

2006-153

На правах рукописи

Кабиров Нурмахмад Гулович

**КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РЕНИЯ (V) С 3-ЭТИЛ-
4-МЕТИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛТИОЛОМ-5**

02.00.01. – неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

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



ДУШАНБЕ – 2006

Работа выполнена на базе научно-исследовательской лаборатории «Синтез и испытание координационных соединений» Таджикского государственного национального университета

- Научные руководители:** доктор химических наук, профессор
Аминджанов Азимджон Алимович
кандидат химических наук, доцент
Сафармамадов Сафармамад
Муборакишович
- Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор
Бадалов Абдулхайр Бадалович
доктор химических наук
Курбонбеков Амонбек
- Ведущая организация:** Таджикский государственный педагогический университет им. К. Джураева, кафедра общей и неорганической химии

Защита состоится «15» марта 2006 года в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу:
734063 г. Душанбе, улица Айни 229/2
E-mail: gulchera@list.ru

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

Автореферат разослан «13» февраля 2006 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Касимова Г.Ф.

1. Введение

Актуальность темы. Со времени открытия рения прошло восемьдесят лет. За эти годы учеными в разных странах проводились целенаправленные исследования свойств этого уникального металла. Были обнаружены его высокие каталитические свойства и показано, что в степенях окисления от -1 до +7 образует соединения с различными элементами. Химия координационных соединений рения в различных степенях окисления интенсивно начала развиваться с семидесятых годов прошлого столетия, с использованием различных классов органических лигандов. В частности, были синтезированы комплексы рения (V) с 1,2,4-триазолом и некоторыми его производными. Ограниченность числа 1,2,4-триазолов, с которыми синтезированы комплексы рения (V) не позволяют устанавливать определенные закономерности в изменении их физико-химических свойств в зависимости от различных факторов. Например, к настоящему времени получены комплексы рения (V) лишь с 1,2,4-триазолтиолом-5 и некоторыми его алкилзамещенными. На свойства и состав образующихся комплексов рения (V) с 1,2,4-триазолтиолами, несомненно, могут оказывать влияние не только природа радикала, но и его положение. Данные по синтезу и изучению свойств комплексов рения (V) с таким производным 1,2,4-триазолтиола, как 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиол-5 (3-Э-4-МТТ) в литературе отсутствуют. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с использованием новых лигандов, к которым относится 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиол-5, несомненно, имеет как теоретический, так и практический интерес. Проведение целенаправленных исследований по синтезу и исследованию комплексов рения (V) с этим органическим лигандом в определенной степени будет способствовать установлению определенных закономерностей по влиянию природы алкильного радикала и его положения на свойства комплексов рения (V) с производными 1,2,4-триазолтиола. В этой связи синтез и исследование комплексов рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 является актуальной задачей, решение которой позволяет расширить представления о механизме образования координационных соединений. Настоящая работа выполнена в соответствии с планом НИР, научно-исследовательской лаборатории «Синтез и испытание координационных соединений» Таджикского государственного национального университета.

Цель работы состояла в разработке оптимальных условий синтеза комплексных соединений рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде галогеноводородных кислот разных концентраций; в установлении состава и физико-химических свойств

полученных комплексов; исследовании процессов взаимного замещения лигандов в синтезированных комплексах; исследовании процессов терморазложения комплексов и идентификации образующихся при этом промежуточных веществ; разработке новой обратимой окислительно-восстановительной системы на основе 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 и его окисленной формы; исследовании влияния комплексов рения (V) с 3-Э-4-МТГ на радиационную стойкость и электризуемость диацетата целлюлозы; определении ступенчатых констант образований комплексов рения (V) с 3-Э-4-МТГ в среде НГ, где Г-Cl, Br разной концентрации при различных температурах.

