

На правах рукописи



Курбонова Фируза Шамсуллоевна

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕНИЯ (V)
с N-АЦЕТИЛТИОМОЧЕВИНОЙ И 1-АЦЕТИЛ-4-
МЕТИЛТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ**

02.00.01-Неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Душанбе - 2015

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории «Синтез и испытание координационных соединений» НИО «Химический синтез и природные материалы» НИИ Таджикского национального университета.

- Научный руководитель:** **Аминджанов Азимджон Алимович**
член-корреспондент АН Республики Таджикистан, заместитель директора по науке и инновациям Душанбинского филиала национального исследовательского технологического университета «МИСиС», доктор химических наук, профессор.
- Официальные оппоненты:** **Дёгтев Михаил Иванович**,
доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАЕН, заведующий кафедрой аналитической химии Пермского государственного национального исследовательского университета;
Бадалов Абдулхайр Бадалович,
доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии Таджикского технического университета им. М.С. Осими.
- Ведущая организация:** Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни, кафедра общей и неорганической химии.

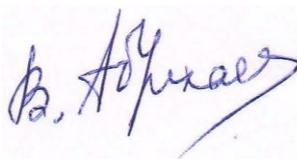
Защита состоится «__» _____ 2015 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.02 при Институте химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г.Душанбе, ул.Айни, 299/2.

E-mail: gulchera@list.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Института химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан и на сайте Института химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан www.chemistry.tj

Автореферат разослан « ____ » _____ 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Абулхаев В.Д.

Актуальность темы исследования. В последние годы координационная химия рения интенсивно развивается. Интерес к химии рения вызван не только разнообразием его степеней окисления и координационных чисел, но и перспективностью использования его соединений в промышленности, медицине и катализе. Для химии координационных соединений особый интерес представляет рений в степени окисления +5, поскольку комплексы рения (V) являются диамагнитными и относятся к лабильным соединениям. В этой степени окисления исследован процесс комплексообразования рения с тиомочевинной, тиосемикарбазидом и некоторыми их производными. В частности, установлено влияние температуры и состава ионной среды на устойчивость тиомочевинных комплексов рения (V). Показано, что тиомочевина и тиосемикарбазид к рению (V) координируются через атом серы тионной группы. Сведений о комплексных соединениях рения (V) с N-ацетилтиомочевинной (АЦ) и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом (1-А-4-МТС) практически отсутствуют. В связи с этим, проведение целенаправленных исследований по синтезу, исследованию свойств и определению констант образований комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикар-базидом является важной задачей.

Настоящая работа выполнена в соответствии с планом НИР, научно-исследовательской лаборатории «Синтез и испытание координационных соединений» НИИ Таджикского национального университета с номером госрегистрации 01 09 ТД 797.

Целью настоящей работы явилось осуществление синтеза новых координационных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом, а также определение констант образований оксохлоро- N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) в средах 6 моль/л и 5 моль/л хлороводородной кислоты в интервале температур 273-338К.

Задачи исследований:

1. Разработать оптимальные условия синтеза новых координационных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом в среде хлороводородной кислоты;
2. Установить состав и строения полученных комплексов различными физико-химическими методами исследования;
3. Изучить процессы замещения координированных лигандов в синтезированных комплексных соединениях;
4. Разработать новый лигандный электрод на основе N-ацетилтиомочевинной и ее окисленной формы;
5. Определить константы образования комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной и выявить соответствующие закономерности в изменении ступенчатых констант образований в зависимости от температуры и концентрации хлороводородной кислоты;
6. Выявить эффекты по влиянию N-ацетилтиомочевинных комплексов на светостойкость и электризуемость диацетата целлюлозы.

Научная новизна:

- разработаны оптимальные условия получения более 30 новых координационных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом;
- установлена обратимость нового лигандного электрода на основе N-ацетилтиомочевинной и ее окисленной формы и определен реальный потенциал этой системы при 298К;
- показано, что введение ацетильной группы в молекулу тиомочевинной приводит к уменьшению величины стандартного потенциала окислительно-восстановительной системы;
- установлено, что при снижении концентрации хлороводородной кислоты от 6 моль/л до 5 моль/л происходит возрастание величин всех

ступенчатых констант образований оксохлоро-N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V), а с увеличением температуры они уменьшаются;

- рассчитаны термодинамические характеристики процесса термолиза комплексных соединений (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом, выявлено, что энергия активации процесса термогидратации для смешанного роданидно-бромидного комплекса по сравнению с хлоридным комплексом имеет большее значение;

- выявлено, что N-ацетилтиомочевина и оксохлоридный комплекс рения (V) с ней проявляют в отношении диацетата целлюлозы светостабилизирующие и антистатические эффекты.

Практическая значимость. Предложенные способы получения новых комплексов могут быть использованы для осуществления синтеза комплексов ионов различных металлов с производными тиомочевины и тиосемикарбазида. Разработанный новый лигандный электрод в настоящее время используется другими исследователями для определения констант образований ряда металлов с N-ацетилтиомочевинной, в частности для определения констант образований комплексов меди (II), молибдена (V), железа (III) и др. Найденные величины констант образований комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной могут служить справочным материалом. Полученные комплексные соединения могут быть использованы в медицине, катализе, а также для получения полимерно-композиционных материалов специального назначения.

Личный вклад автора заключается в анализе научной литературы по тематике диссертационной работы, планировании и проведении эксперимента, обобщении полученных экспериментальных данных и подготовке научных статей по теме диссертации.

