

ТАДЖИКСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

КУРБОНОВА ФИРУЗА ШАМСУЛЛОЕВНА

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

02.00.01 – Неорганическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

**Научный руководитель:
член-корр. АН РТ, доктор
химических наук, профессор
Аминджанов А. А.**

Душанбе – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Комплексные соединения некоторых металлов с производными тиомочевины и тиосемикарбазида	8
1.2 Комплексные соединения рения (V) с производными тиомочевины и тиосемикарбазида.....	15
1.3 Комплексообразование рения с серусодержащими лигандами в растворах.....	19
1.4 Некоторые области использования координационных соединений.....	22
1.5 Некоторые свойства использованных лигандов.....	27

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Получение исходных соединений и методы анализа синтезированных комплексов	28
2.2. Методы исследования комплексных соединений рения (V) N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил4-метилтиосемикарбазидом.....	28
2.3. Синтез комплексных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной.....	29
2.4. Разнолигандные комплексные соединения рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом.....	34

ГЛАВА III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИНТЕЗИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Re(V) С N-АЦЕТИЛТИОМОЧЕВИНОЙ И 1-АЦЕТИЛ-4-МЕТИЛТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ

3.1. Электрическая проводимость растворов полученных комплексных соединений.....	38
3.2. Определение степени окисления рения в синтезированных комплексах	43
3.3. Исследование синтезированных комплексных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил4-метилтиосемикарбазидом методом инфракрасной спектроскопии	46

3.4. Исследование процесса термического разложения 1-ацетил4-метилтиосемикарбазидных комплексов рения (V).....	58
3.5. Взаимное замещение лигандов в комплексных соединениях рения (V) с N-ацетилтиомочевинной	75
3.5.1. Процесс образования роданидсодержащих комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной.....	75
3.5.2. Исследование процесса взаимодействия газообразного аммиака с ацетилтиомочевинными комплексами рения (V).....	77
3.5.3. Взаимодействие фтороводородной кислоты с N-ацетилтиомочевинными комплексами рения (V).....	78
ГЛАВА IV. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Re(V) С N-АЦЕТИЛТИОМОЧЕВИНОЙ В РАСТВОРАХ ХЛОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ РАЗНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ	
4.1. Исследование процесса окисления N-ацетилтиомочевины потенциометрическим методом.....	79
4.2. Комплексообразование Re (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при различных температурах.....	84
4.3. Исследование процесса комплексообразования Re(V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl.....	103
ГЛАВА V. ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ (V) С N-АЦЕТИЛТИОМОЧЕВИНОЙ	
5.1. Влияние N-ацетилтиомочевинны на светостойкость диацетат целлюлозы.....	119
5.2. Влияние N-ацетилтиомочевинны на электризуемость диацетат целлюлозы.....	120
5.3. Влияние N-ацетилтиомочевинны на радиационную стойкость диацетат целлюлозы.....	121
5.4. Влияние оксохлоро-N-ацетилтиомочевинного комплекса рения (V) на светостойкось ДАЦ.....	123

5.5. Влияние оксохлоро-N-ацетилтиомочевинного комплекса рения (V) на электризуемость ДАЦ.....	124
ВЫВОДЫ.....	127
ЛИТЕРАТУРА.....	129

ВВЕДЕНИЕ

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

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

Цель работы состояла в синтезе комплексных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом в среде хлороводородной кислоты разной концентрации, изучении физико-химических свойств полученных комплексов, изучении процессов замещения координированных лигандов в синтезированных комплексных соединениях, разработке нового лигандного электрода на основе N-ацетилтиомочевинной и ее окисленной формы, исследовании термодинамических свойств процесса комплексообразования.

Научная новизна Разработаны оптимальные условия получения более 30 новых координационных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом. Показано, что молекулы N-ацетилтиомочевины и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазида к рению (V) координируются монодентатно посредством атома серы. Установлена обратимость нового лигандного электрода на основе N-ацетилтиомочевины и ее окисленной формы. Показано, что введение ацетильной группы в молекулу тиомочевины приводит к увеличению величины E^0 окислительно-восстановительной системы. Для окислительно-восстановительных систем, состоящих из тиомочевины и некоторых ее производных предложен ряд в изменении величин E^0 . Установлено, что при снижении концентрации хлороводородной кислоты от 6 моль/л до 5 моль/л HCl происходит возрастание величин всех ступенчатых констант образований оксохлоро-N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V), а с увеличением температуры они уменьшаются. С использованием уравнений Коутса-Редферна и Хоровица-Мецгера рассчитаны термодинамические характеристики процесса термолиза комплексных соединений рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом. Установлено, что N-ацетилтиомочевина и комплекс рения (V) с ней проявляют светостабилизирующий эффект в отношении диацетат целлюлозы и снижают электризуемость ДАЦ.

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

Апробация работы Основные результаты, полученные при выполнении настоящей работы, были доложены и обсуждены на международной конференции «Синтез, выделение и изучение свойств новых биологически активных соединений» (Душанбе 2011), международной конференции «Химия производных глицерина: синтез, свойства и аспекты их применения» (Душанбе, 2012); международной научно-практической конференции «Рений. Научные исследования, технологические разработки, промышленное применение» (Москва 2013); V-ой международной научно-практической конференции «Эффективность сотовых конструкций в изделиях авиационно-космической техники» (Днепропетровск, 2013); X-х Нумановских чтениях «Актуальные вопросы физики и химии полимеров» (Душанбе 2013); международной конференции «Химия рения» (Душанбе, 2014), ежегодных научных конференциях профессорско – преподавательского состава и сотрудников Таджикского национального университета (Душанбе, 2008-2014).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 10 статей и 10 тезисов докладов.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

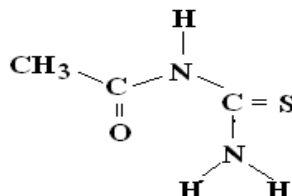
1.1. Комплексные соединения некоторых металлов с производными тиомочевины и тиосемикарбазида

Ионы металлов с тиомочевинной и ее производными образуют комплексы различного состава и строения. Эти процессы используются в аналитической химии, экстракции и концентрировании металлов, а также в материаловедении [1]. В литературе имеются различные точки зрения о характере координации тиомочевины, тиосемикарбазида и их производных к ионам металлов. Обычно при интерпретации ИК-спектров комплексных соединений сравнивают ИК-спектры исходных реагентов. Поскольку в процессах комплексообразования ионов металлов с тиомочевинной, тиосемикарбазидом и их производными происходят изменения частот поглощения соответствующих групп, участвующих в реакции, поэтому важным является интерпретация ИК-спектров самих исходных, то есть некоординированных лигандов. В этой связи авторами [2,3] были исследованы ИК-спектры тиомочевины и дейтеротиомочевины. При этом было установлено, что различным колебаниям тионной (C=S) группы и тиаамидному фрагменту соответствуют полосы, проявляющиеся при 730 и 630 см^{-1} . В [4] приводятся сведения об отнесении полос поглощения, соответствующие тионной группе для ряда серусодержащих органических соединений, а в [5,6] имеются сведения о комплексах разных металлов с производными тиомочевины. Сингх П.П. и Панде Д.М. [7,8] показали, что тиаамидные лиганды координируются преимущественно через донорный атом азота. Наоборот, Сибирская В.В. и Кукушкин Ю.Н. [9] с использованием данных инфракрасных спектров доказали, что тиомочевина и другие тиаамиды независимо от центрального атома с ним соединяются посредством донорного атома серы. Авторами [10] в интервале частот 400-4000 см^{-1} были исследованы инфракрасные спектры комплексов металлов с тиомочевинной и дейтеротиомочевинной. Им удалось установить, что полосы при частотах 730 и 630 см^{-1} в спектре тиомочевины, в спектрах комплексов смещаются в низкочастотную область на 15-30 см^{-1} . Эти данные дают основание предполагать, что координация

ряда металлов к указанным лигандам осуществляется посредством донорного атома серы. В спектре тиомочевины полоса около 460 см^{-1} является чувствительной к комплексообразованию и смещается на $60\text{-}80\text{ см}^{-1}$ в высокочастотную область. Харитонов Ю.Я. и другие [10] считают, что эта полоса относится к неплоским колебаниям NH_2 групп. Сонар М.Н., Мурти А.С. [11], а также Лане Т.Г. и другие [12] на основе экспериментальных исследований пришли к выводу о том, что тиомочевина и ее некоторые производные могут координироваться к металлам, как посредством атома серы, так и через атом азота. Кокшарова Т.В. и Присяжнюк А.И. [13] выделили двухзамещенное комплексное соединение никеля с депротонированной формой N,N-дифенилтиомочевин. Ими показано, что полосы, относящиеся к $\nu(\text{NH})$ в спектрах комплексов смещаются в низкочастотную область на 70 и 220 см^{-1} . При этом полосы, относящиеся к деформационным колебаниям NH-групп ($\sim 1600\text{ см}^{-1}$) приблизительно понижаются на 15 см^{-1} . Полоса, соответствующая колебаниям $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=}$ групп ($\sim 1345\text{ см}^{-1}$), в спектрах комплексов повышает свою частоту на 30 см^{-1} . Полоса, относящаяся к $\nu(\text{N-C-N})$, которая проявляется при 1495 см^{-1} снижает свою частоту на 10 см^{-1} , а полоса которая относится к деформационным колебаниям N-C-N групп (при 700 см^{-1}) повышает свою частоту до 730 см^{-1} . Полоса, относящаяся к $\nu(\text{C=S})$ повышает свою частоту от 765 до 785 см^{-1} , что может быть интерпретирована в пользу неучастия атома серы в координации с металлами. В ИК спектре комплексов проявляется новая полоса при 370 см^{-1} , которая вероятно относится к связи $\nu\text{Ni}\leftarrow\text{N}$. Барановский В.И. и другие [14] теоретически рассмотрели возможные способы координации производных тиомочевин к различным металлам. По их мнению, наиболее вероятной представляется координация тиомочевин к металлам за счет $3p_z$ -орбитали атома серы, а ее не поделённая электронная пара атома азота, вовлечена в систему сопряженных связей молекулы. В результате этого происходит уменьшение заселенности этой орбитали.

Авторами [15] на основе рентгеноструктурного исследования монокристаллов ацетилтиокарбамида $\text{CH}_3\text{CONHCSNH}_2$ и изучения ИК-спектров

поглощения охарактеризовано строение ацетилтиокарбамида (ацетилтиомочевины). На основании проведённых исследований авторам работы удалось выявить, что в молекуле ацетилтиокарбамида имеются две независимые молекулы с очень близкими геометрическими параметрами. В обеих молекулах связи C=O и C=S находятся в трансположении относительно друг друга, причём по отношению к связи N-H в трансположении находится связь C=O.



В работе [16] получено комплексное соединение кадмия с ацетилтиокарбамидом состава $\text{CH}_3\text{CONHCSNH}_2$. Авторы данной работы в ИК-спектре поглощения ацетилтиокарбамида частоты около $1710, 1690 \text{ см}^{-1}$ относят преимущественно к валентному колебанию карбонильной группы. В ИК-спектре комплекса колебание данной группы проявляется в виде одной полосы при 1700 см^{-1} . Изменение частот $\nu (\text{C}=\text{O})$ указывает на то, что атом кислорода ацетильной группы не связан непосредственно с атомом кадмия. В области $200\text{-}500 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре поглощения комплекса обнаружена не идентифицированная полоса при 428 см^{-1} , отсутствующая в ИК-спектре ацетилтиокарбамида. На основании полученных данных авторы данной работы сделали вывод о монодентатной координации ацетилтиокарбамида к кадмию через атом серы ацетилтиокарбамида.

Тороповым Л.И. [17] было установлено, что такой лиганд как диантипирилтиомочевина количественно может извлекать из растворов ионы ряда металлов. Ими было доказано, что диантипирилтиомочевина как лиганд с ионами Cu^{2+} взаимодействует с образованием хелатного комплекса. При этом, в образовании хелатного цикла принимают участие атомы серы и азота. Ходжаевым О.Ф. и другими [18] были предложены доступные методы синтеза серии лигандов из числа производных тиомочевины, тиоамидов и тиоксамидов. В дальнейшем

эти лиганды были использованы для получения комплексов кобальта (II), имеющих хелатное строение. Эти авторы также рассматривали возможные туатомерные превращения и цис, транс-конформаций указанных лигандов. По данным ИК-спектроскопических исследований они сделали вывод о наиболее вероятной координации монозамещенных тиоксамидов к ионам кобальта (II). Фуфе В.С. [19] получил в растворе комплексный ион $[AgSC(NH_2)_2]^+$ и определил логарифм общей константы устойчивости этого иона, который оказался равным 13,05. Автору [20] удалось путем сливания растворов тиомочевины и аллилтиомочевины с нитратом серебра в среде метанола синтезировать малорастворимые соединения различных составов. Рудницкая О.В. и другие [21] действием бромидных комплексов рутения с тиомочевинной синтезировали соединения, содержащие во внутренней сфере различные количества координированных молекул тиомочевины. В ИК-спектре комплекса состава $[Ru(Thio)_6]Br_2$ обнаружена очень слабая полоса при 262 см^{-1} , которая относится к ν_{Ru-S} . В ИК-спектре комплекса состава $[Ru(Thio)_6]Br_2$ полоса, которая относится к валентным колебаниям связи Ru-Br не проявляется. В работе [22] при 298 К и ионной силе 0,2 ($HClO_4$) были определены общие константы следующих йодидно-тиомочевинных моно- и двухзамещенных комплексов золота (II).

В [23] имеются сведения о влиянии природы диоксима на термическую устойчивость комплексов кобальта(III) с тиомочевинной, которые в транс-положении содержат различные диоксимы. Показано, что при взаимодействии ряда комплексов платины(II), палладия(II) в водных растворах с тиомочевинной образуются различные продукты. Авторы [24] полярографическим методом исследовали равновесие в системах таллий-метилизотиомочевина и таллий-аллилтиомочевина в водно-органических растворах. Им удалось установить ряд по влиянию алкилзамещенных тиомочевины на константу устойчивости таллиевых комплексов. Авторы [25] выявили, что в двухзамещенных хлоротиомочевинных комплексах платины и никеля тиомочевина к центральным атомам координирована посредством донорного атома серы. В работах [26-31] изучены некоторые термические свойства ряда металлов с производными

тиомочевины. Обнаружено, что около 190°C тиомочевина находится в состоянии равновесия с роданидом аммония. Выявлено, что в результате координации термическая устойчивость тиомочевины снижается. Также были идентифицированы продукты процесса термического разложения комплексов кобальта(III), олова(II), платины(IV) и некоторых лантаноидов.

Никитин В.И. и другие [32] синтезировали комплексные соединения Hf(IV), Ge (IV) и Mn(II) с тиомочевинной и некоторыми ее производными в различных средах: этилацетат уксусной кислоты, этанола. Ими показано, что тетрахлорид германия с указанными лигандами образует монозамещенное комплексное соединение. Для этих комплексов были рассчитаны константы устойчивости. Была изучена термическая устойчивость четырехзамещенных комплексов марганца (II) с тиомочевинной и фенилтиомочевинной. Показано, что характер термического разложения комплексов критически не отличаются друг от друга. По устойчивости тиомочевинный комплекс превосходит комплекс, содержащий в качестве органического лиганда фенилтиомочевину. Кутырева М.П. и другие [33] на стационарном ртутно-пленочном электроде исследовали процесс электрохимического восстановления некоторых комплексов кобальта с рядом производных тиомочевины. Ими оценены электрохимические характеристики протекающих процессов электровосстановления ряда металлов. В [34] получены комплексные соединения серебра с некоторыми алкилзамещенными тиомочевины. Показано, что при одинаковых количественных соотношениях исходных веществ образуются малорастворимые соединения, а при избытке лигандов - комплексы с тремя молекулами координированных лигандов. Авторы [35] показали, что в кислых средах платиновые металлы с тиомочевинной образуют комплексные соединения, которые являются пригодными для спектрофотометрического определения таких металлов как осмий, рутений и палладий. Авторами [36] проведено исследование по изучению процесса комплексообразования осмия с тиомочевинной в присутствии восстановителя. Показано, что значения ступенчатых констант образований в водной среде в случае использования в качестве исходных веществ OsO_4 или гексахлороосмата

близки между собой. Избыток тиомочевины реагирует с OsO_4 , при этом образуется окрашенный в малиновый цвет комплекс, который имеет максимальное светопоглощение при 480 и 540 нм ($\epsilon_1=3700$, $\epsilon_2=2800$). В солянокислых растворах со стороны Васильева В.П. и других [37] была определена энтальпия растворения Sb_2O_3 . На основании полученных экспериментальных данных рассчитаны стандартные термодинамические характеристики реакций образования тиомочевинных комплексов сурьмы в водном растворе. Авторами [38] установлено, что на скорость замещения ацидолигандов в триалкилфосфатных комплексах с тиомочевинной влияет как природа комплексообразователя, так и природа ацидолиганда.

Комплексы металлов с ацетилтиокарбамидом впервые получены в работе [39]. Авторами [40] при проведении реакции в неводных растворителях синтезированы комплексы платины (II) с ацетилтиокарбамидом, которые имеют следующие составы: $[\text{PtL}_4]\text{Cl}_2$, $[\text{PtLPyCl}_2]$ $[\text{PtL}_3 \text{Py}]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где Py-пиридин. Авторы данной работы на основании данных ИК-спектроскопических исследований показали монодентатную координацию ацетилтиокарбамида посредством атома серы. Потенциометрическим методом исследовано комплексообразование серебра (I) и ртути (I) с ацетилтиокарбамидом в водно-диметилформамидных, водно-формамидных и водно-сульфоксидных растворах [41,42]. В работах [43,44] были получены комплексные соединения меди (I), серебра (I) и ртути (I) с ацетилтиокарбамидом из водных, водно-этанольных, водно-аммиачных и ацетоновых растворов. Состав полученных авторами комплексов отвечают формулам: $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{L}$, $4\text{CuCl} \cdot 7\text{L}$, $2\text{CuCl} \cdot 3\text{L}$, $\text{Cu}(\text{OH})\text{L} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, HgCl_2L , HgCl_2L_2 , HgJ_2L , $\text{Cu}(\text{OH})\text{L}_3$, $\text{Cu}(\text{OH})\text{L}$, CuClL_2 , $\text{CuClL}_{2,5}$, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2\text{L}$, AgNO_3L_2 , AgNO_3L , $2\text{AgNO}_3 \cdot 5\text{L}$.

В работе [45] изучено комплексообразование меди (II) с 4-фенилтиосемикарбазидом в различных растворителях. Установлена бидентатная координация координация лиганда к меди (II). Однако, авторы данной работы выявили то, что если реакцию проводить в среде ацетона, то происходит монодентатная координация 4-фенилтиосемикарбазида к меди (II). В работе [46]

методом электронной спектроскопии в видимой области изучено комплексообразование кобальта (II) и кобальта (II) с 4-фенилтиосемикарбазидом. Методом Бента-Френча и Яцимирского К.Б. изучен состав и определены константы устойчивости комплексных соединений в спиртовых растворах и сделан вывод о том, что молекула 4-фенилтиосемикарбазида занимает два координационных места во внутренней сфере комплексов, присоединяясь к металлам за счёт сил побочной валентности. В [47] осуществлён синтез комплексов титана (III), циркония (IV) и гафния (IV) с тиосемикарбазоном бензальдегида. Авторы данной работы предполагают, что координация тиосемикарбазона бензальдегида к указанным металлам осуществляется бидентатно посредством атомов серы и азота. Авторы [48] с использованием методов магнитной восприимчивости и спектроскопии диффузионного отражения изучали комплексы кобальта (II) с производными тиосемикарбазона. В работе [49] установлено, что при взаимодействии никеля с тиосемикарбазоном пировиноградной кислоты образуются комплексы оранжевого и фиолетово-красного цвета, имеющие один и тот же состав $[\text{Ni}(\text{L-H})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, где L- тиосемикарбазон пировиноградной кислоты, имеющие отличия по спектрам. В работе [50] получены однозамещённые комплексы титана, циркония и гафния из этилацетатных растворов тиосемикарбазоном ацетона. По данным ИК-спектроскопических исследований показано, что молекула тиосемикарбазона ацетона координируется к вышеуказанным металлам через атом серы и азота азометиновой группы. Савельевой и др. [51] удалось получить перхлоратные и нитратные комплексы никеля (II), меди (II) и кобальта (II) с тиосемикарбогидразидом. Показано, что тиосемикарбогидразид с металлами координируется бидентатно посредством атомов серы и азота из аминогрупп. В работе [52] приводятся сведения об ИК-спектроскопических исследованиях комплексных соединений молибдена (V) с ацетилтиосемикарбазидом.

Таким образом, анализ данных литературы показывает, что комплексные соединения ряда металлов с тиомочевинной, тиосемикарбазидом и некоторыми их производными в определенной степени являются изученными, однако вопрос о

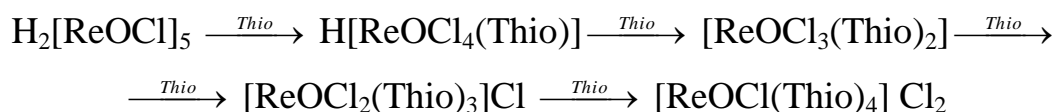
характере координации их к ионам металлов до сих пор дискутируется. По константам устойчивости комплексов металлов с этими органическими соединениями имеются неоднозначные данные.

1.2. Комплексные соединения рения (V) с производными тиомочевины и тиосемикарбазида

Тиомочевина и его производные являются важными аналитическими реагентами для качественного и количественного определения рения. Комплексы рения (V) с тиомочевинной были синтезированы при смешивании растворов $H_2[ReOCl_5]$ и тиомочевины или растворов $HReO_4$ и тиомочевины в среде 8 N HCl со стороны Борисовой Л.В. и Рябчикова Д.И. [53-55]. При этом тиомочевина являлась восстановителем:



По мнению указанных авторов, образование тиомочевинных комплексов рения (V) происходит ступенчато по следующим стадиям:



Четырехзамещенный комплекс рения (V) с тиомочевинной представляет собой блестящие коричневые пластинчатые кристаллы с квадратным сечением, оптически одноосные с $N_g=1,758$. При действии на этот комплекс HCl происходит последовательное вытеснение тиомочевины из его внутренней сферы. В конце реакции образуется $H_2[ReOCl_5]$.

Наличие $[ReOCl_5]^{2-}$ доказано спектрофотометрически по его характерному спектру. При действии воды на четырехзамещенный оксохлоридный комплекс рения (V) с тиомочевинной происходит его гидролиз:



В литературе были сообщения [56] о получении тиомочевинных комплексов рения (IV). Также имеются сведения о синтезе и идентификации комплекса рения (III) [57]. Однако данные о валентности рения в составе тиомочевинных комплексов рения остаются до сих пор дискуссионными.

Результаты определения степени окисления рения в тиомочевинном комплексе [58] показали, что утверждение Л.И. Евтеева о комплексообразовании рения (III) ошибочно. В соответствии с той методикой синтеза, которую использовал Л.И. Евтеев, степень окисления рения в тиомочевинном комплексе могла быть равна только пяти.

В работе [59] предложены оптимальные способы получения оксохлоридных комплексов рения(V) с N,N'-этилентиомочевинной. Автором этой работы, полоса при 950 см^{-1} , которая проявляется в спектре комплекса рения (V) отнесена к колебаниям $\nu(\text{Re}=\text{O})$. В работе [60] представлены сведения о синтезе комплекса рения (V) состава $[\text{ReO}_2\text{L}_4]\text{Cl}$, где L-дифенилтиомочевина. Эти авторы по данным элементного анализа и различных физико-химических методов установили состав и строение указанного комплекса. Авторами [61] предложены способы получения 2-пиридилтиомочевинных комплексов рения (V). Ими установлено, что на состав образующихся 2-пиридилтиомочевинных комплексов рения (V) оказывают влияние как соотношения исходных взаимодействующих реагентов, так и концентрация среды, в которой проводятся синтезы, т.е. концентрация хлороводородной кислоты. При действии на раствор $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ 2-пиридилтиомочевинны в среде 7 моль/л HCl в зависимости от соотношения исходных реагентов образуются моно- и двухзамещенные 2-пиридилтиомочевинные комплексы, которые во внешних координационных сферах содержат по две молекулы кристаллизационной воды. При концентрации HCl равной 6 моль/л указанным автором синтезированы димерные комплексы. Понижение концентрации HCl до 2 моль/л приводит к образованию оксогидроксикомплексов. Аминджановым А.А. и Махмудом М.М. были предложены методики синтеза комплексных соединений рения (V) с 1-фенилтетразолин-5-тионом [62]. Полученные комплексы были исследованы различными физико-химическими методами. Им удалось доказать, что на состав образовавшихся комплексов рения (V) с 1-фенилтетразолин-5-тионом оказывает влияние концентрация хлороводородной кислоты. Так, в среде 9 моль/л HCl образуется оксокомплекс рения (V), содержащий во внутренней сфере только одну

координированную молекулу 1-фенилтетразолин-5-тиона, в среде 6 моль/л HCl выделено монозамещенное соединение, которое содержит во внутренней сфере наряду с оксо-гидроксо группой две молекулы указанного органического лиганда. В средах с более низкой концентрацией HCl (2 моль/л) в зависимости от соотношения исходных реагентов образуется либо мономерный оксо-гидроксокомплекс, который содержит во внутренней сфере одну молекулу лиганда, либо димерный комплекс с мостиковым кислородом. В последнем комплексе на один атом рения приходится две молекулы органического лиганда.

Фадеевой Н.В. удалось осуществить синтезы комплексов рения (V) с рядом производных тиомочевин [58]. Во внутренней сфере полученных комплексов содержатся различные количества координированных молекул производных тиомочевин. Установлено, что с возрастанием числа координированных молекул лигандов термическая устойчивость комплексов рения (V) уменьшается. Это экспериментальный факт, возможно связан с возрастанием роли стерических факторов. Важным выводом Фадеевой Н.В. на наш взгляд является то, что термическая устойчивость комплексов рения (V) от природы координируемого лиганда практически не зависит. На основании проведенных ИК-спектроскопических исследований она сделала заключение о монодентатной координации молекул фенилтиомочевин, этилфенилтиомочевин и дифенилтиомочевин к атому рения посредством атома серы. Этот вывод базируется на низкочастотном смещении частот валентных колебаний связи C=S от 735 до 725 см^{-1} и от 1420 до 1412 см^{-1} [58].

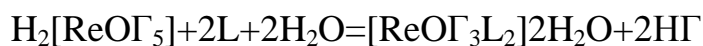
Работа [63] посвящена синтезу и исследованию комплексов рения (V) с антипирилтиомочевинной. Установлено, что рений (V) с этим органическим лигандом в растворах 6 моль/л HCl и 7 моль/л HBr образует комплексы общего состава $[\text{ReOL}\Gamma_2]\Gamma \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где Γ -Cl, Br, а в средах 2 моль/л H Γ комплексы $[\text{Re}_2\text{O}_3\Gamma_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Сделан вывод о трехдентатной координации молекулы антипирилтиомочевин к рению (V). Установлено, что при взаимодействии газообразного аммиака с указанными мономерными комплексами происходит их димеризация.

Гозиевым Э.Дж. [64] изучен процесс комплексообразования рения (V) с N,N- этилентиомочевинной. Выявлены соответствующие закономерности в изменении значений pK_i в зависимости от различных факторов в том числе и от ионной среды. Показано, что на процесс термического превращения комплексов рения (V) с Enthio оказывает влияние и природа галоген-иона.

Мурзубраимов Б. и Токиматов А. [65] показали, что в большинстве случаев тиосемикарбазид, вступает в координацию с ионами металлов как бидентатный лиганд. Шорохов А.А. и другие [66] изучили процесс взаимодействия рения (IV) с тиосемикарбазидом и его некоторыми производными. Им удалось разработать методику синтеза безкислородного тиосемикарбазидного комплекса состава $[Re_2(TSCH_2)_2 \cdot Cl_8]Cl_2$, где TSC-тиосемикарбазид.

Авторами [67,68] осуществлен синтез комплексных соединений рения (V) с TSC в растворах НГ различной концентрации. В соответствии с анализом, выполненным в работе [69], полоса в спектре тиосемикарбазиде при 803 см^{-1} отнесена к валентным колебаниям группы C=S, которая в спектре рассматриваемых комплексов рения (V) с тиосемикарбазидом проявляется при более низких частотах. Для димерных комплексов с кислородным мостиком состава $[Re_2O_3(TSC)_2\Gamma_4] \cdot 4H_2O$ полоса $\nu(C=S)$ проявляется соответственно при 709 см^{-1} (для хлоридного) и 720 см^{-1} (для бромидного) комплексов. Эти данные могут быть интерпретированы в пользу участия атома серы группы в координации с рением (V). Авторы [70-74] синтезировали комплексы рения (V) с формил-, ацетил- и пропионил замещенными тиосемикарбазиде. Аминджановым А.А. и другими [67] был осуществлен синтез комплексов рения (V) с тиосемикарбазидом и показано, что в средах 6 моль/л HCl и 7 моль/л HBr при соотношении $H_2[ReO\Gamma_5]:L \leq 1:0,5$ с наибольшим выходом образуются комплексы состава $[ReOL\Gamma_3(H_2O)] \cdot H_2O$. Наиболее оптимальными условиями получения комплексов $[ReOL_2\Gamma_3]2H_2O$ в средах 6 моль/л HCl и 5 моль/л HBr является соотношение реагирующих веществ равное 1:2. Эти комплексы образуются в соответствии с реакциями:





В [75] Ахмедов К.У. синтезировал комплексное соединение рения (V) с формилтиосемикарбазидом из солянокислых растворов. Установлено, что этот органический лиганд реагирует с рением (V) при мольном соотношении Re: L=1:0,5 с образованием хелатов, где молекулы органического лиганда координированы к рению (V) бидентатно посредством атомов серы и кислорода.

Таким образом, можно заключить, что в литературе имеются ряд публикаций, посвященных синтезу и физико-химическому исследованию комплексов рения (V) с тиомочевинной, тиосемикарбазидом и их производными. Вместе с тем, следует отметить, что отсутствуют сведения о способах получения комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в средах галогенводородных кислот.

1.3. Комплексообразование рения с серусодержащими лигандами в растворах

Для количественной характеристики процесса комплексообразования ионов различных металлов широко используются различные современные физико-химические методы исследования. Так, Тараян В.М. и Мушегян Л.Г. спектрофотометрическим методом исследовали систему $\text{Re(IV)} - \text{SnCl}_2 - \text{SCN}^-$ в которой ступенчато образуются роданидные комплексы рения (IV) [76].

В 1991 году Аминджановым А.А. [77] были разработаны общие принципы, в соответствии с которыми обратимые лигандные электроды на основе серусодержащих соединений и их окисленных форм могут быть использованы для изучения процесса комплексообразования рения (V) в растворах. Котегов К.В. и другие [78] исследовали процесс комплексообразования рения (V) с тиомочевинной в среде 6моль/л HCl при 25⁰С в отсутствии SnCl₂. Недомрук А. и Безрогова [79] изучили процесс фотометрического восстановления семивалентного рения в серноокислых растворах. Ими был предложен фотохимический метод определения рения в виде тиомочевинного комплекса. Авторами [80] было установлено наличие комплекса зеленовато-желтого цвета, который образуется в процессе фотохимического восстановления семивалентного

рения в растворах H_2SO_4 при наличии тиомочевины. По мнению авторов [80], этот процесс является пригодным для определения рения методом спектрофотометрии. Цивина Б.С. и Давыдович [81] разработали способ определения рения колориметрическим методом, который способствует устранению влияния молибдена в процессе анализа, в ходе которого используется тиомочевина. Павлова М. [82] исследовала процесс взаимодействия $\text{H}_2[\text{ReOCl}_4(\text{H}_2\text{O})]$ с роданид-ионом. Она сделала вывод о том, что в результате этой реакции лишь одна молекула координированной воды замещается на роданид-ион и образуется комплекс состава $[\text{ReOCl}_4\text{CNS}]^{2-}$, с константой равной $(2,4 \pm 0,4)10^4$. В [83] представлены данные по результатам изучения процесса комплексообразования рения (V) с тиомочевинной в средах НГ в широком интервале температур. Котегов К.В. и другие [84] потенциометрическим методом изучили процесс комплексообразования рения (V) с тиомочевинной и N,N-этилентиомочевинной в среде 6 моль/л HCl. Ими установлено, что в случае этилентиомочевинных комплексов рения (V) по устойчивости незначительно превосходят тиомочевинные комплексы.

Аминджановым А.А. и Горбуновой О.Ф. [85] был исследован процесс ступенчатого комплексообразования оксохлоридных комплексов рения (V) с пиридинтиолом-2 в растворе 7 моль/л HCl. Эти же авторы в работе [86] представили данные по исследованию процесса окисления пиридинтиола-2 и установили обратимость этого процесса, то есть создали на этой основе обратимый лигандный электрод. С применением этого лигандного электрода они изучили процесс образования комплексов рения (V) с пиридинтиолом-2 в среде 6 моль/л HCl в интервале температур 273-338K и рассчитывали термодинамические характеристики процесса комплексообразования для всех ступеней реакций. В [87] имеются сведения об изучении процесса комплексообразования рения (V) с пиридинтиолом-2 в HCl с концентрациями от 1 моль/л до 5 моль/л в интервале 273-338 K.

Авторами [88] на основе 1,2,4-триазолтиола-3(5) и его окисленной формы был разработан новый обратимый окислительно-восстановительный лигандный

электрод. Получены значения реального электродного потенциала этой системы в интервале температур 0-65⁰С. Потенциометрическим методом были определены значения ступенчатых констант устойчивости комплексов рения (V) с 1,2,4-триазолтиолом. Авторами [89] был исследован процесс окисления такого алкилпроизводного 1,2,4-триазолтиола, как 4-метил-1,2,4-триазолтиол. Показано, что при введении метильной группы в положении 4 молекулы 1,2,4-триазолтиола величина E^0 окислительно-восстановительной системы возрастает. Это означает, что для системы, состоящей из 4-метил-1,2,4-триазолтиола и его окисленной формы величина E^0 имеет большее значение, чем для системы 1,2,4-триазолтиол и его окисленная форма. На основе разработанного лигандного электрода авторы [89,90] определяли ступенчатые константы образования комплексов рения (V) при различных температурах в средах 6 моль/л НГ, где Г-Cl, Br. Они сделали соответствующие выводы о влиянии метильной группы в положении 4 молекулы 1,2,4-триазолтиола на устойчивость комплексов рения (V) в средах галогенводородных кислот с концентрацией 6 моль/л. Аминджановым А.А. и Гагиевой С.Ч. [91] на основе 3-метил-4-фенил-1,2,4-триазолтиола и его окисленной формы был разработан новый лигандный электрод, который был использован для определения четырех ступенчатых констант устойчивости рениевых комплексов в среде 6 моль/л HCl. Авторы [92] установили, что процесс окисления 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиола до соответствующего дисульфидного соединения на платиновом электроде сопровождается потерей одного электрона для каждой молекулы исходного органического соединения. С использованием этой обратимой системы были определены ступенчатые константы образования рения (V) с 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом в растворе HCl с концентрацией 7 моль/л. Были вычислены величины ΔH_i , ΔG_i и ΔS_i для всех ступеней процесса образования комплексов рения (V) с этим органическим лигандом. Сделаны соответствующие выводы относительно влияния двух метильных групп в положениях 3 и 4 молекулы 1,2,4-триазолтиола на величины ступенчатых констант устойчивости комплексов рения (V).

Авторы [93-95] потенциометрическим и спектрофотометрическим методами изучили процесс комплексообразования рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом в средах НГ разной концентрации. В [96] показано влияние метильного радикала в положении 1 молекулы 2-меркаптоимидазола на значения стандартного окислительно-восстановительного потенциала лигандного электрода. При этом установлено, что 1-метил-2-меркаптоимидазольные комплексы рения (V) по общей устойчивости превосходят 2-меркаптоимидазольные комплексы. На этой основе сделан вывод о том, что введение метильного радикала в положение 1 молекулы 2-меркаптоимидазола способствует не только снижению величины E^0 окислительно-восстановительной системы, но и повышает устойчивость комплексов рения (V) в растворах.

Таким образом, результаты анализа литературных источников показали, что процессы комплексообразования рения (V) с производными тиомочевины в средах галогенводородных кислот в определенной степени являются изученными, однако сведений о процессах комплексообразования рения (V) с такими производными тиомочевины как N-ацетилтиомочевина в растворах отсутствуют.

1.4. Некоторые области использования координационных соединений

В последние годы наряду с интенсификацией теоретических исследований в области координационной химии возрастает интерес к поиску практических аспектов использования этого класса соединений. Вероятно, это связано с тем, что комплексные соединения все больше находят практическое применение в промышленности, катализе, анализе и других отраслях производственной и непромышленной сферы деятельности человека. Например, пироксокомплексы ряда металлов могут генерировать свободные радикалы, которые инициируют цепные реакции окисления, а также участвуют в них на стадии продолжения цепи [97]. На основании структурной информации данных квантово-химических расчетов Гемханом А.Е. показано, что прочность аддуктов пероксокомплексов ванадия (V) с водой с увеличением числа пероксогрупп уменьшается. Установлено, что в дипероксокомплексах вода удерживается за счет водородных связей [97]. Комплексные соединения способны не только стабилизировать, но и

значительно улучшить физико-механические и другие эксплуатационные характеристики полимерно-композиционных материалов. Например, авторами работы [98] было показано, что оксохлоридный комплекс рения (V) с 3-метил-1,2,4-триазолтиолом оказывает светостабилизирующее действие на диацетатцеллюлозные пленки, которые были подвергнуты действию ультрафиолетовых лучей. Ими предложен механизм проявляемым, как некоординированного 3-метил-1,2,4-триазолтиола, так и комплексных соединений рения (V) с ним. Эти данные были получены на основании измерения спектров поглощения и расчета энергии активации вязкого течения в соответствующем растворителе.

Многие координационные соединения металлов проявляют биологически активные свойства, что позволило их использовать в медицинской практике. Например, комплекс Fe(II) с никотинамидом используется при лечении постгеморрагической и железодефицитной анемиях [99]. Комплекс Fe(II) с аскорбиновой кислотой используется при лечении гипохромных анемий. Водный раствор комплекса Fe(II) с сорбитом назначают для лечения гипохромной железодефицитной анемии. Из амида никотиновой кислоты (витамин PP) и CoCl_2 получен препарат «Коамид». Комплекс кобальта (II) с метионином применяют для лечения лучевой болезни [100,101]. В [102] отмечено, что в препаратах получаемых из печени животных содержится витамин B_{12} , который является комплексным соединением ионов Co^{3+} и имеет название α (5,6-диметилбензимидазол) кобальтаמידцианид или цианкобаламин ($\text{C}_{63}\text{H}_{88}\text{N}_{14}\text{O}_{14}\text{P}$). При взаимодействии витамина B_{12} с аденозинтрифосфатом (АТФ) в результате алкилирования образуется связь углерод-кобальт между аденозином и кобальтом. Комплексы ионов металлов с порфирином содержат в своем составе ряд ферментов, витаминов и биохимических переносчиков электронов в клетке цитохромы [103]. Важным является протекание различных процессов с участием комплексных соединений. Так, авторами [104] установлено, что некоторые комплексы рутения могут взаимодействовать с пуринами и рядом биоактивных макромолекул.

Авторами [105] выявлено, что двухзамещенный оксофторо-1-метил-2-меркаптоимидазольный комплекс имеет ряд преимуществ по сравнению с некоординированным лигандом, который находит широкое практическое применение в медицине. В работе [106] установлено, что двухзамещенный монохлоро-1-формил-3-тиосемикарбазидный комплекс рения (V) проявляет высокими противоопухолевыми свойствами и на слизистую оболочку желудка влияет в качестве антиязвенного препарата. В работах [107-109] представлены данные по изготовлению рениевых катализаторов, которые были пропитаны растворами NH_4ReO_4 или комплексом рения с диоксаном. В работах [110-112] представлены данные по исследованию влияния комплексов рения (V) с 1,2,4-триазолтиолом и 1-формил-3-тиосемикарбазидом на светостойкость диацетат целлюлозы. При этом выявлено, что по сравнению с 1,2,4-триазолтиолом-3(5) комплекс рения (V) с ним проявляет необычный светостабилизирующий эффект, который обеспечивает увеличение разрывной прочности (σ_p) ДАЦ в первые часы воздействия УФ-лучей на образцы. Авторами [113] комплексное соединение рения (V) с 1-фурфурилиденамино-1,3,4-триазолом состава $[\text{ReO}(\text{OH})\text{LCl}_2]$ предложено в качестве ускорителя процесса термообработки ряда связующих фенолформальдегидного и эпоксифенильного рядов. В работе [114] получены кластерные комплексы рения с трифенилфосфином (PPh), 4-аминофосфином (4-NH₂-Py) и пиразином (pyz) состава: транс- $\{[\text{Re}_6\text{Q}_8](\text{PPh}_3)_4\text{X}_2\}$, $\{[\text{Re}_6\text{Q}_8](4\text{-NH}_2\text{-Py})_6\}\text{Br}_2$, транс- $\{[\text{Re}_6\text{Q}_8](\text{pyz})_4\text{I}_2\}$ (Q=S, Se, X=Cl, I), которые могут быть использованы в рентгенографии и биовизуализации клеточных структур.