Основные положения выносимые на защиту:

-разработанные методики синтеза новых координационных соединений рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 и предложенные механизмы их образования;

-результаты кондуктометрических, потенциометрических, дериватографических и ИК спектроскопических исследований;

-данные по изучению процессов взаимного замещения лигандов в синтезированных комплексах;

-разработанный новый лигандный электрод на основе 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 и его окисленной формы. Выявленные закономерности по изменению величины E^0 окислительно-восстановительных систем на основе 1,2,4-триазолтиолов и их окисленных форм в зависимости от природы и положения алкильных радикалов;

-установленные закономерности в изменении констант образований комплексов рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в зависимости от температуры и концентрации НГ;

-результаты по изучению влияния 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 и комплекса рения (V) с ним на светостойкость и электризуемость диацетатцеллюлозы (ДАЦ).

Научная новизна. Разработаны оптимальные условия синтеза 44 новых комплексных соединений рения (V) с 3-Э-4-МТГ. Состав и строение полученных комплексов установлены различными независимыми физико-химическими методами исследования. Показано, что в реакцию комплексообразования с рением (V) вступает тионная форма 3-Э-4-МТГ. Предложены ступенчатые механизмы процессов термопревращения полученных комплексов. Выявлены соответствующие закономерности в процессах взаимного замещения лигандов в синтезированных комплексах. Разработан новый лигандный электрод на основе 3-Э-4-МТГ и его окисленной формы. Показано, что реальный потенциал окислительно-восстановительных систем на основе 1,2,4-триазолтиолов зависит от природы и положения радикала в

триазольном кольце. Обнаружены соответствующие закономерности в изменении величины ступенчатых констант образований оксогалогено-3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в зависимости от температуры и состава ионной среды. Установлены высокие антирадные и антистатические свойства, как 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5, так и комплекса рения (V) с ним в отношении диацетатцеллюлозы.

Практическая ценность. Разработанные методики синтеза комплексов рения (V) с 3-Э-4-МТГ могут быть использованы при синтезе комплексов различных металлов с органическими лигандами. Некоторые синтезированные комплексы могут найти применение в медицине, катализе, а также для получения полимерно-композиционных материалов специального назначения. Найденные величины ступенчатых констант образований оксогалогено-3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов могут быть использованы в качестве справочного материала. Ряд данных, полученных в ходе выполнения настоящей работы, используются в Таджикском государственном национальном университете при выполнении научных работ, чтении лекций и проведении семинарских занятий.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на ежегодных научных конференциях профессорско-преподавательского состава Таджикского государственного национального университета (Душанбе, 1998-2005г); Международной научно-практической конференции «Валихановские чтения-9» (Кокшетау, Казахстан, 2004г), Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Плес, Россия, 2004 г.).

Публикации. Основное содержание диссертации отражено в 5 статьях и 4 тезисах-докладах.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка цитированной литературы. Работа изложена на 144 страницах компьютерного набора, включает 29 рисунков и 38 таблиц.

II. Основное содержание работы

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

В первой главе представлены сведения о комплексных соединениях рения (V) и ряда переходных металлов с 1,2,4-триазолом и некоторыми его производными. Дан анализ состоянию исследований комплексообразования рения с различными лигандами в растворах.

Изложены различные аспекты практического использования координационных соединений. Сделаны соответствующие выводы о современном состоянии исследований по химии координационных соединений рения (V).

Во второй главе представлены методики синтезов комплексных соединений рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5. Представлены данные элементного анализа и методики физико-химических исследований синтезированных комплексов.

В третьей главе представлены результаты физико-химических исследований синтезированных комплексов методами кондуктометрии, потенциометрии, ИК спектроскопии и термогравиметрии. На основе обобщения экспериментальных данных предложены реакции образования комплексных соединений рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5.

Четвертая глава посвящена изучению процессов взаимного замещения лигандов в комплексных соединениях рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5.

В пятой главе представлены результаты по разработке окислительно-восстановительного электрода на основе 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 и его окисленной формы. Представлены результаты по изучению комплексообразования рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в растворах галогеноводородных кислот различной концентрации, в интервале температур 273-338K.

В шестой главе представлены результаты исследований по изучению влияния 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 и комплекса рения (V) с ним на свето- и радиационную стойкость, а также электризуемость диацетата целлюлозы.