Апробация работы. Основные результаты, полученные при выполнении настоящей работы, были доложены и обсуждены на международной конференции «Синтез, выделение и изучение свойств новых биологически

активных соединений» (Душанбе 2011), международной конференции «Химия производных глицерина: синтез, свойства и аспекты их применения» (Душанбе, 2012); международной научно-практической конференции «Рений. Научные исследования, технологические разработки, промышленное применение» (Москва 2013); V-ой международной научно-практической конференции «Эффективность сотовых конструкций в изделиях авиационно-космической техники» (Днепропетровск, 2013); X-х Нумановских чтениях «Актуальные вопросы физики и химии полимеров» (Душанбе 2013); международной конференции «Химия рения» (Душанбе, 2014), ежегодных научных конференциях профессорско – преподава-тельского состава и сотрудников Таджикского национального университета (Душанбе, 2008-2014).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 20 печатных работ, включая 3 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов, библиографического списка, включающего 137 наименования. Общий объем составляет 143 страниц, содержит 51 рисунок и 47 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, отражена научная и практическая её значимость.

В **первой главе** проанализированы опубликованные работы по комплексным соединениям переходных металлов с производными N-ацетилтиомочевины. Представлен материал в области исследования комплексов металлов с азот- и серусодержащими лигандами. Рассмотрены некоторые аспекты использования комплексных соединений. По результатам обзора литературы сделаны заключения и обоснования по выбору темы диссертации.

Во **второй главе** описаны оптимальные методики синтеза и данные элементного анализа координационных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом.

В **третьей главе** представлены результаты по физико-химическим исследованиям синтезированных комплексов: кондуктометрические, потенциометрические, ИК-спектроскопические и термогравиметрические.

В **четвертой главе** приведены результаты по разработке нового окислительно-восстановительного лигандного электрода и исследованию процесса комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в средах 5 моль/л и 6 моль/л хлороводородной кислоты.

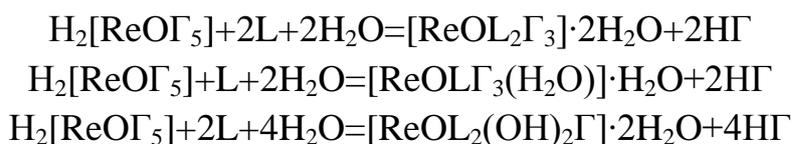
В **пятой главе** представлены данные по некоторым аспектам практического применения синтезированных комплексных соединений рения (V) с N-ацетил-тиомочевинной.

1.1. Методы исследования и использованное оборудование

Содержание азота, кислорода, водорода и серы определяли на приборе «vario MICROCHNS». Ионы брома (Br^-) и хлора (Cl^-) определяли весовым методом в виде AgCl , а рений - весовым методом в виде перрената нитрона или путем восстановления соответствующих комплексов в токе водорода при 400-500°C. ИК-спектры комплексов в области 400-4000 cm^{-1} регистрировали на приборах «Спекорд-IR-75» и «SHIMADZU» в виде суспензии в вазелиновом масле или таблеток с KBr . Молярную электрическую проводимость растворов комплексов измеряли в закрытой ячейке на приборе «HI 8733 Conductivitymeter». Спектрофотометрические определения концентрации исходных $\text{H}_2[\text{ReO}_5]$ проводили на приборе «S2 100⁺Spectrophotometer». Процесс термолиза синтезированных комплексов изучали на дериватографе «Q-1500» системы «Паулик-Паулик-Эрдей».

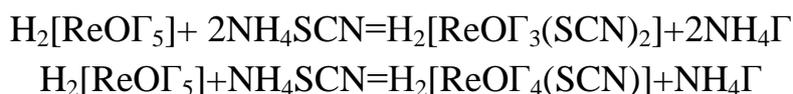
1.2.1. Образование комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом

На основании данных элементного анализа, кондуктометрии, потенциометрии и ИК-спектроскопии установлено, что взаимодействие N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом с рением (V) в средах хлороводородной и бромоводородной кислот разной концентрации приводит к образованию соответствующих комплексов в соответствии с реакциями:

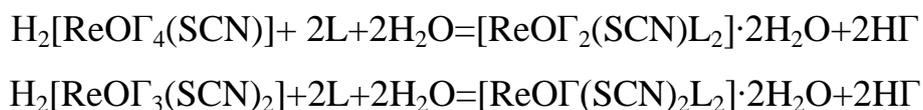


1.2.2. Образование роданидсодержащих комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной

Установлено, что оксогалогено-роданидные комплексы рения (V) с N-ацетилтиомочевинной образуются с достаточно хорошим выходом в случае прибавления к исходным растворам $\text{H}_2[\text{ReO}\Gamma_5]$ в средах 6-7 моль/л HГ определенных количеств роданидных лигандов, затем N-ацетилтиомочевинной в соответствующих соотношениях. При этом по-видимому, вначале происходит замещение галоген-ионов, находящихся во внутренней сфере исходных соединений на роданидные лиганды по общим реакциям:



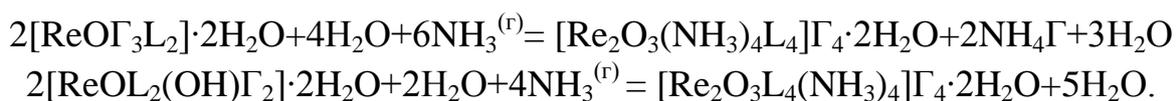
Вероятно, в образовавшихся по указанным реакциям оксогалогено-роданидных комплексах в трансположении к роданидным ионам находятся галоген-ионы, которые из-за высокой транс-активности ионов роданида лабильзируются и легче замещаются молекулами органического лиганда - N-ацетилтиомочевинной. Эти процессы могут быть представлены следующими реакциями:



