии илмӣ-назариявии олимон ва муҳаққиқони ҷавони ДМТ - «Донишгоҳи миллии Тоҷикистон-маркази тайёр кардани мутахассисони соҳибунвон» (Душанбе, 2016); Конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-амалӣ дар мавзӯи «Дурнамои инкишофи саноати кимиёи Тоҷикистон» (Душанбе, 2017).

**Интишороти аз рӯи мавзӯи диссертатсия.** Аз рӯи натиҷаҳои таҳқиқоти илмӣ дар маҷмуъ 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.

**Соҳтор ҳаҷми диссертатсия.** Қори 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 номгӯй мебошад.

## МУНДАРИҶАИ АСОСИИ ҚОР

Дар сарсухан мубрамият ва зарурати баргузори таҳқиқот, ҳадафи таҳқиқот, масъалаҳои таҳқиқот, усулҳои таҳқиқот, соҳаҳои таҳқиқот, наwgонии илмии таҳқиқот зикр гардидааст.

**Боби якум** бо шарҳи адабиёт оид ба комплексҳосилкунии металлҳои интиқоли бо тиомочевина ( $tu$ ) ва баъзе ҳосилаҳои он, синтези пайвастаҳои комплекси  $Re(I, III, V)$  бо  $tu$  ва ҳосилаҳои  $tu$ , таҳқиқи раванди комплексҳосилшавӣ дар асоси онҳо оғоз гардидааст. Усулҳои синтез ва мувозинати ионии реаксияҳои ҳосилшавии комплексҳои  $Re(I, V)$  оварда шудааст. Дар комплексҳосилшавӣ лигандҳои ҳалқагии дорои гуруҳи функционалии тионӣ ( $>C=S$ ) иштирок мекунанд. Равандҳои ҳосилшавии комплексҳо дар асоси шаклҳои электродҳои  $ox-red$ -и  $tu$  ва ҳосилаҳои он пешниҳод гардидаанд. Зимни таҳлили пурраи адабиёти дидашуда хулосаҳо оид ба интиҳоби мавзӯи диссертатсия бароварда шудаанд.

**Дар боби дуҷум** усули гузаронидани таҷрибаҳо ва моддаҳои истифодашуда, формулаҳо барои қорқарди натиҷаҳои таҷрибавии титронидани потенциометрӣ ва ҳисобҳои оморӣ (статистика) истифодашуда оварда шудааст.

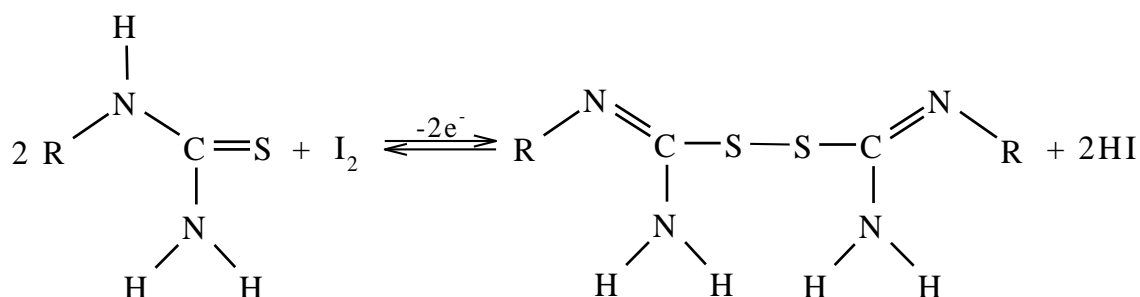
Ба сифати моддаҳои аввала  $H_2[ReOCl_5]$ , кислотаи хлорид (х.ч), хоқаҳои  $N$ -метил- ва  $N$ -этилтиомочевинаи тамғаи «ҶДА» маҳлули  $0,1n$ -и  $J_2$  (фиксанал) истифода шудааст. Концентратсияи  $H_2[ReOCl_5]$  дар маҳлул ба воситаи спектрофотометри тамғаи «S2100+ SPECTROPHOTOMETER» дар дарозии мавҷи ( $\lambda$ ) 480 нм муайян карда шуд. Концентратсияи ибтидоии

маҳлули  $\text{Re}^{5+}$  ва лигандҳо ( $\text{Mtu}$  ва  $\text{Etu}$ ) ба 0,01 мол/л баробар буд. Зимни титронии потенциометрӣ элементи галвани  $\text{Pt, Red/Ox//AgCl/Ag}$  истифода гардид. 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.

**Дар боби сеюм** омӯзиши равандҳои комплексҳосилкунии  $\text{Re(V)}$  бо  $\text{N}$ -метил- ва  $\text{N}$ -этилтиомочевина дар маҳлул оварда шудаанд.

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

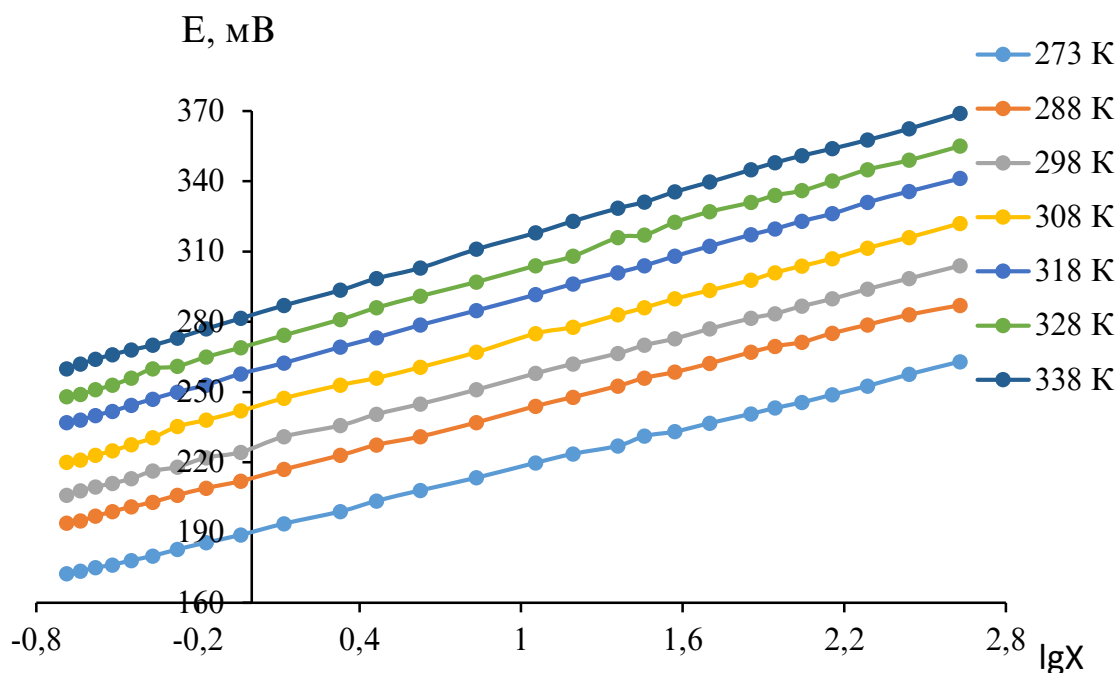
Барои бо ин усулҳо омӯзиши раванди комплексҳосилшавӣ яке аз мушкилот ин муайян намудани консентратсияи мувозинатии металл ё лиганд аз рӯи натиҷаҳои таҷрибавӣ мебошад. Барои ин бояд металл ва ё лиганд шакли оксид ва барқароршуда дошта, баргарданда бошанд.  $\text{Re(V)}$  шакли оксид ва барқароршуда надорад, хангоми омӯзиши комплексҳосилшавӣ он лигандҳои интихоб мешаванд, ки дар маҳлул шакли оксид ва барқароршуда дошта, баргарданда мебошанд. Аз ин сабаб омӯзиши раванди баргардандагии  $\text{N}$ -метил- ( $\text{Mtu}$ ),  $\text{N}$ -этилтиомочевина ( $\text{Etu}$ ) ва муайян намудани потенциали стандартии он дар муҳитҳои маҳлули кислотаи хлорид, ки ба таҳқиқи равандҳои комплексҳосилшавӣ дар маҳлул мусоидат мекунад, мақсаднок ва зарурӣ мебошад. Дар ин маврид гузариши чунин реаксия имконпазир аст:



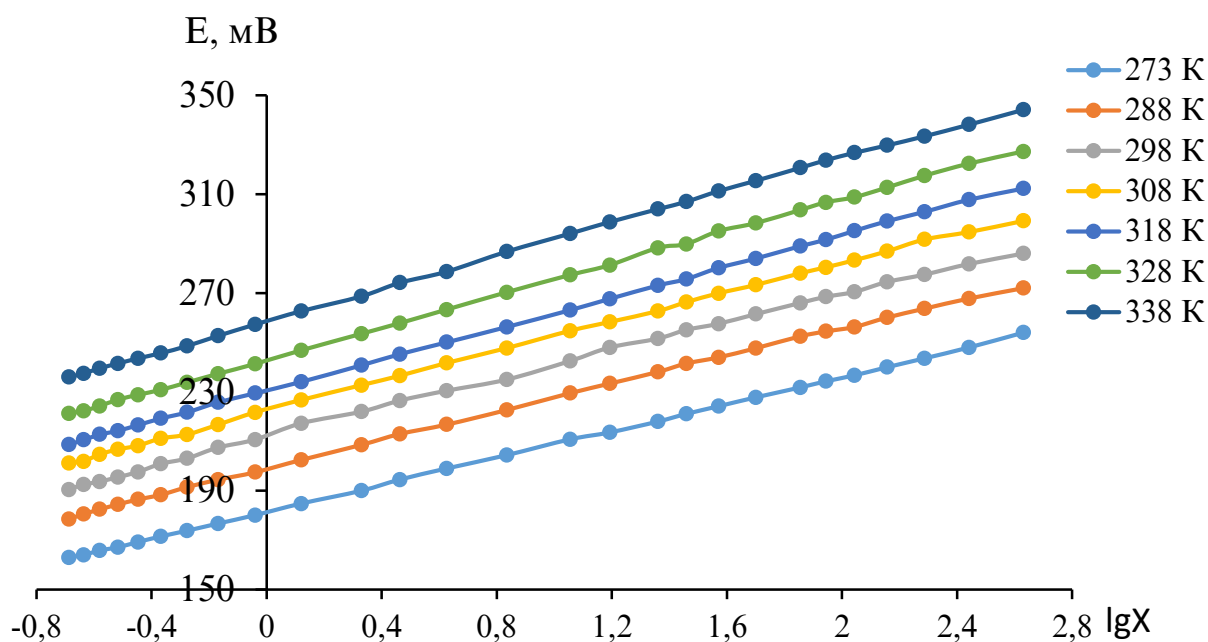
Дар ин реаксия бузургии  $\text{R}$  радикалҳои  $\text{CH}_3$ - ва  $\text{C}_2\text{H}_5$ - ифода мекунад.

Ба таври графикӣ дар асоси шаклҳои оксидшудаи  $\text{N}$ -метил- ва  $\text{N}$ -этилтиомочевина қиматҳои потенциали стандартии ( $E^0$ , мВ) системаи  $\text{red-}$ и лигандҳои таҳқиқшуда нисбат ба электроди хлорнукрагин ( $\text{ЭХН}$ )-электроди муқоисавӣ муайян карда шудаанд. Дар асоси натиҷаҳои бадастовардашуда графикаи вобастагии  $E=f(\lg X)$ , ( $X=\text{R-S-S-R}/(\text{RS})^2$ ) сохта шуд, ки дар расмҳои 1 ва 2 оварда шудааст.





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



**Расми 2.** –Вобастагии  $E=f(\lg X)$  барои шакли оксид ва барқароршудаи  $Etu$  муҳити 6 мол/л кислотаи хлорид ( $HCl$ )

Вобастагии  $E=f(\lg X)$  нишон дод, ки дар ҳамаи ҳудудҳои ҳароратҳои омӯхташуда (273÷318 К) хатҳо хусусияти хати ростро доранд. Тангенс кунҷи моил барои  $Mtu$  аз 27,2 то 33,34, инчунин барои  $Etu$  аз 27,18 то 33,4 мВ тағйир меёбад. Ин маълумот имкон медиҳад, ки дар бораи баргардандагии моддаҳои органикӣ хулоса карда шавад. Натиҷаҳои

бадастомада ба қиматҳои назариявии бо муодилаи Нернст ҳисобшуда хеле наздик мебошанд.