Сингх и др. выявили светостабилизирующий эффект ряда соединений меди (II) [115]. Авторы [116] модифицировали поливинилспиртовые волокна некоторыми соединениями молибдена, рения и церия. При этом им удалось установить, как влияют некоторые соединения этих металлов на термическую устойчивость поливинилового спирта. Скотт [117,118] пришел к выводу о том, что комплексы металлов переменной валентности являются не только антиоксидантами, но и тушат возбужденные состояния при фотостабилизации полимеров. Автором [83] исследовано влияние тиосемикарбазида и комплекса

рения (V) с ним на светостойкость и радиационную стойкость ДАЦ. Установлено, что тиосемикарбазид в пределах концентраций 0,01-3% проявляет в той или иной степени стабилизирующую активность в отношении диацетат целлюлозы. При этом наблюдается повышение стойкости ДАЦ, как к воздействию УФ-облучения, так и к воздействию γ -радиации. Обнаружена общая тенденция к увеличению разрывной прочности ДАЦ с увеличением времени облучения. Показано, что в концентрации 0,05% от массы полимера, тиосемикарбазид значительно повышает радиационную стойкость ДАЦ. Работа [119] посвящена изучению влияния 2,3 - диметил - 1-фенил - 5-пиразолинтиона (тиопирина) на светостойкость и электризуемость диацетат целлюлозы. Выявлено, что с увеличением концентрации вводимого в состав ДАЦ тиопирина, устойчивость полимера к воздействию УФ-облучения возрастает. Показано, что тиопирин способен значительно снижать электризуемость диацетат целлюлозы, т.е. обладает хорошими антистатическими свойствами в отношении этого полимера [119]. В [120] исследовано влияние 2-этил-1,3,4-тиадиазола и оксохлоридного комплекса рения (V) с ним на светостойкость и электризуемость диацетат целлюлозы.

Адамсон Х.Р. и другие [121] показали, что соединения элементов III-группы периодической системы проявляют противоопухолевые свойства. Авторы [122] обобщили накопившиеся данные по противоопухолевым свойствам комплексов платины в зависимости от различных факторов, в том числе от их состава и строения. Они показали, что противоопухолевые свойства комплексов платины зависят от таких факторов как, заряд и природа координированных лигандов, пространственное расположение лигандов во внутренней сфере и степени окисления металла.

Авторами [123] было показано, что кластерные комплексы рения состава $K_4[\{Re_6(\mu_3-Q)_8\}(BTA)_6]$, проникая сквозь клеточную мембрану локализуются в эндоплазматическом ретикулуме.

Анализ литературных источников показал, что координационные соединения нашли широкое практическое применение в медицине для лечения различных заболеваний, в катализе - в качестве эффективных катализаторов

различных процессов, в промышленности в качестве добавок, стабилизирующих и улучшающих эксплуатационные характеристики широко используемых полимерных и композиционных материалов.

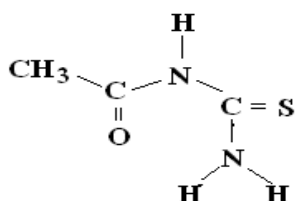
На основании данных по обзору литературы можно сделать следующие заключения:

1. В литературе отсутствуют сведения о комплексных соединениях рения (V) с N-ацетилтиомочевинной. Для 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазида имеются отдельные сведения о выделении и идентификации свойств некоторых его соединений с рением (V). Однако, термические свойства комплексов и реакции взаимного замещения остаются неизученными.
2. Имеющиеся в литературе отдельные сведения о комплексных соединениях рения (V) с производными тиомочевины и тиосемикарбазида не позволяют устанавливать закономерности в изменении их физико-химических свойств в зависимости от природы и место расположения радикала в молекулах, указанных лигандов.
3. Термодинамические характеристики процесса комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной остаются неизученными.
4. Для химии рения (V) изучение процессов взаимного замещения лигандов остается актуальной задачей.
5. Проведение целенаправленных исследований по поиску и расширению практических аспектов использования координационных соединений рения (V) является одной из важнейших задач современной химической науки.

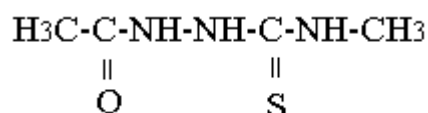
Исходя из вышеизложенного, разработка оптимальных условий синтеза комплексных соединений рения (V) с такими органическими лигандами, как N-ацетилтиомочевина и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазид, а также изучения реакций взаимного замещения лигандов в полученных комплексах, выявления влияния различных факторов на способ координации N-ацетилтиомочевины и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазида, изучение термических свойств и кинетических параметров, а также проведения исследований по разработке новых лигандных электродов с целью изучения процессов комплексообразования рения (V) с

новыми лигандами и поиск практических аспектов использования полученных комплексов являются важнейшими задачами.

При выполнении настоящей диссертационной работы, в качестве лигандов были использованы N-ацетилтиомочевина и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазид, имеющие следующее строение:



N-Ацетилтиомочевина



1-ацетил-4-метилтиосемикарбазид

1.5. Некоторые свойства использованных лигандов

N-Ацетилтиомочевина (ацетилтиокарбамид) представляет собой белые или светло-желтые призматические кристаллы, трудно растворимые в воде, 1,4-диоксане, этиловом спирте. Хорошо растворима в диметилформамиде, ацетоне и диметилсульфоксиде. Имеет температуру плавления 165°C.

1-ацетил-4-метилтиосемикарбазид вещество светло-желтого цвета, растворимое в воде, ацетоне, плохо растворим в этиловом спирте. Температура плавления 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазида составляет 150°C.

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Получение исходных соединений и методы анализа синтезированных комплексов

Исходные вещества $H_2[ReO\Gamma_5]$, где Γ - Cl, Br, N-ацетилтиомочевину и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазид получали согласно методикам [124,125]. Рений определяли весовым методом в виде перрената нитрона или путем восстановления до металлического рения соответствующих комплексов в токе водорода при 400-500°C. Ионы брома (Br^-) и хлора (Cl^-) были определены весовым методом в виде $Ag\Gamma$. Содержание азота, кислорода, водорода и серы определяли на приборе «vario MICRO CUBE». Хлороводородная и бромоводородная кислоты, используемые в работе, имели марки «ч.д.а.».

2.2. Методы исследования комплексных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом

При определении степени окисления рения определённую навеску синтезированных комплексных соединений перемешивали с 6моль/л HCl и титровали 0,1 N раствором $K_2Cr_2O_7$. По точке эквивалентности определяли объем израсходованного раствора бихромата калия, с учетом которого вычисляли количество электронов, участвовавших в процессе окисления.

Определение ступенчатых констант образования комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной с использованием метода потенциометрического титрования проводили по методу Бьеррума.

С целью получения пленок из диацетат целлюлозы, 10,25г ДАЦ растворяли в диметилформамиде, добавляли рассчитанное количество N-ацетилтиомочевины и общий объем доводили до 250 мл в мерной колбе. После чего, раствор отфильтровывали на фильтре Шотта (поры = 100) и определенный объем раствора разместили на стеклянной кювете, расположенной на горизонтальной поверхности весов ВЛТ-1, специально модернизированных для этих целей. Затем кювету прикрывали стеклом и производили медленное испарение растворителя при 25°C. После полного удаления растворителя диацетатцеллюлозную пленку высушивали в вакуумном шкафу при 10^{-2} мм рт. ст. при температуре 50°C. В

качестве источника УФ-света использовали лампу БУВ-30, 80% излучения которой составляет свет с длиной волны 254 нм ($J=0,040 \text{ км/см}^2 \cdot \text{мин}$). Механические испытания проводились с помощью разрывной машины с постоянной скоростью нагружения, равной 12 мм/мин. Электризуемость пленок ДАЦ измеряли методом вибрирующего электрода с использованием в качестве заряжающего материала медицинский хлопок. Спад заряда измеряли на цифровом вольтметре с точностью $\pm 2 \text{ мВ}$.

Образцы для механических испытаний приготавливали с использованием фигурного ножа, который обеспечивал определенные геометрические размеры. Источником γ -излучения служила камера РХМ - γ - 20, $D = 0,19 \cdot 10^6 \text{ Р/ч}$.

ИК-спектры комплексов в области $400\text{-}4000 \text{ см}^{-1}$ регистрировали на приборе IRAffinity-1 «SHIMADZU» в виде суспензии в вазелиновом масле или таблеток с KBr. Молярную электрическую проводимость растворов комплексов измеряли в закрытой ячейке на приборе HANNA «HI 8733 Conductivity meter». Спектрофотометрические определения концентрации исходных $\text{H}_2[\text{ReO}_5]$ проводили на приборе «S2100⁺Spectrophotometer». Процесс термолиза синтезированных комплексов изучали на дериватографе «Q-1500» системы «Паулик-Паулик-Эрдей».

2.3. Синтез комплексных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной

Синтез комплексов общего состава $[\text{ReO}_3\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эти комплексы были синтезированы в средах 6-7 моль/л НГ, где Г-Cl, Br, при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке исходных $\text{H}_2[\text{ReO}_5]$ с рассчитанными количествами N-ацетилтиомочевины ($\text{Re:L}=1:2$). Выпавшие осадки темно-зеленых цветов через 2-3 часов были отфильтрованы, промыты НГ (100 мл), CHCl_3 (50-60мл), эфиром (10-15мл) и высушены над гранулами твердого КОН до постоянной массы. Выход комплексов составил 50-60% от теоретических расчетов.

Синтез комплексов общего состава $[\text{ReO}_2(\text{OH})\text{L}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для синтеза этих комплексов исходные $\text{H}_2[\text{ReO}_5]$, где Г-Cl, Br и N-ацетилтиомочевина были

смешаны в соотношениях $\text{Re:L}=1:1$ и после интенсивного перемешивания в течении 1-2 часов выпавшие комплексы темно-зеленого цвета были отфильтрованы. Они были промыты растворами $\text{H}\Gamma$ (40-60мл), CHCl_3 (20-40мл), эфиром (10-20мл) и высушены над твердым KOH до постоянной массы. Выход комплексов составил 60-68% от теоретических расчетов.

Синтез комплексов общего состава $[\text{ReO}\Gamma(\text{OH})_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для синтеза этих комплексов исходные $\text{H}_2[\text{ReO}\Gamma_5]$ в среде 4 моль/л $\text{H}\Gamma$ и N-ацетилтиомочевина были смешаны в соотношениях $\text{Re:L}=1:1,5$ и после интенсивного перемешивания в течении 2-х часов выпавшие комплексы темно-зеленого цвета были отфильтрованы. Синтезированные соединения были промыты растворами $\text{H}\Gamma$ (40-60мл), CHCl_3 (20-40мл), эфиром (10-20мл) и высушены над твердым KOH до постоянной массы. Выход комплексов составил 50-55% от теоретических расчетов

Синтез комплексов общего состава $[\text{ReO}\Gamma(\text{OH})_2\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для синтеза этих комплексов исходные $\text{H}_2[\text{ReO}\Gamma_5]$ в среде 2 моль/л $\text{H}\Gamma$ и N-ацетилтиомочевина были смешаны в соотношениях $\text{Re:L}=1:2$ и после интенсивного перемешивания в течении 2-3-х часов выпавшие комплексы коричневого цвета были отфильтрованы. Синтезированные соединения были промыты растворами $\text{H}\Gamma$ (40-60мл), CHCl_3 (20-40мл), эфиром (10-20мл) и высушены над твердым KOH до постоянной массы. Выход комплексов составил 65-70% от теоретических расчетов

Синтез комплексов общего состава $[\text{ReO}\Gamma_2\text{L}_2(\text{SCN})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Роданидные комплексы были синтезированы в средах 6-7 моль/л $\text{H}\Gamma$, где Γ -Cl, Br, при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке исходных $\text{H}_2[\text{ReO}\Gamma_5]$ с рассчитанными количествами роданида аммония и N-ацетилтиомочевины при соотношениях $\text{Re:SCN:L}=1:2:2$. Выпавшие осадки темно-бордовых цветов через 2-3 часов были отфильтрованы, промыты $\text{H}\Gamma$ (100 мл), эфиром (10-15мл) и высушены над гранулами твердого KOH до постоянной массы. Выход комплексов составил 45-48% от теоретических расчетов.

Синтез комплексов общего состава $[\text{ReO}\Gamma_2\text{L}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Данные комплексы были синтезированы в средах 4 моль/л НГ, где Γ -Cl, Br, при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке исходных $\text{H}_2[\text{ReO}\Gamma_5]$ с рассчитанными количествами роданида аммония и N-ацетилтиомочевины при соотношениях $\text{Re}:\text{SCN}:\text{L}=1:2:2$. Выпавшие осадки темно-бордовых цветов через 3-4 часов были отфильтрованы, промыты НГ (100 мл), эфиром (10-15мл) и высушены над гранулами твердого КОН до постоянной массы. Выход комплексов составил 40-45% от теоретических расчетов.

Синтез комплексных соединений общего состава $[\text{ReO}\Gamma\text{L}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Данные комплексы были синтезированы в средах 4 моль/л НГ, где Γ -Cl, Br, при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке исходных $\text{H}_2[\text{ReO}\Gamma_5]$ с рассчитанными количествами роданида аммония и N-ацетилтиомочевины при соотношениях $\text{Re}:\text{SCN}:\text{L}=1:4:2$. Выпавшие осадки темно-красного цвета через 3-4 часов были отфильтрованы, промыты НГ (100 мл), эфиром (10-15мл) и высушены над гранулами твердого КОН до постоянной массы. Выход комплексов составил 35-45% от теоретических расчетов.

Синтез комплексных соединений общего состава $[\text{ReO}\text{L}_2(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})]\Gamma\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Данные комплексы были синтезированы в средах 4 моль/л НГ, где Γ -Cl, Br, при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке исходных $\text{H}_2[\text{ReO}\Gamma_5]$ с рассчитанными количествами роданида аммония и N-ацетилтиомочевины при соотношениях $\text{Re}:\text{SCN}:\text{L}=1:4:4$. Выпавшие осадки бордового цвета через 3-4 часов были отфильтрованы, промыты НГ (100 мл), эфиром (10-15мл) и высушены над гранулами твердого КОН до постоянной массы. Выход комплексов составил 50-55% от теоретических расчетов.

Синтез комплексного соединения состава $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_4(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Для получения, смешанного аммиачно-роданидного комплекса рассчитанное количество $[\text{ReO}\text{L}_2(\text{SCN})_2\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ тонко измельчали и помещали в чашку Петри. Далее этот комплекс в течение 30 минут выдерживали в атмосфере аммиака в вакуум-эксикаторе. Полученное соединение коричневого цвета было отвакуумировано, промыто этиловым спиртом (30мл), эфиром (10мл) и доведено

до постоянной массы в вакуум-эксикаторе. Выход комплекса составил 60% от теоретических расчетов.

Синтез комплексных соединений общего состава $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_4(\text{NH}_3)_4]\text{Г}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для синтеза данных соединений 1 г тонкоизмельченных и просеянных комплексов общего состава $[\text{ReOL}_2(\text{OH})\text{Г}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ тонким слоем поместили в чашку Петри. После вакуумирования в эксикатор в течение 30 минут пропускали газообразным аммиаком, далее данный комплекс тщательно перемешивали и повторно обрабатывали газообразным аммиаком в течение еще 10 минут. При насыщении аммиаком произошло изменение цвета комплекса о зеленого до коричневого. Далее синтезированный комплекс был промыт этанолом (50мл), эфиром (20мл) и высушен в вакуум-эксикаторе над твердым КОН до постоянной массы. Выход 80-85%.

Синтез оксофторидного комплекса рения (V) с N-ацетилтиомочевинной состава $[\text{ReOF}_3\text{L}_2]$. 1г комплексных соединений общего состава $[\text{ReOL}_2\text{Г}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 50 мл 6 моль/л HF в полиэтиленовом стаканчике. Реакционную смесь перемешивали в течение 4-5 часов, далее образовавшиеся соединения коричневого цвета центрифугировали, промывали фтористоводородной кислотой (20мл), ацетоном (50мл), эфиром (50мл). Комплекс был высушен в вакуум-эксикаторе над твердыми гранулами КОН до постоянной массы. Выход комплекса составил 30-40%. Данные элементного анализа синтезированных комплексных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Данные элементного анализа полученных комплексных соединений рения (V)
с N-ацетилтиомочевинной, Г- Cl, Br

№	Состав соединений	Найдено, %						Вычислено, %					
		Re	Г	S	N	C	H	Re	Г	S	N	C	H
1.	[ReOCl ₃ L ₂]·2H ₂ O	31,3	18,0	10,7	9,2	12,8	3,2	32	18,34	11,02	9,64	12,40	2,07
2.	[ReOBr ₃ L ₂]·2H ₂ O	25,81	32,42	7,60	8,21	7,28	2,20	26,04	33,60	8,96	7,84	6,72	1,68
3.	[ReOCl ₂ (OH)L(H ₂ O)]·2H ₂ O	43,12	16,26	6,68	7,62	9,23	3,30	44,69	17,06	7,69	6,73	8,65	3,12
4.	[ReOBr ₂ (OH)L(H ₂ O)]·2H ₂ O	32,14	28,28	4,70	6,50	7,58	1,90	33,75	29,03	5,81	5,08	6,53	2,36
5.	[ReOCl(OH) ₂ L(H ₂ O)]·2H ₂ O	40,5	7,7	6,50	7,9	10,80	2,50	41,92	8,00	7,21	6,31	8,11	3,15
6.	ReOBr(OH)L ₂ (H ₂ O)]·2H ₂ O	37,50	15,10	5,70	6,70	8,39	2,4	38,10	16,39	6,55	5,73	7,37	2,87
7.	[ReOCl(OH) ₂ L ₂]·2H ₂ O	34,20	6,53	11,77	10,30	13,24	3,31	33,3	6,2	10,80	11,20	14,50	4,04
8.	ReOBr(OH) ₂ L ₂]·2H ₂ O	30,10	12,8	9,89	10,8	13,80	2,70	31,60	13,60	10,87	9,51	12,23	3,06
9.	[ReOCl ₂ L ₂ (SCN)]·2H ₂ O	29,0	10,1	14,80	12,20	13,40	2,7	30,83	11,77	15,91	11,60	13,92	2,65
10.	[ReOBr ₂ L ₂ (SCN)]·2H ₂ O	27,40	23,70	12,20	9,2	11,9	1,7	26,87	23,11	13,87	10,11	12,13	2,31
11.	[ReOCl ₂ L(SCN)(H ₂ O)]·2H ₂ O	35,30	15,7	11,2	9,7	10,8	1,9	36,97	14,11	12,72	8,35	9,54	2,38
12.	[ReOBr ₂ L(SCN)(H ₂ O)]·2H ₂ O	30,4	26,7	9,2	8,2	9,9	1,7	31,41	27,02	10,81	7,09	8,11	2,03
13.	[ReOClL(SCN) ₂ (H ₂ O)]·2H ₂ O	36,9	5,5	17,96	10,7	12,9	1,9	35,38	6,75	18,26	10,65	11,41	2,28
14.	[ReOBrL(SCN) ₂ (H ₂ O)]·2H ₂ O	31,1	13,5	15,8	10,5	11,8	1,7	32,62	14,03	16,84	9,82	10,52	2,10
15.	[ReOL ₂ (SCN) ₂ (H ₂ O)]Cl·2H ₂ O	28,8	4,9	18,8	14,1	15,9	2,6	28,89	5,51	19,88	13,05	14,91	2,79
16.	[ReOL ₂ (SCN) ₂ (H ₂ O)]Br·2H ₂ O	27,1	10,7	19,9	13,1	14,2	2,3	27,02	11,62	18,59	12,20	13,95	2,61
17.	[Re ₂ O ₃ L ₄ (SCN) ₂ (NH ₃) ₂]Cl ₂ ·3H ₂ O	31,23	5,84	15,11	11,15	13,93	2,86	32,70	6,24	16,88	12,31	14,77	3,16
18.	[Re ₂ O ₃ L ₄ (NH ₃) ₄]Cl ₄ ·3H ₂ O	31,17	11,30	10,2	15,56	13,23	3,2	32,67	12,47	11,24	14,75	12,65	3,51
19.	[Re ₂ O ₃ L ₄ (NH ₃) ₄]Br ₄ ·3H ₂ O	27,17	23,35	8,2	13,56	11,23	3,2	28,25	24,30	9,72	12,76	10,94	3,04
20.	[ReL ₂ F ₃]	36,10	10,15	11,44	12,96	15,53	2,63	37,55	11,51	12,92	14,54	11,31	2,42

2.4. Разнолигандные комплексные соединения рения (V)

с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом

Синтез комплексного соединения $[\text{ReOL}_2(\text{SCN})_3]$. Для синтеза данного соединения 1 г комплекса состава $[\text{ReOCl}_2(\text{OH})\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяли в воде и при интенсивном перемешивании по порциям прибавляли рассчитанное количество роданида аммония. Далее образовавшийся осадок черного цвета отфильтровывали, промывали водой (100 мл), эфиром (100 мл) и высушивали в вакуум-эксикаторе над твердым КОН до постоянной массы. Выход комплекса 90% от теоретических расчетов.

Синтез комплексных соединений общего состава $[\text{ReO}\Gamma_2\text{L}(\text{SCN})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для получения этих комплексов исходные соединения $\text{H}_2[\text{ReO}\Gamma_5]$, где Γ -Cl, Br в средах 6-7 моль/л, роданид аммоний и N-ацетилтиомочевину брали при соотношениях $\text{Re}:\text{SCN}:\text{L}=1:2:2$ и после интенсивного перемешивания в течение 2-х часов образовавшийся осадок коричневого цвета отфильтровали, промывали растворами НГ (40-60мл), эфиром (50мл), высушивали в вакуум-эксикаторе над твердыми гранулами КОН до постоянной массы. Выход комплекса 55-70% от теоретического расчета.

Синтез комплексных соединений общего состава $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_4(\text{NH}_3)_4]\Gamma_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для синтеза этих соединений 1 г тонкоизмельченных и просеянных комплексов общего состава $[\text{ReO}\Gamma_2\text{L}_2(\text{OH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ тонким слоем поместили в чашку Петри. После вакуумирования в эксикатор в течение 20 минут пропускали газообразным аммиаком, далее данный комплекс перемешивали и повторно обрабатывали газообразным аммиаком в течение еще 10 минут. При насыщении аммиаком произошло изменение цвета комплекса от зеленого до красно-коричневого. Далее синтезированный комплекс был промыт этанолом (50мл), эфиром (20мл) и высушен в вакуум-эксикаторе над твердым КОН до постоянной массы. Выход 70-75%.

Синтез комплексного соединения $[\text{ReOCl}_2\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})]\text{Cl}$. Для синтеза данного комплекса соединение состава $[\text{ReO}(\text{OH})\text{L}_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ растворяли в 20 мл концентрированной CH_3COOH . После перемешивания в течение 5 часов, осадок коричневого цвета отфильтровывали, промывали концентрированной уксусной кислотой (25 мл), ацетоном (50 мл), спиртом (50 мл), высушивали в вакуум-эксикаторе над твёрдым KOH до постоянной массы. Выход комплекса составил 40 % от теоретических расчетов.

Синтез комплексного соединения $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_2\text{HCOO}]\text{Cl}$. Для синтеза данного комплекса соединение состава $[\text{ReO}(\text{OH})\text{L}_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ растворяли в 50 мл концентрированной муравьиной кислоты и перемешивали в течение 2 часов. Образовавшийся осадок желто-коричневого цвета отфильтровывали, промывали концентрированной муравьиной кислотой (35 мл), ацетоном (60 мл), спиртом (20 мл), высушивали в вакуум-эксикаторе над твёрдым KOH до постоянной массы. Выход комплекса составил 68 % от теоретических расчетов.

Синтез комплексного соединения $[\text{ReOI}_2(\text{OH})\text{L}_2]$. Для синтеза данного комплекса соединение состава $[\text{ReO}(\text{OH})\text{L}_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ растворяли в 50 мл концентрированной HI и перемешивали в течение 3 часов. Образовавшийся осадок темно-коричневого цвета отфильтровывали, промывали концентрированной HI (25 мл), ацетоном (50 мл), эфиром (50мл) высушивали в вакуум-эксикаторе над твёрдым KOH до постоянной массы. Выход комплекса составил 30 % от теоретических расчетов.

Синтез комплексного соединения $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_4(\text{SO}_4)_2]$. Для синтеза данного комплекса 0,8г соединения состава $[\text{ReO}(\text{OH})\text{L}_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ растворяли в 100мл 6N H_2SO_4 и перемешивали в течение 2 часов. Образовавшийся осадок светло-зеленого цвета отфильтровывали, промывали 6N H_2SO_4 (25 мл), ацетоном (50 мл), высушивали в вакуум-эксикаторе над твёрдым KOH до постоянной массы. Выход комплекса составил 64 % от теоретических расчетов.

Синтез комплексного соединения **[ReOL₂(N₂SCH₃)₂NH₂]·2H₂O**. Для синтеза данного комплекса 1,0г соединения состава [ReOClL₂(SCN)₂]·2H₂O растворяли в 50мл ацетона и через этот раствор пропускали газообразный аммиак. При насыщении газообразным аммиаком цвет комплекса изменился от коричневого цвета до красного и выпал осадок темно-красного цвета. Синтезированное комплексное соединение промывали ацетоном (30мл), эфиром (20мл) и высушивали в вакуум-эксикаторе над твёрдым КОН до постоянной массы. Выход комплекса составил 45 % от теоретических расчетов. Данные элементного анализа синтезированных комплексных соединений рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Разнолигандные комплексные соединения рения (V)
с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом, Г- Cl, Br

№	Состав соединений	Найдено, %						Вычислено, %					
		Re	Г	S	N	C	H	Re	Г	S	N	C	H
1.	[ReOL ₂ (SCN) ₃]	27,17	---	24,20	17,56	18,23	3,20	27,76	---	23,88	18,80	19,70	2,69
2.	[ReOCl ₂ L(SCN) ₂]·2H ₂ O	33,12	6,82	15,52	14,96	12,53	2,63	34,67	6,62	17,89	15,66	13,42	2,42
3.	[ReOBr ₂ L(SCN) ₂]·2H ₂ O	33,10	12,17	16,44	13,96	11,53	2,63	32,01	13,77	16,52	12,05	12,39	2,24
4.	[Re ₂ O ₃ L ₄ (NH ₃) ₄]Cl ₄	30,54	11,66	10,51	13,79	15,76	3,94	31,15	10,62	11,44	14,96	14,53	2,63
5.	[Re ₂ O ₃ L ₄ (NH ₃) ₄]Br ₄	27,14	21,17	16,44	15,96	12,53	2,63	26,65	22,92	16,04	16,04	13,75	3,44
6.	[ReOCl ₂ L ₂ (CH ₃ COO)]Cl	27,13	---	16,44	15,96	21,53	2,63	26,65	---	16,04	16,04	22,82	3,44
7.	[ReOL ₂ Cl ₂ HCOO]Cl	29,12	---	11,44	14,96	18,53	2,63	30,84	---	10,61	13,93	19,02	3,48
8.	[ReO(OH)L ₂ I ₂]	25,11	---	9,44	9,96	11,53	2,63	24,25	---	8,34	10,95	12,52	2,48
9.	[Re ₂ O ₃ L ₄ (SO ₄) ₂]	45,70	---	11,79	10,32	8,84	2,70	44,48	---	10,44	11,31	9,02	3,01
10.	[ReOL ₂ (N ₂ SCH ₃) ₂ NH ₂]·2H ₂ O	26,59	---	17,79	19,32	18,84	3,70	27,27	---	18,77	20,53	17,59	4,40

ГЛАВА III. НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СИНТЕЗИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ

3.1. Электрическая проводимость растворов полученных комплексных соединений

Нами были проведены целенаправленные кондуктометрические исследования синтезированных комплексов. При кондуктометрических исследованиях в качестве растворителей были использованы диметилформамид и ацетон, поскольку в других растворителях синтезированные соединения не растворяются. Для отнесения того или иного синтезированного комплекса в неводных растворителях мы пользовались литературными данными [126], которые представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Интервалы значений молярной электрической проводимости электролитов различного типа, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$

Растворитель	Тип электролита			
	1:1	2:1(1:2)	3:1(1:3)	4:1(1:4)
Нитрометан	75-95	150-180	220-260	290-330
Нитробензол	20-30	50-60	70-82	90-100
Ацетон	100-140	160-200	(270)	(360)
Ацетонитрил	120-160	220-300	340-420	(500)
Диметилформамид	65-90	130-170	200-240	(300)
Метанол	80-115	160-220	(290-350)	(450)
Этанол	35-45	70-90	(120)	(160)

По конкретным значениям молярной электрической проводимости различных соединений в конкретном неводном растворителе по данным таблицы 3 можно отнести их к определенному типу электролита. В таблице 4 представлены полученные нами величины μ для оксогидроксикомплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде ДМФА.

Таблица 4 - Значения молярной электрической проводимости комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде ДМФА

Состав комплекса	$\mu, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$				
	Температура, °C				
	25	35	45	55	65
$[\text{ReOCl}_3\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	69,64	81,54	98,68	114,23	130,09
$[\text{ReOBr}_3\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	76,85	97,54	101,89	123,94	148,38
$[\text{ReOCl}(\text{OH})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	16,40	22,77	38,08	45,50	52,84
$[\text{ReOBr}(\text{OH})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	18,87	35,90	50,25	62,83	76,24

Диметилформамидные растворы комплексных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной, полученные в средах 6 моль/л HCl и 5 моль/л HBr, при 298 К имеют значения μ , которые характеризует их как электролитов типа 1:1. С увеличением температуры для вышеуказанных комплексов, например, для соединения состава $[\text{ReOCl}_3\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ наблюдается возрастание значения молярной электропроводности (рисунок 1). Гидроксилсодержащие комплексы во всём изучаемом температурном интервале, как в ДМФА, так и в ацетоне, ведут себя как соединения неэлектролитного типа.

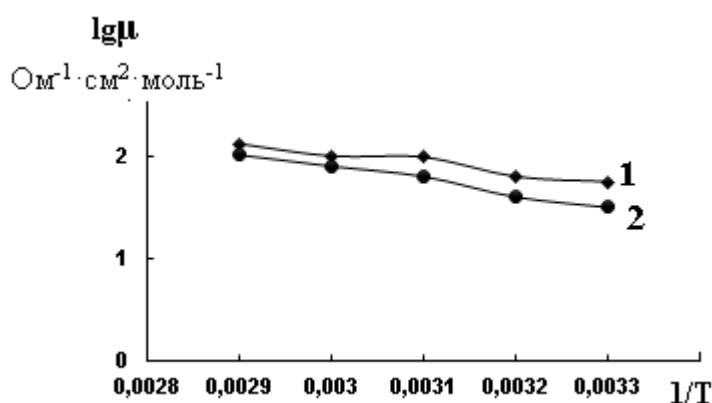


Рисунок 1 - Зависимость $\lg\mu=f(1/T)$ для оксохлоро-N-ацетилтиомочевинного комплекса состава: 1- $[\text{ReOCl}_3\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 2- $[\text{ReOCl}_2\text{L}_2(\text{SCN})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в среде ДМФА.

В средах ацетона и диметилформамида роданидные комплексы имеют значения, которые соответствуют электролитам типа 1:1. Это не соответствует предполагаемой нами формулой, когда все заряженные ионы находятся во внутренней сфере. Наблюдаемый экспериментальный факт можно объяснить сольватацией комплекса, т.е. замещением не только галогенидного иона, но и одного роданидного иона молекулами ацетона или ДМФА. Значения молярной электрической проводимости комплекса состава $[\text{ReOL}_2(\text{SCN})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с возрастанием температуры увеличиваются и соответствуют электролитам типа 1:1 (рисунок 1).

Из данных экспериментов вытекает, что замена хлоридных ионов на бромидные приводит к возрастанию значений μ независимо от температуры опыта. Этот факт, по нашему мнению, вероятно связано с тем, что бромидные ионы по подвижности превосходят хлоридные ионы. Примером этого является то,

что для комплекса состава $[\text{ReOCl}_3\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ значение μ при 25°C составляет $69,64 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, а для аналогичного бромидного соединения при той же температуре μ имеет значение равное $76,85 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Исследование зависимости $\mu=f(C)$ (таблица 5) показало, что с разбавлением растворов величина μ увеличивается. Мы предполагаем, что при разбавлении, кроме увеличения степени диссоциации комплекса также происходит замещение галогенидного иона во внутренней сфере комплекса на молекулу растворителя:

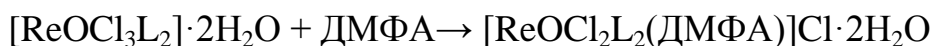


Таблица 5 - Данные по измерению электропроводимости при различных концентрациях комплекса $[\text{ReOCl}(\text{OH})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L-N-ацетилтиомочевина в ДМФА при 298 К

№	Концентрация комплекса	1/R, mS	R, ом	$\mu \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$
1.	$1 \cdot 10^{-3}$	0,0000618	16170	24,12
2.	$6,66 \cdot 10^{-4}$	0,0000781	12800	45,77
3.	$4,99 \cdot 10^{-4}$	0,0000704	14200	55,01
4.	$3,99 \cdot 10^{-4}$	0,0000635	15740	62,00
5.	$3,33 \cdot 10^{-4}$	0,0000587	17020	68,78

На рисунке 2 представлена зависимость $\lg \mu$ от C для N-ацетилтиомочевинного комплекса состава $[\text{ReOCl}(\text{OH})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

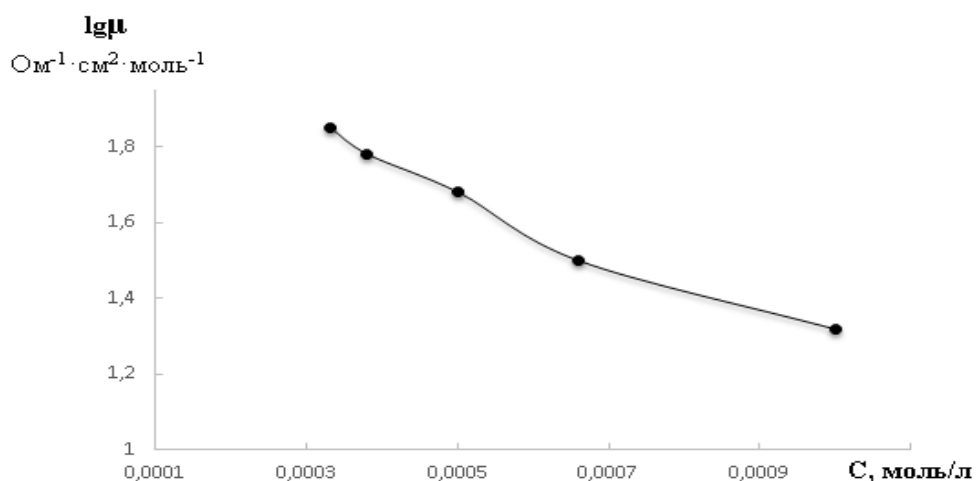


Рисунок 2 - Зависимость $\lg \mu=f(C)$ для комплексного соединения состава $[\text{ReOCl}(\text{OH})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L-N-ацетилтиомочевина в ДМФА.

Энергию активации электропроводности рассчитывали в соответствии с уравнением:

$$E_a = \frac{2,3RT_1 \cdot T_2 \cdot \lg \frac{\mu_{T_2}}{\mu_{T_1}}}{T_2 - T_1}$$

В таблице 6 представлены рассчитанные значения $E_{\text{акт.}}$ электропроводности для некоторых N-ацетилтиомочевинных комплексных соединений рения (V).

Таблица 6 - Величины $E_{\text{акт.}}$ электропроводности, для некоторых комплексных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной

№	Соединение	$E_{\text{акт.}}$, Кдж/моль
1.	$[\text{ReOCl}(\text{OH})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	46,32
2.	$[\text{ReOBr}(\text{OH})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	48,52
3.	$[\text{ReOCl}_2\text{L}_2(\text{SCN})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	34,84
4.	$[\text{ReOBr}_2\text{L}_2(\text{SCN})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	38,75
5.	$[\text{ReOCl}_2\text{L}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	29,64
6.	$[\text{ReOBr}_2\text{L}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36,17

Данные таблицы 6 показывают, что значения $E_{\text{акт.}}$ для бромидных комплексов выше, чем для аналогичных хлоридных. Это по-видимому, связано с большей подвижностью бромидных ионов по сравнению с хлоридными ионами.

В таблице 7 представлены данные молярной электрической проводимости комплексных соединений рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом в ацетоне и диметилформамиде.

Таблица 7 - Значения молярной электрической проводимости комплексов рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом в ацетоне и диметилформамиде (ДМФА)

№	Соединение	Растворитель	Температура, °С				
			25	35	45	55	65
1.	[ReOCl ₂ L(SCN) ₂] \cdot 2H ₂ O	ДМФА	46,28	53,68	66,27	72,57	79,29
		Ацетон	90,25	96,28	109,48	120,48	128,89
2.	[ReOBr ₂ L(SCN) ₂] \cdot 2H ₂ O	ДМФА	52,38	59,84	69,29	75,68	86,43
		Ацетон	96,48	100,28	112,58	120,58	124,57
3.	[Re ₂ O ₃ (NH ₃) ₄ L ₄]Cl ₄	ДМФА	132,30	138,47	141,68	146,94	151,97
		Ацетон	170,28	175,58	179,47	180,37	183,27
4.	[Re ₂ O ₃ (NH ₃) ₄ L ₄]Br ₄	ДМФА	136,12	140,67	146,17	150,67	155,10
		Ацетон	172,58	178,48	181,49	186,75	190,24

Анализ данных таблицы 7 показывает, что роданидсодержащие комплексы рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом общего состава [ReOГ₂L(SCN)₂] \cdot 2H₂O при 25°С имеют значения молярной электропроводности близкую к соединениям относящиеся к неэлектролитам. При повышении температуры наблюдается возрастание электрической проводимости комплексов, и они при 45°С и выше ведут себя как электролиты типа 1:1. Например, для хлоридно-роданидного соединения [ReOL(SCN)₂Cl₂] \cdot 2H₂O при 25°С в ацетоне значения μ равно 90,25 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹, при 45°С она составляет 109,48 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹, а при 65°С она становится равной 128,89 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹. Аналогичную закономерность мы наблюдаем при изучении электрической проводимости бромидного комплекса. Аммиаксодержащие комплексы рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом состава [Re₂O₃L₄(NH₃)₄]Г₄ имеют значения молярной электрической проводимости близкую к электролитам типа 1:2. Так, для димерного хлоридно-аммиачного комплекса состава [Re₂O₃L₄(NH₃)₄]Cl₄ значение μ при 25°С составляет 170,28 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹, при 65°С она имеет значение равное 183,27 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹, что соответствует электролитам типа 1:2.

Для комплексного соединения рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом в ДМФА и ацетоне на рисунке 3 представлены зависимости $\mu=f(1/T)$.

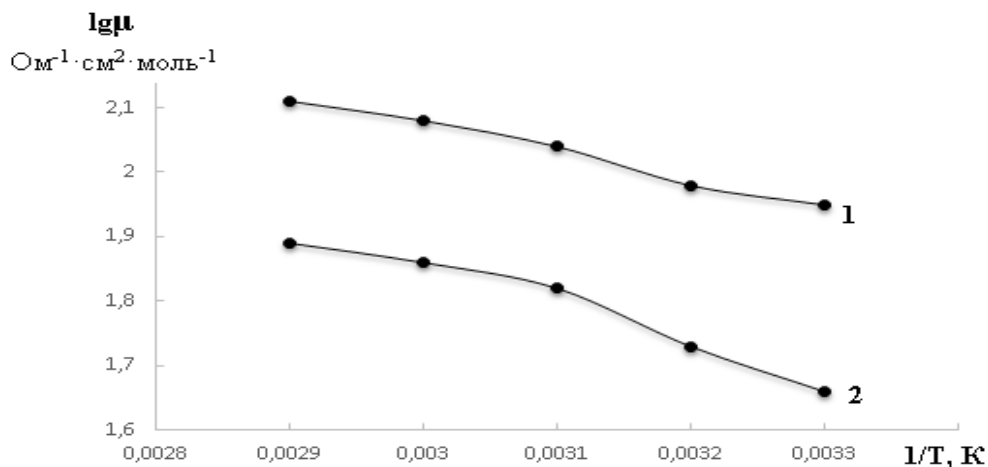


Рисунок 3 - Зависимость $\mu=f(1/T)$ для комплексного соединения состава $[\text{ReOL}(\text{SCN})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L-1 – ацетил-4-метилтиосемикарбазид в ацетоне (1), ДМФА(2).