Показано, что в средах 6-7 моль/л НГ на состав образующихся комплексов оказывает существенное влияние соотношения Re(V):L:SCN. При соотношении Re:L:SCN=1:3:1 образуются двухзамещенные комплексы состава $[\text{ReO}\Gamma_2(\text{SCN})\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При избытке роданидного лиганда (Re:L:SCN=1:2:10) образуются комплексные соединения общего состава $[\text{ReO}\Gamma(\text{SCN})_2\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

1.2.3. Образование амминсодержащих комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной

Показано, что наряду с вытеснением галогенидных ионов из внутренней сферы синтезированных нами комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной, под действием газообразного аммиака одновременно происходит процесс их димеризации с образованием соединений, содержащих в своем составе наряду с ренильными группами, мостиковый атом кислорода:



Выявлено, что на границе раздела фаз (газ-твердое тело) между NH_3^{Γ} и твердыми комплексами общего состава $[\text{ReO}\Gamma(\text{SCN})_2\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ происходит вытеснение галогенидных ионов из внутренней сферы комплексов и их димеризация:

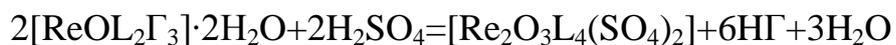
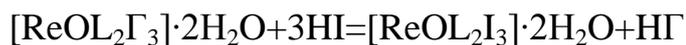


Однако, при взаимодействии газообразного аммиака на ацетоновые растворы комплексов $[\text{ReO}(\text{SCN})_2\Gamma\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ происходит превращение одного роданидного лиганда в депротонированную форму тиомочевинны в соответствии с общей реакцией:



1.2.4. Взаимодействие некоторых кислот с N-ацетилтиомочевинными и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидными комплексами рения (V)

Установлено, что в результате взаимодействия йодоводородной, фтороводородной, серной, муравьиной и уксусной кислот с комплексными соединениями состава $[\text{ReO}\Gamma_3\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{ReO}\Gamma_2\text{L}_2(\text{OH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ протекают следующие реакции:



1.3. Кондуктометрические исследования синтезированных комплексов

При проведении кондуктометрических исследований в качестве растворителей были использованы диметилформамид и ацетон, поскольку в других растворителях синтезированные соединения не растворяются.

Диметилформамидные растворы комплексных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной, полученные в средах 6 моль/л HCl и 5 моль/л HBr, при 298 К имеют значения μ , которые характеризуют их как электролитов типа 1:1. С увеличением температуры для вышеуказанных комплексов наблюдается возрастание значений молярной электропроводности. Гидроксилсодержащие комплексы в интервале температур 273-338К, как в ДМФА, так и в ацетоне, ведут себя как соединения неэлектролитного типа. В средах ацетона и диметилформамида роданидные комплексы имеют значения μ , которые также соответствуют электролитам типа 1:1. Установлено, что для некоторых комплексов с повышением температуры происходит замещение ацидолигандов в их внутренней сфере на молекулу растворителя. На это указывают и рассчитанные значения энергии активации. При исследовании зависимости молярной электропроводности диметилформамидных растворов синтезированных комплексов от концентрации наблюдается увеличение электрической проводимости с разбавлением.

1.4. Определение степени окисления рения в комплексах

Полученные экспериментальные данные по определению степени окисления рения в синтезированных комплексах приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Данные по определению степени окисления рения в синтезированных комплексах рения (V) с N-ацетилтиомочевинной

№	Соединение	Объем окислителя в точке эквивалентности, мл	Масса комплекса, г	Количество электронов	Степень окисления рения
1.	$[\text{ReOCl}_3\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,5	0,040	2,18	4,82
2.	$[\text{ReOBr}_3\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,5	0,045	1,90	5,1
3.	$[\text{ReOCl}_2(\text{OH})\text{L}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,3	0,036	2,03	4,97
4.	$[\text{ReOBr}_2(\text{OH})\text{L}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,4	0,042	2,17	4,83
5.	$[\text{ReOCl}(\text{OH})_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0	0,027	1,99	5,01
6.	$\text{ReOBr}(\text{OH})\text{L}_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,2	0,034	2,01	4,99
7.	$[\text{ReOCl}(\text{OH})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,1	0,033	1,95	5,05
8.	$\text{ReOBr}(\text{OH})_2\text{L}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,4	0,040	2,35	4,65
9.	$[\text{ReOCl}_2\text{L}_2(\text{SCN})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,2	0,035	2,34	4,66
10.	$[\text{ReOBr}_2\text{L}_2(\text{SCN})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,4	0,032	1,96	5,04
11.	$[\text{ReOCl}_2\text{L}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,5	0,036	2,16	4,84
12.	$[\text{ReOBr}_2\text{L}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,3	0,025	1,98	5,02
13.	$[\text{ReOCl}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,4	0,029	2,17	4,83
14.	$[\text{ReOBrL}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,6	0,041	1,91	5,09

Данные таблицы 1 показывают, что в процессе синтеза N-ацетилтиомочевинных комплексных соединений степень окисления рения не меняется и остается равной пяти.

1.5. ИК-спектроскопические исследования комплексных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом

В ИК - спектре комплексов в отличие от спектра некоординированной N-ацетилтиомочевины полосы, относящиеся к колебаниям связи C=S, претерпевая изменение, смещаются в низкочастотную область на 20-50 см^{-1} . Например, полосы, имеющиеся в спектре некоординированного лиганда около 735 и 690 см^{-1} в ИК - спектре $[\text{ReOCl}(\text{OH})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ смещаются в низкочастотную область и проявляются в виде единой полосы при 670 см^{-1} , а полоса при 620 см^{-1} смещается в низкочастотную область до 600 см^{-1} .

