

На правах рукописи

РАФИЕВ РУСТАМ САФАРАЛИЕВИЧ

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕНИЯ (V) С
1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОНОМ**

02.00.01. – неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук**



Душанбе – 2010

**Работа выполнена
в научно-исследовательской лаборатории «Синтез и испытание координационных
соединений» научно-исследовательского Института и кафедры неорганической
химии Таджикского национального университета**

Научные руководители: член-корр. АН РТ, доктор химических наук,
профессор Аминджанов Азимджон Алимович

кандидат химических наук,
Бекназарова Назира Соибназаровна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Березин Дмитрий Борисович

доктор химических наук, профессор
Солиев Лутфулло Солиевич

Ведущая организация: Таджикский технический университет им.
М. Осими, кафедра общей и неорганической
химии

Защита состоится «22» декабря 2010 года в 10⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета ДМ047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН
Республики Таджикистан по адресу:
734063 г. Душанбе, улица Айни 299/2
E-mail: gulchera@list.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И.
Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан «20» ноября 2010 года.

**Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук**



Касымова Г.Ф.

1. Общая характеристика работы

Актуальность темы. Интерес к химии пиразола и его производных связан с широким применением этого класса соединений в качестве лекарственных препаратов, красителей, люминесцентных и флуоресцентных веществ. Пиразолы принимают участие в реакциях комплексообразования с ионами различных металлов. Среди производных пиразолов особое место занимает 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион (1-Ф-2,3-ДМПТ), который благодаря наличию в его составе двух атомов азота и атома серы тионной группы может участвовать в реакции комплексообразования. Это соединение обратимо окисляется до дисульфида, что даёт основание использовать этот процесс для создания электродной системы, с помощью которой можно исследовать реакции комплексообразования ионов различных металлов с 1-Ф-2,3-ДМПТ. Не изученными остаются реакции комплексообразования рения (V) с 1-Ф-2,3-ДМПТ-ном в среде HCl с концентрациями превышающими 6 моль/л, в среде HBr разной концентрации при различных температурах и процессы замещения лигандов в комплексах рения (V) с этим органическим соединением. Практические аспекты использования комплексов рения (V) с 1-Ф-2,3-ДМПТ также не изучены.

В этой связи целенаправленные исследования процессов комплексообразования рения (V) с 1-Ф-2,3-ДМПТ-ном в растворах НГ разных концентраций, изучение реакции замещения координированных лигандов в комплексах рения (V) и поиск практических аспектов их использования, является актуальной задачей.

Настоящая работа выполнена в соответствии с планом НИР научно-исследовательской лаборатории «Синтез и испытание координационных соединений» научно-исследовательского Института Таджикского национального университета с номером госрегистрации № 0109 ТД 797.

Цель работы состояла в исследовании процесса замещения координированных лигандов в оксогалогено-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексах рения (V); установлении их состава и физико-химических свойств; изучении процессов комплексообразования рения (V) с 1-Ф-2,3-ДМПТ в средах 7-8 моль/л HCl и HBr разной концентрации в интервале температур 273-338K; поиске некоторых практических аспектов применения комплексов рения (V) 1-Ф-2,3-ДМПТ-ном.

Основные положения выносимые на защиту:

разработанные методики синтеза новых координационных соединений рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом и предложенные механизмы их образования;

- результаты кондуктометрических, потенциометрических, ИК спектроскопических и рентгенографических исследований;
- данные по величинам констант образований 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов рения (V) в зависимости от температуры и концентрации НГ;
- полученные зависимости в изменении термодинамических функций процесса комплексообразования от концентрации НГ;
- выявленные эффекты по влиянию 1-Ф-2,3-ДМПТ-ном и комплекса рения (V) с ним на набухаемость, электрофизические свойства и светостойкость диацетата целлюлозы (ДАЦ);

Научная новизна. Разработаны оптимальные условия синтеза 30 новых комплексных соединений рения (V) с 1-Ф-2,3-ДМПТ-ном и установлены состав и строение полученных соединений различными независимыми физико-химическими методами. Установлено различие в механизмах взаимодействия газообразного аммиака с твердыми и ацетоновыми растворами роданидсодержащих комплексов. Показано, что роданидные ионы замещают частично или полностью галогенидные ионы во внутренней сфере комплексов. Выявлено, что монозамещенный оксобромидный комплекс рения (V) с 1-Ф-2,3-ДМПТ-ном имеет орторомбическое строение. Определены значения ступенчатых констант образования оксогалогено-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-

тионных комплексов рения (V) при различных температурах и составах ионной среды. Обнаружено, что 1-Ф-2,3-ДМПТ и комплексы рения (V) с ним проявляют светостабилизирующие и антистатические свойства в отношении ДАЦ. Показано, что двухзамещенный оксобромидный комплекс рения (V), по сравнению с некоординированной 1-Ф-2,3-ДМПТ, в большой степени снижает диффузию воды в объем ДАЦ.

Практическая ценность. Разработанные методики синтеза комплексов рения(V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом могут быть использованы при синтезе комплексов различных металлов с органическими лигандами. Некоторые синтезированные комплексы могут быть применены в медицине, катализе, а также для получения полимерно-композиционных материалов специального назначения. Найденные величины ступенчатых констант образования оксогалогено-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов рения(V), где Г- Cl, Br, могут быть использованы в качестве справочного материала. Экспериментальные данные, полученные в процессе выполнения настоящей работы, используются в учебном процессе Таджикского национального университета при чтении лекций и проведении семинарских занятий, а также при выполнении научных исследований.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на ежегодных научных конференциях профессорско-преподавательского состава Таджикского национального университета (Душанбе, 2008-2010 г.); Международной научно-практической конференции «Валихановские чтения-13» (Кокшетау, Казахстан, 2008 г.); Международной конференции «Наука и современное образование: проблемы и перспективы», посвященной 60-летию ТГНУ (Душанбе, 2008 г.); XVII international Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. (Kazan, Russian Federation, 2009); III-Международной научно-практической конференции «Эффективность сотовых конструкций в изделиях авиационно-космической техники» (Днепропетровск, 2009 г.); Международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 2009 г.); XIII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2010» (Иваново, Суздаль, 2010 г.); республиканской научной конференции «Химия: исследования, преподавания, технология» (Душанбе, 2010 г.).

Публикации. По результатам исследований опубликованы 5 статей и 14 тезисов докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав и выводов, изложена на 159 страницах компьютерного набора, иллюстрирована 65 рисунками и содержит 54 таблицы. Список литературы включает 117 наименований.

2. Основное содержание работы

В введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы, отражена научная и практическая ее значимость.

В первой главе дан анализ опубликованным работам по комплексным соединениям различных металлов с производными пиразола. Представлены данные по процессам комплексообразования рения (V) с серусодержащими лигандами в растворах. Рассмотрены практические аспекты использования координационных соединений. На основе литературного обзора сделаны соответствующие заключения и обоснования по выбору темы диссертационной работы.

Во второй главе описаны методики синтеза, анализа и физико-химических исследований синтезированных комплексных соединений, а также методики исследования по изучению влияния комплексов рения (V) с 1-Ф-2,3-ДМПТ-ном на набухаемость, светостойкость и электрофизические характеристики диацетата целлюлозы.

