

На правах рукописи

ГАМАЛ АБДЕЛАЗИЗ ХУССЕЙН АБДЕЛРАХМАН

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕНИЯ (V) И МЕДИ (II) С 2-ЭТИЛ-  
1,3,4-ТИАДИАЗОЛОМ И 1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ

02.00.01 – неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

*Г. Абделрахман*

Душанбе – 2012

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории «Синтез и испытание координационных соединений» Научно-исследовательского института и на кафедре неорганической химии Таджикского национального университета.

**Научный руководитель:** член-корреспондент АН Республики Таджикистан, доктор химических наук, профессор  
**Аминджанов Азимджон Алимович**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Березин Дмитрий Борисович**  
доктор химических наук, профессор  
**Курбонбеков Амонбек**

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

Защита состоится « 16 » мая 2012 г. в 12<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета ДМ 047.003.01 при Институте химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу:  
734063, г. Душанбе, ул. Айни 299/2, **E-mail: gulchera@list.ru**

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

Автореферат разослан « 13 » апреля 2012 г.

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



**Касимова Г.Ф.**

## 1. Общая характеристика работы

**Актуальность темы.** Координационная химия рения (V) в течение последних лет интенсивно развивается. При этом установлены соответствующие закономерности по влиянию различных факторов на состав образующихся в растворах комплексных частиц. В частности показано, что состав и устойчивость комплексов рения (V) зависят от природы органического лиганда, концентрации кислот и температуры. Среди органических лигандов, с которыми, в той или иной степени, изученными являются процессы комплексообразования рения (V), особое место занимают производные тиомочевины и такие азолсодержащие лиганды, как имидазол, 1,2,4-триазол и некоторые их производные. К азолсодержащим гетероциклическим лигандам относятся и производные 1,3,4-тиадиазола, которые в своем составе имеют несколько донорных атомов. Однако процессы комплексообразования рения (V) с таким азолсодержащим лигандом, как 2-этил-1,3,4-тиадиазолом, остаются не изученными. Рений является геохимическим аналогом молибдена и собственные минералы образует очень редко. Он, как рассеянный элемент, сопутствует молибдену в его минералах. В свою очередь, при отсутствии значительных количеств молибдена, он может образовывать минералы в медистых песчаниках. Кроме того следует отметить, что среди минералов рения известным является джезказганит, которому соответствует приблизительная формула  $\text{CuReS}_4$ . В литературе практически отсутствуют сведения, касающиеся сопоставлению свойств комплексов рения (V) и меди (II). В этой связи проведение исследований по изучению процессов комплексообразования рения (V) и меди (II) с одними и теми же лигандами представляет определенный научный интерес. Поскольку ранее были проведены исследования по изучению процессов комплексообразования рения (V) с 1,2,4-триазолтиолом в средах галогеноводородных кислот, поэтому с целью получения сопоставительных данных является важным проведение целенаправленных исследований по определению констант образований комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в средах разных кислот. В этой связи проведение исследований по изучению процессов комплексообразования рения (V) и меди (II) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом и 1,2,4-триазолтиолом является актуальной задачей.

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

**Постановка задачи и цели исследования.** Цель работы состояла в разработке оптимальных условий синтеза новых координационных соединений рения (V) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом; установлении их состава и изучении их важнейших физико-химических свойств; исследовании процессов взаимного замещения лигандов в синтезированных комплексах рения (V); исследовании процессов комплексообразования ионов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в средах HCl, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> разных концентраций; поиске практических аспектов использования синтезированных комплексов. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи: а) выделить индивидуальные комплексные соединения рения (V) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом и получить совокупность их физико-химических характеристик; б) изучить процессы комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в средах разных кислот в интервале 273-338 К; в) получить сопоставительные данные по устойчивости комплексов рения (V) и меди (II).

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- разработанные методики синтеза новых координационных соединений рения (V) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом;
- результаты потенциометрических, кондуктометрических, термогравиметрических, ИК-спектроскопических и рентгенографических исследований;
- данные по термодинамическим характеристикам процесса термолиза 2-этил-1,3,4-тиадиазола и комплексов рения (V) с ним;
- данные по величинам констант образований комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в зависимости от температуры и состава ионной среды;
- выявленные закономерности в изменении значений констант образований комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в зависимости от природы ацидолигандов;
- установленные закономерности в изменении термодинамических функций процесса комплексообразования ионов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в зависимости от концентрации кислот и количества координированных молекул лиганда;
- полученные сопоставительные данные по устойчивости комплексов рения (V) и меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в средах HCl и HBr;
- выявленные эффекты по влиянию двухзамещенного оксохлоридного комплекса рения (V) на светостойкость, электризуемость и набухаемость диацетата целлюлозы (ДАЦ).

**Научная новизна.** Синтезированы 37 новых комплексных соединений рения (V) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом и предложены реакции их образования. Показано, что молекулы 2-этил-1,3,4-тиадиазола к рению (V) координируются монодентатно посредством атома серы гетероцикла. Установлено, что комплексы меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом по

устойчивости превосходят комплексы рения (V) с этим лигандом в средах HCl и HBr. Выявлены соответствующие закономерности в изменении констант образований комплексов меди (II) в зависимости от концентрации и природы кислот, а также от температуры опытов. Показано, что 2-этил-1,3,4-тиадиазольный комплекс рения (V) увеличивает светостойкость и уменьшает электризуемость диацетата целлюлозы (ДАЦ). Этот комплекс также снижает набухаемость ДАЦ в воде и в среде 1 моль/л HCl.

**Практическая ценность.** Разработанные методики синтеза комплексов могут найти применение в процессе синтеза комплексов ионов различных металлов с производными 1,3,4-тиадиазола. Вычисленные значения констант образований комплексов меди (II) в различных средах в интервале температур 273-338 К могут служить в качестве справочного материала. Выявленные закономерности по влиянию концентрации HCl, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> на устойчивость комплексов меди (II) используются при чтении лекционных курсов и проведении семинарских занятий на кафедре неорганической химии Таджикского национального университета. Синтезированные комплексы рения (V) могут быть использованы в качестве нанодобавок улучшающих эксплуатационные характеристики полимерно-композиционных материалов специального назначения.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на XV международном Чугаевском совещании по химии комплексных соединений (Суздаль, 2011 г.), республиканской конференции «Проблемы современной координационной химии» (Душанбе, 2011 г.), международной конференции «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред» (Душанбе, 2011 г.), международной конференции «Синтез и изучение комплексных свойств биологически активных соединений» (Душанбе, 2011 г.), республиканской конференции «Перспективы развития исследований по координационной химии» (Душанбе, 2011 г.), ежегодных научных конференциях профессорско-преподавательского состава и сотрудников Таджикского национального университета (Душанбе, 2008-2011 гг.).

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, списка цитированной литературы (178 наименований), изложена на 160 страницах, включая 60 рисунков и 47 таблиц.