Полосы, относящиеся к различным колебаниям CN-группы N-ацетилтиомочевины, в ИК - спектре комплекса претерпевают в основном высоко-

частотное смещение, причём наблюдается и изменение их интенсивности. Так, полоса $\nu_s(\text{NCN})$, проявляющаяся в спектре свободной N-ацетилтиомочевины при 1000 см^{-1} , в спектре комплекса смещается до 1029 см^{-1} . Полосы, ответственные за $\nu_{\text{as}}(\text{NCC})$ в спектре комплекса проявляются при 1400 см^{-1} . В ИК - спектре комплекса полосы, ответственные за $\delta(\text{NH}_2)$ и $\delta(\text{NH})$, проявляются в той же области, что и для свободной N-ацетилтиомочевины. Полосы, ответственные за $\nu(\text{NH}_2)$, в спектре комплексов перекрываются с полосами, ответственными за колебания гидроксильных групп молекул кристаллизационной воды, поэтому их не удалось идентифицировать. На основании ИК-спектроскопических исследований, можно предположить, что N-ацетилтиомочевина в синтезированных комплексных соединениях к рению (V) координируется монодентатно через атом серы.

Поскольку полосы, отвечающие $\nu(\text{CN})$ в спектрах роданидсодержащих комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной, на половине своей высоты в зависимости от состава комплексов имели ширину $117\text{-}155 \text{ см}^{-1}$, поэтому нами сделан вывод о координации этих групп к рению (V) через донорный атом серы. Так, для двухзамещенного роданидно-N-ацетилтиомочевинного комплекса состава $[\text{ReOCl}_2\text{L}_2(\text{SCN})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ширина полосы $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ составляет 155 см^{-1} . С учетом этого, а также беря во внимание то, что соответствующие мостиковые комплексы образуются при недостатке лиганда в реакционной системе, мы пришли к выводу о том, что в синтезированных нами роданидно-N-ацетилтиомочевинных комплексах рения (V) роданидные лиганды являются не мостиковыми, а концевыми.

Показано, что молекулы N-ацетилтиомочевины и 1-ацетил-4-метилтио-семикарбазида независимо от концентрации НГ, в которых были проведены синтезы, координируются к центральному атому монодентатно посредством атома серы тионной группы. На основе проявления полос поглощения, относящихся к валентным колебаниям ренильной группы при частотах $960\text{-}995 \text{ см}^{-1}$ сделан вывод о том, что в синтезированных оксогалогено- или

оксогалогено-гидроксильных комплексах рения(V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом молекулы указанных органических лигандов могут находиться в трансположении к кислороду ренильной группы или в экваториальной плоскости. В составе ацетатного комплекса состава $[\text{ReOCl}_2\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})]\text{Cl}$ один из ионов ацетата находится в трансположении к атому кислорода ренильной группы.

1.6. Процесс термолита комплексных соединений рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом

Изучен процесс термолита комплексных соединений рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом. Дериватограмма комплексного соединения состава $[\text{ReOL}_2(\text{OH})\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ была разделена на четыре участка, для каждой из которых были определены соответствующие параметры. Кинетические параметры процесса термолита комплекса $[\text{ReOL}_2(\text{OH})\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ рассчитывали в соответствии с уравнениями Коутса-Редферна (К.Р.) и Хоровица-Мецгера (Х.М.) (таблица 2).

Таблица 2 - Значения термодинамических функций процесса термолита комплекса $[\text{ReOL}_2(\text{OH})\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L- 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазид

Участок термолита за	Расчеты по уравнению	E, кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/К·моль	A, с ⁻¹
I	К.Р.	69,66	66,90	91,57	-74,08	$9,34 \cdot 10^8$
	Х.М.	75,44	72,68	91,54	-56,64	$7,76 \cdot 10^9$
II	К.Р.	73,19	69,93	114,21	-112,68	$1,05 \cdot 10^7$
	Х.М.	79,38	76,12	114,23	-96,97	$7,08 \cdot 10^7$
III	К.Р.	84,93	-80,84	-20,95	-121,50	$4,60 \cdot 10^6$
	Х.М.	91,92	-87,83	-34,62	-107,94	$2,34 \cdot 10^7$
IV	К.Р.	127,87	122,77	178,63	-90,83	$2,29 \cdot 10^8$
	Х.М.	137,11	132,01	179,10	-76,57	$1,35 \cdot 10^9$
V	К.Р.	221,20	-215,32	-230,87	21,94	$2,06 \cdot 10^{14}$
	Х.М.	238,39	-232,51	-264,68	45,37	$3,63 \cdot 10^{15}$

Результаты проведенных исследований по изучению процесса термического разложения оксо- и оксогидрокси-комплексов рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом, а также комплексов, содержащих во внутренней

координационной сфере наряду с указанным органическим лигандом, роданидные и аммиачные лиганды, показали, что первая стадия их термоллиза связана с удалением из их состава молекул кристаллизационной воды. Установлено, что для стадии термодегидратации комплексов $[\text{ReOCl}(\text{SCN})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{ReOBr}(\text{SCN})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ энергия активации для бромидного комплекса превосходит энергию активации хлоридного соединения в среднем в 2,26 раза, то есть замена одного бромидного иона на хлоридный в составе роданидсодержащих комплексов рения(V) с 1-ацетил-4-метилтиосеми-карбазидом приводит к снижению энергии активации процесса термодегидратации комплексов. Показано, что для обоих комплексов первые два участка термоллиза характеризуются положительными значениями ΔH и ΔG . Величина ΔS для стадии термодегидратации хлоридного комплекса имеет более отрицательное значение, чем для аналогичного бромидного соединения.

1.7. Изучение процесса окисления N-ацетилтиомочевины

Для разработки окислительно-восстановительного лигандного электрода на основе N-ацетилтиомочевины и её окисленной формы был исследован процесс окисления N-ацетилтиомочевины в среде 6 моль/л HCl (таблица 3).