В третьей главе представлены результаты физико-химических исследований комплексов методами потенциометрии, кондуктометрии, ИК-спектроскопии и рентгенографии. Предложены реакции образования комплексных соединений рения (V) с 1-Ф-2,3-ДМПТ-ном.

В четвертой главе представлены результаты по изучению процесса комплексообразования рения (V) 1-Ф-2,3-ДМПТ-ном в средах галогеноводородных кислот разной концентрации при различных температурах.

В пятой главе приведены результаты исследований по изучению влияния 1-Ф-2,3-ДМПТ и комплексов рения (V) с ним на набухаемость, светостойкость и электрофизические свойства диацетата целлюлозы.

2.1. Методика эксперимента и используемое оборудование

Идентификацию всех синтезированных комплексов проводили на основании данных элементного анализа и различных физико-химических методов. ИК спектры синтезированных комплексов в области $400-4000\text{см}^{-1}$ регистрировали на приборе «Specord IR-75». Электрическую проводимость растворов комплексов измеряли в закрытой ячейке с использованием моста переменного тока Р-5021 при частоте $1\cdot 10^4$ Гц. Потенциометрическое титрование проводили с использованием компаратора напряжения Р-3003, индикаторным электродом служила платиновая пластинка. Пленки из ДАЦ получали методом формования из раствора. Интенсивность излучения БУВ-30 измеряли с помощью термоэлектрического актинометра АТ – 50 и регистрировали измерения э.д.с. потенциометром ПП – 63. Источником γ - излучения служила камера РХМ- γ - 20, Д-0, $19\cdot 10^6$ Р/ч. Изучение механических свойств полимерных материалов при одноосном растяжении, проводили на разрывной машине с постоянной скоростью растяжения 12 мм/мин. Электризуемость пленок из ДАЦ измеряли методом вибрирующего электрода. Заряжающим материалом служил медицинский хлопок. Регистрацию спада заряда осуществляли с использованием цифрового вольтметра с точностью $\pm 2\text{ mV}$.

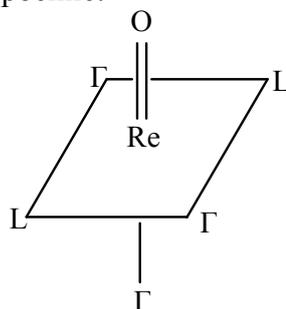
Все расчёты, выполненные в работе, проведены с использованием компьютера «Pentium -IV».

2.2. ИК спектроскопическое исследование комплексов рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом

В-ИК спектре 1-Ф-2,3-ДМПТ в интервале частот $1800 - 2700\text{ см}^{-1}$ какие-либо полосы поглощения не проявляются, что свидетельствует об отсутствии сульфгидрильной группы. Вместе с тем при 1187 см^{-1} проявляется интенсивная полоса, которая относится к колебаниям группы C=S, а интенсивные полосы, проявляющиеся при 1244 см^{-1} , 1320 , 1368 и 1525 см^{-1} , относятся к нелокализованным колебаниям взаимодействующих групп C=S и C-N. Эти экспериментальные данные дают основание предположить, что 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в твердом состоянии находится только в тионной форме. Эта форма сохраняется в нейтральных и тем более, в кислых средах.

В ИК спектре некоординированного лиганда в интервале $900-1000\text{ см}^{-1}$ проявляются три очень слабые полосы поглощения при 917 , 943 и 983 см^{-1} . В спектре комплекса состава $[\text{ReOL}_2\text{Br}_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ эти полосы проявляются в виде плеча при 911 см^{-1} и 980 см^{-1} . Что касается полосы при 943 см^{-1} , то она накладывается с полосой валентных колебаний ренильной группы, которая с высокой интенсивностью проявляется при 965 см^{-1} . В спектре аналогичного хлоридного комплекса полоса, относящаяся к $\nu(\text{Re}=\text{O})$ с высокой интенсивностью проявляется при 980 см^{-1} . Этот экспериментальный факт свидетельствует о том, что замена хлоридного иона на бромидный в двухзамещенных комплексах рения (V) с 1-Ф-2,3-ДМПТ-ном приводит к снижению частот проявления валентных колебаний ренильной группы. На этой основе можно предположить, что в этих

комплексах в **трансположении** к кислороду ренильной группы может находиться галогенидный ион, а молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона находятся в экваториальной плоскости, предположительно в **трансположении** относительно друг другу. На этой основе двухзамещенным комплексам рения (V) с 1-Ф-2,3-ДМПТ-ном можно приписывать следующее строение:



Интенсивная полоса, проявляющаяся в спектре некоординированного 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона при 1187 см^{-1} и относящаяся к связи $>C=S$ в спектрах комплексов состава $[ReOL_2\Gamma_3]\cdot 3H_2O$ вовсе исчезает, а полосы, проявляющие в спектре лиганда при $1139, 1109, 1050\text{ см}^{-1}$ в спектре хлоридного комплекса с меньшей интенсивностью, проявляются при $1140, 1113$ и 1051 см^{-1} . Они остаются практически неизменными. В спектре этих комплексов также наблюдается исчезновение полос поглощения, проявляющихся с высокой интенсивностью при 1098 и 1076 см^{-1} . Вероятно, в эти полосы поглощения существенный вклад вносит тионная группа. Этот экспериментальный факт даёт основание предполагать, что в координации с рением (V) участвует атом серы тионной группы молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона.

В ИК спектре комплекса состава $[ReOL_2(SCN)_2Cl]\cdot 2H_2O$ при 927 см^{-1} проявляется полоса средней интенсивности, которая вероятно относится к валентным колебаниям связи $Re=O$. По данным ИК спектров комплексов состава $[ReOL_2(SCN)_2\Gamma]\cdot 2H_2O$ установлено, что для хлоридно-роданидного и бромидно-роданидного комплексов полоса, относящаяся к валентным колебаниям группы $C-N$, на половину своей высоты соответственно имеет ширину 286 и 230 см^{-1} . С учетом приведенных данных, а также на основании литературных, можно сделать вывод о том, что в 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексах роданидные лиганды к рению (V) координированы посредством атома серы.

Известно, что роданидный лиганд, будучи амбидентатным лигандом с ионами металлов, может образовывать не только тиоцианатные и изотиоцианатные, но и биядерные комплексы с мостиковой родано-группой. В ИК-спектрах комплексов, в которых роданидный ион координирован в качестве мостика между двумя атомами металла, полоса, соответствующая валентным колебаниям $C-N$ связи проявляется в интервале частот $2150-2182\text{ см}^{-1}$. Поскольку в ИК спектрах синтезированных нами комплексов полоса, относящаяся к $\nu(CN)$ проявляется при $2050 - 2053\text{ см}^{-1}$ и с учетом того, что образование соединений с мостиковыми лигандами обычно наблюдается при недостатке лиганда в реакционной среде, можно исключить образование димерных комплексов рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, в которых роданидные лиганды играли бы роль мостика между двумя атомами рения. В отличие от спектров комплексов состава $[ReOL_2Cl_3]\cdot 3H_2O$ и $[ReOL_2Br_3]\cdot 3H_2O$ в ИК-спектре $[ReOL_2(SCN)_2Cl]\cdot 2H_2O$ при 733 см^{-1} проявляется интенсивная полоса, а в спектре аналогичного бромидного комплекса при 707 см^{-1} проявляется полоса средней интенсивности, которая вероятно относится к $\nu(CS)$. На этой основе можно сделать вывод о координации роданидного иона к рению (V) посредством атома серы.