## 2. Основное содержание работы

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

**В первой главе** проанализированы опубликованные работы по комплексным соединениям рения (V) с азолсодержащими лигандами. Представлен материал по опубликованным работам в области синтеза и исследования комплексных соединений меди (II) с органическими лигандами. Рассмотрены некоторые аспекты практического использования координационных соединений. По результатам обзора литературы

сделаны заключения и обоснования по выбору темы диссертационной работы.

**Во второй главе** описаны оптимальные методики синтеза, анализа и физико-химических исследований координационных соединений рения (V) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом, а также методики исследования по изучению влияния 2-этил-1,3,4-тиадиазола и комплексов рения (V) с ним на светостойкость, электризуемость и набухаемость ДАЦ.

**В третьей главе** представлены результаты физико-химических исследований синтезированных комплексов методами потенциометрии, кондуктометрии, ИК-спектроскопии, термогравиметрии и рентгенографии.

**В четвертой главе** представлены результаты по изучению процессов комплексообразования ионов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в средах HCl, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> разных концентраций в интервале температур 273-338 К.

**В пятой главе** приведены полученные результаты по изучению влияния 2-этил-1,3,4-тиадиазола и двухзамещенного оксохлоридного комплекса рения (V) на светостойкость, электризуемость и набухаемость ДАЦ.

## **2.1. Методика эксперимента и используемое оборудование**

ИК-спектры синтезированных комплексов в области 400-4000 см<sup>-1</sup> регистрировали на приборе «Спекорд IR-75». Электрическую проводимость растворов комплексов измеряли в закрытой ячейке с использованием моста переменного тока Р-5021 при частоте 1·10<sup>4</sup> Гц. Потенциометрическое титрование проводили с использованием компаратора напряжения Р-3003, индикаторным электродом служила платиновая пластинка. Процесс термолиза синтезированных комплексов исследовали на приборе «Shimadzu-50Н» в атмосфере азота со скоростью подачи 20 мл/мин при скорости подъема температуры 20°С/мин. Рентгенограммы порошков комплексов снимали на рентгеновской установке «Дрон-3» и дифрактометре фирмы «Филлип» в диапазоне углов дифракции 2θ (6-90°). Пленки ДАЦ получали методом формования из раствора. Источником γ-излучения служила камера РХМ-γ-20. Изучение механических свойств полимерных плёнок при одноосном растяжении проводили на разрывной машине с постоянной скоростью растяжения 12 мм/мин. Электризуемость пленок из ДАЦ измеряли методом вибрирующего электрода.

## **2.2. ИК-спектроскопическое исследование комплексов рения (V) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом**

Установлено, что в ИК-спектрах всех комплексов сохраняются полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям ренильной группы. Так, в ИК-спектре комплекса состава [ReOL<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O (где L - 2-этил-1,3,4-тиадиазол), полоса ν(Re=O) проявляется с высокой

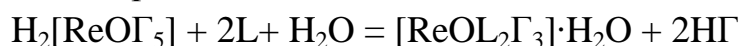
интенсивностью при  $1008 \text{ см}^{-1}$ . Столь высокочастотное проявление  $\nu(\text{Re}=\text{O})$  в спектре  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $1008 \text{ см}^{-1}$ ), вероятно, связано с тем, что в транс-положении к кислороду ренильной группы находится хлоридный ион. Если бы в транс-положении к кислороду ренильной группы находилась одна из координированных молекул 2-этил-1,3,4-тиадиазола, то полоса  $\nu(\text{Re}=\text{O})$  должна была проявляться при более низких частотах, а именно в интервале  $940\text{-}970 \text{ см}^{-1}$ . Этот экспериментальный факт можно интерпретировать в пользу того, что в синтезированном нами оксохлоро-2-этил-1,3,4-тиадиазольном комплексе рения (V) обе координированные молекулы органического лиганда находятся в экваториальной плоскости.

В ИК-спектре комплекса состава  $[\text{ReOL}_2\text{Br}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , который был синтезирован в среде 5 моль/л  $\text{HBr}$  при  $967 \text{ см}^{-1}$ , проявляется полоса поглощения средней интенсивности, которая относится к валентным колебаниям ренильной группы. Этот экспериментальный факт свидетельствует о том, что в транс-положении к кислороду ренильной группы находится одна молекула 2-этил-1,3,4-тиадиазола, а вторая его молекула занимает любое место в экваториальной плоскости. В ИК-спектре некоординированного лиганда при  $1640$  и  $1610 \text{ см}^{-1}$  имеются интенсивные дуплетные полосы, а при  $1510 \text{ см}^{-1}$  - полоса в виде плеча, которые предположительно могут быть отнесены к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям связи  $\text{C}=\text{N}$ . В спектре оксохлоридного комплекса рения (V) первые две полосы смещаются в высокочастотную область и проявляются при  $1690$  и  $1755 \text{ см}^{-1}$ , а полосы, проявляющиеся в спектре лиганда при  $1510 \text{ см}^{-1}$ , в спектре комплекса остаются без изменения. Этот экспериментальный факт может быть интерпретирован в пользу неучастия атома азота  $\text{C}=\text{N}$ -группы в координации с рением (V). С учетом того, что в координации не участвуют атомы азота гетероцикла, можно предполагать, что в координации с рением (V) участвует атом серы, поскольку в гетероцикле другие донорные атомы отсутствуют. В ИК-спектрах комплексов, синтезированных в средах  $\text{HCl}$  и  $\text{HBr}$  с концентрациями, равными 4 моль/л в интервале  $900\text{-}1000 \text{ см}^{-1}$ , наблюдается полоса поглощения средней интенсивности при  $935 \text{ см}^{-1}$  для хлоридного комплекса и при  $980 \text{ см}^{-1}$  - полоса с высокой интенсивностью для бромидного комплекса. Поскольку в ИК-спектрах указанных комплексов в интервале частот  $900\text{-}910 \text{ см}^{-1}$  полосы поглощения  $\nu(\text{Re}=\text{O})$ , характерные для димерных комплексов с кислородным мостиком не проявляются, поэтому мы исключаем образование димерных комплексов в процессе синтеза. В ИК-спектрах димерных оксогалогено-2-этил-1,3,4-тиадиазольных комплексов рения (V) с кислородным мостиком, синтезированных в средах 2 моль/л  $\text{HCl}$  при  $699 \text{ см}^{-1}$  (для хлоридного комплекса) и  $692 \text{ см}^{-1}$  (для бромидного комплекса), проявляется полоса поглощения, соответствующая группе  $\text{O}=\text{Re}-\text{O}-\text{Re}=\text{O}$ . Для этих комплексов полоса, относящаяся к  $\nu(\text{Re}=\text{O})$ , проявляется при  $905 \text{ см}^{-1}$ , что подтверждает образование димерных комплексов рения (V) с мостиковым кислородом.