Таким образом, проведенные кондуктометрические исследования дали возможность определить тип электролита, к которым относятся синтезированные комплексные соединения. Установлено, что в результате повышения температуры для некоторых комплексов 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 комплексов наблюдается увеличение электрической проводимости с разбавлением.

3.2. Определение степени окисления рения в синтезированных комплексах

Как известно рений является поливалентным элементом и проявляет степень окисления от -1 до +7. Вероятность того, что рений (V) при протекании реакций комплексообразования может изменить свою степень окисления остаётся значительной, хотя органические лиганды в большинстве случаев способны стабилизировать состояние рения в той или иной степени окисления. В связи с

этим важным является экспериментальное доказательство степени окисления рения в синтезированных новых комплексных соединениях.

В качестве примера на рисунке 4 приведена кривая потенциометрического титрования оксохлоро-N-ацетилтиомочевинного комплекса состава $[\text{ReOCl}_3\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в координатах $E=f(V)$.

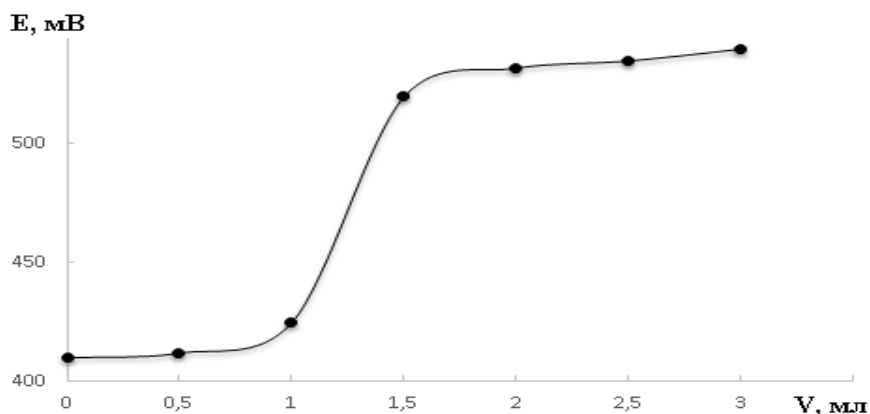


Рисунок 4 - Интегральная кривая потенциометрического титрования комплекса состава $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,01 N раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в среде 6 моль/л HCl , где L-N-ацетилтиомочевина.

Данные по нахождению степени окисления рения в синтезированных N-ацетилтиомочевинных комплексных соединениях рения (V) представлены в таблице 8.

Таблица 8 - Данные по определению степени окисления рения в синтезированных комплексах рения (V) с N-ацетилтиомочевинной

№	Соединение	Объем окислителя в точке эквивалентности, мл	Масса комплекса, г	Количество электронов	Степень окисления рения
1.	$[\text{ReOCl}_3\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,5	0,040	2,18	4,82
2.	$[\text{ReOBr}_3\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,5	0,045	1,90	5,1
3.	$[\text{ReOCl}_2(\text{OH})\text{L}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,3	0,036	2,03	4,97
4.	$[\text{ReOBr}_2(\text{OH})\text{L}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,4	0,042	2,17	4,83
5.	$[\text{ReOCl}(\text{OH})_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0	0,027	1,99	5,01
6.	$\text{ReOBr}(\text{OH})\text{L}_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,2	0,034	2,01	4,99

7.	$[\text{ReOCl}(\text{OH})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,1	0,033	1,95	5,05
8.	$\text{ReOBr}(\text{OH})_2\text{L}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,4	0,040	2,35	4,65
9.	$[\text{ReOCl}_2\text{L}_2(\text{SCN})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,2	0,035	2,34	4,66
10.	$[\text{ReOBr}_2\text{L}_2(\text{SCN})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,4	0,032	1,96	5,04
11.	$[\text{ReOCl}_2\text{L}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,5	0,036	2,16	4,84
12.	$[\text{ReOBr}_2\text{L}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,3	0,025	1,98	5,02
13.	$[\text{ReOClL}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,4	0,029	2,17	4,83
14.	$[\text{ReOBrL}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,6	0,041	1,91	5,09
15.	$[\text{ReOL}_2(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,2	0,036	2,19	4,81
16.	$[\text{ReOL}_2(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Br} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,3	0,029	2,35	1,65
17.	$[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_4(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,4	0,027	1,99	5,01
18.	$[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_4(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,4	0,039	2,20	4,80

Данные таблицы 8 показывают, что в синтезированных нами комплексных соединениях степень окисления рения не меняется и остается равной пяти. На рисунке 5 в качестве примера представлена дифференциальная кривая титрования оксо-гидроксохлоридного комплекса рения (V) с N-ацетилтиомочевиной в среде 6 моль/л HCl.

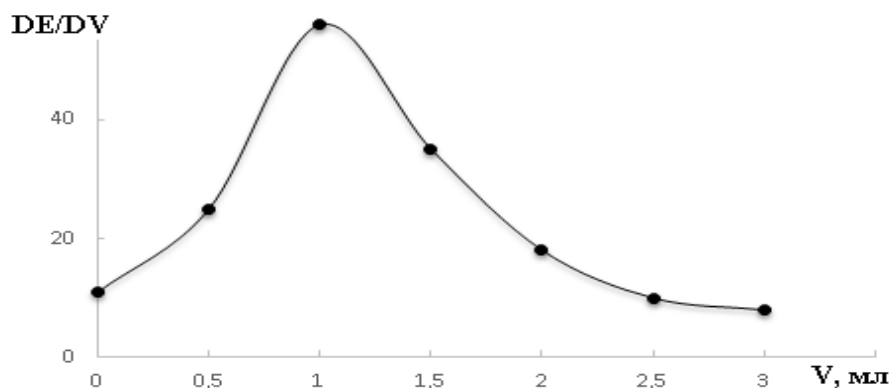


Рисунок 5 - Зависимость $\Delta E/\Delta V=f(V)$ для комплекса состава $[\text{ReO}(\text{OH})_2\text{L}_2\text{Cl}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L-N-ацетилтиомочевина 0,01 N раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в среде 6 моль/л HCl.

В таблице 9 приведены данные по определению степени окисления рения в полученных 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидных комплексах рения (V).

Таблица 9 - Данные по определению степени окисления рения в синтезированных комплексах рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом потенциометрическим методом

№	Соединение	Объем окислителя в точке эквивалентности, мл	Масса комплекса, г	Количество электронов	Степень окисления рения
1.	[ReOL ₂ (SCN) ₃]	1,2	0,032	2,51	4,49
2.	[ReOCl(SCN) ₂] \cdot 2H ₂ O	1,0	0,028	1,92	5,08
3.	[ReOBrL(SCN) ₂] \cdot 2H ₂ O	1,1	0,027	2,37	4,63
4.	[ReO(OH)L ₂ (CH ₃ COO) ₂]	1,1	0,029	2,39	4,61
5.	[ReO(OH)L ₂ (HCOO) ₂]	1,0	0,028	2,15	4,85
6.	[ReO(OH)L ₂ I ₂]	1,3	0,045	2,21	4,79

По данным таблицы 9 для 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидных комплексов также наблюдается неизменность степени окисления рения.

3.3. Исследование синтезированных комплексных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом методом инфракрасной спектроскопии

Для установления способа координации N-ацетилтиомочевины и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазида к рению (V) нами были изучены спектры свободных лигандов и синтезированных новых комплексных соединений в интервале частот 400-4000 см⁻¹. ИК-спектр поглощения некоординированной N-ацетилтиомочевины представлен на рисунке 6.

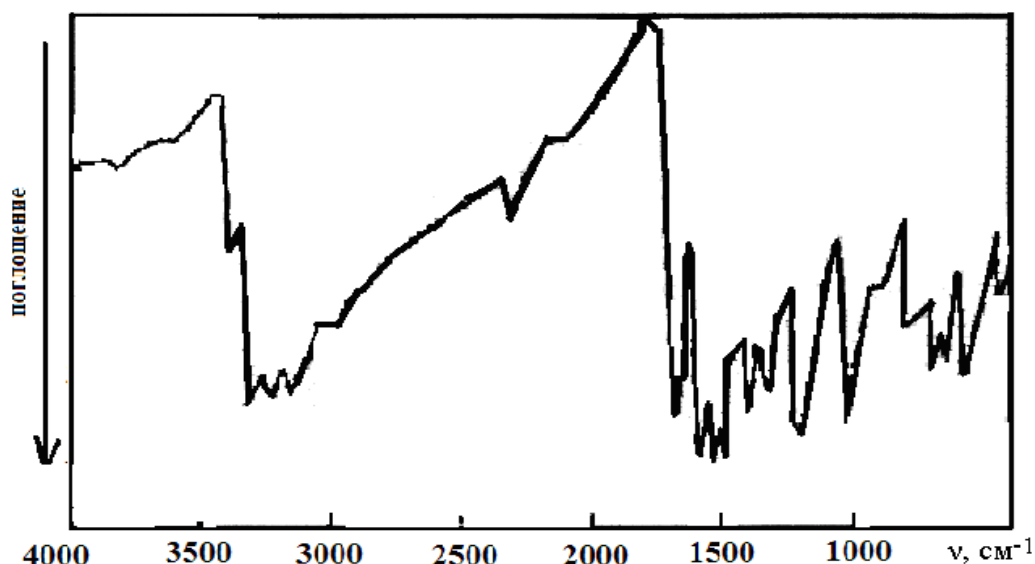


Рисунок 6 - ИК-спектр поглощения N-ацетилтиомочевины.

В работе [15] предложена интерпретация колебательных спектров кристаллической N-ацетилтиомочевины. Авторы этих работ полосы при 1710 и 1690 см^{-1} относят к колебаниям карбонильной группы. Колебания с наибольшим вкладом связи C=S соответствуют полосы при 835, 732 и 620 см^{-1} . Неравноценность связей C-N в молекулах N-ацетилтиомочевины [15] предполагает наличие нескольких полос валентных колебаний связей CN, которые обозначены, как $\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$, $\nu_{\text{s}}(\text{NCN})$, $\nu_{\text{as}}(\text{NCC})$, $\nu_{\text{s}}(\text{NCC})$. Этим колебаниям соответствуют полосы 1550 и 1000; 1370 и 835 см^{-1} . Полосы при 1685 и в виде плеча при 1700 см^{-1} , соответствуют колебаниям $\nu(\text{CO})$. В ИК-спектре оксо-гидрохлоридного комплекса рения (V) N-ацетилтиомочевинной (рисунок 7) полосы, ответственные за валентные колебания карбонильной группы снижая свою интенсивность претерпевают незначительное смещение и проявляются при 1690 и 1700 см^{-1} . Этот экспериментальный факт свидетельствует об отсутствии координации через атом кислорода ацетильной группы.

В ИК - спектре комплексов полосы, относящиеся к колебаниям связи C=S, претерпевая изменение, смещаются в низкочастотную область на 20-50 см^{-1} . Например, в полосы, имеющиеся в спектре некоординированного лиганда около 735 и 690 см^{-1} ИК - спектре $[\text{ReOCl}(\text{OH})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ смещаются в низкочастотную

область и проявляются в виде единой полосы при 670 см^{-1} , а полоса при 620 см^{-1} смещается в низкочастотную область до 600 см^{-1} .

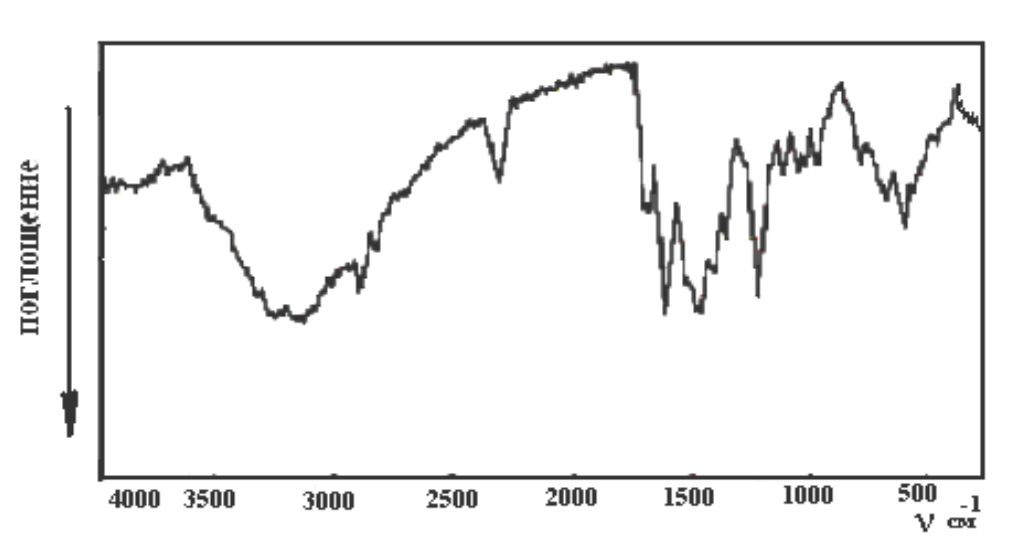


Рисунок 7 - Инфракрасный спектр $[\text{ReOCl}(\text{OH})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L- N-ацетилтиомочевина.

Полосы, относящиеся к различным колебаниям CN-группы N-ацетилтиомочевины [15], в ИК - спектре комплекса претерпевают в основном высокочастотное смещение, причём наблюдается и изменение их интенсивности. Так, полоса $\nu_s(\text{NCN})$, проявляющаяся в спектре свободной N-ацетилтиомочевины при 1000 см^{-1} , в спектре комплекса смещается до 1029 см^{-1} . Полосы, ответственные за $\nu_{as}(\text{NCC})$ в спектре комплекса проявляются при 1400 см^{-1} . В ИК - спектре комплекса полосы, ответственные за $\delta(\text{NH}_2)$ и $\delta(\text{NH})$, проявляются в той же области, что и для свободной N-ацетилтиомочевины. Полосы, ответственные за $\nu(\text{NH}_2)$, в спектре комплексов смешиваются с полосами, ответственными за колебания гидроксильных групп молекул кристаллизационной воды, поэтому их однозначно идентифицировать очень трудно. На основании ИК-спектроскопических исследований, можно предположить, что N-ацетилтиомочевина в синтезированных комплексных соединениях к рению (V) координируется монодентатно через атом серы.

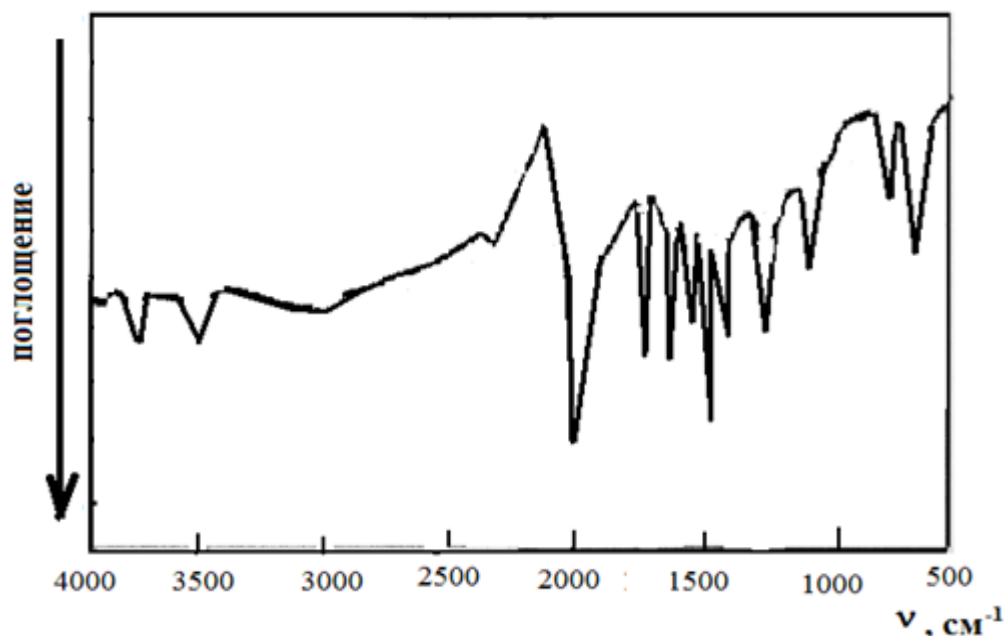


Рисунок 8 - Инфракрасный спектр роданидного координационного соединения рения (V) состава $[\text{ReOCl}_2\text{L}_2(\text{SCN})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L-N-ацетилтиомочевина.

Для установления способа координации роданидных лигандов к центральному атому в составе новых комплексных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом, содержащие во внутренней сфере наряду с галоген-ионами и роданидные лиганды, важным является выявление способа их координации к атому металла. По данным литературных источников [4,5,6] на способ координации роданидных лигандов влияют ряд различных факторов, в том числе и природа центрального атома. Известным является то, что ионы роданида могут монодентатно координироваться к ионам металлов через одного атома азота или серы, бидентатно посредством одного атома серы (азота) и азота (серы). При соединении роданидного лиганда к ионам металлов важным является использование данных рентгеноструктурного анализа, по которым можно определить угол между металлом и донорным атомом, с которым происходит связывание роданогруппы с центральным атомом. Установлено, что угол связи M-S-C-N находится в области $90-120^\circ$, а угол связи M-N-C-S- в области $150-180^\circ$. Обнаружено, что в составе некоторых роданидных комплексов платины роданид-ионы координированы монодентатно только посредством одного атома серы. Для

некоторых металлов роданидные ионы к атому-комплексообразователю координируются через донорный атом азота, а для некоторых характерным является осуществление связи центрального атома с роданидным ионом через атом серы [5]. Накомотой К. [6] представлены сведения об ИК-спектре молекулы родановодородной кислоты на то, что полоса ν ($C\equiv N$) в молекуле HNCS проявляется при 1963см^{-1} , а полоса связи ν (C-S) при 963см^{-1} . В тех комплексах, где роданидные ионы являются мостиковыми проявляются полосы, относящиеся к $\nu(C\equiv N)$ в интервале частот $2182\text{-}2185\text{см}^{-1}$, то есть при более высоких значениях частот. Следует отметить, что полосы, соответствующие концевым группам связи $C\equiv N$ имеют максимумы полос поглощений в интервале частот $2120\text{-}2100\text{см}^{-1}$. Для определения способа координации группы NCS к ионам металлов пользуются изменением в частотах проявления полосы, относящейся к $\nu(C-S)$, которые по данным [5] при координации посредством атома азота понижаются примерно до 700см^{-1} . Необходимо отметить, что во многих случаях полосы, ответственные за $\nu(C-S)$, перекрываются с соответствующими полосами органических лигандов. В этих случаях способ координации родано-группы к атому металла устанавливают по интенсивности интегральной полосы, относящейся к $\nu(C-N)$ [4]. Полоса, колебаний $\nu(CN)$, при координации родано-группы к атому металла через атом азота по интенсивности в ~ 3 раза превосходит интенсивность полосы при координации через атом серы. По данным приведенным в [4], в случае координации ионов металла с роданидными ионами посредством атома азота, ширина этих полос поглощения на половине высоты пика приблизительно равна $6\text{-}18\text{см}^{-1}$. В случае осуществления связи ионов металлов через атом серы ширина этих полос на половине высоты пиков составляет от 25 до 50см^{-1} . Для установления способа координации роданидного лиганда в ИК-спектрах комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной, которые содержат во внутренней координационной сфере родано-группы последняя методика на наш взгляд является более удобной, поэтому нами была использована именно эта методика. Поскольку полосы, отвечающие $\nu(CN)$, на половине своей высоты в зависимости

от состава комплексов имели ширину $117-155\text{см}^{-1}$, поэтому нами сделан вывод о координации этих групп к рению (V) в ацетилтиомочевинных комплексах через донорный атом серы. Так, для двухзамещенного роданидно-N-ацетилтиомочевинного комплекса состава $[\text{ReOCl}_2\text{L}_2(\text{SCN})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ширина полосы $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ составляет 155см^{-1} . С учетом этого и на основании данных литературы [4], нами предпочтение отдано координации роданидного лиганда посредством атома серы в N-ацетилтиомочевинных комплексах. Если в процессе синтезов образовались комплексы с димерным строением, в которых родано-группа сыграла роль мостика между двумя атомами рения (V), то частоты, которые соответствуют мостиковым роданидным ионам проявились бы в интервале частот $2150-2182\text{см}^{-1}$. Поскольку в случаях синтезированных нами новых координационных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ проявляется в интервале частот $2040-2095\text{см}^{-1}$ с овальным, а не острым пиком и с учетом ширины этих полос, а также беря во внимание то, что соответствующие мостиковые комплексы образуются при недостатке лиганда в реакционной системе, мы пришли к выводу о том, что в синтезированных нами роданидно-N-ацетилтиомочевинных комплексах рения (V) роданидные лиганды являются не мостиковыми, а концевыми.

На рисунке 9 представлен ИК-спектр аммиачно-роданидного комплекса рения (V) с N-ацетилтиомочевинной. В соответствии с данными литературы полоса, относящаяся к вырожденным деформационным колебаниям молекулы аммиака $\delta_d(\text{NH}_3)$, проявляется при более низких частотах, а полоса, соответствующая симметричным деформационным колебаниям молекулы аммиака $\delta_s(\text{NH}_3)$, наоборот, в спектрах комплексов смещается в сторону более высоких значений частот.

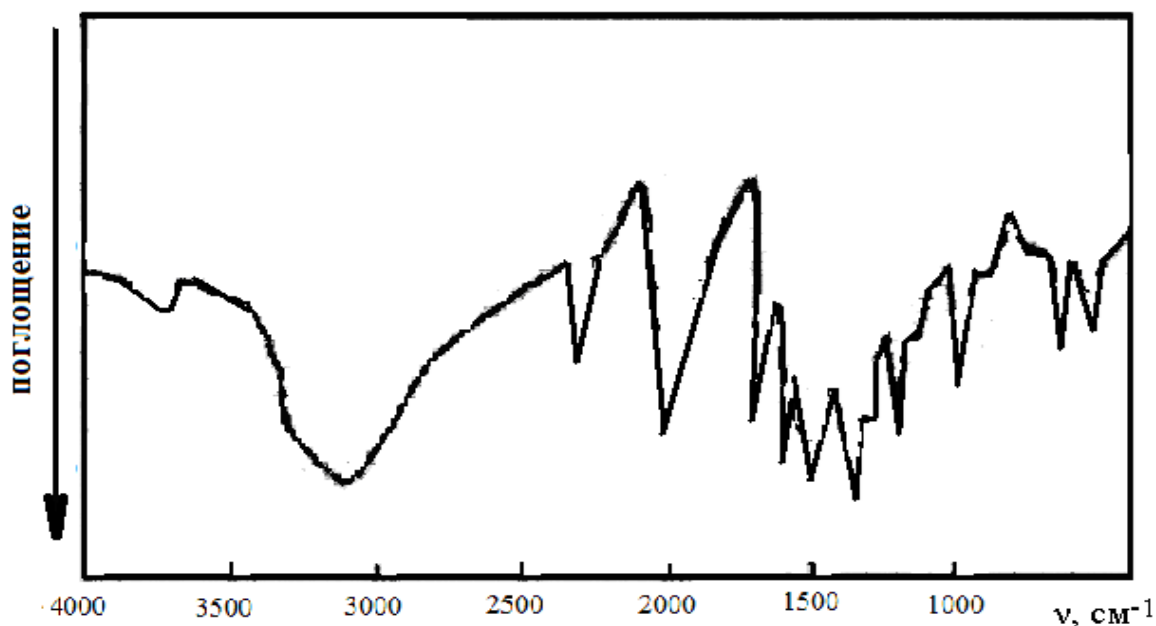
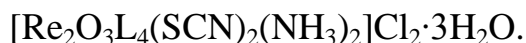


Рисунок 9 - Инфракрасный спектр димерного аммиачно - роданидного комплекса рения (V) с N-ацетилтиомочевинной состава



В ИК спектрах синтезированных нами комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом, которые наряду с указанными органическими лигандами содержат также координированные молекулы аммиака, полосы, относящиеся к $\nu(\text{N-H})$ перекрываются с соответствующими полосами молекул N-ацетилтиомочевины и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазида, содержащих в своем составе NH-групп, по этой причине их идентифицировать не представлялось возможным.

В спектрах аминных комплексов рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом полоса, относящаяся к симметричным деформационным колебаниям молекулы NH_3 проявляется при 1170 см^{-1} , а $\delta_d(\text{NH}_3)$ при 1550 см^{-1} .

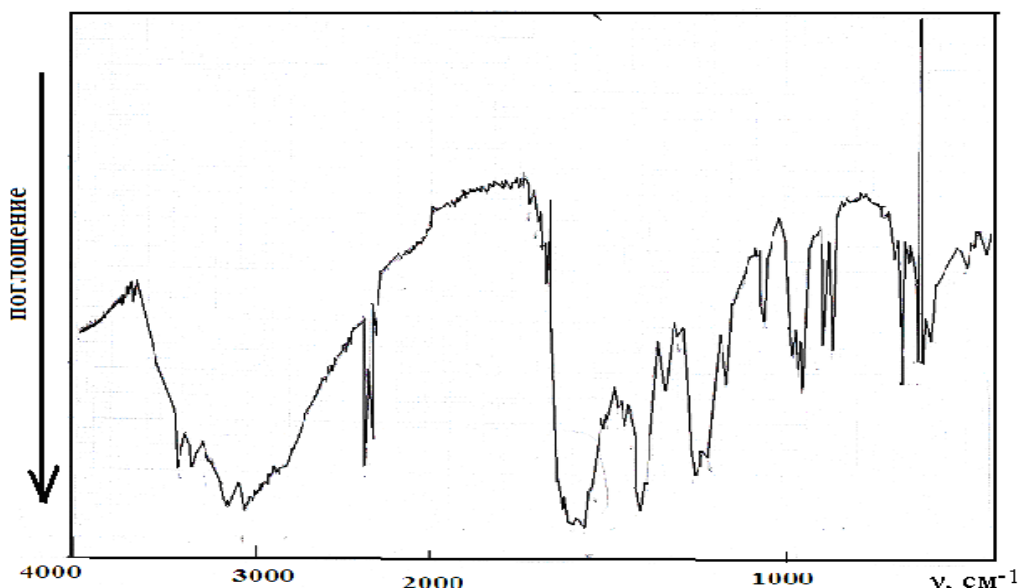


Рисунок 10 - ИК-спектр аммиачного комплекса состава $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_4(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L-1-ацетил-4-метилтиосемикарбазид.

В инфракрасном спектре в интервале частот $400\text{-}900\text{ см}^{-1}$ появляется новая полоса при 626 см^{-1} , которая вероятно относится к колебанию $\rho(\text{NH}_3)$. В указанном интервале частот поглощения имеется слабая полоса при 480 см^{-1} для аналогичного бромидного соединения. Эта полоса предположительно относится к связи Re-NH_3 . Нами наблюдалось отличие ИК-спектров образцов амминных комплексов рения (V) с использованными в работе органическими лигандами, которые не были промыты этиловым спиртом и образцов комплексов, промытых этим органическим растворителем. Установлено, что в спектрах образцов, промытых этанолом, появляются полосы поглощения в интервале частот $900\text{-}910\text{ см}^{-1}$, которые предположительно относятся к связи $\text{Re}=\text{O}$ в димерных комплексах с мостиковым кислородом. В пользу димерности этих комплексов может быть интерпретировано значительное снижение интенсивности полосы поглощения, которая в спектрах исходных мономерных комплексов проявлялась при 995 см^{-1} .

В ИК - спектрах амминсодержащих комплексов обнаружены полосы поглощения слабой интенсивности в интервале частот $740\text{-}760\text{ см}^{-1}$, которую можно отнести к ассиметричным валентным колебаниям связи Re-O-Re . Полосы, соответствующие колебаниям молекулы NH_3 в ИК - спектрах комплексов

проявляются при частотах: 3143 см^{-1} , 1414 см^{-1} , 636 см^{-1} и 492 см^{-1} , что подтверждают вхождение молекул аммиака во внутреннюю сферу комплексов.

В ИК спектре комплекса состава $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_4(\text{SO}_4)_2]$ (рисунок 11) в интервале частот $900\text{-}910\text{ см}^{-1}$ и 750 см^{-1} отсутствуют полосы поглощения Re-O-Re и O=Re-O-Re=O .

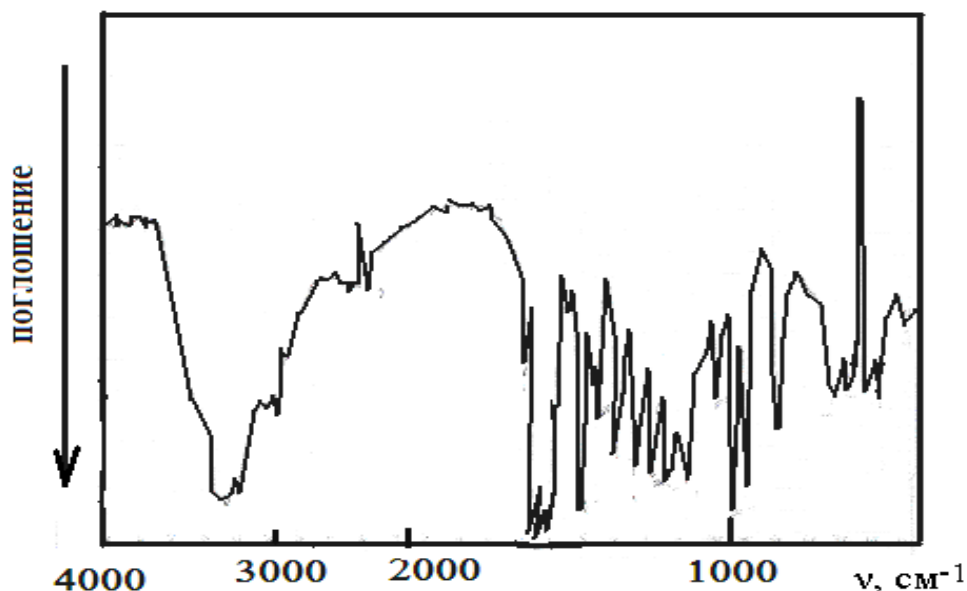


Рисунок 11 - ИК-спектр поглощения сульфатного комплекса состава $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_4(\text{SO}_4)_2]$, где L-1-ацетил-4-метилтиосемикарбазид.

Нахождение сульфатного иона в транс - положении к кислороду ренильной группы в виде мостика подтверждает наличие полос поглощения, относящихся к $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$ и $\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$, которые в спектре этого комплекса проявляются при 1195 см^{-1} и 577 см^{-1} . Эти полосы свидетельствуют о том, что в составе сульфатного комплекса состава $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_4(\text{SO}_4)_2]$ ион сульфата находится в транс-положении относительно кислороду группы Re=O .

На рисунке 12 представлен ИК спектр комплексного соединения состава $[\text{ReOCl}_2\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})]\text{Cl}$.

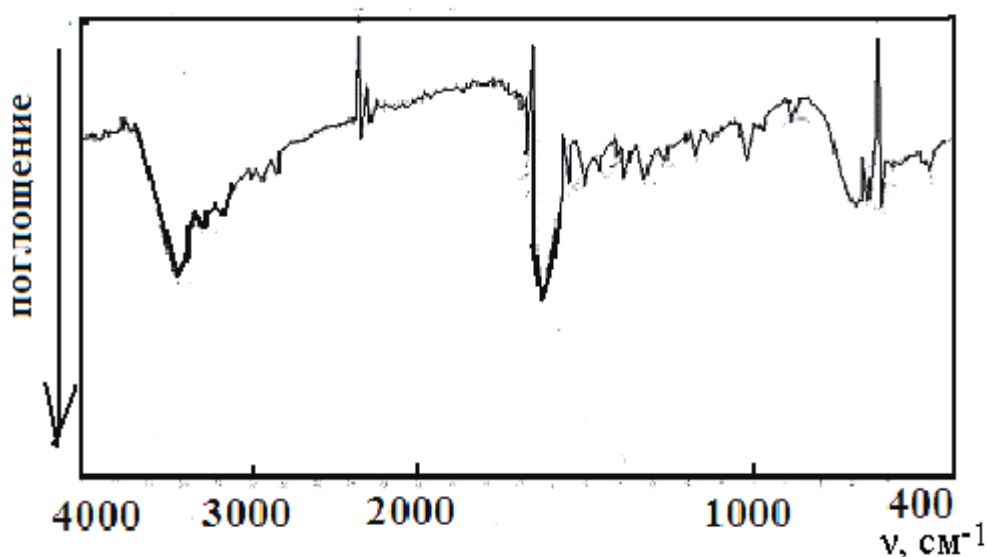


Рисунок 12 - ИК-спектр поглощения ацетатного комплекса состава $[\text{ReOCl}_2\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})]\text{Cl}$, где L-1-ацетил-4-метилтиосемикарбазид.

Анализ инфракрасного спектра двухзамещенного ацетатного комплекса рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом показывает, что в его спектре проявляются полосы, которые соответствуют различным колебаниям ацетатных групп. В интервале $1300\text{--}1600\text{см}^{-1}$ в отличие от ИК-спектра исходного соединения проявляются новые полосы поглощения при 1395см^{-1} (о.с), 1461 см^{-1} (сл.), 1523 см^{-1} (ср.), 1550 см^{-1} (пл.). Предположительно полосу при 1463 см^{-1} можно отнести к деформационному колебанию метильной группы. Полоса в виде плеча при 1548 см^{-1} относится к $\nu(\text{COO})$. Очень интенсивная полоса при 1397 см^{-1} соответствует валентным симметричным колебаниям COO -группы. При других частотах также проявляются полосы, которые могут быть отнесены к различным колебаниям ацетатного иона входящих во внутреннюю сферу комплексов. Полосу, которая в ИК-спектре $[\text{ReOCl}_2\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})]\text{Cl}$ проявляется при 928см^{-1} в виде плеча, мы предпочтительно относим к валентным колебаниям C-C связи. Маятниковые колебания группы CH_3 проявляются в виде интенсивной полосы при 1058см^{-1} . Полоса, ответственная за деформационные колебания группы OCO проявляется при 655см^{-1} . При 1712см^{-1} проявляется полоса средней интенсивности, которая предположительно относится к $\nu(\text{C=O})$. Сохранность полосы, относящейся к карбонильной группе в спектрах комплексов свидетельствует о неучастии атома

карбонильной группы в координации с атомом комплексообразователя, то есть атомом рения (V). В соответствии с литературными данными, валентные колебания гидроксильной группы в ИК-спектрах насыщенных алифатических кислот имеют поглощения в области частот от 3500 до 3560 см^{-1} [5]. В ИК спектре комплекса $[\text{ReOCl}_2\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})]\text{Cl}$ полоса, ответственная за $\nu(\text{OH})$ не проявляется, что дает основание предположить о процессе депротонизации OH-группы молекулы CH_3COOH в процессе реакции комплексообразования.

В ИК-спектре $[\text{ReOCl}_2\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})]\text{Cl}$ в интервале 800-1000 см^{-1} проявляются полосы поглощения при 893 см^{-1} (о.с), 920 см^{-1} (пл.). Полоса с высокой интенсивностью при 893 см^{-1} вероятно может быть отнесена к валентным колебаниям ренильной группы. Столь низкочастотное проявление с высокой интенсивностью полосы, относящейся к валентным колебаниям связи $\text{Re}=\text{O}$ в составе ацетатного комплекса мы связываем с нахождением одной из ацетатных групп в трансположении к атому кислорода ренильной группы. На рисунке 13 представлен ИК-спектр комплекса $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_2\text{HCOO}]\text{Cl}$.

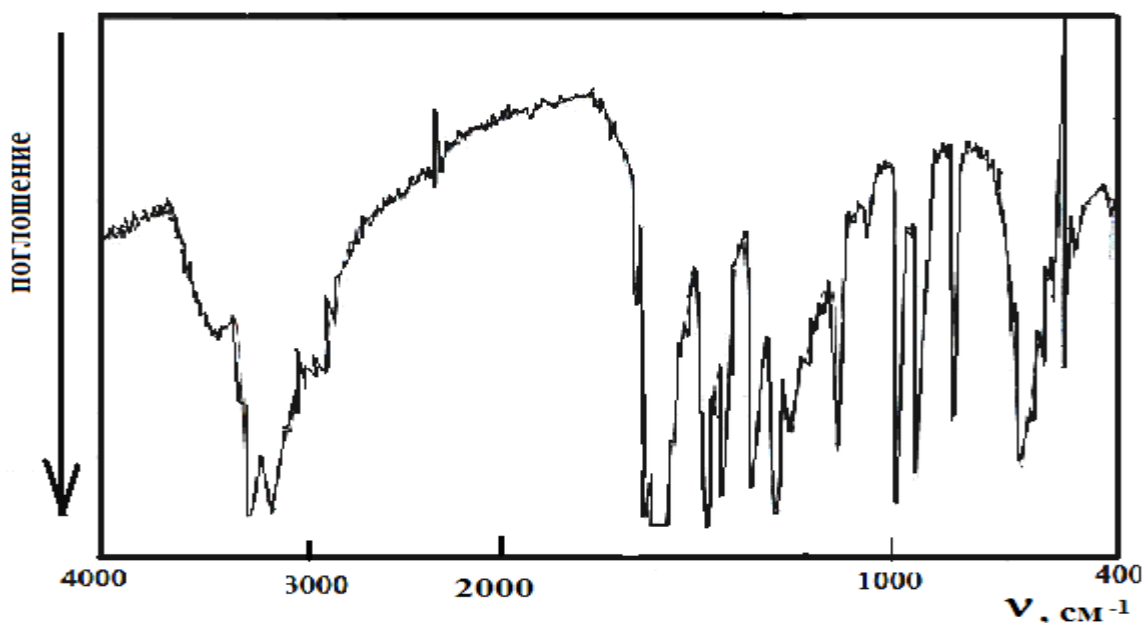


Рисунок 13 - Инфракрасный спектр комплекса состава $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_2\text{HCOO}]\text{Cl}$, где L-1-ацетил-4-метилтиосемикарбазид.

В ИК-спектре формиатного соединения рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом полосу колебания $\nu(\text{COO})$ мы наблюдаем при 1560 см^{-1}

¹. Полоса, которая относится к симметричным валентным колебаниям группы СОО проявляется при частоте 1392см^{-1} . В инфракрасных спектрах новых координационных соединений важным является обнаружение полос, относящихся к тионной (C=S) группе. По высокочастотному или низкочастотному их смещению можно рассуждать об участии или неучастии атома серы этой группы в координации с центральным атомом. В ИК-спектрах синтезированных нами комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом обнаружено понижение частот поглощения, соответствующих колебаниям ν (C=S) по сравнению с некоординированными лигандами, что может быть интерпретировано в пользу участия атома серы указанных лигандов в координацию с ионами рения (V). Так, в ИК - спектре комплекса состава $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_2\text{HCOO}]\text{Cl}$ полосы около 735 и 690см^{-1} смещаются в низкочастотную область и проявляются в виде единой полосы при 670см^{-1} , а полоса при 630см^{-1} смещается в низкочастотную область до 610см^{-1} .

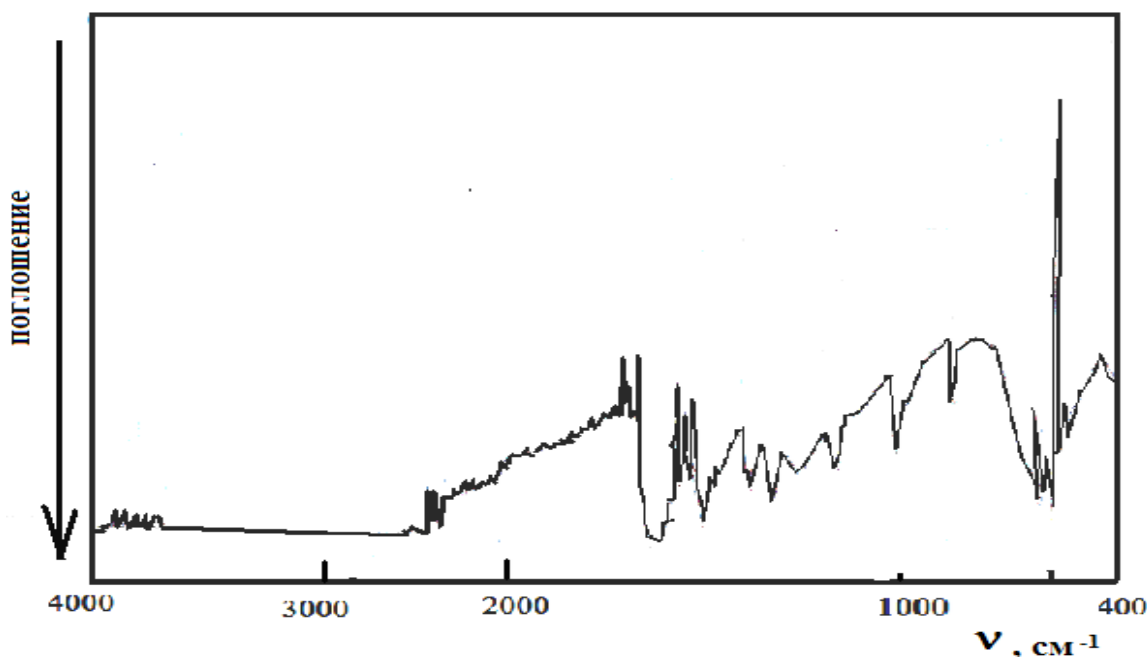


Рисунок 14 - Инфракрасный спектр йодидного координационного соединения рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом состава $[\text{ReOL}_2\text{I}_3]$.