В отличие от мономерных роданидсодержащих оксогалогено-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов рения (V), в ИК спектрах роданидных комплексов, синтезированных в средах 2 моль/л НГ соответственно при 645 и 657 см^{-1}

проявляется полоса, соответствующая группе O=Re–O–Re=O, а полоса относящаяся к валентным колебаниям ренильной группы проявляется при 908 см⁻¹.

В спектрах аммиаксодержащих комплексов $\rho(NH_3)$, $\rho_s(NH_3)$ $\delta(NH_3)$, соответственно проявляются при 802 см⁻¹, 1410 см⁻¹ и 1610 см⁻¹. Полосы, проявляющиеся при 462 см⁻¹ (для хлоридного комплекса) и 456 см⁻¹ (для бромидного комплекса) предположительно могут быть отнесены к связи Re – NH₃.

В ИК спектрах диметилсульфоксидсодержащих комплексов рения (V) с 1–Ф–2,3–ДМПТ-ном полоса, относящаяся к $\nu(S=O)$ проявляется при 1018-1027 см⁻¹. Это означает, что в спектрах комплексов полоса $\nu(S=O)$, по сравнению с некоординированной молекулой диметилсульфоксида (1055 см⁻¹), понижается на 37 см⁻¹ для хлоридного и на 28 см⁻¹ для бромидного комплексов. Этот экспериментальный факт можно интерпретировать в пользу координации молекулы ДМСО к рению (V) посредством атома кислорода. В ИК спектрах пиридиновых комплексов рения (V) с 1–Ф–2,3–ДМПТ-ном полоса, имеющаяся в спектре некоординированного пиридина при 1582 см⁻¹, по-видимому, смещается в высокочастотную область и проявляется при 1596 см⁻¹, для хлоридного и 1591 см⁻¹ для бромидного комплексов, что свидетельствует об участии атома азота пиридинового кольца в координации с рением (V).

В ИК спектре оксохлоро–1–Ф–2,3–ДМПТ-ного комплекса рения (V) с диметилформамидом полоса, соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы, смещается в низкочастотную область и проявляется при 1635 см⁻¹. Этот экспериментальный факт можно интерпретировать в пользу координации молекулы ДМФА к рению (V) посредством атома кислорода карбонильной группы. В аналогичном бромидном комплексе $\nu(C=O)$ проявляется при 1642 см⁻¹. Высокочастотное смещение полос поглощения, относящихся к колебаниям $\nu(CN)$, $\delta(CNH)$, $\delta(OCN)$ свидетельствует об неучастии атома азота молекулы ДМФА в координации с рением (V).

В смешанных ацетонитрильных комплексах рения (V) с 1–Ф–2,3–ДМПТ-ном полоса, соответствующая валентным колебаниям нитрильной группы проявляется при 2290 см⁻¹ (для хлоридного комплекса) и 2305 см⁻¹ (для бромидного комплекса). Высокочастотное смещение этой полосы в спектрах комплексов можно интерпретировать в пользу координации молекулы ацетонитрила к рению (V) посредством атома азота нитрильной группы.

2.3. Процесс образования роданидсодержащих комплексов рения (V) с 1–фенил–2,3–диметилпиразолин–5–тионом

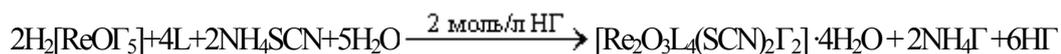
По результатам проведенных исследований процесс образования смешанных оксогалогено-роданидных комплексов рения (V) с 1–Ф–2,3–ДМПТ-ном в средах 6 моль/л HCl и 7 моль/л HBr можно представить следующими общими реакциями:



Образование комплексных соединений при соотношении 1:3:2, в которых галогенидные ионы полностью замещены роданидными ионами, происходит по реакции:



В средах 2 моль/л НГ образование галогено-роданидных комплексов рения (V) 1–Ф–2,3–ДМПТ-ном, вероятно, протекает в соответствии со следующей общей реакцией:



Установлено, что в средах 6 моль/л HCl и 7 моль/л HBr роданидные ионы замещают один или два галогенидных иона, за исключением реакций, которые были проведены при соотношении исходных реагентов равном 1:3:2 в среде 6 моль/л HCl и 7 моль/л HBr, в результате которых происходит полное замещение галогенидных ионов роданидными ионами.

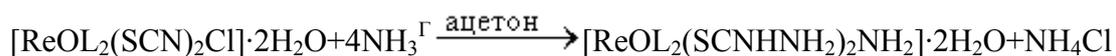
На основании изучения электрической проводимости растворов синтезированных комплексов, сделан вывод о том, что роданидсодержащие комплексы, в среде диметилформамида имеют электропроводность соответствующую электролитам типа 1:1, что вероятно связано с вытеснением одного галогенидного иона молекулой растворителя из их внутренней сферы. В среде ацетона все исследованные комплексы проявляют себя как соединения неэлектролитного типа. Сравнения электропроводности оксохлоридных и оксобромидных комплексов рения (V) с 1-Ф-2,3-ДМПТ-ном показали, что при замене хлоридного иона на бромидный, значение μ увеличивается.

2.4. Взаимодействие NH_3^Γ с роданидно-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионными комплексами рения (V)

Взаимодействием газообразного аммиака на твердые роданидно-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионные комплексы рения (V) состава $[\text{ReOL}_2(\text{SCN})_2\Gamma] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ получены соединения темно-коричневого цвета. При этом происходит замещение галогенидных ионов молекулами аммиака с образованием соответствующих димерных амминсодержащих соединений состава $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_4(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2]\Gamma_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по реакции:

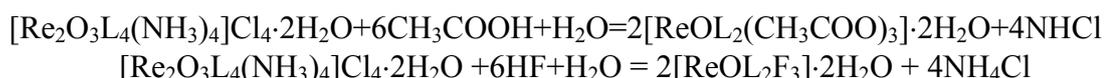


При пропускании через ацетоновые растворы комплексов состава $[\text{ReOL}_2(\text{SCN})_2\Gamma] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ газообразного аммиака в осадок выпадают соединения красного цвета. Эти комплексы отличаются от соединений, полученных действием газообразного аммиака на твердые комплексы, как данными элементного анализа, так и данными ИК спектров. Реакцию взаимодействия газообразного аммиака с комплексами состава $[\text{ReOL}_2(\text{SCN})_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ацетоновой среде можно представить следующим образом:



2.5. Взаимодействия амминсодержащих комплексов рения (V) с некоторыми кислотами и донорными растворителями

Установлено, что при обработке димерного комплекса состава $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_4(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион, значительным избытком концентрированной уксусной и фтороводородной кислот образуются соединения составов $[\text{ReOL}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{ReOL}_2\text{F}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по реакциям:



Путем растворения соответствующих навесок комплексов в донорных растворителях (ДМФА, ДМСО, Py, Xin, CH_3CN) с последующим высаливанием, были выделены образующиеся соединения из растворов. По данным элементного анализа, ИК-спектроскопии, кондуктометрии выделенным соединениям соответствует общая формула $[\text{ReOL}_2\text{S}\Gamma_2]\Gamma \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, где S-Xin, ДМСО, ДМФА, Py, CH_3CN .

