

на правах рукописи



ХАСАНОВ ФАРРУХ НУРМАХМАДОВИЧ

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II)
С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОНОМ**

Специальность – 02.00.01-неорганическая химия

Автореферат

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

Душанбе – 2019

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории «Синтез и испытание координационных соединений» им. член.-корр. АН РТ, д.х.н., профессора Аминджанова А.А. научно-исследовательского института Таджикского национального университета

Научные руководители:

Аминджанов Азимджон Алимович,

доктор химических наук
профессор, член-корр. АН РТ

Баходуров Юсуф Файзуллоевич,

кандидат химических наук, доцент
кафедры неорганической химии
Таджикского национального
университета

Официальные оппоненты:

Усачева Татьяна Рудольфовна

доктор химических наук, доцент,
заведующая кафедрой общей
химической технологии ФГБОУ ВО
«Ивановский государственный
химико-технологический университет»
Российской Федерации.

Раджабов Умарали - доктор
химических наук, доцент заведующий
кафедрой фармацевтической и
токсикологической химии
Таджикского государственного
медицинского университета им.
Абуали ибни Сино.

Ведущая организация:

Таджикский государственный
педагогический университет им. С. Айни,
кафедра общей и неорганической
химии.

Защита состоится «27» марта 2019 года в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.03 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E – mail: dissovet@ikai.tj

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

Автореферат разослан « _____ » _____ 2019 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Усманова С.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Общая характеристика работы. Интерес к химии пиразола и его производным из года в год возрастает. Это связано с широким применением соединений этого класса в качестве красителей, люминесцентных и флуоресцентных веществ, а также лекарственных препаратов. Ряд производных пиразола применяется в аналитической химии для определения и выделения редких элементов. Следует отметить, что пиразолон и его производные благодаря проявлению у них донорных свойств участвуют в образовании комплексных соединений с ионами различных металлов. Среди представителей этого класса особое место занимает 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион, который нашёл широкое практическое применение в медицине.

В литературе приведены данные о перспективности биологически активных координационных соединений производных пиразолона с ионами Cu(II) как способа расширения спектра действия известных лекарственных средств. Вместе с тем, процессы комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом (1-Ф-2,3-ДМП-5-Т) остаются не изученными. В этой связи, синтез и исследование физико-химических и термодинамических свойств комплексов меди(II) с указанным лигандом является актуальной научной задачей, а также имеет большое теоретическое и практическое значение.

Цель работы состояла в разработке оптимальных условий синтеза новых координационных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, изучении их физико-химических, термодинамических свойств и исследовании процессов комплексообразования ионов Cu (II) в различных средах хлороводородной кислоты в широком интервале температур.

Для достижения цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать оптимальные условия синтеза 19 новых комплексных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом с наибольшим практическим выходом и наименьшими затратами;
- различными независимыми физико-химическими методами исследования определить состав и строение синтезированных комплексов;
- определить состав, области доминирования, устойчивость, степени накопления (молярные доли) координационных соединений меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, образующихся в широком интервале температур и концентраций HCl;
- экспериментально установить и показать по какому механизму идет реакция комплексообразования меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом;
- установить закономерности изменения величин ступенчатых констант образования комплексов меди (II) с изученным лигандом в зависимости от температуры и концентрации HCl;
- выявить светостабилизирующий эффект хлоридных комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в отношении диацетат целлюлозы.

Научная новизна. Разработаны оптимальные условия синтеза 19 новых комплексных соединений меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Различными независимыми физико-химическими методами исследования: кондуктометрией, ИК-спектроскопией, дериватографией, рентгенографией и

потенциометрией определены состав и строение синтезированных комплексов. Установлено, что в реакцию комплексообразования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион с медью (II) вступает в тионной форме. Выявлены существующие закономерности в изменении величин ступенчатых констант образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в зависимости от температуры и концентрации HCl. Впервые показано, что хлоридные комплексы меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в отношении диацетат целлюлозы обладают светостабилизирующим эффектом.

Практическая значимость работы. Предложенные методики получения координационных соединений Cu(II) с 1-Ф-2,3-ДМП-5-Т, результаты, полученные при изучении их физико-химических свойств, представляют интерес для прогнозирования способов синтеза, изучения состава и строения комплексных соединений других металлов с пиразолонами. Найденные величины ступенчатых констант устойчивости, термодинамические функции реакций образования комплексов меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при разных концентрационных параметрах и температурах представляют интерес для специалистов различных областей химии в качестве справочного материала. Синтезированные комплексы могут найти применение в качестве биологически активных веществ как основа лекарственных препаратов и для стабилизации, а также для улучшения физико-механических свойств полимерно-композиционных материалов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- разработанные методики синтеза и предложенные реакции образования 19 новых координационных соединений меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворах HCl с максимальным выходом конечного продукта и минимальными затратами;
- результаты элементных анализов, кондуктометрических, ИК-спектроскопических, дериватографических, рентгенографических и потенциометрических исследований полученных координационных соединений;
- экспериментальные данные по определению констант устойчивости, термодинамических функций образования и установленные закономерности влияния температуры и концентрации HCl на устойчивость 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II);
- данные по влиянию синтезированных комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом на светостойкость диацетата целлюлозы.

Личный вклад автора. Автором диссертационной работы сформулированы цели и задачи исследования, все экспериментальные данные получены им лично или при его непосредственном участии, проведена интерпретация полученных результатов, сформулированы выводы, подготовлены и опубликованы статьи.

Апробация работы и публикации. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: ежегодных научно-теоретических конференциях профессорско-преподавательского состава и студентов Таджикского национального университета (Душанбе, 2014–2018); XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Казань, 2014); Международной конференции «Химия рения» (Душанбе, 2014); International scientific and practical conference, «Conduct of modern science», - 2014; Научной конференции «Актуальные проблемы современной науки» (Душанбе, 2015); XII Всероссийской конференции с международным участием «Проблемы сольватации и

комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам» (Иваново, РФ, 2015); Республиканской конференции «Перспективы исследований в области химии глицерина. Синтез новых производных биологически активных веществ на основе аминокислот (Душанбе, 2015); II Республиканской научно–теоретической конференции совета молодых ученых и исследователей ТНУ (Душанбе, 2016); Международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 2018).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 21 печатных работ, включая 4 статьи в журналах, входящих в перечень ВАК и тезисы 17 докладов на Республиканских и Международных конференциях.