Қиматҳои дақиқи потенциали стандартӣ шартӣ ( $E^0$ , мВ) ва коэффитсиентҳои моили кунҷӣ ( $tg\alpha$ ) аз баробарии Нернст ( $2,303RT/nF$ ) ёфта шуданд. Ҳудудҳои боварии натиҷаҳои гирифташуда аз рӯи таҳлили регрессионӣ ҳисоб гардиданд. Қиматҳои таҷрибавӣ бо истифодаи коэффитсиенти Студент ( $\alpha=0,95$ ) коркард гардиданд. Ин натиҷаҳо дар ҷадвалҳои 1а, 1б оварда шудаанд.

**Ҷадвали 1 а.** –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 | $tg\alpha$ |
| 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 |
| 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 |

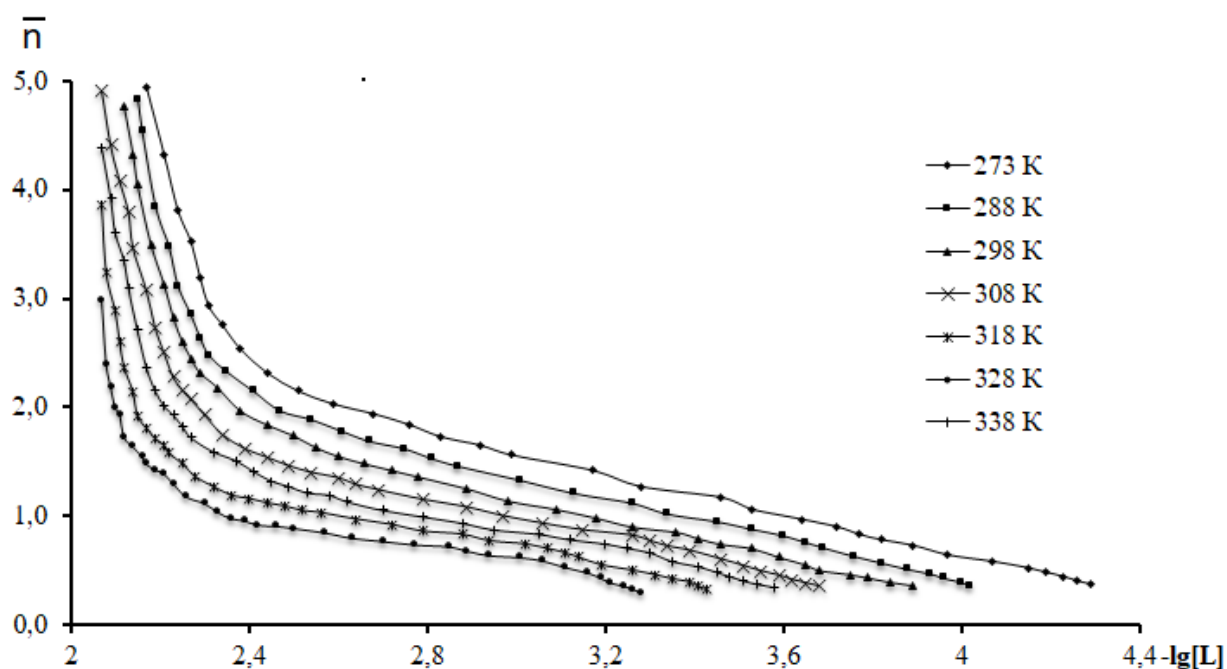
**Ҷадвали 1 б.** –Қиматҳои  $E^0$  ва  $tg\alpha$  барои системаи R-S-S-R/RS, дар ин ҷо RS-N-этилтиомочевина, дар муҳити 6 мол/л HCl

| 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 |

Дар асоси таҳқиқотҳои илмӣ ва натиҷаҳои бадастомада гуфтан мумкин аст, ки системаҳои ох-red-и Mtu ва Eту дорои потенциали устувор ва такроршаванда мебошанд. Бинобар ин, минбаъд онҳоро ҳамчун электродҳои баргарданда истифода бурдан мумкин аст.

Комплексҳосилшавии  $Re(V)$  бо лигандҳои моддаҳои органикӣ дар ҳудуди васеи ҳарорат ва консентратсияи HCl таҳқиқ гардид. Файр аз ин электродҳои лигандӣ, ки дар асоси N-метил- ва N-этилтиомочевина коркард шудаанд, истифода гардиданд. Ҳосилшавии комплексҳои  $Re(V)$  бо дар маҳлул раванди комплексҳосилшавии  $Re(V)$  бо N-метилтиомочевина дар муҳитҳои 6 ва 5 моляраи кислотаи хлорид омӯхта шуданд. Таҷрибаҳо дар ҳудудҳои ҳароратҳои 273-338 К гузаронида шуданд. Аз рӯи натиҷаҳои титронии потенциометрӣ функсияи ҳосилшавӣ

( $\bar{n}$ ) ва дигар қиматҳои нишондиҳандаҳо ҳисоб карда шуд. Дар асоси қиматҳои бадастовардашуда барои муайян намудани шумораи лигандҳои пайваستшуда ва қиматҳои  $\lg K_i$  графикаи вобастагии  $\bar{n}=f(-\lg[Mtu])$  сохта шуд, ки барои муҳити 6 мол/л HCl дар расми 3 оварда шудааст.



**Расми 3.** –Қаҷхаттаи ҳосилшавии комплекси оксохлоро-Re(V) бо Mtu дар муҳити 6 мол/л HCl ва ҳароратҳои 273-338K

Таҳлили қаҷхатҳои ҳосилшавии дар расми 3 овардашуда нишон медиҳад, ки дар системаи Re(V)-Mtu/H<sub>2</sub>DMfds<sup>2+</sup>-HCl (6 мол/л)-H<sub>2</sub>O дар 273-308 K панҷ, ҳудуди ҳароратҳои 318 ва 328 K чор ва аз ҳама ҳарорати баланд-338 K се зарраи комплекси ҳосил мешавад.

Дар маҳлулҳои 6 ва 5 мол/л кислотаи хлорид ва ҳудуди ҳароратҳои 273-338 K логарифмиҳои константаҳои устувори (lgK<sub>i</sub>) комплекси рений(V) бо лиганди омӯхташуда аз қаҷхатҳои ҳосилшавӣ маълум карда шуданд (ҷадвали 2 ва 3).

**Ҷадвали 2.** –Қимати логарифмиҳои константаҳои (lgK<sub>i</sub>) комплекси Re(V) бо Mtu дар муҳити 6 мол/л HCl, ҳароратҳои 273÷338 K

| №, p/т | T, K | lgK <sub>1</sub> | lgK <sub>2</sub> | lgK <sub>3</sub> | lgK <sub>4</sub> | lgK <sub>5</sub> |
|--------|------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 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        | -                | -                |

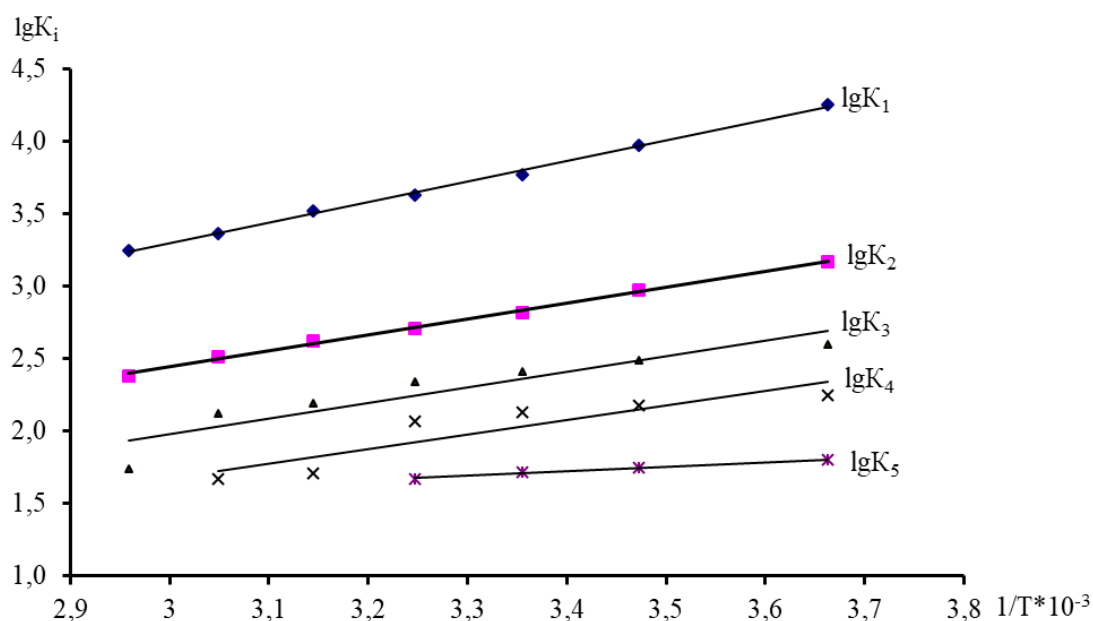
**Чадвали 3.** –Қимати логарифмии константаҳои ( $\lg K_i$ ) комплексҳои  $\text{Re(V)}$  бо  $\text{Mtu}$  дар муҳити 5 мол/л  $\text{HCl}$ , ҳароратҳои 273÷338 К

| №, p/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 | -         | -         |

Бо афзудани ҳарорат устувории комплексҳо ҳам дар муҳити 6 ва ҳам дар муҳити 5 мол/л кам мегардад (чадвалҳои 2 ва 3). Сабаб дар он аст, ки раванд экзотермӣ мебошад. Хориҷшавии гармӣ дар раванди ҳосилшавии комплекси моноҷойивазшуда дар муқоиса бо комплексҳои ду-, се ва чорҷойивазшуда зиёд аст.

Аз тарафи дигар ҳарорат ба мувозинати комплексҳосилшавӣ таъсир мерасонад. Бо зиёдшавии ҳарорат мувозинат ба тарафи моддаҳои аввала ( $\text{Me}$  ва  $\text{L}$ ) майл мекунад. Комплекс ( $\text{MeL}_n$ ) диссоциатсия мешавад. Муқоисаи қимати  $\lg K_i$  (чадвали 2 бо 3) комплексҳои ҳосилшуда дар муҳити 6 ва 5 мол/л  $\text{HCl}$  нишон медиҳад, ки камшавии консентратсияи кислотаи хлорид ба 1 мол/л ба зиёдшавии қимати  $\lg K_i$  мусоидат мекунад. Фарқияти  $\lg K_1$ ,  $\lg K_2$  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 консентратсияи  $\text{HCl}$  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, константаҳои устувории комплексҳо дар консентратсияи 6 мол/л  $\text{HCl}$  нисбат ба 5 мол/л бузургии хурд аст. Қонуниятҳои муқарраршуда дар ҳамаи ҳароратҳо (273÷338 К) мушоҳида мешавад.

Қиматҳои функсияҳои термодинамикии раванди комплексҳосилшавии рений(V) бо  $\text{Mtu}$  дар маҳлулҳои 6 ва 5 мол/л  $\text{HCl}$  ба таври графикӣ ҳисоб карда шуданд. Графикҳои вобастагии  $\lg K_i=f(1/T)$  барои комплексҳои ҳосилшуда дар муҳити 6 мол/л кислотаи хлорид дар расми 4 оварда шудааст. Бузургиҳои  $\Delta H^0$  аз рӯи тангенс кунҷи моили хати таҷрибавӣ ҳисоб гардиданд. Бузургиҳои  $\Delta S^0$  аз хатҳои тири буриши ординатаи вобастагии  $\lg K_i=f(1/T)$  ба даст оварда шуд. Энергияи Гиббс ( $\Delta G^0$ ) аз рӯи муодилаи  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  ҳисоб карда шуд. Ин бузургиҳо дар чадвалҳои 4 ва 5 ҷойгир шудааст.