2.6. Рентгенографические исследования комплекса состава $[\text{ReOLBr}_3(\text{H}_2\text{O})]$, где L-1-ф-2,3-ДМПТ

С целью определения параметров элементарной ячейки кристаллической решетки синтезированных комплексов были проведены рентгенографические исследования. Рентгенограммы некоторых комплексов оказались размытыми и не имели достаточного количества рефлексов для проведения соответствующих расчетов. Среди синтезированных комплексов удалось с наибольшей степенью достоверности идентифицировать рентгенограмму комплекса состава $[\text{ReOLBr}_3(\text{H}_2\text{O})]$. Рентгенограмма этого комплекса характеризуется множеством резких рефлексов, свидетельствующих об его достаточно высокой степени кристалличности. Интенсивность линий оценивали по 100 бальной шкале. Расшифровку рентгенограммы проводили по методу Липсона. Параметры элементарной ячейки комплекса определяли с точностью $\pm 0,02 \text{ \AA}$. Результаты расчетов по идентифицированию рентгенограммы комплекса представлены в табл. 1.

Таблица 1
Идентифицирование рентгенограммы комплекса состава $[\text{ReOLBr}_3\text{H}_2\text{O}]$

№	2θ	$\sin^2\theta$	$\sin^2\theta_r$	hkl	I
1	12	0,0109	0,0105	001	40
2	15,8	0,0188	0,0189	011	28
3	18,6	0,0261	0,0249	111	100
4	24,6	0,0453	0,00430	002,211	20
5	29,2	0,0635	0,0640	301	30
6	32	0,0759	0,0760	022	40
7	34	0,0868	0,0876	320	15
8	36	0,0955	0,0945	003	15
9	37,6	0,1038	0,1030	013	15
10	39	0,1114	0,1110	211	15
11	40	0,1169	0,1149	411	6
12	50	0,1786	0,1764	014	10
13	52,6	0,1963	0,1970	204; 502	8

В табл. 2 приведены величины вычисленных значений параметров элементарных ячеек, а так же число молекул в ячейке и некоторые другие структурные параметры кристаллических решеток комплекса состава $[\text{ReOLBr}_3(\text{H}_2\text{O})]$.

Таблица 2.
Структурные параметры кристаллической решетки комплекса состава $[\text{ReOLBr}_3\text{H}_2\text{O}]$, где L- L-1-ф-2,3-ДМПТ

Параметры элементарной ячейки			Число молекул в ячейке	Плотность, г/см^3	Рентгенографическая плотность, г/см^3	Сингония
a	b	c				
10,01	8,40	7,50	1	1,912	2,08	орторомбическая

2.7. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах 7 и 8 моль/л HCl

Проведенные исследования показали, что в процессе прибавления $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ к окислительно-восстановительной системе, состоящей из 1-Ф-2,3-ДМПТ и его

окисленной формы в среде HCl с концентрацией 7 моль/л и 8 моль/л происходит увеличение потенциала системы, что свидетельствует об участии 1-Ф-2,3-ДМПТ, а не ее окисленной формы в реакции комплексообразования с рением (V). В каждой точке титрования, определив величину ΔE вычисляли равновесную концентрацию 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона с использованием которой вычисляли величину \bar{n} . Построив при каждой температуре зависимость $\bar{n} = f(-\lg[L])$ определяли значения pK_i оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов рения (V). Оценённые методом Бьеррума величины pK_i оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов рения (V) в среде 7-8 моль/л HCl при различных температурах представлены в табл. 3.

Таблица 3

Величины pK_i оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов рения (V) при 273-338K в среде:

а) 7 моль/л HCl

Т,К	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4
273	4,84	4,24	3,92	3,66
288	4,65	4,08	3,8	3,44
298	4,56	3,96	3,74	3,34
308	4,44	3,85	3,31	3,08
318	4,16	3,58	3,24	2,88
328	3,96	3,44	3,02	2,8
338	3,66	3,2	2,92	

б) 8 моль/л HCl

Т,К	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4
273	4,36	3,78	3,54	3,32
288	4,24	3,68	3,44	3,12
298	4,16	3,6	3,36	3,0
308	4,08	3,48	3,17	2,7
318	3,8	3,18	2,84	2,58
328	3,6	3,12	2,76	2,5
338	3,32	2,92	2,64	–

Сравнение величин pK_i для оксохлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов рения (V) в среде 7 моль/л HCl со значениями pK_i в среде 8 моль/л HCl показывает, что при увеличении концентрации HCl от 7 моль/л до 8 моль/л в интервале температур 273-298 K, величины pK_i уменьшаются.

С использованием оцененных величин pK_i определяли значения термодинамических характеристик процесса комплексообразования методом температурного коэффициента. При этом по тангенсу угла наклона прямых зависимостей $pK_i=f(1/T)$ определяли величину ΔH . Величину ΔS определяли по отрезку, отсекаемому на оси ординат этими прямыми. Энергию Гиббса рассчитывали по уравнению $\Delta G=\Delta H-T\Delta S$ (табл. 4.).

Таблица 4.

Термодинамические функции процесса образования оксохлоро–1–фенил–2,3–диметилпиразолин–5–тионных комплексов рения (V) в среде:

а) 7 моль/л HCl

Состав соединения	-ΔH, кДж/моль	-ΔG, кДж/моль	-ΔS, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
[ReOCl ₄] ⁻	31,18	25,47	19,15
[ReOL ₂ Cl ₃]	28,14	22,20	19,93
[ReOL ₃ Cl ₂] ⁺	29,92	20,29	32,32
[ReOL ₄ Cl] ²⁺	28,35	19,94	28,19

б) 8 моль/л HCl

Состав соединения	-ΔH, кДж/моль	-ΔG, кДж/моль	-ΔS, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
[ReOCl ₄] ⁻	27,66	23,17	15,08
[ReOL ₂ Cl ₃]	20,97	19,66	13,99
[ReOL ₃ Cl ₂] ⁺	28,29	18,70	32,20
[ReOL ₄ Cl] ²⁺	27,43	18,19	31,01

Данные табл. 4 а и б показывают, что с увеличением числа координированных молекул 1–Ф–2,3–ДМПТ величина ΔG становится менее отрицательной, что связано с возрастанием стерических препятствий при вхождении последующих молекул 1–Ф–2,3–ДМПТ во внутреннюю сферу комплексов. Величина ΔS при переходе от двухзамещенного к трехзамещенному комплексу проявляет тенденцию к уменьшению. Значение ΔH при переходе от монозамещенной к двухзамещенному комплексу, независимо от концентрации HCl, возрастает, а при переходе к трехзамещенному комплексу наблюдается общая тенденция к снижению этой величины.