В ИК-спектре йодидного комплексного соединения полоса, ответственная за деформационные колебания тионной группы органического лиганда

проявляющаяся при 752 см^{-1} , в спектрах комплексов понижается примерно на $30\text{-}35\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об участии атома серы молекулы указанного органического лиганда в координации с ионами рения (V).

На основании ИК-спектроскопических исследований можно сделать вывод о том, что молекулы N-ацетилтиомочевины и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазида независимо от концентрации НГ, в которых были проведены синтезы, координируются к центральному атому монодентатно посредством атома серы тионной группы. На основе проявления полос поглощения относящихся к валентным колебаниям ренильной группы при частотах $960\text{-}995\text{ см}^{-1}$ можно прийти к выводу о том, что в синтезированных нами оксогалогено- или оксогалогено-гидроксильных комплексах рения (V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом молекулы указанных органических лигандов могут находиться в трансположении к кислороду ренильной группы или в экваториальной плоскости. В составе ацетатного комплекса состава $[\text{ReOCl}_2\text{L}_2(\text{CH}_3\text{COO})]\text{Cl}$ один из ионов ацетата находится в трансположении к атому кислорода ренильной группы.

3.4. Исследование процесса термического разложения 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидных комплексов рения (V)

Целенаправленные исследования процессов разложения координационных соединений под действием температурного фактора представляет особый интерес, поскольку при проведении этих исследований проливается свет не только на механизм термолиза конкретного соединения, но и могут быть получены новые соединения, которые являются продуктами тех или иных стадий термического разложения. Нами были проведены исследования различных стадий процесса термолиза оксо-гидроксокомплекса рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом.

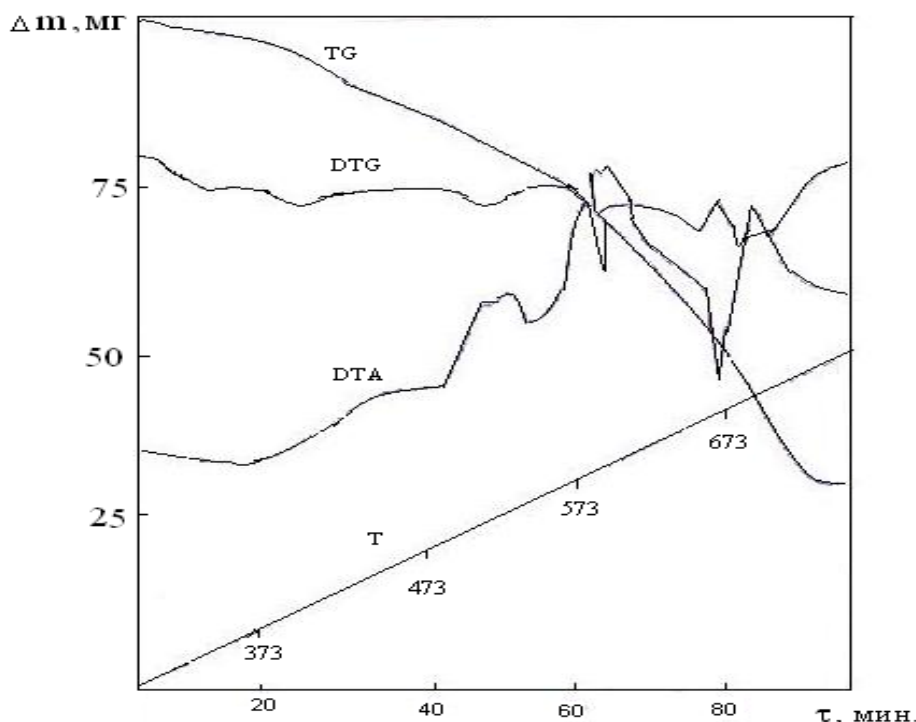


Рисунок 15 – Дериватограмма хлоридного комплекса состава $[\text{ReOCl}_2\text{L}_2(\text{OH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Из данных рисунка 15 видно, что первая ступень термоллиза указанного комплекса начинается при 374К и заканчивается при 355К. На кривой ДТА этой стадии терморазложения при 333К имеется эндоэффект с пиком кристаллизационной воды. Для подтверждения данных кривой TG дериватограммы данный комплекс был доведен до постоянной массы при 95⁰С. При этом, потеря массы составила 2,0%. На основе этих данных можно сделать вывод о том, что на этой стадии происходит процесс его термогидратации. Вторая стадия термоллиза $[\text{ReOCl}_2\text{L}_2(\text{OH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ охватывает интервал температур 355-430К, в которой комплекс теряет 8,45% своей массы. Третья стадия термоллиза охватывает интервал температур 429-565К. На кривой ДТА в указанном температурном интервале проявляется экзотермический эффект. На этой стадии термоллиза комплекс теряет 14,30% своей массы, что соответствует удалению двух молекул 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазида.

В интервале 565-763К имеются два участка процесса термоллиза, которые отличаются друг от друга. В интервале температур 565-660К имеется участок с

небольшим пиком на кривой ДТГ при 615К. В этом интервале температур комплекс теряет 19,01% своей массы. В интервале температур 660-763К на кривой ДТГ проявляется небольшой пик при 709К. В этом интервале температур соединение теряет 25,89% своей массы.

Для определения кинетических параметров процесса термоллиза комплекса состава $[\text{ReOCl}_2\text{L}_2(\text{OH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ были использованы кривые ТГ и ДТГ. При этом кривая ТГ (с учетом данных кривой ДТГ) была разделена на пять участков и интервал температур. Для каждого участка рассчитывали $\Delta m_{\text{общ}}$. Эти данные представлены в таблице 10.

Таблица 10 - Данные о характере процесса термоллиза оксо-гидроксохлоридного комплекса рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемиарбазидом состава $[\text{ReOCl}_2\text{L}_2(\text{OH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по данным кривых ТГ и ДТГ

Участки термоллиза и величины Δm	$T_{\text{нач.}}$, К	$T_{\text{макс.}}$, К	$T_{\text{кон.}}$, К	m_0 , мг	m_i , мг	Δm_i , ($m_0 - m_i$)	α_i , ($\Delta m_i / \Delta m_{\text{общ.}}$)	T, К
I $\Delta m_{\text{общ.}} = 1,68$ мг	313	333	353	100	99,58	0,42	0,25	318
					99,16	0,84	0,50	323
					98,74	1,26	0,75	342
II $\Delta m_{\text{общ.}} = 8,40$ мг	353	393	429	98,3	97,48	0,84	0,10	373
					96,22	2,10	0,25	389
					94,12	4,20	0,50	403
					91,16	6,72	0,80	417
III $\Delta m_{\text{общ.}} = 14,28$ мг	429	493	565	89,9	88,24	1,68	0,12	451
					85,72	4,20	0,29	469
					83,20	6,72	0,47	486
					79,42	10,50	0,73	513
					76,90	13,02	0,91	543
IV $\Delta m_{\text{общ.}} = 18,91$ мг	565	615	660	75,6	73,12	2,52	0,13	583
					70,39	5,25	0,28	593
					67,66	7,98	0,42	613
					65,14	10,50	0,55	623
					63,04	12,60	0,67	633
					60,94	14,70	0,78	653
V $\Delta m_{\text{общ.}} = 24,79$ мг	660	709	763	56,73	51,27	5,46	0,22	673
					47,49	9,24	0,37	693
					42,03	14,70	0,59	703
					37,82	18,91	0,76	713
					34,88	21,85	0,88	733

Кинетические параметры процесса термолиза комплекса $[\text{ReOL}_2(\text{OH})\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ рассчитывали в соответствии с уравнениями Коутса-Редферна (К.Р.) [127]:

$$\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} \right] = \frac{-E}{RT} + \ln \left[\frac{AR}{\Phi E} \right] \quad \text{для } n \neq 1, \quad (1)$$

$$\ln \left[\frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right] = \frac{-E}{RT} + \ln \left[\frac{AR}{\Phi E} \right] \quad \text{для } n = 1, \quad (2)$$

В этих уравнениях: α – степень превращения комплекса при заданной температуре T (К); R – универсальная газовая постоянная (кДж/моль); E – энергия активации (кДж/моль); Φ – скорость нагрева (сек.).

Подставляя в левую часть уравнений (1) или (2) вычисленные величины α ; (таблица 8) построили график зависимости $\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} \right] = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рисунок 15).

Определив угол наклона φ прямой линии, согласно уравнению, $E = -R\varphi$ вычислили E . Величину A (с^{-1}) (константа Аррениуса) определяли по отрезку прямой линии, отсекающей ось ординаты (таблица 8).

С использованием уравнений Хоровица-Мецгера (Х.М.) [127] также были определены величины E и A .

$$\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1-n} \right] = \ln \frac{ART_s^2}{\phi E} - \frac{E}{RT_s} + \frac{E\theta}{RT_s^2} \quad \text{для } n \neq 1, \quad (3)$$

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \frac{E\theta}{RT_s^2} \quad \text{для } n = 1, \quad (4)$$

где: $\theta = T - T_s$; T_s - температура пика ДТГ.

При расчетах с использованием уравнений Хоровица-Мецгера построили зависимости $\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1-n} \right] = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рисунок 16). По углу наклона полученных прямых линий вычисляли значения E с использованием уравнения $E = RT_s^2\varphi$. Константу Аррениуса определяли по отрезку, отсекаемому на оси ординат (таблица 9), вычисляли коэффициент корреляции r^2 с использованием метода наименьших квадратов для уравнений (1), (2), (3) и (4).

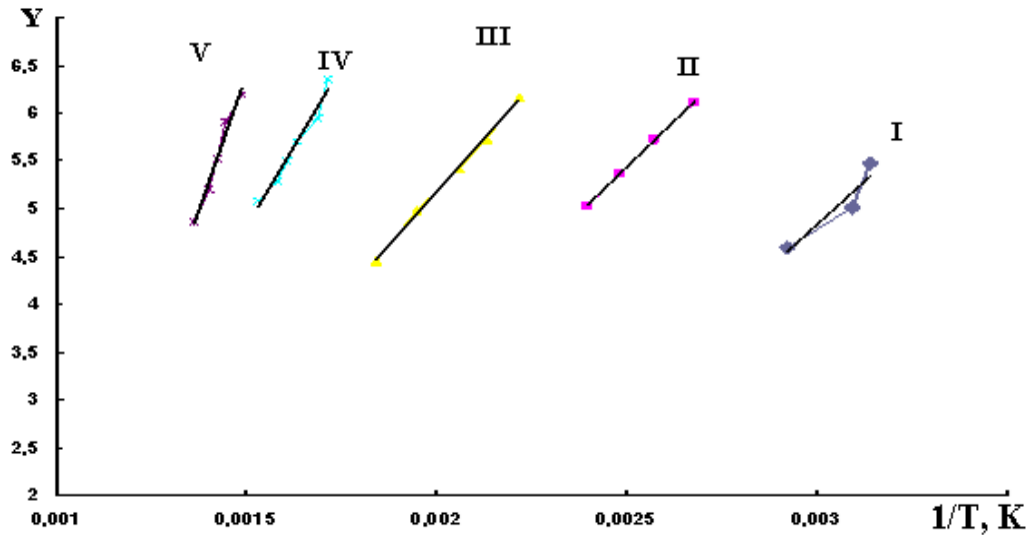


Рисунок 16 - Зависимость $\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1 - n} \right] = f(1/T)$ для процесса термолиза комплекса рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемиарбазидом состава $[\text{ReO}(\text{OH})\text{Cl}_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; I–V-соответствующие участки термолиза.

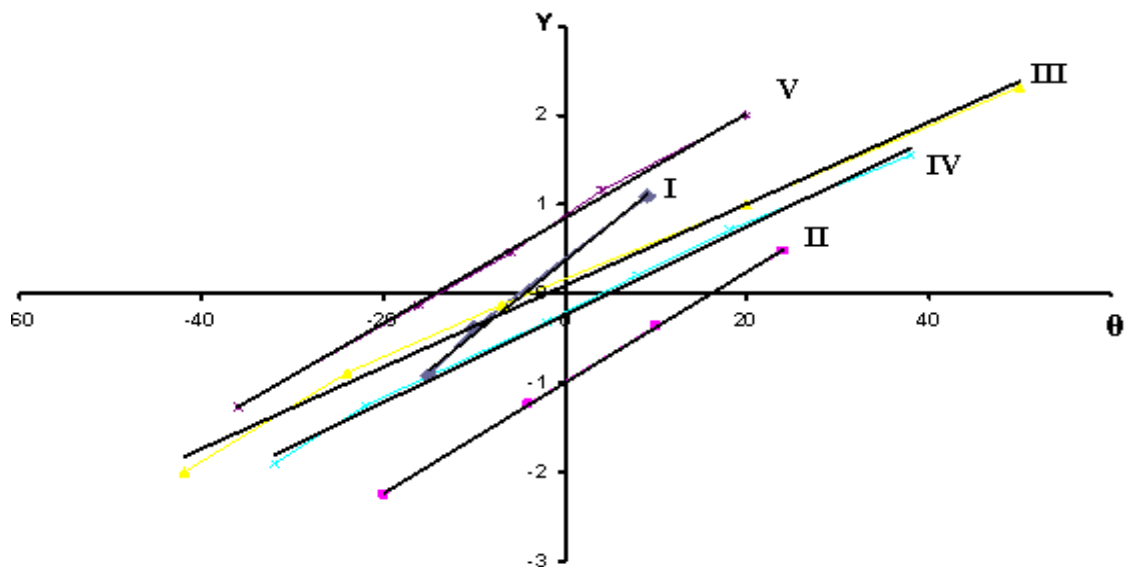


Рисунок 17 - Зависимость $\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1 - n} \right] = f(\theta)$ для процесса термолиза комплекса состава $[\text{ReOCl}_2\text{L}_2(\text{OH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L- 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазид; I-V- соответствующие участки термолиза.

На основании данных рисунков 16 и 17 находили значения величин E и A , с использованием которых вычисляли термодинамические характеристики процесса термолиза [128].

Таблица 11 - Значения термодинамические функций процесса термолиза комплекса $[\text{ReOCl}_2\text{L}_2(\text{OH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L- 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазид

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

На рисунке 18 представлена дериватограмма комплекса $[\text{ReOCl}(\text{SCN})_2\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

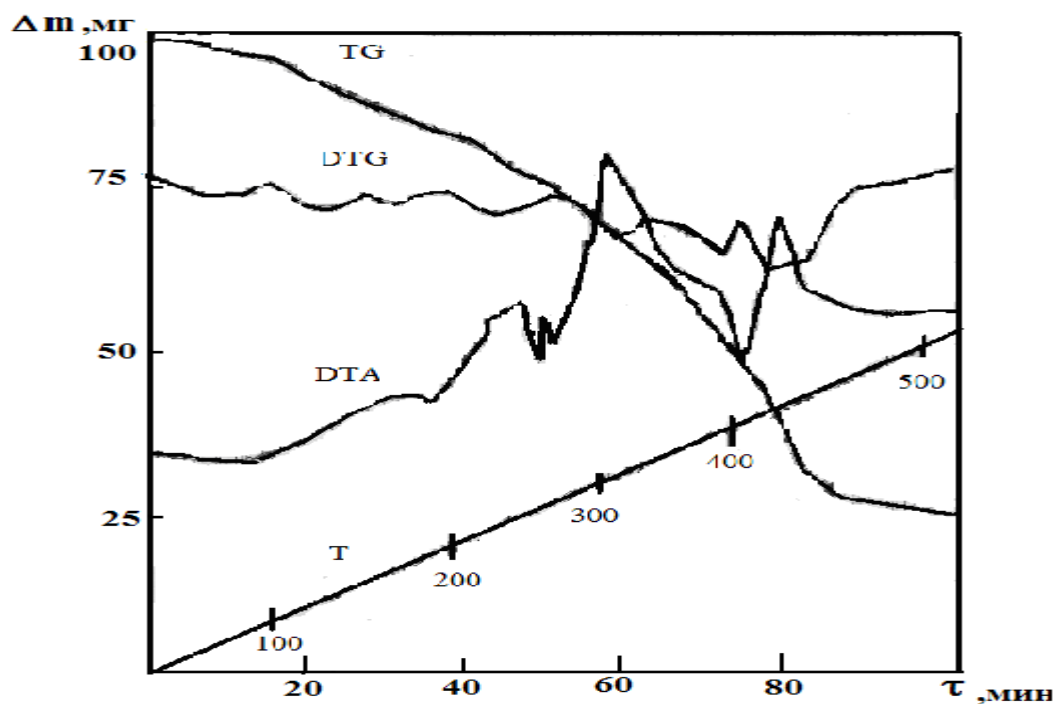


Рисунок 18 - Дериватограмма $[\text{ReOCl}(\text{SCN})_2\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Из рисунка 18 видно, что первая ступень термолита комплекса $[\text{ReOCl}(\text{SCN})_2\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ охватывает интервал температур 309-373К. При этом кривая ДТА характеризуется эндотермическим эффектом с пиком при 333К. данные кривой TG показывают, что на этой стадии термолита происходит снижение массы комплекса на 4,00%, что соответствует удалению из его состава двух молей кристаллизационной воды. Для подтверждения этих данных комплекс был доведен до постоянной массы в термошкафу при 95 °С. В результате этих экспериментов было установлено, что комплекс теряет 4,0% своей исходной массы. На этой основе нами сделан вывод о том, что эта стадия термолита комплекса соответствует процессу термогидратации. Вторая стадия процесса термолита комплекса происходит в интервале температур 373-433К. В этом температурном интервале комплекс теряет 6,5% своей массы. Третья стадия термолита охватывает интервал температур 433-470К. При этом на кривой DTG наблюдается пик при температуре 453К. На этой стадии термолита комплекс теряет 5,25% своей массы, что вероятно связано с разложением всех координационных молекул 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазида.

В интервале 470-533К имеются четыре разных участка процесса термолита, в которых комплекс теряет 24,5% своей массы или 24,5г.

Данные по определению параметров процесса термолита комплекса состава $[\text{ReOCl}(\text{SCN})_2\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по данным кривых TG и DTG представлены в таблице 12.

Таблица 12 - Кинетические характеристики процесса термолита комплекса состава $[\text{ReOCl}(\text{SCN})_2\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Участки термолита и величины Δm	$T_{\text{нач.}}$, К	$T_{\text{макс.}}$, К	$T_{\text{кон.}}$, К	m_0 , мг	m_i , мг	Δm_i , ($m_0 - m_i$)	α_i , ($\Delta m_i / \Delta m_{\text{общ.}}$)	T, К
I $\Delta m_{\text{общ.}} = 4,00\text{мг}$	309	333	373	100	98,75	1,25	0,31	332
					97,75	2,25	0,56	350
					96,25	3,75	0,94	371
II $\Delta m_{\text{общ.}} = 6,5\text{мг}$	373	403	433	96	95,37	0,62	0,09	379
					94,25	1,75	0,27	393
					92,62	3,37	0,52	403
					90,25	5,75	0,88	423
III $\Delta m_{\text{общ.}} = 5,25$	433	453	470	89,5	89,12	0,37	0,07	436
					86,50	3,00	0,57	455

МГ					84,5	5,00	0,95	466
IV $\Delta m_{\text{общ.}} = 10,00$ МГ	470	493	533	84,25	82,75 80,50 78,00 75,87	1,50 3,75 6,25 8,37	0,15 0,37 0,62 0,84	477 493 511 522
V $\Delta m_{\text{общ.}} = 11,87$ МГ	533	593	608	74,25	71,75 69,25 66,25 63,87	2,50 5,00 8,00 10,37	0,21 0,42 0,67 0,87	559 573 588 602
VI $\Delta m_{\text{общ.}} = 17,75$ МГ	608	643	665	62,37	58,75 56,87 54,62 52,12 50,75 47,00	3,62 5,50 7,75 10,25 11,62 15,37	0,20 0,31 0,44 0,58 0,65 0,87	623 632 638 645 653 663
VII $\Delta m_{\text{общ.}} = 24,5$ МГ	665	683	713	44,62	41,12 37,12 35,25 34,00 27,80 24,50	3,50 7,50 9,37 10,62 16,82 20,12	0,14 0,31 0,38 0,43 0,67 0,82	673 678 685 691 693 703

На рисунках 19 и 20 представлены зависимости $\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}\right] = f\left(\frac{1}{T}\right)$ и $\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}\right] = f(\theta)$ для всех участков процесса термического разложения комплекса $[\text{ReOCl}(\text{SCN})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

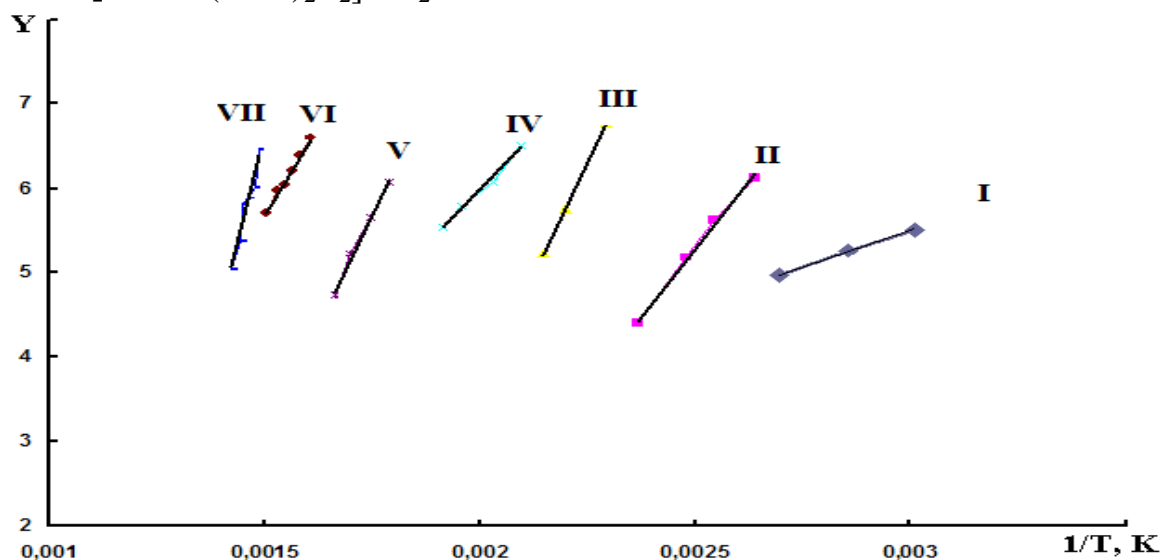


Рисунок 19 - Зависимость $\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}\right] = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для процесса термолиза комплекса состава $[\text{ReOCl}(\text{SCN})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

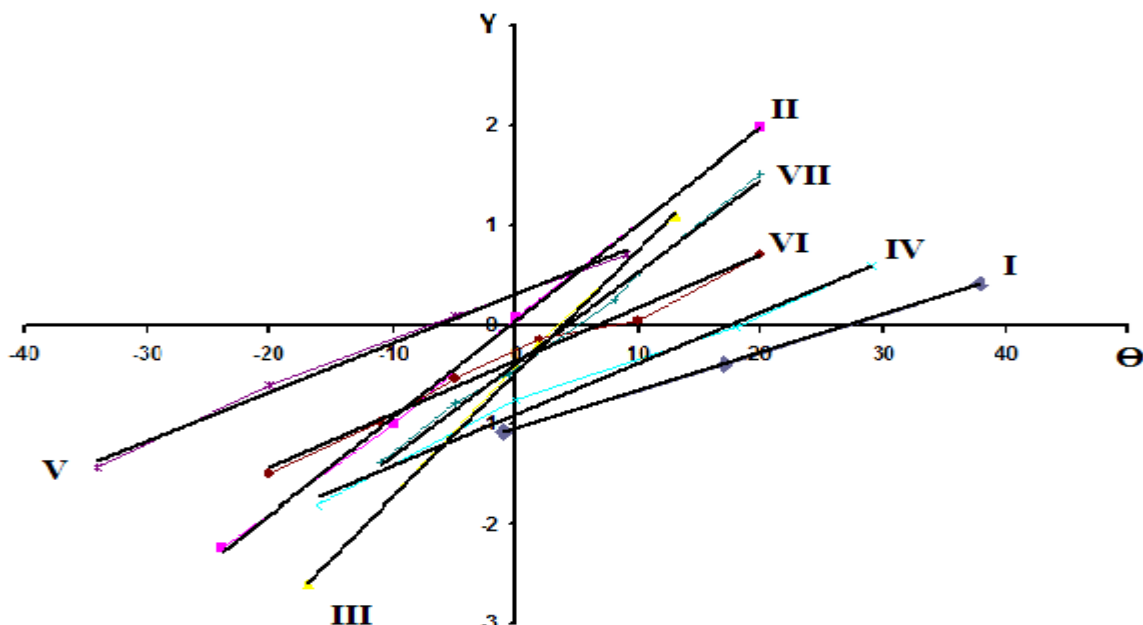


Рисунок 20 – Зависимость $\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1-n} \right] = f(\theta)$ для термического разложения комплекса состава $[\text{ReOCl}(\text{SCN})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Найденные по данным рисунков 19 и 20 величины E и A были использованы для нахождения величин термодинамических функций процесса термолитического разложения комплекса $[\text{ReOCl}(\text{SCN})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (таблица 13).

Таблица 13 - Термодинамические функции процесса термического разложения комплекса состава $[\text{ReOCl}(\text{SCN})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Участок термолитического разложения	Расчеты по уравнению	E , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/К·моль	A , с ⁻¹
I	К.Р.	29,65	26,89	87,63	-182,41	$2,06 \cdot 10^3$
	Х.М.	35,15	32,39	97,18	-196,38	$3,79 \cdot 10^2$
II	К.Р.	121,81	118,47	111,27	17,87	$5,99 \cdot 10^{13}$
	Х.М.	130,25	126,91	114,40	38,49	$7,15 \cdot 10^{14}$
III	К.Р.	201,69	197,93	121,89	167,86	$5,61 \cdot 10^{21}$
	Х.М.	210,60	206,84	123,87	183,16	$3,47 \cdot 10^{22}$
IV	К.Р.	99,54	-95,45	-43,07	-106,25	$2,89 \cdot 10^7$
	Х.М.	104,80	-100,71	-56,94	-88,79	$2,33 \cdot 10^8$
V	К.Р.	129,19	-124,27	-75,02	-83,06	$1,78 \cdot 10^{11}$
	Х.М.	145,23	-140,31	-104,27	-60,77	$3,08 \cdot 10^{12}$
VI	К.Р.	173,67	168,33	191,42	-35,92	$1,5 \cdot 10^{19}$
	Х.М.	187,44	179,10	186,96	-12,22	$1,5 \cdot 10^{19}$
VII	К.Р.	391,45	-385,78	-573,8	275,28	$3,37 \cdot 10^{27}$
	Х.М.	401,14	-395,47	-594,61	291,57	$2,40 \cdot 10^{28}$

Дериватограмма оксобромороданидного комплекса рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом, синтез которого мы осуществляли в среде с

концентрацией бромоводородной кислоты равной 5 моль/л HBr, представлена на рисунке 21.

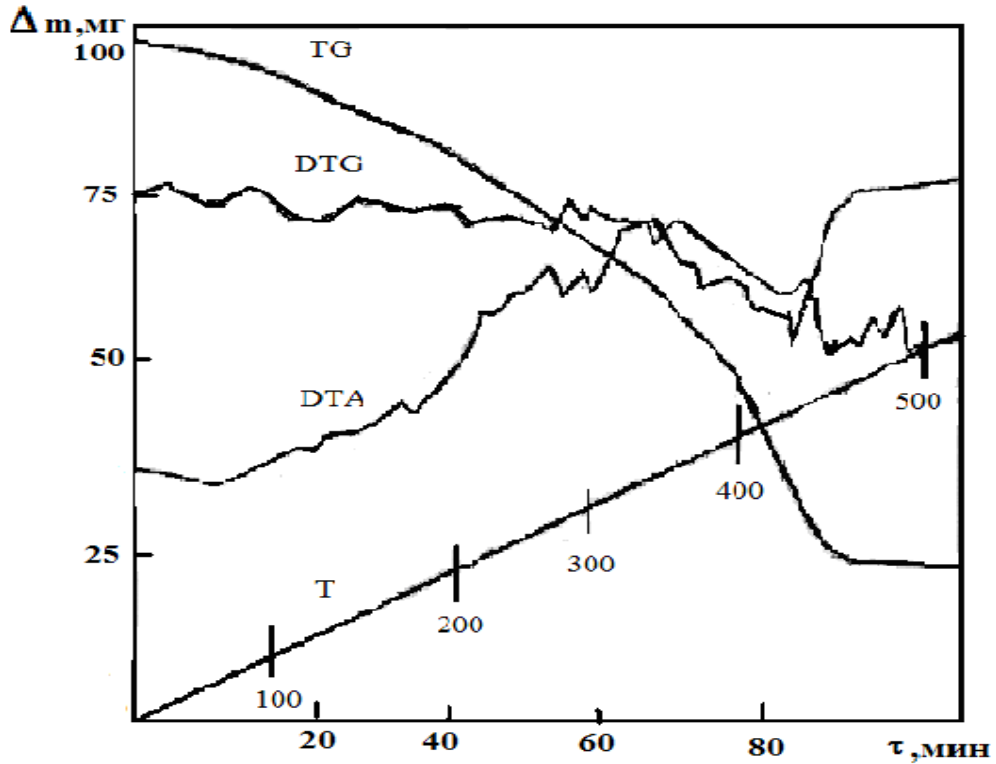


Рисунок 21 – Дериватограмма $[\text{ReOBr}(\text{SCN})_2\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 14 - Данные о термолитизе комплекса состава $[\text{ReOBr}(\text{SCN})_2\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Участки термолитиза и величины Δm	$T_{\text{нач.}}$, К	$T_{\text{макс.}}$, К	$T_{\text{кон.}}$, К	m_0 , мг	m_i , мг	Δm_i , ($m_0 - m_i$)	α_i , ($\Delta m_i / \Delta m_{\text{общ.}}$)	T, К
I $\Delta m_{\text{общ.}} = 5,00$ мг	295	333	373	100	99,94	0,06	0,01	301
					99,25	0,75	0,15	313
					97,75	1,25	0,45	333
					97,50	2,50	0,50	341
					97,25	2,75	0,55	348
					96,25	3,75	0,75	362
II $\Delta m_{\text{общ.}} = 6,25$ мг	373	395	413	95,0	94,37	0,62	0,10	379
					93,37	1,62	0,26	385
					92,12	2,87	0,46	393
					90,37	4,62	0,74	401
					89,87	5,12	0,82	406
III $\Delta m_{\text{общ.}} = 17,5$ мг	413	493	533	88,75	87,50	1,25	0,07	422
					85,25	3,50	0,20	440
					83,50	5,25	0,30	456
					81,37	7,37	0,42	467
					79,87	8,87	0,51	476

					78,50	10,25	0,58	493
					75,00	13,75	0,78	513
IV $\Delta m_{\text{общ.}} =$ 13,75мг	533	573	613	71,25	70,12	1,12	0,08	541
					68,50	2,75	0,20	553
					66,50	4,75	0,34	563
					63,62	7,62	0,55	583
					60,50	10,75	0,78	597
V $\Delta m_{\text{общ.}} =$ 16,25 мг	613	641	673	57,5	54,37	3,12	0,19	623
					51,50	6,00	0,37	633
					48,87	8,62	0,53	651
					47,37	10,12	0,62	653
					44,75	12,75	0,78	659
VI $\Delta m_{\text{общ.}} =$ 31,87 мг	673	705	733	41,25	38,12	3,12	0,09	676
					35,37	5,87	0,18	682
					30,00	11,25	0,35	692
					26,25	15,00	0,47	696
					22,50	18,75	0,59	702
					10,75	22,50	0,71	703
					16,25	25,00	0,78	713
					11,25	30,00	0,94	723

На рисунках 22 и 23 представлены зависимости $\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1-n} \right] = f\left(\frac{1}{T}\right)$ и

$\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1-n} \right] = f(\theta)$ для всех участков термолиза комплекса

$[\text{ReOBr}(\text{SCN})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

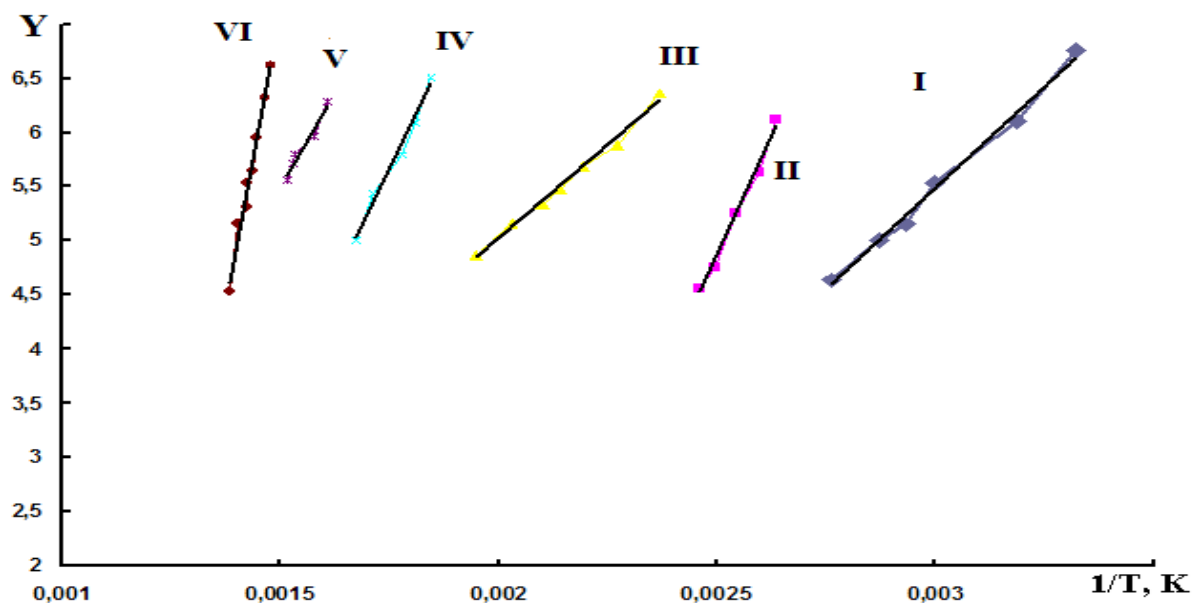


Рисунок 22 - Зависимость $\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}\right] = f(1/T)$ для всех участков термолитза комплекса состава. $[\text{ReOBr}(\text{SCN})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

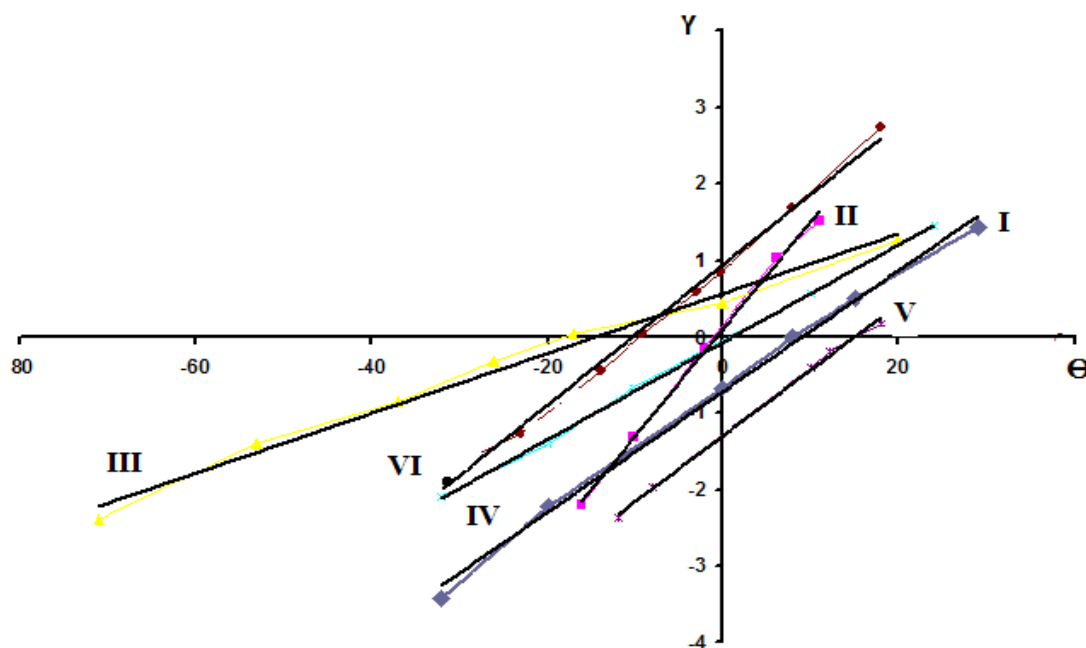


Рисунок 23 - Зависимость $\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}\right] = f(\theta)$ для всех участков термолитза комплекса состава $[\text{ReOBr}(\text{SCN})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Вычисленные значения термодинамических характеристик процесса термолитза комплекса состава $[\text{ReOBr}(\text{SCN})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с применением данных рисунков 22 и 23 представлены в таблице 15.

Таблица 15 - Термодинамические функций процесса термоллиза



Участок термоллиза	Расчеты по уравнению	E, кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/К·моль	A, с ⁻¹
I	К.Р.	69,94	67,18	95,08	-83,80	$2,94 \cdot 10^8$
	Х.М.	75,71	72,95	95,07	-66,43	$2,39 \cdot 10^9$
II	К.Р.	167,58	164,30	108,37	141,59	$2,04 \cdot 10^{20}$
	Х.М.	175,88	172,60	108,30	162,79	$2,63 \cdot 10^{21}$
III	К.Р.	63,77	-59,68	21,19	-164,03	$2,76 \cdot 10^4$
	Х.М.	79,86	-75,77	-2,20	-149,24	$1,68 \cdot 10^5$
IV	К.Р.	157,85	-153,10	-141,47	-20,29	$1,04 \cdot 10^{12}$
	Х.М.	169,29	-164,54	-155,27	-16,18	$1,19 \cdot 10^{13}$
V	К.Р.	138,45	133,13	77,97	-86,05	$4,29 \cdot 10^8$
	Х.М.	148,95	143,63	97,96	-71,25	$2,59 \cdot 10^9$
VI	К.Р.	398,86	393,01	193,67	282,76	$8,66 \cdot 10^{27}$
	Х.М.	421,64	415,79	208,27	294,31	$3,47 \cdot 10^{28}$

При сравнении данных таблиц 13 и 15 обнаружены некоторые интересные факты. Например, для стадии термодегидратации комплексов $[\text{ReOCl}(\text{SCN})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{ReOBr}(\text{SCN})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ выявлено, что энергия активации для бромидного комплекса, которая рассчитывалась уравнениями Коутса-Редферна и Хоровица-Мецгера соответственно превосходит энергию активации хлоридного комплекса в 2,36 и 2,15 раза. Это означает, что замена одного бромидного иона на хлоридный ион в составе оксогалогено-роданидных комплексов рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом приводит к уменьшению энергии активации процесса термодегидратации комплексов в 2,36 и 2,15 раз. Для первых двух участков термоллиза величины ΔH и ΔG для обоих комплексов имеют положительные значения, однако существенное различие наблюдается для величины ΔH . Так, величина ΔH для бромидного комплекса на стадии термодегидратации превосходит величину ΔH для хлоридного соединения в 2,5 (К.Р.) и 2,25 (Х.М.) раз. Что касается величины ΔS , то она для стадии термодегидратации хлоридного комплекса имеет более отрицательное значение (2,18 и 2,96 раза), чем для аналогичного бромидного комплекса. По данным ΔS можно заключить, что процесс термодегидратации для бромидного комплекса протекает более легко, чем для хлоридного соединения.

Термогравиграмма аммиачно-роданидного комплекса рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом состава $[\text{ReOL}_2(\text{N}_2\text{SCH}_3)_2\text{NH}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приведена на рисунке 24.