В спектре комплекса состава  $[\text{ReOL}_2(\text{DMCO})\text{Br}_2]\text{Br}$ , в отличие от спектра  $[\text{ReOL}_2\text{Br}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , наблюдается возрастание частот проявления полосы, относящейся к  $\nu(\text{Re}=\text{O})$  до  $1000\text{ см}^{-1}$ . Этот экспериментальный факт, вероятно, связан с тем, что в процессе растворения исходного комплекса  $[\text{ReOL}_2\text{Br}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  в ДМСО происходит соответствующая перегруппировка внутрисферных лигандов, в результате чего в транс-положении к кислороду ренильной группы оказывается ион бромидов, а молекула 2-этил-1,2,4-тиадиазола, которая в исходном комплексе находилась в транс-положении к кислороду ренильной группы, занимает одно из мест в экваториальной плоскости. Полоса валентных колебаний  $\nu(\text{S}=\text{O})$ , которая в спектре некоординированной ДМСО проявляется при  $1055\text{ см}^{-1}$ , в спектре комплекса  $[\text{ReOL}_2(\text{DMCO})\text{Br}_2]\text{Br}$ , снижая свою интенсивность смещается в низкочастотную область и сливается с полосой ренильной группы. Появившуюся в спектре  $[\text{ReOL}_2(\text{DMCO})\text{Br}_2]\text{Br}$  полосу средней интенсивности при  $536\text{ см}^{-1}$  предположительно можно отнести к связи Re-ДМСО. В ИК-спектре комплекса состава  $[\text{ReOL}_2(\text{DMFA})\text{Cl}_2]\text{Cl}$  полоса, соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы молекулы диметилформамида (ДМФА), смещается в низко-частотную область и проявляется при  $1610\text{ см}^{-1}$ . Этот экспериментальный факт можно интерпретировать в пользу координации молекулы ДМФА к рению (V) посредством атома кислорода карбонильной группы. В ИК-спектрах как хлоридного, так и бромидного диметилформаимидных комплексов полоса, относящаяся к связи Re-ДМФА, проявляется при  $553\text{ см}^{-1}$ . Полоса, соответствующая  $\nu(\text{Re}=\text{O})$ , в диметилформаимидсодержащих комплексах, проявляется при  $1000\text{ см}^{-1}$ . Полосы, относящиеся к связи Re- $\text{NH}_3$ , в спектрах амминсодержащих комплексов рения (V) со средней интенсивностью проявляются при  $500\text{ см}^{-1}$  (для хлоридного комплекса) и  $502\text{ см}^{-1}$  (для бромидного комплекса).

### 2.3. Образование 2-этил-1,3,4-тиадиазольных комплексов рения (V)

Данные элементного анализа, кондуктометрических, ИК-спектроскопических исследований и результаты по определению степени окисления рения в составе синтезированных комплексов позволили предложить наиболее вероятные реакции образования комплексных соединений рения (V) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом в средах HCl и HBr. Процесс образования двухзамещенных оксогалогено-2-этил-1,3,4-тиадиазольных комплексов рения (V) в среде 6 моль/л НГ протекает в соответствии с общей реакцией:



В средах с концентрацией НГ, равной 4 моль/л, образуются комплексы по реакции:

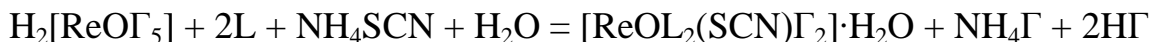




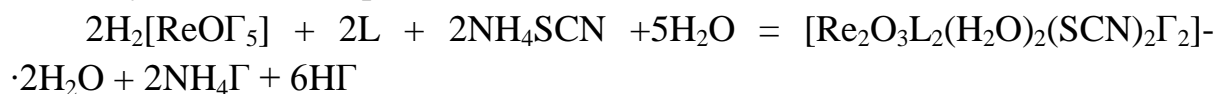
Осуществление синтезов в средах с концентрацией НГ, равной 2 моль/л, приводит к образованию димерных комплексов с кислородным мостиком по реакции:



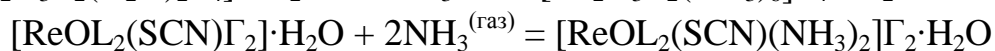
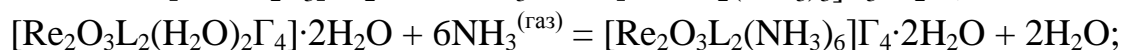
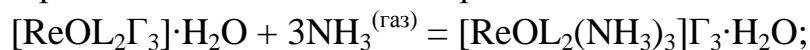
Образование смолообразных темно-зелёных комплексов общего состава  $[\text{ReOL}_2(\text{SCN})\Gamma_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$  происходит при добавлении к растворам  $\text{H}_2[\text{ReO}\Gamma_5]$  в средах 6 моль/л HCl или 7 моль/л HBr вначале роданида аммония, затем 2-этил-1,3,4-тиадиазола по общей реакции:



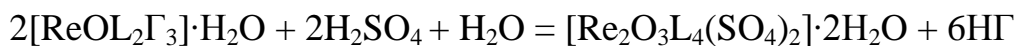
В средах с концентрацией НГ, равной 2 моль/л, образование галогенороданидных комплексов рения (V) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом протекает по следующей общей реакции:



Образование амминсодержащих комплексов рения (V) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом протекает в соответствии с реакциями:



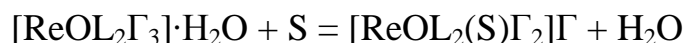
При добавлении к раствору 6 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  комплексов общего состава  $[\text{ReOL}_2\Gamma_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  происходит образование димерного сульфатного комплекса по реакции:



Взаимодействие концентрированной уксусной кислоты с комплексами состава  $[\text{ReOL}_2\Gamma_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  протекает по реакции:



При обработке комплексов состава  $[\text{ReOL}_2\Gamma_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  донорными растворителями (S) происходит вытеснение одного внутрисферного галоген-иона по реакции:



#### 2.4. Исследование процесса термического разложения 2-этил-1,3,4-тиадиазольных комплексов рения (V)

С целью исследования процесса термолиза 2-этил-1,3,4-тиадиазола использовали данные, полученные из кривых ТГ, ДТГ и ДТА деривитогаммы. Разделив процесс термолиза на три участка, определив для каждого из них соответствующие параметры, провели расчет кинетических параметров термолиза с использованием уравнений Коутса-Редферна (К.Р.) и Хоровица-Мецгера (Х.М.). Найденные значения величин энергии активации (E) и константы Аррениуса (A) были использованы для

расчета термодинамических функций процесса термолита 2-этил-1,3,4-тиадиазола (табл.1).