Объём и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части и обсуждения результатов, завершается выводами и списком литературы (133 источника). Текст диссертационной работы изложен на 138 машинописных страницах, содержит 53 рисунка и 53 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении даётся обоснование актуальности диссертационной работы, поставлена цель, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава – является литературным обзором и состоит из трёх разделов. В этой главе описаны комплексные соединения ионов некоторых металлов с производными пиразола и рассмотрены случаи ступенчатого комплексообразования. Второй посвящён состоянию координационной химии меди(II) с азот и серосодержащими лигандами. В третьем разделе проанализированы аспекты практического применения координационных соединений. На основе проведенного литературного обзора обоснована цель и задачи исследования.

ВТОРАЯ ГЛАВА. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной главе перечислены использованные и синтезированные вещества и оборудование, а также предполагаемые реакции по которым образуются комплексы Cu(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом.

Для проведения исследований в качестве исходных веществ использовали: $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а». Медь определяли атомно-абсорбционным методом на приборе сА2 или весовым методом в виде CuS . Ионы брома и хлора были определены весовым методом в виде AgCl . Азот, водород, углерод и серу определяли на приборе «VariomicroCube». Использованные в работе HCl , HBr , HNO_3 и H_2SO_4 имели марку «ч.д.а».

ИК спектры синтезированных комплексов снимали на приборе IRAffinity-1 в виде таблетки с KBr в области $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Термическое разложение синтезированных комплексов регистрировали на дериватографе марки Q-1500 D системы Паулик – Паулик – Эрдей, при скорости подъема температуры $10^\circ\text{C}/\text{минуту}$. Молярную электрическую проводимость водных и диметилформаидных растворов комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом проводили на приборе HANA «HJ 8733 Conductivitymeter» и кондуктометр «ЭКСПЕРТ-002». Потенциометрическое титрование проводили на компараторе напряжения Р-3003, индикаторным электродом служила платиновая пластинка. Пленки из полимера (ДАЦ) готовили из диметилформаидных растворов,

содержащие различные количества синтезированных комплексов в качестве добавок. Для механического испытания изготавливали образец с использованием фигурного ножа, обеспечивающего следующие геометрические размеры: длина образца $l=20$ мм, ширина $d=2$ мм. В качестве источника света использовали лампу БУВ- 30, излучение которой составляло длину волны 254 нм ($J=0.040$ кал/см²). Для механических испытаний использовали разрывную машину.

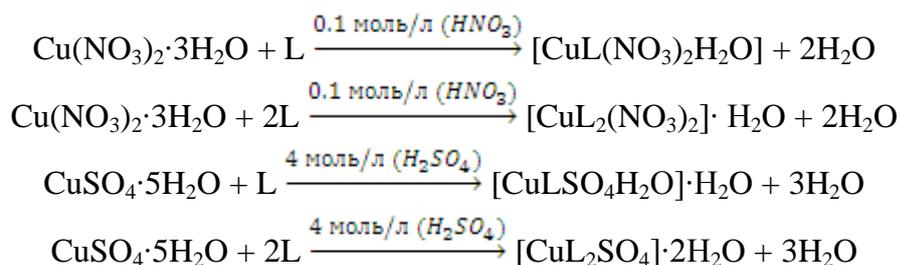
Все расчеты, выполненные в работе, проведены с использованием компьютерных программ «Excel», и «Borland Delphi».

Исходя из данных элементного анализа и физико-химических исследований были предложены формулы полученных соединений и вероятные реакции их образования

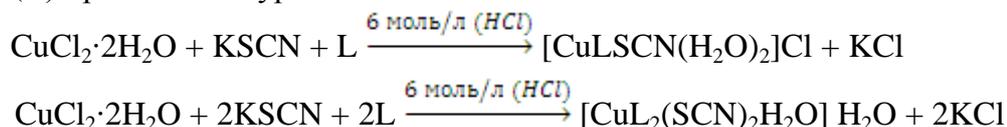
Установлено, что процессы образования двух замещённых хлоро- и бром-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) протекают в соответствии с реакциями:



Образования комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в азотной и серной кислотах в зависимости от соотношения исходных реагентов протекают по реакциям:



Установлено, что образование роданидсодержащих комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом с достаточно хорошим выходом протекает в случае прибавления к исходным растворам CuCl_2 в 6 моль/л HCl определенных количеств роданида калия, затем 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в соответствующих соотношениях. Образование роданидо-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ протекает по уравнениям :



Показано, что в среде 6моль/л HCl на состав образующихся комплексов оказывает существенное влияние соотношения $\text{Cu}(\text{II});\text{L};\text{SCN}$. При соотношении $\text{Cu};\text{L};\text{SCN} = 1:1:1$ образуется комплекс состава $[\text{CuLSCN}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$, а при соотношении $\text{Cu};\text{L};\text{SCN} = 1:2:1$ образуется комплексное соединения общего состава $[\text{CuL}(\text{SCN})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ТРЕТЬЯ ГЛАВА. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОНОМ

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

Диметилформаидные растворы комплексных соединений меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, полученные в среде 6 моль/л HCl и 5 моль/л HBr, при 298 К имеют значения μ , которые характеризует их как электролиты типа 1:2. В воде эти комплексы имеют электрическую проводимость соответствующую соединениям не электролитного типа. Разную электрическую проводимость комплексов состава $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{CuL}_2\text{Br}_2]$ в ДМФА и H_2O можно объяснить тем, что в момент растворения в ДМФА происходит замещение ацидолигандов на молекулы ДМФА с образованием сольватных комплексов по реакции:



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 диметилформаидных растворов синтезированных комплексов от концентрации наблюдается увеличение электрической проводимости с разбавлением.

Известно, что тиоамидные соединения в зависимости от состава среды могут находиться в тионной, или тиольной форме. По литературным данным сульфгидрильная группа имеет слабую полосу в области $2500-2600 \text{ см}^{-1}$. В ИК-спектре 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в интервале частот $2000-2900 \text{ см}^{-1}$ полос поглощения нет, что свидетельствует об отсутствии сульфгидрильной группы в молекуле этого соединения. В выше указанном спектре при 1126 см^{-1} проявляется интенсивная полоса, которую можно отнести к колебаниям (C=S), а интенсивные полосы при 1159, 1195, 1263 и 1533 см^{-1} относятся к нелокализованным колебаниям взаимодействующих групп C=S и C-N. Отсутствие в ИК спектре 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона полос, характерных для S-N групп и одновременно присутствие полос, ответственных за колебание C=S группы свидетельствуют о том, что исследуемый лиганд в твердом состоянии находится в тионной форме.

