

Ба ҳуқуқи дастнавис

САФАРОВ САЙМУҲАМАД ИСЛОМОВИЧ

**ПАЙВАСТҲОИ КОМПЛЕКСИИ РЕНИЙ (V) БО N,N –
ДИЭТИЛТИОМОЧЕВИНА ВА N - АТСЕТИЛТИОМОЧЕВИНА**

АВТОРЕФЕРАТИ

**диссертатсия барои дарёфти дараҷаи илмии номзади илмҳои химия
аз рӯи ихтисоси 02.00.01 – химияи ғайриорганикӣ**

Душанбе – 2021

Кори диссертатсионӣ дар кафедраи химияи ғайриорганикии факултети химияи Донишгоҳи миллии Тоҷикистон иҷро шудааст.

Роҳбарони илмӣ:

Аминҷонов Азимҷон Олимович

узви вобастаи АМИ ҚТ, доктори илмҳои химия, профессор

Қурбонова Фируза Шамсуллоевна,
номзади илмҳои химия, дотсенти кафедраи химияи таҳлилии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон

Муқарризони расмӣ:

Раҷабов Умаралӣ, доктори илмҳои химия, профессор, мудир кафедраи химияи фарматсевтӣ ва заҳршиносии МТД “Донишгоҳи давлатии тиббии Тоҷикистон ба номи Абӯалӣ ибни Сино”

Қумаев Маъруфҷон Тағоймуротович,
номзади илмҳои химия, дотсенти кафедраи химияи умумӣ ва ғайриорганикии Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба номи С.Айнӣ

Муассисаи пешбар:

Кафедраи химия умумӣ ва ғайриорганикии Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи акад. М.С. Осимӣ

Ҷимояи диссертатсия “**21**” **октябри соли 2021** соати **10:00** дар ҷаласи Шӯрои диссертатсионии БД. КОА-003 назди Донишгоҳи миллии Тоҷикистон баргузор мегардад. Суроға: 734025, ш.Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ, 17. Донишгоҳи миллии Тоҷикистон, бинои асосӣ, толори Шӯрои илмӣ-методӣ. E-mail: kfk1964@mail.ru

Бо мухтавои диссертатсия тавассути сомонаи www.tnu.tj ва дар китобхонаи марказии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон бо нишони 734025, ш.Душанбе, хиёбони Рӯдакӣ 17 шинос шудан мумкин аст.

Автореферат « соли 2021 фиристода шуд.

Котиби илмии Шӯрои диссертатсионӣ, номзади илмҳои химия, дотсент

Давлатшоева Ҷ.А.

1. Тавсифи умумии диссертатсия

Муҳимияти мавзӯ ва зарурати баргузории таҳқиқот. Дар замони муосир соҳаи саноат, катализ ва тибро номбар кардан душвор аст, ки дар онҳо пайвастиҳои координатсионӣ мавриди истифода қарор нашошта бошанд. Пайвастиҳои координатсионӣ на ин ки дар илм, балки дар равандҳои фаъолияти ҳаёти инсонҳо, ҳайвонот, инчунин растаниҳо нақши муҳим мебозанд. Дар баробари ин, синтез ва таҳқиқи пайвастиҳои нави координатсионӣ дар асоси ҳосилаҳои тиомочевина бо металлҳои гуногун, ки дар химияи координатсионӣ нақши хос доранд, яке аз вазифаҳои муҳим ба ҳисоб меравад. Қобилияти донории гуногуни атомҳои нитроген ва сулфури молекулаи лигандҳои ин синф чихати ташаккули структура ва хосиятҳои пайвастиҳо нақши басо муҳимро мебозад. Маҳдудияти пайвастиҳои комплекси рений (V) бо тиомочевинаҳо имконият намедихад, ки қонуниятҳои муайяно ҳангоми тағйирёбии хосиятҳои физикӣ-химиявӣ онҳо вобаста аз омилҳои гуногун муқаррар намоянд. Барои химияи рений инчунин омӯзиши равандҳои мубодилаи тарафайни лигандҳо дар муҳитҳои гуногун кам омӯхта шудааст. Новобаста ба корҳои сершумор оид ба синтез, омӯзиши хосиятҳои физикӣ-химиявӣ ва сохти пайвастиҳои комплекси рений (V) бо лигандҳои органикӣ корҳо дар ин самт ба таври кофӣ омӯхта нашудаанд. Натиҷаи корҳои илмӣ оид ба таркиб ва сохти пайвастиҳои комплекси рений, ки дар адабиёт оварда шудаанд, баҳсталаб буда, қонуниятҳои муайян дар тағйирёбии хосиятҳои физикӣ-химиявӣ ин пайвастиҳо вобаста ба табиати лигандҳо қариб дида намешавад.

Дар адабиёт оид ба пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина маълумотҳо мавҷуд нестанд. Аз ин лиҳоз, коркарди усулҳои синтези пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина, омӯзиши устувории пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина дар маҳлул ва муайян кардани собатаҳои ҳосилшавии зарраҳои комплексӣ масъалаи мубрам ба ҳисоб меравад. Инчунин, масъалаҳо, ки ба омӯзиши таъсири пайвастиҳои комплекси рений (V) ба хосиятҳои физикӣ-механикӣ, электрофизикӣ, устуворӣ ба рӯшноӣ ва ғ. алоқаманданд, кам омӯхта шудааст. Масъалаҳо, ки ба онҳо рисолаи диссертатсионии мазкур бахшида шудааст, барои инкишофи химияи координатсионӣ аҳамияти муҳими назариявӣ ва амалӣ доранд, ки мубрамияти таҳқиқотро муайян мекунад.

Дарачаи азхудшудаи масъалаи илмӣ ва заминаҳои назариявӣ методологии таҳқиқот. Оид ба комплексҳосилкунии рений ва омӯзиши ҳосилшавии пайвастиҳои комплексӣ дар асоси тиомочевина ва ҳосилаҳои он корҳои як қатор олимони ватанию хориҷӣ бахшида шудааст. Дар корҳои Котегов, К.В., Аҳмедов К.У., Фадеева Н.В., Евтеев Л.И., Буслаев Ю.А., Гагиева С.Ч., Ходашова Т.С., Савелева З.А., Сибирская В.В., Болога О.А., Харитонов Ю.Я., Присяжнюк А.И., Конунова С.Б. ва дигарон комплексҳосилкунии рений ва дигар металлҳо бо лигандҳои нитроген- ва сулфурдор, инчунин бо баъзе ҳосилаҳои тиомочевина

таҳқиқ карда шудааст. Қайд шудааст, ки вобаста аз шароити реаксионӣ, табиати металл ва лиганд, инчунин муҳит пайвастиҳои комплекси таркибашон гуногун ҳосил мешаванд. Сохт, таркиб ва хосиятҳои пайвастиҳои координатсионӣ бо тарикаҳои гуногуни физикӣ-химиявӣ (спектроскопияи ИС, кондуктометрия, таҳлили рентгенӣ-фазаӣ (ТРФ), термографӣ) муайян карда шудаанд. Оид ба комплексҳосилкунии $Re(V)$ ва $Mo(V)$ бо баъзе ҳосилаҳои тиомочевина дар корҳои Аминҷонов А.А., ва Азизкулова О.А. маълумот оварда шудааст. Дар баробари ин, таҳлили муфассали адабиёт нишон дод, ки маълумотҳо оид ба синтез ва таҳқиқи пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина, таъсири концентратсия (HCl) ба устуворӣ, инчунин бузургиҳои термодинамикии онҳо маълумот мавҷуд нест.

Тавсифи умумии таҳқиқот

Ҳадафи таҳқиқот. Ҳадафи таҳқиқот ба коркарди усулҳои синтези пайвастиҳои координатсионии рений (V) бо N,N - диэтилтиомочевина дар муҳити кислотаи хлориди концентратсияш гуногун, омӯзиши хосиятҳои физикӣ-химиявии пайвастиҳои ҳосилшуда, коркарди электроди нави лигандӣ дар асоси N,N - диэтилтиомочевина ва шакли оксидшудаи он, муайянкунии устувории пайвастиҳои комплекси ҳосилшудаи рений (V) бо N,N -диэтилтиомочевина, омӯзиши хосиятҳои термодинамикӣ, таъсири концентратсияи HCl ба раванди комплексҳосилшавӣ ва ҷустуҷӯи ҷабҳаҳои истифодаи онҳо асос карда шудааст.

Объекти таҳқиқот: Пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина, системаи $Re(V)$ – N,N -диэтилтиомочевина (N -атсетилтиомочевина)– HCl .

Мавзӯи таҳқиқот: Синтез ва таҳқиқи пайвастиҳои координатсионии рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина ва N – атсетилтиомочевина .

Масъалаҳои таҳқиқот: Барои ноил шудан ба ҳадафи гузошташуда чунин масъалаҳо ҳал шуданд:

-коркарди шароити оптималии синтези пайвастиҳои нави координатсионии рений (V) бо N,N - диэтилтиомочевина; муайян намудани сохт, таркиб ва хосияти пайвастиҳои комплекси ҳосилшуда бо усулҳои физико-химиявӣ;

-таҳқиқи раванди оксидшавии N,N - диэтилтиомочевина дар маҳлули HCl бо истифода аз усули потенциометрӣ. Муайянкунии бузургиҳои потенциали электродӣ вобаста аз ҳарорат;

-бо истифода аз электроди коркардшуда омӯзиши раванди комплексҳосилкунии $Re(V)$ бо N,N - диэтилтиомочевина дар ҳудуди васеи ҳарорат ва концентратсияи HCl ;

-муайянкунии таркиб ва собатаҳои устувории пайвастиҳои комплекси $Re(V)$ бо N,N – диэтилтиомочевина (N -атсетилтиомочевина); муқарраркунии таъсири концентратсияи HCl ва ҳарорат ба устуворӣ ва термодинамикаи раванди ҳосилшавии комплексҳо. Ҳисоб намудани функцияҳои термодинамикии (ΔG , ΔH , ΔS) раванди комплексҳосилшавӣ ва нишон додани саҳми бузургиҳои ΔH ва

ΔS дар худ ба худ гузаштани реаксия;

- омӯзиши хосиятҳои механикӣ ва электризатсияшавии диатсетати селлюлоза бо иловаи N,N - диэтилтиомочевина ва пайвастиҳои комплекси синтезкардашуда;

Усули таҳқиқот. Рений, ионҳои хлор ва бром дар таркиби пайвастиҳои комплексӣ бо усули гравиметрӣ таҳлил карда шуданд. Сулфур, нитроген, оксиген ва гидроген бо тариқаи хроматографияи газӣ дар асбоби «varioMICROCNHS» муайян карда шуд. Таҳқиқоти спектроскопияи ИС пайвастиҳои комплекси синтезкардашуда дар асбоби «Спекорд – IR - 75» фирмаи «SHIMADZU» гузаронида шуд. Барои омӯзиши хосиятҳои пайвастиҳои комплексӣ тариқаҳои потенциометрӣ, дериватографӣ ва рентгенографӣ истифода шуданд. Рентгенограммаҳои пайвастиҳои комплексӣ дар камераҳои Дебай дар фотопленаи ҳамвор бо истифода аз дифрактометри «ДРОН - 3» мавриди омӯзиш қарор гирифтанд.

Соҳаи таҳқиқот. Химияи координатсионӣ: синтез ва таҳқиқи пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N-диэтилтиомочевина; омӯзиши раванди комплексҳосилкунии рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина ва N-атсетилтиомочевина дар маҳлули HCl ва муайянкунии параметрҳои моделии пайвастиҳои комплекси ҳосилшуда.

Марҳилаҳои таҳқиқот.

Дар марҳилаи аввал (солҳои 2015-2016) таҳлили адабиёт оид ба мавзӯи кор амалӣ гардида, мубрамият, ҳадаф ва вазифаҳои таҳқиқот бозгӯӣ карда шуд.

Дар марҳилаи дуюм (солҳои 2017-2018) бо усули титронии потенциометрӣ равандҳои комплексҳосилкунии рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина (N-атсетилтиомочевина) дар ҳудуди васеи концентратсияи HCl дар ҳароратҳои гуногун таҳқиқ карда шуд.

Дар марҳилаи сеюм (солҳои 2019-2020). Синтези пайвастиҳои координатсионӣ ба роҳ монда шуда, пайвастиҳои комплекси синтезкардашуда бо усулҳои физикӣ-химиявӣ таҳқиқ карда шуданд.

Дар марҳилаи чорум (солҳои 2020-2021). Натиҷаи корҳои эксперименталии бадастомада ба таври мукамал таҳлил гардида, дар асоси онҳо ҳулосаҳои илмӣ бароварда шуда, диссертатсия таҳия карда шуд.

Пойгоҳи асосии иттилоот ва озмоиши таҳқиқот

Кори диссертатсионӣ тибқи нақшаи КИТ дар кафедраи химияи ғайриузвии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон таҳти қайди рақами давлатӣ 0.1 07.0 ТД 601 иҷро шудааст.

Эътимоднокии натиҷаҳо. Эътимоднокии натиҷаҳои бадастовардашуда бо истифодаи тариқаҳои муосири физикӣ-химиявӣ ва коркарди статистикии натиҷаҳо таъмин ва асоснок карда шудааст.

Навгониҳои илмӣ таҳқиқот. Шароитҳои оптималии синтези 14 пайвасти нави комплекси рений (V) бо N,N- диэтилтиомочевина коркард карда шуд. Нишон дода шуд, ки молекулаҳои лиганди

органикии N,N-диэтилтиомочевина ба рений (V) тавассути атоми сулфур координатсия мешаванд. Баргардандагии электроди нави лигандӣ дар асоси N,N- диэтилтиомочевина ва шакли оксидшудаи он муайян карда шуд. Қонуниятҳои муайян дар тағйирёбии собитаҳои ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N- диэтилтиомочевина (N-атсетилтиомочевина) вобаста ба концентратсияи кислотаи ҳалогенҳидрогенӣ ва ҳарорат маълум карда шуд. Нишон дода шуд, ки ворид намудани гурӯҳҳои этилӣ ба молекулаи тиомочевина ба зиёдшавии қиматҳои потенциали (E_0) системаи оксиду-барқароршавӣ оварда мерасонад. Нишондодҳои термогравиметрии раванди термолизи пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N- диэтилтиомочевина ҳисоб карда шуд.

Аҳамияти назариявӣ ва амалии таҳқиқот. Усулҳои синтези коркардшудаи пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина метавонанд, дар раванди синтези пайвастиҳои комплекси металлҳои гуногун бо ҳосилаҳои тиомочевина истифода шаванд. Электроди нави лигандӣ дар асоси N,N - диэтилтиомочевина ва шакли оксидшудаи онро, муҳаққиқон метавонанд барои муайян кардани собитаҳои ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси дигар металлҳои интиқоли бо ҳосилаҳои тиомочевина истифода баранд. Қиматҳои собитаҳои ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина, ки дар муҳитҳои гуногуни кислотаҳои ҳалогенҳидрогенӣ муайян карда шудаанд, метавонанд ҳамчун маводи маълумотӣ истифода шаванд. Баъзе аз пайвастиҳои комплекси метавонанд дар тиб ва барои ба даст овардани масолеҳи таркибӣ истифода карда шаванд.

Нуқтаҳои ҷимояшавандаи диссертатсия:

-усулҳои коркардшудаи синтези 14 пайвастиҳои нави координатсионии рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина дар маҳлулҳои кислотаҳои галогенҳидрогенӣ. Муайянкунии таркиб, сохт ва хосиятҳои пайвастиҳои комплекси синтезкардашуда;

-натичаи раванди оксидшавии N,N- диэтилтиомочевина дар маҳлули 6-5 мол/л HCl. Бузургиҳои потенциали электродии системаи оксидшавии N,N – диэтилтиомочевина дар ҳароратҳои 273-338K;

-натичаи эксперименталӣ оид ба муайянкунии функсияи ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N-диэтилтиомочевина дар ҳароратҳои гуногун вобаста ба концентратсияи HCl;

-қонуниятҳои таъсири ҳарорат, концентратсияи ҳалқунанда ба собитаҳои устуворӣ ва баромади ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси Re(V) бо N,N- диэтилтиомочевина (N- атсетилтиомочевина);

-бузургиҳои функсияҳои термодинамикии (ΔH , ΔG , ΔS) ҳосилшавии пайвастиҳои координатсионии Re(V) бо N,N – диэтилтиомочевина (N-атсетилтиомочевина). Таъсири омилҳои энталпия ва энтропия ба худ ба худ гузариҳои реаксияи комплексҳосилшавӣ;

-натиҷаҳои омӯзиши хосиятҳои механикии диатсетати селлюлозае, ки дар таркибаш N,N – диэтилтиомочевина ва пайвасти комплекси рений (V) ҳамчун илова дорад.