Таблица 1

Термодинамические характеристики процесса термического разложения 2-этил-1,3,4-тиадиазола

Участок термолита	Расчеты по уравнению	E, кДж/моль	ΔH, кДж/моль	ΔG, кДж/моль	ΔS, Дж/К·моль	A, с <sup>-1</sup>
I	К.Р.	42,9	38,7	142,3	-206,5	1,8·10 <sup>2</sup>
	Х.М.	52,1	47,9	143,4	-190,2	1,2·10 <sup>3</sup>
II	К.Р.	86,0	80,2	212,3	-187,5	2,3·10 <sup>3</sup>
	Х.М.	82,9	77,1	209,7	-187,3	2,4·10 <sup>3</sup>
III	К.Р.	279,3	272,3	239,7	38,6	1,8·10 <sup>15</sup>
	Х.М.	283,4	276,4	220,7	66,1	1,3·10 <sup>16</sup>

Были также проведены исследования процесса термолита некоторых синтезированных комплексов рения (V) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом. Кривая ТГ комплекса состава [ReOL<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O (с учетом данных кривой ДТГ) была разделена на соответствующие участки и интервалы температур. Вычислив величину α при определенной температуре, определив по данным кривой ДТГ T<sub>нач.</sub>, T<sub>кон.</sub> и T<sub>мак.</sub> для каждого участка процесса термолита, построив зависимости Y от 1/T (уравнение Коутса-Редферна, рис.1) и Y от θ (уравнение Хоровица-Мецгера, рис.2) находили значения величин E (энергии активации) и A (константы Аррениуса).

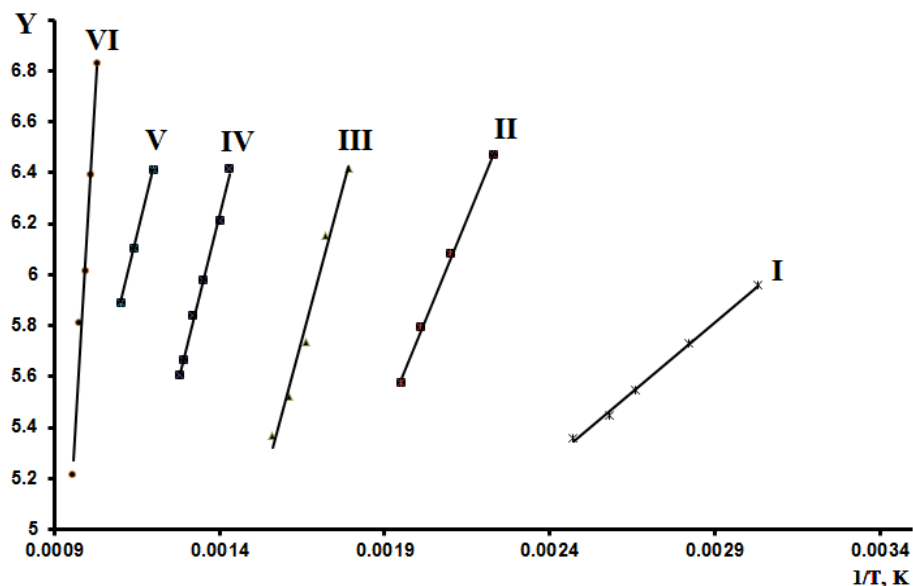


Рис.1. Зависимость Y от 1/T для всех участков термолита комплекса

состава [ReOL<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O, где  $Y = \ln \left[ \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{(1 - n)T^2} \right]$  или  $\ln \left[ \frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right]$ .

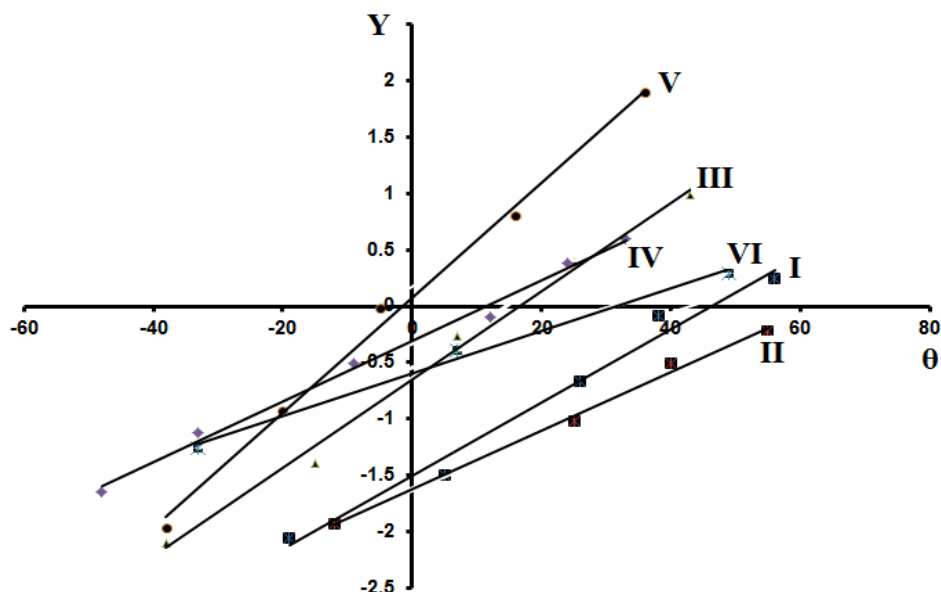


Рис.2. Зависимость Y от  $\theta$  для всех участков термолита комплекса состава

$[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , где  $Y = \ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}\right]$  или  $\ln\left[-\ln(1-\alpha)\right]$ .

С использованием найденных по данным рис.1 и 2 величин E и константы Аррениуса (A) были рассчитаны величины термодинамических характеристик процесса термолита комплекса состава  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  (табл.2).

Таблица 2

Термодинамические характеристики процесса термического разложения комплекса состава  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Участок термолита	Расчеты по уравнению	E, кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/К·моль	A, с <sup>-1</sup>
I	К.Р.	22,1	19,2	101,5	-235,7	3,53
	Х.М.	30,4	27,5	100,8	-211,0	$7,7\cdot 10^1$
II	К.Р.	60,3	56,5	135,7	-172,4	$9,4\cdot 10^3$
	Х.М.	63,1	59,2	133,1	-161,4	$3,5\cdot 10^4$
III	К.Р.	91,3	86,4	170,0	-140,9	$5,4\cdot 10^5$
	Х.М.	96,0	91,0	170,4	-133,1	$1,4\cdot 10^6$
IV	К.Р.	90,8	84,6	224,9	-183,6	$4,0\cdot 10^3$
	Х.М.	92,6	86,4	215,9	-173,1	$1,4\cdot 10^4$
V	К.Р.	99,0	91,8	255,0	-188,1	$2,7\cdot 10^3$
	Х.М.	106,5	99,3	254,8	-179,1	$7,9\cdot 10^3$
VI	К.Р.	402,3	393,8	280,2	112,1	$1,5\cdot 10^{19}$
	Х.М.	405,4	397,1	283,8	112,3	$1,5\cdot 10^{19}$

Рассчитанные величины термодинамических характеристик процесса термолита комплекса состава  $[\text{ReO}(\text{OH})\text{L}_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  представлены в табл.3.