Сравнение полученных ИК спектров показывает, что в спектре 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в интервале $1000-1300 \text{ см}^{-1}$ проявляются четыре полосы поглощения при 1126, 1159, 1195 и 1263 см^{-1} . В соответствие с литературными данными в этом интервале проявляются полосы поглощения, относящиеся к нелокализованным колебаниям ν (C=S+C-N). В ИК спектре комплекса $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ в интервале $1000-1300 \text{ см}^{-1}$ обнаружены полосы при 1085, 1148, 1168 и 1288 см^{-1} , а для бромидного комплекса при 1076, 1141, 1168 и 1286 см^{-1} соответственно. Низкочастотное смещение большинства полос, в которые основной вклад вносит ν (C=S+C-N) группа, свидетельствует о координации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона к иону меди(II) посредством атома серы.

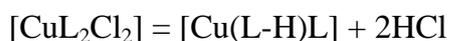
В ИК-спектрах синтезированных комплексов состава $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CuL}_3(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]$, по отношению к некоординированной молекуле 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона проявляются определенные изменения полос поглощения в интервале $1000-1300 \text{ см}^{-1}$. Сравнение спектра некоординированной молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона с ИК-спектром комплекса состава $[\text{CuL}_2(\text{NO}_3)_2]\text{H}_2\text{O}$ показало, что в последнем наблюдается исчезновение полосы поглощения при 1159 см^{-1} и проявляется новая полоса поглощения при 1203 см^{-1} . В ИК спектре трехзамещенного нитратного

комплекса состава $[\text{CuL}_3(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]$ в этой области наблюдается изменение полосы при 1197 см^{-1} . Эти экспериментальные данные свидетельствуют об участии в координации с медью (II) атома серы молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона.

Для свободного нитратного иона в ИК—спектре комплексов характерны внеплоскостные деформационные колебания при 830 см^{-1} , валентное колебание при 1390 см^{-1} и плоскостные деформационные колебания при 720 см^{-1} . По литературным данным можно сделать вывод о том, что при координации симметрия нитратного иона понижается. Координированный нитратный лиганд должен иметь колебание полос одинаковой активности. Валентные колебания координированного нитратного иона в спектрах комплексов расщепляются на две полосы, которые проявляются в области $1480\text{--}1530\text{ см}^{-1}$. Внеплоскостные деформационные колебания проявляются в области $815\text{--}830\text{ см}^{-1}$. В ИК—спектре всех синтезированных нитратных комплексов в области $694\text{--}831\text{ см}^{-1}$ обнаружены полосы, ответственные за внеплоскостные деформационные колебания нитратного иона.

Сопоставление ИК—спектров комплексов состава $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ с роданидными комплексами состава $[\text{CuL}_2(\text{SCN})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{CuL}(\text{SCN})_2]$ показало, что роданидный ион к меди(II) координирован посредством атома серы.

Исследован процесс термолитза некоторых синтезированных комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Первая ступень процесса термолитза комплекса состава $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$ протекает в интервале температур $269\text{--}350^\circ\text{C}$. В этом температурном интервале на кривой ДТА наблюдается эндоэффект с пиком при 312°C . В указанном интервале температуры масса комплекса по данным TG снижается от 100 до 86,5 мг, то есть на 13,5 %, что может быть связано с удалением двух молекул HCl из состава комплекса по реакции:



Вторая стадия термолитза комплекса охватывает интервал $487\text{--}762^\circ\text{C}$. По данным ДТА в этой области наблюдается эндоэффект с пиком при 587°C . На основе данных TG на этой стадии термолитза масса комплекса снижается от 86,5 до 26,4 мг, то есть на 69,5%. Уменьшение массы комплекса на такую величину, скорее всего, связано с разложением координированных молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в составе комплекса и образованием оксида меди(II). Данные TG нами были использованы для расчёта кинетики разложения комплекса и расчёта термодинамических характеристик на двух стадиях. Кинетические параметры комплекса рассчитывали на основе кривой TG с помощью уравнения Коутса-Редферна (К.Р.) и Хоровица-Мецгера (Х.М.) (таблица 1).

Таблица 1. Значение термодинамических характеристик процесса термолитза комплекса $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2]$, где L- 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион

Участок термолитза	Расчеты по уравнению	E, кДж/моль	A, с ⁻¹	ΔH, кДж/моль	ΔG, кДж/моль	-ΔS, Дж/моль·К
I	К.Р.	107,59	43,17	102,56	160,16	95,32
	Х.М.	117,80	2909,8	112,82	161,23	80,11
II	К.Р.	149,41	78413,9	141,94	204,5	69,65
	Х.М.	166,85	847,14	159,39	229,2	77,83

Из данных приведенной таблицы видно, что как процессы удаления HCl из состава комплекса (первая ступень) так и молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона (вторая

ступень) сопровождаются поглощением теплоты. Величина ΔG как на участке (I), так и (II) положительна, что свидетельствует о том, что эти процессы самопроизвольно протекать не могут.

Параметры элементарной ячейки кристаллической решетки комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Рентгенограммы синтезированных комплексов меди(II) с указанным лигандом содержат множество резких рефлексов, свидетельствующих об их достаточно высокой степени кристалличности. Интенсивность линий оценивали по 100 бальной шкале, расшифровку рентгенограмм проводили по методу Липсона. Параметры элементарной ячейки синтезированных комплексов меди(II) определяли с точностью $\pm 0,02 \text{ \AA}^0$.

Таблица 2

Структурные параметры кристаллических решеток синтезированных комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом

Соединения	Параметры элементарных ячеек				Число молекул в ячейке	Плот. эксперим., г/см ³	Плот. расчет. г/см ³	Сингония
	a, \AA ⁰	b, \AA ⁰	c, \AA ⁰	V, \AA ³				
[CuL ₂ Cl ₂]	17,01	15,01	10,0	2553,2	4	1,35	1,40	Ортором.
[CuL ₂ Br ₂]	16,8	15,4	11,35	2936,4	4	1,38	1,45	Ортором.
[CuL ₃ Cl ₂ H ₂ O]	21,36	18,68	14,06	5610,0	6	1,15	1,31	Ортором.
[CuL ₂ Cl ₂]H ₂ O	15,1	13,61	10,11	2077,7	4	1,88	1,90	Ортором.
[CuL ₃ (NO ₃) ₂]	16,07	14,08	15,5	3507,0	4	1,51	1,60	Ортором.

В табл. 2 приведены вычисленные значения параметров элементарных ячеек, а также число формульных единиц в ячейке и некоторые другие структурные параметры кристаллических решеток координационных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом.

ЧЕТВЕРТАЯ ГЛАВА ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МЕДИ(II) С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОНОМ В РАСТВОРАХ

Для установления обратимости процесса окисления 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона была изучена зависимость равновесного потенциала от логарифма отношений концентраций окисленной и восстановленной форм 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в средах от 7 моль/л до 0,1 моль/л HCl при температурах 273-338 К.