Таблица 3 - Данные по изучению процесса окисления N-ацетилтиомочевины в среде 6 моль/л HCl

№	Окислитель и его концентрация	Навеска N-ацетилтиомочевины, г	Объём окислителя в точке эквивалентности, мл	Количество электронов
1.	I_2 (0,05N)	0,0245	4,2	1,01
2.	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,1N)	0,0325	3,5	1,08

С целью установления обратимости процесса окисления N-ацетилтиомочевины изучалась зависимость равновесного потенциала от логарифма отношений концентраций окисленной и восстановленной форм N-ацетилтиомочевины в 6 моль/л HCl при 298K (рисунок 1).

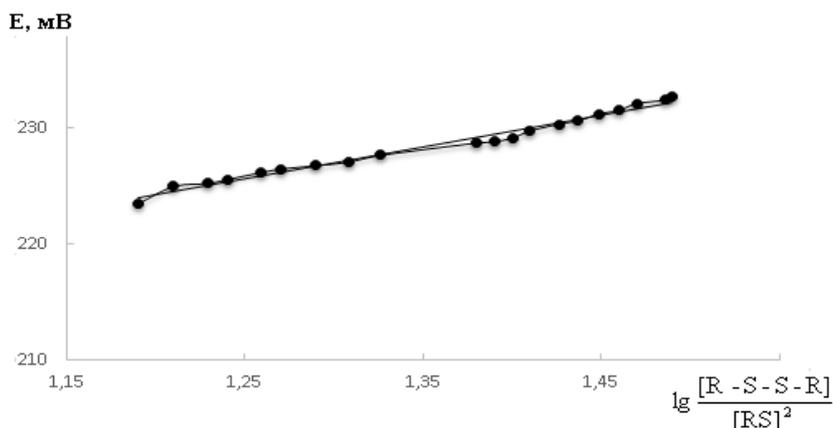


Рисунок 1 - Зависимость равновесного потенциала (E) от $\lg \frac{[R-S-S-R]}{[RS]^2}$, где RS–N-ацетилтиомочевина в среде 6 моль/л HCl при температуре 298К.

Из данных рисунка 1 видно, что эта зависимость линейная и имеет угол наклона равный $29,2 \pm 0,4$, что близко к значению в уравнении Нернста.

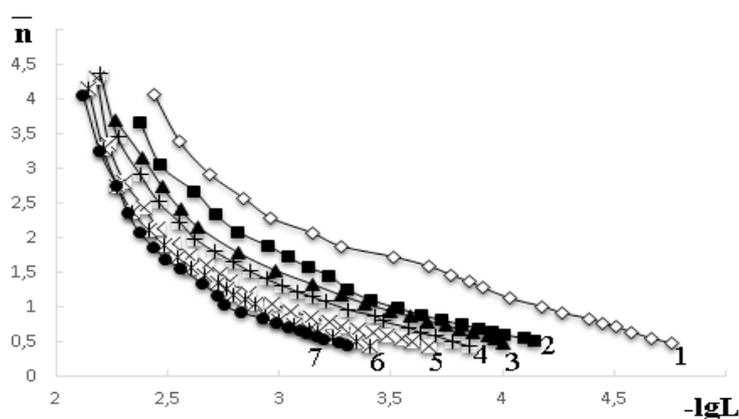
Определённая графическим методом величина стандартного электродного потенциала системы RS/RSSR, где RS–N-ацетилтиомочевина оказалась равной 224 ± 2 мВ.

1.8. Изучение процесса комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной

Процесс комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 6 мол/л HCl протекает ступенчато с образованием нескольких комплексных форм, однако методом Бьеррума более надёжно удалось

определить образование четырех комплексных форм (рисунок 2).

Рисунок 2 - Кривые образования оксохлоро–N–ацетилтиомочевинных комплексов рения(V) в среде 6 моль/л HCl при 273 К (1), 288 К (2), (3),



308 К (4), 318К (5), 328К (6), 338 К (7).

Оцененные методом Бьеррума значения ступенчатых констант приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Оцененные величины pK_i (K_i) для оксохлоро-N-ацетилтиомочевинных комплексов рения(V) в среде 6 моль/л HCl при 273-338К

T, К	pK_1	K_1	pK_2	K_2	pK_3	K_3	pK_4	K_4
273	4,73	53703,18	3,74	5495,41	2,87	741,31	2,43	269,15
288	4,12	13182,57	3,17	1479,11	2,66	457,09	2,32	208,93
298	3,98	9549,92	3,06	1148,15	2,51	323,59	2,27	186,21
308	3,65	4466,83	2,80	630,96	2,39	245,47	2,25	177,83
318	3,45	2818,38	2,71	512,86	2,36	229,09	2,23	169,82
328	3,37	2344,23	2,68	478,63	2,35	223,87	2,20	158,49
338	3,27	1862,09	2,59	389,04	2,31	204,17	2,16	144,54

Из данных таблицы 4 видно, что все ступенчатые константы образования оксохлоро – N-ацетилтиомочевинных комплексов рения(V) в среде 6 моль/л HCl с повышением температуры уменьшаются. Эти экспериментальные данные свидетельствуют об экзотермичности процесса комплексообразования рения(V) с N-ацетилтиомочевинной. Так, как константы образования были определены графическим способом, для уточнения этих констант была проведена обработка полученных данных путём решения уравнения:

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

где β – общая константа устойчивости; $[A]$ – равновесная концентрация лиганда.

На рисунке 3 приведены кривые образования оксохлоро-N-ацетилтиомочевинного комплекса в среде 6 моль/л HCl при 298 К оценённые методом Бьеррума и после машинной обработки.