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

Чадвали 4. –Қиматҳои функсияҳои термодинамикии равандҳои комплексҳосилшавии  $\text{Re(V)}$  бо N-метилтиомочевина дар муҳити 5 мол/л  $\text{HCl}$

| №, р/т | Таркиби пайвастиҳо                  | $\Delta H^0$ , кҶ/мол | $\Delta G^0$ , кҶ/мол | $\Delta S^0$ , Ҷ/(мол·К) |
|--------|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------------|
| 1      | $[\text{ReOCl}_4\text{Mtu}]^-$      | -27,09                | -21,68                | -18,68                   |
| 2      | $[\text{ReOCl}_3(\text{Mtu})_2]$    | -21,05                | -16,17                | -16,17                   |
| 3      | $[\text{ReOCl}_2(\text{Mtu})_3]^+$  | -20,61                | -13,48                | -23,94                   |
| 4      | $[\text{ReOCl}(\text{Mtu})_4]^{2+}$ | -19,24                | -11,62                | -25,59                   |
| 5      | $[\text{ReO}(\text{Mtu})_5]^{3+}$   | -5,80                 | -9,76                 | 13,3                     |

Чадвали 5. –Қиматҳои функсияҳои термодинамикии равандҳои комплексҳосилшавии  $\text{Re(V)}$  бо N-метилтиомочевина дар муҳити 5 мол/л  $\text{HCl}$

| №, р/т | Таркиби пайвастиҳо                  | $\Delta H^0$ , кҶ/мол | $\Delta G^0$ , кҶ/мол | $\Delta S^0$ , 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                    |

Таҳлили чадвалҳои 4 ва 5 нишон медиҳад, ки бузургии  $\Delta H^0$  бо зиёдшавии адади молекулаҳои координатсияшудаи Mtu дар муҳити 6 ва 5 M дар таркиби пайвастиҳои комплекси хурд мешавад. Омили зерин зимни гузариш аз комплекси якҷойивазшуда ба комплексҳои ду-, се-, чор- ва панҷҷойивазшуда ҷой дорад. Ин маънои онро дорад, ки аз ҳама гармии зиёд ба муҳити атроф хангоми ҳосилшавии  $[\text{ReOCl}_4\text{Mtu}]^-$  хориҷ шуда, бо тартиби зиёдшавии молекулаҳои Mtu дар таркиби комплексҳо кам мегардад. Инчунин қимати  $\Delta H^0$  устувориҳои банди байни Me-L ( $\text{Re(V)}$ -Mtu) ифода мекунад ва ин падида (ҳодиса) низ бо тартиби зиёдшавии Mtu кам гашта, хурдшавии  $\lg K_i$ -ро дар ҳудуди ҳароратҳои омехташуда тасдиқ

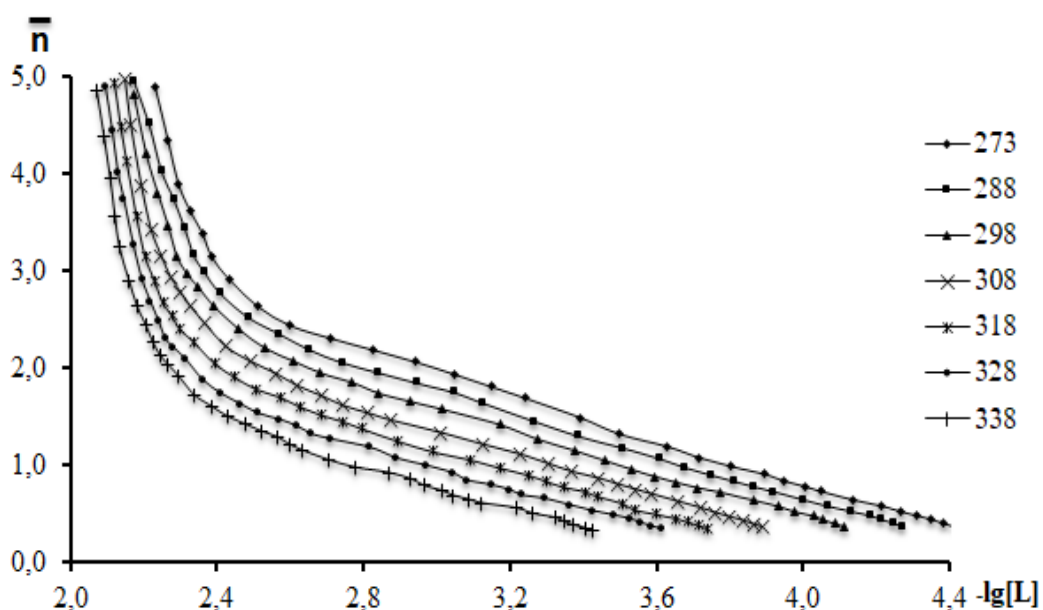
мекунад. Дар ҳамаи зинаҳо қимати  $\Delta G^0 < 0$  мебошад, пас реаксия худ ба худ амали мегардад. Ҳар қадар қимати  $\Delta G^0$  манфӣ бошад, ҳамон қадар мувозинат ба тарафи рост (ҳосилшавии  $[\text{ReOCl}_{5-n}\text{Mtu}_n]^{-2+n}$ ) ҳаракат мекунад.

Бо воридшавии молекулаҳои ду-, се-, чор-, ва панҷи N-метилтиомочевина ҷойивазшавии онҳо бо ионҳои хлор ба амал меояд. Ионҳои хлор аз сфераи дохилӣ озод мегарданд. Дар ин ҳолат бо афзоиши шумораи зарраҳо дар натиҷаи воридшавии молекулаҳои Mtu ва озод шудани ионҳои хлор бетартибияти система зиёд мешавад, яъне қимати  $\Delta S^0$  ба тарафи мусбат мегузарад.

Чун аз ин ҷадвалҳо дида мешавад, қиматҳои  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  ва  $\Delta G^0$ -и комплексҳои дар муҳити 5 M-и кислотаи хлорид ҳосилшуда нисбат ба ин қиматҳои дар муҳити 6 M ҳосилшуда хурд мебошанд. Аз рӯи ин қиматҳо гуфтан мумкин аст, ки ҳосилшавии комплексҳо дар муҳити 5 M-и кислота беҳтар мебошад.

### **Таҳқиқи равандҳои комплексҳосилкунии 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 лиганди 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  $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$  титр карда шуд. Дар мавриди титронидани потенциометрӣ зиёдшавии потенциали система ва бо афзудани консентратсияи ионҳои  $\text{Re}^{5+}$  тағйиротҳои гуногуни ранги маҳлул мушоҳида гардид. Зиёдшавии потенциал аз иштироки шакли барқароршудаи лиганд дар раванди комплексҳосилшавӣ бо Re(V) (молекулаҳои Etu) ва пайдоиши намудҳои гуногуни ранг аз зина ба зина пайваستшавии Etu бо Re(V) далолат мекунад. Дар ҳамаи ҳудуди ҳароратҳо ин қонуниятҳо мушоҳида гардиданд. Аз рӯи тағйирёбии потенциали система ( $\Delta E$ ) ҳангоми титронидан қимати консентратсияи мувозинатии лиганд ( $[\text{Etu}]$ ) ҳисоб карда мешавад, ки бо истифода аз он ва қиматҳои консентратсияи аввалаи Re(V), Etu функсияи ҳосилшавӣ ҳисоб карда шуд. Дар асоси қиматҳои ҳисобкардашуда барои муайян намудани миқдори пайвастшудаи Etu ба Re(V) ва қимати константаҳои ҳосилшавии комплексҳо графикаи вобастагии  $n=f(-\lg[\text{Etu}])$  (каҷхаттаи ҳосилшавӣ) сохта шуд, ки дар расми 5 барои комплексҳои Re(V) бо Etu дар муҳити 6 мол/л кислотаи хлорид оварда шудааст.



**Расми 5.** –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  $\bar{n}$  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, ҳангоми ҳосилшавии комплексҳои Re(V) бо Mtu дар ҳароратҳои 273-308 К танҳо панҷ молекулаи лиганд, дар ҳароратҳои 318-328 чорто ва дар ҳарорати 338 К се то координатсия шудааст. Бояд қайд кард, ки дар мавриди ҳосилшавии комплексҳои Re(V) бо Etu дар ҳамаи ҳароратҳо панҷ молекулаи Etu пайваст мешавад. Инчунин ҳангоми баланд шудани ҳарорат қаҷхатҳои ҳосилшавӣ шакли худро тағйир намедиханд. Онҳо ба самти миқдори ками  $-\lg[\text{Etu}]$  ҳаракат мекунанд. Ин далели таҷрибавӣ аз якхела ҷараён гирифтани ҳосилшавии комплексҳо дар системаи Re(V)-Etu/H<sub>2</sub>DEfds<sup>2+</sup>-6 мол/л HCl-H<sub>2</sub>O дар фосилаи ҳарорати 273-338 К шаҳодат медиҳад.

Бузургии  $\lg K_i$ -и комплексҳои Re(V) бо Etu дар муҳити 6 ва 5 мол/л кислотаи хлорид аз қаҷхатҳои ҳосилшавӣ ба даст оварда шудааст (ҷадвали 6 ва 7).

**Ҷадвали 6.**– Қиматҳои  $\lg K_i$  комплексҳои Re(V) бо N-этилтиомочевина (Etu) дар 6 мол/л кислотаи хлорид дар ҳудуди ҳароратҳо аз 273 то 338 К

| №, р/т | T, K | $\lg K_1$ | $\lg K_2$ | $\lg K_3$ | $\lg K_4$ | $\lg K_5$ |
|--------|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 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 |





Натиҷаҳои ба даст овардашудаи бузургиҳои термодинамикии раванди комплексошавӣ дар системаи «Re(V)-Etu/H<sub>2</sub>DEfds<sup>2+</sup>-(6) 5 мол/л HCl-H<sub>2</sub>O» дар қадвалҳои 8 ва 9 оварда шудааст.

**Қадвали 8.** –Қиматҳои бузургиҳои термодинамикии равандҳои комплексошавӣ дар системаи Re(V)-Etu/H<sub>2</sub>DEfds<sup>2+</sup>- HCl 6 мол/л-H<sub>2</sub>O

| №, р/т | Таркиби пайвастаҳо                                    | ΔH <sup>0</sup> , кҶ/мол | ΔG <sup>0</sup> , кҶ/мол | ΔS <sup>0</sup> , Ҷ/(мол·К) |
|--------|---|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 1      | [ReOCl <sub>4</sub> Etu] <sup>-</sup>                 | -30,83                   | -22,94                   | -16,42                      |
| 2      | [ReOCl <sub>3</sub> (Etu) <sub>2</sub> ]              | -22,74                   | -17,73                   | -14,92                      |
| 3      | [ReOCl <sub>2</sub> (Etu) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> | -13,08                   | -14,76                   | 5,65                        |
| 4      | [ReOCl(Etu) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>              | -8,72                    | -12,82                   | 13,74                       |
| 5      | [ReO(Etu) <sub>5</sub> ] <sup>3+</sup>                | -6,15                    | -10,23                   | 13,70                       |

**Қадвали 9.** –Қиматҳои бузургиҳои термодинамикии равандҳои комплексошавӣ дар системаи Re(V)-Etu/H<sub>2</sub>DEfds<sup>2+</sup>- HCl 5 мол/л-H<sub>2</sub>O

| №, р/т | Таркиби пайвастаҳо                                    | ΔH <sup>0</sup> , кҶ/мол | ΔG <sup>0</sup> , кҶ/мол | ΔS <sup>0</sup> , Ҷ/(мол·К) |
|--------|---|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| 1      | [ReOCl <sub>4</sub> Etu]                              | -36,48                   | -25,34                   | -37,38                      |
| 2      | [ReOCl <sub>3</sub> (Etu) <sub>2</sub> ]              | -28,22                   | -19,22                   | -30,18                      |
| 3      | [ReOCl <sub>2</sub> (Etu) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> | -15,63                   | -15,50                   | -0,45                       |
| 4      | [ReOCl(Etu) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup>              | -10,30                   | -13,26                   | 9,94                        |
| 5      | [ReO(Etu) <sub>5</sub> ] <sup>3+</sup>                | -7,36                    | -10,52                   | 10,63                       |

Агар қимати бузургиҳои термодинамикии комплексошавӣ дар муҳити 5 мол/л HCl ҳосилшударо (қадвали 9) бо ин қиматҳо, ки дар муҳити 6 мол/л HCl ба даст оварда шудааст (қадвали 8), муқоиса намоем, як қонуниятро мушоҳида намудан мумкин аст. Бо тартиби зиёдшавии молекулаи Etu дар таркиби комплекс қиматҳои ΔH<sup>0</sup>, ΔG<sup>0</sup> ва ΔS<sup>0</sup> тадриҷан аз қиматҳои манфӣ ба қиматҳои мусбат майл мекунад. Аммо дар ҳамаи қиматҳо фарқият дида мешавад. Масалан, қимати ΔH<sup>0</sup>-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<sup>0</sup> ва ΔS<sup>0</sup> барои заррачаҳои комплекси якум дар муҳити 6 М ба ΔG<sup>0</sup>=-22,94 кҶ/мол ва ΔS<sup>0</sup>=-16,42 Ҷ/(мол·К) баробар буда, дар муҳити 5 М бошад, ба ΔG<sup>0</sup>=-25,35 кҶ/мол ва ΔS<sup>0</sup>=-37,38 Ҷ/(мол·К) баробар шудааст.