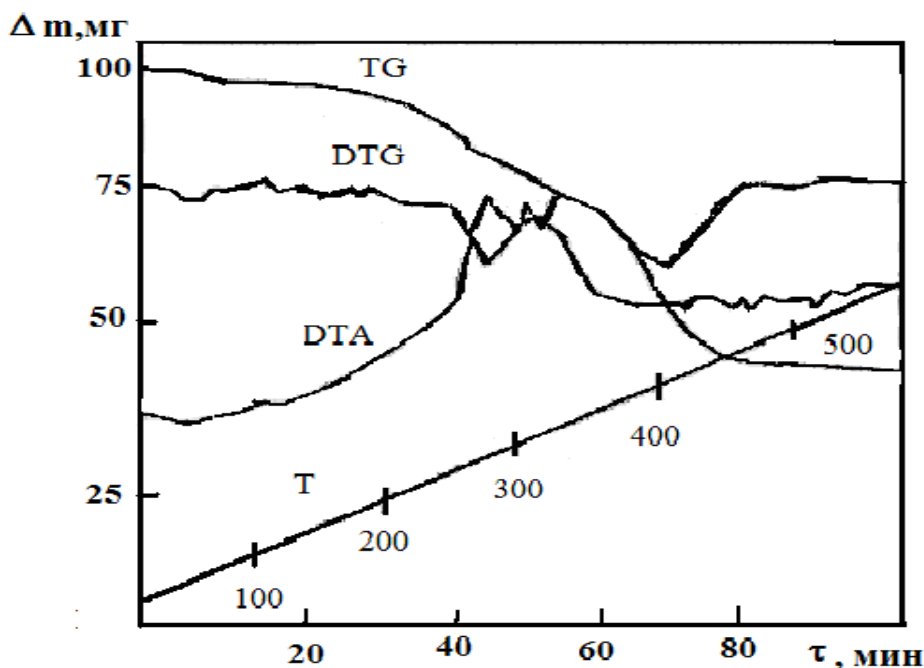


Рисунок 24 - Дериватограмма аммиачно-роданидного комплекса Re (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом состава $[\text{ReOL}_2(\text{N}_2\text{SCH}_3)_2\text{NH}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Из рисунка 24 видно, что первая ступень термоллиза комплекса состава $[\text{ReOL}_2(\text{N}_2\text{SCH}_3)_2\text{NH}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ начинается при 25°C и заканчивается при $100,0^\circ\text{C}$. В этом температурном интервале на кривой DTA проявляется эффект с пиком при 70°C . Данные кривой TG показывают, что на этой стадии термоллиза комплекс теряет 4,30% своей массы, что соответствует удалению двух молей кристаллизационной воды. Этот комплекс был доведен до постоянной массы в термошкафу при 95°C . В результате этого установили, что от исходной массы комплекс снижает свою массу на 4,0%. Эти данные подтверждают данные кривой TG. Вторая стадия термоллиза этого комплекса охватывает интервал температур 373-473K, в которой комплекс теряет 5,36% своей массы. Третья стадия термоллиза этого комплекса охватывает интервал температур 473-513K. При этом на кривой DTG пик наблюдается при температуре 496K. На этой стадии термоллиза комплекс теряет 7,32% своей массы.

Кинетические параметры процесса термолитза комплекса состава $[\text{ReOL}_2(\text{N}_2\text{SCH}_3)_2\text{NH}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ рассчитаны по данным кривых TG и DTG представлены в таблице 16.

Таблица 16 - Кинетические параметры процесса термолитза аммиачно-роданидного комплекса $[\text{ReOL}_2(\text{N}_2\text{SCH}_3)_2\text{NH}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Участки термолитза и величины Δm	$T_{\text{нач.}}$, К	$T_{\text{мак.}}$, К	$T_{\text{кон.}}$, К	m_0 , мг	m_i , мг	Δm_i , ($m_0 - m_i$)	α_i , ($\Delta m_i / \Delta m_{\text{общ.}}$)	T, К
I $\Delta m_{\text{общ.}} = 3,0$ мг	298	343	373	70	69,31	0,62	0,21	298
					68,75	1,25	0,42	313
					68,13	1,87	0,62	325
					67,81	2,19	0,73	343
					67,63	2,37	0,79	358
II $\Delta m_{\text{общ.}} = 3,75$ мг	373	424	473	67	66,75	0,25	0,067	398
					66,25	0,75	0,20	413
					65,75	1,25	0,33	424
					65,06	1,93	0,516	436
					64,37	1,62	0,70	456
III $\Delta m_{\text{общ.}} = 5,12$ мг	473	496	513	63,2	62,12	1,125	0,22	479
					60,87	2,37	0,46	489
					59,37	3,87	0,76	500
IV $\Delta m_{\text{общ.}} = 7,5$ мг	513	538	553	58,1	57,37	0,75	0,10	522
					56,05	2,07	0,28	526
					54,72	3,40	0,45	533
					52,37	5,75	0,77	541
V $\Delta m_{\text{общ.}} = 8,87$ мг	553	595	613	50,6	49,5	1,12	0,13	563
					48,0	2,62	0,29	573
					46,62	4,0	0,45	582
					44,87	5,75	0,65	592
					43,12	7,50	0,84	603
VI $\Delta m_{\text{общ.}} = 34,3$ мг	613	666	733	41,7	39,88	1,87	0,05	625
					37,75	4,00	0,12	636
					35,38	6,37	0,18	648
					31,00	10,75	0,31	656
					26,88	14,87	0,43	664
					23,63	18,12	0,53	673
					19,25	22,50	0,65	683
					15,50	26,25	0,76	691
					10,50	31,25	0,91	703

На рисунках 25 и 26 представлены зависимости $\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}\right] = f\left(\frac{1}{T}\right)$ и $\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}\right] = f(\theta)$ для всех участков термолита комплекса состава $\text{ReOL}_2(\text{N}_2\text{SCH}_3)_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L-1-ацетил-4-метилтиосемикарбазид.

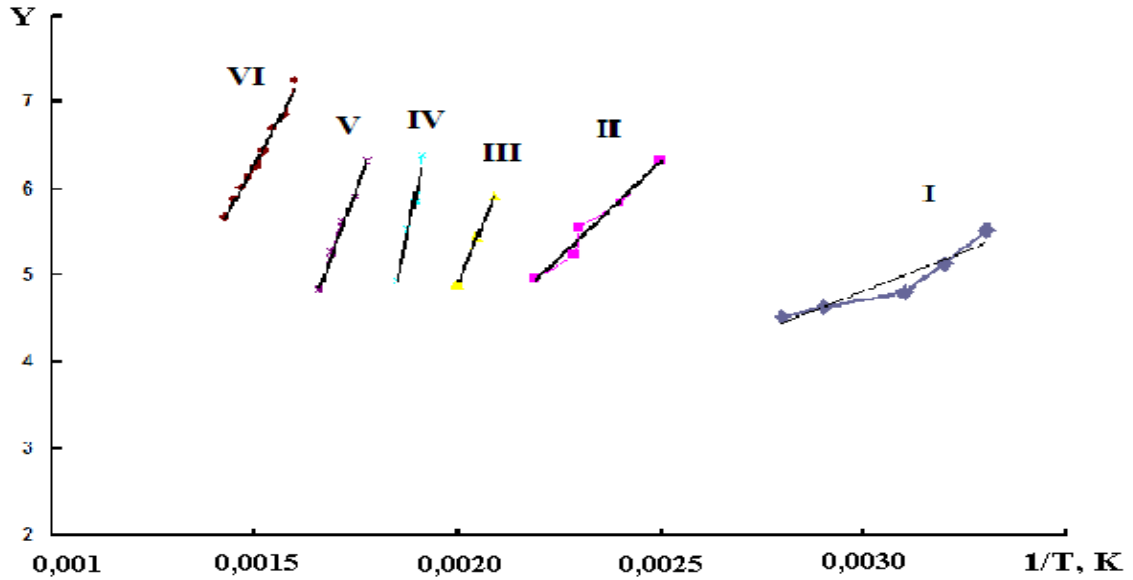


Рисунок 25 - Зависимость $\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}\right] = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для различных участков процесса термолита аммиачно-роданидного комплекса рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом состава $[\text{ReOL}_2(\text{N}_2\text{SCH}_3)_2\text{NH}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

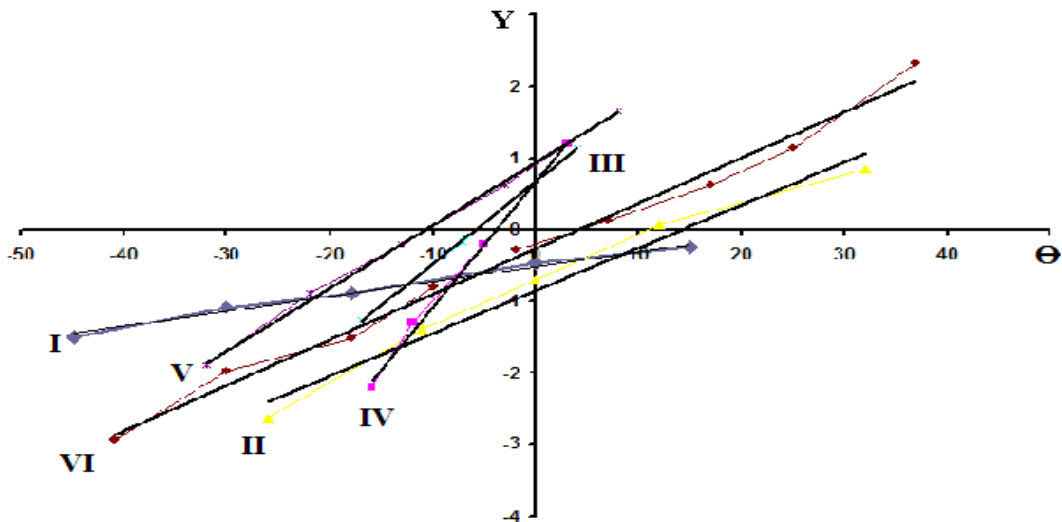


Рисунок 26 - Зависимость $\ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}\right] = f(\theta)$ для процесса термолита комплекса $[\text{ReOL}_2(\text{N}_2\text{SCH}_3)_2\text{NH}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L-1-ацетил-4-метилтиосемикарбазид.

Найденные на основании данных рисунков 25 и 26 значения величин E и A были использованы для нахождения термодинамических функции процесса термолитза комплекса $[\text{ReO}(\text{N}_2\text{SCH}_3)_2\text{NH}_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые приведены в таблице 17.

Таблица 17 - Термодинамические функции процесса термолитза комплексного соединения состава $[\text{ReO}(\text{N}_2\text{SCH}_3)_2\text{NH}_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L-1-ацетил4-метилтиосемикарбазид

Участок термолитза	Расчеты по уравнению	E , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/К·моль	A , с ⁻¹
I	К.Р.	35,02	32,17	101,46	-202,02	$1,72 \cdot 10^3$
	Х.М.	42,45	39,60	95,04	-161,64	$2,57 \cdot 10^4$
II	К.Р.	85,28	81,76	123,7	-98,92	$6,03 \cdot 10^7$
	Х.М.	88,98	85,46	123,26	-89,16	$1,99 \cdot 10^8$
III	К.Р.	214,54	210,42	135,39	151,29	$7,36 \cdot 10^{20}$
	Х.М.	234,76	230,64	135,69	191,44	$1,05 \cdot 10^{21}$
IV	К.Р.	406,79	-402,33	-650,32	460,96	$1,33 \cdot 10^{38}$
	Х.М.	402,45	-397,99	-651,26	470,76	$4,36 \cdot 10^{37}$
V	К.Р.	235,43	-230,49	-305,61	112,79	$9,70 \cdot 10^{18}$
	Х.М.	255,79	-250,85	-325,53	112,13	$8,91 \cdot 10^{18}$
VI	К.Р.	155,48	149,95	201,47	-77,36	$1,27 \cdot 10^9$
	Х.М.	174,00	168,47	196,56	-42,13	$8,75 \cdot 10^{10}$

Таким образом, результаты проведенных исследований по изучению процесса термолитза термического разложения оксо- и оксогидроксо-комплексов рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом, а также комплексов, содержащих во внутренней координационной сфере наряду с указанным органическим лигандом, роданидные и аммиачные лиганды, показали, что первая стадия их разложения связана с удалением из их состава молекул кристаллизационной воды. С использованием уравнений Коутса-Редферна и Хоровица-Мецгера рассчитаны как кинетические параметры, так и термодинамические функции процесса терморазложения комплексов рения (V) с 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом.

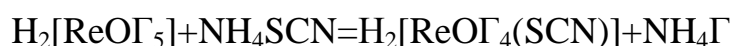
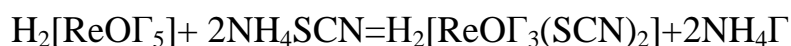
Установлено, что для стадии термодегидратации комплексов $[\text{ReOCl}(\text{SCN})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{ReOBr}(\text{SCN})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ энергия активации для бромидного комплекса превосходит энергию активации хлоридного соединения в среднем в 2,26 раза, то есть замена одного бромидного иона на хлоридный в

составе роданидсодержащих комплексов рения (V) с 1-ацетил-4-метилтио-семикарбазидом приводит к снижению энергии активации процесса термодегидратации комплексов. Показано, что для обоих комплексов первые два участка термолиза характеризуются положительными значениями ΔH и ΔG . Величина ΔS для стадии термодегидратации хлоридного комплекса имеет более отрицательное значение, чем для аналогичного бромидного соединения.

3.5. Взаимное замещение лигандов в комплексных соединениях рения(V) с N-ацетилтиомочевинной

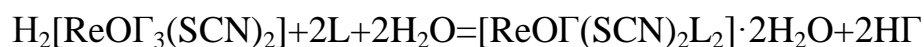
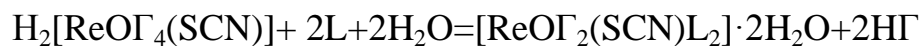
3.5.1. Процесс образования роданидсодержащих комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной

Одной из важнейших проблем современной координационной химии является исследование процессов замещения координированных лигандов в комплексах другими лигандами. Эта проблема для химии рения (V) остается малоизученной. В этой связи, нами проводились исследования процессов замещения лигандов в комплексах рения (V). В результате проведенных исследований нами установлено, что оксогалогено-роданидные комплексы рения (V) с N-ацетилтиомочевинной образуются с достаточно хорошим выходом в случае прибавления к исходным растворам $H_2[ReO\Gamma_5]$ в средах 6-7моль/л НГ определенных количеств роданидных лигандов, затем N-ацетилтиомочевинны в соответствующих соотношениях. При этом по-видимому, вначале происходит замещение галоген-ионов, находящихся во внутренней сфере исходных соединений на роданидные лиганды по общим реакциям:



Вероятно, в образовавшихся по указанным реакциям оксогалогено-роданидных комплексах в трансположении к роданидным ионам находятся галоген-ионы, которые из-за высокой транс-активности ионов роданида лабилизируются и легче замещаются молекулами органического лиганда - N-

ацетилтиомочевинной. Эти процессы могут быть представлены следующими реакциями:



Полученные экспериментальные данные показали, что в средах 6-7 моль/л НГ на состав образующихся комплексов оказывает существенное влияние соотношения Re(V):L:SCN. Так, комплекс, который содержит во внутренней сфере одну молекулу N-ацетилтиомочевинной, одного роданидного лиганда, две галогено-ионов и одну молекулу координационной воды, то есть $[\text{ReO}\Gamma_2(\text{SCN})\text{L}(\text{H}_2\text{O})]$. При соотношении Re:L:SCN=1:3:1 образуются двухзамещенные комплексы состава $[\text{ReO}\Gamma_2(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})\text{L}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. При значительно избыточном количестве роданидного лиганда (Re:L:SCN=1:2:10) образуются комплексные соединения общего состава $[\text{ReO}\Gamma(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Отсюда можно сделать вывод о том, что роданидные ионы замещают ионы галогенов во внутренней координационной сфере комплексных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной, но не могут замещать координированные молекулы N-ацетилтиомочевинной. Этот экспериментальный факт является свидетельством большей прочности связей рений-N-ацетилтиомочевинина по сравнению с некоторыми связями Re-Г.

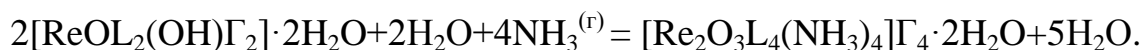
Образование оксогалогенидных комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в средах 2-3 моль/л НГ происходит в случае, когда к водному раствору, который содержал рассчитанное количество NH_4SCN прибавляли соответствующие объемы $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ в 6 моль/л HCl и $\text{H}_2[\text{ReOBr}_5]$ в 7 моль/л HBr. Такое последовательное прибавление предотвращает возможные гидролитические процессы, которые могут возникнуть при протекании соответствующих реакций. Образование оксогалогено-роданидных комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в средах 2-3 моль/л НГ протекает в соответствии со следующими реакциями:



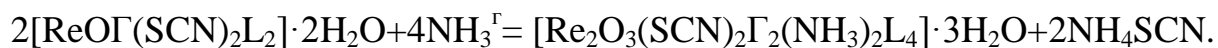


3.5.2. Исследование процесса взаимодействия газообразного аммиака с N-ацетилтиомочевинными комплексами рения (V)

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что в процессе взаимодействия NH_3^Γ с твердыми двухзамещенными оксогалогено- или оксогидроксикомплексами рения (V) с N-ацетилтиомочевинной составов $[\text{ReO}\Gamma_3\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{ReO}\Gamma_2(\text{OH})\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в течении приблизительно одного часа происходит изменение цвета исходных комплексных соединений. При этом, установлено, что наряду с вытеснением галогенидных ионов из внутренней сферы синтезированных нами комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной, в среде газообразного аммиака одновременно происходит процесс их димеризации с образованием соединений, содержащих в своем составе наряду с ренильными группами и мостиковый атом кислорода, то есть связи Re-O-Re:



Нами были получены отличительные экспериментальные данные при исследовании взаимодействия газообразного аммиака на твердые смешанные роданидно-N-ацетилтиомочевинные комплексы рения (V) и их ацетоновых растворов. При этом выявлено, что на границе раздела фаз (газ-твердое тело) между NH_3^Γ и твердыми комплексами общих составов $[\text{ReO}\Gamma(\text{SCN})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вытеснения галогенидных ионов из их внутренней сферы, но и обнаружена неизменность роданидных лигандов в их составе:



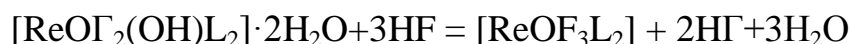
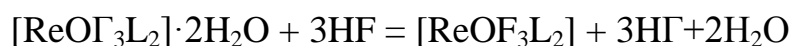
Однако, при взаимодействии газообразного аммиака на ацетоновые растворы комплексов $[\text{ReO}(\text{SCN})_2\Gamma\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ происходит превращение одного роданидного лиганда в депротонированную форму тиомочевины в соответствии с общей реакцией:



Протекание реакции по указанной схеме свидетельствует о том, что в исходных роданидсодержащих комплексах рения (V) с N-ацетилтиомочевинной один из роданидных лигандов находится в особом положении. Можно предположить, что родано-группа находится либо в трансположении к кислороду ренильной группы, либо в трансположении к одной из молекул N-ацетилтиомочевины.

3.5.3. Взаимодействие фтороводородной кислоты с N-ацетилтиомочевинными комплексами рения (V)

Проведенными исследованиями установлено, что в результате взаимодействия фтороводородной кислоты (6 моль/л) с комплексными соединениями состава $[\text{ReOCl}_3\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{ReOГ}_2\text{L}_2(\text{OH})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L-Cl, Br происходит замещение как хлоридных, так и бромидных ионов на фторидные ионы и образуется комплекс состава $[\text{ReOL}_2\text{F}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в соответствии с реакциями:



В ИК-спектре оксофторидного комплекса состава $[\text{ReOF}_3\text{L}_2]$ полоса, валентных колебаний соответствующей ренильной группе проявляется с высокой интенсивностью при 1002см^{-1} .

ГЛАВА IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Re(V) С N-АЦЕТИЛТИОМОЧЕВИНОЙ В СРЕДАХ 6 МОЛЬ/Л И 5 МОЛЬ/Л HCl

4.1. Исследование процесса окисления N-ацетилтиомочевины потенциометрическим методом

Окислительно-восстановительные системы широко используются для определения устойчивости комплексных соединений, как в водных, так и в неводных средах [129-131]. Для определения констант образований координационных соединений в растворах широко используются обратимые электродные системы на основе соединений, в которых металлы находятся в разных степенях окисления или системы, которые состоят из лигандов и их окисленных форм. При этом, важным является наличие обратимости в обоих видах окислительно-восстановительных систем. Для рения в разных степенях окисления, с использованием которых можно было исследовать процессы комплексообразования в растворах, подобные системы с высокой надежностью не разработаны. По этой причине для определения констант устойчивости комплексов рения (V) в растворах часто используют обратимые системы на основе серусодержащих органических соединений и их окисленных форм.

Создание обратимых электродных систем базируется на то, что ряд серусодержащих органических соединений под действием окислителей, которые не мешают протеканию процессов комплексообразования ионов металлов в растворах, например, йодом, окисляются обратимо до соответствующих дисульфидов.

Измерение потенциала окислительно-восстановительной системы, состоящей из органического серусодержащего соединения и его окисленной формы, потенциометрическим методом представляется весьма несложным. Поэтому эти системы нашли практическое применение для исследования процессов комплексообразования различных металлов. Вместе с тем, для получения надежных и воспроизводимых результатов необходимо строгое соблюдение

определенных условий, как и при любом методе исследования. К одной из важных проблем относится установление обратимости процесса окисления серусодержащих соединений. Для этого необходимым является соблюдение ряда условий [77]:

а) серусодержащее соединение и его окисленная форма должны обладать определенной растворимостью в том или ином подходящем растворителе;

б) количество электронов, отдаваемых в процессе окисления серусодержащим соединением должно быть близким к теоретическому в соответствии с уравнением, описывающим этот процесс.

в) зависимость $E_{\Gamma} = f(\lg \frac{R-S-S-R}{[RSH]})$ должна иметь наклон, близкий к теоретическому, то есть нернстовскую величину;

В литературе к настоящему времени практически отсутствуют надежные экспериментальные данные по установлению обратимых электродных систем на основе рения и его соединений, в которых рений находился бы в разных степенях окисления. В этой связи важным является поиск новых возможностей для разработки новых обратимых электродных систем, с использованием которых можно было бы исследовать процессы комплексообразования рения в различных степенях окисления. Важными обратимыми окислительно-восстановительными электродными системами, с использованием которых можно изучить процессы образования комплексов рения (V) в растворах, являются различные серусодержащие органические соединения, которые под действием различных окислителей в том числе окислителей, практически не оказывающих влияние на процессы комплексообразования, легко окисляются до соответствующих дисульфидов и эти процессы являются обратимыми. Созданные на этой основе обратимые лигандные электроды позволяют легко определить равновесные концентрации лигандов, участвующих в реакциях комплексообразования, с использованием которых можно определить константы образования соответствующих комплексных частиц в растворах.

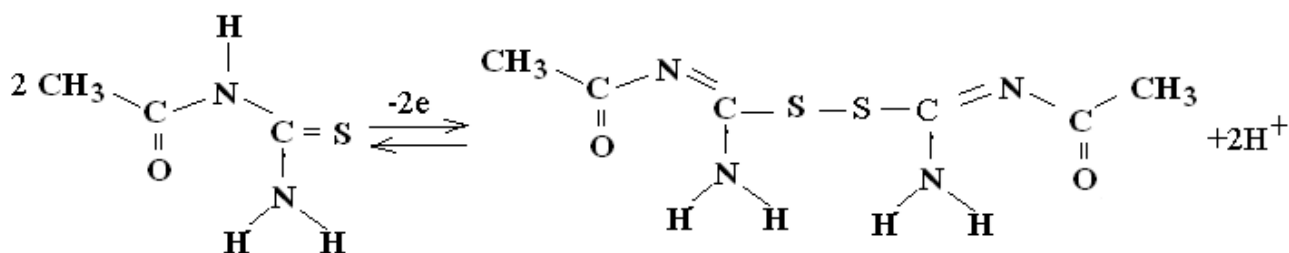
На основе некоторых производных тиомочевины авторы [77,78,84] создали новые обратимые лигандные электроды. Данные о разработке окислительно-восстановительного лигандного электрода на основе N-ацетилтиомочевины и ее окисленной формы в литературе отсутствуют.

Для разработки окислительно-восстановительного лигандного электрода на основе N-ацетилтиомочевины и её окисленной формы был исследован процесс окисления N-ацетилтиомочевины в среде 6 моль/л HCl в интервале температур 273-338К. Для этого различные навески органического лиганда были оттитрованы потенциометрическим методом различными окислителями (I₂, K₂Cr₂O₇). На основании данных потенциометрического титрования построили зависимости E=f(V) или $\frac{\Delta E}{\Delta V} = f(V)$, по которым были определены точки эквивалентности. На этой основе вычисляли количество электронов, участвующих в процессе окисления каждой молекулы N-ацетилтиомочевины до дисульфида.

Таблица 18 - Данные по изучению процесса окисления N-ацетилтиомочевины в среде 6 моль/л HCl

№	Окислитель и его концентрация	Навеска N-ацетилтиомочевины, г	Объём окислителя в точке эквивалентности, мл	Количество электронов
1.	I ₂ (0,05N)	0,0245	4,2	1,01
2.	K ₂ Cr ₂ O ₇ (0,1N)	0,0325	3,5	1,08

На основании данных таблицы 18 и с учетом того, что в кислых средах молекула ацетилтиомочевины находится в тионной форме, схему процесса окисления этого органического лиганда можно представить следующим образом:



С целью установления обратимости процесса окисления N-ацетилтиомочевина изучалась зависимость равновесного потенциала от логарифма отношений концентраций окисленной и восстановленной форм N-ацетилтиомочевина в 6 моль/л HCl при температурах 273-339К.

В таблице 19 представлены экспериментальные данные по определению реального потенциала системы, состоящей из N-ацетилтиомочевина и её окисленной формы в среде 6 моль/л HCl при 298 К.

Таблица 19 - Определение реального потенциала системы R-S-S-R/RSH, где RSH-N-ацетилтиомочевина в среде 6 моль/HCl при 298 К

№	V _{общ.} , мл	[SH]·10 ⁵	[-S-S-]]·10 ⁴	lg $\frac{[R-S-S-R]}{[RS]^2}$	E _{равн.} , мВ	E ₀ , мВ.
1.	54,5	1,63	4,59	1,45	248,6	228,98
2.	55,5	1,64	4,50	1,44	241,4	225,23
3.	56,5	1,65	4,42	1,43	240	225,57
4.	57,5	1,67	4,35	1,41	238	226,16
5.	58,5	1,68	4,27	1,40	235	226,46
6.	59,5	1,69	4,20	1,39	232	226,76
7.	60,5	1,70	4,13	1,38	230,5	227,05
8.	62,5	1,73	4,0	1,36	227,3	227,64
9.	64,5	1,75	3,87	1,34	225,2	228,24
10.	66,5	1,77	3,76	1,33	223,6	228,53
11.	68,5	1,79	3,65	1,31	222,1	229,12
12.	70,5	1,81	3,55	1,29	221,0	229,72
13.	72,5	1,82	3,45	1,27	219,2	230,31
14.	74,5	1,84	3,35	1,26	218,4	230,60
15.	76,5	1,86	3,27	1,24	217,0	231,20
16.	78,5	1,87	3,18	1,23	216,0	231,50
17.	80,5	1,89	3,10	1,21	215,9	232,08
18.	82,5	1,90	3,03	1,20	215,5	232,38
19.	84,5	1,92	2,96	1,19	215,0	232,68

На рисунке 27 в качестве примера представлена зависимость потенциала системы $E=f(\lg \frac{R-S-S-R}{[RS]^2})$ для N-ацетилтиомочевина в среде 6 моль/л HCl при температуре 298 К.

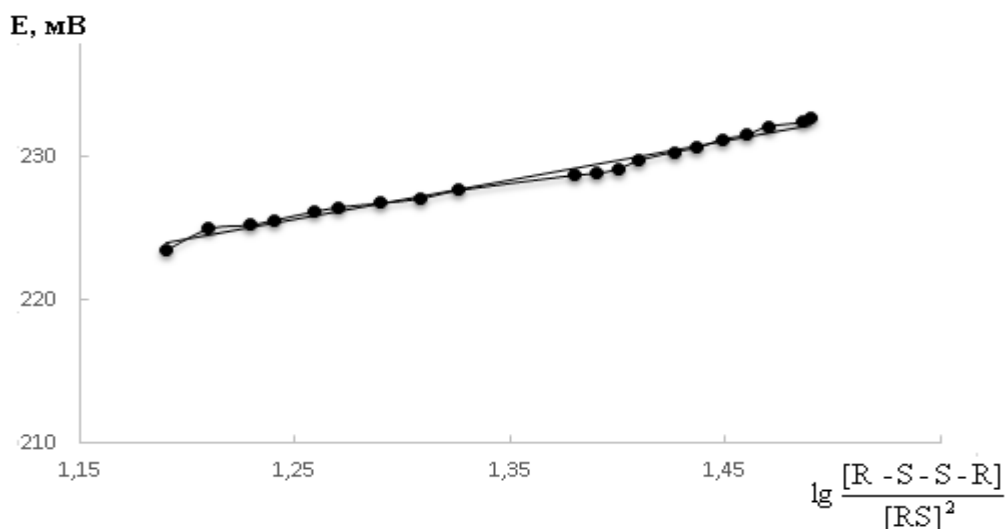


Рисунок 27 - Зависимость равновесного потенциала (E) от $\lg \frac{[R-S-S-R]}{[RS]^2}$,

где RS–N-ацетилтиомочевина в среде 6 моль/л HCl при температуре 298K.

Из данных рисунка видно, что эта зависимость линейная и имеет угол наклона равный $28,2 \pm 0,4$, что близко к значению в уравнении Нернста.

Определённая из данных таблицы 19, графическим методом величина стандартного электродного потенциала системы RS/RSSR, где RS–N-ацетилтиомочевина оказалась равной $224 \pm 0,4$ мВ.

Авторы [132] определяли окислительно-восстановительные потенциалы различных тиол-дисульфидных систем. При этом установлено, что величина нормального потенциала для системы тиомочевина-формадиндисульфид в среде H_2SO_4 ($pH=0,37$) составляет 418 мВ. Введение алкильных радикалов в состав тиомочевины приводит вначале к снижению нормального потенциала окислительно-восстановительной системы, а затем к его увеличению. Так, для N-метилтиомочевины величина E^0 оказалось равной 413 мВ, а для N-этил и N-аллилтиомочевины соответственно - 409 мВ и 427 мВ.

Сравнения этих данных с полученными нами данными по определению E_0 для системы RS/R-S-S-R, где RS–N-ацетилтиомочевина, показывают, что введение ацетильной группы в состав тиомочевины приводит к снижению величины E_0 .

Таким образом, проведенные исследования по изучению процесса окисления N-ацетилтиомочевины до соответствующего дисульфида показывают,

что независимо от природы окислителя при окислении одной молекулы N-ацетилтиомочевина отдает один электрон. Это означает, что при окислении двух молекул этого соединения отдается два электрона. Данные потенциометрического окислительно-восстановительного титрования подтвердили, что в среде 6 моль/л HCl процесс окисления N-ацетилтиомочевина является обратимым. Эти данные стали основой для начала исследования нами процесса комплексообразования ионов рения (V) с неокисленной формой N-ацетилтиомочевина в солянокислых растворах при различных температурах.

4.2. Комплексообразование Re(V) с N-ацетилтиомочевина в среде 6 моль/л HCl при различных температурах

Для потенциометрического определения констант образований координационных соединений ионов рения (+5) с N-ацетилтиомочевина использована окислительно-восстановительная система, которая состояла из N-ацетилтиомочевина и ее окисленной формы. В процессе титрования этой системы раствором исходного $H_2[ReOCl_5]$ произошло возрастание значения равновесного потенциала, что может служить одной из доказательств участия неокисленной формы N-ацетилтиомочевина в реакции комплексообразования с раствором рения (V). Следует отметить, что в процессе титрования после прибавления $H_2[ReOCl_5]$ в небольших количествах раствор приобретает сиреневый цвет, который последовательно изменяется до тёмно-фиолетового, синего, зеленого. При добавлении к зелёному раствору N-ацетилтиомочевина происходит последовательное изменение цвета раствора в обратном направлении. Равновесную концентрацию N-ацетилтиомочевина рассчитывали по величине потенциала окислительно-восстановительного лигандного электрода в соответствии с уравнением, предложенным в [77]. По вычисленным значениям [L] с использованием формулы Бьеррума в каждой точке, после прибавления определенного объема раствора $H_2[ReOCl_5]$ находили величину \bar{n} , то есть среднее число присоединенных молекул N-ацетилтиомочевина к рению (V).

В таблицах 20-26 представлены полученные экспериментальные данные по результатам определения \bar{n} оксохлоро-N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HCl при различных температурах.

Таблица 20 - Потенциометрическое определение \bar{n} для оксохлоридных координационных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 273 К

$C_{Re} \cdot 10^3$	$C_L \cdot 10^2$	$\Delta E, \text{ мВ}$	$[L] \cdot 10^4$	\bar{n}
моль/л				
4,80	2,32	22,7	36,25	4,07
5,89	2,27	28,7	27,83	3,39
6,94	2,23	35,7	20,48	2,92
7,96	2,19	43,7	14,44	2,58
8,94	2,16	50,1	10,91	2,29
9,89	1,12	59,9	7,13	2,07
10,81	2,09	66,7	5,30	1,88
11,70	2,05	79,2	3,09	1,73
12,56	2,02	87,6	2,14	1,59
13,39	1,99	92,6	1,72	1,47
14,19	1,96	96,9	1,42	1,37
14,97	1,93	100,3	1,22	1,28
16,47	1,87	106,3	0,93	1,13
17,88	1,82	113,7	0,67	1,01
19,21	1,77	118,4	0,54	0,92
20,46	1,72	124,4	0,41	0,84
21,65	1,67	127,4	0,36	0,77
22,78	1,63	130,6	0,31	0,71
24,37	1,57	133,6	0,27	0,64
26,77	1,48	137,9	0,21	0,55
28,91	1,39	142,0	0,18	0,48

Таблица 21 - Потенциометрическое определение \bar{n} для оксохлоридных координационных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 288 К

$C_{Re} \cdot 10^3$	$C_L \cdot 10^2$	ΔE , мВ	$[L] \cdot 10^4$	\bar{n}
моль/л				
5,17	2,32	20,4	41,84	3,67
6,35	2,27	25,4	33,90	3,05
7,49	2,23	34,0	23,76	2,67
8,58	2,19	39,0	19,25	2,33
9,64	2,16	44,7	15,17	2,08
10,66	2,12	52,0	11,21	1,88
11,65	2,09	57,2	9,01	1,71
12,61	2,05	62,0	7,37	1,57
13,54	2,02	67,2	5,93	1,45
15,30	1,96	71,4	4,93	1,25
16,96	1,90	77,1	3,85	1,10
18,52	1,84	83,5	2,93	1,00
20,00	1,79	89,1	2,31	0,88
21,39	1,74	94,2	1,85	0,80
22,71	1,69	99,0	1,51	0,74
23,96	1,65	103,0	1,27	0,68
25,15	1,61	106,0	1,11	0,63
26,27	1,57	109,0	9,69	0,59
27,86	1,51	113,5	7,94	0,54
29,34	1,46	115,8	7,11	0,49

Таблица 22 - Потенциометрическое определение \bar{n} для оксохлоридных координационных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 298 К

$C_{Re} \cdot 10^3$	$C_L \cdot 10^2$	ΔE , мВ	$[L] \cdot 10^4$	\bar{n}
МОЛЬ/Л				
4,80	2,32	15,8	51,47	3,75
5,89	2,27	19,2	44,68	3,10
6,94	2,23	22,7	38,65	2,66
7,96	2,19	26,3	33,30	2,34
8,94	2,16	29,3	29,38	2,08
9,89	2,09	36,0	22,25	1,72
10,81	2,02	42,8	16,80	1,48
11,70	1,96	48,8	13,10	1,29
12,56	1,90	52,8	11,04	1,14
13,39	1,84	57,3	9,13	1,02
14,19	1,79	59,8	8,16	0,92
14,97	1,74	62,8	7,16	0,84
16,47	1,69	65,8	6,29	0,77
17,88	1,65	67,8	5,74	0,72
19,21	1,61	70,1	5,04	0,67
20,46	1,57	73,2	4,43	0,62
21,65	1,53	77,6	3,74	0,59
22,78	1,49	80,2	3,29	0,55
24,37	1,46	83,8	2,89	0,52
26,77	1,46	88,1	2,36	0,50
28,91	1,39	91,3	2,07	0,47

Таблица 23 - Потенциометрическое определение \bar{n} для оксохлоридных координационных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 308 К

$C_{Re} \cdot 10^3$	$C_L \cdot 10^2$	ΔE , мВ	$[L] \cdot 10^4$	\bar{n}
МОЛЬ/Л				
3,95	2,36	11,3	62,96	4,38
5,17	2,32	15,8	52,71	3,46
6,35	2,27	21,7	41,89	2,92
7,49	2,23	26,5	34,69	2,52
8,58	2,19	32,1	27,89	2,23
9,64	2,16	36,1	23,80	1,99
10,66	2,12	41,3	19,33	1,81
11,65	2,09	46,3	15,98	1,65
12,61	2,05	50,5	13,54	1,52
13,54	2,02	55,0	11,35	1,41
14,43	1,99	59,2	9,63	1,31
15,30	1,96	63,2	8,22	1,22
16,14	1,93	66,9	7,11	1,15
16,96	1,90	70,4	6,19	1,08
18,52	1,84	76,1	4,92	0,97
20,00	1,79	83,2	3,72	0,88
21,39	1,74	85,2	3,40	0,80
23,34	1,67	91,7	2,62	0,70
25,15	1,61	94,4	2,32	0,63
26,27	1,57	98,1	1,99	0,59
28,86	1,48	102,1	1,67	0,50
31,16	13,95	105,7	1,41	0,44

Таблица 24 - Потенциометрическое определение \bar{n} для оксохлоридных координационных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 318 К

$C_{Re} \cdot 10^3$	$C_L \cdot 10^2$	ΔE , мВ	$[L] \cdot 10^4$	\bar{n}
моль/л				
3,95	2,36	10,4	65,75	4,31
5,17	2,32	13,5	58,18	3,35
6,35	2,27	17,7	49,46	2,80
7,49	2,23	23,0	40,40	2,44
8,58	2,19	26,4	35,38	2,15
9,64	2,16	30,7	29,98	1,93
10,66	2,12	35,0	25,41	1,75
11,65	2,09	39,7	21,23	1,61
12,61	2,05	43,5	18,33	1,48
13,54	2,02	46,0	16,60	1,37
15,30	1,96	51,0	13,62	1,19
16,96	1,89	57,0	10,77	1,05
18,52	1,84	62,0	8,85	0,95
20,00	1,79	67,0	7,26	0,86
21,39	1,74	71,9	5,99	0,78
22,71	1,69	75,2	5,24	0,72
23,96	1,65	79,6	4,40	0,67
25,15	1,61	83,4	3,78	0,62
26,27	1,57	87,0	3,28	0,58
27,34	1,53	91,0	2,80	0,55
28,86	1,48	93,0	2,55	0,50
31,16	1,39	97,0	2,15	0,44

Таблица 25 - Потенциометрическое определение \bar{n} для оксохлоридных координационных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 328 К

$C_{Re} \cdot 10^3$	$C_L \cdot 10^2$	ΔE , мВ	$[L] \cdot 10^4$	\bar{n}
МОЛЬ/Л				
3,95	2,36	10,4	66,52	4,29
5,17	2,32	14,4	57,21	3,37
6,35	2,27	18,4	49,21	2,81
7,49	2,23	22,4	42,34	2,42
8,58	2,19	26,9	35,80	2,14
9,64	2,16	31,0	30,70	1,92
10,66	2,12	35,0	26,43	1,74
11,65	2,09	38,7	22,99	1,59
12,61	2,05	42,3	20,08	1,47
13,54	2,02	46,0	17,47	1,36
14,43	1,99	48,0	16,15	1,26
15,30	1,96	50,0	14,93	1,18
16,14	1,93	53,0	13,33	1,11
16,96	1,90	56,0	11,89	1,05
19,27	1,82	58,0	10,84	0,89
20,71	1,76	62,0	9,28	0,81
22,06	1,72	66,0	7,94	0,74
23,34	1,67	70,0	6,80	0,69
24,56	1,63	72,0	6,26	0,64
26,27	1,57	76,0	5,33	0,58
28,86	1,48	82,0	4,18	0,50
31,16	1,39	85,0	3,66	0,43

Таблица 26 - Потенциометрическое определение \bar{n} для оксохлоридных координационных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 338 К

$C_{Re} \cdot 10^3$	$C_L \cdot 10^2$	ΔE , мВ	$[L] \cdot 10^4$	\bar{n}
МОЛЬ/Л				
3,95	2,36	7,6	74,03	4,10
5,17	2,32	12,4	62,21	3,27
6,35	2,27	17,3	52,10	2,76
7,47	2,23	20,3	46,59	2,36
8,58	2,19	23,6	41,24	2,08
9,64	2,16	27,6	35,64	1,87
10,66	2,12	31,0	31,45	1,69
11,65	2,09	35,3	26,91	1,56
13,54	2,02	41,3	21,55	1,33
15,30	1,96	45,6	18,30	1,16
16,96	1,90	47,1	17,12	1,02
18,52	1,84	51,6	14,45	0,92
20,00	1,79	57,6	11,59	0,84
21,39	1,74	61,6	9,97	0,77
22,71	1,69	64,6	8,87	0,71
23,96	1,65	67,6	7,90	0,65
25,14	1,61	69,6	7,28	0,61
26,27	1,57	72,3	6,55	0,57
27,34	1,53	74,0	6,11	0,54
28,86	1,48	77,6	5,30	0,49
31,16	1,39	79,6	4,81	0,43

На основании данных потенциометрического титрования (таблицы 20-26) построили кривые зависимостей $\bar{n} = f(-\lg[L])$, то есть кривых образований комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной, которые представлены на рисунке 28.