Установлено, что зависимость $E_i = f\left(\lg \frac{[R-S-S-R]}{[RS]^2}\right)$ в среде 7 моль/л HCl при всех температурах имеет линейный характер, тангенс угла наклона которой изменяется от 26,97 до 33,93 мВ. Точные значения реального потенциала E^0 и коэффициента в уравнении Нернста, а также величины их доверительных интервалов, были получены путем обработки экспериментальных данных регрессионным методом (табл.3.)

Таблица 3

Значения E^0 и $tg\alpha$ для системы R-S-S-R/R-SH, где R-SH- 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в среде 7 моль/л HCl в интервале температур 273-338К

T, K	E^0 мВ	$tg\alpha$
273	116,5±2,57	27,46±1,29
288	125,8±2,11	28,4±1,11
298	137,5±1,95	29,82±1,03
308	146,5±1,92	30,34±1,08
318	156,2±1,85	31,36±0,91
328	163,2±2,42	32,71±1,33
338	171,9±0,78	33,26±0,41

С целью более полного описания процесса обратимого окисления 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона до его дисульфида, были определены величины lgK_p при различных температурах и вычислены изменения термодинамических функций этого процесса (табл.4).

Таблица 4

Термодинамические характеристики процесса окисления 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона в среде 7 моль/л HCl при температурах 273-338К

T, K	E^0 , мВ	lgK	ΔG , кДж/мол	ΔS , Дж/мол·К	ΔH , кДж/мол
288	125,81	4,41	-24,27	15,27	179,49
298	137,52	4,65	-26,53	40,75	225,81
308	146,51	4,79	-28,27	25,22	173,70
318	156,23	4,95	-30,14	29,38	187,21
328	163,24	5,01	-31,49	12,81	135,10
338	171,93	5,12	-33,17	23,57	167,91

Установление обратимости окислительно-восстановительной системы R-S-S-R/RSH, где: RSH – 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в средах HCl различной концентрации позволили нам исследовать процесс комплексообразования меди(II) с указанным лигандом потенциометрическим методом.

Процесс комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах HCl разной концентрации протекает ступенчато с образованием нескольких комплексных форм, однако методом Бьеррума более надежно удалось определить образование четырех комплексных форм при разной концентрации HCl.

В качестве примера приведены кривые образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 7 моль/л HCl при 273-338К, построенные на основании результатов потенциометрического титрования (рисунок 1).

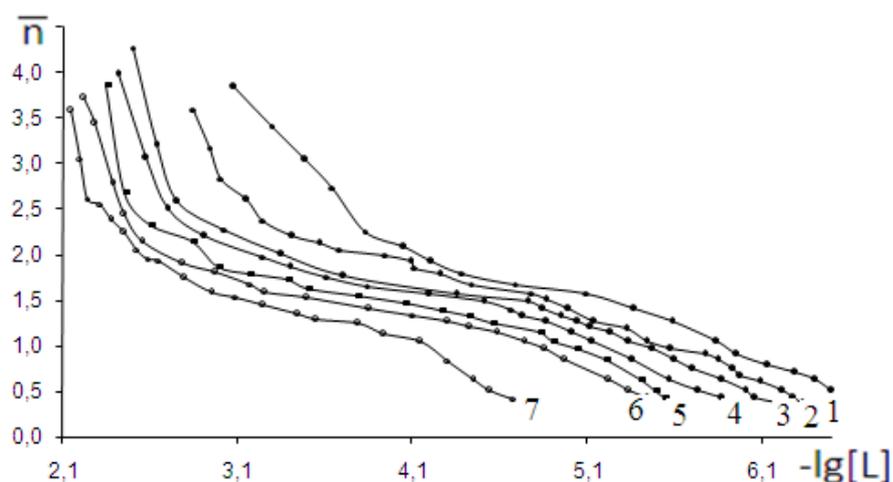


Рисунок 1. Кривые образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионых комплексов меди(II) в среде 7 моль/л HCl при 273 (1), 288 (2), 298 (3), 308 (4), 318 (5), 328 (6) и 338 К (7)

По кривым образования были найдены приближенные численные значения четырех ступенчатых констант при 273-338К (табл.5).

Таблица 5

Оценённые методом Бьеррума величины $\lg K_i$ 1-фенил-2,3-диметилпи-разолин-5-тионых комплексов меди (II) в среде 7 моль/л HCl при 273-338К

T, K	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$
273	$6,50 \pm 0,08$	$5,21 \pm 0,07$	$3,73 \pm 0,08$	$3,25 \pm 0,08$
288	$6,22 \pm 0,07$	$4,81 \pm 0,03$	$3,19 \pm 0,06$	$2,87 \pm 0,09$
298	$6,00 \pm 0,02$	$4,67 \pm 0,04$	$2,86 \pm 0,03$	$2,60 \pm 0,08$
308	$5,74 \pm 0,03$	$4,43 \pm 0,03$	$2,70 \pm 0,03$	$2,49 \pm 0,04$
318	$5,48 \pm 0,07$	$3,95 \pm 0,04$	$2,53 \pm 0,04$	$2,37 \pm 0,09$
328	$5,34 \pm 0,03$	$3,64 \pm 0,02$	$2,47 \pm 0,02$	$2,21 \pm 0,09$
338	$4,55 \pm 0,06$	$3,20 \pm 0,06$	$2,33 \pm 0,07$	$2,15 \pm 0,12$

Из данных таблицы 5 видно, что все ступенчатые константы образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионых комплексов меди(II) в среде 7 моль/л HCl с повышением температуры уменьшаются. Эти экспериментальные данные свидетельствуют об экзотермичности процесса комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Так как константы образования были определены графическим способом, для уточнения этих констант была проведена обработка полученных данных путём решения уравнения:

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

На рисунке 2 приведены кривые образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионых комплексов меди(II) в среде 7 моль/л HCl при 298К оценённые методом Бьеррума (а) и после машинной обработки (б).