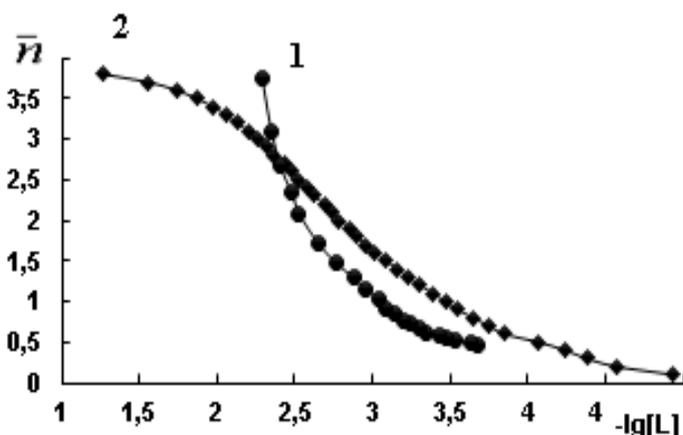


Рисунок 3 – Кривые образования оксохлоро-N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HCl при 298 К: 1-оцененные из кривых образования мето-

дом Бьеррума; 2- после машин-ной обработки.

Таблица 5 - Уточнённые константы образования N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HCl при 273-338K

T, K	pK_1^*	K_1^*	pK_2^*	K_2^*	pK_3^*	K_3^*	pK_4^*	K_4^*
273	4,83	67608,30	3,76	5754,40	2,96	912,01	2,20	158,49
288	4,22	16595,87	3,28	1905,46	2,70	501,19	2,05	112,20
298	4,10	12589,25	3,16	1445,44	2,58	380,19	1,97	93,32
308	3,77	5888,44	2,93	851,14	2,45	281,84	1,90	79,43
318	3,60	3981,07	2,84	691,83	2,40	251,19	1,88	75,86
328	3,53	3388,44	2,81	645,65	2,38	239,88	1,85	70,79
338	3,44	2754,23	2,73	537,03	2,32	208,93	1,81	64,56

Сравнение данных таблиц 4 и 5 показало, что после уточнения значения ступенчатых констант устойчивости изменяются по - разному. Однако, тенденция уменьшения констант, как с возрастанием температуры, так и с увеличением числа координированных молекул лиганда сохраняется и после уточнения.

На рисунке 4 представлены зависимости pK_i от $1/T$, которые носят прямолинейный характер.

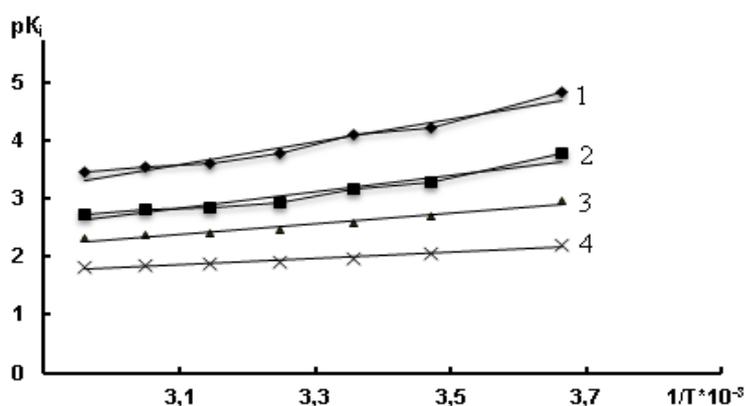


Рисунок 4 – Зависимость $pK_i=f(1/T)$ для N- ацетилтиомочевинных комплексов рения(V) в среде 6 моль/л HCl
1- pK_1 , 2- pK_2 , 3- pK_3 , 4- pK_4 .

По тангенсу угла наклона прямых (рисунок 4) определяли величины ΔH_i , а по отрезкам, отсекаемым ось ординат находили значения ΔS_i . Величину ΔG_i вычисляли по формуле $\Delta G_i = \Delta H_i - T\Delta S_i$ (таблица 6).

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

Состав соединения	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
$[\text{ReO}(\text{LCI}_4)]^-$	-37,42	-23,36	-47,17
$[\text{ReO}(\text{L}_2\text{Cl}_3)]$	-27,12	-18,23	-29,85
$[\text{ReO}(\text{L}_3\text{Cl}_2)]^+$	-17,02	-14,94	-7,00
$[\text{ReO}(\text{Cl}_4)]^{2-}$	-10,28	-11,40	+3,76

Из данных таблицы 6 видно, что величина ΔS для монозамещенного N-ацетилтиомочевинного комплекса рения (V) по сравнению с комплексами, имеющие две, три и четыре координированные молекулы органического лиганда имеет меньшее значение, что вероятно связано со снижением беспорядка в системе при координации первой молекулы N-ацетилтиомочевины к центральному атому и вытеснением молекулой этого органического лиганда хлоридного иона, находящегося в трансположении к кислороду ренильной группы. Величина ΔH при переходе от монозамещенного комплекса к двух-, трех-, и четырехзамещенным комплексам становится менее отрицательной. Что касается изменений в значении ΔG , то следует отметить, что она с увеличением количеств молекул органического лиганда также становится менее отрицательной.