2.8. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с 1–фенил–2,3–диметилпиразолин–5–тионом в среде 6 моль/л HBr

В процессе потенциометрического титрования системы RSSR/RS, где RS - 1–Ф–2,3–ДМПТ в среде 6 моль/л HBr раствором H₂[ReOBr₅] в интервале температур 273–338К последовательно образуется пять комплексных форм. При этом цвет раствора последовательно изменяется от светло-оранжевого до коричневого, затем к болотному и зеленому. Прибавление к образовавшемуся зеленому раствору различных количеств 1–Ф–2,3–ДМПТ приводит к обратному последовательному изменению цвета раствора. Этот факт, хотя и косвенно, является доказательством ступенчатости и обратимости процесса комплексообразования в этой системе.

Построенные на основании данных потенциометрического титрования кривые образования оксобромо–1–фенил–2,3–диметилпиразолин–5–тионных комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HBr при различных температурах представлены на рис. 1

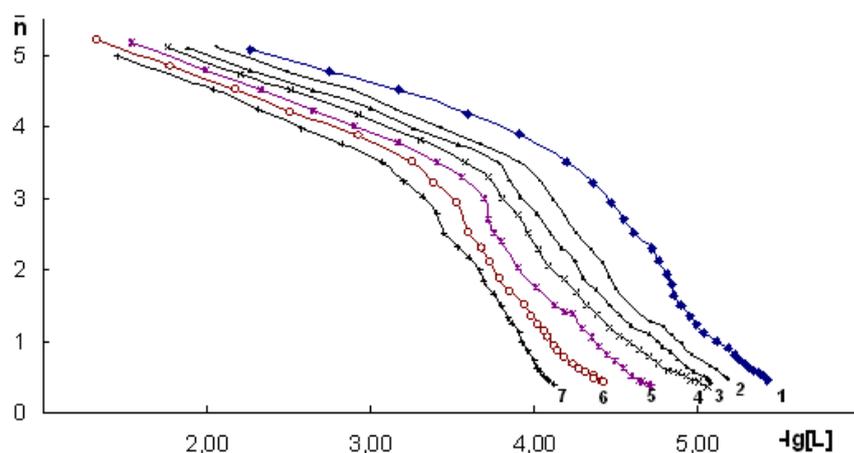


Рис. 1. Кривые образования оксобромо–1–фенил–2,3–диметилпиразолин–5–тионных комплексов рения(V) в среде 6 моль/л HBr при температурах: 1-273; 2-288; 3-298; 4-308; 5-318; 6-328; 7-338К.

Из рис. 1 видно, что кривые образования оксобромо–1–фенил–2,3–диметилпиразолин–5–тионных комплексов рения (V), не изменяя своей формы при повышении температуры, смещаются в сторону меньших значений $-lg[L]$, что свидетельствует об идентичности протекания процесса комплексообразования в указанном интервале температур.

Определенные методом Бьеррума из кривых образований, значения pK_i оксобромо–1–фенил–2,3–диметилпиразолин–5–тионных комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HBr представлены в табл.5.

Таблица 5

Величины pK_i оксохлоро–1–фенил–2,3–диметилпиразолин–5–тионных комплексов рения (V) при 273–338К в среде 6 моль/л HBr

Т,К	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_5
273	5,4	4,9	4,61	4,2	3,18
288	5,16	4,59	4,26	3,91	2,89
298	5,04	4,46	4,11	3,78	2,65
308	4,93	4,32	3,96	3,58	2,51
318	4,59	4,12	3,76	3,41	2,33
328	4,37	3,94	3,6	3,25	2,18
338	4,06	3,8	3,45	3,07	2,04

Данные, представленные в табл. 5, показывают близость численных значений ступенчатых констант образований, которые с повышением температуры уменьшаются, что указывает на экзотермичность процесса комплексообразования. Температурный фактор по-разному влияет на значения ступенчатых констант устойчивости. Так, величины pK_1 и pK_3 при увеличении температуры от 273К до 338К уменьшаются в 1,33 и 1,34 раза, а величины pK_2 , pK_4 и pK_5 –соответственно, в 1,29; 1,37; 1,56 раза.

Сравнение величин pK_i оксобромо –1–фенил–2,3–диметилпиразолин–5–тионных комплексов рения (V) найденных в среде 6 моль/л HBr с аналогичными величинами pK_i для оксохлоро–1–фенил–2,3–диметилпиразолин–5–тионных комплексов в среде 6 моль/л HCl при температурах от 273–338 К показывает, что оксобромидные комплексы по

устойчивости превосходят аналогичные оксохлоридные комплексы. Вычисленные значение термодинамических функций процесса образования комплексов рения (V) с 1-Ф-2,3-ДМПТ представлены в табл. 6

Таблица 6
Значения термодинамических функций процесса образования оксобромо–1–фенил–2,3–диметилпиразолин–5–тионных комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HBr

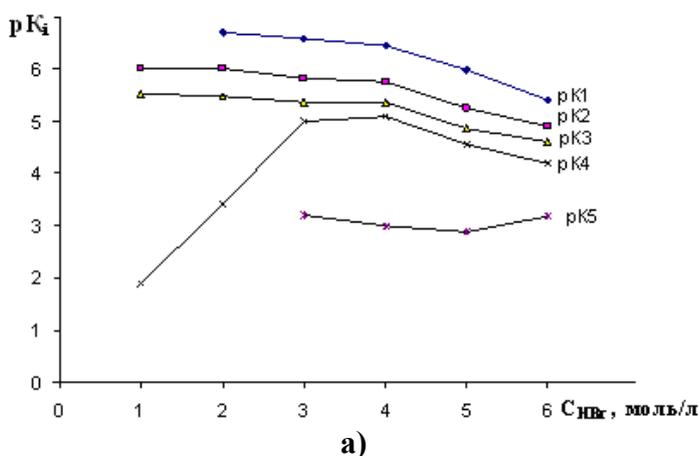
Состав соединения	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta G$, кДж/моль	$-\Delta S$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
$[\text{ReOLBr}_4]^-$	35,58	28,26	24,85
$[\text{ReOL}_2\text{Br}_3]$	29,68	25,32	14,64
$[\text{ReOL}_3\text{Br}_2]^+$	31,09	23,41	25,77
$[\text{ReOL}_4\text{Br}]^{2+}$	30,47	21,32	30,71
$[\text{ReOL}_5]^{3+}$	31,18	15,29	53,31

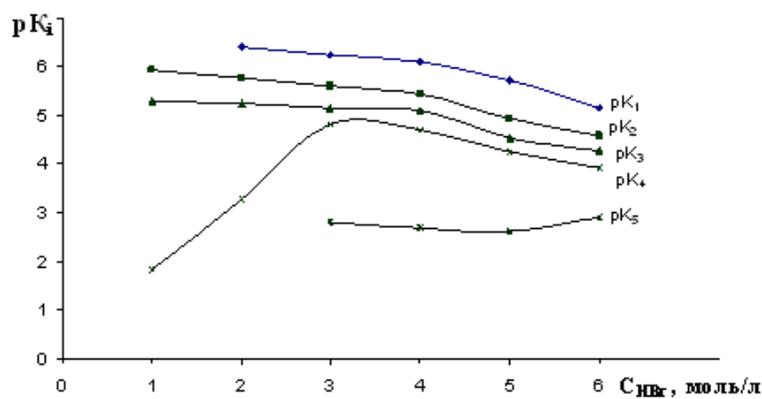
Данные таблицы показывают, что первая ступень процесса комплексообразования характеризуется более отрицательным значением величины изменения энтропии, что предположительно связано с замещением бромидного иона находящегося в экваториальной плоскости.