Саҳми шахсии докталаб. Аз тарафи муаллифи диссертатсия мақсад ва вазифаи таҳқиқот муайян карда шуда, ҳамаи маълумотҳои эксперименталии шахсан аз тарафи худ ишонҷӯ ва ё бо иштироки бевоситаи ӯ гузаронида шудааст. Дар таҳлили натиҷаҳои гузаронидашуда, тартиб додани хулосаҳо, омодакунӣ ва нашри мақолаҳо саҳми шахсии муаллиф акси худро ёфтааст.

Таъйиди диссертатсия. Натиҷаҳои асосии кори диссертатсионӣ дар конференсияҳои байналмилалӣ «Проблемаи актуалии илми муосир» (Душанбе, 2015), «Проблемаҳои истифодаи усулҳои замонавии физико-химиявӣ барои таҳлил ва таҳқиқи моддаҳо ва маводҳо» (Душанбе, 2017), «Пайвастиҳои комплекси ва ҷанбаҳои истифодаи онҳо» (Душанбе, 2018), конференсияҳои ҳарсолаи ҳайати устодону кормандони ДМТ (2015-2021) муҳокима шудаанд.

Интишори натиҷаҳои диссертатсия. Аз рӯи натиҷаҳои кори диссертатсионӣ 17 мақола, фишурдаи мақола ба нашр расидааст, ки аз онҳо 5-то дар маҷаллаҳои тақризишавандаи КОА Ҷумҳурии Тоҷикистон дохил мешаванд, дарҷ гардидааст.

Сохтор ва ҳаҷми диссертатсия. Диссертатсия аз муқаддима, панҷ боб, хулоса, 152 саҳифаи матни асосӣ, 48 тасвири графикӣ ва 51 ҷадвалро дар бар мегирад. Рӯйхати адабиёти истифодашуда аз 116 номгӯй иборат аст.

2. Мундариҷаи асосии кор

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

Дар боби якум шарҳи адабиёти мансуб ба пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N – асетилтиомочевина ва лигандҳои органикии нитроген- ва сулфурдор, маълумотҳо оид ба пайвастиҳои комплекси баъзе металлҳо бо тиомочевина ва ҳосилаҳои он оварда шудаанд. Инчунин, натиҷаҳо оид ба омӯзиши раванди комплексошавии рений (V) бо ҳосилаҳои тиомочевина дар маҳлулҳо пешниҳод гардидаанд. Зимни тафсири адабиёт хулосаҳо оид ба интиҳоби мавзӯи диссертатсия бароварда шудаанд.

Дар боби дуюм методикаҳои тавлифи пайвастиҳои координатсионии рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина, тарикаҳои таҳқиқ ва таҳлили пайвастиҳои комплекси мазкур, инчунин натиҷаҳои таҳлили элементии пайвастиҳои комплекси оварда шудаанд.

Таҳқиқоти спектроскопияи ИС пайвастиҳои комплекси синтезкардашударо дар намуди ҳаб бо KBr дар асбоби «Спекорд – IR - 75» фирмаи «SHIMADZU» гузаронида шуд. Концентратсияи моддаи аввалаи $H_2[ReOCl_5]$ дар спектрофотометри UVprobe – 1800 чен карда шуд. Миқдори нитроген, сулфур, карбон ва гидроген дар хроматографи газии «VARIOMICROCHNS» муайян карда шуд. Таҳқиқоти термогравиметрии

пайвастрҳои комплекси дар асбоби TGA – PL гузаронида шудаанд.

Дар боби сеюм натиҷаҳо оид ба омӯзиши хосиятҳои физикӣ-химиявии пайвастрҳои синтезкардашуда оварда шудаанд.

Азбаски, рений металлӣ поливалентӣ мебошад, эҳтимол аст, дараҷаи оксидшавии он дар раванди синтези пайвасти комплекси бо N,N – диэтилтиомочевина тағйир ёбад. Маълум аст, ки рений (V) дар муҳитҳои нейтралӣ ва кислотагии суст мувофиқи реаксияи зерин диспропорсия мешавад:



Аз ин лиҳоз, исботи дараҷаи оксидшавии рений дар пайвастрҳои комплекси синтезкардашуда бо N,N – диэтилтиомочевина хеле муҳим ба шумор меравад.

Ҷадвали 1

Натиҷаҳои муайян кардани дараҷаи оксидшавии рений дар пайвастрҳои комплекси

Пайвастагӣ	Ҳаҷми оксидкунанда дар нуктаи эквивалентӣ, мл	Массаи пайвасти комплекси, г	Шумораи электронҳо	Дараҷаи оксидшавии рений
$[\text{ReOCl}_3\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,7	0,027	1,83	5,17
$[\text{ReOBr}_3\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,5	0,029	1,84	5,16
$[\text{ReOCl}_2(\text{OH})\text{L}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,8	0,025	2,43	4,57
$[\text{ReOBr}_2(\text{OH})\text{L}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,7	0,030	2,20	4,8
$[\text{ReOCl}(\text{OH})_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,8	0,026	2,16	4,84
$[\text{ReOBr}(\text{OH})_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,7	0,025	2,41	4,59
$[\text{ReOCl}(\text{OH})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,1	0,026	1,65	5,35
$[\text{ReOBr}(\text{OH})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,7	0,027	1,88	5,12

Тавре аз натиҷаҳои ҷадвали 1 бармеояд, дар ҳамаи пайвастрҳои комплекси синтезкардашуда рений дорои дараҷаи оксидшавии +5 аст. Яъне зимни боҳамтаъсиркунии рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина дараҷаи оксидшавии он бетағйир боқӣ мемонад.

Барои муайян кардани тарзи координатсияи N,N – диэтилтиомочевина бо рений (V) мо спектри инфрасурхи лиганди координатсиянашуда ва пайвастрҳои комплекси онро бо рений (V) омӯхтем. Таҳқиқот дар ҳудуди басомадҳои 4000-400 cm^{-1} гузаронида шудаанд.

Рахҳои дорои шиддатнокиашон миёнаи ν (N-H) дар спектри ИС N,N – диэтилтиомочевина дар намуди раҳи шиддатнокиаш баланд дар ҳудуди 3250 cm^{-1} , δ (NH₂) дар 1521 cm^{-1} , δ (C - NH) дар 1558 аён мегарданд. Мавҷудияти гурӯҳи C=S – ро раҳи шиддатнокиаш баланди ν (C=S) дар ҳудуди 1246 cm^{-1} исбот мекунад.

Дар спектри ИС пайвасти комплекси оксохлориди рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина рахҳое, ки ба лапишҳои валентии ν (N-H)

тааллук доранд, шиддатнокии худро паст намуда, лағжишҳои начандон калонро ба вучуд оварда, дар худудҳои 3155 ва 3134 см^{-1} пайдо мегарданд. Метавон қайд кард, ки ин омили эксперименталӣ аз иштирок надоштани гурӯҳи N-H дар координатсия бо рений маълумот медиҳад. Дар спектри ИС пайвасти комплекси $[\text{ReOCl}_3\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ раҳи ба лапишҳои C=S таалукдошта тағир ёфта, ба худуди басомади лапишҳои паст то 20 см^{-1} майл мекунад. Масалан, раҳи дорои шиддатнокиаш баланд дар 1246 см^{-1} лиганди координатсиянашуда, дар спектри пайвасти комплекси $[\text{ReOCl}_3\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ба самти басомадҳои лапишҳои паст маъзул карда, дар намуди раҳи шиддатнокиаш миёна дар худуди 1267 см^{-1} пайдо мегардад.

Дар спектрҳои ИС пайвасти комплекси тиосианати рений (V) раҳҳои ба $\nu(\text{C-N})$ хос, вобаста бар таркиби пайвасти комплекси дар нисфи баландии худ дорои васегии 118-160 см^{-1} мебошанд. Дар асоси натиҷаҳои дар боло зикргардида оид ба тавассути атоми сулфур координатсияи гурӯҳҳои тиосианатӣ ба рений (V) дар пайвасти комплекси бо N,N – диэтилтиомочевина хулосаҳо бароварда шудаанд. Дар спектри ИС пайвасти комплекси таркибаш $[\text{ReOCl}_2\text{L}_2(\text{SCN})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ васеъгии хати $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ 157 см^{-1} – ро ташкил медиҳад. Дар раванди синтез пайвасти комплекси дорои сохти димерӣ ҳосил мешаванд, ки дар онҳо иони тиосианатӣ нақши васлкунандаро миёни ду атомҳои рений (V) иҷро намуда, раҳҳои ба ионҳои тиосианат хос дар худуди 2150-2182 см^{-1} пайдо мегарданд. Дар пайвасти синтезкардаи рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина хати ба $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ хос дар худуди 2041-2095 см^{-1} бо қуллаи тез не, балки бо қуллаи кунд зоҳир мегардад. Бо назардошти ин омили эксперименталӣ ва васеъгии ин раҳҳо мо ба хулосае омадем, ки ионҳои тиосианатӣ дар пайвасти комплекси синтезкарда қупрӯкӣ набуда, балки канорианд.

Дар асоси таҳқиқоти спектроскопии ИС маълум карда шуд, ки молекулаи N,N – диэтилтиомочевина ба рений (V) монодентатӣ тавассути атоми сулфури гурӯҳи тионӣ координатсия мешавад.

Дар асоси таҳқиқотҳои термикӣ гузаронидашудаи пайвасти комплекси рений (V) бо N – атсетилтиомочевина ва N,N – диэтилтиомочевина нишон дода шуд, ки дар дериватограммаҳои мазкур якҷанд эффектҳо дар қачхатаҳои TG, DTA ва DTG ба назар мерасанд. Омӯзиши термограммаи пайвасти комплекси таркибаш $[\text{ReOCl}_3\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ маълум кард, ки дар худуди ҳароратҳои 654-775K дорои эффекти эндотермикӣ мебошад, ки дар ин зина пайвасти комплекси 21,21 мг массаи худро гум мекунад. Дар зинаи мазкури термолиз эҳтимол аст ду раванд, хоричшавии оби кристаллизатсионӣ ва чудошавии молекулаи HCl аз таркиби комплекс ба амал ояд. Қисмати дигари раванди термолиз дар ҳароратҳои 775-887K қарор дорад. Дар қачхатаи DTA дар ин қисми термотаҷзия дар ҳарорати 830,94K эндоэффект ба назар мерасад. Агар гармкуниҳоро то 1000 $^{\circ}\text{C}$ идома диҳем, эҳтимоли ҳосилшавии оксидҳои рений ва бухоршавии моддаҳо ҷой дорад.

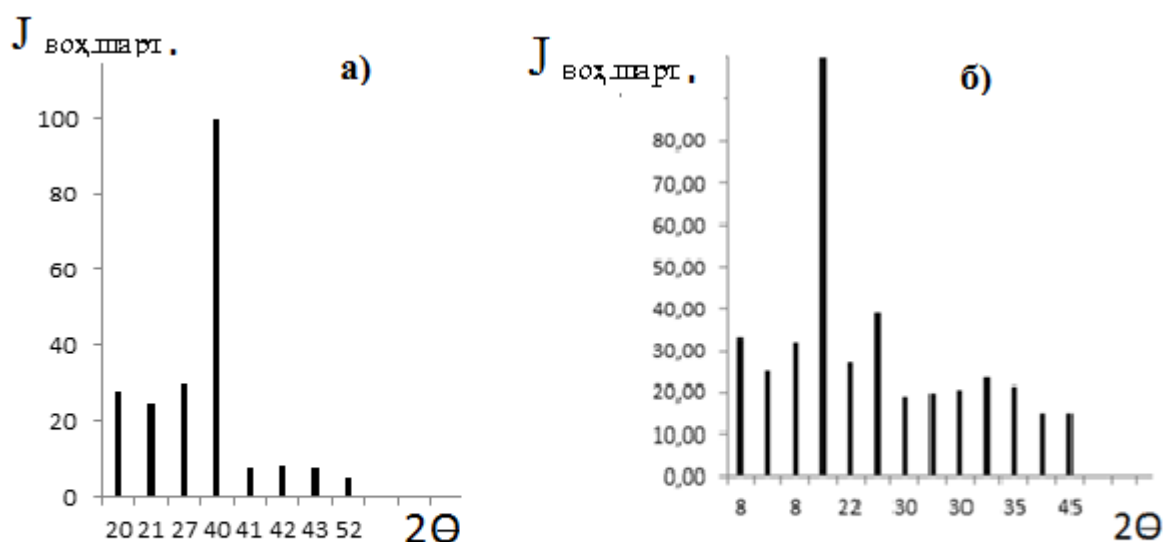
Барои муайян кардани параметрҳои кинетикии раванди термолизи пайвасти комплекси таркибаш $[\text{ReOCl}_3\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, қачхатаҳои TG ва DTG истифода гардида, ҳисоббарориҳо бо ёрии муодилаҳои Коутс-Редферн ва Хоровитс-Метсгер гузаронида шуд. Натиҷаҳо оид ба характери раванди термолизи пайвасти комплекси $[\text{ReOCl}_3\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ дар ҷадвали 2 оварда шудаанд.

Ҷадвали 2

Қиматҳои функсияҳои термодинамикии термолизи пайвасти комплекси $[\text{ReOCl}_3\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ки дар ин ҷо L – N - ацетилтиомочевина

Қисмат и термолиз	Ҳисоб аз рӯи муодилаҳои	E, кДж/мол	ΔH , кДж/мол	ΔG , кДж/мол	ΔS , Дж/К·мол	A, с ⁻¹
I	К.Р.	74,99	69,02	97,79	-0,040	$1,03\cdot 10^{10}$
	Х.М.	77,94	71,97	91,39	-0,027	$2,88\cdot 10^{10}$
II	К.Р.	104,53	97,63	109,84	-0,0147	$1,02\cdot 10^{13}$
	Х.М.	110,86	103,96	122,24	-0,022	$7,94\cdot 10^{13}$
III	К.Р.	56,01	47,94	151,03	-0,106	$1,56\cdot 10^2$
	Х.М.	64,19	56,12	150,46	-0,097	$9,15\cdot 10^4$
IV	К.Р.	75,65	66,33	158,40	-0,082	$1,79\cdot 10^2$
	Х.М.	80,34	71,02	176,56	-0,094	$4,47\cdot 10^4$

Барои гирифтани маълумот оид ба структураи кристаллҳои пайвасти комплекси синтезкардашуда таҳқиқоти рентгенографӣ гузаронида шуд. Дар расми 1 (а, б) штрихдиаграммаҳои N,N – диэтилтиомочевина ва пайвасти комплекси он бо рений (V) оварда шудаанд.



Расми 1. Вобастагии интенсивнокии хатҳо аз 2θ :

а) N,N - диэтилтиомочевина

б) пайвасти комплекси $[\text{ReOCl}_2\text{L}_2(\text{SCN})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Аз расми 1 бармеояд, ки лиганди органикӣ ва пайвасти комплекси он бо рений (V) моддаҳои кристаллӣ мебошанд. Дар

рентгенограммаҳои пайвастиҳои номбурда якчанд рефлексҳои интенсивияташон баланд ба назар мерасанд. Зимни гузаштан аз N,N – диэтилтиомочевина ба пайвастиҳои комплекси он бо рений (V) дар рентгенограммаҳо майлқунии ҳолати хатҳои характернок аз ҳамвории базисӣ ба амал меояд. Эҳтимол аст, ин бо тағйирёбии параметри ячейка зимни координатсияи лиганди органикӣ ба рений (V) алоқаманд аст.