Таблица 3

Термодинамические характеристики процесса термического разложения комплекса состава  $[\text{ReO}(\text{OH})\text{L}_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Участок термолитизации	Расчеты по уравнению	E, кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta G$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/К·моль	A, с <sup>-1</sup>
I	К.Р.	11,4	8,7	98,4	-271,3	0,04
	Х.М.	15,1	12,3	98,6	-261,6	1,15
II	К.Р.	141,6	136,9	160,8	-42,8	$6,7 \cdot 10^{10}$
	Х.М.	143,9	139,2	159,7	-36,5	$1,4 \cdot 10^{11}$
III	К.Р.	111,3	105,4	199,4	-134,5	$1,4 \cdot 10^6$
	Х.М.	115,8	109,9	195,7	-123,0	$5,6 \cdot 10^6$
IV	К.Р.	120,1	113,5	226,7	-142,8	$5,7 \cdot 10^5$
	Х.М.	126,0	119,4	223,4	-131,2	$2,3 \cdot 10^6$

Аналогичным образом были рассчитаны термодинамические характеристики процесса термолитизации комплексов составов  $[\text{ReOL}_2(\text{NH}_3)]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что при координации повышается температура начала терморазложения 2-этил-1,3,4-тиадиазола. Показано, что первая стадия процесса термолитизации мономерных и димерных комплексов рения (V) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом связана с удалением из состава их молекул кристаллизационной воды. Предложены вероятные постадийные реакции, протекающие при термолитизации комплексов. Установлено, что замена одного хлоридного иона на гидроксил-ион в составе двухзамещенного оксохлоридного комплекса рения (V) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом приводит к изменению картины процесса потери массы в зависимости от температуры. Выявлено, что температура начала интенсивного терморазложения комплексов рения (V) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом без учета стадии термодегидратации изменяется в следующем ряду:  $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} > [\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O} > [\text{ReO}(\text{OH})\text{L}_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} > [\text{ReOL}_2(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Сравнение вычисленных величин  $\Delta G$  для первого процесса термолитизации, что связано с дегидратацией комплексов, показывает, что она изменяется в следующем порядке:  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O} \approx [\text{ReOL}_2(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} > [\text{ReO}(\text{OH})\text{L}_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} > [\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

## 2.5. Рентгенографические исследования комплексов рения (V) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом

Установлено, что при переходе от комплекса  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  к комплексу  $[\text{ReOL}_2\text{Br}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  наблюдается тенденция смещения положения характеристических линий от базисных плоскостей на рентгенограммах в сторону малых значений  $2\theta$ . Это смещение, вероятно, обусловлено возрастанием ионного радиуса при замене хлоридных ионов на

бромидные. Выявлено, что для комплексных соединений рения (V) характерным является структурный полиморфизм, связанный с изменениями параметров кристаллической решетки. В табл.4 представлены величины вычисленных значений параметров элементарных ячеек, а также число молекул в ячейке и некоторые другие параметры кристаллических решёток комплексов рения (V) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом.

Таблица 4

Параметры кристаллических решёток комплексов рения (V) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом

Соединения	Параметры элементарных ячеек				Число молекул в ячейке	Плотность соединений, г/см <sup>3</sup>	Рентгенографическая плотность соединений, г/см <sup>3</sup>	Сингония
	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å <sup>3</sup>				
[ReOL <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> ]·H <sub>2</sub> O	15,00	15,86	7,71	1834	4	1,98	2,012	Орторомбическая
[ReO(OH)L <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]·2H <sub>2</sub> O	15,31	15,91	7,71	1875	4	1,96	1,968	Орторомбическая
[ReOL <sub>2</sub> Br <sub>3</sub> ]·H <sub>2</sub> O	16,50	16,66	7,71	2119	4	2,08	2,160	Орторомбическая

Установлено, что кристаллические решётки комплексов рения (V) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом составов [ReOL<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O, [ReO(OH)L<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O и [ReOL<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O являются гранецентрированными с расположением центра в узлах и гранях решётки, которым соответствует число структурных единиц Z = 4. Изменение числа атомов или же замена атомов, атомных групп для координирующего атома сопровождается как незначительными, так и значительными изменениями в кристаллической структуре комплексов.

## 2.6. Исследование процесса комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в растворах

Нами были проведены исследования по изучению процесса комплексообразования меди (II) в растворах HCl, HBr, HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> разных концентраций в интервале температур 0-65°C.

### 2.6.1. Комплексообразование меди (II) в среде 6 моль/л HCl

Определенные методом Бьеррума из кривых образований величины констант образования хлоридных комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 6 моль/л HCl представлены в табл.5.

Таблица 5

Значения  $\alpha_i$  хлоро-1,2,4-триазолтиольных комплексов меди (II) в среде 6 моль/л HCl

T, K	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$
273	$3,71 \cdot 10^4$	$1,41 \cdot 10^4$	$3,89 \cdot 10^3$	$1,32 \cdot 10^3$
288	$1,95 \cdot 10^4$	$4,78 \cdot 10^3$	$2,04 \cdot 10^3$	$7,94 \cdot 10^2$
298	$1,25 \cdot 10^4$	$3,16 \cdot 10^3$	$1,20 \cdot 10^3$	$5,62 \cdot 10^2$
308	$5,12 \cdot 10^3$	$1,94 \cdot 10^3$	$7,94 \cdot 10^2$	$4,57 \cdot 10^2$
318	$2,75 \cdot 10^3$	$1,14 \cdot 10^3$	$5,01 \cdot 10^2$	$3,80 \cdot 10^2$
328	$1,99 \cdot 10^3$	$8,51 \cdot 10^2$	$4,67 \cdot 10^2$	$3,16 \cdot 10^2$
338	$1,41 \cdot 10^3$	$6,02 \cdot 10^2$	$3,98 \cdot 10^2$	$2,51 \cdot 10^2$