Муқоисаи натиҷаҳо нишон медиҳад, ки ҳангоми гузаштан аз муҳити 6 М ба муҳити 5 М HCl дар қиматҳои ΔS<sup>0</sup> нисбат ба қиматҳои ΔH<sup>0</sup> ва ΔG<sup>0</sup> фарқияти калон дида мешавад. Аз рӯи фарқияти калони ΔS<sup>0</sup> гуфтан мумкин аст, ки система ҳангоми омузиши раванди комплексошавӣ 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 омузиши раванди комплексошавӣ дар системаи «Re(V)-Etu/H<sub>2</sub>DEfds<sup>2+</sup>-n мол/л HCl-H<sub>2</sub>O» ҳосилшавии комплексошавӣ устувор ва шароити мусоид барои гузаштани раванд ба амал меояд.

## 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/H<sub>2</sub>DMfds<sup>2+</sup> -5(6) мол/л HCl-H<sub>2</sub>O 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/H<sub>2</sub>DEfds<sup>2+</sup>-(3-6) мол/л HCl-H<sub>2</sub>O» бошад, дар ҳароратҳои таҳқиқшуда (К) панҷ пайвасти 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 муҳитҳои HCl бузургҳои функцияҳои термодинамикии ( $\Delta H^0$ ,  $\Delta G^0$  ва  $\Delta S^0$ ) раванди комплексҳосилшавӣ ҳисоб гардид. Бузургҳои  $\Delta H^0$  ва  $\Delta G^0$  дар ҳамаи зинаҳо аломати манфӣ доранд. Ин бузургҳо аз устувории комплексҳо ва самти реаксияи комплексҳосилшавӣ шаҳодат медиҳанд. Муқаррар гардид, ки ҳангоми озод шудани иони хлориди лабилӣ, ки дар сфераи дохилии координатсионии комплекси [ReOCl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup> ҷойгир аст, бетартибии система меафзояд. Ин ба қиматҳои мусбати энтропия алоқаманд аст. Падидаи зикргардида ба раванди комплексҳосилшавӣ 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 комплексҳосилшавии моддаҳои органикии таҳқиқшуда бо дигар металлҳо дар маҳлул, ҳам бо металлҳои барнагарданда бо ионҳои худ ( $Me^0/Me^{n+}$ ) ва ҳам байни ионҳо ( $Me^+/Me^{n+}$ ) тавсия дода мешаванд;

-натиҷаҳо оид ба константаҳои устувории комплексҳо ва бузургҳои функцияҳои термодинамикии пайвастаҳои комплекси  $Re(V)-Mtu$  ва  $Re(V)-Etu$  ба сифати маълумотҳои адабиёти 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).

**Аз рӯи мавзӯи диссертатсионӣ маводҳои зерини муаллиф интишор шудаанд, ки мазмун ва муҳтавои асосии диссертатсияро дар бар мегирад:**

### **1. Мақолаҳо дар маҷалаҳои илмии тақризшавандаи КОА-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 273K / **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-А]. **Джамолиддинов, Ф.Дж.** Изучение процессов комплексообразования Re(V) с N-этилтиомочевинной при 273-338K / Ф.Дж. Джамолиддинов, 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-А]. **Джамолиддинов, Ф. Дж.** Процессы комплексообразования Re(V) с N-этилтиомочевинной в среде 5 м HCl при температуре 273 К / Ф. Дж. Джамолиддинов, 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-А]. **Джамолиддинов, Ф. Дж.** Исследование процесса комплексообразования Re(V) с N-этилтиомочевинной в среде 5 м HCl при температуре 298 К / Ф. Дж. Джамолиддинов, Дж.А. Давлатшоева //Материалы международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения». -Душанбе, 2018. –С.96-97.

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

[11-А]. **Джамолиддинов, Ф. Дж.** Изучение процесса комплексообразования Re (V) с N-этилтиомочевинной при 288K / Ф. Дж. Джамолиддинов, 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 комплекссозилшавии  $\text{Re(V)}$  бо N-этилтиомочевина дар ҳудуди ҳароратҳои 273-338 К ва муҳити 5 мол/л  $\text{HCl}$  / **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 оксохлоро-рения(V) в среде 6 М  $\text{HCl}$  при температуре 273-338 К/ **Ф. Дж. Джамолиддинов**// Вестник Педагогического университета. Естественные науки. 2022. № 2 (14). С. 138-146.

**УДК: 547.497.1**  
**ББК: 24.128**  
**Б-72**

**На правах рукописи**

**ДЖАМОЛИДДИНОВ ФАХРИДДИН ДЖАМОЛИДДИНОВИЧ**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  
РЕНИЯ(V) С N-МЕТИЛ- И N-ЭТИЛТИОМОЧЕВИНОЙ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 02.00.04-физическая химия**

**ДУШАНБЕ – 2024**

Диссертационная работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии химического факультета Таджикского национального университета.

**Научный руководитель:** Давлатшоева Джахонгул Асанхоновна - кандидат химических наук, доцент, заведующая кафедрой физической и коллоидной химии химического факультета Таджикского национального университета

**Официальные оппоненты:** Курбонов Амиршо Сохибназарович - доктор химических наук, доцент кафедры органической и биологической химии Бохтарского государственного университета имени Носира Хусрава

**Кабиров Джовидон Нурмахмадович** – кандидат химических наук, доцент кафедры фармацевтической и токсикологической химии Государственного образовательного учреждения «Таджикского государственного медицинского университета им. Абуали ибни Сино»

**Ведущая организация:** Кафедра общей и неорганической химии Таджикского государственного педагогического университета имени С. Айни

Защита состоится **16.01.2025** в **15:00** часов на заседании Диссертационного совета 6D. КОА - 010 при Таджикском национальном университете по адресу 734025, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17, Таджикский национальный университет, главный корпус, зал диссертационного совета, 2 этаж. **E-mail:** nazira64@inbox.ru

С диссертацией можно ознакомиться на сайте [www.tnu.tj](http://www.tnu.tj) и в центральной библиотеке Таджикского национального университета по адресу: 734025, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17.

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2024г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
к.х.н., доцент



Бекназарова Н.С.

## ВВЕДЕНИЯ

**Актуальность изучения темы исследования.** В последние годы стремительно развивается химия координационных соединений рения. О закономерностях формирования комплексных соединений рения с некоторыми органическими лигандами существующая информация недостаточна и ограничена. Поэтому, особое внимание уделяется производным тиомочевина. Одна из причин- это производные тиомочевина участвуют в реакциях образования комплексов как моно-, би- и полидентатных лиганды. В связи с этим, исследование образования комплексов рения с биологически активными лигандами является актуальным вопросом. На протяжении многих лет проводятся многочисленные исследования свойств металла рения, были обнаружены его лучшие каталитические свойства и выявлено, что этот металл образует в степени окисления от -1 до +7 соединения с разными элементами.

Известно, что рений и его соединения обладают различными физико-химическими свойствами, которые способствуют разнообразному применению в науке, промышленности, энергетике и медицине. Проведенный литературный анализ показал, что хотя координационные соединения рения и их поведение в растворах исследованы достаточно широко с применением различных физических и физико-химических методов, однако на сегодняшний день целенаправленных исследований не проводилось по исследованию реакций комплексообразования  $Re(V)$  в растворе с аликилпроизводными тиомочевинами. Ограниченная информация об исследовании равновесия реакций комплексообразования и устойчивости координационных соединений в кислых средах не может установить закономерность с производными тиомочевина комплексных форм рения(V) в сильноокислых растворах. Среда создаётся растворами  $HCl$ . Это, в свою очередь, отрицательно влияет на определение устойчивости формирующихся комплексных частиц в системе.

В связи с вышеуказанным, важной и актуальной задачей является исследование процессов комплексообразования рения (V) с  $Mtu$  и  $Etu$  в различных средах соляной кислоты при различных условиях эксперимента (температура системы, концентрация  $HCl$ , ионная сила среды) с последующим определением их констант устойчивости и термодинамических параметров.

С научно-теоретической точки зрения проблемы, которые решены в данной диссертации являются важными и значимыми в химии координационных соединений  $Re(V)$ .

Исследование процессов образования комплексов рения (V) с  $Mtu$  и  $Etu$  в сильноокислых растворах соляной кислоты является актуальной и важной задачей. Условия эксперимента: концентрацию соляной кислоты, ионную силу среды, температуру системы с последующим определением их констант устойчивости и термодинамических параметров необходимо поддерживать.

С научно-теоретической точки зрения проблемы, которые в какой-то степени решены в данной диссертации, являются важными и значимыми в химии



координационных соединений  $\text{Re(V)}$ .

**Степень изучености темы исследования.** Комплексообразование рения(V) с тиомочевинной и некоторыми его N-алкильными производными в различных водно-кислотных растворах изучено в научных работах ряда ученых нашей страны и за рубежом. В работах Аминджонова А. А., Сафармамадзода С. М., Гамбино Д., Кремера Э., Бенитес Дж., Липовской М., Альберто Р., Шибли Р., Бранда Х., Мельцера А., Каргнелутти Р., Гагиевой С. Ч., Ахмада С., Изаба А. А., Риёз Малика М., Муфаккара М., Миронова В. и др. изучено комплексообразование рения различной валентности и других металлов с тиомочевинной и N-алкилпроизводными. В этих работах было установлено, что структура, состав и устойчивость изученных комплексных соединений зависят от природы радикалов, входящих в молекулу тиомочевины, природы растворителя, температуры и валентности металла.

Количество лигандов, присоединенных к центральному атому, значение констант устойчивости в растворе определялось различными методами. Структура, состав и свойства соединений определяются элементным анализом, термическими методами, электронной и инфракрасной спектроскопией, кондуктометрическими измерениями, электронно-парамагнитным резонансом (ЭПР) и рентгеноструктурным анализом. Наряду с большим количеством доступных исследований, тщательный анализ литературы показывает, что нет данных по изучению процесса комплексообразования рения(V) с  $\text{Mtu}$  и  $\text{Etu}$  в кислых средах  $\text{HCl}$  в зависимости от температуры, определения их констант устойчивости и термодинамических функций. При выводе и обобщении экспериментальных исследований широко использовались координационная теория Вернера и физико-химическая теория растворов.

**Связь исследования с научными темами.** Настоящая диссертационная работа выполнена в Таджикском национальном университете по тематике научно-исследовательских работ кафедры физической и коллоидной химии химического факультета под государственными регистрационными номерами 0116TJ00743 и 0122TJ1436.

#### **Общая характеристика исследования**

**Цель исследования.** Изучение *ox-red* свойств, особенно окисленных форм N-метилтиомочевины и N-этилтиомочевины, которые очень важны и ценны для создания и разработки новейших электродов (лигандных), процессов комплексообразования рения(V) с применением этих электродов, определения констант образования комплексов, термодинамических характеристик, влияния концентрации  $\text{HCl}$ , а также температуры на количестве комплексов и их стабильность.

**Задачи исследования.** В соответствии с целью работы нашли своё решение задачи:

- методом потенциометрии в сильноокислых средах ( $\text{HCl}$ ) исследованы *ox-red* свойства N-метил- и N-этилтиомочевины;

- в зависимости от величины температуры найдены численные значения  $E^0$ , мВ (стандартного электродного потенциала);

- в широком интервале температур, методом потенциометрии изучены процессы комплексообразования с лигандами на основе производные тиомочевин- $Mtu$  и  $Etu$  и разных средах соляной кислоты с применением электродов лигандного типа  $Mtu$  и  $Etu$  и их окисленных форм;

- выявление количества молекул, координировавшихся вокруг центрального атома- комплексообразователя, определение значений констант устойчивости образовавшихся комплексных частиц, исследование влияния концентрации соляной кислоты, температуры и природы алкильных групп на устойчивость полученных комплексов. Определение возможного направления процессов комплексообразования в исследуемой системе на основе вычисленных потенциалов ( $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ).

**Объекты исследования:** обратимый электрод  $Mtu$ ,  $Etu$  и его окисленные формы (бис- $N$ -метилформаимидиндисульфид ( $H_2DMfds^{2+}$ ) и бис- $N$ -этилформаимидиндисульфид ( $H_2DEfds^{2+}$ )), был проведен метод потенциометрического титрования с использованием гальванического элемента  $Pt, Red/Ox//AgCl/Ag$ , где:  $Red-Mtu$  и  $Etu$ ,  $Ox$  - бис- $N$ -метилформаимидиндисульфид ( $H_2DMfds^{2+}$ ) и бис- $N$ -этилформаимидиндисульфид ( $H_2DEfds^{2+}$ ).