Дар боби чорум натиҷаҳо оид ба омӯзиши раванди комплексҳосилшавии рений (V) бо N – атсетилтиомочевина ва N,N – диэтилтиомочевина дар муҳити кислотаи гидрогенхлорид концентратсияаш 5 мол/л, 5,5 мол/л ва 6,0 мол/л оварда шудаанд.

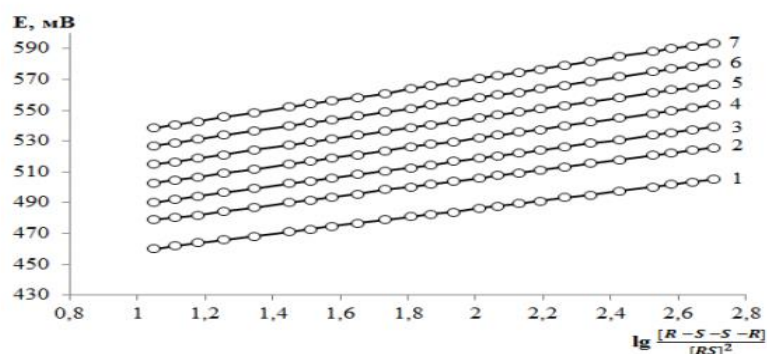
Маълум аст, ки бо роҳи эксперименталӣ муайянқунии собитҳои устуворӣ асосан бо муайянқунии концентратсияи мувозинатии металл – комплексҳосилқунанда ва ё лиганд дар система алоқаманд аст. Аз ин лиҳоз, коркарди системаҳои оксиду-барқароршавӣ дар асоси лигандҳои органикӣ ва шаклҳои оксидшудаи онҳо, ки имконияти муайян қардани тағйирёбии концентратсияи лигандро дар маҳлул фароҳам месозанд, инчунин ба таҳқиқи равандҳои комплексҳосилшавӣ дар маҳлул мусоидат мекунанд, масъалаи актуалӣ ба шумор мераванд. Барои коркарди электроди лигандии оксиду-барқароршавӣ дар асоси N,N – диэтилтиомочевина ва шакли оксидшудаи он раванди оксидшавии N,N – диэтилтиомочевина дар муҳити 6 мол/л омӯхта шуд.

Ҷадвали 3

Натиҷаҳои титронии потенциометрии системаи N,N – диэтилтиомочевина ва шакли оксидшудаи он дар муҳити 6 мол/л HCl

Оксидқунанда ва концентратсияи он	Массаи барқашии N,N – диэтилтиомочевина, г	Ҳаҷми оксидқунанда дар нуқтаи эквивалентӣ, мл	Шумораи электронҳо
I ₂ (0,1 N)	0,0200	1,4	0,9240
	0,0213	1,4	0,8676
K ₂ Cr ₂ O ₇ (0,1N)	0,0204	1,8	1,164
	0,0213	2,0	1,239

Бо мақсади исбот намудани баргардандагии раванди оксидшавии N,N – диэтилтиомочевина мо вобастагии потенциали мувозинатии системаро аз логарифмаи нисбати концентратсияҳои шаклҳои оксидшуда ва барқароршуда ($E=f(\lg[R-S-S-R]/[R=S]^2)$) дар муҳити 6 мол/л HCl дар ҳароратҳои 273-338K сохтем (расми 2).



Расми 2. Вобастагии потенциали мувозинатии система аз логарифмаи нисбати концентратсияҳои шаклҳои оксидшуда ва барқароршуда ($E=f(\lg[R-S-S-R]/[R=S]^2)$) дар муҳити 6 мол/л HCl ва ҳароратҳои гуногун: 1-273; 2-288; 3-298; 4-308; 5-318; 6-328; 7-338K

Вобастагии $E=\lg[R-S-S-R]/[R=S]^2$ дар ҳудуди ҳароратҳои 273-338K табиати хаттӣ дошта, қимати тангенс кунҷи моилӣ аз 27,078 то 33,5мВ мебошад. Ин омил шаҳодати баргардандагии раванди оксидшавӣ буда, наздик ба кунҷҳои моилӣ мувофиқи муодилаи Нернст мебошад. Қиматҳои аниқи потенциали стандартӣ (E^0) ва коэффитсиенти муодилаи Нернст (RT/nF), инчунин қиматҳои фосилаҳои эътимоднок бо роҳи коркарди натиҷаҳои эксперименталӣ бо усули регрессионӣ бо истифода аз коэффитсиенти Студент $\alpha=0,95$ (ҷадвали 4) ба даст оварда шудаанд.

Ҷадвали 4

Қимати E^0 ва $tg \alpha$ барои системаи $[R-S-S-R]/[R=S]$, дар ин ҷо RS - N,N – диэтилтиомочевина дар муҳити 6 мол/л HCl

T, K	E^0 , мВ	v , мВ	lgK
273	431,91±0,25	27,08±0,13	15,94
288	448,68±0,31	28,55±0,16	15,70
298	459,51±0,28	29,50±0,14	15,54
308	470,84±0,28	30,55±0,14	15,41
318	481,81±0,20	31,54±0,10	15,27
328	492,81±0,37	32,52±0,19	15,14
338	503,40±0,38	33,53±0,19	15,01

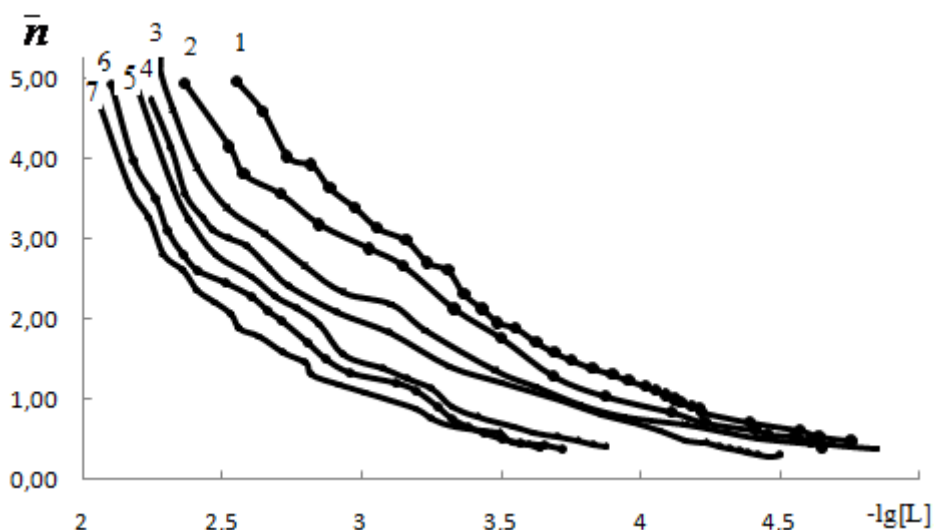
Дар асоси натиҷаҳои бадастоварда, инчунин таъя бар қорҳои пештари муаллифон қатори тағйирёбии қиматҳои потенциали оксиду-барқароршавии реалии системаҳо дар асоси тиомочевина ва ҳосилаҳои он пешниҳод карда шуд:

N – атсетилтиомочевина (230мВ) < N – этилтиомочевина (409мВ) < тиомочевина (418мВ) < N – аллилтиомочевина (427мВ) < N,N – диэтилтиомочевина (459,51м В).

Дар асоси электроди лигандии қоркардшудаи N,N – диэтилтиомочевина ва шакли оксидшудаи он, раванди комплексҳосилшавии рений (V) бо лиганди мазкур дар муҳити кислотаи гидрогенхлорид концентратсияаш 5 мол/л ва 6 мол/л дар ҳароратҳои 273-338K омӯхта шуд.

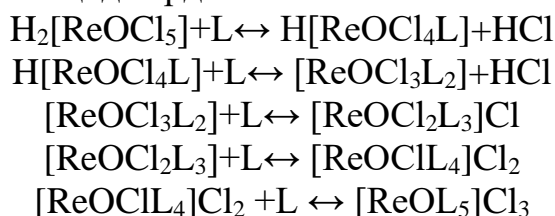
Бо мақсади муайян кардани миқдори зарраҳои комплекси рений (V) бо N,N - диэтилтиомочевина ва инчунин устувории онҳо натиҷаҳои титронии

потенциометри бо истифода аз усули Беррум коркард карда шуд. Дар расми 3 қачхатаҳои ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина дар муҳити 6 мол/л HCl дар ҳудуди ҳароратҳои 273-338K оварда шудааст.



Расми 3. Қачхатаҳои ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина дар ҳароратҳои гуногун: 1 – 273K; 2 - 288K; 3 – 298K; 4 – 308K; 5 – 318K; 6 – 328K; 7 – 338K.

Аз рӯи қачхатаҳои вобастагии $\bar{n} = f(-\lg[L])$ (расми 3) ба он хулосае омадан мумкин аст, ки раванди комплексҳосилшавӣ дар системаи рений (V) - N,N – диэтилтиомочевина зинагӣ гузашта, панҷ зарраҳои комплекси дар он ҳосил мешаванд. Реаксияҳои ҳосилшавии ҳар як зарраи комплекси метавон бо муодилаҳои зерин пешниҳод кард:



Дар ҷадвали 5 қиматҳои $\lg K_i$ барои пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина, ки бо усули Беррум дар муҳити 6 мол/л HCl дар ҳароратҳои гуногун муайян гардидаанд, оварда шудаанд.

Ҷадвали 5

Собитаҳои зинагии пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина дар муҳити 6 мол/л HCl дар ҳароратҳои гуногун

T, K	$\lg K_1$	$K \cdot 10^5$	$\lg K_2$	$K_2 \cdot 10^4$	$\lg K_3$	$K_3 \cdot 10^4$	$\lg K_4$	$K_4 \cdot 10^3$	$\lg K_5$	$K_5 \cdot 10^3$
273	4,68	4,79	3,73	5,37	3,08	1,20	2,68	4,79	2,64	4,79
288	4,57	3,71	3,45	2,82	2,90	0,79	2,55	3,55	2,40	2,51
298	4,44	2,75	3,38	2,39	2,83	0,68	2,46	2,88	2,30	1,99
308	4,14	1,38	3,20	1,05	2,68	0,48	2,37	2,34	2,29	1,95
318	3,79	0,62	3,11	1,29	2,60	0,40	2,28	1,90	2,18	1,51
328	3,51	0,32	2,97	0,93	2,55	0,35	2,26	1,82	2,16	1,44
338	3,49	0,31	2,78	0,60	2,38	0,24	2,18	1,51	2,12	1,32

Усули Беррум барои муайянкунии собатаҳои зинагии зарраҳои комплекси танҳо қиматҳои тахминиро медиҳад. Барои ҳамин, собатаҳои устувории зинагии зарраҳои комплекси рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина, ки бо роҳи графии Беррум баҳо дода шудаанд, барои саҳеҳ кардани онҳо зарурати коркарди математикии муодилаи мазкур пеш омад:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[A] + 2\beta_2[A]^2 + 3\beta_3[A]^3 + 4\beta_4[A]^4 + 5\beta_5[A]^5}{1 + \beta_1[A] + \beta_2[A]^2 + \beta_3[A]^3 + \beta_4[A]^4 + \beta_5[A]^5},$$

дар ин ҷо β – собатаи умумии устуворӣ; $[A]$ – консентратсияи мувозинатии лиганд.

Собатаҳои зинагии саҳеҳ кардашудаи пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина дар муҳити 6 мол/л HCl дар ҳароратҳои 273 – 338K дар ҷадвали 6 оварда шудаанд.

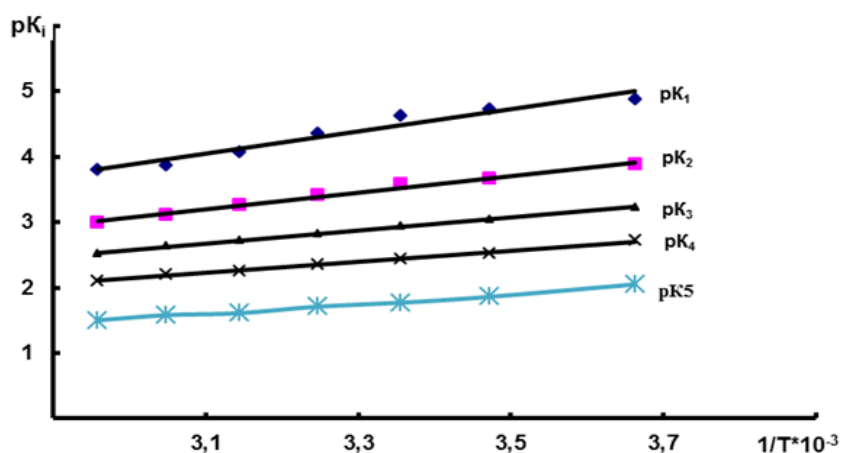
Ҷадвали 6

Собатаҳои устувории саҳеҳкардашудаи пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина дар муҳити 6 мол/л HCl дар ҳароратҳои 273 – 338K

T, K	lgK ₁	lgK ₂	lgK ₃	lgK ₄	lgK ₅
273	4,88±0,09	3,88±0,08	3,23±0,04	2,72±0,04	2,05±0,19
288	4,73±0,08	3,67±0,10	3,04±0,05	2,53±0,05	1,86±0,19
298	4,62±0,09	3,59±0,09	2,95±0,04	2,44±0,05	1,77±0,18
308	4,36±0,10	3,41±0,09	2,82±0,04	2,35±0,05	1,71±0,19
318	4,08±0,13	3,26±0,08	2,72±0,03	2,26±0,05	1,61±0,19
328	3,87±0,15	3,12±0,08	2,64±0,02	2,21±0,06	1,58±0,20
338	3,80±0,14	2,99±0,10	2,52±0,02	2,10±0,07	1,50±0,19

Таҳлили натиҷаи ҷадвали 6 нишон медиҳад, ки қиматҳои pK_i барои пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина бо зиёдшавии ҳарорат хурд мешаванд. Ин омили эксперименталӣ аз экзотермӣ будани раванди комплексошавии рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина шаҳодат медиҳад. Омили ҳароратӣ ба қиматҳои зинагии устуворӣ таъсири гуногун мерасонад.

Қиматҳои собатаҳои устувории саҳеҳкардаи пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина дар муҳити 6 мол/л HCl барои муайян кардани функсияҳои термодинамикии раванди ҳосилшавии онҳо истифода карда шудаанд.



Расми 4. Вобастагии қиматҳои $pK_i=f(1/T)$ барои пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина дар муҳити 6 мол/л HCl

Қиматҳои (ΔH_i) – ро аз рӯи тангенси кунҷи моили вобастагии $pK_i=f(1/T)$ (расми 4) муайян карда, қиматҳои (ΔS_i) аз рӯи порчаҳои тире буриши ордината ёфта шудаанд. Қиматҳои (ΔG_i) аз рӯи формулаҳои зерин ҳисобида шудаанд:

$$\Delta G = -2,303RT \lg K;$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Дар ҷадвали 7 қиматҳои функсияҳои термодинамикии раванди ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина дар муҳити 6 мол/л HCl оварда шудаанд.

Ҷадвали 7

Характеристикаҳои термодинамикии раванди ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N- диэтилтиомочевина дар муҳити 6 мол/л HCl

Таркиби пайваст	ΔH , кДж/мол	ΔG , кДж/мол	ΔS , Дж/(мол·К)
$[ReOLCl_4]^-$	-32,50	-23,29	-25,56
$[ReOL_2Cl_3]$	-24,48	-14,62	-20,12
$[ReOL_3Cl_2]^+$	-19,02	-7,73	-16,72
$[ReOCl_4]^{2-}$	-16,25	-7,7	-13,95
$[ReOCl_5]$	-14,47	-6,28	-10,22

Минбаъд қиматҳои саҳеҳкардаи собитҳои зинагии ҳосилшавӣ барои ҳисоби қачхатаҳои тақсимшавии шаклҳои комплексие, ки дар системаи $H_2[ReOCl_5]$ - N,N – диэтилтиомочевина – 6 мол/л HCl дар ҳароратҳои гуногун ҳосил мешаванд, истифода карда шудаанд. Дар ҷадвали 8 қиматҳои баромади максималии α_i^{max} шаклҳои комплексӣ дар қиматҳои муайяни – $\lg[L]$ дар ҳудуди ҳароратҳои 273-338К оварда шудаанд.