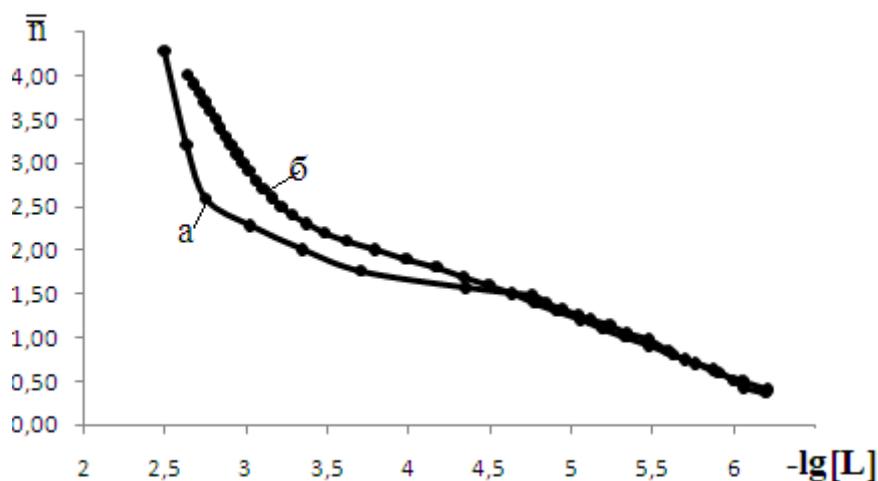


Рисунок 2. Кривые образования комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом: а- по экспериментальным данным; б- после машинной обработке

В таблице 6 приведены уточненные значения констант 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов Cu(II).

Таблица 6.

Уточнённые константы образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 7 моль/л HCl в интервале 273-338К.

T, K	lgK ₁	lgK ₂	lgK ₃	lgK ₄
273	6,59±0,04	5,21±0,03	3,94±0,05	2,93±0,09
288	6,26±0,04	4,78±0,02	3,48±0,07	2,51±0,08
298	6,05±0,06	4,60±0,04	3,13±0,05	2,21±0,08
308	5,79±0,04	4,40±0,02	3,03±0,07	2,08±0,10
318	5,51±0,05	4,00±0,04	2,84±0,06	1,94±0,10
328	5,36±0,09	3,74±0,07	2,70±0,07	1,85±0,07
338	4,65±0,05	3,30±0,04	2,51±0,03	1,72±0,10

С использованием величин констант устойчивости построены графики зависимости $\lg K = f(1/T)$, и рассчитаны термодинамические функции процесса образования комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при температурах 273-338К (табл. 7).

Таблица 7

Значения термодинамических функций процесса образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 7 моль/л HCl

Состав комплекса	ΔH_p , кДж/моль	ΔG_p , кДж/моль	ΔS_p , Дж/моль·К
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	-19±4,0	-38,80±0,5	-65±9,0
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	-51±5,5	-25,38±0,3	-85±3,8
$[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	-36±6,0	-18,40±0,6	-62±2,0
$[\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	-59±7,0	-10,89±0,2	-16±6,4

Из данных таблицы 7 видно, что с увеличением числа координированных молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона во внутренней сфере комплекса величина ΔG закономерно возрастает, что связано с возрастанием стерических препятствий при вхождении

последующих молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона во внутреннюю сферу комплекса.

Определенные методом Бьерумма из кривых образованный значения $\lg K_i$ для комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионном в средах 6 моль/л $\div 0,1$ моль/л HCl представлены в таблице 8 (а-ж).

Таблица 8.

Величины $\lg K_i$ комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионном в средах HCl разной концентрации:

а) 6 моль/л HCl

T, K	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$
273	6,63±0,05	5,64±0,03	4,08±0,06	3,19±0,09
288	6,29±0,05	5,50±0,02	3,67±0,05	2,73±0,08
298	6,18±0,06	5,37±0,01	3,11±0,04	2,59±0,09
308	5,90±0,04	4,85±0,01	2,79±0,04	2,51±0,06
318	5,65±0,03	4,50±0,01	2,57±0,04	2,46±0,07
328	5,49±0,04	3,71±0,03	2,40±0,05	2,25±0,07
338	5,04±0,05	2,53±0,04	2,20±0,06	2,07±0,09

б) 5 моль/л HCl

T, K	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$
273	7,21±0,08	6,45±0,01	3,80±0,03	3,21±0,09
288	6,71±0,07	5,95±0,03	3,34±0,05	2,83±0,07
298	6,35±0,05	5,59±0,04	3,01±0,06	2,50±0,08
308	6,08±0,06	5,30±0,03	2,70±0,04	2,30±0,07
318	5,88±0,04	4,95±0,01	2,50±0,04	2,29±0,07
328	5,75±0,07	4,71±0,02	2,48±0,03	2,26±0,08
338	5,30±0,04	3,72±0,01	2,46±0,03	2,25±0,11

в) 4 моль/л HCl

T, K	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$
298	6,01±0,05	4,82±0,08	3,28±0,25	2,86±0,17
308	5,79±0,02	4,24±0,35	2,95±0,07	2,68±0,22
318	5,59±0,23	4,02±0,02	2,73±0,14	2,48±0,15
328	5,45±0,31	3,20±0,35	2,46±0,11	2,32±0,23
338	5,14±0,08	3,08±0,33	2,22±0,18	2,20±0,28

г) 3 моль/л HCl

T, K	$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$
298	6,30±0,25	4,85±0,14	4,23±0,15	2,86±0,18
308	5,76±0,12	4,50±0,15	4,0±0,27	2,88±0,12
318	5,57±0,21	4,12±0,20	3,30±0,24	2,74±0,24
328	5,34±0,27	4,02±0,13	2,98±0,21	2,47±0,17
338	5,05±0,18	3,77±0,21	2,77±0,17	2,42±0,18

д) 2 моль/л HCl

T, K	lgK ₁	lgK ₂	lgK ₃	lgK ₄
298	6,74±0,15	5,82±0,18	5,35±0,19	3,30±0,22
308	6,43±0,12	5,43±0,15	4,59±0,17	2,91±0,31
318	6,25±0,17	4,91±0,27	3,83±0,22	2,89±0,26
328	5,98±0,13	4,82±0,22	3,53±0,25	2,57±0,27
338	5,78±0,22	4,45±0,31	3,30±0,20	2,47±0,30

е) 1 моль/л HCl

T, K	lgK ₁	lgK ₂	lgK ₃	lgK ₄
298	6,97±0,11	6,11±0,13	5,64±0,16	4,83±0,18
308	6,21±0,14	5,93±0,18	5,44±0,20	4,44±0,21
318	6,17±0,10	5,08±0,17	4,83±0,17	3,99±0,20
328	5,77±0,13	4,93±0,21	4,56±0,15	3,59±0,17
338	5,28±0,17	4,51±0,14	3,89±0,10	3,20±0,23

ё) 0,5 моль/л HCl

T, K	lgK ₁	lgK ₂	lgK ₃	lgK ₄
298	7,35±0,08	6,49±0,13	5,60±0,13	3,86±0,20
308	7,20±0,06	6,21±0,09	5,31±0,10	3,35±0,15
318	6,54±0,09	5,20±0,14	4,58±0,11	2,97±0,17
328	5,38±0,12	4,74±0,11	4,37±0,13	2,88±0,21
338	5,21±0,09	4,61±0,08	4,02±0,09	2,43±0,23

ж) 0,1 моль/л HCl

T, K	lgK ₁	lgK ₂	lgK ₃	Lg K ₄
298	6,19±0,09	5,77±0,11	5,29±0,12	3,21±0,21
308	6,00±0,07	5,55±0,05	4,92±0,16	3,03±0,18
318	5,69±0,10	5,28±0,08	4,77±0,11	2,84±0,19
328	5,44±0,07	5,12±0,07	4,69±0,20	2,70±0,25
338	5,30±0,06	4,94±0,08	4,51±0,21	2,45±0,28

Независимо от концентрации HCl, в которой протекает процесс комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом, все ступенчатые константы устойчивости с увеличением температуры уменьшаются, что указывает на экзотермичность процесса комплексообразования.