Данные табл.5 показывают, что величины всех ступенчатых констант образования с повышением температуры уменьшаются, что указывает на экзотермичность процесса комплексообразования. Установлено, что величины всех ступенчатых констант образования медных комплексов превосходят по устойчивости рениевые комплексы при 288 К. Так, монозамещенный комплекс меди (II) устойчивее рениевого комплекса в 1,94 раз. Для двухзамещенного комплекса  $\alpha_{2(\text{Cu})}/\alpha_{2(\text{Re})} = 2,40$  а для трехзамещенного комплекса  $\alpha_{3(\text{Cu})}/\alpha_{3(\text{Re})} = 8,12$ . При 328 К отношение ступенчатых констант образований оказались следующими:  $\alpha_{1(\text{Cu})}/\alpha_{1(\text{Re})} = 0,35$ ,  $\alpha_{2(\text{Cu})}/\alpha_{2(\text{Re})} = 0,96$ ,  $\alpha_{3(\text{Cu})}/\alpha_{3(\text{Re})} = 6,3$ . При этой температуре для рениевых комплексов  $pK_1$  выше, чем для медных комплексов, а  $pK_2$  и  $pK_3$  имеют обратную зависимость. Следует отметить, что величины  $pK_i$  для медных комплексов при относительно низких температурах, вплоть до 298 К, имеют большее значение, чем для рениевых комплексов. В целом общие константы образования для медных комплексов выше, чем для рениевых. На основе найденных значений величин  $\alpha_i$  были оценены термодинамические функции процесса комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 6 моль/л HCl методом температурного коэффициента. Выявлено, что величина  $\Delta S$  при образовании монозамещенного комплекса имеет самое большое отрицательное значение. Эта величина при переходе к двух-, затем к трех- и четырехзамещенному комплексу возрастает.  $\Delta H$  комплексообразования меди (II) с возрастанием количества координируемых молекул 1,2,4-триазолтиола становится менее экзотермическим.

### 2.6.2. Комплексообразование меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 6 моль/л HBr

Оцененные из кривых образований значения  $\alpha_i$  бром-1,2,4-триазолтиольных комплексов меди (II) в среде 6 моль/л HBr представлены в табл.7.

Таблица 7

Значения  $\alpha_i$  бром-1,2,4-триазолтиольных комплексов меди (II) в среде 6 моль/л HBr

T, K	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$
273	$2,75 \cdot 10^5$	$3,80 \cdot 10^3$	$7,24 \cdot 10^2$	$4,26 \cdot 10^2$
288	$1,90 \cdot 10^5$	$2,39 \cdot 10^3$	$5,24 \cdot 10^2$	$2,95 \cdot 10^2$
298	$1,51 \cdot 10^5$	$1,62 \cdot 10^3$	$4,26 \cdot 10^2$	$2,39 \cdot 10^2$
308	$8,31 \cdot 10^4$	$1,28 \cdot 10^3$	$3,54 \cdot 10^2$	$2,04 \cdot 10^2$
318	$5,75 \cdot 10^4$	$9,54 \cdot 10^2$	$3,01 \cdot 10^2$	$1,65 \cdot 10^2$
328	$2,39 \cdot 10^4$	$7,58 \cdot 10^2$	$2,51 \cdot 10^2$	$1,54 \cdot 10^2$
338	$1,44 \cdot 10^4$	$5,88 \cdot 10^2$	$2,08 \cdot 10^2$	$1,31 \cdot 10^2$

Из данных табл.7 следует, что с повышением температуры наблюдается тенденция к уменьшению значений ступенчатых констант образований. В отличие от медных комплексов, для рениевых комплексов температурный фактор в наименьшей степени влияет на первую константу образования. Сравнение ступенчатых констант образований бром-триазолтиольных комплексов меди (II) с константами образования бромидных рениевых комплексов показывает, что независимо от степени образования комплекса, медные комплексы в интервале температур 273-338 К по устойчивости превосходят рениевые комплексы. При 273 К  $pK_1$  бромидных комплексов меди (II) превосходит  $pK_1$  бромидных рениевых комплексов в 1,67 раза, а при температуре 338 К - в 1,43 раза.

### 2.6.3. Комплексообразование меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в средах 6-0,5 моль/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

По кривым образования оценены значения  $\alpha_i$  сульфатных комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в среде H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> разной концентрации в интервале температур 273-338 К. Сравнение  $pK_i$  хлоридных, бромидных и сульфатных комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в средах 6 моль/л HCl, HBr и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> показывает, что устойчивость сульфатных комплексов превышает устойчивость бромидных и хлоридных комплексов.

### 2.6.4. Комплексообразование меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в средах 3-0,5 моль/л HNO<sub>3</sub>

Оцененные величины  $\alpha_i$  нитрато-1,2,4-триазолтиольных комплексов меди (II) в среде 3 моль/л HNO<sub>3</sub> представлены в табл.8.

Таблица 8

Значения  $\alpha_i$  1,2,4-триазолтиольных комплексов меди (II) в среде 3 моль/л HNO<sub>3</sub>

T, K	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_4$
273	$3,38 \cdot 10^3$	$1,91 \cdot 10^3$	$1,45 \cdot 10^3$	$1,23 \cdot 10^3$
288	$2,95 \cdot 10^3$	$1,51 \cdot 10^3$	$1,23 \cdot 10^3$	$1,07 \cdot 10^3$
298	$2,23 \cdot 10^3$	$1,38 \cdot 10^3$	$1,07 \cdot 10^3$	$9,12 \cdot 10^2$
308	$1,91 \cdot 10^3$	$1,17 \cdot 10^3$	$8,71 \cdot 10^2$	$7,08 \cdot 10^2$

Из табл.8 видно, что при повышении температуры от 273 до 308 К величина  $\alpha_1$  уменьшается в 1,77 раза, а величины  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  и  $\alpha_4$  соответственно в 1,63, 1,66 и 1,74 раза. Это означает, что температурный фактор в наибольшей степени влияет на величины первой и четвертой констант образования. Сравнение величин  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_4$  в среде 3 моль/л HNO<sub>3</sub> со значениями  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_4$  полученными в средах 3 моль/л HCl, HBr и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 273 К показывает, что в этих средах величина  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_4$  для триазолтиольных комплексов меди (II) в зависимости от природы ацидолиганда изменяется в следующем ряду:  $[\text{SO}_4]^{2-} > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ .

### 2.7. Влияние оксохлоро-2-этил-1,3,4-тиадиазольного комплекса рения (V) на светостойкость и электризуемость диацетата целлюлозы

Установлено, что при введении в состав ДАЦ комплекса состава  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  в начальный период воздействия УФ-облучения наблюдается возрастание величины  $\sigma_p$  пленок. Такое возрастание  $\sigma_p$  не наблюдается для ДАЦ, не содержащих комплекс. Максимум в зависимостях  $\sigma_p = f(\tau)$  для всех концентраций вводимой добавки наблюдается при 5 часовом облучении УФ-светом. Наблюдается эффект сохранения величины  $\sigma_p$  с возрастанием концентрации добавки, что может быть интерпретировано в пользу экранирующего эффекта влияния комплекса рения (V) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом в качестве светостабилизирующей добавки для ДАЦ. При 25-часовом УФ-облучении разрывная прочность плёнок ДАЦ, не содержащих добавок комплекса, снижается в 5,8 раз. Однако для плёнок ДАЦ, содержащих комплекс рения (V) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом, в пределах концентраций 0,001-5%, величина  $\sigma_p$  после 25-часового УФ-облучения сохраняется в пределах 3,4-3,9 кг/мм<sup>-2</sup>. Это означает, что для модифицированных комплексом рения (V) плёнок ДАЦ величина  $\sigma_p$  снижается в 2,8-3 раза. Установлено, что



комплекс состава  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  способствует увеличению светостойкости ДАЦ в 2 раза. При введении в состав ДАЦ различных концентраций комплекса состава  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  наблюдается снижение начальной заряжаемости ДАЦ, минимальное значение которой отмечено при введении добавки в концентрации 3,0%. При этом начальная заряжаемость ДАЦ снижается в 3,7 раза. Спад заряда с поверхности плёнок ДАЦ без добавок за 10 минут составляет от 47 до 27,4 у.е., то есть в 1,7 раза, а для плёнок, содержащих 3% комплекса - от 12,8 до 3,8 у.е., то есть в 3,4 раза. По истечении 10 минут заряжаемость плёнок ДАЦ без добавки превосходит заряжаемость плёнок ДАЦ, содержащих 3% комплекса, в 7,2 раза.