Ҷадвали 8

Қиматҳои α_i^{max} дар $-\lg[L]$ дар ҳудуди ҳароратҳои 273 – 338К барои пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина дар муҳити 6 мол/л HCl

Таркиби пайвастагӣ	Қимати α_i^{\max} дар қиматҳои $-\lg[L]$						
	273	288	298	308	318	328	338
$[\text{ReOLCl}_4]^-$	4,4	4,2	4,2	4,0	3,8	3,6	3,4
$[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$	3,6	3,4	3,4	3,2	3,0	3,0	2,8
$[\text{ReOL}_3\text{Cl}_2]^+$	3,0	2,8	2,8	2,6	2,4	2,4	2,4
$[\text{ReOCl}_4]^{2+}$	2,0	2,0	1,8	1,8	1,6	1,6	1,6
$[\text{ReOL}_5]^{3+}$	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2	0,2	0,2

Ҳамин тариқ, раванди комплексҳосилшавии рений (V) бо N,N-диэтилтиомочевина дар муҳити 5 мол/л HCl дар ҳудуди ҳароратҳои 273-338K низ омӯхта шуд. Дар чадвали 9 натиҷаҳои эксперименталии муайянкунии собатаҳои ҳосилшавии комплекси рений (V) бо N,N-диэтилтиомочевина дар муҳити 5 мол/л HCl дар ҳудуди ҳароратҳои 273-338K оварда шудаанд.

Чадвали 9

Қиматҳои собатаҳои устувори зарраҳои комплекси дар системаи рений (V) – N,N- диэтилтиомочевина – 5 мол/л HCl ҳосилшуда дар ҳудуди 273-338K

T, K	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg K_5$
273	5,65±0,08	4,53±0,05	3,77±0,04	3,13±0,04	2,34±0,15
288	5,26±0,10	4,27±0,05	3,55±0,03	2,93±0,03	2,17±0,16
298	5,08±0,10	4,10±0,05	3,39±0,03	2,79±0,03	2,05±0,17
308	4,97±0,09	3,97±0,04	3,22±0,06	2,64±0,03	1,93±0,17
318	4,65±0,09	3,62±0,09	2,98±0,05	2,48±0,04	1,81±0,18
328	4,36±0,11	3,41±0,09	2,82±0,04	2,34±0,05	1,67±0,19
338	4,25±0,14	3,46±0,04	2,83±0,04	2,64±0,06	1,63±0,18

Қиматҳои функсияҳои термодинамикии раванди ҳосилшавии пайвастҳои комплекси рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина дар муҳити 5 мол/л HCl дар чадвали 10 оварда шудааст.

Чадвали 10

Тавсифҳои термодинамикии раванди ҳосилшавии пайвастҳои комплекси рений (V) бо N,N- диэтилтиомочевина дар муҳити 5 мол/л HCl

Таркиби пайвастагӣ	ΔH , кДж/мол	ΔG , кДж/мол	ΔS , Дж/(мол·K)
$[\text{ReOLCl}_4]^-$	-38,55	-28,88	-32,45
$[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$	-36,70	-23,03	-45,89
$[\text{ReOL}_3\text{Cl}_2]^+$	-29,35	-19,08	-34,45
$[\text{ReOCl}_4]^{2-}$	-23,95	-15,78	-27,41
$[\text{ReOCl}_5]$	-20,25	-11,60	-29,03

Таҳқиқотҳо оид ба омӯзиши раванди комплексҳосилшавии рений (V) бо N-атсетилтиомочевина дар муҳити 5,5 мол/л кислотаи гидрогенхлорид дар ҳароратҳои 298-338K гузаронида шуд. Собатаҳои зинагии ҳосилшавӣ бо истифода аз усули Беррум муайян карда шуда, натиҷаҳо дар чадвали 11

оварда шудаанд.

Чадвали 11

Собитаҳои устувори ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N – атсетилтиомочевина дар муҳити 5,5 мол/л HCl дар ҳароратҳои 298-338K

T, K	lgK ₁	lgK ₂	lgK ₃	lgK ₄
298	4,31±0,10	3,33±0,04	2,57±0,03	1,69±0,13
308	4,09±0,12	3,16±0,02	2,50±0,03	1,67±0,14
318	3,99±0,11	3,10±0,06	2,44±0,04	1,62±0,14
328	3,95±0,11	2,99±0,03	2,35±0,03	1,54±0,14
338	3,80±0,13	2,94±0,06	2,31±0,04	1,50±0,14

Қиматҳои максимумҳои баромади шаклҳои комплекси, ки дар системаи [ReOCl₅]²⁻-N-атсетилтиомочевина-5,5 мол/л HCl дар ҳароратҳои 298-338K α_1^{\max} дар $-\lg[L]$ ҳосил мешаванд, дар чадвали 12 оварда шудаанд.

Чадвали 12

Қиматҳои α_1^{\max} дар $-\lg[L]$ дар ҳудуди ҳароратҳои 298-338K барои пайвастиҳои комплекси оксохлориди рений(V) бо N – атсетилтиомочевина

Таркиби пайваст	Қиматҳои α_1^{\max} дар $-\lg[L]$				
	298	308	318	328	338
[ReOLCl ₄] ⁻	3,8	3,6	3,6	3,4	3,4
[ReOL ₂ Cl ₃]	3,0	2,9	2,8	2,6	2,6
[ReOL ₃ Cl ₂] ⁺	2,1	2,0	2,0	1,9	1,8
[ReOL ₄ Cl] ²⁻	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Дар асоси таҳқиқотҳои гузаронидашуда маълум гашт, ки раванди комплекси рений (V) бо N – атсетилтиомочевина зинагӣ буда, бо ҳосилшавии чор зарраи комплекси ба амал меояд.

Дар боби панҷум ҷанбаҳои амалии истифодаи пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина оварда шудааст. Маълум аст, ки баъзе аз пайвастиҳои сулфурдори органикӣ таъсири муайяно ба электрнокшавии маводи дар асоси диатсетати селлюлоза ҳосилшуда мерасонанд. Бо ин мақсад мо таҳқиқотҳоро оид ба омӯзиши таъсири N,N – диэтилтиомочевина ба электрнокшавии диатсетати селлюлоза гузаронидем.

Дар чадвали 13 натиҷаҳо оид ба омӯзиши таъсири концентратсияҳои гуногуни N,N – диэтилтиомочевина ба электрнокшии диатсетати селлюлоза оварда шудаанд.

Чадвали 13

Вобастагии қимати заряди статикӣ дар сатҳи диатсетати селлюлоза аз вақт ва миқдори фоизи N,N – диэтилтиомочевина

t, дақ.	Қимати заряди статикӣ, в.ш.				
	Концентратсияи N,N – диэтилтиомочевина, %				
	0	0,01	0,5	1,0	2,0

0	46,1	37,8	36,9	29,8	22,9
0,5	38,0	35,1	34,2	27,4	21,7
1,0	35,4	32,8	30,6	25,4	20,2
1,5	32,9	32,4	29,7	23,8	19,8
2,0	31,1	31,8	28,2	20,8	16,9
2,5	30,9	30,9	26,3	19,1	15,8
3,0	30,7	30,7	25,0	18,2	14,9
3,5	30,0	30,5	23,4	16,8	12,8
4,0	29,8	30,4	20,9	15,9	12,0
4,5	29,6	30,2	20,0	15,1	11,6
5,0	29,2	30,0	18,2	14,8	11,1
5,5	28,8	28,0	17,6	13,9	10,8
6,0	28,6	26,4	16,8	12,6	10,3
6,5	28,7	25,9	16,0	12,1	9,9
7,0	28,9	24,8	15,8	11,9	9,4
7,5	29,3	23,3	15,2	11,6	9,2
8,0	29,5	22,6	14,0	11,1	8,9
9,0	29,6	21,9	12,9	10,8	8,1
10,0	29,7	21,6	12,7	10,7	8,0

Аз натиҷаҳои ҷадвали 13 бармеояд, ки зимни ворид намудан ба тақриби полимер 0,01% иловаи N,N – диэтилтиомочевина электронокии аввалии он аз 37,8 то 21,6 в.ш., яъне 1,75 маротиба паст мешавад. Зимни баланд бардоштани концентратсияи фоизи N,N – диэтилтиомочевина ҷабҷабии зиддистатикӣ зиёд мешавад.

ХУЛОСАҲО

1. Шароити оптималии синтези 14 пайвастиҳои нави координатсионии рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина коркард карда шуда, реаксияи ҳосилшавии онҳо пешниҳод гардид. Сохт, таркиб ва хосияти пайвастиҳои комплекси синтезкардашуда дар якҷоягӣ бо усулҳои таҳлили элементӣ, потенциометрӣ, спектроскопӣ, термогравиметрӣ ва рентгенографӣ муайян карда шудаанд.

2. Дар асоси таҳқиқоти рентгенографӣ ва спектроскопияи ИС нишон дода шуд, ки пайвастиҳои координатсионии ҳосилкардашуда дараҷаи кристалнокии баланд дошта, молекулаи N,N – диэтилтиомочевина бо рений (V) ба воситаи атоми сулфураш банди координатсионӣ ҳосил мекунад.

3. Бо истифода аз усули потенциометрӣ дар асоси N,N – диэтилтиомочевина ва шакли оксидшудаи он электроди оксиду-барқароршавӣ коркард карда шуд. Нишон дода шуд, ки шаклҳои оксидшуда ва барқароршудаи ин электрод нисбат ба якдигар дар муҳити 6 мол/л HCl ва ҳарорати 273-338K баргарданда буда, потенциали электроди он вобаста ба ҳарорат аз 431,91 то 503,40 мВ тағйир меёбад.

4. Бо истифода аз электроди коркардшуда раванди комплексҳосилшавии рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина дар

муҳитҳои 5 ва 6 мол/л HCl дар ҳарорати 273-338 К омӯхта шуд. Муайян карда шуд, ки рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина зинагӣ ба реаксия дохил мешавад. Нишон дода шуд, ки бо зиёдшавии ҳарорат собитҳои зинагии устувории пайвастиҳои комплекси дар маҳлул ҳосилшуда кам мешаванд. Ҳамин вобастагӣ дар ҳолати зиёдшавии шумораи молекулаи лиганд дар сфераи дохилаи комплексҳо низ мушоҳида, мешавад. Муқаррар гардид, ки пайвасти шудани гуруҳҳои этилӣ ба молекулаи тиомочевина қобилияти донории онро зиёд мекунад (273К: $\lg K_{1\text{тиом.}}=4,35; \lg K_{1\text{диэт.}}=4,83$).

5. Бо усули коэффитсиенти ҳароратӣ функсияҳои термодинамикии ($\Delta G, \Delta H, \Delta S$) раванди комплексҳосилшавӣ ҳисоб карда шуд. Нишон дода шуд, ки ҳамаи зинаҳои комплексҳосилшавӣ бо хориҷкунии гармӣ ($-\Delta H$) мегузаранд. Энтропия низ ($-\Delta S$) дар ҳамаи зинаҳо қиммати манфӣ мегирад, ки аз камшавии шумораи зарраҳо ҳангоми комплексҳосилшавӣ шаҳодат медиҳад. Энергияи Гиббс барои ҳамаи зинаҳои комплексҳосилшавӣ қимати манфӣ гирифта, худ ба худ гузариши реаксияҳои комплексҳосилшавӣ аз омили энталпиявӣ вобастагии калон дорад.

6. Дар натиҷаи омӯзиши хосиятҳои механикии диатсетати селлюлоза ва диатсетати селлюлозае, ки дар таркибаш N,N – диэтилтиомочевина ва комплекс ҳамчун илова дошт, муайян гардид, ки илова ба нури ультрабунафш тобовар шудани полимерро зиёд мекунад. Дар баробари ин, электризатсияшавии диатсетати селлюлозаро низ паст мешавад.

Тавсияҳо оид ба истифодаи амалии натиҷаҳо:

- натиҷаҳои ба дастмадаи таҳқиқоти диссертатсионӣ ба олимони соҳаи фарматсия барои истифода ҳамчун моддаҳои фаъоли биологӣ ва бо мақсади ҳосилкунии доруҳои нави тиббӣ тавсия дода мешаванд. Бузургҳои муайянкардашудаи собитҳои устувории зинагӣ ва функсияҳои термодинамикӣ ҳангоми хондани курси махсуси «Усулҳои потенциометрии муайянкунии собитҳои устуворӣ» ба сифати маводи маълумотдиҳӣ истифода мегарданд. Маълумотҳо оид ба устувории ҳароратии комплексҳо ҳангоми хондани курси махсуси «Усули термогравиметрии таҳлил» инчунин ҳангоми хондани лексияҳо ва семинарҳо дар мавзӯи «Химияи координатсионӣ» истифода мешаванд.

Мазмун ва мӯхтавои асосии диссертатсия дар маводи интишороти зерини муаллиф дарҷ шудаанд:

- мақолаҳо дар маҷалаҳои имлии тақриршавандаи КОА – и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон:

[1-М]. Аминджанов, А.А. Исследование процесса окисления N,N-диэтилтиомочевины в среде бмоль/л HCl при различных температурах / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Ш.А. Одинаев, С.И. Сафаров // Вестник Таджикского национального университета – Душанбе. «Сино», -2016. – С. 150-153.

[2-М]. Сафаров, С.И. Комплексообразование рения (V) с N,N-диэтилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 308К. / С.И. Сафаров, Ю.Ф. Баходуров // Вестник Таджикского национального Университета. серия естественных наук. №1 (1): - Душанбе, 2017.-С.179-182.

[3-М]. Курбонова, Ф.Ш. Исследование процесса термолитического тиоцианатного комплекса рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом. / Ф.Ш. Курбонова, С.А. Содатдинова, С.И. Сафаров // Вестник ТНУ, Серия естественных наук, 2018/№4, стр. 189 – 196. ISSN 2413-452X. УДК 546; 546.719.

[4-М]. Сафаров, С.И. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 5,5 моль/л HCl при 298К. / Б. Нуров, С.И. Сафаров, Ф.Ш. Курбонова // Вестник Таджикского национального университета Серия естественных наук. №3. 2019.с.165-170. УДК543:546.719+546.13 ISSN 2143-452X.

[5-М]. Низомов, М.М. Исследование процесса термолитического оксохлоро-N-ацетилтиомочевинного комплекса рения (V). / Ф.Ш. Курбонова, М.М. Низомов, С.И. Сафаров // Вестник Таджикского национального университета Серия естественных наук, 2020.№4. -С.261-268. УДК:547.421.4 ISSN 2143-452X.

- **мақолаҳои илме, ки дар маҷалаҳои илмӣ, маводи конференсияҳои илмӣ, симпозиумҳо ва семинарҳо ба ҷоп расидаанд:**

[6-М]. Низомов, М.М. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 5,5 моль/л HCl при 318К / С.И. Сафаров, Ф.Ш. Курбонова, М.М. Низомов // Известия Ошского технологического университета 2/2020. Материалы международной конференции «Современные тенденции развития системы образования и науки в цифровую эпоху». -Ош. 2020. -С. 102-107. ISSN1694-660X.

[7-М]. Сафаров, С.И. Комплексообразование рения(V) с N,N-диэтилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 298К. / С.И. Сафаров, Ю.Ф. Баходуров // Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «20-ой годовщине Дня национального единства» и «Году молодежи». -Душанбе, 2017. -С. 552.

[8-М]. Аминджанов, А.А. Нитрозильное комплексное соединение рения (V) с тиомочевинной. / А.А. Аминджанов, С.И. Сафаров // Филиал Национального исследовательского университетат «МИСиС» в городе Душанбе Сборник тезисов докладов научной конференции «Актуальные проблемы современной науки» Посвящается 70-летию Победы в Великой Отечественной Войне. –Душанбе, 2015. -С.33.