2.1. Методы исследования

ИК спектры комплексов в области $400-4000\text{см}^{-1}$ регистрировали на приборе «Спекорд-IR-75» в виде суспензии в вазелиновом масле или таблеток с КВг. Электрическую проводимость растворов комплексов измеряли в закрытой ячейке с использованием моста переменного тока Р-5021 при частоте $1 \cdot 10^4$ Гц. Точность поддержания температуры составляла $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Концентрацию исходных соединений общего состава $\text{H}_2[\text{ReO}_5]$ определяли спектрофотометрическим методом на приборе «Спекорд-М-40». Процесс термоллиза синтезированных комплексов изучали на дериватографе марки «Q-1500 Д», системы «Паулик-Паулик-Эрдей» при скорости подъема температуры $5^\circ\text{C}/\text{мин}$. При этом навески комплексов во всех опытах составляли 0,1г и были предварительно просеяны таким образом, что размер отдельных частиц используемой фракции составлял 40-70 мкм. Потенциометрическое титрование

проводили с использованием компаратора напряжения Р-3003, индикаторным электродом служила платиновая пластинка. Температура в ячейке поддерживалась с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Перемешивание осуществляли газообразным азотом, высушенным и очищенным от кислорода. Пленки из ДАЦ получали методом формования из раствора. В качестве источника излучения УФ света использовали лампу БУВ-30, 80% излучения которой составляет свет с $\lambda=254$ нм. Интенсивность падающего на рабочую часть образца света составляла $0,17$ Дж/см²·мин. Источником γ -излучения служила камера РХМ γ -20, $D=0,19 \cdot 10^6$ р/ч. Изучение механических свойств полимерных материалов при одноосном растяжении проводили на разрывной машине с постоянной скоростью растяжения 12 мм/мин. Образцы для изучения механических свойств изготавливали с помощью фигурного ножа, обеспечивающего следующие геометрические фигуры: длина рабочей части 22 мм, ширина 2 мм. Толщину образцов измеряли с точностью $\pm 0,5$ мкм. Электризуемость пленок из ДАЦ измеряли методом вибрирующего электрода. Заряжающим материалом служил медицинский хлопок. Регистрацию спада заряда осуществляли с использованием цифрового вольтметра с точностью $\pm 2\text{mV}$.

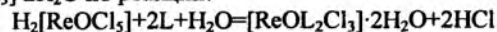
2.2. ИК спектроскопическое исследование 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5

Известно, что тиоамидные соединения, содержащие в своем составе сульфгидрильную группу, могут находиться в твердом состоянии, как в тионной, так и тиольной форме. В этой связи нами было проведено ИК спектроскопическое исследование некоординированного 3-Э-4-МТТ. При этом в ИК спектре 3-Э-4-МТТ при 2530см^{-1} и 2575см^{-1} обнаружены очень слабые полосы поглощения, которые могут быть отнесены к колебаниям сульфгидрильной группы. Наряду с этими полосами при 1098см^{-1} и 936см^{-1} проявляются полосы средней интенсивности, относящиеся к смешанным колебаниям $[\nu(\text{C}-\text{N})+\nu(\text{C}=\text{S})]$. Интенсивная полоса в спектре 3-Э-4-МТТ при 736см^{-1} нами отнесена к полосе соответствующей валентным колебаниям $\text{C}=\text{S}$ группы. Одновременное проявление в ИК спектре 3-Э-4-МТТ полос поглощения, соответствующих колебаниям сульфгидрильной и тионной группы, можно интерпретировать в пользу нахождения молекулы 3-Э-4-МТТ, в твердом состоянии в виде двух таутомерных форм (тионной и тиольной). В соответствии с литературными данными форма нахождения тиоамидных соединений в растворах существенно зависит от природы растворителя. Соединения этого класса в щелочных и нейтральных средах преимущественно существуют в имидотиольной форме, а в кислых в тионной форме. Так как синтезы комплексов рения (V) с 3-Э-4-МТТ проводились в кислой среде, поэтому можно предполагать, что в

реакцию комплексообразования с рением (V) вступает его тионная форма.