2.9. Комплексообразование рения (V) с 1–фенил–2,3–диметилпиразолин–5–тионом в средах 5,4,3,2 и 1 моль/л HBr разной концентрации

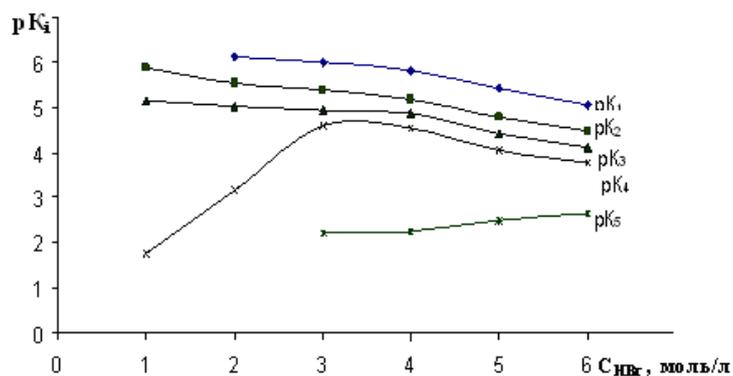
Анализ кривых образований системы $\text{H}_2[\text{ReOBr}_5]$ –1–фенил–2,3–диметилпиразолин–5–тион–n моль/л HBr, показывает, что в зависимости от концентрации HBr и температуры образуется несколько комплексных форм. Так, в средах 5 и 3 моль/л HBr в интервале 273–328К образуется пять комплексных форм. В среде 4 моль/л HBr в интервале температур 273–318К образуется пять комплексных форм, а при 328–338К–четыре. В среде 2 моль/л HBr при 273–318К образуются четыре комплексные формы, а при 328–338К - две. В среде 1 моль/л HBr при температурах 273–338К наблюдается образование трех комплексных форм.

Влияние концентрации HBr на значения pK_i при различных температурах хорошо иллюстрируется на графиках зависимостей $pK_i=f(C_{\text{HBr}})$.

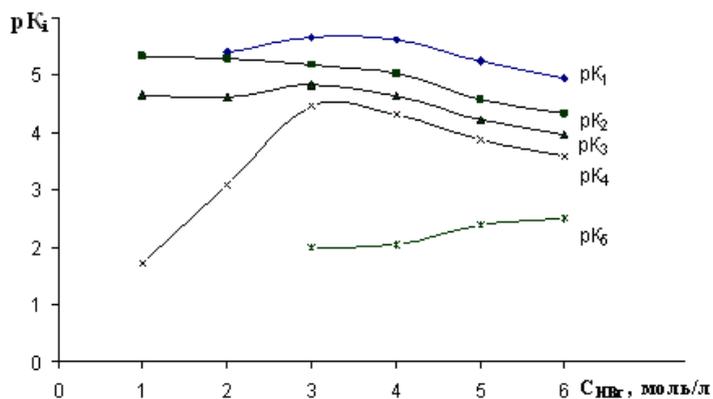




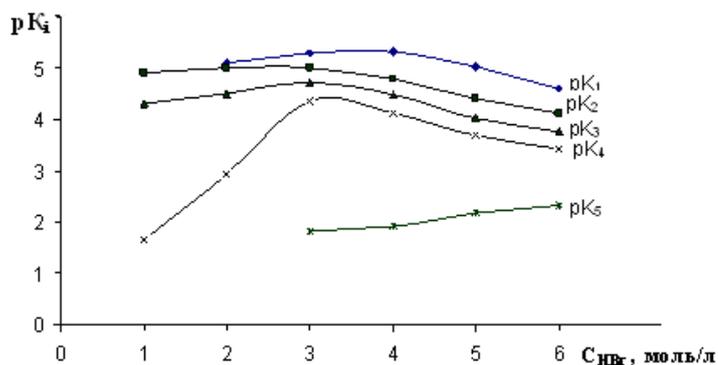
б)



в)



г)



д)

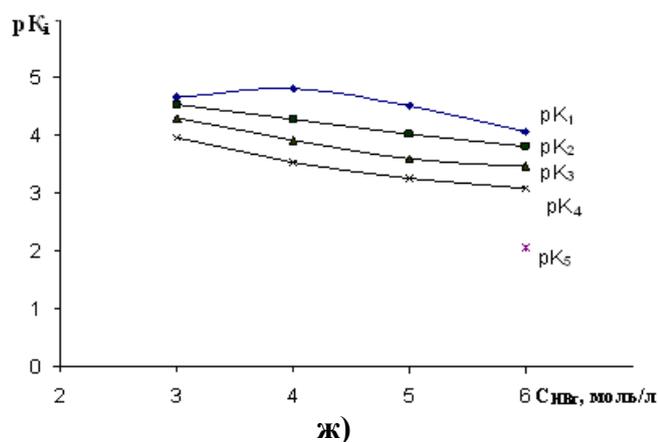
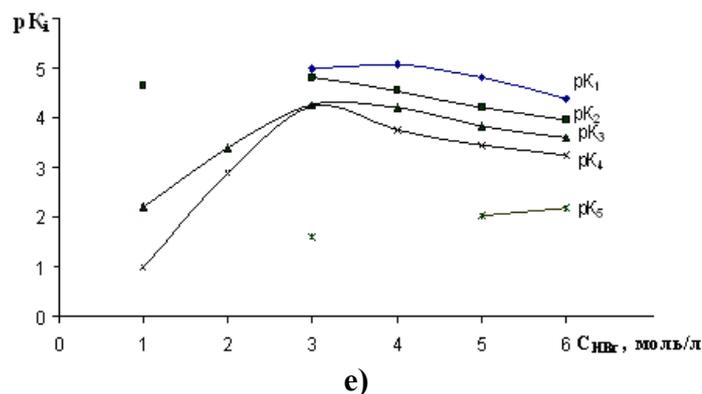


Рис. 2. Величина pK_i оксобромо–1–фенил–2,3–диметилпиразолин–5–тионных комплексов рения (V) в среде HBr разной концентрации а)-при 273К, б)-288К, в)-298К, г)-308К, д)-318К, е)-328К, ж)-338К

В интервале температур 273-298К при уменьшении концентрации HBr от 6 моль/л до 2 моль/л, происходит увеличение величины pK_1 . Величины pK_2 и pK_3 при 273-308 К при понижении концентрации HBr от 6 моль/л до 1 моль/л проявляют общую тенденцию к возрастанию.