С использованием величин констант устойчивости комплексов рассчитаны термодинамические функции процесса образования комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в среде 4,0±0,1 моль/л HCl. При этом, значения ΔH найдены по тангенсу угла наклона прямой зависимости $\lg K_i = f(1/T)$, изменение энтропии – по отрезку, отсекаемому на оси ординат этой прямой. Энергия Гиббса определена согласно уравнению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

В таблице 9 (а-ж) представлены полученные значения термодинамических функций процесса образования всех комплексных форм в системе CuCl_2 -1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в растворах $6 \div 0,1$ моль/л HCl .

Таблица 9. Значения термодинамических функций процессов образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II)

а) 6 моль/л HCl

Состав комплекса	$\Delta H_p, \text{кДж/моль}$	$\Delta G_p, \text{кДж/моль}$	$\Delta S_p, \text{Дж/моль} \cdot \text{К}$
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	$-43,89 \pm 4,70$	$-35,10 \pm 0,59$	$-29,50 \pm 0,89$
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$-73,79 \pm 6,30$	$-27,97 \pm 0,37$	$-153,71 \pm 3,1$
$[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	$-50,48 \pm 5,30$	$-19,23 \pm 0,65$	$-104,86 \pm 4,5$
$[\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$-34,60 \pm 7,85$	$-14,0 \pm 0,38$	$-69,25 \pm 2,8$

б) 5 моль/л HCl

Состав комплекса	$\Delta H_p, \text{кДж/мол}$	$\Delta G_p, \text{кДж/мол}$	$\Delta S_p, \text{Дж/мол} \cdot \text{К}$
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	$-43 \pm 5,90$	$-37 \pm 0,68$	$-21,0 \pm 0,54$
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$-68 \pm 6,70$	$-30 \pm 0,42$	$-125 \pm 2,37$
$[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	$-32 \pm 4,65$	$-18 \pm 0,51$	$-46,0 \pm 0,82$
$[\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$-53 \pm 8,51$	$-13 \pm 0,56$	$-146 \pm 0,24$

в) 4 моль/л HCl

Состав комплекса	$\Delta H_p, \text{кДж/моль}$	$\Delta G_p, \text{кДж/моль}$	$\Delta S_p, \text{Дж/моль} \cdot \text{К}$
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	$-40,94 \pm 7,50$	$-34,31 \pm 0,72$	$-18,93 \pm 2,01$
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$-87,28 \pm 5,40$	$-27,42 \pm 0,47$	$-200 \pm 3,80$
$[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	$-50,37 \pm 6,80$	$-18,64 \pm 0,55$	$-106 \pm 2,88$
$[\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$-32,47 \pm 4,80$	$-16,29 \pm 0,44$	$-54,0 \pm 2,25$

г) 3 моль/л HCl

Состав комплекса	$\Delta H_p, \text{кДж/моль}$	$\Delta G_p, \text{кДж/моль}$	$\Delta S_p, \text{Дж/моль} \cdot \text{К}$
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	$-56,55 \pm 5,70$	$-35,42 \pm 0,54$	$-70,90 \pm 2,99$
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$-51,16 \pm 6,20$	$-27,38 \pm 0,46$	$-79,81 \pm 2,51$
$[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	$-76,16 \pm 8,50$	$-24,36 \pm 0,80$	$-173,8 \pm 4,38$
$[\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$-40,00 \pm 4,30$	$-18,22 \pm 0,41$	$-73,14 \pm 2,11$

д) 2 моль/л HCl

Состав комплекса	$\Delta H_p, \text{кДж/моль}$	$\Delta G_p, \text{кДж/моль}$	$\Delta S_p, \text{Дж/моль} \cdot \text{К}$
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	$-48,88 \pm 5,12$	$-38,99 \pm 0,15$	$-33,100 \pm 1,81$
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$-68,08 \pm 8,46$	$-33,65 \pm 0,25$	$-115,53 \pm 1,39$
$[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	$-93,37 \pm 7,30$	$-29,89 \pm 0,55$	$-216,35 \pm 3,06$
$[\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$-46,59 \pm 8,46$	$-19,66 \pm 0,25$	$-93,730 \pm 1,39$

е) 1 моль/л HCl

Состав комплекса	ΔH_p , кДж/моль	ΔG_p , кДж/моль	ΔS_p , Дж/моль·К
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	$-78,46 \pm 9,85$	$-40,46 \pm 0,29$	$-127,53 \pm 1,62$
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$-83,78 \pm 7,40$	$-35,97 \pm 0,49$	$-160,40 \pm 2,70$
$[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	$-82,73 \pm 6,70$	$-32,45 \pm 0,51$	$-168,18 \pm 2,80$
$[\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$-80,12 \pm 9,81$	$-27,02 \pm 0,29$	$-178,18 \pm 1,61$

е) 0,5 моль/л HCl

Состав комплекса	ΔH_p , кДж/мол	ΔG_p , кДж/мол	ΔS_p , Дж/мол·К
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	$-135,43 \pm 4,55$	$-44,90 \pm 0,71$	$-303,79 \pm 3,90$
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$-107,41 \pm 4,87$	$-37,27 \pm 0,31$	$-235,35 \pm 1,73$
$[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	$-82,50 \pm 5,68$	$-31,54 \pm 0,47$	$-170,90 \pm 2,59$
$[\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$-68,30 \pm 6,10$	$-21,60 \pm 0,30$	$-156,69 \pm 1,65$

ж) 0,1 моль/л HCl

Состав комплекса	ΔH_p , кДж/мол	ΔG_p , кДж/мол	ΔS_p , Дж/мол·К
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	$-43,45 \pm 6,57$	$-35,74 \pm 0,20$	$-22,54 \pm 1,08$
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	$-40,22 \pm 5,41$	$-32,71 \pm 0,71$	$-25,20 \pm 1,89$
$[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	$-36,83 \pm 7,51$	$-28,20 \pm 0,12$	$-27,42 \pm 1,65$
$[\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	$-35,42 \pm 6,74$	$-18,32 \pm 0,20$	$-57,30 \pm 1,10$

Из данных таблицы видно, что ΔH для всех комплексных частиц имеет отрицательные значения. Энергия Гиббса также на всех стадиях комплексообразования отрицательна. Величина ΔG при переходе от монозамещенного комплекса к четырехзамещенным становится более положительной. Данный экспериментальный факт указывает на то, что реакция комплексообразования протекает самопроизвольно. Анализ величин термодинамических функций показывает, что процесс комплексообразования Cu(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом протекает самопроизвольно с выделением тепла.