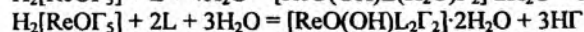
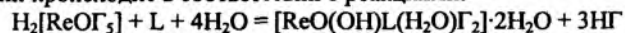
2.3. Синтез и исследования комплексных соединений рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5

Синтез комплексных соединений рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 проводили при различных соотношениях $H_2[ReO_3]$, где Г - Cl, Br и 3-Э-4-МТТ. При этом установлено, что в среде 9 моль/л HCl рений (V) с 3-Э-4-МТТ образует комплекс состава $[ReOL_2Cl_3] \cdot 2H_2O$ по реакции:

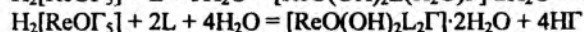
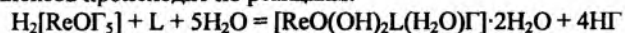


Аналогичный бромидный комплекс образуется в среде 7 моль/л HBr.

При концентрациях 4-6 моль/л НГ в зависимости от соотношения исходных реагентов выделены и идентифицированы оксигидрооксокомплексы рения (V) с 3-Э-4-МТТ общих составов $[ReO(OH)L(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$ и $[ReO(OH)L_2] \cdot 2H_2O$. Образование этих соединений происходит в соответствии с реакциями:



Состав образующихся комплексов в процессе взаимодействия рения (V) с 3-Э-4-МТТ при более низких концентрациях НГ (1-3 моль/л) зависит от соотношения исходных реагентов. Так, при соотношении $H_2[ReO_3] : 3-Э-4-МТТ = 1 : 1$ выделены соединения темно-зеленого цвета, которым соответствует формула $[ReO(OH)_2L(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$, а при соотношении исходных реагентов равном 1 : 2 и выше выделены соединения розового цвета состава $[ReO(OH)_2L_2] \cdot 2H_2O$. Образование этих комплексов происходит по реакциям:



Сравнение ИК спектра некоординированного 3-Э-4-МТТ со спектрами комплексов рения (V) с ним показывает, что в спектрах комплексов отдельные полосы поглощения лиганда сохраняются, а некоторые из них претерпевают, как высокочастотное, так и низкочастотное смещение. В ИК спектре некоординированного 3-Э-4-МТТ полосе, проявляющуюся при 1496 см^{-1} можно отнести к «тиоамиду I», а полосу проявляющуюся при 1270 см^{-1} к «тиоамиду II». В спектрах синтезированных комплексов первая полоса, снижая свою интенсивность, смещается в низкочастотную область на $6-10 \text{ см}^{-1}$, а вторая, резко снижая свою интенсивность, проявляется при $1245-1250 \text{ см}^{-1}$. Полоса, проявляющаяся в спектре лиганда при 1089 см^{-1} , снижая свою интенсивность, смещается в низкочастотную область на $15-19 \text{ см}^{-1}$,

а полоса при 936 см^{-1} в спектрах комплексов вовсе исчезает. Полоса, относящаяся к колебаниям тионной группы в спектрах оксогалогено-3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V), резко снижая свою интенсивность, проявляется при $700-710 \text{ см}^{-1}$. С учетом низкочастотного проявления или исчезновения полос поглощения относящихся к колебаниям, в которых существенный вклад вносит тионная группа можно сделать вывод о том, что координация 3-Э-4-МТТ к рению (V) в синтезированных комплексах осуществляется посредством атома серы тионной группы. По данным ИК спектров доказано неучастие атома азота группы $C=N$ в координации с рением (V).

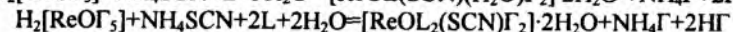
Термогравиметрическим методом показано наличие молекул кристаллизационной и координационной воды в составе комплексов. Идентифицированы продукты отдельных стадий терморазложения 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V).