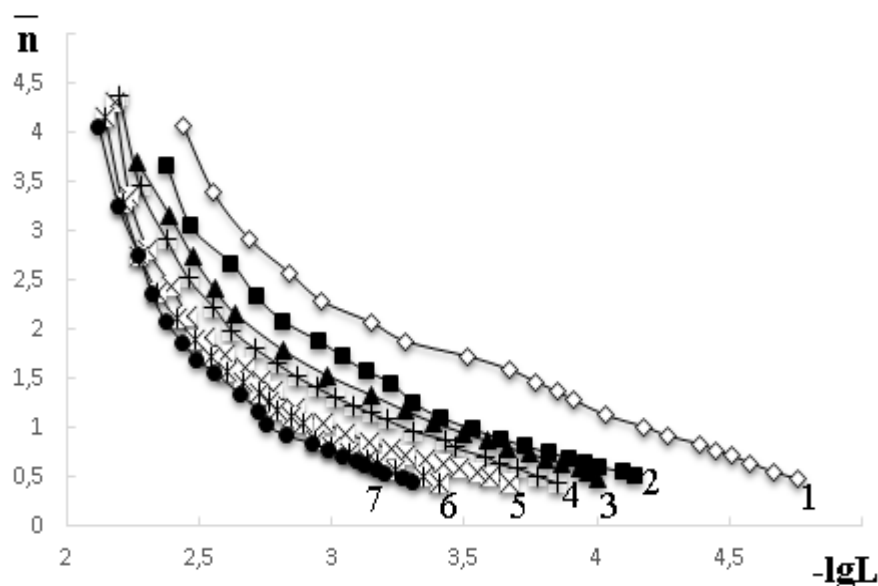
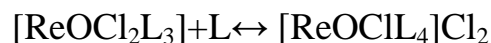
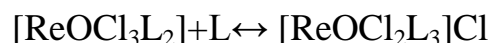
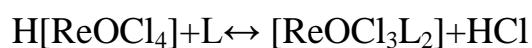
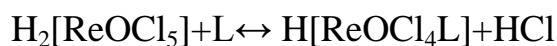


Рисунок 28 - Кривые образования оксохлоридных комплексов рения(V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при различных температурах:

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

Анализ данных кривых образований, приведенных на рисунке 28 показывают, что в системе $H_2[ReOCl_5]$ -N-ацетилтиомочевина-6моль/л HCl в интервале температур 273-338K образуются четыре комплексные формы, т.е. последовательно образуются четыре комплексные частицы по следующим реакциям:



Вероятно, в указанной системе образуется и пятизамещенный комплекс состава: $[ReOL_5]Cl_3$, однако из-за того, что разность между аналитической концентрацией лиганда (C_L) и его равновесной концентрации ($[L]$) оказывается незначительной, то есть $C_L - [L]$ имеет малое значение, поэтому величину функции образования (\bar{n}) определить потенциометрическим методом сопряжено со значительными ошибками. В этой связи мы ограничились определением только первых четырех констант образований оксохлоридных комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной.

Оценку ступенчатых констант неустойчивости оксохлоридных комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной из кривых образований проводили при полупелых значениях функции \bar{n} . В случае комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной протекает следующая общая реакция:

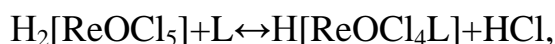


Последовательные ступени комплексообразования характеризуются следующими константами образования:

$$K_1 = \frac{[\text{ReOCl}_4\text{L}]^-}{[\text{ReOCl}_5]^{2-} \cdot [\text{L}]}; \quad K_2 = \frac{[\text{ReOCl}_3\text{L}_2]}{[\text{ReOCl}_4\text{L}]^- \cdot [\text{L}]};$$

$$K_3 = \frac{[\text{ReOCl}_2\text{L}_3]^+}{[\text{ReOCl}_3\text{L}_2] \cdot [\text{L}]}; \quad K_4 = \frac{[\text{ReOClL}_4]^{2+}}{[\text{ReOCl}_2\text{L}_3] \cdot [\text{L}]};$$

На графиках зависимостей $\bar{n} = f(-\lg[\text{L}])$, которых Бьеррум назвал кривыми образованиями при полупелых значениях \bar{n} равновесная концентрация N-ацетилтиомочевинной оказывается равной соответствующим ступенчатым константам неустойчивости комплексов рения (V). Например, на графике $\bar{n} = f(-\lg[\text{L}])$, если взять точку $\bar{n} = 0,5$ и связывать ее только с равновесием:



то можно сделать вывод о равенстве равновесных концентраций $[\text{ReOCl}_4\text{L}]^- = [\text{ReOCl}_5]^{2-}$, отсюда вытекает, что:

$$K_1 = \frac{[\text{ReOCl}_4\text{L}]^-}{[\text{ReOCl}_5]^{2-} \cdot [\text{L}]} = \frac{[\text{ReOCl}_4\text{L}]^-}{[\text{ReOCl}_4\text{L}]^- \cdot [\text{L}]} = \frac{1}{[\text{L}]_{n=0,5}};$$

В случае второй ступени комплексообразования, когда $\bar{n} = 1,5$ имеем равенства в значениях равновесных концентраций двухзамещенного и монозамещенного комплексов, то есть $[\text{ReOCl}_3\text{L}_2] = [\text{ReOCl}_4\text{L}]^-$, отсюда

$$K_2 = \frac{[\text{ReOCl}_3\text{L}_2]}{[\text{ReOCl}_4\text{L}]^- \cdot [\text{L}]} = \frac{[\text{ReOCl}_3\text{L}_2]}{[\text{ReOCl}_3\text{L}_2] \cdot [\text{L}]} = \frac{1}{[\text{L}]_{n=0,5}};$$

Графический метод, предложенный Бьеррумом для определения ступенчатых констант образований комплексов, дает только приближенное их значение. Определенные по данным кривых образований величин pK_i оксохлоро-

N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HCl представлены в таблице 27.

Таблица 27 - Оцененные из кривых образований величины pK_i (K_i) для оксохлоро-N-ацетилтиомочевинных комплексов рения(V) в среде 6 моль/л HCl

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

Из данных таблицы 27 видно, что величины pK_i комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной с повышением температуры уменьшаются. Это свидетельствует об экзотермичности процесса комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной. Температурный фактор по-разному влияет на значения ступенчатых констант образования. Так, величина pK_1 при увеличении температуры от 273 до 338 К уменьшается от 4,73 до 3,27, то есть в 1,45 раза, а величина pK_2 уменьшается от 3,74 до 2,59, то есть в 1,44 раз. Эти данные показывают, что температурный фактор в наименьшей степени влияет на первую константу образования и в наибольшей степени на вторую, третью и четвертую константы образования.

Для уточнения констант устойчивости была проведена обработка полученных данных путём решения уравнения [133]:

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

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

Для решения этого уравнения разработана программа на языке программирования «Borland Delphi» операционная система «Windows seven». Решение уравнения $P_{4y} = 0$ осуществляли по методу половинного деления.

Равновесные концентрации лиганда находили для всех значений n от 0,1 до 3,9 с шагом 0,1. На основании полученных данных строили кривые образования и по этим кривым аналогично предыдущим случаям, находили значения ступенчатых констант.

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

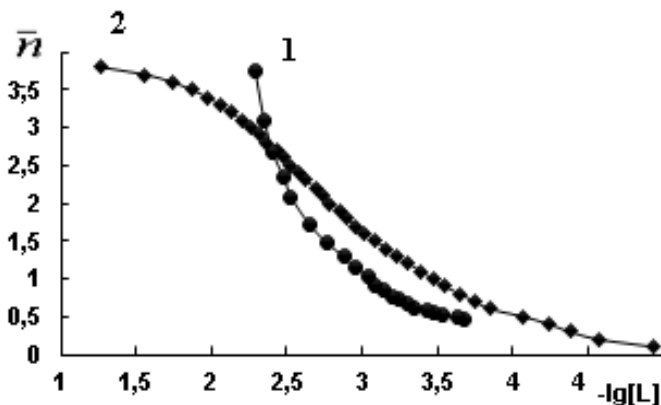


Рисунок 29 - Кривые образования оксохлоро-N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HCl при 298 К: 1- экспериментальная; 2- после обработки.

Таблица 28 - Уточнённые константы образования N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HCl при 273-338К

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

Сравнение данных таблиц 27 и 28 показало, что после уточнения ступенчатые константы устойчивости изменяются по - разному. Однако, тенденция уменьшения констант, как с возрастанием температуры, так и с увеличением числа молекул координированного лиганда сохраняется и после уточнения.

Сравнение величин pK_i для оксохлоро-N-ацетилтиомочевинных комплексов с pK_i тиомочевинных комплексов рения(V) в среде 6 моль/л HCl показывает, что введение ацетильной группы в состав тиомочевины приводит увеличению значений ступенчатых констант устойчивости комплексов. Так, если величина pK_1 для оксохлоротиомочевинного комплекса равна 4,35, то при этой температуре величина pK_1 для N-ацетилтиомочевинного комплекса при 273 К равно 4,83. Величины pK_2 , pK_3 и pK_4 для оксохлоротиомочевинных комплексов равны 3,05, 2,14 и 1,70, тогда как для N-ацетилтиомочевинных комплексов эти величины составляют 3,76, 2,96 и 2,20 соответственно.

На рисунке 30 приведены кривые зависимостей $pK_i^* = f(n)$ при различных температурах.

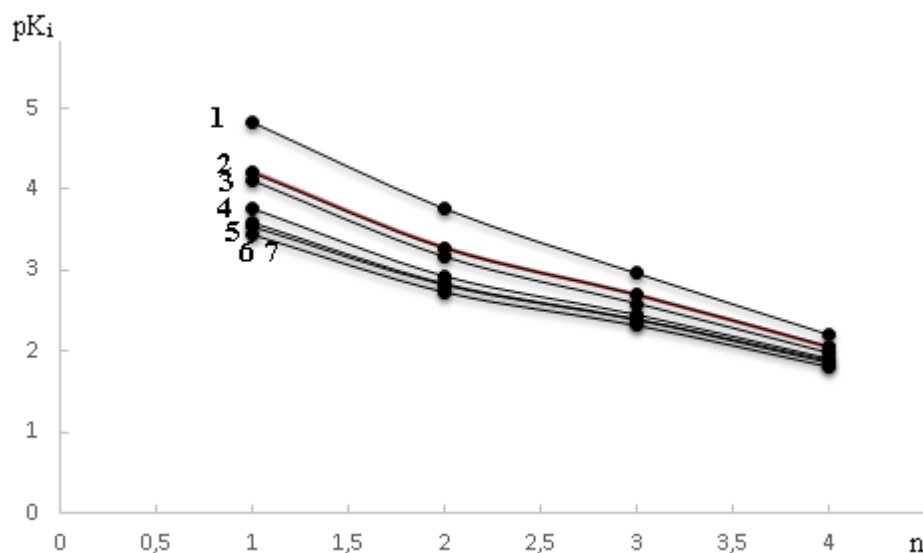


Рисунок 30 - Кривые зависимостей pK_i^* от n для оксохлороацетилтиомочевинных комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HCl: 1-273К; 2-288К; 3-298К; 4-308К; 5-318К; 6-328К; 7-338К.

Как видно из данных рисунка 30 зависимости pK_i^* от n имеют относительно линейный характер и с возрастанием температуры значение pK_i приобретает меньшее значение.

Величины уточнённых ступенчатых констант устойчивости оксохлороацетилтиомочевинных комплексов рения(V), нами были использованы для

определения термодинамических функций процесса их образования. По тангенсу угла наклона прямых зависимостей $pK_i^* = f(1/T)$ (рисунок 31) определяли величины

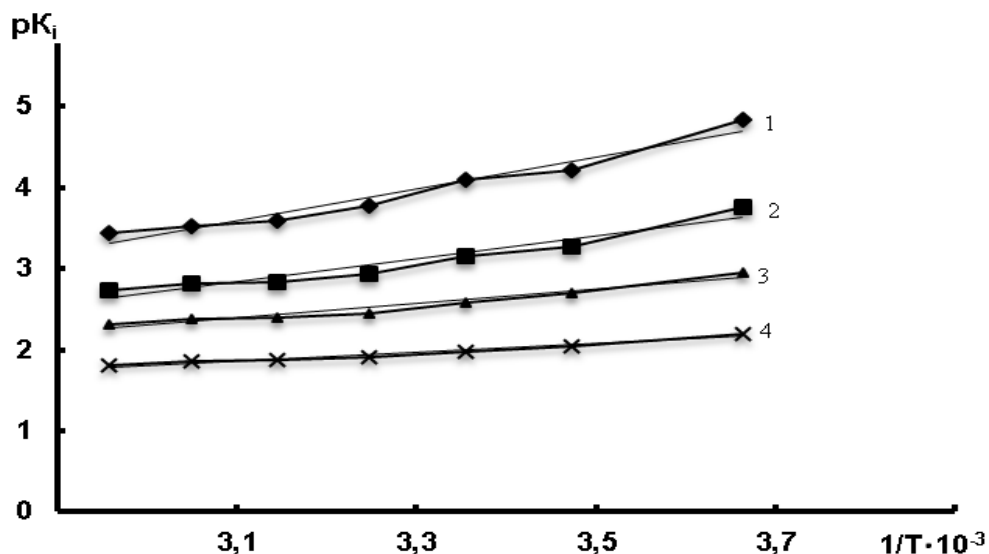


Рисунок 31 - Зависимость $pK_i = f(1/T)$ для N-ацетилтиомочевинных комплексов рения(V) в среде 6 моль/л HCl 1- pK_1 , 2- pK_2 , 3- pK_3 , 4- pK_4

ΔH_i . Величины ΔS_i вычисляли по отрезкам, которые отсекают ось ординат этими прямыми. Нахождения величин ΔH_i и ΔS_i указанным способом можно объяснить следующим образом. Величину ΔG можно найти в соответствии с формулами:

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

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

Поскольку в левой части этих уравнений входит одна и та же величина, то есть величина ΔG , поэтому мы можем приравнять их правые части этих уравнений:

$$-2,303 RT \lg K = \Delta H - T\Delta S,$$

Правую и левую часть этого уравнения делим на $2,303RT$ и получим:

$$\frac{-2,303RT \lg K}{2,303RT} = \frac{\Delta H}{2,303 RT} - \frac{T\Delta S}{2,303 RT};$$

$$-\lg K = \frac{\Delta H}{2,303 R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta S}{2,303 R};$$

$$\lg K = -\frac{\Delta H}{2,303 R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{2,303 R};$$

Это уравнение напоминает уравнения $y=kx+b$. Если построить зависимость $pK=f(1/T)$, то получатся прямые линии, тангенс угла наклона каждого будет равен

величине $-\frac{\Delta H}{2,303 R}$, а отрезок отсекаемой на оси ординат будет равен величине

$\frac{\Delta S}{2,303 R}$. Найденные этим способом величины ΔH и ΔS были использованы для

нахождения соответствующих значений ΔG по формуле $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. В таблице 29 приведены величины термодинамических функций процесса образования комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl.

Таблица 29 - Термодинамические характеристики процесса образования оксохлоро-N-ацетилтиомочевинных комплексов рения(V) в среде 6 моль/л HCl

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

Из данных таблицы 29 видно, что величина ΔS для монозамещенного N-ацетилтиомочевинного комплекса рения (V) по сравнению с комплексами, имеющие две и три координированные молекулы органического лиганда имеет меньшее, то есть более отрицательное значение, что вероятно связано со снижением беспорядка в системе при координации первой молекулы N-ацетилтиомочевинной к центральному атому и вытеснением молекулой этого органического лиганда одного хлоридного иона, находящегося в экваториальной плоскости. Величина ΔH при переходе от монозамещенного комплекса к двух-, трех- и четырехзамещенным комплексам становится менее отрицательной. Так, при переходе от одно- к двухзамещенному хлоридному комплексу эта величина становится в 1,38 раз менее отрицательной, а при переходе от двух- к трехзамещенному комплексу ΔH становится менее чем в 1,59 раз отрицательнее. На основе этих данных можно сделать вывод о том, что при комплексообразовании рения (V) с N-ацетилтиомочевинной с возрастанием числа

координированных молекул лиганда экзотермичность процесса уменьшается. Что касается изменений в значении ΔG , то следует отметить, что она с увеличением количеств молекул органического лиганда становится менее отрицательной. Это означает, что вхождение каждой последующей молекулы N-ацетилтиомочевины во внутреннюю координационную сферу сопряжено со стерическими препятствиями.

Уточненные значения ступенчатых констант образований были использованы для расчета кривых распределений комплексных форм, которые образуются в системе $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$ - N-ацетилтиомочевина - 6 моль/л HCl при различных температурах, которые представлены на рисунках 32-38.

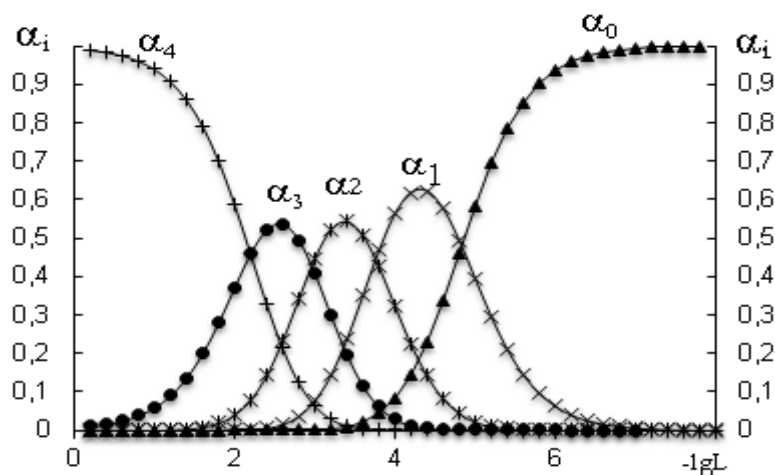


Рисунок 32 - Выход комплексных форм в системе $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$ -N-ацетилтиомочевина-6 моль/л HCl при 273 К.

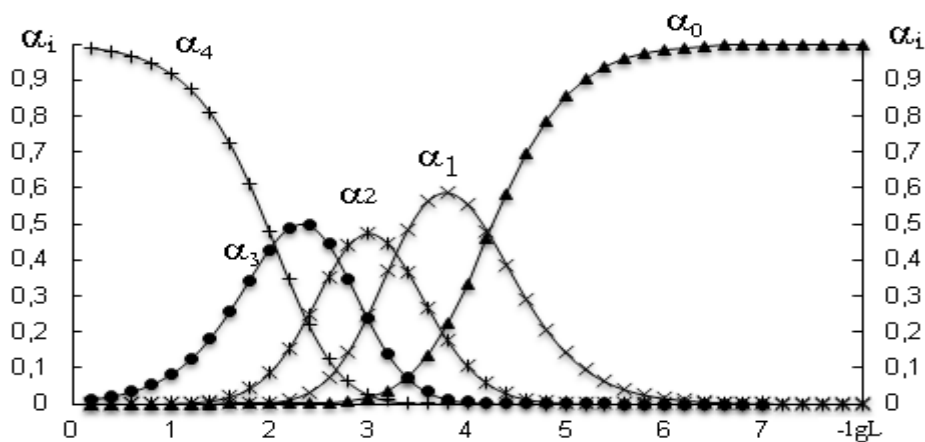


Рисунок 33 - Выход комплексных форм в системе $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$ -N-ацетилтиомочевина-6 моль/л HCl при 288 К.

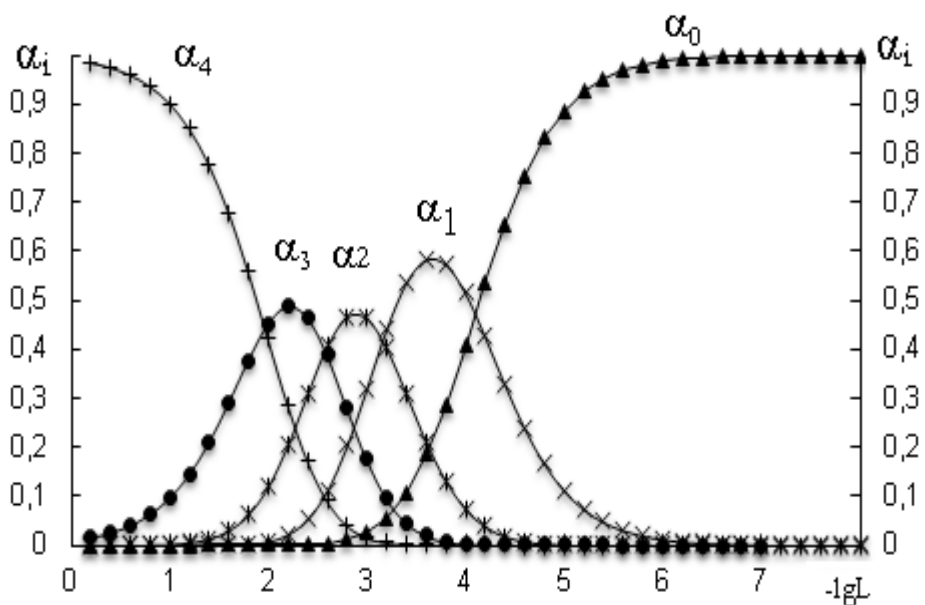


Рисунок 34 - Выход комплексных форм в системе $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$ -N-ацетилтиомочевина-6 моль/л HCl при 298 К.

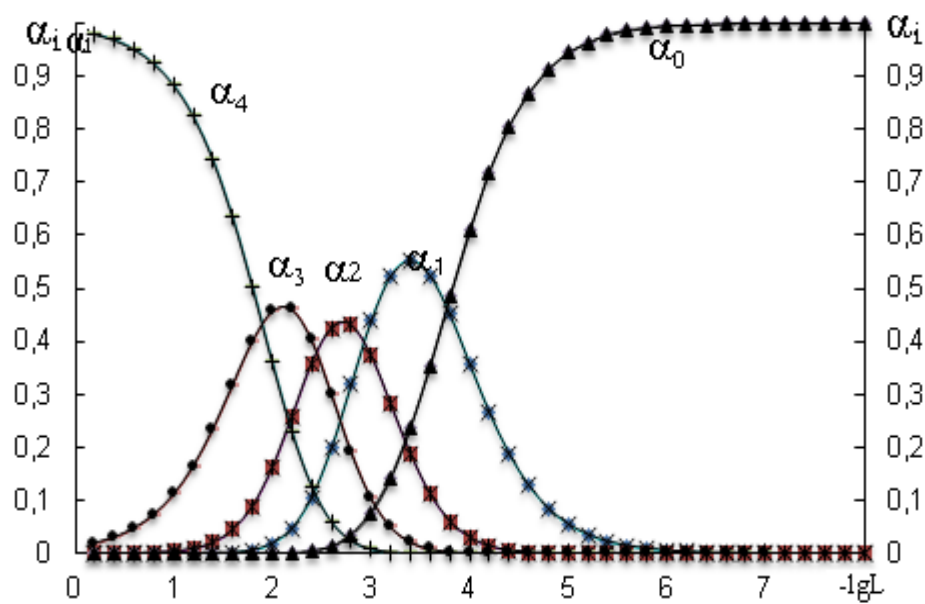


Рисунок 35 - Выход комплексных форм в системе $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$ -N-ацетилтиомочевина-6 моль/л HCl при 308 К.

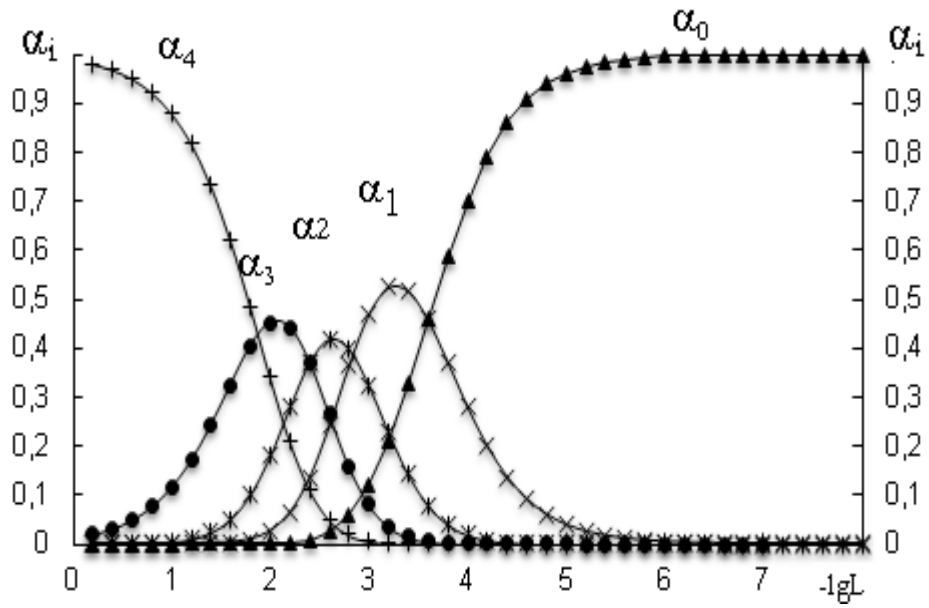


Рисунок 36 - Выход комплексных форм в системе $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$ -N-ацетилтиомочевина-6 моль/л HCl при 318 К.

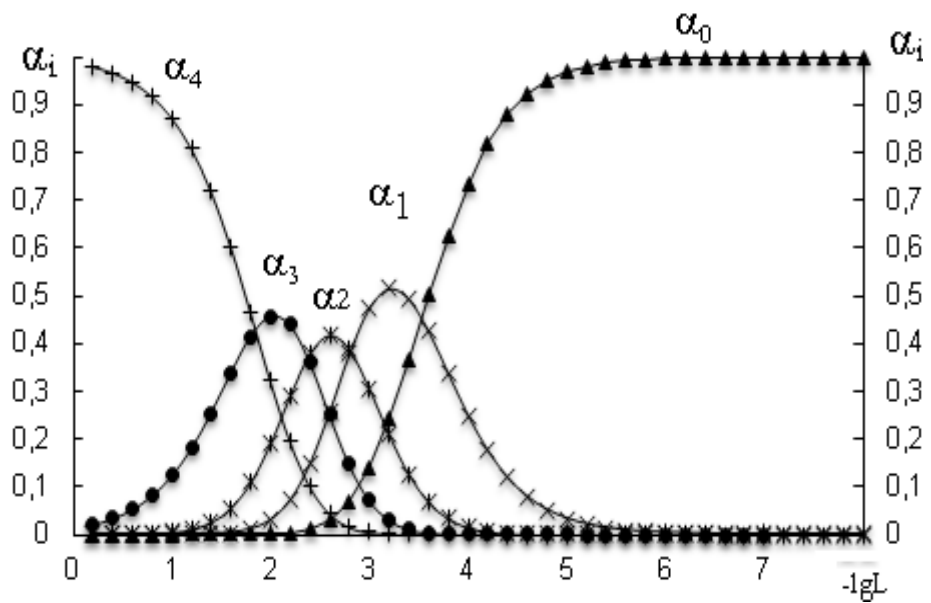


Рисунок 37 - Выход комплексных форм в системе $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$ -N-ацетилтиомочевина-6 моль/л HCl при 328 К.

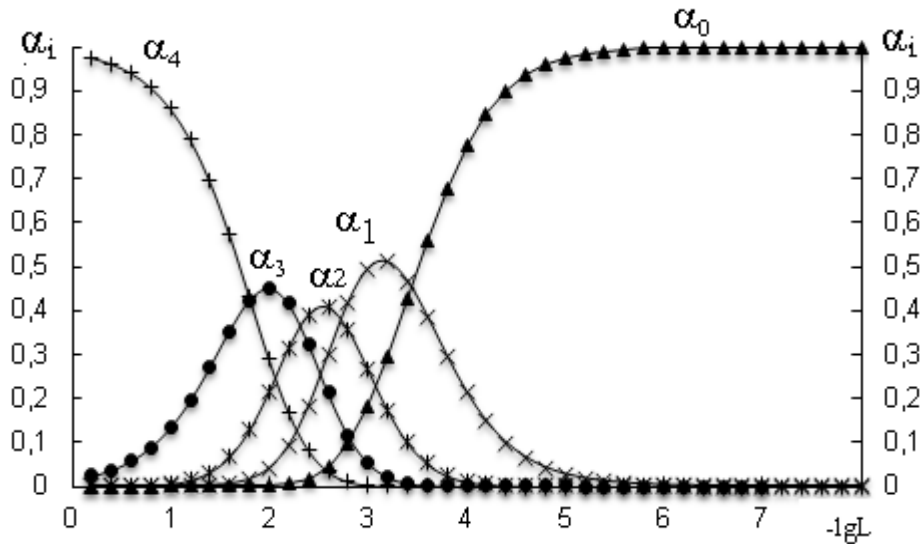


Рисунок 38 - Выход комплексных форм в системе $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$ -N-ацетилтиомочевина-6 моль/л HCl при 338 К

В таблице 30 представлены величины α_i^{max} при $-\lg[L]$ для различных температур.

Таблица 30 - Величины α_i^{max} при $-\lg[L]$ в интервале 273-338К для N-ацетилтиомочевинных комплексов рения(V) в среде 6 моль/л HCl

Состав соединения	Значение $-\lg L$ при α_i^{max}						
	273	288	298	308	318	328	338
$[\text{ReOLCl}_4]^-$	4,4	3,8	3,6	3,4	3,4	3,2	3,0
$[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$	3,4	3,0	2,8	2,8	2,6	2,4	2,4
$[\text{ReOL}_3\text{Cl}_2]^+$	2,8	2,6	2,6	2,5	2,4	2,2	2,2
$[\text{ReOCl}_4]^{2-}$	0,8	0,8	0,8	0,7	0,6	0,6	0,4

Данные таблицы 30 показывают, что возрастание температуры приводит к смещению α_i^{max} в сторону больших значений равновесной концентрации N-ацетилтиомочевины для всех комплексных форм, которые образуются в системе $[\text{ReOCl}_5]^{2-}$ -N-ацетилтиомочевина-6 моль/л HCl. Например, выход для монозамещенного комплекса максимум проявляется при $-\lg[L]=4,4$, а при 338 К=3,0.

4.3. Исследование процесса комплексообразования Re(V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl

Полученные экспериментальные результаты по определению функции образования для N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) в среде 5 моль/л HCl представлены в таблицах 31-37.

Таблица 31 - Функция образования N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) в среде 5 моль/л HCl при 273 К

$C_{\text{Re}} \cdot 10^3$	$C_{\text{L}} \cdot 10^2$	ΔE , мВ	$[\text{L}] \cdot 10^4$	\bar{n}
моль/л				
5,14	2,32	22,2	37,03	3,79
6,31	2,27	28,8	27,71	3,17
7,43	2,23	37,7	18,81	2,76
8,52	2,19	46,9	12,61	2,43
9,57	2,16	56,2	8,42	2,17
10,59	2,13	64,8	5,79	1,95
11,57	2,09	71,4	4,34	1,77
13,44	2,02	80,5	2,90	1,48
15,19	1,96	92,2	1,73	1,28
16,84	1,90	97,1	1,39	1,12
17,63	1,87	109,8	0,80	1,06
19,86	1,79	116,7	0,58	0,90
21,24	1,74	122,8	0,44	0,82
22,55	1,69	126,3	0,38	0,75
24,39	1,63	129,8	0,32	0,67
26,09	1,57	132,8	0,28	0,60
28,65	1,48	137,8	0,22	0,51
30,94	1,39	139,8	0,19	0,45

Таблица 32 - Функция образования N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) в среде 5 моль/л HCl при 288К

$C_{\text{Re}} \cdot 10^3$	$C_{\text{L}} \cdot 10^2$	ΔE , мВ	$[\text{L}] \cdot 10^4$	\bar{n}
моль/л				
5,17	2,32	27,0	32,07	3,86
6,35	2,27	37,0	21,24	3,25
7,49	2,23	47,0	14,07	2,80

8,58	2,19	56,0	9,70	2,44
9,64	2,16	64,0	6,97	2,17
10,66	2,12	71,0	5,21	1,94
11,65	2,09	78,5	3,82	1,76
12,61	2,05	85,1	2,90	1,60
13,54	2,02	90,8	2,290	1,47
14,43	1,99	95,3	1,89	1,36
15,30	1,99	99,3	1,60	1,27
16,14	1,93	102,9	1,37	1,18
17,75	1,87	104,4	1,27	1,05
19,27	1,82	109,4	1,03	0,94
20,71	1,76	113,9	0,84	0,85
22,06	1,72	117,5	0,72	0,77
23,34	1,67	120,8	0,62	0,71
24,56	1,63	123,4	0,55	0,66
26,27	1,57	126,0	4,88	0,59
27,86	1,51	130,0	0,41	0,54
29,34	1,46	134,0	0,34	0,50
30,27	1,43	136,0	0,31	0,47
31,16	1,39	141,0	0,25	0,45

Таблица 33 - Функция образования N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) в среде 5 моль/л HCl при 298K

$C_{Re} \cdot 10^3$	$C_L \cdot 10^2$	ΔE , мВ	$[L] \cdot 10^4$	\bar{n}
моль/л				
5,44	2,36	19,6	44,81	3,51
7,12	2,32	26,6	33,81	2,78
8,75	2,27	34,6	24,54	2,32
10,30	2,32	39,1	20,41	1,97
11,81	2,20	45,8	15,59	1,73
13,26	2,16	52,0	12,14	1,53
16,03	2,10	61,8	8,15	1,25
18,62	2,02	69,6	5,92	1,053
21,05	1,96	76,6	4,44	0,91
23,34	1,90	79,6	3,89	0,80
25,49	1,84	82,6	3,41	0,71
27,52	1,79	85,6	2,99	0,64
32,12	1,67	88,6	2,57	0,51

36,15	1,57	94,6	1,97	0,43
39,71	1,48	99,6	1,57	0,37
45,71	1,32	100,6	1,43	0,29
48,26	1,26	102,6	1,29	0,26
50,57	1,20	104,6	1,17	0,23

Таблица 34 - Функция образования N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) в среде 5 моль/л HCl при 308K

$C_{Re} \cdot 10^3$	$C_L \cdot 10^2$	ΔE , мВ	$[L] \cdot 10^4$	\bar{n}
моль/л				
5,17	2,32	24,0	38,78	3,73
6,35	2,27	31,0	29,58	3,11
7,49	2,23	37,6	22,90	2,68
8,58	2,19	44,6	17,47	2,35
9,64	2,16	52,2	13,03	2,10
10,66	2,12	59,4	9,87	1,90
11,65	2,09	66,0	7,65	1,72
12,61	2,05	71,4	6,20	1,58
13,54	2,02	73,0	5,79	1,45
15,30	1,96	76,9	4,92	1,25
16,14	1,93	81,0	4,19	1,17
16,96	1,90	84,5	3,65	1,10
17,75	1,87	87,5	3,24	1,03
18,52	1,84	90,5	2,87	0,98
19,273	1,82	93,5	2,55	0,93
20,00	1,79	96,5	2,26	0,88
20,71	1,76	98,0	2,12	0,84
21,39	1,74	101,0	1,88	0,80
22,71	1,69	105,0	1,60	0,74
25,15	1,61	106,0	1,50	0,63
27,34	1,53	110,0	1,26	0,55
29,34	1,46	113,0	1,20	0,49
31,16	1,39	110,0	1,10	0,44

Таблица 35 - Функция образования N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) в среде 5 моль/л HCl при 318K

$C_{Re} \cdot 10^3$	$C_L \cdot 10^2$	$\Delta E, \text{ мВ}$	$[L] \cdot 10^4$	\bar{n}
моль/л				
5,14	2,32	17,0	51,20	3,51
6,31	2,27	21,6	42,90	2,93
7,43	2,23	26,0	36,22	2,52
8,52	2,19	30,6	30,35	2,22
9,57	2,16	35,3	25,35	1,99
10,59	2,12	39,9	21,25	1,80
11,57	2,09	43,9	18,22	1,65
12,52	2,05	46,2	16,61	1,51
13,44	2,02	49,5	14,61	1,39
14,33	1,98	53,3	12,62	1,30
15,19	1,96	56,2	11,26	1,21
16,84	1,90	56,3	11,05	1,06
18,39	1,84	61,3	9,07	0,95
19,86	1,79	68,2	6,95	0,87
21,24	1,74	68,9	6,68	0,79
22,55	1,70	70,9	6,13	0,72
23,79	1,65	72,3	5,75	0,67
24,97	1,61	73,6	5,41	0,62
26,09	1,57	78,3	4,50	0,58
28,65	1,48	81,7	3,86	0,50
30,06	1,43	82,6	3,67	0,46

Таблица 36 - Функция образования N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) в среде 5 моль/л HCl при 328 K

$C_{Re} \cdot 10^3$	$C_L \cdot 10^2$	$\Delta E, \text{ мВ}$	$[L] \cdot 10^4$	\bar{n}
моль/л				
5,14	2,32	20,7	44,74	3,64
6,31	2,27	27,3	34,85	3,05
7,43	2,23	34,3	26,75	2,65
8,52	2,19	39,0	22,34	2,31
9,57	2,16	44,0	18,46	2,06
10,59	2,12	48,0	15,82	1,85
11,57	2,09	54,0	12,60	1,69
12,52	2,05	57,0	11,20	1,55

13,44	2,20	62,0	9,26	1,43
14,33	1,99	66,0	7,94	1,33
15,19	1,96	69,0	7,06	1,24
16,84	1,90	72,0	6,23	1,09
18,39	1,84	74,0	5,71	0,97
19,86	1,79	77,0	5,04	0,88
21,24	1,74	82,0	4,14	0,80
22,55	1,69	86,0	3,53	0,73
23,79	1,65	88,0	3,24	0,68
24,97	1,61	91,0	2,87	0,63
26,09	1,57	96,0	2,36	0,59
28,65	1,48	101,0	1,91	0,51
30,06	1,43	106,0	1,56	0,46

Таблица 37 - Функция образования N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) в среде 5 моль/л HCl при 338 К

$C_{Re} \cdot 10^3$	$C_L \cdot 10^2$	$\Delta E, \text{ мВ}$	$[L] \cdot 10^4$	\bar{n}
3,95	2,36	10,5	67,02	4,27
5,17	2,32	16,0	54,98	3,41
6,35	2,27	20,0	47,49	2,83
7,49	2,23	25,0	39,65	2,45
8,58	2,19	31,0	31,99	2,18
9,64	2,16	35,0	27,65	1,95
10,66	2,12	39,0	23,90	1,76
11,65	2,09	44,0	19,96	1,62
12,61	2,05	48,0	17,26	1,49
13,54	2,02	52,0	14,93	1,38
14,43	1,99	55,0	13,36	1,28
16,14	1,93	57,0	12,28	1,12
17,75	1,87	63,0	9,85	1,00
19,27	1,82	68,0	8,17	0,90
20,71	1,77	73,0	6,79	0,82
22,06	1,72	77,0	5,84	0,75
23,34	1,67	80,0	5,19	0,69
24,56	1,63	84,0	4,47	0,64
26,27	1,57	87,0	3,96	0,58
28,86	1,48	91,0	3,35	0,50

Построенные на основании данных потенциметрического титрования кривые образования оксохлоро-N-ацетилтиомочевинных комплексов рения(V) в среде 5 моль/л HCl при различных температурах представлены на рисунке 39.

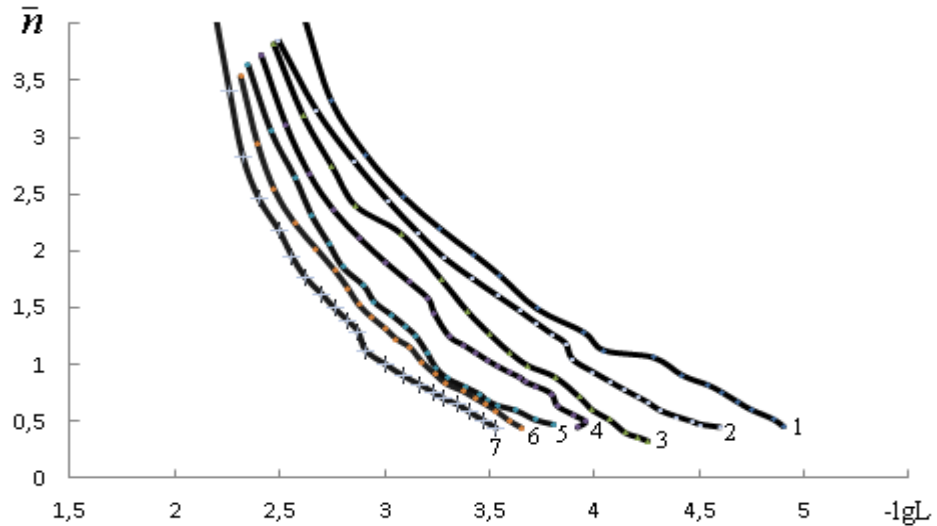


Рисунок 39 - Зависимости $\bar{n} = f(-\lg[L])$ для оксохлоро-N-ацетилтиомочевинных комплексов рения(V) в среде 5 моль/л HCl при температурах:

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

Из рисунка 39 видно, что кривые образования оксохлоро-N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) с повышением температуры смещаются в сторону меньших значений $-\lg[L]$ и независимо от температуры опыта в системе $H_2[ReOCl_5]$ -N-ацетилтиомочевина-5 моль/л HCl образуются четыре комплексные формы. Оцененные из кривых образований значения pK_i всех комплексных форм приведены в таблице 38.