2.10. Влияние 1–фенил–2,3–диметилпиразолин–5–тиона и комплексов рения (V) на набухаемость ДАЦ в воде

Полученные экспериментальные данные, показывающие зависимость равновесной степени набухания (α_r , %) образцов исходной ДАЦ и ДАЦ, содержащей 1% 1–фенил–2,3–диметилпиразолин–5–тион и 1% комплекса состава $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в воде, представлены в табл. 7

Таблица 7

Зависимость равновесной степени набухания (α_r , %) от времени в воде для ДАЦ; ДАЦ +1% 1–фенил–2,3–диметилпиразолин–5–тиона; ДАЦ +1% $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах

Время мин.	α_r , %								
	ДАЦ			ДАЦ+1%L			ДАЦ+1% $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		
	15°C	25°C	45°C	15°C	25°C	45°C	15°C	25°C	45°C
0,5	9,1	8,8	5,3	6,2	5,6	4,9	5,0	4,1	3,6
1	10,8	10,5	8	8,1	6,0	5,6	6,8	5,2	4,8

1,5	15,7	12,1	8,8	10,9	8,1	6,4	7,4	6,7	5,4
2	17,4	12,0	9,2	14,3	10,3	8,3	10,8	8,0	6,5
2,5	17,8	12,8	9,9	15,6	11,8	9,8	12,1	9,5	8,3
3	18,1	13	10,2	17,2	12,2	10,6	13,5	10,0	9,1
5	18,8	13,5	12,4	17,9	12,8	11,5	14,2	10,7	9,8
15	19,2	14,	12,6	18,8	13,3	12,0	16,1	11,2	10,3
25	19,8	14,2	13,1	19,4	13,8	13,1	16,8	12,5	11,0
35	20,4	14,8	13,7	19,7	14,0	13,8	17,2	13,1	12,2

Из данных табл. 7 видно, что введение в состав ДАЦ 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и комплекса рения (V) с ним, независимо от температуры опыта, приводит к снижению величины равновесной степени набухания. Снижение величины α_p в большей степени наблюдается при введение в состав ДАЦ комплекса состава $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Вычисленные значения коэффициента диффузии воды в объем ДАЦ приведены в табл. 8.

Таблица 8

Значение коэффициента диффузии воды в объеме ДАЦ до и после введения добавок

№ n/n	Исследуемые образцы	$D \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$		
		15°C	25 °C	45 °C
1	ДАЦ	19,1	18,2	13,8
2	ДАЦ+1% L	17,8	15,1	10.2
3	ДАЦ+1% $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	13,4	6	4.2

2.11. Исследования влияния 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и комплексов рения (V) с ним на светостойкость и электризуемость ДАЦ

Установлено, что введение в состав ДАЦ 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в концентрациях 0,001-5% от массы полимера, практически не влияет на её начальную разрывную прочность, однако при этом наблюдается значительный светостабилизирующий эффект добавки. Так, при введении 0,001% 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в состав ДАЦ, в течении 25-часов УФ – облучения, начальная разрывная прочность плёнки из ДАЦ уменьшается от 10,9 до 5,6 кг/мм², то есть в 1,95 раз, тогда как при облучение ДАЦ не содержащей добавки, начальная разрывная прочность снижается от 11,2 до 2,6 кг/мм², то есть в 4,31 раз. Эти данные свидетельствуют о том, что при введении в состав ДАЦ 0,001% добавки светостойкость полимера увеличивается в 2,2 раза. Из данных табл. 4 видно, что с увеличением концентрации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона устойчивость ДАЦ к воздействию УФ - излучения возрастает. Этот экспериментальный факт может быть интерпретирован в пользу экранирующего механизма влияния добавки на светостойкость ДАЦ.

Показано, что введение в состав ДАЦ 0,01% 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона приводит к снижению его начальной электризуемости от 46,8. до 32,1 у.е., то есть почти в 1,5 раза. С увеличением концентрации антистатическая активность добавки в отношении ДАЦ возрастает. Введение в состав ДАЦ добавки в концентрации 2% снижает электризуемость полимера в начальный момент в 3,3-раза, а в течение 10 минут в 4,8 раз.

2.12. Влияние $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, где - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион на электрофизические характеристики диацетата целлюлозы

Данные по исследованию влияния различных концентраций комплекса состава $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, где L - 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион (1-Ф-2,3ДМПТ) на

электрофизические характеристики (ρ_v , ρ_s , E_0 , E_{max}) и время полуспада заряда ($\tau_{0,5}$) с поверхности диацетатцеллюлозной плёнки после заряжения его коронным разрядом представлены в табл. 9.

Табл. 9

Влияние комплекса состава $[ReOL_2Cl_3] \cdot 3H_2O$, где L–1-Ф-2,3ДМПТ на электрофизические характеристики ДАЦ

Концентрация комплекса, %	$\tau_{0,5}$, min	E_0 , В/см	E_{max} , В/см	ρ_v , Ом·см	ρ_s , Ом
0	126,4	207	491	$10 \cdot 10^{13}$	$39,2 \cdot 10^{13}$
0,01	76,6	120,3	228,4	$2,9 \cdot 10^{13}$	$9,8 \cdot 10^{13}$
0,05	64,9	90,2	150,3	$2,3 \cdot 10^{13}$	$9,1 \cdot 10^{13}$
0,1	17,4	73,8	139,4	$2,0 \cdot 10^{13}$	$8,9 \cdot 10^{13}$
0,5	4,9	35,8	70,3	$1,9 \cdot 10^{13}$	$8,0 \cdot 10^{13}$
1,0	1,6	20,1	35,9	$1,7 \cdot 10^{13}$	$7,9 \cdot 10^{13}$
2,0	2,7	17,0	30,5	$1,0 \cdot 10^{13}$	$1,5 \cdot 10^{13}$
3,0	2,8	17,3	31,1	$1,8 \cdot 10^{13}$	$2,6 \cdot 10^{13}$

Данные табл. 9 свидетельствуют, что введение в состав ДАЦ различных концентраций комплекса приводит к значительному снижению времени полуспада заряда с поверхности образцов после заряжения их коронным разрядом. При этом одновременно происходит и улучшение других электрофизических характеристик (E_0 , E_{max} , ρ_v , ρ_s) полимера. Время полуспада заряда с поверхности пленок из ДАЦ не содержащих добавку комплекса оказалось равной 2 часам 11 минутам. Этот показатель при ведении минимальной концентрации комплекса (0,01%) снижается до 1 час 28 минут, то есть в 1.65 раз. В интервале концентраций комплекса 0,01 – 1,0% величина $\tau_{0,5}$ непрерывно снижается, а при дальнейшем увеличении концентрации добавки от 2,0 до 3,0% происходит незначительное возрастание $\tau_{0,5}$. Минимальное значение $\tau_{0,5}$ - наблюдается для пленок из ДАЦ содержащих 1,0% комплекса. При этом величина $\tau_{0,5}$ – снижается от 126,4 до 1,6, то есть в 79 раз. Наблюдается и снижение значения напряженности электростатического поля технологического поверхностного заряда E_0 (до заряжения коронным разрядом). Этот показатель для образцов, содержащих 0,01% комплекса снижается в 1,72 раза, а при введении 2,0% добавки – в 12,18 раз. Минимальное значение E_{max} , ρ_v , ρ_s наблюдается для образцов ДАЦ содержащих 2,0% комплекса.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны оптимальные условия синтеза 30 новых комплексных соединений рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Состав и строение синтезированных комплексов установлены данными элементного анализа и различными физико-химическими методами.
2. На основании данных ИК спектроскопических исследований сделан вывод о монодентатной координации молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона к рению (V) посредством атома серы тионной группы. Показано, что концентрация галогеноводородных кислот не оказывает влияние на способ координации этого лиганда.
3. Потенциометрическим методом исследован процесс комплексообразования рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 7 моль/л и 8 моль/л HCl, определены термодинамические характеристики процесса комплексообразования, выявлено влияние концентрации HCl на величины pK_i и величина термодинамических функций.