### **2.7.1. Влияние 2-этил-1,3,4-тиадиазола и оксохлоридного комплекса рения (V) на набухаемость диацетата целлюлозы в воде и в среде 1 моль/л HCl**

Показано, что независимо от температуры опыта в первые минуты погружения в воду как исходный ДАЦ, так и ДАЦ, содержащий добавки, с большой скоростью поглощают влагу, однако для образцов ДАЦ, содержащих 2-этил-1,3,4-тиадиазол и оксохлоридный комплекс рения (V), наблюдается снижение степени набухаемости. Так, в течение 0,5 мин после погружения образцов в воду, по сравнению с исходным ДАЦ, для образцов ДАЦ, содержащих 1% 2-этил-1,3,4-тиадиазол, величина  $\alpha_p$ , уменьшается при 15°C в 1,34 раза, а для образцов ДАЦ, содержащих  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , в 1,57 раза. Установлено, что с повышением температуры для исходной диацетатцеллюлозы и ДАЦ, содержащей 2-этил-1,3,4-тиадиазол и комплекс рения (V), наблюдается уменьшение равновесной степени набухания. Показано, что при введении в состав ДАЦ различных концентраций 2-этил-1,3,4-тиадиазола, независимо от температуры опыта, в общем наблюдается уменьшение равновесной степени набухания полимера и этот эффект усиливается с увеличением концентрации добавки. При введении комплекса  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  в состав ДАЦ в интервале концентраций 0,5-2,0% наблюдается снижение величины  $\alpha_p$ , а при дальнейшем увеличении концентрации комплекса наблюдается возрастание величины  $\alpha_p$ . Выявлено, что величина коэффициента диффузии при введении в состав ДАЦ обеих добавок уменьшается. Эта тенденция наблюдается и при повышении температуры. Показано, что набухаемость образцов ДАЦ в среде 1 моль/л HCl по сравнению с водной средой снижается. Показано, что после предварительного прогрева образцов исходного ДАЦ величина  $\alpha_p$  имеет меньшее значение, чем для не прогретых образцов. Вместе с тем с повышением температуры

предварительного прогрева наблюдается незначительное возрастание величины  $\alpha_p$ . Для образцов ДАЦ, содержащих в качестве добавки оксохлоридный комплекс рения (V) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом, в интервале температур предварительного прогрева 40-120°C величина  $\alpha_p$  имеет меньшее значение, чем для исходного ДАЦ, однако эта величина, начиная от температуры предварительного прогрева, равной 140°C и выше, имеет большее значение, чем для исходного ДАЦ.

### 2.7.2. Влияние $\gamma$ -радиации на кинетику набухания ДАЦ

Нами была изучена кинетика набухания ДАЦ, а также ДАЦ, содержащей в качестве добавки 2-этил-1,3,4-тиадиазол и оксохлоридный комплекс рения (V) с ним подверженных  $\gamma$ -облучению дозой  $4 \cdot 10^5$  Р в водной среде (табл.9). Данные табл.9 показывают, что величина  $\alpha_p$  после  $\gamma$ -облучения для модифицированных образцов ДАЦ мало изменяется, что свидетельствует о стабилизирующем эффекте добавок.

Таблица 9

Влияния предварительного  $\gamma$ -облучения ( $4 \cdot 10^5$  Р) на  $\alpha_p$  образцов: ДАЦ; ДАЦ + 1% 2-этил-1,3,4-тиадиазол; ДАЦ + 1%  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  в воде

Время ( $\tau$ , мин.)	$\alpha_p$ , %								
	ДАЦ			ДАЦ + 1% 2-этил- 1,3,4-тиадиазол			ДАЦ + 1% $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$		
	15°C	25°C	45°C	15°C	25°C	45°C	15°C	25°C	45°C
1	19,9	18,3	13,8	8,6	7,9	7,0	5,0	4,9	4,3
2	20,9	19,1	15,0	10,2	9,1	8,2	8,5	5,9	5,1
3	21,7	19,9	15,7	12,7	10,2	9,1	8,9	6,5	6,9
5	21,6	20,2	15,9	14,5	12,8	12,1	10,2	10,0	8,7
15	21,7	20,9	16,9	14,6	12,7	12,0	10,0	9,9	8,7
25	21,8	21,0	16,3	14,6	12,7	12,0	10,0	9,9	8,8
35	21,8	21,2	16,4	14,6	12,7	12,0	10,0	9,9	8,7

### ВЫВОДЫ

1. Разработаны оптимальные условия синтеза 37 новых комплексных соединений рения (V) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом. Состав и строение полученных комплексов установлены методами элементного анализа, потенциометрии, ИК-спектроскопии, термогравиметрии, рентгенографии и кондуктометрии.
2. Доказана сохранность ренильной группы в составе синтезированных комплексов. Показано, что молекулы 2-этил-1,3,4-тиадиазола к рению (V) координируются посредством атома серы гетероцикла. По частоте проявления полосы  $\nu(\text{Re}=\text{O})$  сделан вывод о пространственном