Таблица 38 - Значения pK_i (K_i) оксохлоро-N-ацетилтиомочевинных комплексов рения(V) в среде 5 моль/л HCl

T, K	pK_1	(K_1)	pK_2	(K_2)	pK_3	(K_3)	pK_4	(K_4)
273	4,86	72443,60	3,70	5011,87	3,10	1258,92	2,67	467,73
288	4,45	28183,83	3,58	3801,89	2,93	851,14	2,61	407,38
298	4,10	12589,25	3,35	2238,72	2,80	630,96	2,54	346,74
308	3,94	8709,63	3,21	1621,81	2,66	457,09	2,44	275,42
318	3,73	5370,32	2,97	933,25	2,60	398,11	2,40	251,19
328	3,59	3890,45	2,88	758,58	2,50	316,23	2,32	208,93
338	3,47	2951,21	2,76	575,44	2,39	245,47	2,25	177,83

Данные таблицы 38 указывают на неоднозначность влияния температуры на величины ступенчатых констант образований N-ацетилтиомочевинных комплексов рения(V). Например, значения pK_1 при возрастании температуры от 273К до 338К снижаются в 1,40 раза, а величины pK_2 , pK_3 , pK_4 соответственно в 1,34, 1,30 и 1,19 раза.

Сравнение величин pK_i , найденных в среде 6 моль/л HCl, со значениями pK_i , найденными в среде 5 моль/л HCl, показывает, что снижение концентрации хлороводородной кислоты на 1 моль/л способствует возрастанию значений величин pK_i всех комплексных частиц. Например, величина pK_1 при 298 К возрастает от 4,10 до 4,25, а величины pK_2 , pK_3 , pK_4 увеличиваются соответственно в 0,93, 0,90 и 0,87 раза.

Разности в величинах pK_i при переходе от 6 моль/л HCl к 5 моль/л HCl представлены в таблице 39.

Таблица 39 - Величины ΔpK_i для оксохлоро-N-ацетилтиомочевинных комплексов рения(V) при переходе от 6 моль/л HCl к 5 моль/л HCl

T, K	$-\Delta pK_1$	$-\Delta pK_2$	$-\Delta pK_3$	$-\Delta pK_4$
273	0,1	0,05	0,18	0,23
288	0,35	0,36	0,3	0,29
298	0,15	0,25	0,28	0,28
308	0,33	0,34	0,28	0,23
318	0,28	0,26	0,23	0,2
328	0,22	0,18	0,16	0,14
338	0,19	0,15	0,12	0,09

Сравнение величин pK_i оксохлоро-N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) с величинами pK_i тиомочевинных комплексов в среде 5 моль/л HCl [87] показывает, что по устойчивости N-ацетилтиомочевинные комплексы превосходят тиомочевинных комплексов независимо от температуры опыта. Так, величины pK_1 , pK_2 , pK_3 и pK_4 при температуре 298К для тиомочевинного комплекса равны 3,98, 2,90, 2,01 и 1,63, тогда как для оксохлоро-N-ацетилтиомочевинного комплекса эти величины составляют 4,10, 3,35, 2,80 и 2,54 соответственно.

Величины pK_i оксохлорокомплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl, определенные из кривых образования, были уточнены с использованием уравнения приведенного на странице 94.

Уточненные величины pK_i^* комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl представлены в таблице 40.

Таблица 40 - Уточненные величины pK_i^* оксохлоридных комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl

T, K	pK_1^*	(K [*])	pK_2^*	(K [*])	pK_3^*	(K [*])	pK_4^*	(K [*])
273	4,93	85113,80	3,81	6456,54	3,14	1380,38	2,43	269,15
288	4,57	37153,52	3,64	4365,16	3,00	1000	2,34	218,78
298	4,25	17782,79	3,41	2570,39	2,86	724,43	2,25	177,83
308	4,10	12589,25	3,27	1862,09	2,73	5370,03	2,13	134,90
318	3,88	7585,77	3,10	1258,92	2,63	426,58	2,08	120,23
328	3,75	5623,41	2,99	977,24	2,54	346,74	1,99	97,72
338	3,63	4265,79	2,88	758,58	2,44	275,42	1,90	79,43

На рисунке 40 приведены зависимости pK_i^* от количества присоединенных молекул N-ацетилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl при различных температурах.

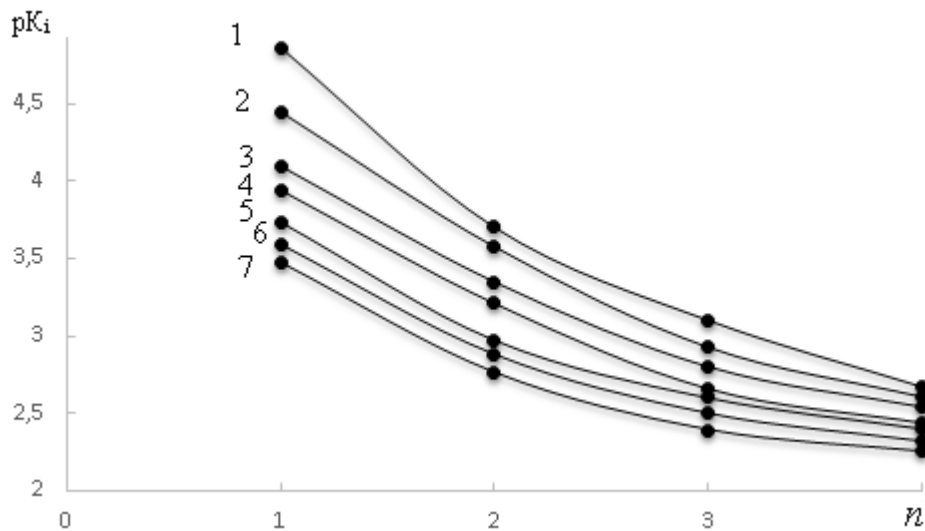


Рисунок 40 - Кривые зависимостей pK_i^* от n для оксохлороацетилтиомочевинных комплексов рения (V) в среде 5 моль/л HCl: 1-273K; 2-288K; 3-298K; 4-308K; 5-318K; 6-328K; 7-338K.

С использованием уточненных значений pK_i^* построили зависимости $pK_i^* = f(1/T)$, которые для всех четырех комплексных форм, образующихся в системе $H_2[ReOCl_5]$ -N-ацетилтиомочевина-5 моль/л HCl имели прямолинейный характер (рисунок 41).

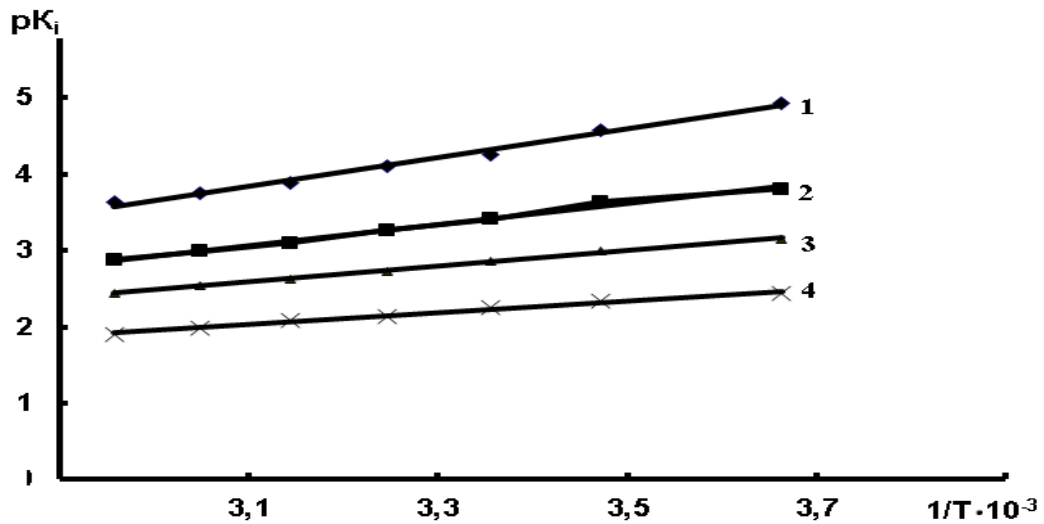


Рисунок 41 - Зависимость $pK_i^* = f(1/T)$ для N-ацетилтиомочевинных комплексов рения(V) в среде 5 моль/л HCl: 1- pK_1 , 2- pK_2 , 3- pK_3 , 4- pK_4 .

Найденные величины термодинамических функций процессов образования N-ацетилтиомочевинных комплексов рения(V) в среде 5 моль/л HCl приведены в таблице 41.

Таблица 41 - Термодинамические функции процесса образования N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) в среде 5 моль/л HCl

Состав соединения	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)
$[ReOLCl_4]^-$	-35,97	-24,65	-38,00
$[ReOL_2Cl_3]$	-26,43	-19,50	-23,26
$[ReOL_3Cl_2]^+$	-19,51	-16,26	-10,89
$[ReOCIL_4]^{2-}$	-14,67	-12,70	-6,61

На рисунках 42, 43 и 44 приведены зависимости термодинамических характеристик (ΔH , ΔG , ΔS) процесса комплексообразования рения (V) с N – ацетилтиомочевинной от количества присоединенных молекул органического лиганда в средах 6 моль/л и 5 моль/л HCl.

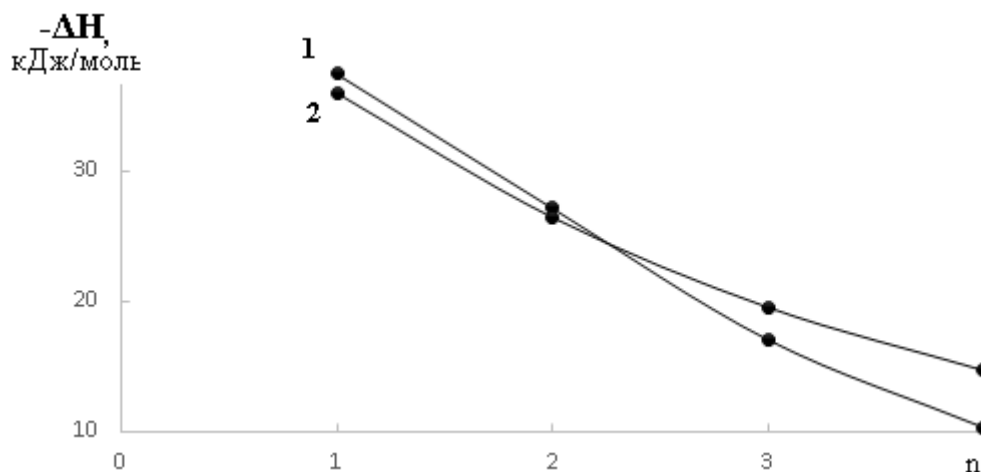


Рисунок 42 - Зависимость ΔH от n для оксохлоро-N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) в средах: 1 – 6 моль/л HCl; 2 – 5 моль/л HCl.

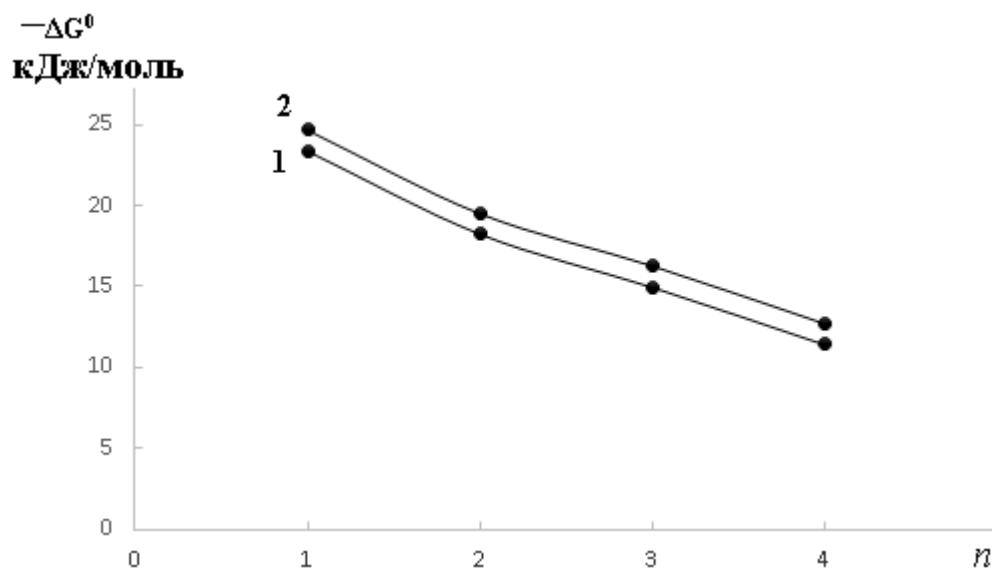


Рисунок 43 - Зависимость $\Delta G=f(n)$ для оксохлоро-N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) в средах: 1 – 6 моль/л HCl; 2 – 5 моль/л HCl.

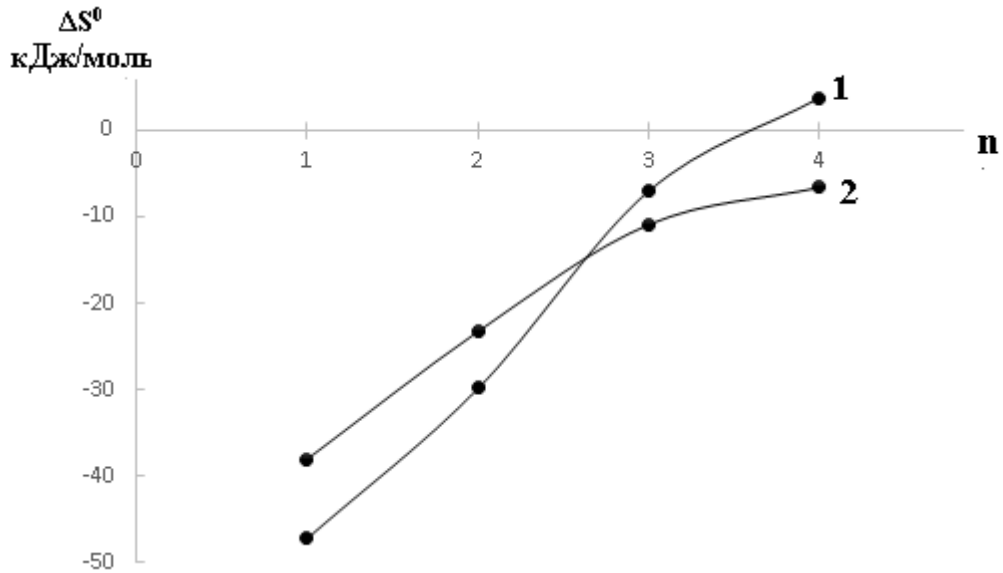


Рисунок 44 - Зависимость ΔS от n для оксохлоро-N-ацетилтиомочевинного комплекса рения (V) в средах: 1- 6 моль/л HCl; 2 - 5 моль/л HCl.

Из данных рисунка 43 видно, что величина ΔG с увеличением количества молей присоединенной N-ацетилтиомочевины почти прямолинейно увеличивается. Аналогичная зависимость наблюдается также и для величины ΔH . Величины ΔS с увеличением числа n значительно возрастают.

С целью определения области доминирования комплексных форм, которые образуются в системе $H_2[ReOCl_5]$ – N-ацетилтиомочевина-5моль/л HCl при различных температурах построили кривые их распределения (рисунки 45-51) и находили максимумы выхода равновесных комплексных форм (α_i^{max}) (таблица 42).

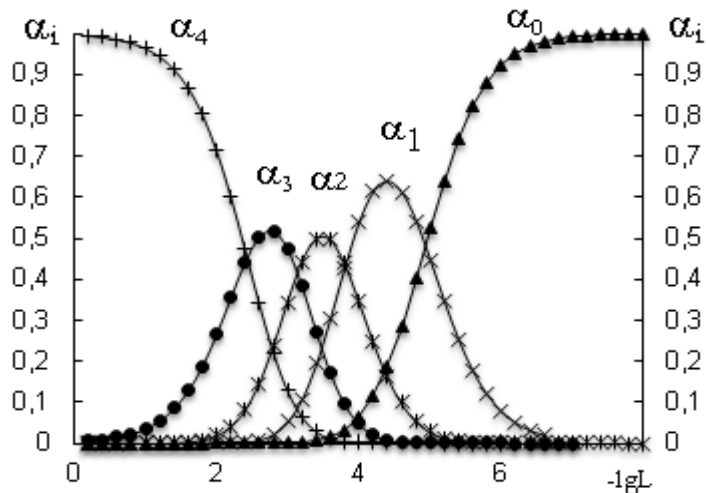


Рисунок 45 - Кривые распределения комплексов рения(V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl при температуре 273 К.

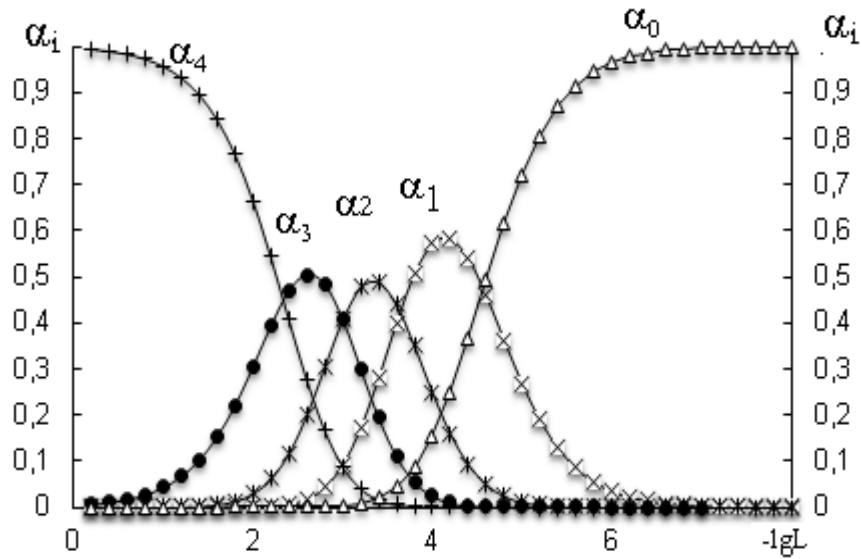


Рисунок 46 - Кривые распределения комплексов рения(V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl при температуре 288 К.

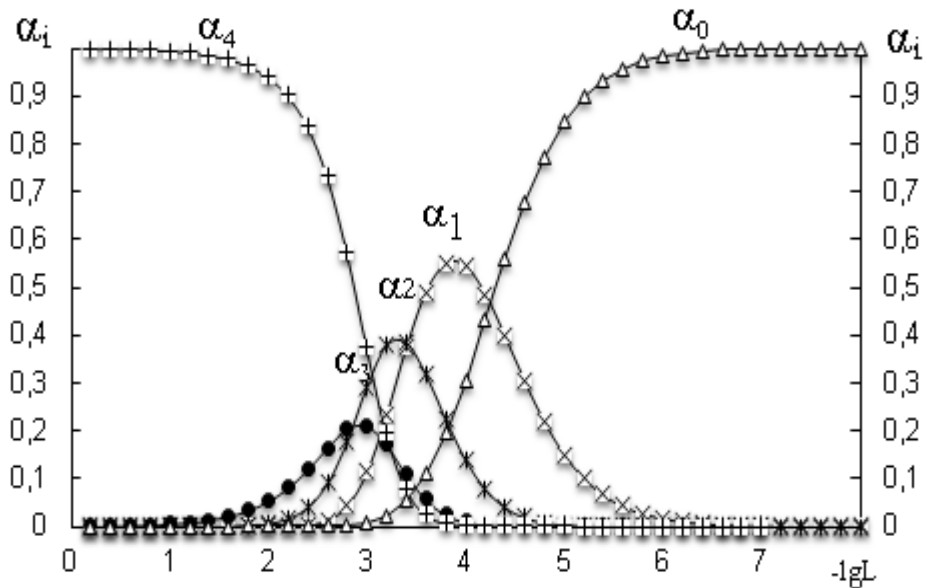


Рисунок 47 - Кривые распределения комплексов рения(V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl при температуре 298 К.

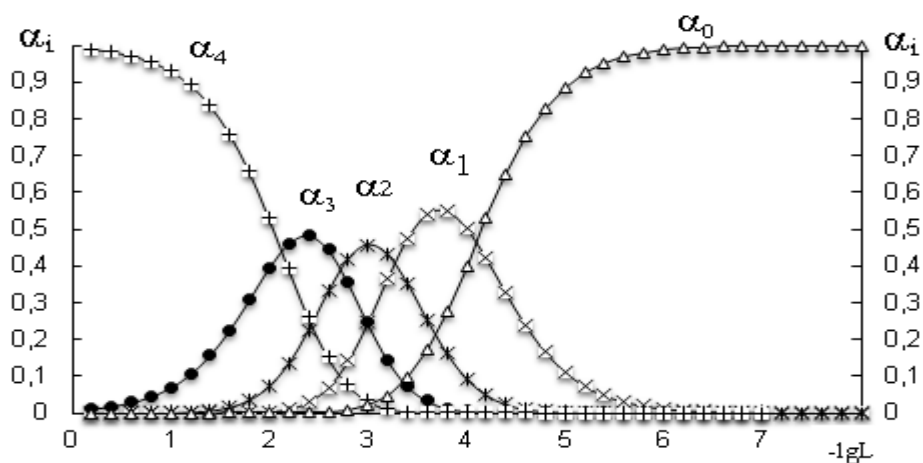


Рисунок 48 - Кривые распределения комплексов рения(V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl при температуре 308 К.

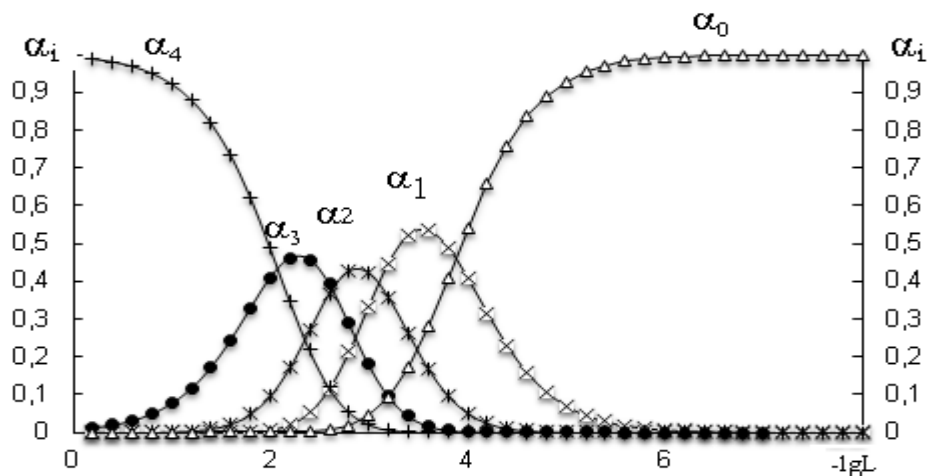


Рисунок 49 - Кривые распределения комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl при температуре 318 К.

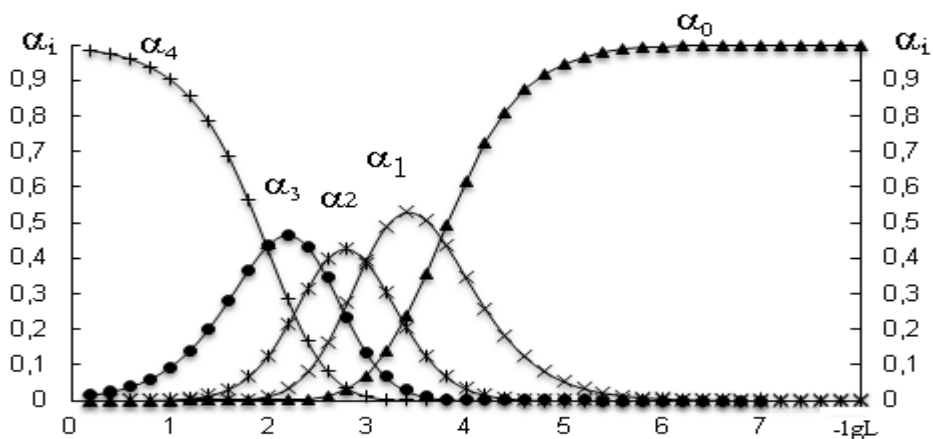


Рисунок 50 - Кривые распределения комплексов рения(V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl при температуре 328 К.

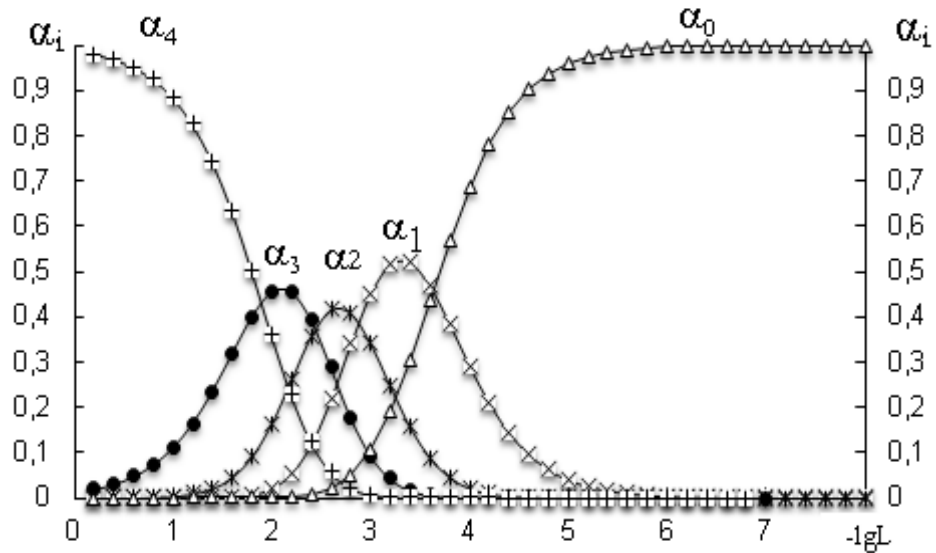


Рисунок 51 - Кривые распределения комплексов рения(V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 5 моль/л HCl при температуре 338 К.
Таблица 42 - Зависимость положения максимума выхода равновесных комплексных форм при различных температурах для оксохлоро-N-ацетилтиомочевинных комплексов рения(V) в среде 5 моль/л HCl

Состав соединения	Значение $-\lg L$ при α_i^{\max}						
	273	288	298	308	318	328	338
$[\text{ReOLCl}_4]^-$	4,4	4,2	4,0	3,8	3,6	3,4	3,4
$[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]$	3,5	3,4	3,4	3,0	3,0	2,8	2,8
$[\text{ReOL}_3\text{Cl}_2]^+$	2,8	2,6	3,0	2,4	2,2	2,2	2,2
$[\text{ReOCl}_4]^{2-}$	0,6	0,6	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4

Из данных таблицы 42 вытекает, что при возрастании температурного фактора величина α_i^{\max} смещается в сторону более высоких значений равновесной концентрации N-ацетилтиомочевины. Эти данные могут быть учтены для установления оптимальных условий при осуществлении синтезов с целью выделения из раствора 5 моль/л HCl определенных комплексных форм.

Таким образом, при выполнении исследований по данной главе нами был разработан новый лигандный электрод на основе N-ацетилтиомочевины и ее окисленной формы. Определено значение реального потенциала этой окислительно-восстановительной системы при 298К, которая оказалась равной 224 мВ. Определены константы образования всех комплексных частиц, которые

образуются в процессе взаимодействия $\text{H}_2[\text{ReOCl}_5]$ с N-ацетилтиомочевинной в средах 6 моль/л и 5 моль/л HCl. Установлено, что снижение концентрации HCl от 6 моль/л до 5 моль/л приводит к возрастанию величин всех ступенчатых констант образований оксохлоридных комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной. Показано, что величина ΔH с увеличением количества координированных молекул N-ацетилтиомочевинной как в среде 6 моль/л HCl, так и в среде 5 моль/л HCl становится менее отрицательной, т.е. не зависимо от концентрации HCl с возрастанием количества координированных молекул лиганда экзотермичность процесса комплексообразования уменьшается. Величины ΔS и ΔG также с увеличением количества координированных молекул N-ацетилтиомочевинной становятся менее отрицательными. На основании данных кривых образований определяли области доминирования тех или иных комплексных форм. Сделан вывод о том, что с увеличением температуры величины α_i^{max} смещаются в сторону больших значений равновесной концентрации N-ацетилтиомочевинной. Выявлено, что введение ацетильной группы в состав тиомочевинной снижает величину стандартного потенциала окислительно-восстановительной системы. При этом происходит возрастание величин всех ступенчатых констант образований комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинной.

ГЛАВА V. ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ(V) с N-АЦЕТИЛТИОМОЧЕВИНОЙ

Известно, что некоторые тионсодержащие соединения, а также ряд координационных соединений переходных металлов, проявляют хорошие светостабилизирующие и антистатические свойства в отношении полимерных и полимерно-композиционных материалов [134,135]. Имеются сведения о том, что при введении в состав полимерных материалов некоторых соединений металлов, например, аммиачного раствора оксида меди (II) донорные атомы соответствующих функциональных групп полимера могут участвовать в образовании донорно-акцепторных связей с ионами металла, то есть комплексообразователя. Примером подобных реакций может служить то, что при растворении целлюлозы в аммиачном растворе оксида меди (II) происходит реакция комплексообразования [136]. Вероятно, при этом происходит комплексообразование между ионами меди (2+) и атомами кислорода молекулы целлюлозы. Коноваловой Г.И. [116] еще в 1972 году было показано влияние некоторых соединений рения, молибдена и церия на термическую устойчивость поливинилспиртовых волокон. Автором [136] был изучен процесс взаимодействия ионов Hg(2+), Pb(2+), Bi(2+), Cr(6+), V(5+) с рядом тиоамидированных полимерных лигандов. Присяжнюком А.И. [137] был сделан очень важный вывод о том, что светостабилизирующий эффект координационных соединений значительно превосходит эффект некоординированных ароматических аминов. Из данных, представленных в [137] также вытекает, что эффективность действия комплексов как светостабилизаторов во времени является более продолжительными, по сравнению с несвязанными лигандами из числа аминов. В связи с этим, нами проводились исследования по изучению влияния не только некоординированного лиганда, то есть N-ацетилтиомочевины, но и хлоридного комплекса рения (V) с ней на светостойкость и электризуемость диацетат целлюлозы.

5.1. Влияние N-ацетилтиомочевины на светостойкость диацетата целлюлозы

Полученные экспериментальные результаты по изучению влияния ультрафиолетовых лучей, имеющих длину волны равной 254 нм на разрывную прочность ДАЦ и ДАЦ, содержащую различные концентрации N-ацетилтиомочевины приведены в таблице 43.

Таблица 43 - Влияние УФ-облучения с $\lambda=254$ нм на разрывную прочность исходного ДАЦ, содержащий различные концентрации N-ацетилтиомочевины

Концентрация добавки, %	Разрывная прочность, мПа							
	Время облучения, час							
	0	1	2	3	5	10	15	20
0	107	94	89	70	62	42	35	26
0,01	106	96	89	71	63	46	40	29
0,05	109	96	90	73	64	48	42	30
0,1	107	97	91	75	66	49	43	32
0,5	105	98	92	76	67	51	45	34
1,0	108	99	93	77	68	53	47	35
2,0	109	100	96	80	70	55	49	38
3,0	109	105	97	83	71	57	51	41

Данные таблицы 43 показывают, что введение в состав диацетат целлюлозы N-ацетилтиомочевины в концентрациях 0,01-3,0% от ее массы существенно не оказывает влияние на её исходную разрывную прочность, однако при этом наблюдается определённый светостабилизирующий эффект органической добавки. Так, для образцов ДАЦ, содержащих 0,01% N-ацетилтиомочевины после двадцатичасового УФ-облучения величина разрывной прочности пленки из ДАЦ уменьшается от 106 до 29 мПа, т.е. в 3,65 раза, тогда как при облучении ДАЦ без добавки величина σ_p снижается от 107 до 26 мПа, т.е. в 4,11 раз. Эти данные свидетельствуют о том, что при введении в состав ДАЦ 0,01% N-ацетилтиомочевины его светостойкость возрастает в 1,13 раза. На основании данных таблицы 40 можно заключить, что с увеличением концентрации N-ацетилтиомочевины светостойкость образцов ДАЦ к воздействию УФ-облучения возрастает. Эти данные могут свидетельствовать об экранирующем действии N-ацетилтиомочевины на стойкость ДАЦ к действию УФ-облучения.

5.2. Влияние N-ацетилтиомочевины на электризуемость диацетат целлюлозы

Известно, что некоторые серусодержащие органические соединения оказывают определённое влияние на электризуемость материалов на основе диацетатов целлюлозы. В этой связи, нами были проведены исследования по изучению различных концентраций N-ацетилтиомочевины на электризуемость ДАЦ.

В таблице 44 представлены результаты по изучению влияния различных концентраций N-ацетилтиомочевины на электризуемость ДАЦ.

Таблица 44 - Зависимость величины статического заряда на поверхности ДАЦ от времени и процентного содержания N-ацетилтиомочевины

τ, мин	Величина статического заряда, у.е.				
	Концентрация N-ацетилтиомочевины, %				
	0	0,01	0,5	1,0	2,0
0	45,1	38,8	36,9	29,8	22,9
0,5	37,0	36,1	34,2	27,4	21,7
1,0	34,9	32,8	30,6	25,4	20,2
1,5	33,8	32,4	29,7	23,8	19,8
2,0	32,4	31,8	28,2	20,8	16,9
2,5	31,4	30,9	26,3	19,1	15,8
3,0	31,2	30,7	25,0	18,2	14,9
3,5	31,0	30,5	23,4	16,8	12,8
4,0	30,8	30,4	20,9	15,9	12,0
4,5	30,6	30,2	20,0	15,1	11,6
5,0	30,2	30,0	18,2	14,8	11,1
5,5	29,8	28,0	17,6	13,9	10,8
6,0	29,6	26,4	16,8	12,6	10,3
6,5	29,7	25,9	16,0	12,1	9,9
7,0	28,9	24,8	15,8	11,9	9,4
7,5	29,8	23,3	15,2	11,6	9,2
8,0	29,9	22,6	14,0	11,1	8,9
9,0	29,7	21,9	12,9	10,8	8,1
10,0	29,8	21,6	12,7	10,7	8,0

Данные таблицы 44 показывают, что при введении в состав ДАЦ в качестве модифицирующей добавки 0,01% N-ацетилтиомочевина снижается его начальная электризуемость от 45,1 до 38,8 у.е., то есть в 1,16 раза. При дальнейшем увеличении процентного содержания N-ацетилтиомочевина его антистатическая активность в отношении ДАЦ возрастает. Пленки из ДАЦ, которые в своем составе имеют 2,0% N-ацетилтиомочевина по сравнению с полимером без добавки, имеют в 1,97 раз меньшую электризуемость. Спад заряда с поверхности плёнок, не содержащих добавки N-ацетилтиомочевина происходит медленно и достигает практически постоянного значения по истечении 5,5 минут. При этом сохраняется относительно высокое значение величины статического заряда на поверхности образцов. Для образцов ДАЦ, содержащих различные концентрации добавки наблюдается спад заряда с более высокой скоростью. Причём с возрастанием концентрации добавки скорость спада заряда увеличивается. Так для образцов, содержащих 2,0% добавки в течение 6,0 минут величина статического заряда снижается от 22,9 у.е. до 10,3 у.е., то есть в 2,22 раза, а в течение 10 минут, происходит снижение условного заряда в 2,86 раз. Другими словами, N-ацетилтиомочевина обладает хорошими антистатическими свойствами в отношении ДАЦ.

Таким образом, на основании проведённых исследований можно сделать вывод о том, что N-ацетилтиомочевина проявляет по отношению к диацетату целлюлозы не только светостабилизирующие, но и антистатические свойства.

5. 3. Влияние N-ацетилтиомочевина на радиационную стойкость диацетат целлюлозы

Плётки из ДАЦ после их приготовления были высушены в вакуумном шкафу (вакуум 10^{-2} мм рт.ст.) при температуре 50°C и облучены различными дозами гамма-лучей. Источником γ -излучения служила камера РХМ- γ -20, Д- $0,19 \cdot 10^6$ Р/г.

В таблице 45 представлены полученные экспериментальные данные по изучению влияния γ -излучения на разрывную прочность исходного ДАЦ и ДАЦ, содержащей различные количества N-ацетилтиомочевины.

Таблица 45 - Зависимость разрывной прочности диацетатцеллюлозной плёнки от концентрации N-ацетилтиомочевины и дозы γ -излучения

Концентрация комплекса, %	Разрывная прочность, мПа							
	Доза γ -облучения, Рент/час $\cdot 10^4$							
	0	3,2	6,3	9,6	19,0	38,0	95,0	190,0
0	91	81	74	60	52	43	40	32
0,001	89	79	71	59	56	46	42	40
0,05	88	80	67	64	60	56	49	48
0,1	90	82	69	99	59	58	50	49
0,5	86	84	76	68	64	62	58	52
1,0	88	85	79	70	66	64	59	53
2,0	85	82	80	74	69	66	61	54
3,0	86	83	82	78	71	69	66	56

На основании данных таблицы 45 можно прийти к выводу о том, что в отношении диацетата целлюлозы N-ацетилтиомочевина ведет себя как стабилизатор, повышающий устойчивость этого материала к разрушающим воздействиям ультрафиолетовых лучей. Следует отметить, что на исходные механические свойства пленок из ДАЦ после введения добавки, то есть N-ацетилтиомочевины существенного влияния не оказывает. Установлено, что для образцов ДАЦ не содержащих в своём составе N-ацетилтиомочевину, с увеличением дозы облучения непрерывно уменьшается величина разрывной прочности. При дозе облучения $190 \cdot 10^4$ Рент/час образцы ДАЦ не содержащие добавку снижают свою исходную разрывную прочность от 91 мПа до 32 мПа, то есть в 2,84 раза. При этой дозе облучения образцы ДАЦ содержащие 3% N-ацетилтиомочевины снижают свою исходную прочность от 86 до 56 мПа, то есть в 1,53 раза. На основе этих экспериментальных данных можно заключить, что при этой концентрации вводимой добавки радиационная стойкость ДАЦ увеличивается почти в два раза. Выявлено, что с возрастанием концентрации N-

ацетилтиомочевини увеличивается стойкость диацетата целлюлозы к воздействию γ -радиации.

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

Поскольку одним из важных факторов светостабилизирующей активности координационных соединений является количество координируемого органического лиганда, поэтому в настоящей работе нами проводились исследования по изучению влияния двухзамещенного оксохлоридного комплексного соединения рения (V) с N-ацетилтиомочевинной на светостойкость диацетата целлюлозы.

В таблице 46 приведены полученные экспериментальные данные, которые показывают, как изменяется разрывная прочность диацетат целлюлозных пленок от времени воздействия УФ-излучения и концентрации содержащего в ее составе комплекса.