На основании проведенных исследований по изучению электропроводимости синтезированных комплексов сделан вывод об их отнесении либо к соединениям неэлектролитного типа, либо к электролитам типа 1:1. Показано, что с увеличением температуры в диметилформамиде 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольные комплексы рения (V) имеют значение μ , характерное соединениям электролитного типа, что связано с вытеснением ацидолигандов молекулами донорного растворителя, что доказано нелинейностью зависимости $\mu=f(c)$. Установлено, что значение μ и $E_{акт.}$ для бромидных комплексов выше, чем для аналогичных хлоридных комплексов во всем интервале температур и концентраций.

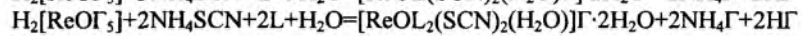
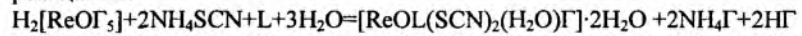
Потенциометрическим методом определена степень окисления рения (V) в синтезированных комплексных соединениях. Показано, что степень окисления рения во всех комплексах равна пяти.

2.4. Образование роданидно-3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V)

Проведенные исследования показали, что индивидуальные оксогалогено-роданидные комплексы рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в средах 5-6 моль/л НГ с достаточно хорошим выходом образуются в тех случаях, когда вначале к раствору $H_2[ReO_3]$ прибавляют рассчитанные количества роданида аммония, а затем 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиол-5. Образование смешанных оксогалогено-роданидных комплексов рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в средах 5-6 моль/л НГ можно представить следующими общими реакциями:



$H_2[ReO_3] + 2NH_4SCN + 2L + 2H_2O = [ReOL_2(SCN)_2] \cdot 2H_2O + 2NH_4^+ + 2H^-$
 Образование оксогалогено-роданидных комплексов рения (V) с 3-Э-4-МТТ в средах 2-3 моль/л НГ можно представить следующими общими реакциями:

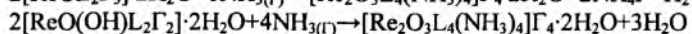
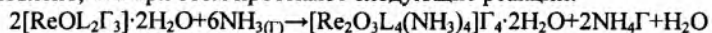


Проведенные исследования показали, что роданидные ионы могут легко замещать галогенидные ионы во внутренней сфере 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V), но не могут замещать координированные молекулы 3-Э-4-МТТ, что свидетельствует о большей прочности связи Re - 3-Э-4-МТТ, по сравнению со связью Re-Г.

В ИК спектрах смешанных оксогалогено-роданидных комплексов рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5, полосы ответственные за $V(C \equiv N)$ роданогруппы с высокой интенсивностью проявляются при 2040-2045 cm^{-1} . Полоса, относящаяся, к $V(CS)$ роданогруппы смещена в низкочастотную область, что указывает на координацию этой группы к рению (V) через атом серы.

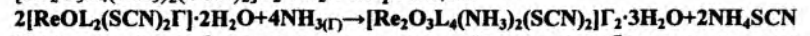
2.5. Взаимодействие газообразного аммиака с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольными комплексами рения (V)

При действии на твердые комплексы общих составов $[ReOL_2\Gamma_3] \cdot 2H_2O$ и $[ReO(OH)L_2\Gamma_2] \cdot 2H_2O$, где L-3-Э-4-МТТ, Γ -Cl, Br газообразным аммиаком происходит изменение цвета исходных комплексов от зеленого до коричневого. На основании данных элементного анализа, и ряда физико-химических исследований установлено, что при этом протекают следующие реакции:



Существенное изменение в спектрах амминсодержащих комплексов наблюдается в области 850-1000 cm^{-1} . В этой области наблюдается появление сильной полосы при 910 cm^{-1} относящейся к $V(Re=O)$. При этом уменьшается интенсивность полосы при 995 cm^{-1} . Столь низкочастотное проявление $V(Re=O)$ в спектрах аммиачных комплексов свидетельствует в пользу их димерности. При 740-760 cm^{-1} в ИК спектрах амминсодержащих комплексов обнаружены полосы слабой интенсивности, которые можно отнести к колебаниям $V_{as}(Re-O-Re)$, что также является подтверждением в пользу их димерности. Полосы ответственные за различные колебания молекулы NH_3 в ИК спектрах этих комплексов проявляются при частотах: 3140 cm^{-1} , 1415 cm^{-1} , 635 cm^{-1} и 490 cm^{-1} . Наблюдаемые полосы, подтверждают вхождение молекулы аммиака во внутреннюю сферу комплексов.