- расположении галоген-ионов и молекул 2-этил-1,3,4-тиадиазола в октаэдрических комплексах состава  $[\text{ReOL}_2\Gamma_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .
3. Выявлено, что в результате координации повышается температура начала терморазложения 2-этил-1,3,4-тиадиазола. Установлено, что первая стадия процесса термолитиза мономерных и димерных комплексов рения (V) с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом связана с удалением из их состава молекул кристаллизационной воды. Предложены вероятные постадийные реакции, протекающие при термолитизе комплексов. Рассчитаны термодинамические функции процесса термолитиза 2-этил-1,3,4-тиадиазола и комплексов рения (V) с ним для всех участков их термического разложения. Установлено, что величина  $\Delta G$  для стадии термодегидратации комплексов изменяется в следующем ряду:  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]\cdot\text{H}_2\text{O} \approx [\text{ReOL}_2(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3\cdot\text{H}_2\text{O} > [\text{ReO}(\text{OH})\text{L}_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O} > [\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
  4. Установлено, что кристаллические решетки комплексов  $[\text{ReOL}_2\text{Cl}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{ReO}(\text{OH})\text{L}_2\text{Cl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{ReOL}_2\text{Br}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  являются гранецентрированными с расположением центра в узлах и гранях решетки и им соответствует орторомбическая сингония.
  5. С использованием окислительно-восстановительной системы на основе 1,2,4-триазолтиола и его окисленной формы исследован процесс комплексообразования ионов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в средах HCl и HBr с концентрациями 6-1 моль/л в интервале температур 273-338 К. Установлено, что независимо от температуры опыта  $pK_1$  бромидных комплексов превосходит  $pK_1$  хлоридных комплексов, а для  $pK_2$ ,  $pK_3$  и  $pK_4$  наблюдается обратная зависимость. Выявлено, что комплексы меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом по устойчивости превосходят комплексы рения (V) с этим лигандом. Оценены термодинамические функции процессов комплексообразования меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в средах HCl и HBr разных концентраций. Определены значения ступенчатых констант образований сульфатных комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в средах 6-0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
  6. Установлено, что в средах с высокой концентрацией  $\text{HNO}_3$  (6-4 моль/л) невозможно потенциометрическим методом определить константы образования нитратных комплексов меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом, а в среде 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  определение констант образований комплексов можно осуществить в интервале температур 273-308 К. Показано, что при 273 К устойчивость триазолтиольных комплексов меди (II) в средах 3 моль/л HCl, HBr,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в зависимости о природы ацидолиганда изменяется в следующем ряду:  $[\text{SO}_4]^{2-} > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ .

7. Показано, что оксохлоридное комплексное соединение рения (V) с 1,2,4-триазолтиолом, проявляя светостабилизирующие и антистатические свойства, повышает светостойкость ДАЦ в 2 раза и снижает её электризуемость в 7,2 раза.
8. Выявлено, что 2-этил-1,3,4-тиадиазол и оксохлоридный комплекс рения (V) снижают набухаемость ДАЦ в воде и в растворе 1 моль/л HCl. Показано, что комплекс по сравнению с 2-этил-1,3,4-тиадиазолом в большей степени способствует снижению коэффициента диффузии воды в объём ДАЦ. Установлена зависимость  $\alpha_p$  от температуры предварительного прогрева образцов исходного ДАЦ и ДАЦ, содержащей обе добавки. Показано, что величина  $\alpha_p$  после  $\gamma$ -облучения образцов ДАЦ, содержащих добавки, мало изменяется.

**Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:**

1. Аминджанов А.А., Гамал Абделаиз Хуссейн Абделрахман, Кабиров Н.Г. Синтез и исследование процесса термолиза оксохлоро-2-этил-1,3,4-тиадиазольного комплекса рения (V) // Известия АН Республики Таджикистан, 2011. - Т.143, №2. - С.80-87.
2. Аминджанов А.А., Гамал Абделаиз Хуссейн Абделрахман, Кабиров Н.Г. Комплексообразование меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 6 моль/л HCl при 298 К // Доклады АН Республики Таджикистан, 2011. - Т.54, №9. - С.759-764.
3. Аминджанов А.А., Гамал Абделаиз Хуссейн Абделрахман, Кабиров Н.Г. Комплексообразование меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 6 моль/л HCl при 288 К // Вестник Таджикского национального университета, 2011. - Т.71, №7. - С.19-22.
4. Гамал А.А., Кабиров Н.Г., Аминджанов А.А. Термодинамика образования комплексных соединения меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 6 моль/л HBr // Тез. докл. XXV междунар. Чугаевской конф. по координационной химии и II молодежной конференции-школы «Физико-химические методы в химии координационных соединений». - Суздаль, 6-11 июня 2011. - С. 543-544.
5. Аминджанов А.А., Гамал Абделаиз Хуссейн Абделрахман, Кабиров Н.Г. Термолиз 2-этил-1,3,4-тиадиазола в неизотермических условиях // Матер. междунар. конф.: «Синтез, выделение и изучение комплексных свойств новых биологически активных соединений». - Душанбе, 3-4 октября 2011. - С.95-102.
6. Аминджанов А.А., Гамал Абделаиз Хуссейн Абделрахман, Кабиров Н.Г. Комплексообразование меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 6 моль/л HCl при 273 К // Матер. междунар. конф. «Синтез, выделение и

- изучение комплексных свойств новых биологически активных соединений». - Душанбе, 3-4 октября 2011. - С.102-109.
7. Аминджанов А.А., Гамал А.Х.А., Кабиров Н.Г. Рентгенографическое исследование комплекса  $[ReOL_2Cl_3] \cdot H_2O$ , где L – 2-этил-1,3,4-тиадиазол // Матер. междунар. конф.: «Синтез, выделение и изучение комплексных свойств новых биологически активных соединений». - Душанбе, 3-4 октября 2011. - С.110-113.
  8. Гамал А.Х.А., Кабиров Н.Г., Аминджанов А.А. Комплексообразование в системе медь (II) - 1,2,4-триазолтиол - 0,5 моль/л  $HNO_3$  // Сб. тез. докл. научно-теоретич. конф. профессорско-преподавательского состава и студентов, посвящ. 20-ой годовщине государственной независимости Республики Таджикистан. - Душанбе, 2011. - С.42-43.
  9. Аминджанов А.А., Гамал А.Х.А., Кабиров Н.Г. ИК-спектроскопические исследования комплекса  $[ReOL_2Cl_3] \cdot H_2O$ , где L – 2-этил-1,3,4-тиадиазол // Матер. междунар. конф.: «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред». - Душанбе, 11-12 ноября 2011. - С.319-321.
  10. Аминджанов А.А., Гамал А.Х.А., Кабиров Н.Г. Комплексообразование меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 6 моль/л  $HCl$  при 308 К // Матер. междунар. конф.: «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред». - Душанбе, 11-12 ноября 2011. - С.322-325.
  11. Аминджанов А.А., Гамал А.Х.А., Кабиров Н.Г. Комплексообразование меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 6 моль/л  $HCl$  при 318 К // Матер. респ. научно-практ. конф.: «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений. - Душанбе, 24 декабря 2011. - С.78-84.
  12. Аминджанов А.А., Гамал Абделаиз Хуссейн Абделрахман, Кабиров Н.Г. Комплексообразование меди (II) с 1,2,4-триазолтиолом в среде 6 моль/л  $HCl$  при 328 К // Матер. респ. научно-практ. конф.: «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений». - Душанбе, 24 декабря 2011. - С.84-86.

*Сдано в набор 12.04.2012 г.  
Подписано в печать 11.04.2012 г.  
Формат 60x84 1/16. Заказ №66. Тираж 100 экз.  
Отпечатано в типографии ТНУ,  
ул. Лахути 2.*