**Предмет исследования:** изучение процессов комплексообразования рения(V) с  $Mtu$  и  $Etu$  в различных концентрациях раствора  $HCl$  и определение констант устойчивости, молярных долей комплексов, расчет термодинамических величин реакций комплексообразования.

**Научная новизна исследований.** Впервые методом потенциометрии показано, что новые электроды лигандного типа на основе  $N$ -метилтиомочевин и  $N$ -этилтиомочевин, а также их окисленные формы являются обратимыми. Выявлено закономерное изменение величин констант устойчивости координационных соединений рения(V) с  $Mtu$  и  $Etu$  с изменением концентрации соляной кислоты и температуры. На основе полученных экспериментальных данных установлено возрастающее влияние радикалов  $CH_3\cdot$  и  $C_2H_5\cdot$  молекулы лигандов на значения  $K_{уст.}$ . С использованием ступенчатых констант образования комплексных частиц, вычислены значения изменения термодинамических потенциалов, что дало возможность определить самопроизвольное протекание реакций комплексообразования в условиях эксперимента.

**Теоретическое и научно-практическое значение исследования.** Окислительно-восстановительные электроды, разработанные для электрохимических процессов, очень важны и широко используются при изучении равновесия реакций комплексообразования потенциометрическим методом. В качестве справочного материала (литературы) используются значения и термодинамические функции полученных комплексных соединений рения(V) с  $Mtu$  и  $Etu$  в различных средах хлористоводородной кислоты.

**На защиту выносятся:**

-результаты возможного воздействия йода в растворе соляной кислоты на окислительно-восстановительных процессах Mtu и Eту;

-процессы комплексообразования Re(V) с N-донорными лигандами Mtu и Eту в широком интервале температур, различная кислотность среды, создаваемой HCl с применением указанных лигандов и их окисленных форм;

-идентичность, изменения значений констант устойчивости комплексов Re(V) с изученными лигандами в зависимости от температуры и разных концентраций растворов HCl;

-изменение значений термодинамических функций реакции образования комплексов при разных концентрациях соляной кислоты;

-влияние природы радикалов (CH<sub>3</sub>- и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-) молекул лигандов на величины констант устойчивости и значений термодинамических параметров.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность полученных в диссертационной работе результатов подтверждается и обосновывается статистической обработкой данных.

**Соответствие диссертации паспорту научной специальности.** Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04-Физическая химия:

- химическая термодинамика; учение о химическом равновесии; статистическая термодинамика-глава 3; 3.1-3.4

- теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия - глава 3; 3.1.

-исследование закономерностей процессов изменения состава химических систем в зависимости от температуры - глава 3; 3.2, 3.3

**Область исследований:** физическая химия и химия комплексных соединений.

**Личный вклад соискателя научной степени в исследовании.** Автор диссертационной работы принимал участие во всех этапах проведения экспериментальных исследований, обработки полученных научных результатов, поиска и анализа существующей научной литературы по теме диссертации, обсуждение результатов, подведение итогов и подготовка научных статей по теме диссертации.

**Утверждение и внедрение результатов диссертации (Апробация работы).** Основные результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на конференциях:

**-международные:** XXVII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Нижний Новгород, 2017); Международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 2018); IV Международной научной конференции «Вопросы физической и координационной химии», посвященной памяти докторов химических наук, профессоров Хамида Мухсиновича Якубова и Зухуриддина Нуриддиновича Юсупова (Душанбе, 2019); Международной научно-практической конференции «Современные проблемы химия, их применение и перспективы», посвященной 60-летию кафедры органической химии и памяти доктора химических наук, профессора

Холикова Ширинбека Холиковича (Душанбе, 2021).

**-республиканские:** ежегодных Республиканских конференциях профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ (Душанбе, 2016-2023); II Республиканской научно - теоретической конференции молодых ученых и исследователей «Таджикский национальный университет - центр подготовки молодых специалистов» (Душанбе, 2016); Республиканской научно-практической конференции на тему «Перспективы развития химической промышленности Таджикистана» (Душанбе, 2017).

**Публикации по теме диссертации.** По результатам научных исследований было опубликовано 13 работ, 3 статьи в рецензируемых журналах Высшей аттестационной комиссии Республики Таджикистан и Российской Федерации, 1 статья в «Вестнике Педагогического университета. Естественные науки», 9 тезисов докладов в Международных и Республиканских конференциях.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация представлена в объеме 155 страниц компьютерного набора и состоит из введения, трех глав, заключения, 35 рисунков и 55 таблицы. Список используемой литературы насчитывает 172 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЯ РАБОТЫ

Во введении разъясняются актуальность и необходимость проведения исследований, цель работы, проблемы, методы, области, а также научные инновации диссертации.

**Первая глава** начинается с обзором литературы по комплексообразованию переходных металлов с тиомочевинной (tu) и некоторыми её производными, синтезу комплексных соединений Re (I, III, V) с tu и производными tu, исследованию процессов комплексообразования на их основе. Приведены методики синтеза и ионного равновесия реакций формирования комплексов Re (I, V). В комплексообразовании участвует тионная группа (>S=S) циклических лигандов. Представлены процессы образования комплексов на основе форм ox-red электродов tu и её производных. В результате полного анализа просмотренной литературы сделано заключение по выбору темы диссертации.

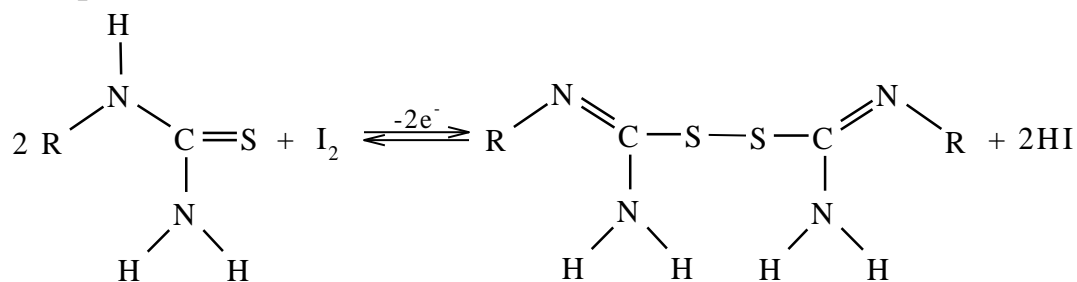
**Во второй главе** описан способ проведения экспериментов и используемые вещества, формулы для обработки экспериментальных результатов потенциометрического титрования и используемые современные методики статистических обработок данных (статистика).

В качестве исходного вещества использовались  $H_2[ReOCl_5]$ , соляная кислота (х.ч.), порошки N-метила и N-этилтиомочевины марки «ч.д.а.», 0,1 н раствор  $J_2$  (фиксанала). Концентрацию  $H_2[ReOCl_5]$  в растворе определяли с помощью спектрофотометра с маркировкой «S2100+ СПЕКТРОФОМЕТР» на длине волны ( $\lambda$ ) 480 нм. Начальная концентрация раствора  $Re^{5+}$  и лигандов (Mtu и Eту) была равна 0,01 моль/л. При проведении потенциометрическое титрования использовался гальванического элемента Pt, Red/Ox//AgCl/Ag.

Платиновая пластинка служила индикаторным электродом. Хлорсеребряный электрод был электродом сравнения. Через инструменты "компаратор напряжения Р-3003М1" и " «ЭКСПЕРТ-001» регистрировался потенциал системы.

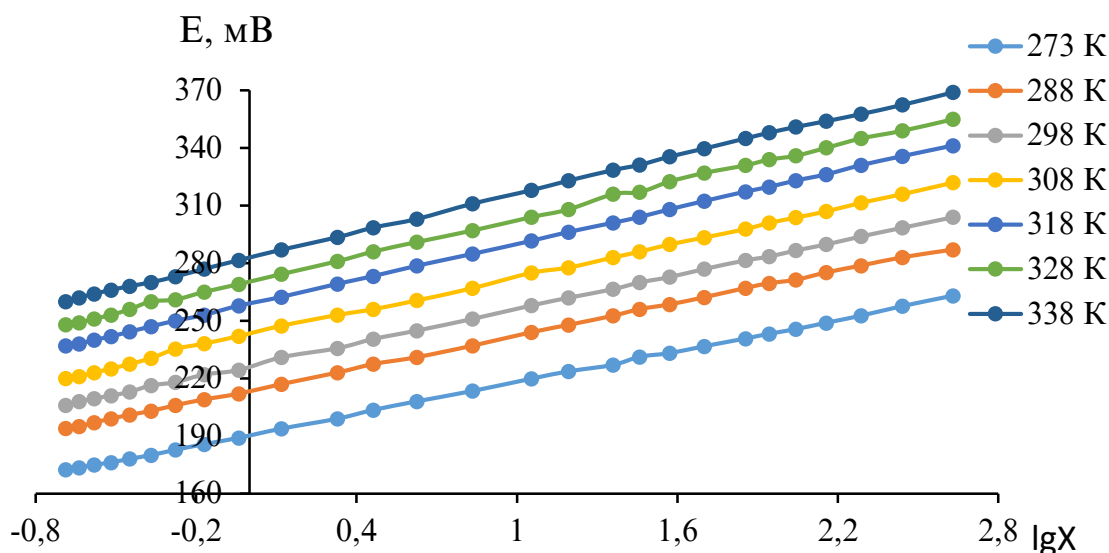
**Третья глава** посвящена изучению процессов образования комплексов Re (V) с Mtu и Eту в различных средах соляной кислоты. Исследование процессов комплексобразования в растворе проводился потенциометрическим методом.

При изучении процесса комплексобразования потенциометрическим титрованием одной из задач является определение равновесной концентрации металла или лиганда по экспериментальным результатам. Для этого, металл или лиганд должны иметь окисленную и восстановленную форму и быть обратимыми. Re(V) не имеет окисленной и восстановленной формы, при изучении комплексобразования выбираются те лиганды, которые имеют окисленную и восстановленную форму в растворе и являются обратимыми. Поэтому, целесообразно и необходимо исследование процесса обратимости Mtu и Eту, установление их стандартных потенциалов в различных средах соляной кислоты, что даёт возможность и способствует в разных средах соляной кислоты изучению процессов образования комплексов. В этом случае, происходит подобная реакция:

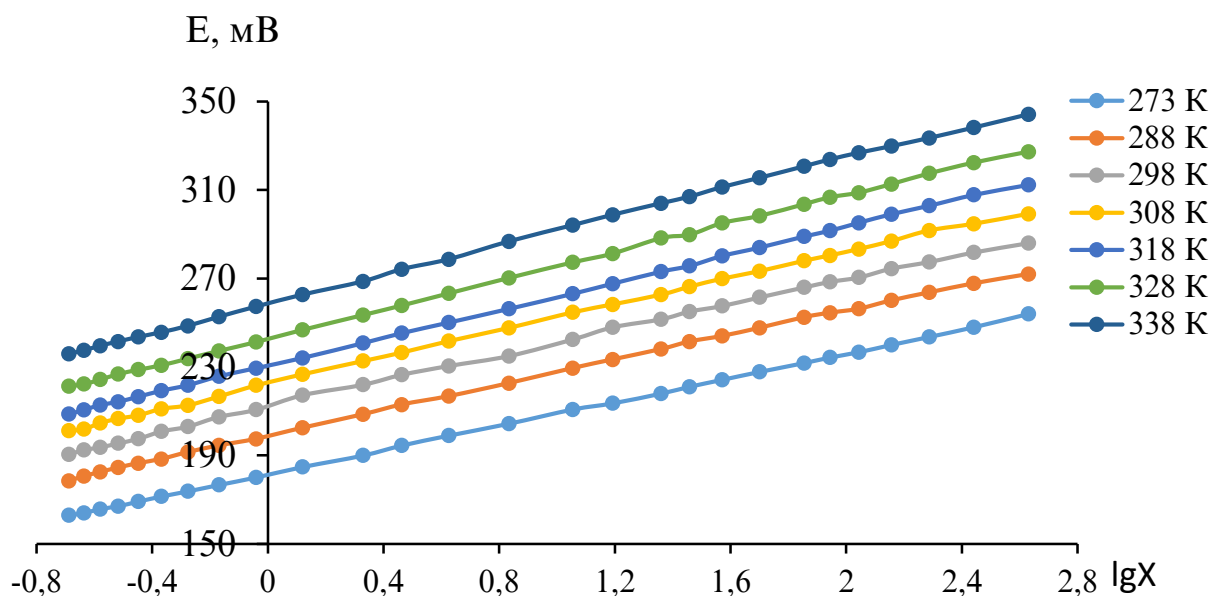


В данной реакции величина R означает CH<sub>3</sub>- и C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>- радикалов.