Нами также было изучено влияние концентраций HCl на pK_i комплексов. Как видно из графиков зависимостей $pK_i=f(C_{\text{HCl}})$, которые представлены на рисунке 3, они изменяются экстремально.

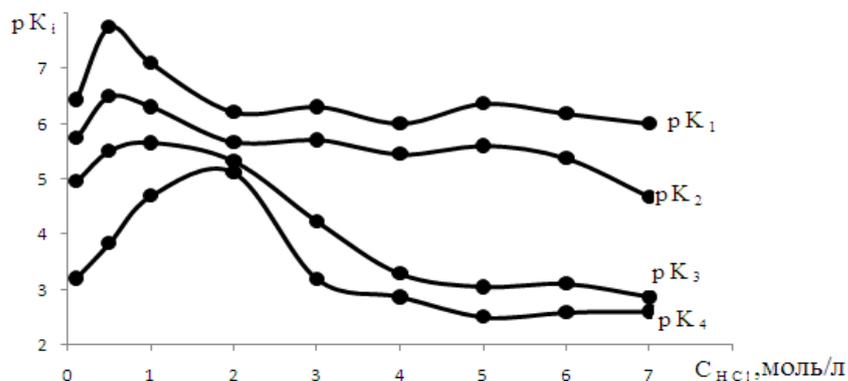


Рисунок 3. Зависимость pK_i от концентрации HCl для комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом при температуре 298К

Из рисунка 3 видно, при 298К зависимость $pK_i=f(C_{HCl})$ имеет явно выраженный максимум. Можно предположить, что с уменьшением концентрации соляной кислоты от 7,0 моль/л до 0,1 моль/л HCl вследствие уменьшения концентрации хлорид ионов в растворе уменьшается конкуренция за координационное место между хлорид ионами и молекулой 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона к меди(II).

ПЯТАЯ ГЛАВА. НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ХЛОРО-1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II)

Известно, что при введении различных добавок в полимерно- композиционные материалы могут меняться их физико-механические свойства. В таблице 10 представлены полученные экспериментальные данные по изучению влияния различных концентрации комплексного соединения состава $[CuL_2Cl_2]$, на светостойкость диацетатцеллюлозной пленки от времени УФ облучения

Таблица 10. Влияния УФ-облучения на разрывную прочность ДАЦ, содержащий различные концентрации комплекса меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом

Концентрация $[CuL_2Cl_2]$,%	Разрывная прочность, кг/мм ²					
	Время облучения, час					
	0	2	4	6	8	10
0,0	7,60	7,48	7,34	6,50	4,40	3,90
0,5	7,70	7,90	7,50	6,00	5,80	5,50
0,8	7,10	7,50	7,00	6,40	6,00	5,00
1,0	6,50	6,80	6,40	6,10	6,25	5,00
1,2	6,40	7,00	6,38	5,30	5,00	4,50

Из данных этой таблицы видно, что исходная разрывная прочность диацетатцеллюлозных пленок при введении двухзамещенного комплекса в пределах экспериментального разброса изменяется незначительно. Исходная разрывная прочность при добавлении 0,5% комплекса в состав ДАЦ увеличивается от 7,6 до 7,7 кг/мм² то есть 1,01 раза. При введении 0,5% комплекса $[CuL_2Cl_2]$ в течении восьми и десяти часового УФ облучения прочность ДАЦ увеличивается от 4,4 и 3,9 для исходный до 5,8 кг/мм² и 5,5кг/мм², то есть 1,31 и 1,41 раза. Наибольший светостабилизирующий эффект оказывает комплекс состава $[CuL_2Cl_2]$ с концентрацией 1% от массы полимера. При этом, разрывная прочность исходного ДАЦ в течение 8 и 10 часов УФ облучения увеличивается от 4,4 кг/мм² и 3,9 кг/мм² для исходного полимера до 6,25 кг/мм² и 5 кг/мм², для полимера с добавка комплекса то есть 1,42 и 1,14 раза.

Определение токсичности комплекса меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом показано, что это соединения малую токсичность.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методики синтеза 19 новых координационных соединений меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Состав и строение, полученных комплексов установлены данными элементного анализа, кондуктометрическим, ИК-

- спектроскопическим, дериватографическим и рентгенографическими исследованиями. Показано, что молекула 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона к меди(II) координируется монодентатно посредством атома серы тионной группы.
- Исследован процесс взаимного замещения лигандов в синтезированных комплексах. Показано, что роданидные ионы могут замещать галогенидные ионы, но не могут вытеснять координированные молекулы 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона из внутренней сферы комплексов. Установлено, что взаимодействие газообразного NO с твёрдыми 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионными комплексами Cu(II) приводит к образованию нитритокомплекса.
 - С использованием окислительно-восстановительной системы R-S-S-R/RS- где RS-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион потенциометрическим методом исследован процесс комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в средах 0,1÷7,0 моль/л HCl при различных температурах. Оценены значения ступенчатых констант устойчивости хлоридных комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Установлено, что с возрастанием концентрации HCl величины констант устойчивости хлоридных комплексов Cu (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом уменьшаются.
 - Корреляция полных констант образования комплексов меди(II) и рения(V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом показывает, что зависимость $\lg\beta_4(\text{Cu}) = f(\lg\beta_4(\text{Re}))$ имеет практически прямолинейный характер, что свидетельствует об октаэдрическом окружении ионов металлов.
 - С использованием уточненных величин констант устойчивости рассчитаны термодинамические функции процесса образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) методом температурного коэффициента. Установлено, что с увеличением числа координированных молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона во внутренней координационной сфере значения Энергии Гиббса увеличивается.
 - Установлено, что хлоридные комплексы меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом проявляют светостабилизирующий эффект в отношении диацетат целлюлозы.