4. В среде HBr разной концентрации в интервале температур 273-338К изучен процесс комплексообразования рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Показано, что изменение концентрации кислоты влияет как на количество комплексных форм, образующихся в системе $H_2[ReO_5]$ -L- nHГ, так и на их устойчивость и выход.
5. По данным рентгенографических исследований выявлено, что комплекс состава $[ReOLBr_3H_2O]$ имеет орторомбическое строение.
6. Показано, что 1-Ф-2,3-ДМПТ и комплекс рения (V) с ним, независимо от температуры опыта, снижают величину равновесной степени набухания ДАЦ.
7. Установлено, что комплекс состава $[ReOL_2Cl_3]3H_2O$ проявляя антистатические свойства, улучшает электрофизические характеристики (E_0 , E_{max} , ρ_v , ρ_s) ДАЦ.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Аминджанов А.А., Рафиев Р.С., Бекназарова Н.С. Комплексообразование рения (V) с тиопирином в среде 6 моль/л HBr при 273К //Материалы Международной научно-практической конференции «Валихановские чтения-13». –Казахстан, Кокшетау, 2008. –Т.7. - С. 4-7.
2. Рафиев Р.С., Аминджанов А.А., Бекназарова Н.С. Исследования комплексообразования рения (V) с тиопирином в среде 6 моль/л HBr при 298 К. //Материалы Международной конференции «Наука и современное образование: проблемы и перспективы», посвященной 60-летию ТГНУ. –Душанбе, 2008 - С. 112
3. Рафиев Р.С., Аминджанов А.А., Бекназарова Н.С. Комплексообразование рения (V) с тиопирином в среде 6 моль/л HBr при 308К. // Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов, посвященной 17-й годовщине Независимости Республики Таджикистан, 1150-летию основоположника таджикско-персидской литературы Абуабдулло Рудаки и году таджикского языка– Душанбе, 2008.-Ч.1.-С.211.
4. A.A. Aminjanov, R.S. Rafiev, N.S Beknazarova. Thermodynamics of formation of oxobrom-theopirin complexes of rhenium (V) in the medium 6 moll/litter HBr. //XVII international Conference on Chemical Thermodynamics in Russia/ Kazan, Russian Federation, 2009. – p.248.
5. Бекназарова Н.С., Аминджанов А.А., Рафиев Р.С. Диметилсульфоксидные комплексы рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом.//Материалы Международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения», посвященной 50-летию химического факультета. – Душанбе, 2009. – С.44.
6. Бекназарова Н.С., Аминджанов А.А., Рафиев Р.С.Роданидно-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионные комплексы рения (V).//Материалы Международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения», посвященной 50-летию химического факультета. – Душанбе, 2009. – С.47.
7. Аминджанов А.А., Бекназарова Н.С., Рафиев Р.С. Термодинамика образования комплексов рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 7 моль/л HCl.//Материалы Международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения», посвященной 50-летию химического факультета. – Душанбе, 2009. – С.61-62.
8. Аминджанов А.А., Рафиев Р.С., Бекназарова Н.С. Термодинамика образования оксобромо-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов рения(V) в среде 5 моль/л HBr. //Материалы Международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения», посвященной 50-летию химического факультета. – Душанбе, 2009. – С.85.

9. Рафиев Р.С., Аминджанов А.А., Лаврентьев В.В., Сливинский В.И., Бекназарова Н.С.. Влияние оксохлоро-тиопиринового комплекса рения (V) на светостойкость диацетата целлюлозы.//Материалы Международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения», посвященной 50-летию химического факультета. – Душанбе, 2009. – С. 126.
10. Аминджанов А.А., Рафиев Р.С., Сафармамадов С.М., Бекназарова Н.С. Влияние 2,3-диметил-1-фенил-5-пиразолинтиона на светостойкость и электризуемость диацетата целлюлозы.//Сб. материалов III Международной научно-практической конференции. «Эффективность сотовых конструкций в изделиях авиационно-космической техники». – Днепропетровск, 2009. –С.22-25.
11. Аминджанов А.А., Рафиев Р.С., Бекназарова Н.С. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с тиопирином в среде 6 моль/л HBr при 288К.// Доклады АН Республики Таджикистан. 2009 Т. 52, №7 – С.522-525.
12. Рафиев Р.С., Аминджанов А.А., Бекназарова Н.С. Комплексообразование рения (V) с тиопирином в среде 7 моль/л HBr при 273К. //Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов ТНУ, посвященной 18-ой годовщине независимости РТ и году памяти Имама Азама. – Душанбе, 2009. –С. 53
13. Рафиев Р.С., Аминджанов А.А., Бекназарова Н.С. Комплексообразование рения (V) с 1-фенил-2,3- диметилпиразолин-5-тионом в среде 7 моль/л HCl при 298К.// Материалы научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов ТНУ посвященной году образования и технических знаний Душанбе, 2010- С.181-183.
14. Рафиев Р.С., Аминджанов А.А., Бекназарова Н.С. Влияние 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона и комплекса рения (V) на набухаемость диацетата целлюлозы в воде.// Материалы XIII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2010». Иваново, Суздаль, 2010. С. 438.
15. Аминджанов А.А., Бекназарова Н.С., Рафиев Р.С., Лаврентьев В.В. Влияние $[ReOL_2Cl_3] \cdot 3H_2O$, где L–1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион на электрофизические характеристики диацетата целлюлозы.// Материалы XIII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2010». Иваново, Суздаль, 2010. – С. 439.
16. Рафиев Р.С., Аминджанов А.А., Бекназарова Н.С. Роданидсодержащие комплексы рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом.// Материалы республиканской научной конференции «Химия: исследования, преподавание, технология», посвященной Году образования и технических знаний. Душанбе, 2010. – С. 124-126.
17. Рафиев Р.С., Аминджанов А.А., Бекназарова Н.С. Взаимодействие NH_3^+ с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионными комплексами рения (V). //Материалы республиканской научной конференции «Химия: исследования, преподавание, технология», посвященной Году образования и технических знаний. Душанбе, 2010. – С. 121-122
18. Аминджанов А.А., Рафиев Р.С., Бекназарова Н.С. Роданидсодержащие комплексные соединения рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. // Доклады АН Республики Таджикистан. 2010. Т. 53, № 9 – С. 682-686
19. Аминджанов А.А., Рафиев Р.С., Бекназарова Н.С. Комплексообразование рения (v) с 1-фенил-2,3- диметилпиразолин-5-тионом в среде 5 моль/л HBr при 298К. //Доклады АН Республики Таджикистан. 2010. Т. 53, № 10– С. 763-766

**Разрешено к печати 27.10.2010. Подписано в печать
15.11.2010. Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16.
Гарнитура литературная. Печать офсетная.
Усл. печ.л 1,5. Тираж 100 экз.**

**Отпечатано в типографии ТНУ
г. Душанбе, ул. Рудаки 17**