[9-М]. Сафаров, С.И. Влияние тиомочевинного комплекса рения (V) на $[ReO_4Br]Br_2$ на рост и развитие семян кукурузы / Г.Ш. Бобоева, Т.М. Нурматов, С.И. Сафаров, Ю.Ф. Баходуров // Материалы международной конференции “Химия рения”. -Душанбе. 2014. -С. 42-45.

[10-М]. Курбонова, Ф.Ш. Кондуктометрическое исследование растворов комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной. / С.И. Сафаров, Ф.Ш.

Курбонова // Материалы республиканской конференции «Проблемы применения современных физико-химических методов для анализа и исследования веществ и материалов». - Душанбе, 2017 - С.60-61.

[11-М]. Сафаров, С.И. Потенциометрическое исследование процесса комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 338К. / Ф.Ш. Курбонова, С.И. Сафаров // Материалы республиканской конференции «Проблемы применения современных физико-химических методов для анализа и исследования веществ и материалов». – Душанбе, 2017. – С.51-52.

[12-М]. Сафаров, С.И. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl при 338К. /Ф.Ш. Курбонова, А.С. Содатдинова, С.И. Сафаров // Материалы республиканской конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной 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.109.

[13-М]. Баходуров, Ю.Ф. Комплексообразование рения (V) N,N-диэтилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 288К. / Ф.Ш. Курбонова, Ю.Ф. Баходуров, С.И. Сафаров // Материалы республиканской конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной 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.92.

[14-М]. Сафаров, С.И. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 328К. / Ф.Ш. Курбонова, Ю.Ф. Баходуров, С.И. Сафаров // Материалы международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения», - Душанбе 2018. –С.41-42.

[15-М]. Сафаров, С.И. Комплексообразование рения (V) с N,N-диэтилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 273К. / Ю.Ф. Баходуров, С.И.Сафаров, Ф.Ш. Курбонова // Маводи конференсияи ҷумхуриявии ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба «Солҳои рушди деҳот, сайёҳӣ ва ҳунарҳои мардумӣ (солҳои 2019-2021)» ва «400 солагии Миробид Сайидои Насафӣ». – Душанбе, 2019. - С.78-79.

[16-М]. Курбонова, Ф.Ш. ИК – спектроскопическое исследование оксогидрокосхлоридного комплекса рения (V) с N – ацетилтиомочевинной. / С.И. Сафаров, М.М. Низомов, Ф.Ш. Курбонова // Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников и студентов ТНУ, посвященной «5500-летию древнего Саразма», «700-летию выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летию изучения и развития естественных,

точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)». –Душанбе, 2020. - С.11.

[17-М]. Курбонова, Ф.Ш. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с N ацетилтиомочевинной в среде 5,5 моль/л HCl при 308К. / С. Нурув, С.И. Сафаров, Ф.Ш. Курбонова // Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников и студентов ТНУ, посвященной «5500-летию древнего Саразма», «700-летию выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)». –Душанбе, 2020. - С. 16.

**РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН
ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

САФАРОВ САЙМУХАМАД ИСЛОМОВИЧ

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕНИЯ (V) С N,N – ДИЭТИЛТИОМОЧЕВИНОЙ
И N – АЦЕТИЛТИОМОЧЕВИНОЙ**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук по
специальности 02.00.01 – неорганическая химия**

Душанбе – 2021

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Таджикского национального университета.

Научные руководители:

Аминджанов Азимджон Алимович,

член-корр. НАН РТ, доктор химических наук,
профессор

Курбонова Фируза Шамсуллоевна,

кандидат химических наук, доцент кафедры
аналитической химии Таджикского
национального университета

Официальные оппоненты:

Раджабов Умаралӣ, доктор химических
наук, профессор, заведующий кафедрой
фармацевтической и токсикологической
химии ГОУ «Таджикского государственного
медицинского университета им. Абуали ибн
Сино»

Жумаев Маъруфжон Тагоймуратович,
кандидат химических наук, доцент кафедры
общей и неорганической химии Таджикского
государственного педагогического
университета им. С.Айни

Ведущая организация:

Кафедра общей и неорганической химии
Таджикского технического университета им.
академика М.С.Осими

Защита состоится «21» октября 2021 года в 10:00 часов на заседании Диссертационного совета 6D. КОА -003 при Таджикском национальном университете по адресу: 734025, г. Душанбе, проспект Рудаки, 17, Таджикский национальный университет, главный корпус, зал научно-методического совета. E-mail: kfk1964@mail.ru

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

Автореферат разослан «.....» _____ 2021 года

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

Давлатшоева Дж.А.

1. Общая характеристика работы

Актуальность темы и необходимость проведения исследований. В настоящее время трудно перечислить промышленную отрасль, катализ и медицину, где не используются координационные соединения. Координационные соединения используются не только в научных работах, но и в процессах жизнедеятельности человека, животных, а также растений, где играют важную роль. В связи с этим, синтез и изучение новых координационных соединений на основе тиомочевины с различными металлами в координационной химии является одной из важных задач. Донорная способность атомов азота и серы молекул лигандов этого класса с точки зрения строения и свойств играет большую роль. Ограничения комплексных соединений рения (V) с тиомочевинами не позволяют определить закономерности в изменении физико-химических свойств в зависимости от различных факторов. Несмотря на многочисленные работы по синтезу, исследованию физико-химических свойств и строения комплексных соединений рения (V) с органическими лигандами, работы в данном направлении изучены не достаточно. В литературе сведения о комплексных соединениях рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной практически отсутствуют. В связи с этим, разработка методик синтеза комплексных соединений рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной в растворах и определение констант образований комплексных частиц является актуальной задачей. Также задачи по изучению влияния комплексных соединений рения (V) на физико-механические свойства, электрофизику, устойчивость к свету и др. изучены недостаточно. Задачи, решаемые в данной диссертационной работе, имеют важное теоретическое и практическое значение для развития координационной химии, что и определяет актуальность темы.

Степень изученности научной проблемы, теоретические и методологические основы исследования. Сведения по изучению процесса комплексообразования и изучение комплексных соединений рения (V) на основе тиомочевины и её производных приведены в ряде работ отечественных и зарубежных исследователей. В работах Котегова К.В., Ахмедова К.У., Фадеевой Н.В., Евтеева Л.И., Буслаева Ю.А., Гагиевой С.Ч., Ходашовой Т.С., Савельевой З.А. Сибирской В.В., Болога О.А., Харитоновой Ю.Я., Присяжнюка А.И., Конуновой С.Б. и др. исследованы процессы комплексообразования рения и других металлов с азот- и серусодержащими лигандами, а также с некоторыми производными тиомочевины.

Отмечено, что в зависимости от реакционной способности, природы металла и лиганда, а также среды, образуются комплексные соединения различных составов. Строение, состав и свойства координационных соединений определены различными физико-химическими методами исследования (ИК спектроскопия, кондуктометрия, рентгено-фазовый анализ (РФА), термогравиметрия). В работах Аминджанова А.А. и Азизкуловой О.А. приведены сведения о процессах комплексообразования Re(V) и Mo(V) с некоторыми производными тиомочевины. Наряду с этим, тщательный

анализ литературы показывает, что сведения о синтезе и изучению комплексных соединений рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной, влияние концентрации (HCl) на устойчивость, а также термодинамические характеристики их образования практически отсутствуют.

Общая характеристика работы.

Цель исследования. Цель исследования заключается в разработке методик синтеза координационных соединений рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной в среде хлороводородной кислоты разной концентрации, изучение физико-химических свойств синтезированных соединений, разработки нового лигандного электрода на основе N,N – диэтилтиомочевинной и её окисленной формы, определение устойчивости комплексных соединений, изучение термодинамических свойств, влияние концентрации HCl на процесс комплексообразования и поиск практического применения синтезированных комплексных соединений.

Объект исследования: комплексные соединения рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной, система $Re(V) - N,N$ -диэтилтиомочевина (N-ацетилтиомочевина) – HCl.

Предмет исследования: Синтез и исследование координационных соединений рения (V) N,N – диэтилтиомочевинной и N – ацетилтиомочевинной.

Задачи исследования: Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- разработаны оптимальные условия синтеза новых координационных соединений рения (V) с N,N - диэтилтиомочевинной; определение строения, состава и свойств комплексных соединений различными физико-химическими методами;

- исследование процесса окисления N,N – диэтилтиомочевинной в растворах HCl потенциометрическим методом. Определение величин электродного потенциала в зависимости от температуры;

- с использованием нового разработанного электрода изучение процесса комплексообразования рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной в широком интервале температур и концентрации HCl;

- определение состава и констант устойчивости комплексных соединений рения (V) с N,N-диэтилтиомочевинной (N - ацетилтиомочевинной); выявление влияния концентрации HCl и температуры на устойчивость и термодинамику процесса образования комплексов. Расчёт термодинамических функций (ΔG , ΔH , ΔS) процесса комплексообразования и определение вклада величин ΔH и ΔS на произвольное протекание реакции;

- изучение механических свойств и электризуемости диацетата целлюлозы при введении N,N – диэтилтиомочевинной и синтезированных комплексных соединений;

Методы исследования. Рений, ионы хлора и брома в составе синтезированных комплексов определяли гравиметрическим методом. Серу, азот, кислород и водород определяли методом газовой хроматографии на

приборе «vario MICROCNHS». ИК спектроскопические исследования синтезированных комплексов проводились на приборе «Спекорд – IR - 75» фирмы «SHIMADZU». Для изучения свойств комплексных соединений были использованы методы потенциометрии, дериватографии и рентгенографии. Рентгенограммы комплексных соединений снимали на камеру Дебая на плоских фотоэмульсиях с использованием дифрактометра «ДРОН - 3».

Отрасль исследования. Координационная химия: синтез и изучение комплексных соединений рения (V) с N,N-диэтилтиомочевинной; изучение процесса комплексообразования рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной и N-ацетилтиомочевинной в растворе HCl и определение модельных параметров образовавшихся комплексов.

Этапы исследования.

На первом этапе (2015-2016 гг) проведен анализ литературы по теме работы, определена актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования.

На втором этапе (2017-2018 гг) методом потенциометрического титрования исследованы процессы комплексообразования рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной N – ацетилтиомочевинной в широком интервале концентрации HCl и температуры.

На третьем этапе (2019-2020 гг) разработаны методики синтеза координационных соединений, синтезированные соединения исследованы физико-химическими методами.

На четвертом этапе (2020-2021 гг) проведен анализ и обобщение полученных экспериментальных данных; подведены итоги и осуществлена работа по оформлению диссертации.

Основная информационно-экспериментальная база. Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом НИР кафедры неорганической химии Таджикского национального университета с регистрационным номером 0.1 07.0 ТД 601.

Достоверность результатов. Достоверность полученных результатов обеспечена и обоснована с использованием в работе современных физико-химических методов исследований, статистической обработки результатов.

Научная новизна исследования. Разработаны методики синтеза 14 новых координационных соединений рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной. Показано, что молекулы N,N – диэтилтиомочевинны к рению (V) координируются посредством атома серы тионной группы. Выявлена обратимость лигандного электрода на основе N,N – диэтилтиомочевинны и её окисленной формы. Определены закономерности в изменении ступенчатых констант образований комплексных соединений рения (V) с N,N-диэтилтиомочевинной (N-ацетилтиомочевинной) в зависимости от концентрации хлороводородной кислоты и температуры. Показано, что введение этильных групп в молекулу тиомочевинны приводит к повышению величин стандартных потенциалов (E_0) окислительно-восстановительной

системы. Рассчитаны термогравиметрические величины процесса термолита комплексных соединений рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной.

Теоретическая и практическая значимость исследования. Разработанные методики синтеза комплексных соединений рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной могут использоваться при синтезе координационных соединений различных металлов с производными тиомочевинны. Новый лигандный электрод на основе N,N- диэтилтиомочевинны и её окисленной формы может быть использован другими исследователями при определении ступенчатых констант образований переходных металлов с производными тиомочевинны. Величины ступенчатых констант образований комплексных соединений рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной, которые определены в различных средах хлороводородной кислоты, могут быть использованы в качестве справочного материала. Некоторые комплексные соединения могут быть использованы в фармации и для получения композиционных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту.

-разработанные методики синтеза 14 новых комплексных соединений рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной в растворах хлороводородной кислоты. Определение состава, строения и свойств синтезированных соединений;

- результаты процесса окисления N,N – диэтилтиомочевинны в средах 6-5 моль/л HCl. Величины электродных потенциалов окисления N,N – диэтилтиомочевинны при температурах 273-338K;

- экспериментальные результаты по определению функций образования комплексных соединений рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной при различных температурах в зависимости от концентрации HCl;

- закономерности влияния температуры, концентрации растворителя на величины констант устойчивости и выхода комплексных соединений Re(V) с N,N – диэтилтиомочевинной (N – ацетилтиомочевинной);

- величины термодинамических функций (ΔH , ΔG , ΔS) образования координационных соединений Re(V) с N,N – диэтилтиомочевинной (N – ацетилтиомочевинной). Влияние энтальпийного и энтропийного факторов на самопроизвольное прохождение реакции комплексообразования;

- результаты изучения механических свойств диацетата целлюлозы, в котором содержится добавка N,N – диэтилтиомочевинны и его комплексного соединения с рением (V).

Личный вклад автора. Диссертантом поставлены цель и задачи исследования, все экспериментальные данные выполнены им лично или непосредственно с его участием. Выполнен анализ проделанного исследования, сформулированы выводы, подготовлены и опубликованы тезисы и статьи.

Апробация диссертационной работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: международной конференции «Актуальные проблемы современной науки» (Душанбе, 2015),

«Проблемы применения современных физико-химических методов для анализа и исследования веществ и материалов» (Душанбе, 2017); «Комплексные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 2018); ежегодных научно-практических конференциях профессорско-преподавательского состава и сотрудников Таджикского национального университета (2015-2021).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 17 работ, из них 5 статей, рекомендованные ВАК Республики Таджикистан.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа изложена на 152 страницах компьютерного набора, содержит 51 таблицы и 48 рисунков. Она состоит из введения, пяти глав, выводов и списка цитируемой литературы, включающего 116 наименований.

2. Основное содержание работы

Во введении приведена цель исследования, актуальность темы, задачи исследования, методики проведения исследования, отрасли исследования и научная новизна работы.

В первой главе приведен анализ литературных данных по координационным соединениям рения (V) с N – ацетилтиомочевинной, лигандами, содержащими в своём составе азот и серу, информация о координационных соединениях различных металлов с Thio (тиомочевинной) и её производными. Также представлены данные по изучению процесса комплексообразования Re(V) с производными тиомочевинной в растворах. При анализе литературных данных сделаны выводы по теме научной работы.

Во второй главе представлены методы синтеза комплексных соединений рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной, способы исследования и анализ синтезированных координационных соединений, а также результаты элементного анализа комплексов.

Исследования инфракрасных спектров комплексов проводили с использованием таблеток порошков комплексов с KBr на современном приборе «Спекорд – IR - 75» фирмы «SHIMADZU». Концентрацию исходного вещества $H_2[ReOCl_5]$ определяли на спектрофотометре UVprobe – 1800. Количество азота, серы, углерода и водорода определяли на газовом хроматографе «VARIOMICROCHNS». Термогравиметрические исследования комплексных соединений проводились на приборе TGA – PL.

Третья глава посвящена физико-химическим методам исследования синтезированных комплексов.

В связи с тем, что рений является поливалентным металлом, существует вероятность изменения его степени окисления при образовании комплексов с N,N – диэтилтиомочевинной. Рений (V) в нейтральной и слабокислой средах является неустойчивым и происходит его диспропорционирование по уравнению:



Исходя из вышесказанного, определение степени окисления рения в

синтезированных комплексах с N,N – диэтилтиомочевиной является важной задачей.