Основные положения диссертации отражены в следующих публикациях:

- Аминджанов, А.А. Комплексообразование меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л с HCl при 308 K/ А.А. Аминджанов, **Ф.Н. Хасанов**, Ю.Ф. Баходуров, Н.С. Бекназарова //Вестник ТНУ. Сер. естеств. наук.-Душанбе, 2014. - № 1/3 (134).-С. 97-102.
- Аминджанов, А.А. Комплексообразование меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л с HCl при 298 K/ А.А. Аминджанов, Ю.Ф. Баходуров, **Ф.Н. Хасанов**, Н.С. Бекназарова // Доклады АН Республики Таджикистан.-Душанбе, 2014.- Т. 57. № 9-10.-С. 771-776.

3. Аминджанов, А.А. Комплексообразование меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л с HCl при 288 К/ А.А. Аминджанов, Ю.Ф. Баходуров, **Ф.Н. Хасанов**, Н.С. Бекназарова // Наука и инновация. -Душанбе, 2014.-№ 1. С. 96-100.
4. Аминджанов, А.А. Комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л HCl при 273 К/ А.А. Аминджанов, Ю.Ф. Баходуров, **Ф.Н. Хасанов**, Н.С. Бекназарова // XXVI Международная Чугаевской конференции по координационной химии.- Казань, 6-10 октября 2014, С. 451
5. Аминджанов, А.А. Устойчивость комплексов рения(V) и меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л HCl при 318К./ А.А. Аминджанов, **Ф.Н. Хасанов**, Ю.Ф. Баходуров, Н.С. Бекназарова // Материалы международной конференции «Химия Рения».-Душанбе, 2014- С. 32-33
6. Аминджанов, А.А. Комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л HCl при 328К./ А.А. Аминджанов, **Ф.Н. Хасанов**, Ю.Ф. Баходуров, Н.С. Бекназарова // Materials of the X International scientific and practical conference, «Conduct of modern science»,-2014. Volume 22. P.24-30
7. Аминджанов, А.А. Комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л HCl при 338 К/ А.А. Аминджанов, **Ф.Н. Хасанов**, Ю.Ф. Баходуров, Н.С. Бекназарова //Материалы республиканской научно- теоретической конференции профессорского –преподавательского состава и сотрудников ТНУ.- Душанбе, 2015. -С. 502
8. Аминджанов, А.А. Комплексообразование меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 5 моль/л HCl при 298К/ А.А. Аминджанов, **Ф.Н. Хасанов**, Ю.Ф. Баходуров, Н.С. Бекназарова //Сборник тезисов докладов научной конференции «Актуальные проблемы современной науки», филиала «МИСиС» в г.Душанбе, 2015.-С. 17-18
9. Аминджанов, А.А. Комплексообразование меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 5 моль/л HCl при 308К/ А.А. Аминджанов, **Ф.Н. Хасанов**, Ю.Ф. Баходуров, Н.С. Бекназарова //Сборник тезисов Докладов научной конференции «Актуальные проблемы современной науки», филиала «МИСиС» в г.Душанбе, 2015.- С. 26-27
10. Аминджанов, А.А. Термодинамические характеристики процесса комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 5 моль/л HCl/ А.А. Аминджанов, **Ф.Н.Хасанов**, Ю.Ф. Баходуров, Н.С. Бекназарова //Материалы XII всероссийская конференция с международным участием « Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. от эффектов в растворах к новым материалам», Россия г. Иваново.2015- С-200-201.
11. Аминджанов, А.А. Комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 4 моль/л HCl при 298 К/ А.А. Аминджанов, **Ф.Н. Хасанов**, Ю.Ф. Баходуров, Н.С. Бекназарова //Материалы республиканской конференции «Перспективы исследований в области химии глицерина: синтез новых производных биологически активных веществ на основе аминокислот»- Душанбе, 2015.-С. 130-133
12. Аминджанов, А.А. Комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 4 моль/л HCl при 308 К/ А.А. Аминджанов, **Ф.Н. Хасанов**, Ю.Ф.

- Баходуров, Н.С. Бекназарова // Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ- Душанбе, 2016-С. 536-537.
13. **Хасанов, Ф.Н.** Комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 4 моль/л HCl/ **Ф.Н. Хасанов, А.А. Аминджанов, Ю.Ф. Баходуров** //Материалы второе республиканской научно-теоретической конференции совета молодых ученых и исследователей ТНУ,-2016-С. 242-246.
 14. **Хасанов, Ф.Н.** Комплексообразование меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 7 моль/л HCl при 273-338 К/ **Ф.Н. Хасанов, А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Ю.Ф. Баходуров** //Вестник Пермского университета. Серия: Химия. 2016. № 1 (21). С. 35-43.
 15. **Аминджанов А.А.** Комплексообразование меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом/ **А.А. Аминджанов, Ф.Н. Хасанов, Сафармамадов С.М., Ю.Ф. Баходуров** //Научные ведомости БелГУ. Серия: Естеств. науки. 2016.№ 18 (239). С. 95-103.
 16. **Хасанов, Ф.Н.** Координационные соединения меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом/ **Ф.Н. Хасанов, С.М. Сафармамадов, Ю.Ф. Баходуров** // Вестник ТНУ. Сер. естеств. наук. 2017. № 1-3. С. 201-206.
 17. **Хасанов, Ф.Н.** Влияние концентрации HCl на величины констант устойчивости комплексов Cu(II) С 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом/ **Ф.Н. Хасанов, С.М. Сафармамадов, Ю.Ф. Баходуров** //Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ- Душанбе, 2017. С.552-553.
 18. **Хасанов, Ф.Н.** Термодинамические характеристика процесс комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 4 моль/л HCl/ **Ф.Н. Хасанов, С.М. Сафармамадов, Ю.Ф. Баходуров** //Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ- Душанбе, 2017. С.93.
 19. **Хасанов, Ф.Н.** Термодинамические характеристика процесс комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 3 моль/л HCl при температуре 298-338К/**Ф.Н. Хасанов, Ю.Ф. Баходуров** //Материалы республиканской научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и сотрудников ТНУ-Душанбе, 2018. С. 655
 20. **Хасанов, Ф.Н.** Родинидо-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионные комплексы меди (II)/**Ф.Н. Хасанов, Ю.Ф. Баходуров** //Материалы международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения»-Душанбе, 2018- С. 65-66.
 21. **Хасанов, Ф.Н.** Исследование процессов термического разложения комплексов меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом/ **Ф.Н. Хасанов, Ю.Ф. Баходуров** //Материалы международной конференции «Комплексные соединения и аспекты их применения»- Душанбе, 2018-С. 70-71.