Графическим образом на основе окисленных форм N-метил- и N-этилтиомочевинной устанавливают значение стандартного потенциала (E<sup>0</sup>, мВ), ox-red систем, изученных лигандов по отношению к хлорсеребряному электроду (ХСЭ) – электроду сравнения. На основе полученных результатов был построен график зависимости E=f(lgX), (X=R-S-S-R/(RS)<sup>2</sup>), как показано на рисунках 1 и 2.



**Рисунок 1.** –Зависимости  $E=f(\lg X)$  окисленной и восстановленной формы Mtu в среде 6 моль/л соляной кислоты (HCl)



**Рисунок 2.** –Зависимости  $E=f(\lg X)$  окисленной и восстановленной формы Etu в среде 6 моль/л соляной кислоты (HCl)

Зависимость  $E=f(\lg X)$  показала, что во всем изученном интервале (273÷318 K) графические кривые имеет прямолинейный характер. Тангенс угла наклона меняется от 27,2 до 33,34 для Mtu, а также от 27,18 до 33,4 мВ для Etu. Эти сведения позволяют нам сделать вывод об обратимости органических веществ. Данные результаты являются очень близки к теоретическим значениям, которые рассчитаны по уравнению Нернста.

Истинные величины условного электродного потенциала ( $E^0$ , мВ) и наклоны ( $\text{tg}\alpha$ ) найдены по равенству Нернста ( $2,3RT/nF$ ). Доверительные интервалы полученных результатов найдены регрессионным анализом. Экспериментальные данные статистически обработаны с применением коэффициента Стьюдента ( $\alpha=0,95$ ). Данные результаты приведены в таблицах 1а и 1б.

**Таблица 1а.** –Величины условного электродного потенциала ( $E^0$ , мВ)- $tg\alpha$  для системы R-S-S-R/RS (RS-N–метилтиомочевина) в среде 6 моль/л HCl

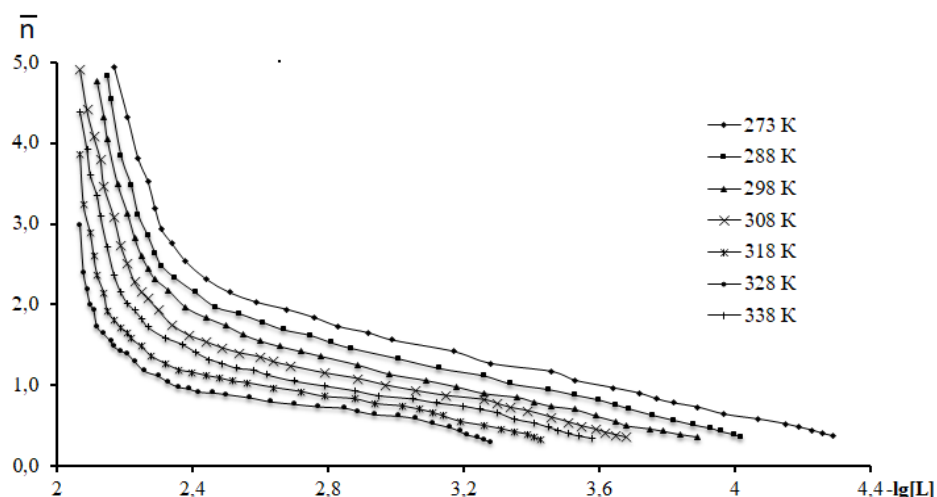
| Т,К | N-метилтиомочевина |                 |                          |            |
|-----|--------------------|-----------------|--------------------------|------------|
|     | Без учета          | XCЭ, $E^0$ , мВ | С учетом XCЭ, $E^0$ , мВ | $tg\alpha$ |
| 273 |                    | 190,54±1,90     | 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 |
| 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 |

**Таблица 1 б.** –Величины условного электродного потенциала ( $E^0$ , мВ)- $tg\alpha$  для системы R-S-S-R/RS (RS-N–этилтиомочевина) в среде 6 моль/л HCl

| Т,К | N-этилтиомочевина         |                          |             |            |
|-----|---------------------------|--------------------------|-------------|------------|
|     | Без учета XCЭ, $E^0$ , мВ | С учетом XCЭ, $E^0$ , 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 |

Основываясь на научных исследованиях и полученных результатах, можно сказать, что ox-red системы Mtu и Etu обладают устойчивыми и воспроизводимыми потенциалами. Поэтому, в дальнейшем их можно использовать в качестве обратимых электродов.

С изученным органическим веществом комплексообразование  $Re(V)$  исследовалось в широком интервале температур и концентраций HCl. Кроме того, использовались электродные лиганды, которые работали на основе N-метил- и N-этилтиомочевины. Изучены формирование комплексов  $Re(V)$  с N-метилтиомочевинной в среде 6 и 5 моль/л соляной кислоты. Эксперименты проводились в интервале температурах (273÷338 К). По результатам потециометрического титрования, рассчитывалась функция образования (n) и другие значения показатели. На основе полученных данных для определения количества присоединенных лигандов и значений  $lgK_i$  был построен график зависимости  $n=f(-lg[Mtu])$ , который для среды 6 моль/л HCl показан на рисунке 3.



**Рисунок 3.** –Кривые образования комплексов оксохлоро-Re(V) с Mtu в среде 6 моль/л HCl и температурах 273-338 К

Из кривых образования, которые приведены на рисунке 3, следует, что в системе Re(v)-Mtu/H<sub>2</sub>DMfds<sup>2+</sup>-HCl (6 моль/л)-H<sub>2</sub>O при 273-308 К формируется 5 комплексов, в диапазоне температур 318 и 328 К – 4, а при самой высокой температуре 338 К – всего 3.

В растворах 6 и 5 моль/л соляной кислоты в интервале температур 273-338 К логарифмы констант устойчивости (lgK<sub>i</sub>) комплексов рения(V) с изученным лигандом найдены из кривых образования (табл. 2 и 3).

С увеличением температуры устойчивость комплексов снижается как в среде 6 так и 5 моль/л (табл. 2 и 3). Причина в том, что процесс является экзотермическим. Процесс образования монозамещенного комплекса по сравнению с двух-, трех- и четырехзамещенными комплексами протекает с большим выделением теплоты.

**Таблица 2.** –Значения логарифмов констант (lgK<sub>i</sub>) устойчивости комплексов Re(V) с Mtu в среде 6 моль/л HCl при температурах 273 ÷338 К

| №, п/п | T, К | lgK <sub>1</sub> | lgK <sub>2</sub> | lgK <sub>3</sub> | lgK <sub>4</sub> | lgK <sub>5</sub> |
|--------|------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 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        | -                | -                |

**Таблица 3.** –Значения логарифмов констант (lgK<sub>i</sub>) устойчивости комплексов Re(V) с Mtu в среде 5 моль/л HCl при температурах 273 ÷338 К

| №, п/п | T, К | lgK <sub>1</sub> | lgK <sub>2</sub> | lgK <sub>3</sub> | lgK <sub>4</sub> | lgK <sub>5</sub> |
|--------|------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 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        | -                | -                |



С другой стороны, температура влияет на равновесие комплексообразования. С повышением температуры равновесие сдвигается в сторону начальных веществ (Me и L). Комплекс ( $ML_n$ ) диссоциирует. Если сравнить значения  $\lg K_i$  (табл. 2 с 3) полученных комплексов в среде 6 и 5 моль/л раствора HCl можно увидеть, что уменьшение концентрации соляной кислоты на 1 моль/л приводит к увеличению значения  $\lg K_i$ . Разница между концентрациями  $\lg K_1$ ,  $\lg K_2$  и  $\lg K_3$  в интервале температур 273-318 К относительно существенна, при последующих температурах незначительна. При значениях  $\lg K_4$  и  $\lg K_5$ , между концентрациями, выявленными только при температурах 273 и 308 К ( $\lg K_4$  при температуре 328 К) получены данные друг от друга не так сильно отличаются, т.е. с повышением температуры её влияние на равновесие комплексообразования незначительно. С увеличением концентрации HCl в растворе обмен ионов хлора из внутренней сферы на лиганд усложняется. Возможно, для органического лиганда из-за влияния сольватированного растворителя возникает преграда во время вхождения его во внутреннюю сферу. Поэтому, константы образования комплексных частиц при концентрации 6 моль/л HCl имеют меньшую величину, чем 5 моль/л. Установленная закономерность сохраняется во всем изученном интервале температур (273÷338 К).

В растворах 6 и 5 моль/л HCl значения термодинамических характеристик реакции формирования комплексов рения(V) с Mtu рассчитывались графическим образом. График зависимости  $\lg K_i = (1/T)$  образующихся соединений в среде 6 моль/л соляной кислоты представлен на рисунке 4. Величины энтальпии ( $\Delta H^0$ ) вычислены по тангенсу угла наклона экспериментальной кривой. Величины энтропии ( $\Delta S^0$ ) найдены из прямых оси пересечения ординат кривой. Энергия Гиббса ( $\Delta G^0$ ) рассчитана по уравнению:  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ . Эти величины приведены в таблицах 4 и 5.

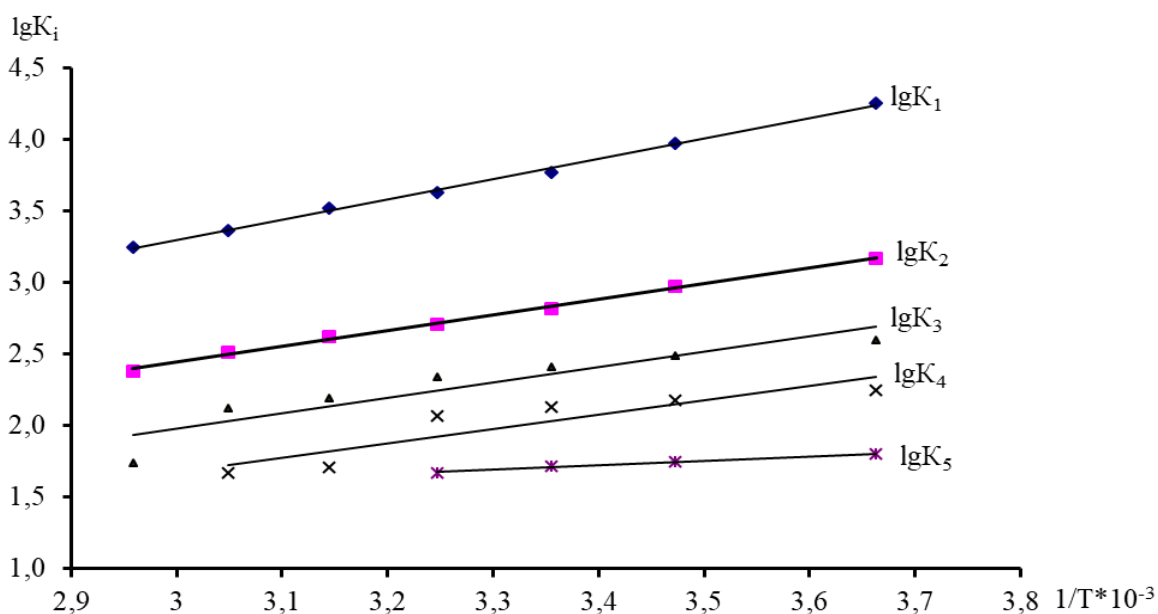


Рисунок 4. –Зависимость значений констант образования формирующихся комплексов ( $\lg K_i$ ) от ( $1/T$ )

Анализ данных таблиц 4 и 5 показывает, что величина  $\Delta H^0$  уменьшается с ростом числа связанных молекул Mtu в среде 6 и 5 М в составе комплексных соединений. Такой факт имеет место при переходе от 2-х, 3-х, 4-х - и 5-замещенных комплексов к от однозамещенным. Это означает, что больше всего тепла выделяется в окружающую среду при образовании  $[\text{ReOCl}_4\text{Mtu}]^-$  и уменьшается по мере увеличения количества молекул Mtu в комплексах. Значение  $\Delta H^0$ , также, выражает устойчивость интервала между Me-L (Re(V)-Mtu), оно также уменьшается в порядке возрастания количества Mtu, подтверждая уменьшение  $\lg K_i$  в исследуемом интервале температур. На всех стадиях значение  $\Delta G^0 < 0$ , поэтому реакция протекает самопроизвольно. Чем отрицательнее значение  $\Delta G^0$ , тем больше равновесие смещается вправо (образование  $[\text{ReOCl}_{5-n}\text{Mtu}_n]^{-2+n}$ ).