Таблица 1

Результаты по определению степени окисления рения в комплексных соединениях

Соединение	Объем окислителя в точке эквивалентности, мл	Масса комплексного соединения, г	Количество электронов	Степень окисления рения
$[\text{ReOCl}_3\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,7	0,027	1,83	5,17
$[\text{ReOBr}_3\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,5	0,029	1,84	5,16
$[\text{ReOCl}_2(\text{OH})\text{L}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,8	0,025	2,43	4,57
$[\text{ReOBr}_2(\text{OH})\text{L}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,7	0,030	2,20	4,8
$[\text{ReOCl}(\text{OH})_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,8	0,026	2,16	4,84
$[\text{ReOBr}(\text{OH})_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,7	0,025	2,41	4,59
$[\text{ReOCl}(\text{OH})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,1	0,026	1,65	5,35
$[\text{ReOBr}(\text{OH})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,7	0,027	1,88	5,12

В соответствии с данными, приведенными в таблице 1 в синтезированных нами координационных соединениях Re(V) не изменяет степень окисления и остаётся равным +5, как и в исходном соединении $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$.

Для определения способа координации N,N – диэтилтиомочевины к рению (V) нами изучались инфракрасные спектры поглощения некоординированного лиганда и его комплексных соединений с рением (V). Исследования проводились в пределе частот $4000\text{-}400\text{см}^{-1}$.

Полосы средней интенсивности $\nu(\text{N-H})$ в ИК – спектре лиганда N,N – диэтилтиомочевины проявляются в виде полосы сильной интенсивности при 3250 см^{-1} , $\delta(\text{NH}_2)$ при 1521см^{-1} , $\delta(\text{C} - \text{NH})$ при 1558см^{-1} . Наличие группы C=S доказывает наличие сильной полосы $\nu(\text{C}=\text{S})$ при 1246 см^{-1} .

В инфракрасном спектре комплекса рения (V) с N,N – диэтилтиомочевиной, линии ответственные за валентные колебания $\nu(\text{N-H})$ изменяют свою интенсивность и проявляются при 3155 и 3134 см^{-1} . Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что группа N-H в координации с рением (V) не участвует.

В инфракрасном спектре координационного соединения состава $[\text{ReOCl}_3\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ полоса группы C=S изменяется и смещается в низкочастотную область на 20см^{-1} . К примеру, полоса с высокой интенсивностью в спектре некоординированного лиганда при 1246см^{-1} в ИК- спектре координационного соединения состава $[\text{ReOCl}_3\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ проявляется в низкочастотной области при 1264см^{-1} с высокой интенсивностью.

В инфракрасных спектрах роданидных комплексов рения (V) с N,N – диэтилтиомочевиной, линии ответственные за колебания $\nu(\text{C-N})$ в зависимости от состава координационного соединения на половине высоты имеют ширину равную $118\text{-}160\text{см}^{-1}$. Исходя из этого, был сделан вывод о способе координации роданидных групп к рению (V) посредством атома серы. В инфракрасном спектре координационного соединения $[\text{ReOCl}_2\text{L}_2(\text{SCN})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ имеет ширину полосы, ответственной за $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ равной 157см^{-1} . Опираясь на данные, приведенные в работе сделан вывод о координации тиоцианатного лиганда к металлу – комплексообразователю посредством донорного атома серы. В случаях, когда в процессе синтезов образуются комплексные соединения с димерным строением, в которых тиоцианат – ион вступает в роли мостика между двумя атомами рения (V), полосы соответствующие тиоцианат – ионам проявляются в интервале $2150\text{--}2182\text{см}^{-1}$. В синтезированных нами комплексных соединениях рения (V) с N,N – диэтилтиомочевиной полоса, ответственная за $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ проявляется при $2041\text{-}2095\text{см}^{-1}$ не с острым, а овальным пиком. Взяв во внимание этот экспериментальный факт, а также с учетом ширины этих полос, мы пришли к выводу о том, что тиоцианат – ионы в комплексах являются мостиковыми.

Опираясь на ИК – спектроскопические исследования сделан вывод о монодентатной координации N,N – диэтилтиомочевины к рению (V) посредством атома серы тионной группы.

Термогравиметрические исследования комплексных соединений рения (V) с N,N – диэтилтиомочевиной и N – ацетилтиомочевиной показали, что в указанных термограммах наблюдаются несколько эффектов на кривых TG, DTA и DTG. На термограмме комплексного соединения $[\text{ReOCl}_3\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур $654\text{-}775\text{K}$ наблюдается эндотермический эффект и на этой стадии комплекс теряет $21,21$ мг от общей массы. На этой ступени термолитического разложения вероятно происходит удаление кристаллизационной воды и выделение молекулы HCl. Другая стадия термолитического разложения происходит в интервале температур $775,14\text{-}886,73\text{K}$. На кривой DTA в этом участке температуры наблюдается эндоэффект. Если продолжить нагревание до 1000°C есть вероятность разложения комплекса и выделения веществ.

Таблица 2

Величины термодинамических функций термолитического разложения комплексного соединения $[\text{ReOCl}_3\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L – N - ацетилтиомочевина

Участок термолитического разложения	Расчет по уравнению	E, кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/К·моль	A, с ⁻¹
I	К.Р.	74,99	69,02	97,79	-0,040	$1,03\cdot 10^{10}$
	Х.М.	77,94	71,97	91,39	-0,027	$2,88\cdot 10^{10}$
II	К.Р.	104,53	97,63	109,84	-0,0147	$1,02\cdot 10^{13}$
	Х.М.	110,86	103,96	122,24	-0,022	$7,94\cdot 10^{13}$

III	К.Р.	56,01	47,94	151,03	-0,106	$1,56 \cdot 10^2$
	Х.М.	64,19	56,12	150,46	-0,097	$9,15 \cdot 10^4$
IV	К.Р.	75,65	66,33	158,40	-0,082	$1,79 \cdot 10^2$
	Х.М.	80,34	71,02	176,56	-0,094	$4,47 \cdot 10^4$

Для получения информации о кристаллической структуре комплексных соединений нами были проведены рентгенографические исследования.

На рисунке 1 приведены штрихдиаграммы органического лиганда N,N – диэтилтиомочевины и его комплексного соединения с рением (V).

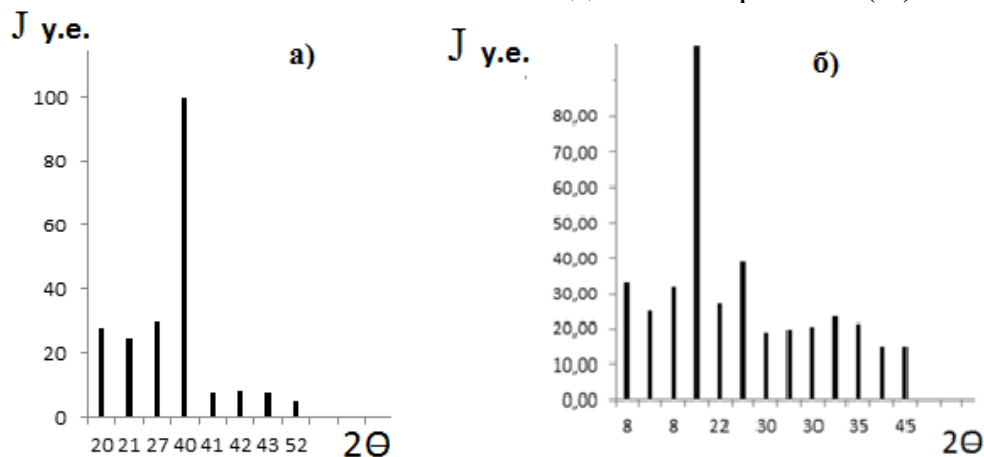


Рисунок 1. Зависимость интенсивности линий от 2θ для:
а) органического лиганда N,N – диэтилтиомочевины;
б) комплексного соединения состава $[\text{ReOCl}_2\text{L}_2(\text{SCN})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Как видно из рисунка 1 органический лиганд и его комплексное соединение являются кристаллическими соединениями. На рентгенограммах синтезированных соединений видны несколько резких рефлексов. На рентгенограммах показана тенденция перехода положения характерных линий от базисных плоскостей. Вероятней всего, это связано с изменением параметра ячейки при координации органического лиганда к рению (V).

В четвертой главе приведены результаты по исследованию процесса комплексообразования рения (V) с N – ацетилтиомочевинной и N,N – диэтилтиомочевинной в средах HCl с концентрациями 5 моль/л, 5,5 моль/л и 6 моль/л.

Определение констант устойчивости непосредственно связано с выявлением равновесной концентрации металла – комплексообразователя или аддента в растворе. С учетом вышесказанного, создание окислительно-восстановительных систем на основе органических аддентов и их окисленных форм, с помощью которых можно определять изменение концентрации аддента в растворе и изучать реакции комплексообразования актуально.

Для решения данной цели, т.е. разработки нового электрода, где за основание берётся N,N- диэтилтиомочевина и её окисленная форма мы исследовали процесс окисления указанного аддента в среде хлороводородной кислоты с концентрацией 6 моль/л.

Таблица 3

Результаты потенциометрического титрования системы N,N – диэтилтиомочевины и её окисленной формы в среде 6 моль/л HCl

Окислитель и его концентрация	Масса навески N,N – диэтилтиомочевины, г	Объём окислителя в точке эквивалентности, мл	Количество электронов
I ₂ (0,1 N)	0,0200	1,4	0,9240
	0,0213	1,4	0,8676
K ₂ Cr ₂ O ₇ (0,1N)	0,0204	1,8	1,164
	0,0213	2,0	1,239

Для доказательства обратимости процесса окисления аддента строили графики зависимостей равновесного потенциала системы от логарифма отношения окисленной и восстановленной форм аддента ($\lg[R-S-S-R]/[R=S]^2$) в среде хлороводородной кислоты с концентрацией 6 моль/л при различных температурах.

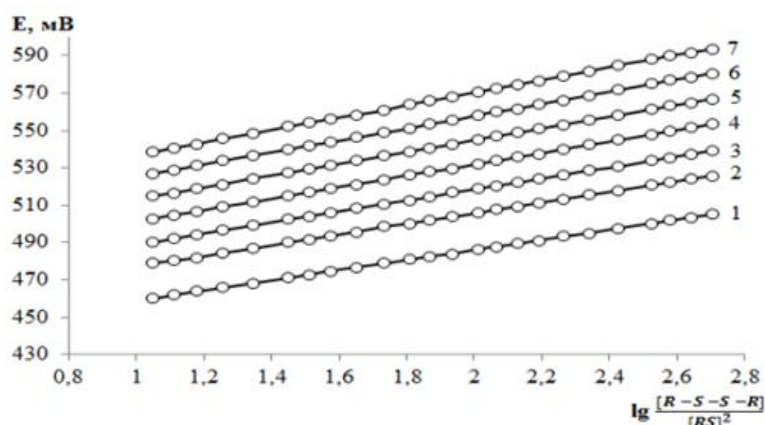


Рисунок 2. Зависимость равновесного потенциала системы от $\lg[R-S-S-R]/[R=S]^2$ в среде 6 моль/л HCl при различных температурах:

1 – 273; 2-288; 3-298; 4 – 308; 5 – 318; 6 – 328; 7 – 338К

Графики зависимостей $E = \lg[R-S-S-R]/[R=S]^2$ имеют прямолинейный характер, угол наклона которых в зависимости от температуры изменяется от 27,08 до 33,8 мВ. Этот экспериментальный факт является свидетельством обратимости процесса окисления аддента и данные соответствуют уравнению Нернста. Доверительный интервал рассчитывали регрессионным методом с помощью коэффициента Стюдента $\alpha = 0,95$.

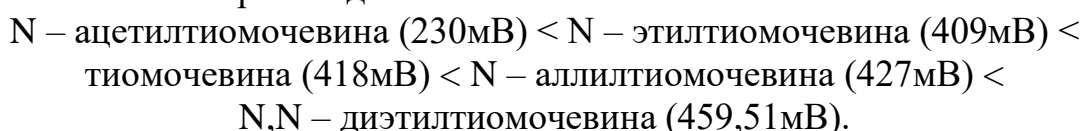
Таблица 4

Значения E^0 и $\text{tg}\alpha$ для системы $[R-S-S-R]/[R=S]$, где RS - N,N – диэтилтиомочевина в среде 6 мол/л HCl

T, K	E^0 , мВ	ν , мВ	$\lg K$
273	$431,91 \pm 0,25$	$27,08 \pm 0,13$	15,94
288	$448,68 \pm 0,31$	$28,55 \pm 0,16$	15,70

298	459,51±0,28	29,50±0,14	15,54
308	470,84±0,28	30,55±0,14	15,41
318	481,81±0,20	31,54±0,10	15,27
328	492,81±0,37	32,52±0,19	15,14
338	503,40±0,38	33,53±0,19	15,01

С использованием полученных данных, а также с учетом предыдущих работ авторов был предложен ряд по изменению значений реального потенциала окислительно – восстановительных систем на основе тиомочевина и ее производных:



С использованием разработанного электрода исследован процесс комплексообразования Re(V) с N,N – диэтилтиомочевинной в средах хлороводородной кислоты с концентрациями 5,0 и 6,0 моль/л в интервале температур 273-338К.

Для определения количества комплексных частиц, образующихся в системе рений (V) – N,N – диэтилтиомочевина – 6 моль/л HCl при 273-338К был использован метод Бьеррума.

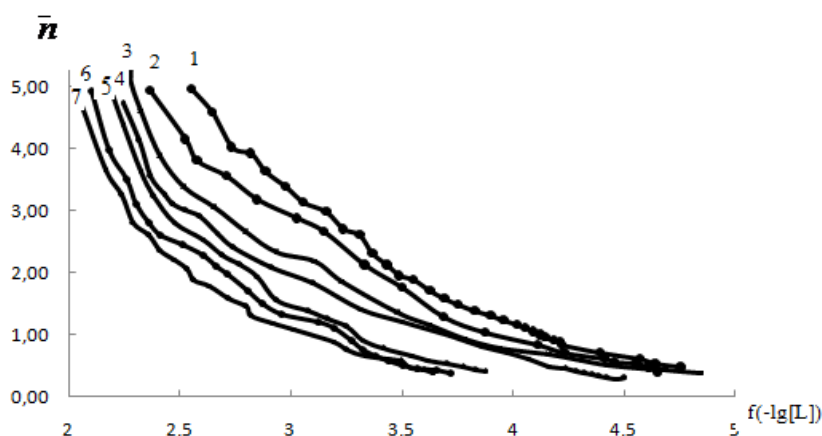
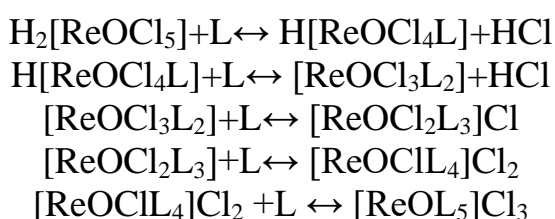


Рисунок 3. Кривые образования оксохлоро – N,N – диэтилтиомочевинных комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HCl при различных температурах: 1 – 273К; 2 - 288К; 3 – 298К; 4 – 308К; 5 – 318К; 6 – 328К; 7 – 338К.

С учётом кривых зависимостей $\bar{n} = f(-\lg[L])$ (рисунок 3) можно констатировать о ступенчатом комплексообразовании, где образуются пять комплексных форм. Уравнения образования каждой из комплексных частиц можно представить следующим образом:



Метод Бьеррума, который был использован для определения ступенчатых констант образований частиц, дает возможность определить только приближенное их значение. В таблице 5 приведены значения $\lg K_i$ для комплексных соединений Re(V) с N,N – диэтилтиомочевинной в среде хлороводородной кислоты с концентрацией 6 моль/л при 273-338К.