1.9.1. Влияние N-ацетилтиомочевины на светостойкость диацетата целлюлозы

На основе полученных экспериментальных данных по изучению влияния ультрафиолетовых лучей, имеющих длину волны равной 254 нм на разрывную прочность ДАЦ и ДАЦ, содержащую различные концентрации N-ацетилтиомочевины показано, что введение в состав диацетата целлюлозы N-ацетилтиомочевины в концентрациях 0,01-3,0% от ее массы существенно не оказывает влияние на её исходную разрывную прочность, однако при этом наблюдается определённый светостабилизирующий эффект органической добавки. Так, для образцов ДАЦ, содержащих 0,01% N-ацетилтиомочевины после двадцатичасового УФ-облучения величина разрывной прочности пленки из ДАЦ уменьшается от 106 до 29 мПа, т.е. в 3,65 раза, тогда как при облучении ДАЦ без добавки величина σ_p снижается от 107 до 26 мПа, т.е. в 4,11 раз. Эти

данные свидетельствуют о том, что при введении в состав ДАЦ 0,01% N-ацетилтиомочевины его светостойкость возрастает в 1,13 раза. На основании данных таблицы 7 можно заключить, что с увеличением концентрации N-ацетилтиомочевины светостойкость образцов ДАЦ к воздействию УФ-облучения возрастает. Эти данные могут свидетельствовать об экранирующем действии N-ацетилтиомочевины на стойкость ДАЦ к действию УФ-облучения.

1.9.2. Влияние оксохлоро-N-ацетилтиомочевинного комплекса рения (V) на светостойкость ДАЦ

Полученные экспериментальные данные, свидетельствуют о том, что исходная разрывная прочность диацетатцеллюлозных пленок независимо от концентрации вводимого комплекса в первые часы воздействия УФ-облучения возрастает. Так, при введении 0,001% комплекса в течении двухчасового УФ-облучения прочность ДАЦ возрастает от 106 мПа до 108 мПа, то есть в 1,02 раза. Наибольший светостабилизирующий эффект оказывает комплекс $[\text{ReOCl}_3\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в концентрации 0,5% от массы ДАЦ. При этом разрывная прочность ДАЦ в течении 5-часового УФ-облучения увеличивается от 103 мПа до 133 мПа, то есть в 1,29 раз. На основе данных таблицы 9 можно также сделать вывод о том, что в той или иной степени в первые пять часов УФ-облучения для образцов ДАЦ, которые содержат в своем составе комплексное соединение $[\text{ReOCl}_3\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L-N-ацетилтиомочевина в концентрациях от 0,001% до 5,0% от массы полимера происходит возрастание их исходной разрывной прочности. Следует отметить, что при введении N-ацетилтиомочевины, то есть некоординированного органического лиганда на кривой зависимости $\sigma_p=f(\tau)$ максимума при каких-либо концентрациях добавки не наблюдается.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез более тридцати новых координационных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом, состав и строения которых, установлены на основании элементного анализа, а также потенциометрическими, ИК-спектроскопическими, дериватографи-ческими и кондуктометрическими исследованиями.
2. ИК-спектроскопическими исследованиями показана сохранность связи $Re=O$ в составе синтезированных комплексов. Доказано, что молекулы N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазида к рению (V) координируются монодентатно посредством атома серы тионной группы. Сделан вывод о том, что одна координированная молекула органического лиганда находится в трансположении к кислороду ренильной группы, а в смешанном оксохлоро-ацетатном комплексе один из ионов ацетата находится в аналогичном положении.
3. Установлена обратимость нового лигандного электрода на основе N-ацетилтиомочевинной и ее окисленной формы, что позволяет использовать эту систему для изучения процессов комплексообразования ионов различных металлов с N-ацетилтиомочевинной. Оценено значение стандартного потенциала этой системы в среде 6 моль/л HCl.
4. С использованием разработанной новой окислительно-восстановительной системы, то есть нового лигандного электрода потенциометрическим методом исследован процесс комплексообразования рения(V) с N-ацетилтиомочевинной в средах 5-6 моль/л HCl в интервале температур 273-338K. Оценены значения ступенчатых констант устойчивости хлоридных комплексов рения(V) с N-ацетилтиомочевинной. Установлено, что введение ацетильной группы в состав тиомочевинной, приводит к возрастанию всех ступенчатых констант образований комплексных соединений рения(V).
5. Показано, что ионы роданида способны вытеснять галогенидные ионы из внутренней сферы комплексов, но не могут вытеснять координированные молекулы с N-ацетилтиомочевинной.
6. Установлено, что при взаимодействии газообразного аммиака с твердыми N-ацетилтиомочевинными комплексами рения(V) происходит процесс их димеризации.
7. Выявлено, что в результате координации повышается температура начала термолитического разложения 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазида. Установлено, что первая стадия процесса термолитического разложения комплексов связана с процессом их дегидратации. Установлено, что для стадии термодегидратации комплексов $[ReOCl(SCN)_2L_2] \cdot 2H_2O$ и $[ReOBr(SCN)_2L_2] \cdot 2H_2O$ энергия активации бромидного комплекса превосходит энергию активации хлоридного соединения в 2,26 раза. Рассчитаны кинетические параметры и

термодинамические функции процесса термоллиза 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидных комплексов рения (V).

8. Установлено, что N-ацетилтиомочевина и оксохлоридный комплекс рения(V) с ней проявляют светостабилизирующий эффект в отношении диацетат целлюлозы и снижают электризуемость ДАЦ.