**Таблица 4.** –Величины термодинамических функций процессов комплексообразования рения(V) с Mtu в среде 6 моль/л соляной кислоты

| №, п/п | Состав комплексов                   | $\Delta H^0$ ,<br>кДж/моль | $\Delta G^0$ ,<br>кДж/моль | $\Delta S^0$ ,<br>Дж/(моль·К) |
|--------|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 1      | $[\text{ReOCl}_4\text{Mtu}]^-$      | -27,09                     | -21,68                     | -18,68                        |
| 2      | $[\text{ReOCl}_3(\text{Mtu})_2]$    | -21,05                     | -16,17                     | -16,17                        |
| 3      | $[\text{ReOCl}_2(\text{Mtu})_3]^+$  | -20,61                     | -13,48                     | -23,94                        |
| 4      | $[\text{ReOCl}(\text{Mtu})_4]^{2+}$ | -19,24                     | -11,62                     | -25,59                        |
| 5      | $[\text{ReO}(\text{Mtu})_5]^{3+}$   | -5,80                      | -9,76                      | 13,3                          |

**Таблица 5.** –Величины термодинамических функций процессов комплексообразования рения(V) с Mtu в среде 5 моль/л соляной кислоты

| №, п/п | Состав комплексов                   | $\Delta H^0$ ,<br>кДж/моль | $\Delta G^0$ ,<br>кДж/моль | $\Delta S^0$ ,<br>Дж/(моль·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                         |

При вхождении 2-х, 3-х, 4-х и 5 ти- N-метилтиомочевины они смещаются ионами хлора. Из внутренней сферы освобождаются ионы хлора. Что с повышением количества частиц в результате вхождения молекул Mtu и высвобождения ионов хлора, беспорядок в системе увеличивается, т. е. значение  $\Delta S^0$  смещается в положительную сторону.

Как видно из представленных таблиц, значения  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  и  $\Delta G^0$  комплексов, полученных в среде 5 М соляной кислоты, малы по сравнению с такими значениями, полученными в среде 6М. По этим значениям можно сказать, что образование комплексов лучше протекает в кислой среде 5 М.

## Исследование процессов комплексообразования Re(V) с N-этилтиомочевиной в среде 5 и 6 моль/л HCl

Было показано, что процесс окисления и восстановления лигандного электрода, состоящего из N-этилтиомочевины и ее окисленной формы, являются обратимыми процессами и использование данного факта дало возможность исследовать ход комплексообразования Re(V) с исследуемыми лигандами при различных температурах и разных концентрациях HCl. Для выявления процесса координации между Re(V) и Eту в растворе 6 моль/л соляной кислоты проводили окисление и восстановление её формы титрованием раствора  $[H_2ReOCl_5]$  в электрохимической ячейке. В случае потенциометрического титрования наблюдалось увеличение потенциала системы и различные изменения цвета раствора с увеличением концентрации ионов  $Re^{5+}$ . Увеличение потенциала свидетельствует о том, что в процессе комплексообразования участвует восстановленная форма лиганда с Re(V) и появлением различных типов окраски раствора обусловлено поэтапного связывания Eту с Re(V). Эти закономерности наблюдались во всех температурных интервалах. По изменению потенциала системы ( $\Delta E$ ) при титровании рассчитывается равновесное значение концентрации лиганда ( $[Eту]$ ), используя которое, а также и начальную концентрацию Re(V), Eту можно найти величину функции образования. На основе рассчитанных значений для определения количества Eту, присоединенные Re(V) и значения констант образования комплексов построены графики зависимости  $n=f(-\lg[Eту])$  (кривые образования). На рисунке 5 приведены графики зависимости  $n=f(-\lg[Eту])$  комплексов рения(V) с Eту в среде 6 моль/л HCl.

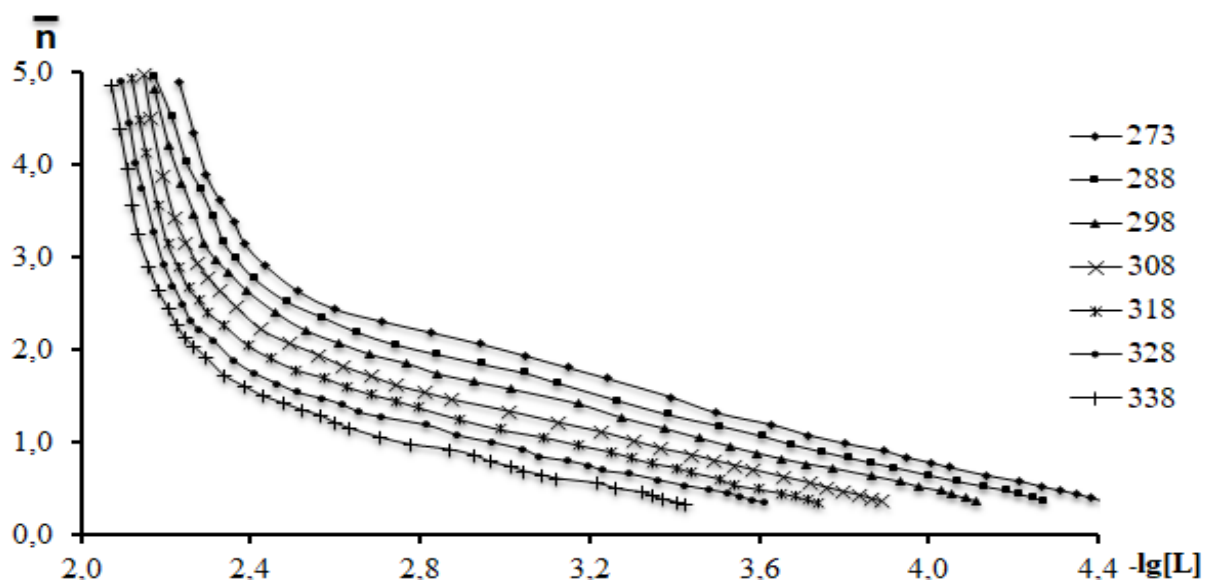


Рисунок 5. –Зависимости  $n=f(-\lg[Eту])$  комплексов рения(V) с Eту в среде 6 моль/л HCl

Как видно из данной кривой, при всех интервалах температур значение  $n$  имеет наклон до 5, что обусловлено координацией 5 молекул Eту. Если мы сравним координационное число Mту и Eту с Re(V), то можно сказать, что

помимо температуры на это число также влияют радикалы. Например, при формировании комплексов  $\text{Re(V)}$  с  $\text{Mtu}$  координируется при 273-308 К только 5 молекул лиганда, 4 при 318-328 К и 3 при 338 К. Следует отметить, при образовании комплексов  $\text{Re(V)}$  с  $\text{Etu}$  при всех температурах присоединяются 5 молекул  $\text{Etu}$ . Кроме того, кривые образования не меняют своей формы при увеличении температуры. Они движутся в направлении малого количества- $\lg[\text{Etu}]$ . Такой экспериментальный факт говорит о равномерном формировании комплекса в системе  $\text{Re(V)}-\text{Etu}/\text{H}_2\text{DEfds}^{2+}$ - 6 моль/л  $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$  в интервале температур 273-÷338 К.

Величины  $\lg K_i$  комплексов  $\text{Re(V)}$  с  $\text{N}$ -этилтиомочевинной ( $\text{Etu}$ ) при 6 и 5 моль/л соляной кислоты, получены по кривым образования (табл. 6 и 7).

**Таблица 6.** –Значения  $\lg K_i$  комплексов  $\text{Re(V)}$  с  $\text{N}$ -этилтиомочевинной ( $\text{Etu}$ ) при 6 моль/л соляной кислоты в интервале температур от 273 до 338 К

| №, п/п | T, К | $\lg K_1$ | $\lg K_2$ | $\lg K_3$ | $\lg K_4$ | $\lg K_5$ |
|--------|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 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 |

**Таблица 7.** –Значения  $\lg K_i$  комплексов  $\text{Re(V)}$  с  $\text{N}$ -этилтиомочевинной ( $\text{Etu}$ ) при 5 моль/л соляной кислоты в интервале температур от 273 до 338 К

| №, п/п | T, К | $\lg K_1$ | $\lg K_2$ | $\lg K_3$ | $\lg K_4$ | $\lg K_5$ |
|--------|------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1      | 273  | 4,87±0,02 | 3,77±0,03 | 2,76±0,07 | 2,41±0,02 | 2,31±0,02 |
| 2      | 288  | 4,60±0,05 | 3,54±0,07 | 2,67±0,03 | 2,37±0,03 | 2,28±0,02 |
| 3      | 298  | 4,40±0,04 | 3,30±0,03 | 2,55±0,04 | 2,31±0,02 | 2,23±0,04 |
| 4      | 308  | 4,25±0,04 | 3,15±0,07 | 2,43±0,04 | 2,27±0,03 | 2,20±0,03 |
| 5      | 318  | 4,02±0,10 | 2,93±0,06 | 2,37±0,03 | 2,22±0,04 | 2,16±0,03 |
| 6      | 328  | 3,67±0,04 | 2,71±0,03 | 2,29±0,02 | 2,19±0,01 | 2,13±0,02 |
| 7      | 338  | 3,52±0,04 | 2,64±0,05 | 2,24±0,05 | 2,16±0,03 | 2,11±0,02 |

Как и все химические вещества, сложные соединения также строят свою структуру таким образом, чтобы укрепить центральный атом и лиганды за счет образования связей металл-лиганд, избегая при этом неустойчивые взаимодействия, такие как стерическое отталкивание. Из приведенных в таблицах 6 и 7 значений видно, что при увеличении количества молекул  $\text{Etu}$  при всех интервалах температур устойчивость координационных соединений уменьшается. Это может быть связано с последовательным проникновением молекул органического вещества во внутренние сферы. Потому что молекулы  $\text{Etu}$ , расположенные рядом с атомом  $\text{Re(V)}$ , ограничивают способность связываться последующих молекул  $\text{Etu}$ . Происхождение реакции замещения  $\text{Etu}$  с ионами хлора соединения  $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$ , образование комплекса  $[\text{ReO}(\text{Etu})_5]^{3+}$  и его вероятная структура приведены ниже:



При сравнении значения термодинамических функций комплексов, образующихся в растворе 5 моль/л HCl (табл. 9), с значениями, полученными в среде 6 моль/л HCl (табл. 8), можно выявить некоторые закономерности. По мере увеличения количества молекул Eту в комплексе значения  $\Delta H^0$ ,  $\Delta G^0$  и  $\Delta S^0$  постепенно смещаются от отрицательных значений к положительным. Но во всех случаях есть разница. Например, значения  $\Delta H^0$  первой, второй, третьей и четвертой комплексных частиц, полученных в среде 6 моль/л HCl, равны -30,83; -22,74; -13,08 и -8,72 кДж/моль, тогда как при 5 моль/л HCl получены значения: -36,48; -28,22; -15,63 и -10,30 кДж/моль. Значения  $\Delta G^0$  и  $\Delta S^0$  для первой комплексной частицы в среде 6 М равны  $\Delta G^0 = -22,94$  кДж/моль и  $\Delta S^0 = -16,42$  Дж/(моль·К), а в среде 5 М получены значения  $\Delta G^0 = -25,35$  кДж/моль и  $\Delta S^0 = -37,38$  Дж/(моль·К).

Сравнение результатов показывает, что при переходе из среды 6 М в 5 М HCl значения  $\Delta S^0$  значительно отличаются от  $\Delta H^0$  и  $\Delta G^0$ . Исходя из этой большой разницы  $\Delta S^0$ , можно сказать, что процесс комплексообразования в системе протекает более порядочно в среде 5 М, чем 6 М. Из этих экспериментальных результатов, можно сделать вывод, что при уменьшении концентрации соляной кислоты при исследовании реакций комплексообразования в исследуемой системе Re(V)-Eту/H<sub>2</sub>DEfds<sup>2+</sup>-n моль/л HCl-H<sub>2</sub>O» происходит образование стабильных комплексов и благоприятных условий для прохождения процесса.