Таблица 5

Ступенчатые константы образований комплексов рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при различных температурах

T, K	$\lg K_1$	$K \cdot 10^5$	$\lg K_2$	$K_2 \cdot 10^4$	$\lg K_3$	$K_3 \cdot 10^4$	$\lg K_4$	$K_4 \cdot 10^3$	$\lg K_5$	$K_5 \cdot 10^3$
273	4,68	4,79	3,73	5,37	3,08	1,20	2,68	4,79	2,64	4,79
288	4,57	3,71	3,45	2,82	2,90	0,79	2,55	3,55	2,40	2,51
298	4,44	2,75	3,38	2,39	2,83	0,68	2,46	2,88	2,30	1,99
308	4,14	1,38	3,20	1,05	2,68	0,48	2,37	2,34	2,29	1,95
318	3,79	0,62	3,11	1,29	2,60	0,40	2,28	1,90	2,18	1,51
328	3,51	0,32	2,97	0,93	2,55	0,35	2,26	1,82	2,16	1,44
338	3,49	0,31	2,78	0,60	2,38	0,24	2,18	1,51	2,12	1,32

Для уточнения констант устойчивости комплексных частиц Re(V) с N,N – диэтилтиомочевинной, полученных графическим способом было использовано уравнение:

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[A] + 2\beta_2[A]^2 + 3\beta_3[A]^3 + 4\beta_4[A]^4 + 5\beta_5[A]^5}{1 + \beta_1[A] + \beta_2[A]^2 + \beta_3[A]^3 + \beta_4[A]^4 + \beta_5[A]^5},$$

где β – общая константа образования; $[A]$ – равновесная концентрация аддента.

Уточненные константы стойкости комплексных частиц Re(V) с N,N – диэтилтиомочевинной в среде хлороводородной кислоты с концентрацией 6 моль/л при 273-338К представлены в таблице 6.

Таблица 6

Значения уточненных ступенчатых констант устойчивости комплексных соединений рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 273 – 338К

T, K	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg K_5$
273	4,88±0,09	3,88±0,08	3,23±0,04	2,72±0,04	2,05±0,19
288	4,73±0,08	3,67±0,10	3,04±0,05	2,53±0,05	1,86±0,19
298	4,62±0,09	3,59±0,09	2,95±0,04	2,44±0,05	1,77±0,18
308	4,36±0,10	3,41±0,09	2,82±0,04	2,35±0,05	1,71±0,19
318	4,08±0,13	3,26±0,08	2,72±0,03	2,26±0,05	1,61±0,19
328	3,87±0,15	3,12±0,08	2,64±0,02	2,21±0,06	1,58±0,20
338	3,80±0,14	2,99±0,10	2,52±0,02	2,10±0,07	1,50±0,19

Из данных таблицы 6 видно, что ступенчатые константы устойчивости ($\lg K_i$), которые образуются в системе Re(V) – N,N – диэтилтиомочевина – 6 моль/л HCl при повышении температуры уменьшаются. Данный

экспериментальный факт свидетельствует об экзотермическом протекании реакции комплексообразования. При этом, температурный фактор на значения ступенчатых констант образования $\lg K_i$ влияет по-разному.

В дальнейшем, значения уточнённых ступенчатых констант образований комплексных соединений рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl использовались для расчёта термодинамических функций процесса комплексообразования.

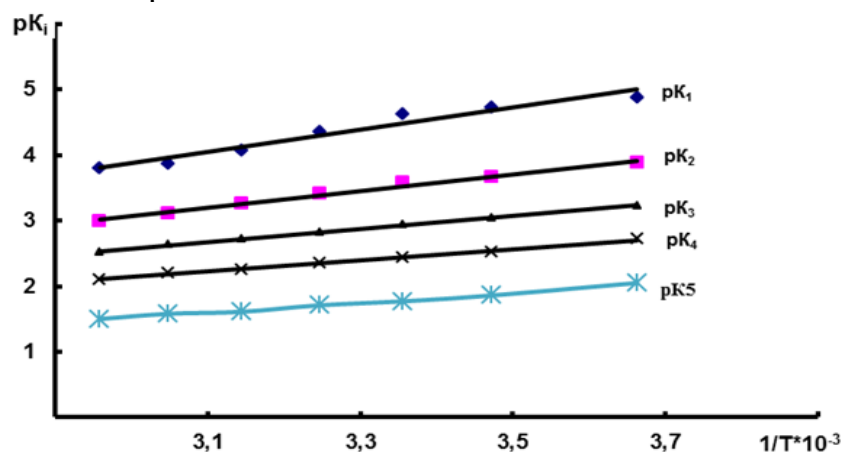


Рисунок 4 . Зависимость величин $pK_i=f(1/T)$ для комплексных соединений рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl

Теплоты химических реакций комплексообразования (ΔH_i) были определены по углу наклона графика зависимости $pK_i = f(1/T)$, величины ΔS_i определяли по отрезкам отсекающими на оси ординат этими прямыми. Энергию Гиббса рассчитывали с помощью формул:

$$\Delta G = -2,303RT \lg K$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Величины термодинамических характеристик процесса комплексообразования рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl представлены в таблице 7.

Таблица 7
Термодинамические характеристики процесса образования оксохлоро – N,N- диэтилтиомочевинных комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HCl

Состав соединения	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
$[ReOLCl_4]^-$	-32,50	-23,29	-25,56
$[ReOL_2Cl_3]$	-24,48	-14,62	-20,12
$[ReOL_3Cl_2]^+$	-19,02	-7,73	-16,72
$[ReOCl_4]^{2-}$	-16,25	-7,7	-13,95
$[ReOCl_5]$	-14,47	-6,28	-10,22

С целью определения области доминирования образующихся комплексных частиц были построены диаграммы распределения комплексов

в системе Re(V) – N,N – диэтилтиомочевина – 6 моль/л HCl, с использованием ступенчатых констант. Величины максимального выхода α^{\max} образующихся комплексных частиц при определенных значениях $-\lg[L]$ в интервале температур 273 – 338K представлены в таблице 8.

Таблица 8
Величины α_i^{\max} при $-\lg[L]$ в интервале температур 273 – 338K для N,N – диэтилтиомочевинных комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HCl

Состав соединения	Значение $-\lg[L]$ при α_i^{\max}						
	273	288	298	308	318	328	338
[ReOLCl ₄] ⁻	4,4	4,2	4,2	4,0	3,8	3,6	3,4
[ReOL ₂ Cl ₃]	3,6	3,4	3,4	3,2	3,0	3,0	2,8
[ReOL ₃ Cl ₂] ⁺	3,0	2,8	2,8	2,6	2,4	2,4	2,4
[ReOCIL ₄] ²⁺	2,0	2,0	1,8	1,8	1,6	1,6	1,6
[ReOL ₅] ³⁺	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2	0,2	0,2

Также исследован процесс комплексообразования рения с N,N – диэтилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl при различных температурах.

Ступенчатые константы образований комплексов рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl в интервале 273-338K представлены в таблице 9.

Таблица 9
Значения ступенчатых констант образований в системе рений (V) – N,N- диэтилтиомочевина – 5 моль/л HCl

T, K	lgK ₁	lgK ₂	lgK ₃	lgK ₄	lgK ₅
273	5,65±0,08	4,53±0,05	3,77±0,04	3,13±0,04	2,34±0,15
288	5,26±0,10	4,27±0,05	3,55±0,03	2,93±0,03	2,17±0,16
298	5,08±0,10	4,10±0,05	3,39±0,03	2,79±0,03	2,05±0,17
308	4,97±0,09	3,97±0,04	3,22±0,06	2,64±0,03	1,93±0,17
318	4,65±0,09	3,62±0,09	2,98±0,05	2,48±0,04	1,81±0,18
328	4,36±0,11	3,41±0,09	2,82±0,04	2,34±0,05	1,67±0,19
338	4,25±0,14	3,46±0,04	2,83±0,04	2,64±0,06	1,63±0,18

Термодинамические характеристики процесса образования комплексных соединений Re(V) с N,N–диэтилтиомочевинной в среде 5 моль/л хлороводородной кислоты при температурах 273-338K приведены в таблице 10.

Таблица 10
Термодинамические характеристики процесса образования комплексных соединений рения (V) с N,N- диэтилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl

Состав соединения	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·K)
[ReOLCl ₄] ⁻	-38,55	-28,88	-32,45
[ReOL ₂ Cl ₃]	-36,70	-23,03	-45,89
[ReOL ₃ Cl ₂] ⁺	-29,35	-19,08	-34,45

$[\text{ReOCl}_4]^{2-}$	-23,95	-15,78	-27,41
$[\text{ReOCl}_5]$	-20,25	-11,60	-29,03

Проводились исследования по изучению процесса образования комплексных частиц рения (V) с N – ацетилтиомочевинной в среде 5,5 моль/л HCl в интервале температур 298-338K. Значения ступенчатых констант образований также были определены методом Бьеррума (таблица 11).

Таблица 11
Значения уточненных ступенчатых констант образований комплексных соединений рения (V) с N – ацетилтиомочевинной в среде 5,5 моль/л HCl при 298-338K

Т, К	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$
298	4,31±0,10	3,33±0,04	2,57±0,03	1,69±0,13
308	4,09±0,12	3,16±0,02	2,50±0,03	1,67±0,14
318	3,99±0,11	3,10±0,06	2,44±0,04	1,62±0,14
328	3,95±0,11	2,99±0,03	2,35±0,03	1,54±0,14
338	3,80±0,13	2,94±0,06	2,31±0,04	1,50±0,14

Значения α_i^{\max} комплексных форм, которые образуются в системе Re(V) – N,N – диэтилтиомочевина – 5,5 моль/л HCl представлены в таблице 12.

Таблица 12
Величины α_i^{\max} при $-\lg[L]$ для оксохлоро – N – ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) при 298-338K

Состав соединения	Величины α_i^{\max} при $-\lg[L]$				
	298	308	318	328	338
$[\text{ReOLCl}_4]^-$	3,8	3,6	3,6	3,4	3,4
$[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$	3,0	2,9	2,8	2,6	2,6
$[\text{ReOL}_3\text{Cl}_2]^+$	2,1	2,0	2,0	1,9	1,8
$[\text{ReOL}_4\text{Cl}]^{2-}$	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

На основании полученных экспериментальных работ было выявлено, что процесс образования комплексов рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной и N – ацетилтиомочевинной протекает ступенчато с образованием четырёх-пяти комплексных форм.

В пятой главе приведены результаты применения комплексных соединений рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной. Известно, что некоторые органические соединения, имеющие в своем составе серу влияют на электризуемость диацетата целлюлозы. В связи с этим, наши дальнейшие исследования посвящены изучению влияния различных концентраций N,N – диэтилтиомочевинной на электризуемость диацетата целлюлозы.

Таблица 13
Зависимость значения статического заряда на поверхности диацетата целлюлозы от времени и концентрации (%) N,N – диэтилтиомочевинной

τ, мин.	Значение статического заряда, у.е.
	Концентрация N,N – диэтилтиомочевинной, %

	0	0,01	0,5	1,0	2,0
0	46,1	37,8	36,9	29,8	22,9
0,5	38,0	35,1	34,2	27,4	21,7
1,0	35,4	32,8	30,6	25,4	20,2
1,5	32,9	32,4	29,7	23,8	19,8
2,0	31,1	31,8	28,2	20,8	16,9
2,5	30,9	30,9	26,3	19,1	15,8
3,0	30,7	30,7	25,0	18,2	14,9
3,5	30,0	30,5	23,4	16,8	12,8
4,0	29,8	30,4	20,9	15,9	12,0
4,5	29,6	30,2	20,0	15,1	11,6
5,0	29,2	30,0	18,2	14,8	11,1
5,5	28,8	28,0	17,6	13,9	10,8
6,0	28,6	26,4	16,8	12,6	10,3
6,5	28,7	25,9	16,0	12,1	9,9
7,0	28,9	24,8	15,8	11,9	9,4
7,5	29,3	23,3	15,2	11,6	9,2
8,0	29,5	22,6	14,0	11,1	8,9
9,0	29,6	21,9	12,9	10,8	8,1
10,0	29,7	21,6	12,7	10,7	8,0

Из данных таблицы 13 видно, что при введении в состав диацетата целлюлозы добавки N,N – диэтилтиомочевинины с концентрацией 0,01% происходит изменение электризуемости полимера в пределах от 37,8 до 21,6 у.е., т.е. в 1,75 раз наблюдается уменьшение электризуемости диацетата целлюлозы. При увеличении концентрации (%) N,N – диэтилтиомочевинины антистатическая активность диацетата целлюлозы также увеличивается.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны условия синтеза 14 новых координационных соединений рения (V) с N,N – диэтилтиомочевининой, изучены и представлены уравнения их образования. Состав, строение и свойства синтезированных координационных соединений были определены элементным анализом, потенциометрическим, спектроскопическим, термогравиметрическим и рентгенографическим методами.

2. На основе рентгенографических и ИК – спектроскопических исследований показано, что синтезированные комплексные соединения имеют высокую кристалличность, молекула N,N – диэтилтиомочевинины с рением (V) образует координационную связь посредством атома серы.

3. С использованием потенциометрического метода на основе N,N – диэтилтиомочевинины и её окисленной формы разработан новый окислительно-восстановительный электрод. Показано, что окисленная и восстановленная формы данного электрода по отношению к друг другу в среде 6 моль/л HCl и температурах 273-338 обратимы и электродный потенциал в зависимости от температуры изменяется в пределах от 431,91 до 503,40 мВ.

4. С помощью разработанного лигандного электрода изучен процесс комплексообразования Re(V) с N,N – диэтилтиомочевинной в средах 5 и 6 моль/л хлороводородной кислоты в интервале температур 273-338К. Выявлено, что рений (V) с N,N – диэтилтиомочевинной реагирует ступенчато. Показано, что с увеличением температуры значения ступенчатых констант образований уменьшаются. Такая же зависимость наблюдается и при увеличении количества молекул координированного аддента во внутренней сфере комплексов. Установлено, что при введении этильных групп в состав молекулы тиомочевинны увеличивается её донорная способность (273К: $\lg K_{1\text{тиом.}}=4,35$; $\lg K_{1\text{диэт.}}=4,83$).

5. Методом температурного коэффициента рассчитаны термодинамические функции (ΔG , ΔH , ΔS) процесса комплексообразования. Показано, что все стадии комплексообразования протекают с выделением тепла ($-\Delta H$). Значение энтропии ($-\Delta S$) на всех ступенях имеет значение со знаком минус, что свидетельствует об уменьшении количества частиц при комплексообразовании. Энергия Гиббса для всех стадий комплексообразования также имеет значение со знаком минус. Энтальпийный фактор сильно влияет на самопроизвольное протекание реакции комплексообразования.

6. При изучении механических свойств диацетата целлюлозы, которая имеет в своём составе в виде добавки N,N – диэтилтиомочевину и ее комплексное соединение с рением (V) выявлено, что добавка влияет на устойчивость полимера к свету, т.е. увеличивает её. Также добавка на основе N,N – диэтилтиомочевинны и его комплексного соединения с рением (V) уменьшает электризуемость диацетата целлюлозы.

Рекомендации по практическому использованию результатов:

- полученные результаты диссертационного исследования рекомендуются в качестве биологически активных веществ учеными в области фармации с целью получения новых медицинских препаратов. Вычисленные значения по ступенчатым константам устойчивости и термодинамическим функциям будут использованы в качестве справочного материала при проведении спецкурса «Потенциометрические и спектроскопические методы определения констант устойчивости». Данные по термической устойчивости комплексов будут использоваться при чтении спецкурса «Термогравиметрические методы анализа координационных соединений», а также при чтении лекций и семинарских занятий по «Координационной химии».

Основные положения диссертации отражены в следующих публикациях:

- статьи в рецензуемых научных журналах из перечня ВАК Республики Таджикистан

[1-А]. Аминджанов, А.А. Исследование процесса окисления N,N-диэтилтиомочевины в среде 6 моль/л HCl при различных температурах / Аминджанов А.А., С.М. Сафармамадов, Ш.А. Одинаев // Вестник Таджикского национального университета – Душанбе, «Сино»-2016. – С. 150-153.

[2-А]. Сафаров, С.И. Комплексообразование рения (V) с N,N-диэтилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 308К. / С.И. Сафаров, Ю.Ф. Баходуров // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. №1 (1) - Душанбе, 2017. - С.179-182.