Таблица 46 - Зависимость разрывной прочности диацетатцеллюлозной пленки от концентрации комплекса $[\text{ReOCl}_3\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и времени УФ-облучения, где L-N-ацетилтиомочевина

Концентрация $[\text{ReOCl}_3\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, %	Разрывная прочность, мПа					
	Время облучения, час					
	0	2	5	10	15	20
0	97	83	64	50	38	29
0,001	106	108	112	103	39	35
0,05	109	119	125	120	110	68
0,1	106	113,3	127	114	97	67
0,5	103	139	133	121	94	66
1,0	111	118	114	97	87	64
3,0	113	121	110	97	84	59
5,0	112	117	104	96	64	57

Из данных таблицы 46 видно, что исходная разрывная прочность диацетатцеллюлозных пленок независимо от концентрации вводимого комплекса в первые часы воздействия УФ-облучения возрастают исходные значения разрывной прочности ДАЦ. Так, при введении 0,5% комплекса в течении

двухчасового УФ-облучения прочность ДАЦ возрастает от 103 мПа до 139 мПа, то есть в 1,25 раз. Наибольший светостабилизирующий эффект оказывает комплекс $[\text{ReOCl}_3\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в концентрации 0,01% от массы ДАЦ. При этом разрывная прочность ДАЦ в течении 5-часового УФ-облучения увеличивается от 1090 мПа до 1390 мПа, то есть в 1,27 раза. На основе данных таблицы 43 можно также сделать вывод о том, что в той или иной степени в первые пять часов УФ-облучения для образцов ДАЦ, которые содержат в своем составе комплексное соединение $[\text{ReOCl}_3\text{L}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где L-N-ацетилтиомочевина в концентрациях от 0,001% до 5,0% от массы полимера происходит возрастание их исходной разрывной прочности. Аналогичная закономерность в Таджикском национальном университете также была обнаружена для ДАЦ, содержащей комплексные соединения рения (V) с другими органическими лигандами, в частности с некоторыми производными имидазола. Следует отметить, что при введении N-ацетилтиомочевины, то есть некоординированного органического лиганда на кривой зависимости $\sigma_p=f(t)$ максимума при каких-либо концентрациях добавки не наблюдается. Кроме того, необходимо подчеркнуть, что при введении комплексных соединений других металлов с органическими и неорганическими лигандами максимумы на этих кривых не обнаруживаются. Этот факт может служить одним из особенностей комплексов рения (V) при их введении в состав полимеров и последующем их облучении.

5.5. Влияние оксохлоро-N-ацетилтиомочевинного комплекса рения (V) на электризуемость ДАЦ

Определенный интерес представлял изучение антистатического эффекта комплекса рения (V) с N-ацетилтиомочевинной. В таблице 47 приведены данные по влиянию различных концентраций комплекса состава $[\text{ReOCl}_2(\text{OH})\text{L}_2]$, где L-N-ацетилтиомочевина на электризуемость ДАЦ.

Таблица 47 - Влияние различных концентраций комплекса состава $[\text{ReOCl}_2(\text{OH})\text{L}_2]$ на электризуемость диацетат целлюлозы

τ , мин	Величина статического заряда, у.е.				
	Концентрация $[\text{ReOCl}_2(\text{OH})\text{L}_2]$, %				
	0	0,01	0,5	1,0	2,0
0	44,1	37,8	35,9	28,8	21,9
0,5	36,0	35,1	33,2	26,4	20,7
1,0	33,9	31,8	29,6	24,4	19,2
1,5	32,8	31,4	28,7	22,8	18,8
2,0	31,4	30,8	27,2	19,8	15,9
2,5	30,4	29,9	25,3	18,1	14,8
3,0	30,2	29,7	24,0	17,2	13,9
3,5	30,0	29,5	22,4	15,8	11,8
4,0	29,8	29,4	19,9	14,9	11,0
4,5	29,6	29,2	19,0	14,1	10,6
5,0	29,2	29,0	17,2	13,8	10,1
5,5	28,8	27,0	16,6	12,9	9,8
6,0	28,6	25,4	15,8	11,6	9,3
6,5	28,7	24,9	15,0	11,1	8,9
7,0	27,9	23,8	14,8	10,9	8,4
7,5	28,8	22,3	14,2	10,6	8,2
8,0	28,9	21,6	13,0	10,1	7,9
9,0	28,7	20,9	11,9	9,8	7,1
10,0	28,8	20,6	11,7	9,7	7,0

Из данных таблицы 47 видно, что введение в состав диацетатцеллюлозных пленок 0,01% оксо-гидрохлоридного комплекса рения (V) с N-ацетилтиомочевинной приводит к значительному снижению ее, начальной электризуемости, то есть от 37,8 у.е. до 20,6 у.е., почти в два раза. С увеличением концентрации указанного комплекса ее антистатическая активность в отношении ДАЦ возрастает. Например, введение 2,0% добавки комплекса в состав ДАЦ снижает ее электризуемость в течение 9 минут почти в 3 раза. Другими словами, комплексное соединение рения (V) с N-ацетилтиомочевинной обладает ярко выраженной антистатической активностью. Сравнение антистатических свойств некоординированной N-ацетилтиомочевинной с его рениевым комплексом состава

[ReO(OH)L₂Cl₂] показывает, что комплексное соединение обладает большим антистатическим действием по отношению к некоординированной N-ацетилтиомочевине.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез более тридцати новых координационных соединений рения (V) с N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидом, состав и строения которых, установлены на основании элементного анализа, а также потенциометрическими, ИК-спектроскопическими, дериватографическими и кондуктометрическими исследованиями.
2. ИК-спектроскопическими исследованиями показана сохранность связи $Re=O$ в составе синтезированных комплексов. Доказано, что молекулы N-ацетилтиомочевинной и 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазида к рению (V) координируются монодентатно посредством атома серы тионной группы. Сделан вывод о том, что одна координированная молекула органических лигандов находится в трансположении к кислороду ренильной группы, а в смешанном оксохлоро-ацетатном комплексе один из ионов ацетата находится в аналогичном положении.
3. Установлена обратимость нового лигандного электрода на основе N-ацетилтиомочевинной и ее окисленной формы, что позволяет использовать эту систему для изучения процессов комплексообразования ионов различных металлов с N-ацетилтиомочевинной. Оценено значение стандартного потенциала этой системы в среде 6 моль/л HCl.
4. С использованием разработанной новой окислительно-восстановительной системы, то есть нового лигандного электрода потенциометрическим методом исследован процесс комплексообразования рения(V) с N-ацетилтиомочевинной в средах 5-6 моль/л HCl в интервале температур 273-338K. Оценены значения ступенчатых констант устойчивости хлоридных комплексов рения(V) с N-ацетилтиомочевинной. Установлено, что введение ацетильной группы в состав тиомочевинной, приводит к возрастанию всех ступенчатых констант образований комплексных соединений рения(V).
5. Показано, что ионы роданида способны вытеснять галогенидные ионы из внутренней сферы комплексов, но не могут вытеснять координированные молекулы с N-ацетилтиомочевинной.

6. Установлено, что при взаимодействии газообразного аммиака с твердыми N-ацетилтиомочевинными комплексами рения(V) происходит процесс их димеризации.
7. Выявлено, что в результате координации повышается температура начала термолита 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазида. Установлено, что первая стадия процесса термолита комплексов связана с процессом их дегидратации. Установлено, что для стадии термодегидратации комплексов $[\text{ReOCl}(\text{SCN})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{ReOBr}(\text{SCN})_2\text{L}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ энергия активации бромидного комплекса превосходит энергию активации хлоридного соединения в 2,26 раза. Рассчитаны кинетические параметры и термодинамические функции процесса термолита 1-ацетил-4-метилтиосемикарбазидных комплексов рения (V).
8. Установлено, что N-ацетилтиомочевина и оксохлоридный комплекс рения(V) с ней проявляют светостабилизирующий эффект в отношении диацетат целлюлозы и снижают электризуемость ДАЦ.

Литература:

1. Шульман, В.М. Исследование в области комплексобразования с лигандами содержащими серу и селен в низшей степени окисления: автореф. дис. ... докт. хим. наук. / В.М. Шульман. - Новосибирск, 1966. - 43 с.
2. Харитонов, Ю.Я. Об интерпретации ИК спектров поглощения тиомочевины и дейтеротиомочевины / Ю.Я. Харитонов, В.Д. Брега, А.В. Аблов // Журн. неорганической химии. - 1970. - Т. 15. - №11. - С. 3163-3166.
3. Харитонов, Ю.Я. Комплексные соединения рения (V) с производными тиомочевины, азолсодержащими лигандами и аспекты их применения / Ю.Я. Харитонов, В.Д. Брега, А.В. Аблов. // Изв. АН МССР, сер. биол. и хим. наук. - 1971. - Вып. I. - С.68-77.
4. Беллами, Л. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. / Л. Беллами. - М. Мир, 1971. - 318 с.
5. Накомото, К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений / К. Накомото. - М.: Мир, 1966. 411 с.
6. Накомото, К. Инфракрасные спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. / К. Накомото. - М.: Мир, 1991. - 536 с.
7. Singh, P.P. Infrared and Electronic spectral studies of metal halide complexes-I. Preparation and infrared spectra of group (IV) halide complexes with ethylene urea and ethylene thiourea. / P.P. Singh, J.M Pande // J. Inorg.Nucl. Chem. - 1972. - V.34, №2. - P.591.
8. Singh, P.P. Infrared and Electronic spectral studies of metal halide complexes-II. Preparation and infrared spectral studies of group (IV) halide complexes of N-allyl thiourea, acetylen urea and N-allyl amides. / P.P. Singh, J.M Pande // J. Inorg. Nucl.Chem. - 1972. -V.34, №4.- P.1131.
9. Сибирская, В.В. Тиоамидные комплексные соединения платиновых металлов. / В.В. Сибирская, Ю.Н. Кукушкин // Коорд. химия. - 1978. -Т.4, №7.- С.963-969
10. Харитонов, Ю.Я. ИК спектры поглощения и нормальные колебания комплексов металлов с тиомочевинной. / Ю.Я. Харитонов, В.Д. Брега., А.В.

- Аблов., Н.Н Проскина. // Журн. неорган. химии. - 1974. - Т.19, Вып.8. - С.2166-2177.
11. Sonar, M.H. Chromium (III) chloride complexes with N-allyl thioureas / M.H.Sonar, A.S. Murty. // J. Inorg. Nucl. Chem.- 1977. - V.39. №12. - P.2155.
 12. Lane, T.J. Infrared absorption spectra of inorganic coordination complexes XXII. Infrared Studies of Methylthiourea and its Metal Complexes / T.J.Lane, A. Yamaguchi, J.V. Quagliano, J.A. Ryan, S. Miruchima // J. Amer. Chem. Soc.-1959, - V.81. №15 - P. 3824.
 13. Кокшарова, Т.В. Комплексообразование никеля (II) N,N'-дифенилтиомочевинной / Т.В. Кокшарова, А.И. Присяжнюк. // Журн. неорг. химии.- 1984. - Т.29, Вып.12 - С. 3085-3087.
 14. Барановский, В.И. Электронная структура тиомочевины, ее производных и комплексов платины (II) / В.И. Барановский, Ю.Н. Кукушкин, Н.С. Панина., В.В. Сибирская // Коор. химия. - 1977. - Т.3, №11. - С. 1732-1738.
 15. Харитонов, Ю.Я. О структуре ацетилтиокарбамида / Ю.Я. Харитонов, Т.Н. Гушина, А.В. Гусев, Н.И. Кириллова // Журн. неорган. химии. - 1988. - Т. 33, вып. 9. - С. 2228-2233.
 16. Харитонов, Ю.Я. Комплекс хлорида кадмия с ацетилтиокарбамидом / Харитонов Ю.Я., Гушина Т.Н. // Журн.неорган.химии. - 1988. - Т.33. №4. - С.1051-1054.
 17. Торопов, Л.И. Диантипирилтиомочевина как новый экстракционный реагент и его использование в практике анализа: автореф. дисс. ... канд. хим. наук / Л.И. Торопов. // - Казань, 1989. - 19 с.
 18. Ходжаев, О.Ф. Изучение ацетатодитиокарбамида кобальта методами ИК-спектроскопии и дериватографии / О.Ф. Ходжаев, С.А. Юсупова, Д. Эргашбаев, Н.А. Парпиев. // Узб. хим. журн.- 1976. - №4. - С.3.
 19. Fyfe, W.S. Sintesi i caracteritzacio structural de complexos Ag (I) amb lligands de tipys tiourea o tioarida / W.S Fyfe. // J. Chem. Soc. - 1955. - P.1032.

20. Стрелец, Н.А. Взаимодействие нитрата серебра с аллилтиомочевинной в метанольных растворах / Н.А. Стрелец, Э.А. Гюннер, А.К. Орлянская, Т.В. Юганова // Журн. неорган. химии. - 1965. - Т.10. - С.1278.
21. Рудницкая, О.В. Взаимодействие бромкомплексов рутения с тиомочевинной / О.В. Рудницкая, В.Н. Пичков, Г.Г. Новицкий. // Журн. неорган. химии. - 1988.- Т.33. - Вып. 9. - С.2333-2339.
22. Белеванцев, В.И. Тиомочевинные комплексы золота (I) в водном растворе / В.И. Белеванцев, Б.И. Пещевицкий, Л.Д. Цвелодуб. // Журн. неорган. химии. - 1986. - Т.31. - Вып.12. - С. 3065-3068.
23. Чебан, Н.Н. Влияние природы диоксима на термическую устойчивость смешанных транссульфодиоксиминов Со (III) с серусодержащими органическими лигандами / Н.Н. Чебан, Г.П. Сырцова, Г.Б. Сейфур, М.Т. Нгуен // Коорд. химии. - 1977. - Т.3, Вып.5. - С. 725-728.
24. Asooka, T. IR Spectra complexes with thiourea / T. Asooka, Ch. Shimasaki, Sh. Hari, K. Kogio // J. of the chemical society. -1970. - Y.73. -V.2. - P.2619-2621.
25. Бондаренко, В.С. Подвижность молекул тиомочевинной в комплексах платины и никеля / В.С. Бондаренко, В.Д. Макаренко // Журн. структ. химии. -1975. - Т.16. - №1.- С. 138.
26. Сахарова, Ю.Г. Термическая устойчивость тиокарбамидных комплексных соединений тербия, диспрозия, гольмия и эрбия / Ю.Г. Сахарова, Н.Н. Сахарова, Г.М. Борисова // Журн. неорган. химии. - 1975.- Т.20. - №2. - С.359.
27. Борисова, Г.М. О термическом разложении тиокарбамидных комплексных соединений тулия, иттербия, лютеция и иттрия / Г.М. Борисова, Ю.Г. Сахарова // Журн. неорган. химии. -1975. - Т.20. - №7. - С. 1806.
28. Сахарова, Ю.Г. Термическая устойчивость тиокарбамидных соединений неодима, самария, европия и гадолия / Ю.Г. Сахарова, Г.М. Борисова // Журн. неорган. химии. - 1976. - Т.21. - №1. - С. 76-83.
29. Сахарова, Ю.Г. Изучение термической устойчивости тиокарбамидных координационных соединений пропионатов лантана, церия и прозеодима / Ю.Г.

- Сахарова, Г.М. Борисова, В.И. Логинов. // Журн. неорган. химии. - 1978. - Т.23. - №2. - С. 376.
30. Nardelli, M. Investigation some complexes Cu (II) with thiourea / M. Nardelli. // Gazz. Chim. Ital.- 1959. - Y 40. - №2. - P. 283.
31. Кукушкин, Ю.Н. О термическом превращении двухкомплексного соединения Pt(II) с тетраметилтиомочевинной / Ю.Н. Кукушкин. // Журн. прикл. химии. - 1981. - Т.54. - №3. - С. 698.
32. Никитин, В.И. Исследование процесса комплексообразования некоторых d-металлов с тиомочевинной и ее производными в неводных средах / В.И. Никитин, Т.Ф.Гудимович, Н.И. Ровная, Н.А. Мишарина // Тезисы докладов VI Всесоюзного совещание по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений. - М., 1987. - С.84.
33. Кутырева, М.П. Электрохимическое восстановление комплексов кобальта с N-(тио) фосфорилированными тиомочевинами и тиоамидами / М.П. Кутырева. // XXI межд.Чугаевская конф. по коор. химии. – Киев, 2003. - С. 290.
34. Климович, Е.А. Химическая технология / Е.А. Климович, Л.В. Нашиванько, Н.И. Симаева, Ю.И. Усатенко. // Республиканский межведомственный научно-технический сборник. -1971.- Вып. 17. - С. 178.
35. Гинзбург, С.И. Аналитическая химия платиновых металлов / С.И. Гинзбург. - М: Наука, 1972. - 612 с.
36. Середина, И.П. Изучение ступенчатого комплексообразования осмия с тиомочевинной / И.П. Середина, А.М. Стадник // Журн. неорган. химии. - 1983. - Т.28. - вып.12. - С.3090-3094.
37. Васильев, В.П. Колориметрическое исследование тиомочевинных комплексов сурьмы (III) / В.П. Васильев, О.Г. Раскова, В.И. Шорохова, А.В. Катровцева // Журн. неорган. химии. -1984. - Т.29. - вып.12. - С.2819-2824.
38. Чураков, В.Т. Взаимодействие триалкилфосфитных комплексов платины (II), палладия (II) с тиомочевинной в органических растворителях / В.Т. Чураков, В.В. Сентемов. // Тезисы докладов VI Всесоюзного совещания по химии

- неводных растворов неорганических и комплексных соединений. - М. - 1987. - С. 123.
39. Nencki, K. 4-Chloro-N-[N(6-methyl-2-pyridyl)carbamothiol]benzamide / K. Nencki // Ber. - 1873. - В.6. - P.598.
40. Сибирская, В.В. О комплексных соединениях Pt (II) с N-ацетилтиомочевинной / В.В. Сибирская, Н.В. Воробьев-Десятовский, Ю.Н. Кукушкин // Журн. общ. химии. - 1978. - Т. 48. - № 5. - С.1162.
41. Байбарова, Е.Я. Комплексообразование серебра с тиомочевинной и некоторыми ее производными в водно-диметилформамидных растворах / Е.Я. Байбарова, В.В. Мовчан, Ф.М. Тулюпа // Журн. неорган. химии. - 1978. -Т. 23. - №6. - С. 1546-1550.
42. Тулюпа, Ф.М. Состав и устойчивость комплексов серебра с производными тиомочевинны в смесях воды с формамидом и диметилсульфоксидом / Ф.М. Тулюпа, Е.Я. Байбарова, В.В. Мовчан, О.Г. Дзюба // Журн. неорган. химии. - 1979. - Т. 24, № 4. - С. 988-994.
43. Banerjee, S.N. Derivatives of mono- and di-N-acetylthiourea Complex compounds of substituted thiourea. Part III / S.N. Banerjee, A.S. Sukthankar // J. Indian Chem. Soc. - 1962. - V.39. - №3. - P.197-202.
44. Banerjee, S.N. Derivatives of mono- and di-N-phenylthiourea / S.N. Banerjee, A.S. Sukthankar // Complex compounds of substituted thiourea. Part IV. J. Indian Chem. Soc. - 1963. - V.40. - №7. - P.387-393.
45. Присяжнюк, А.И. Исследование комплексных соединений меди (II) с 4-фенилтиосемикарбазидом / А.И. Присяжнюк, Т.В. Кокшарова // Коорд. химия. - 1984. - Т. 10. - №12. - С.1628-1632.
46. Ишкевич, Е.М. Комплексные соединения кобальта (III) и кобальта (II) с 4-фенилтиосемикарбазидом / Е.М. Ишкевич, Т.В. Кокшарова // Журн. общ. химии. - 1978. - Т.48.- №5. - С. 1156-1159.
47. Конунова, Ц.Б. Координационные соединения титана (IV), циркония (IV) и гафния (IV) с тиосемикарбазоном бензальдегида / Ц.Б. Конунова, А.В. Аблов,

- С.А. Кудрицкая, В.Д. Брега. // Коорд. химия. - 1974. - Т. 5. - Вып.6. - С.840-845.
48. Гэрбэлэу, Н.В. Спектры отражения и магнитные свойства координационных соединений кобальта (II) с некоторыми тиосемикарбазонами / Н.В. Гэрбэлэу, К.И. Туртэ, И.Т. Кашкавел. // Журн.неорган.химии. - 1981. - Т.26. - Вып.8. - С. 2143-2148.
49. Аблов, А.В. Молекулярная структура координационного соединения никеля с тиосемикарбазоном анилида и пировиноградной кислоты / А.В. Аблов, Т.К. Мартынова, Л.А. Нежелская, Н.И. Беличук, Ф.И. Гальперин. // Докл. АН СССР. - 1975. - Т.22. - №2. - С.347-349.
50. Конунова, Ц.Б. Координационные соединения титана, циркония и гафния с тиосемикарбазон ацетоном / Ц.Б. Конунова и др. // Журн. неорган. химии - 1983. - Т.28. - №9.- С.2264-2267.
51. Савельева, З.А. Комплексные соединения никеля (II), меди (II) и кобальта (II) с тиосемикарбазидом и тиосемикарбогидразидом / З.А. Савельева, С.В. Ларионов, А.В. Николаев // Изв. Сиб.отд. АН СССР. Серия хим. наук. - 1973. - №12. -Вып.5. -С.69-75.
52. Аминджанов, А.А. ИК спектроскопическое исследование комплексных соединений молибдена (V) с ацетилтиосемикарбазидом / А.А. Аминджанов, О.А. Азизкулова, А.Б. Бадалов. // Коорд. соед. и аспекты их применения. – Душанбе, 1999. - Вып. III. - С. 39-45.
- 53.Борисова, Л.В. Комплексные соединения рения в связи с его аналитической химией: автореф. дис... канд.хим.наук. / Л.В. Борисова - М.:, 1965. - 27 с.
54. Рябчиков, Д.И. Рений-тиомочевинные комплексные соединения / Д.И. Рябчиков, Л.В. Борисова // Докл. АН СССР. - 1962. - Т.145. -№ 3.- С. 355-357.
55. Ryabchikov, D.J. Extraction-spectrophotometric determination of rhenium with thiocyanate and amidines / D.J. Ryabchikov, L.V. Borisova. Talanta. - 1963.-1Q. - P.13.

56. Борисова, Л.В. Взаимодействие рения (IV) с тиомочевинной / Борисова Л.В. // Журн. аналит. химии. -1969. -Т 24. - вып.9. - С. 1361-1366.
57. Евтеев, Л.И. Комплексные соединения рения с этилендиамином и тиомочевинной: автореферат дис. ...канд. хим. наук. / Л.И. Евтеев. – Ленинград, 1966. -13 с.
58. Фадеева, Н.В. Исследование комплексообразование рения (V) с тиомочевинной и ее производными: автореферат дис. ...канд. хим. наук. / Н.В. Фадеева. – Ленинград, 1973. - 15с.
59. Котегов, К.В. Комплексные соединения рения (V) с тиомочевинной и N,N'-этилентиомочевинной / К.В. Котегов, Н.В. Фадеева, Ю.Н. Кукушкин. // Журнал общей химии. - 1973.- Т.43. - вып.5. - С.1182-1184.
60. Рябчиков, Д.И. К аналитической химии рения / Д.И. Рябчиков, А.И. Лазарев. // Журн. аналит. химии. -1955. - Т.10. -№4.- С.228-235.
61. Аминджанов, А.А. Комплексные соединения рения (V) с 2-пиридилтиомочевинной / А.А. Аминджанов, М. М. Махмуд. // Координационные соединения рения и аспекты их применения. – Душанбе, 1991.-Ч.1. - С.18-25.
62. Аминджанов, А.А., Махмуд М.М. Хлоридно-1-фенилтетразолин-5-тионные комплексы рения (V) / А.А. Аминджанов, М. М. Махмуд. // Вестник Таджик. университета. –Душанбе, 1991. - Сер. химия, биология, геология. - вып.4.- С.104-110.
63. Махмуд, М.М. Комплексные соединения рения (V) с производными тиомочевинны: автореф. дис. ...канд. хим. наук. / 02.00.01. Махмуд Мохамед Мошали. – Иваново, 1992. - 22 с.
64. Гозиев, Э. Дж. N,N'-Этилентиомочевинные комплексы рения (V) и некоторые аспекты их применения: автореф. дис.... канд.хим. наук. / 02.00.01. Гозиев Эрадж Джобирович. – Душанбе, 2007. - 22с.
65. Мурзубраимов Б., Токиматов А. ИК спектры поглощения комплексов некоторых металлов с тиосемикарбазидом / Б. Мурзубраимов, А. Токиматов. // Коорд. химия. - 1985. - Т.11. №5. - С. 596-602.

66. Шорохов, Н.А. О взаимодействия рения (IV) с тиосемикарбазидом и его производными / Н.А. Шорохов, Н.А. Субботин, Н.В. Зеленцов. // Журн. неорган. химии. -1979. - Т.24. - № 7. - С. 1886-1890.
67. Аминджанов, А.А. Комплексные соединения рения (V) с тиосемикарбазидом / А.А. Аминджанов, Н.М. Курбанов, К.У. Ахмедов // Журн. неорган. химии. - 1990. - Т.34. вып.10. - С. 2557-2563.
68. Аминджанов, А.А. Оксогалогенидные комплексы рения (V) с тиосемикарбазидом / А.А. Аминджанов, Н.М. Курбанов // Тез. Докл. 17 Всесоюз. Чугаевского сов. по химии комплексных соединений. – Минск, 1990. - С. 513.
69. Mashima, M. The infrared absorption Spectra of $(\text{NH}_2\text{CONH}_2)$, NH_2CONH_2 , $(\text{NH}_2\text{CONH}_2)$ and NH_2CONH_2 / M. Mashima // Bull. Chem. Soc. Japan, 1964. - V.37. - N.7. - P.974-984.
70. Аминджанов, А.А., Гагиева С.Ч. Комплексные соединения рения (V) с 1-ацетил-4-фенилтиосемикарбазидом / А.А. Аминджанов, С.Ч. Гагиева // Координационные соединения и аспекты их применения. – Душанбе, 1991. - Ч.2. - С. 18-28.
71. Аминджанов, А.А. Комплексные соединения рения (V) с 1-формил-4-метилтиосемикарбазидом / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов // Координационные соединения и аспекты их применения. – Душанбе, 1991. - Ч.1. - С. 25-32.
72. Аминджанов, А.А. Комплексные соединения рения (V) с 1-формил-4-фенилтиосемикарбазидом / А.А. Аминджанов, С.Ч. Гагиева. // Вестник Таджик. Ун-та. - сер. химия, физика, геология. - 1991. -С.116-126.
73. Курбоналиев, М.К. Синтез и исследование комплексных соединений рения (V) с 1-формил-3-тиосемикарбазидом в некоторых органических растворителях / М.К. Курбоналиев, А.А. Аминджанов, К.У. Ахмедов // Тез. Докл. III Всесоюз. Совершения «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах». – Иваново, 1984. - С.289.

74. Аминджанов, А.А. Комплексные соединения рения (V) с 4-фенилтиосемикарбазидом / А.А. Аминджанов, С.Ч. Гагиева. // Координационные соединения и аспекты их применения. – Душанбе, 1991. - ч.1. - С.160-169.
75. Ахмедов, К.У., Синтез и исследование комплекса рения (V) с тиосемикарбазидом и его производными: автореф. дис. ... канд. хим. наук. / К.У. Ахмедов. – Иваново, 1986. -22 с.
76. Тараян, В.М. Роданистые комплексы четырехвалентного рения / В.М. Тараян, Л.Г. Мушегян //Армянский хим. журнал. -1966. -Т.19. - №12. - С. 918-923.
77. Аминджанов, А.А. Лигандные электроды и их использование для изучения процессов комплексообразования / А.А. Аминджанов. // Межчастичные взаимодействия в растворах. – Душанбе, 1991. - С.6-17.
78. Котегов, К.В. и др. Исследование комплексообразования рения (V) с тиомочевинной / К.В. Котегов, Т.В. Зегжда, Н.В. Фадеева, Ю.Н. Кукушкин // Журн. неорганической химии. -1974. - Т19. - Вып. 3. - С.737-742.
79. Недомрук, А. Фотометрическое восстановление рения (VII) в сернокислых растворах и его фотохимическое определение в виде комплекса с тиомочевинной / А. Недомрук, Е.В. Безрогова //Журн. аналит. химии. -1969. - Т.24. - Вып.10. - С. 1534-1538.
80. Парпиев, Н.А. Комплексообразование рения с тиокислотами в растворах / Н.А. Парпиев, Л.А. Талипова, С.Б. Ляпин. -Ташкент. – Фан, 1978. - 89 С.
81. Цивина, Б.С. Устранение влияния молибдена при фотоколориметрическом определении рения / Б.С. Цивина. // Химические методы анализа. - 1960. - Т 24. - №8. - С.930-932.
82. Pavlova, M. Coordination species of rhenium (V) in the presence of other Ligande / M. Pavlova // J. Inorg. Chem. -1974. -V. 36. - N 7. -P. 1623-1628.
83. Аминджанов, А.А. Комплексные соединения рения (V) с амидными и тиоамидными лигандами: автореф. дис...док. хим. наук. 02.00.01. / Аминджанов Азимджон Алимович. – Иваново, 1992. - 42с.

84. Котегов, К.В. и др. Исследование комплексообразования рения (V) с N,N'-этилентиомочевинной / К.В. Котегов, Т.В. Зегжда, Н.В. Фадеева, Ю.Н. Кукушкин. // Журн. неорган. химии. - 1974. - Т. 19.- вып.8. - С. 2118–2123.
85. Аминджанов, А.А. Исследование комплексообразования рения (V) с пиридинтиолом-2 в среде 7 моль/л HCl / А.А. Аминджанов, О.Ф. Горбунова. // Координационные соединения и аспекты их применения. –Душанбе, 1991. Ч.1.- С.8-13.
86. Аминджанов, А.А. Комплексообразование рения (V) с пиридинтиолом-2 в среде 6 моль/л HCl / А.А. Аминджанов, О.Ф. Горбунова. // Журн. неорган. химии. -1992. -Т.37.- № 7. - С.1573-1577.
87. Аминджанов, А.А. Комплексообразование рения (V) с пиридинтиолом-2 в средах хлористоводородной кислоты разной концентрации / А.А. Аминджанов, О.Ф. Горбунова // Коорд. соед. и аспекты их применения. – Душанбе, 1993. - Ч.1. - С.6-19.
88. Аминджанов, А.А. и др. Исследование комплексообразования рения (V) с 1,2,4-триазолтиолом-3(5) при различных температурах / А.А. Аминджанов, К.У. Ахмедов, С.М. Баситова, К.В. Котегов // Журн.неорган. химии. -1986. - Т.31. -Вып. 9. - С.2283-2286.
89. Аминджанов, А.А. Комплексообразование рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов. // Журн. неорган. химии. -1993. -Т.38. - №2. - С.291-295.
90. Аминджанов, А.А. Исследование комплексо-образования рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HBr / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов. // Изв.вузов. Химия и хим.технология. -1993. -Т.38. -№8. -С.34-38.
91. Аминджанов, А.А. Исследование комплексообразования рения (V) с 3-метил-4-фенил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl / А.А. Аминджанов, С.Ч. Гагиева. // Журн. неорган. химии. -1996. -Т.46. -№11. - С.1970-1976.

92. Аминджанов, А.А. Исследование комплексообразования рения (V) с 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 7 моль/л HCl / А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Н.Г. Кабиров. // «Коорд. соедин. и аспекты их применения. – Душанбе, 1999. - Вып. III. - С.134-139.
93. Аминджанов, А.А. и др. Комплексные соединения рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом / А.А. Аминджанов, К.В. Котегов, Ф.Х. Хакимов, Ю.Н. Кукушкин // Краткое сообщение научно-технической конференции ЛТИ имени Ленсовета. – Ленинград, 1972.
94. Котегов, К.В. Потенциометрическое исследование комплексообразования рения (V) с 1-метил-2-меркаптоимидазолом / К.В. Котегов, А.А. Аминджанов, Ю.Н. Кукушкин. // Журн. неорг. химии. - 1975. -Т.20. - №1. - С.115-117.
95. Котегов, К.В. Исследование комплексообразования оксобромида рения (V) с 1-метил-2-меркаптимидазолом / К.В. Котегов, А.А. Аминджанов, Ю.Н. Кукушкин. // Журн.неорг.химии. - 1977. - Т. XXII. - Вып.10. - С. 2742-2743.
96. Аминджанов, А.А. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с 2-меркаптоимидазолом в среде 6 моль/л HCl / А.А. Аминджанов // Журн. неорган. химии. -1992. -Т. 37. - № 5. -С. 1113-1119.
97. Гемхан, А.Е. Пероксокомплексы в катализе / А.Е. Гемхан. // Тезисы докладов XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии. – Казань, 2014. - С. 7.
98. Аминджанов, А.А. Механизм светостабилизирующего действия 3–метил–1,2,4–триазолтиольного комплекса рения (V) в отношении диацетата целлюлозы / А.А. Аминджанов, К.У. Ахмедов, Н.М. Курбанов. // Тезисы докладов VI всесоюзной конференции «Проблемы физики прочности и пластичности полимеров». – Душанбе, 1986. - С.45.
99. Машковский, М.Д. Лекарственные средства. / М.Д. Машковский. Ч.2, М: «Медицина», 1977. -560с.
100. Азизов, М.А. О комплексных соединениях некоторых микроэлементов с биоактивными веществами / М.А. Азизов. - Ташкент: - Медицина, 1969. -97с.

101. Хакимов, Х.Х. Реакционная способность координационных соединений / Х.Х. Хакимов. -М. –Наука, 1976. -155с.
102. Терлецкий, В.Д. Металлы, которые всегда с тобой / В.Д. Терлецкий. -М: Знание, 1986. - 144 с.
103. Stone, P.J. Clin adv Hematol Oncol / P.J. Stone, A.D. Kelman, E.M. Sinex, M.M. Bhargava. // J. Mol. Biol. -1976. - V.103. - P.793.
104. Kelman, A.D. Clin. Hematology and Oncology / A.D. Kelman, M.J. Clarke, S.D. Edmonds, H.S. Peresie // J. Mol. Biol. -1977. - V.7. - part 1. -P.274.
105. Нотаров, В.В. Трифтор-ди-(1-метил-2-меркаптоимидазол) оксорений-дигидрат / В.В. Нотаров, Л.Н. Воловельский, А.А. Аминджанов, Т.С. Божко, М.В. Бондалетова. - А.с. СССР №1779036 А I., приоритет от 28.02.1990.
106. Аминджанов, А.А. Хлоро-ди-(1-формил-3-тиосемикарбазид)-оксорений (V), проявляющий противоульцерогенное действие / А.А. Аминджанов, М.Х. Каримова, К.У. Ахмедов. - А.с. №1797262 АI, приоритет от 21.05.1990.
107. Баландин, А.А. Способ получения рениевых катализаторов для дегидрогенизации органических соединений в паровой фазе / Баландин А.А., Карпейская Е.И., Толстопятова А.А. - А.с. 114924 СССР. Заявка 28.01.58; Оpubл. В Б.И. -1958. - №9. -С.10.
108. Nechamkin, H. A Method for the Preparation of Rhenium (VI) Oxide / H. Nechamkin, A.N. Kurts, C.F. Hiskey. // J. Amer .Chem. Soc. -1951. -V. 73. -P. 2828-2831.
109. Баландин, А.А. Исследование каталитической дегидрогенизации углеводородов и спиртов над металлическим рением / А.А. Баландин, Е.И. Карпейская, А.А. Толстопятова // ДАН СССР. -1958. -Т.122. -С.227-230.
110. Курбоналиев, М.К. Светостабилизация диацетатцеллюлозы комплексным соединением рения (V) / М.К. Курбоналиев, А.А. Аминджанов, К.У. Ахмедов // Тез. докл. Всесоюз. науч. - технической конф. – Мытищи, 1983. - С.217.
111. Аминджанов, А.А. Светостабилизация диацетатацеллюлозы / А.А. Аминджанов, Х.Д. Додоматов, П.Б. Бобоев, Н.А. Николаева. //

- Координационные соединения и аспекты их применения. – Душанбе, 1991. -Ч. 11. -С.106-111.
112. Аминджанов, А.А. Способ получения пленок на основе диацетатацеллюлозы с антистатическими свойствами / А.А. Аминджанов, Е.А. Конкина, М.К. Курбоналиев, К.У. Ахмедов. А. с. СССР №1454823, приоритет от 23.02.1987
113. Вербицкая, Н.А. Синтез комплексного соединения рения (V) с 1-фурфурилиден-амино-1,3,4-триазолом и исследование его влияния на свойства и процесс отвержения связующих фенольного и эпоксидного типов / Н.А. Вербицкая, А.А. Аминджанов, Т.М. Бондаревская, Л.М. Стариков. // Координационные соединения и аспекты их применения. – Душанбе, 1991. - Ч.2. -С.99-105
114. Иванов, А.А. Октаэдрические халькогенидные кластерные комплексы рения с производными фосфина и пиридина / А.А. Иванов, В.К. Хлесткин, М.А. Шестопалов, Ю.В. Миронов. // XXVI Международная конференция по координационной химии. – Казань, 2014. - С. 636.
115. Singh, R.P. Photostabilisation of poly(butadiene-co-styrene) / R.P. Singh. // Polym. Photochem. -1982.- V.2. - N.5. -P.331-338.
116. Коновалова, Г.И. Модификация поливинилспиртовых волокон металлами переменной валентности: автореф. дисс...канд. хим. наук. / Г.И. Коновалова – Фрунзе, 1972. - 22с.
117. Scott, G. Photodegradation and photostabilization of polymers / G. Scott. // J. Photochem. - 1984. -V.25. - N.1. -P.83-90.
118. Scott G. Some fundamental aspects of the photooxidation and stabilization of polymers / G. Scott. // Brit. Polym. J. - 1984. - V.16. - N.4. -P.271
119. Аминджанов, А.А. Влияние 2,3-диметил-1-фенил-5-пиразолинтиона на светостойкость и электризуемость диацетата целлюлозы / А.А. Аминджанов, Р.С. Рафиев, С.М. Сафармамадов, Н.С. Бекназарова. //Сборник материалов III Международной научно-практической конференции «Эффективность сотовых

- конструкций в изделиях авиационно-космической техники». - Днепропетровск, 2009. -С. 22-25.
120. Гамал А.Х. Комплексные соединения рения (V) и меди (II) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом и 1,2,4-триазолтиолом: автореф. дисс. канд. хим. наук 02.00.01. / Гамал Абделаиз Хуссейн Абделрахман. – Душанбе, 2012. - 23с.
121. Adamson, R. H. Studies on the antitumor activity of gallium nitrate (NSC-15200) and other group IIIA metal salts / R. H. Adamson, G. P. Cannellos, S. M. Sieber. // Cancer Chemotherapy Reports. - 1975. -V. 59. -P. 599-610.
122. Стеценко, А.И. Химия противоопухолевых комплексных соединений платины / А.И. Стеценко, М.А. Преснов, А.Л. Коновалова. // Успехи химии. - Наука, 1981. -Т.4. - С. 665-669.
123. Шестопалов, М.А. и др. Перспективы октаэдрических халькогенидных кластерных комплексов рения в биологии и медицине / М.А. Шестопалов, А.А. Красильников, К.Э. Зубарева, К.А. Брылев, Ю.В. Миронов. // XXVI Международная конференция по координационной химии. – Казань, 2014. - С. 677.
124. Ежовска-Тщебятковска, Б. Структура и свойства соединения технеция и рения типа $[MeOX_5]^{2-}$ / Б. Ежовска-Тщебятковска, С. Вайда, М. Балука. // Журн. структ. химии. -1967. -Т.8. -вып.3. - С. 519-523.
125. Физер, Л. Реагенты для органического синтеза. т.III. / Л. Физер, М. Физер - М.: Мир, 1970. - 278 с.
126. Кукушкин, Ю.Н. Химия координационных соединений / Ю.Н. Кукушкин. - Москва. - Высшая школа, 1985. - 454с.
127. Coats, A.W. Kinetic parameters from thermogravimetric data. / A.W. Coats, J.P. Redfern. // Anal. Chem. - 1964. - V.201. - P.68.
128. Horowitz, H. Thermoanalytical Investigation of Terazosin Hydrochloride / Horowitz H., Metzger G. // Anal. Chem. - 1963. - V.35. - P.1464.
129. Никольский, Б.П. Оксрeдметрия / Б.П. Никольский, В.В. Пальчевский, А.А. Пендин, Х.М. Якубов - Л.: -Химия, 1975. - 304 с.

130. Комплексообразование в окислительно- восстановительных системах. Под ред. Акад. АН СССР Никольского Б.П. - Душанбе: ТГУ. 1972. - 159с.
131. Полиядерные координационные соединения. Сб.науч. тр. Тадж. ун-та. – Душанбе, 1986. - 118 с.
132. Payl, W. Preisler. Oxidation-Reduction Potentials of Thiol-Disulfide systems. III. Substituted Thioureas and Compaunds Containind two Thioureido Groups / W. Payl. // J. Amer. Chem. Soc. - 1949. -V.71. - N.8. - P.2849-2852.
133. Saurenbrunn, R.D. The reaction of osmium tetroxide with thiourea / R.D. Saurenbrunn, E.B. Sandell. // J. Amer. Soc. - 1953. -V.75. - N14. - P.3554-3556.
134. Оудиан, Дж. Основы химии полимеров / Дж. Оудиан. - М.: Мир, 1974. - 614с.
135. Фойгт, И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла / И. Фойгт. - Л.: Химия. - 1972. -544с.
136. Бахус, Б.Н. Взаимодействие ионов Hg(II), Pb(II), Bi(III), Cr(VI), V(V) с тиаамидированными полимерными лигандами: автореф. дисс. ... канд. хим. наук / Б.Н. Бахус. - Душанбе, 1998. -24С.
137. Присяжнюк, А.И. Координационные соединения как светостабилизаторы полимерных композиций / А.И. Присяжнюк, Т.В. Кокшарова. // Координационная химия. -1993. - Т.19. - №8. -С. 587-595