## ВЫВОДЫ

1. Обратимое окисление-восстановление N-метила и N-этилтиомочевины в растворах соляной кислоты в интервале температур (273÷338 К) изучено методом потенциометрического титрования. Исследованиями установлено, что ox/red системы Mту и Eту обладают воспроизводимым и устойчивым потенциалом. Выявлено, что величина стандартного электродного потенциала N-метилтиомочевины ( $E^0 = 448,53$  мВ) больше, чем N-этилтиомочевины ( $E^0 = 433,60$  мВ). Обработанные ox/red электроды рекомендуются для использования в электрохимических процессах в интервале температур 273÷338 К [А-3].
2. Для изучения процессов образования комплексов Re(V) впервые предложенные электроды лигандного типа на основе Mту и Eту. Экспериментально установлено, что в системе Re(V)-Mту/H<sub>2</sub>DMfds<sup>2+</sup>-5(6) моль/л HCl-H<sub>2</sub>O в интервале температур 273÷308 К образовалось 5 комплексов. В следующем интервале 318÷328 К—4 комплекса и в конце, при 338 К- 3 комплекса. В системе Re(V)-Eту/H<sub>2</sub>DEfds<sup>2+</sup>- (3-6 моль/л) HCl-H<sub>2</sub>O при изученном интервале температурах (К) формируются 5 комплексов [А-1-А-13].
3. Значения ступенчатых констант устойчивости комплексов Re(V) с Mту и Eту определены с применением метода Бьеррума. Было обнаружено, что с уменьшением концентрации кислоты повышается

стабильность образующихся соединений при всех изученных температурах. Увеличение температуры приводит к уменьшению устойчивости комплексов рения(V) во всех исследуемых средах HCl. Выявлено, что значения констант устойчивости соединений Re(V)-Mtu меньше, чем Re(V)-Etu [A-1-A-13].

4. С помощью уточнённых значений величины логарифмов констант устойчивости ( $\lg K_i$ ) образующихся в растворе комплексов во всех средах HCl были рассчитаны величины термодинамических функций ( $\Delta H^0$ ,  $\Delta G^0$ ,  $\Delta S^0$ ) процессов комплексообразования. Величины  $\Delta H^0$  и  $\Delta G^0$  имеют значения со знаком минус при всех ступенях. Данные величины свидетельствуют об устойчивости комплексов и направлении реакции комплексообразования. Выявлено, что при освобождении лабильного хлорид-иона, расположенного во внутренней координационной сфере комплекса  $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$ , беспорядок в системе возрастает. Это связано с положительными значениями энтропии. Происходящее явление способствует образованию комплексов [A-3, A-4, A-13].

#### **Рекомендации по практическому применению результатов исследования**

- результаты и полученные данные научной работы, свидетельствующие об обратимости окислительно-восстановительных электродов лигандного типа на основе N-метилтиомочевины и N-этилтиомочевины в сильнокислых растворах HCl (3-6 моль/л) и широком интервале температур (273-338 К) рекомендуются для исследования процессов образования комплексов изученных органических лигандов с другими металлами в растворе, как с металлами не обратимы со своими ионами ( $\text{Me}^0/\text{Me}^{n+}$ ), так и между ионами ( $\text{Me}^+/\text{Me}^{n+}$ );
- результаты по константам устойчивости комплексов и величины термодинамических функций комплексных соединений Re(V)-Mtu и Re(V)-Etu будут использованы в качестве литературных данных и для сравнения с другими научными результатами по комплексным соединениям Re(V) с алкилпроизводными тиомочевины;
- результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс на кафедре физической и коллоидной химии ТНУ (имеется акт внедрения).

#### **По теме диссертации опубликованы следующие авторские материалы, которые охватывают содержание и основные положения диссертации:**

##### **1. Статьи в рецензируемых научных журналах ВАК при Президенте Республики Таджикистан:**

[1-A]. 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. Научные статьи, опубликованные в научных журналах, материалах конференций, симпозиумов и семинаров:**

[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 273K / **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-А]. **Джамолиддинов, Ф.Дж.** Изучение процессов комплексообразования Re(V) с N-этилтиомочевинной при 273-338K / Ф.Дж. Джамолиддинов, 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-А]. **Джамолиддинов, Ф. Дж.** Процессы комплексообразования Re(V) с N-этилтиомочевинной в среде 5 м HCl при температуре 273 К / Ф. Дж. Джамолиддинов, 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-А]. **Джамолиддинов, Ф. Дж.** Исследование процесса комплексообразования  $\text{Re(V)}$  с N-этилтиомочевинной в среде 5 м  $\text{HCl}$  при температуре 298 К / Ф. Дж. Джамолиддинов, Дж.А. Давлатшоева //Материалы международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения». -Душанбе, 2018. –С.96-97.

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

[11-А]. **Джамолиддинов, Ф. Дж.** Изучение процесса комплексообразования  $\text{Re(V)}$  с N-этилтиомочевинной при 288К / Ф. Дж. Джамолиддинов, 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]. **Джамолиддинов, Ф. Ч.** Омӯзиши раванди комплексҳосилшавии  $\text{Re(V)}$  бо N-этилтиомочевина дар ҳудуди ҳароратҳои 273-338 К ва муҳити 5 мол/л  $\text{HCl}$  / Ф. Ч. Джамолиддинов, 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 оксохлоро-рения(V) в среде 6 М  $\text{HCl}$  при температуре 273-338 К/ Ф. Дж. Джамолиддинов// Вестник Педагогического университета. Естественные науки. 2022. № 2 (14). С. 138-146.

## АННОТАТСИЯИ

диссертатсияи Чамолиддинов Фахриддин Чамолиддинович дар мавзуи  
“Таҳқиқи равандҳои комплексҳосилшавии рений(V) бо N–метил- ва N–  
этилтиомочевина” барои дарёфти дараҷаи номзади илмҳои химия аз рӯи  
ихтисоси 02.00.04-химияи физикӣ

**Калидвожаҳо:** рений(V), N–метилтиомочевина, N–этилтиомочевина, лигандҳои электродӣ, бузургҳои термодинамикӣ, устувории комплексҳо, қачхаттаи ҳосилшавӣ, титронидани потенциометрӣ, зарраҳои комплексӣ.

**Объекти таҳқиқот:** электродҳои баргардандаи Mtu, Eту ва шаклҳои оксидшудаи он (бис-N-метилформаидиндисулфид ( $H_2DMfds^{2+}$ ) ва бис-N-этилформаидиндисулфид ( $H_2DEfds^{2+}$ )), усули титронидани потенциометрӣ бо истифодаи элементи гальвани Pt, Red/Ox//AgCl/Ag гузаронида шуд, ки дар ин ҷо Red-Mtu ва Eту, Ox- бис-N-метилформаидиндисулфид ( $H_2DMfds^{2+}$ ) ва бис-N-этилформаидиндисулфид ( $H_2DEfds^{2+}$ ).

**Мақсади таҳқиқот:** таҳқиқи хосиятҳои ox-red, махсусан шаклҳои оксидшудаи N-метилтиомочевина ва N-этилтиомочевина, ки барои коркард ва созмони 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.

**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 Eту аз концентратсияҳои 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.

**Дараҷаи истифода:** Электродҳои оксиду барқароршавии коркард кардашуда барои равандҳои электрохимиявӣ аҳамияти муҳим доранд. Қиматҳои константаҳо ва функсияҳои термодинамикии пайвастаҳои комплекси ҳосилшудаи рений(V) бо Mtu ва Eту ҳамчун маводи маълумотӣ истифода хоҳанд шуд.

**Татбиқи натиҷаҳои 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 Eту дар муҳитҳои гуногуни кислотаи гидрогенхлорид муайяншуда ҳамчун маводи маълумотӣ истифода бурда мешавад.

## АННОТАЦИЯ

диссертации Джамолиддинова Фахриддина Джамолиддиновича  
на тему: “Исследование процессов комплексообразования рения(V) с N-метил- и N-этилтиомочевиной” на соискание ученой степени кандидата  
химических наук по специальности

02.00.04-физическая химия

**Ключевые слова:** рений(V), N-метилтиомочевина, N-этилтиомочевина, электродные лиганды, термодинамические величины, устойчивость комплексов, кривая образования, потенциометрическое титрование, комплексные частицы.

**Объект исследования:** обратимый электрод Mtu, Eту и его окисленные формы (бис-N-метилформамидиндисульфид ( $H_2DMfds^{2+}$ ) и бис-N-этилформамидиндисульфид ( $H_2DEfds^{2+}$ )), был проведен метод потенциометрического титрования с использованием гальванического элемента Pt, Red/Ox//AgCl/Ag, где: Red-Mtu и Eту, Ox - бис-N-метилформамидиндисульфид ( $H_2DMfds^{2+}$ ) и бис-N-этилформамидиндисульфид ( $H_2DEfds^{2+}$ ).

**Цель исследования:** изучение ox-red свойств, особенно окисленных форм N-метилтиомочевины и N-этилтиомочевины, которые очень важны и ценны для создания и разработки новейших электродов (лигандных), процессов комплексообразования рения(V) с применением этих электродов, определения констант образования комплексов, термодинамических характеристик, влияния концентрации HCl, а также температуры на количестве комплексов и их стабильность.

**Научная новизна исследований.** Впервые была установлена обратимость новых электродов лигандного типа на основе N-метилтиомочевины и N-этилтиомочевины, их окисленных форм. Определены закономерности изменения значений констант устойчивости координационных соединений Re(V) с Mtu и Eту от разной концентрации соляной кислоты и температуры. В результате проведенных исследований установлено, что присутствие метильного и этильного радикалов в молекуле тиомочевины приводит к возрастанию устойчивости комплексных форм N-метилтиомочевины и N-этилтиомочевины с рением (V). С использованием ступенчатых констант образования комплексных частиц, вычислены значения изменения термодинамических потенциалов, что дало возможность определить самопроизвольное протекание реакций комплексообразования в условиях эксперимента.

**Степень использования:** обработанные окислительно-восстановительные электроды имеют важное значение для электрохимических процессов. Значения констант и термодинамические функции полученных комплексных соединений рения(V) с Mtu и Eту будут использоваться в качестве базы данных.

**Применение результатов исследования:** обработанные окислительно-восстановительные электроды имеют решающее значение для электрохимических процессов и широко используются при изучении равновесия реакций комплексообразования потенциометрическим методом. В качестве исходных материалов используются значения и термодинамические функции полученных комплексных соединений рения(V) с Mtu и Eту в различных средах хлористоводородной кислоты.

## ANNOTATION

**dissertation of Jamoliddinov Fakhridin Jamoliddinovich**  
**on a theme: “Research of processes of complexation of rhenium(V) with N-methyl- and N-ethylthiourea” on competition of a scientific degree of the candidate of chemical sciences on specialty**  
**02.00.04-physical chemistry**

**Key words:** rhenium(V), N-methylthiourea, N-ethylthiourea, electrode ligands, thermodynamic values, stability of complexes, formation curve, potentiometric titration, complex particles.

**Object of study:** reversible electrode Mtu, Etu and its oxidized forms (bis-N-methylformamidine disulfide ( $H_2DMfds^{2+}$ ) and bis-N-ethylformamidine disulfide ( $H_2DEfds^{2+}$ )), a potentiometric titration method was carried out using a Pt, Red/Ox//AgCl/Ag galvanic cell, where: Red-Mtu and Etu, Ox are bis-N-methylformamidine disulfide ( $H_2DMfds^{2+}$ ) and bis-N-ethylformamidine disulfide ( $H_2DEfds^{2+}$ ).

**The aim of the research:** the study of oxidized forms of N-methylthiourea and N-ethylthiourea, which are very important and valuable for the creation and development of new electrodes (ligand electrodes), processes of complexation of rhenium(V) with the use of these electrodes, determination of constants of complexes formation, thermodynamic characteristics, influence of HCl concentration as well as temperature on the number of complexes and their stability.

Scientific novelty of the research. The reversibility of new ligand-type electrodes based on N-methylthiourea and N-ethylthiourea and their oxidized forms was established for the first time. The regularities of change of values of stability constants of coordination compounds Re(V) with Mtu and Etu from different concentration of hydrochloric acid and temperature were determined. It was found that the presence of methyl and ethyl radicals in the thiourea molecule leads to an increase in the stability of the complex forms of N-methylthiourea and N-ethylthiourea with rhenium(V). Using the step constants for the formation of complex particles, the values of changes in thermodynamic potentials were calculated, which made it possible to determine the spontaneous occurrence of complexation reactions under experimental conditions.

**Extent of use:** treated redox electrodes are important for electrochemical processes. The values of constants and thermodynamic functions of the obtained complex compounds of rhenium(V) with Mtu and Etu will be used as a database.

**Application of the research results:** the treated redox electrodes are crucial for electrochemical processes and are widely used in studying the equilibrium of complexation reactions by potentiometric method. The values and thermodynamic functions of the obtained complex compounds of rhenium(V) with Mtu and Etu in different media of hydrochloric acid are used as starting materials.