[3-А]. Курбонова, Ф.Ш. Исследование процесса термолитического тиоцианатного комплекса рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом. / Ф.Ш. Курбонова, А.С. Содатдинова, С.И. Сафаров // Вестник ТНУ, Серия естественных наук, 2018/№4, - С. 189 – 196. ISSN 2413-452X. УДК 546; 546.719.

[4-А]. Сафаров, С.И. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 5,5 моль/л HCl при 298К. / Б. Нуров, С.И. Сафаров, Ф.Ш. Курбонова // Вестник Таджикского национального университета Серия естественных наук. №3. 2019. - С.165-170. УДК543:546.719+546.13 ISSN 2143-452X.

[5-А]. Низомов, М.М. Исследование процесса термолитического оксохлоро-N-ацетилтиомочевинного комплекса рения (V). / Ф.Ш. Курбонова, М.М. Низомов, С.И. Сафаров // Вестник Таджикского национального университета Серия естественных наук. 2020.№4. - С.261-268. УДК:547.421.4 ISSN 2143-452X.

- статьи в научных журналах и материалах научных конференций, симпозиумов и семинаров:

[6-А]. Низомов, М.М. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 5,5 моль/л HCl при 318К / С.И. Сафаров, Ф.Ш.Курбонова, М.М. Низомов // Известия Ошского технологического университета 2/2020. Материалы международной конференции «Современные тенденции развития системы образования и науки в цифровую эпоху». – Ош, 2020. - С. 102-107. ISSN1694-660X.

[7-А]. Сафаров, С.И. Комплексообразование рения (V) с N,N-диэтилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 298К. / Сафаров С.И., Баходуров Ю.Ф. // Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной «20-ой годовщине Дня национального единства» и «Году молодежи». Душанбе, 2017. - С. 552.

[8-А]. Аминджанов, А.А. Нитрозильное комплексное соединение рения (V) с тиомочевинной. / Аминджанов А.А., Сафаров С.И. // Филиал Национального исследовательского университетат «МИСиС» в городе

Душанбе Сборник тезисов докладов научной конференции «Актуальные проблемы современной науки» Посвящается 70-летию Победы в Великой Отечественной Войне. – Душанбе, 2015. - С.33.

[9-А]. Сафаров, С.И. Влияние тиомочевинного комплекса рения (V) $[\text{ReOL}_4\text{Br}]\text{Br}_2$ на на рост и развитие семян кукурузы / Г.Ш. Бобоева, Т.М. Нурматов, С.И. Сафаров, Ю.Ф. Баходуров // Материалы международной конференции “Химия рения”. - Душанбе, 2014. - С. 42-45.

[10-А]. Курбонова, Ф.Ш. Кондуктометрическое исследование растворов комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной. / С.И. Сафаров, Ф.Ш. Курбонова // Материалы республиканской конференции «Проблемы применения современных физико-химических методов для анализа и исследования веществ и материалов». – Душанбе, 2017. - С.60-61.

[11-А]. Сафаров, С.И. Потенциометрическое исследование процесса комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 338K. / Ф.Ш. Курбонова, С.И.Сафаров // Материалы республиканской конференции «Проблемы применения современных физико-химических методов для анализа и исследования веществ и материалов». – Душанбе, 2017. – С. 51-52.

[12-А]. Сафаров, С.И. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl при 338K. / Ф.Ш. Курбонова, А.С. Содатдинова, С.И. Сафаров // Материалы республиканской конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», «Годы 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.109.

[13-А]. Баходуров, Ю.Ф. Комплексообразование рения (V) N,N-диэтилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 288K. / Ф.Ш.Курбонова, Ю.Ф.Баходуров, С.И.Сафаров // Материалы республиканской конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ, посвященной десятилетию действия «Вода для устойчивого развития, 2018-2028 годы», «Годы 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.92.

[14-А]. Сафаров, С.И. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 328K. / Ф.Ш.Курбонова, Ю.Ф.Баходуров, С.И. Сафаров // Материалы международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения». – Душанбе, 2018. –С. 41-42.

[15-А]. Сафаров, С.И. Комплексообразование рения (V) с N,N-диэтилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 273K. / Ю.Ф. Баходуров, С.И. Сафаров, Ф.Ш. Курбонова // Маводи конференсияи чумхуриявии ҳайати устодону кормандони ДМТ бахшида ба «Солҳои рушди деҳот, сайёҳӣ ва

хунарҳои мардумӣ (солҳои 2019-2021)» ва «400 солагии Миробид Сайиди Насафӣ». – Душанбе, 2019. - С.78-79.

[16-А]. Курбонова, Ф.Ш. ИК – спектроскопическое исследование оксогидрокосхлоридного комплекса рения (V) с N – ацетилтиомочевинной. / С.И. Сафаров, М.М. Низомов, Ф.Ш. Курбонова // Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников и студентов ТНУ, посвященной «5500-летию древнего Саразма», «700-летию выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)». – Душанбе, 2020. -С.11.

[17-А]. Курбонова, Ф.Ш. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с N ацетилтиомочевинной в среде 5,5 моль/л HCl при 308К. / С. Нурув, С.И. Сафаров, Ф.Ш. Курбонова // Материалы Республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава, сотрудников и студентов ТНУ, посвященной «5500-летию древнего Саразма», «700-летию выдающегося таджикского поэта Камола Худжанди» и «20-летию изучения и развития естественных, точных и математических наук в сфере науки и образования (2020-2040 годы)». – Душанбе, 2020. - С. 16.

АННОТАТСИЯИ

диссертатсияи Сафаров Саймуҳамад Исломович
дар мавзӯи “Пайвастиҳои комплекси рений (V) N,N –
диэтилтиомочевина ва N - атсетилтиомочевина” барои дарёфти дараҷаи
номзади илмҳои химия аз рӯи ихтисоси

02.00.01 – химияи ғайриорганикӣ

Калидвожаҳо: рений (V), пайвастиҳои комплекси, синтез, лиганд (аддент), N,N – диэтилтиомочевина, N – атсетилтиомочевина, комплексҳосилкунӣ, функсияҳои термодинамикӣ, усули Беррум, системаи оксиду-барқароршавӣ, собатаҳои устуворӣ, термолиз, координатсия.

Объекти таҳқиқот: таҳқиқи раванди комплексҳосилшавии Re(V) бо N,N-диэтилтиомочевина ва N – атсетилтиомочевина.

Ҳадафи таҳқиқот: коркарди шароитҳои оптималии синтези пайвастиҳои нави координатсионии рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина, омӯзиши сохт, таркиб ва хосиятҳои физикӣ-химиявии пайвастиҳои комплекси синтезкарда, омӯзиши раванди комплексҳосилшавии Re(V) бо N,N диэтилтиомочевина ва N – атсетилтиомочевина дар муҳити кислотаи гидрогенхлорид концентратсияш гуногун, муайянкунии собатаҳои устуворӣ ва функсияҳои термодинамикии раванди ҳосилшавии онҳо.

Усулҳои таҳқиқот: барои муайян кардани сохт ва таркиби пайвастиҳои комплекси синтезкардашудаи рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина ва N – атсетилтиомочевина чунин усулҳои таҳқиқот истифода карда шудаанд: потенциометрия, спектроскопияи ИС, дериватография, рентгенография, хроматография ва дигар усулҳои замонавии физикӣ-химиявӣ.

Натиҷаҳои таҳқиқот ва навоғониҳо: Шароитҳои оптималии синтези 14 пайвастиҳои нави комплекси рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина коркард шудаанд. Сохт ва таркиби пайвастиҳои синтезкардашуда бо истифода аз усулҳои физикӣ-химиявӣ муайян карда шуд. Муайян карда шуд, ки молекулаи N,N – диэтилтиомочевина ба рений (V) тавассути атоми сулфури гурӯҳи тионӣ координатсия мешавад. Бо истифода аз электроди нави оксиду-барқароршавӣ дар асоси N,N – диэтилтиомочевина ва шакли оксидшудаи он раванди комплексҳосилшавии рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина дар муҳити HCl концентратсияшон 5 ва 6 мол/л омӯхта шуд. Инчунин, раванди комплексҳосилшавии рений (V) бо N – атсетилтиомочевина дар муҳити 5,5 мол/л HCl низ омӯхта шуд. Бо истифода аз усули коэффитсиенти ҳароратӣ бузургҳои ΔH , ΔG ва ΔS ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси ҳисобида шуд. Бо истифода аз муодилаҳои Коутс-Редферн ва Хоровист-Метсгер тавсифҳои термодинамикии раванди термолизи пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина ва N – атсетилтиомочевина ҳисоб карда шудаанд.

Дараҷаи истифода: методикаи ҳосилкунии пайвастиҳои комплекси рений (V) бо N,N – диэтилтиомочевина, натиҷаи таҳқиқотҳои физикӣ-химиявӣ барои дарёфти роҳи синтез, муайянкунии таркиб, сохт ва хосиятҳои пайвастиҳои координатсионии металлҳои интиқоли бо лигандҳои сулфурдошта аҳамияти калон дорад.

Татбиқи амалии натиҷаҳои таҳқиқот: бузургҳои собатаҳои

устуворӣ, функцияҳои термодинамикии ҳосилшавии пайвастиҳои комплекси $Re(V)$ бо N,N – диэтилтиомочевина ва N – атсетилтиомочевина метавонанд ҳамчун маълумотнома истифода карда шаванд. Натиҷаҳои эксперименталии ба дастомада метавонанд барои муайян кардани қонуниятҳои хосиятҳои физикӣ-химиявии пайвастиҳои комплекси $Re(V)$ истифода карда шаванд. Методикаҳои ҳосилкунии пайвастиҳои комплекси рений (V) N,N – диэтилтиомочевина, натиҷаҳои таҳқиқоти физикӣ-химиявии онҳо барои пешгуи роҳҳои синтез, муайянкунии сохт, таркиб ва хосиятҳои пайвастиҳои нави координатсионии металлҳои интиқоли бо лигандҳои сулфурдор аҳамияти назаррас доранд.

АННОТАЦИЯ

диссертации Сафарова Саймухамада Исломовича на тему:
“Комплексные соединения рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной и N –
ацетилтиомочевинной” на соискание ученой степени кандидата
химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Ключевые слова: рений (V), комплексные соединения, синтез, лиганд (аддент), N,N – диэтилтиомочевина, N – ацетилтиомочевина, комплексообразование, термодинамические функции, метод Бьеррума, окислительно-восстановительная система, константы устойчивости, термолиз, координация.

Объект исследования: исследование процесса комплексообразования Re(V) с N,N диэтилтиомочевинной и N – ацетилтиомочевинной.

Цель исследования: разработка оптимальных условий синтеза новых комплексных соединений рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной, изучении состава, строения и физико-химических свойств синтезированных комплексов, изучение процесса комплексообразования Re(V) с N,N диэтилтиомочевинной и N – ацетилтиомочевинной в среде хлороводородной кислоты разной концентрации, определение констант устойчивости и термодинамических функций процесса их образования.

Методы исследования: для установления состава и строения синтезированных комплексных соединений рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной и N – ацетилтиомочевинной были использованы следующие методы исследования: потенциометрия, ИК – спектроскопия, дериватография, рентгенография, хроматография и др. современные физико-химические методы.

Полученные результаты и их новизна. Разработаны оптимальные условия синтеза 14 новых комплексных соединений рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной. Установлен состав и строение синтезированных соединений с использованием некоторых физико-химических методов анализа. Установлено, что молекула N,N – диэтилтиомочевинной к рению (V) координируется монодентатно посредством атома серы тионной группы. С использованием нового окислительно-восстановительного электрода на основе N,N – диэтилтиомочевинной и её окисленной формы исследован процесс комплексообразования рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной в средах HCl с концентрациями 5 и 6 моль/л. Также исследован процесс комплексообразования рения (V) с N – ацетилтиомочевинной в среде 5,5 моль/л HCl. С применением метода температурного коэффициента рассчитаны величины ΔH , ΔG и ΔS образования комплексов. С использованием уравнений Коутса – Редферна и Хоровица – Мецгера рассчитаны термодинамические характеристики процесса термолиза комплексных соединений рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной и N – ацетилтиомочевинной.

Степень использования: Методики получения комплексных соединений Re(V) с N,N – диэтилтиомочевинной, результаты их физико-химического исследования представляют большой интерес для поиска путей

синтеза, определения состава, строения и свойств новых координационных соединений переходных металлов с серусодержащими лигандами.

Области применения: Найденные величины ступенчатых констант устойчивости, термодинамические функции образования комплексов $Re(V)$ с N,N – диэтилтиомочевинной и N – ацетилтиомочевинной представляют интерес в качестве справочного материала. Полученные экспериментальные результаты могут быть использованы для установления соответствующих закономерностей по физико-химическим свойствам комплексов $Re(V)$. Методики получения комплексных соединений рения (V) с N,N – диэтилтиомочевинной, результаты их физико-химического исследования представляют интерес для прогнозирования путей синтеза, определения состава, строения и свойств новых координационных соединений переходных металлов с серусодержащими лигандами.

ANNOTATION

**Safarov Saymukhamad Islomovich's dissertation on the topic:
"Complex compounds of rhenium (V) with N, N - diethylthiourea and N -
acetylthiourea" for the degree of candidate of chemical sciences in specialty
02.00.01 - inorganic chemistry**

Key words: rhenium (V), complex compounds, synthesis, ligand (addent), N, N - diethylthiourea, N - acetylthiourea, complexation, thermodynamic functions, Bjerrum's method, redox system, stability constants, thermolysis, coordination.

Object of research: study of the process of complexation of Re (V) with N, N diethylthiourea and N - acetylthiourea.

Purpose of the study: development of optimal conditions for the synthesis of new complex compounds of rhenium (V) with N, N - diethylthiourea, study of the composition, structure and physicochemical properties of the synthesized complexes, study of the process of complexation of Re (V) with N, N diethylthiourea and N - acetylthiourea in the environment of hydrochloric acid of various concentrations, determination of stability constants and thermodynamic functions of the process of their formation.

Research methods: to establish the composition and structure of the synthesized complex compounds of rhenium (V) with N, N - diethylthiourea and N - acetylthiourea, the following research methods were used: potentiometry, IR - spectroscopy, derivatography, X-ray diffraction, chromatography, and other modern physicochemical methods.

The results obtained and their novelty. Optimal conditions for the synthesis of 14 new complex compounds of rhenium (V) with N, N - diethylthiourea have been developed. The composition and structure of the synthesized compounds were established using some physicochemical methods of analysis. It was found that the molecule of N, N - diethylthiourea to rhenium (V) is coordinated monodentately via the sulfur atom of the thione group. Using a new redox electrode based on N, N - diethylthiourea and its oxidized form, the process of complexation of rhenium (V) with N, N - diethylthiourea in HCl media with concentrations of 5 and 6 mol / L has been studied. The process of complexation of rhenium (V) with N - acetylthiourea in 5.5 mol / l HCl was also investigated. Using the temperature coefficient method, the values of ΔH , ΔG , and ΔS of complex formation were calculated. Using the Coates - Redfern and Horowitz - Metzger equations, the thermodynamic characteristics of the thermolysis of rhenium (V) complex compounds with N, N - diethylthiourea and N - acetylthiourea are calculated.

Degree of use: Methods of obtaining complex compounds Re (V) with N, N - diethylthiourea, the results of their physicochemical studies are of great interest for finding ways of synthesis, determining the composition, structure and properties of new coordination compounds of transition metals with sulfur-containing ligands.

Fields of application: The found values of the stepwise stability constants, the thermodynamic functions of the formation of Re (V) complexes with N, N -

diethylthiourea and N - acetylthiourea are of interest as a reference material. The obtained experimental results can be used to establish the corresponding regularities in the physicochemical properties of Re (V) complexes. Methods for obtaining complex compounds of rhenium (V) with N, N - diethylthiourea, the results of their physicochemical studies are of interest for predicting synthesis routes, determining the composition, structure and properties of new coordination compounds of transition metals with sulfur-containing ligands.