Основное содержание диссертации изложено в работах

1. Аминджанов, А.А. Исследование процесса комплексообразования рения(V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 298K / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Ф.Ш. Курбонова // Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов, посвящённой «17-й годовщине независимости РТ, 1150-летию основоположника таджикско-персидской литературы А. Рудаки и году таджикского языка». Ч. 1. Душанбе, 2008. - С.209.
2. Аминджанов, А.А. Комплексные соединения рения(V) с N-ацетилтиомочевинной / А.А. Аминджанов, Ф.Ш. Курбонова // Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов, посвящённой «17-й годовщине независимости РТ, 1150-летию основоположника таджикско-персидской литературы А. Рудаки и году таджикского языка». Ч. 1. Душанбе, 2008. - С.210.
3. Сафармамадов, С.М. Комплексообразование рения (V) с ацетилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl при 273 K / С.М. Сафармамадов, Ф.Ш. Курбонова, А.А. Аминджанов // Материалы международной конференции «Наука и современное образование: проблемы и перспективы» посвящённая 60-летию ТГНУ. Душанбе, 2008. - С.180-181.
4. Аминджанов, А.А. Комплексообразование в системе рений (V) - ацетилтиомочевина - 5 моль/л HCl при 298K / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Ф.Ш. Курбонова // Материалы республиканской конференции «Химия: исследования, преподавание, технология», посвящённой «Году образования и технических знаний». Душанбе, 2010. - С. 184-185.
5. Аминджанов, А.А. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 308K / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Ф.Ш. Курбонова. // Материалы научно-практической конференции «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений», посвящённой 70-летию д.х.н., профессора Азизкуловой О.А. Душанбе, 2011. - С.55-57.
6. Сафармамадов, С.М. Комплексные соединения рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом / С.М. Сафармамадов, А.А. Аминджанов, Ф.Ш. Курбонова, М. Фариште // Республиканская конференция «Координационная химия и её значение в развитии народного хозяйства»,

- посвящённая памяти д.х.н., профессора Юсупова З.Н. Душанбе, 2011. - С. 27-32.
7. Курбонова, Ф.Ш. Окислительно-восстановительный электрод на основе ацетилтиомочевины и её окисленной формы / Ф.Ш. Курбонова, А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов // Материалы международной конференции «Синтез, выделение и изучение комплексных свойств новых биологически активных соединений», посвящ. 50-летию кафедры органической химии ТНУ и 70-летнему юбилею д.х.н., профессора Халикова Ш.Х. Душанбе, 2011. - С.213-217.
 8. Аминджанов, А.А. Комплексные соединения рения (V) с ацетилтиомочевинной / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Ф.Ш. Курбонова // Доклады Академии Наук РТ. Душанбе, 2011. -Том 54. -№10. - С. 831-836.
 9. Сафармамадов, С.М. Комплексообразование рения (V) с ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl / С.М. Сафармамадов, Ф.Ш. Курбонова, А.А. Аминджанов // Вестник Таджикского национального Университета Серия естественных наук. 1/1 (77). Душанбе, 2012. - С. 138-143.
 10. Курбонова, Ф.Ш. Комплексообразование рения (V) с ацетилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl при 318K / Ф.Ш. Курбонова, С.М. Сафармамадов, А.А. Аминджанов // Материалы республиканской конференции «Комплексообразование в растворах». Душанбе, 2012. - С. 75-80.
 11. Аминджанов, А.А. Роданидно-ацетилтиомочевинные комплексы рения (V) / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Ф.Ш. Курбонова // Материалы международной конференции «Химия производных глицерина: синтез, свойства и аспекты их применения» посвящённой международному году химии и памяти д.х.н., профессора Кимсанова Б.Х. Душанбе, 2012. - С. 148-152.
 12. Аминджанов, А.А. Комплексообразование рения (V) с ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 288K / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Ф.Ш. Курбонова // Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов, посвященной 20-ой годовщине независимости Республики Таджикистан. Душанбе, 2012 -Часть I. - С. 50-52.
 13. Аминджанов, А.А. Комплексообразование рения (V) в среде 5 моль/л HCl при 288K / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Ф.Ш. Курбонова // Доклады Академии Наук РТ. Душанбе, 2012. -Том 55. №9. - С. 742-746.
 14. Курбонова, Ф.Ш. Электрическая проводимость ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) / Ф.Ш. Курбонова, А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов // Международная научно-практическая конференция

- «Рений. Научные исследования, технологические разработки, промышленное применение». Москва, 2013. - С. 127-128.
15. Аминджанов, А.А. Комплексообразование рения (V) с ацетилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl при 308K / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Ф.Ш. Курбонова // Международная научно-практическая конференция «Рений. Научные исследования, технологические разработки, промышленное применение». Москва, 2013. - С. 125-126.
16. Курбонова, Ф.Ш. Хлоридный комплекс рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом / Ф.Ш. Курбонова, А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов // Международная научно-практическая конференция «Рений. Научные исследования, технологические разработки, промышленное применение». Москва, 2013. - С. 123-124.
17. Сливинский, В.И. Координационные соединения - стабилизаторы свойств полимерно-композиционных материалов / В.И. Сливинский, А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Ф.Ш. Курбонова, Н.С. Бекназарова // Сборник материалов V научно-практической конференции «Эффективность сотовых конструкций в изделиях авиационно-космической техники». Днепропетровск, 2013. - С. 15-23.
18. Сливинский, В.И. Влияние ацетилтиомочевины на светостойкость и электризуемость диацетата целлюлозы / В.И. Сливинский, А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Ф.Ш. Курбонова, Н.С. Бекназарова // Сборник материалов V научно-практической конференции «Эффективность сотовых конструкций в изделиях авиационно-космической техники». Днепропетровск, 2013. - С. 24-27.
19. Курбонова, Ф.Ш. Влияние ацетилтиомочевины на радиационную стойкость диацетат целлюлозы / Ф.Ш. Курбонова, А.А. Аминджанов, Н.С. Бекназарова // X Нумановские чтения. Актуальные вопросы физики и химии полимеров. Душанбе, 2013. - С. 202-204.
20. Курбонова, Ф.Ш. Термическое разложение оксохлоридного комплекса рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом / Ф.Ш. Курбонова, А.А. Аминджанов // Международная конференция «Химия рения». Душанбе, 2014. - С. 49-51.

Разрешено к печати 02.04.15г.

Подписано в печать 03.04.15г.

Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура литературная. Печать офсетная.

Усл. печ. л 1,5. Тираж 100 экз.

*Отпечатано в ООО «Авесто»,
г.Душанбе, проспект Рудаки, 20*