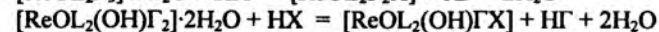
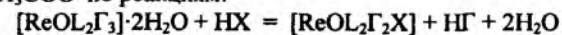
Взаимодействием газообразного аммиака на твердые роданидно-3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольные комплексы рения (V) состава $[ReOL_2(SCN)_2] \cdot 2H_2O$ получены соединения темно-коричневого цвета. По данным элементного анализа при этом происходит замещение только галогенидных ионов молекулами аммиака с образованием соответствующих амминсодержащих соединений состава $[Re_2O_3L_4(NH_3)_2(SCN)_2]\Gamma_2 \cdot 3H_2O$ по реакции:



Иная картина наблюдается при взаимодействии газообразного аммиака на ацетоновые растворы комплексов состава $[ReOL_2(SCN)_2] \cdot 2H_2O$. При этом в осадок выпадают соединения темно-красного цвета. Эти комплексы отличаются от соединений полученных действием газообразного аммиака на твердые комплексы, как данными элементного анализа, так и ИК спектрами. В ИК спектрах полученных соединений исчезают полосы, ответственные за колебания роданидного иона, вместе с тем наблюдается увеличение интенсивности полос ответственных за валентные и деформационные колебания NH -группы. На основании данных ИК спектров, элементного анализа, комплексам, полученным путем взаимодействия $NH_3(\Gamma)$ с ацетоновыми растворами $[ReOL_2(SNC)_2] \cdot 2H_2O$, можно приписывать формулу $[ReOL_2(SCNHN_2)_2] \cdot H_2O$. Другими словами, в процессе взаимодействия $NH_3(\Gamma)$ с указанными комплексами в ацетоновом растворе координированные к рению (V) роданидные ионы, взаимодействуя с газообразным аммиаком, превращаются в депротонированные молекулы тиомочевины.

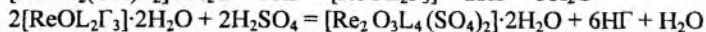
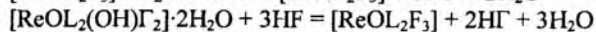
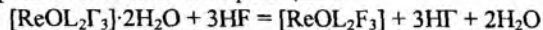
2.6. Взаимодействие некоторых кислот с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольными комплексами рения (V)

Установлено, что при действии муравьиной и уксусной кислот на комплексы $[ReOL_2\Gamma_3] \cdot 2H_2O$ и $[ReOL_2(OH)\Gamma_2] \cdot 2H_2O$ образуются соединения общих составов $[ReOL_2\Gamma_2X]\Gamma$ и $[ReOL_2(OH)\Gamma X]\Gamma$, где $X-HCOO^-$ и CH_3COO^- по реакциям:



В ИК спектрах комплексов, полученных по вышеуказанным реакциям, полосы ответственные за $V(COO)$ проявляются при 1640-1650 cm^{-1} . Полоса ответственная за $V_{\delta}(COO)$, перекрываясь с полосами имеющимися в спектре 3-Э-4-МТТ, проявляется в спектрах комплексов при 1415 cm^{-1} . В отличие от формиатных комплексов в спектрах ацетатных комплексов обнаружены полосы ответственные за C-C связь. Полосы, ответственные за колебания $V(Re=O)$ в спектрах формиатных и ацетатных комплексов, обнаружены при 965-970 cm^{-1} . Изучен также

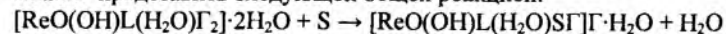
процесс взаимодействия комплексов $[\text{ReOL}_2\text{Г}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{ReOL}_2(\text{OH})\text{Г}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с такими неорганическими кислотами как HF , H_2SO_4 , HNO_3 и HClO_4 . Показано, что при взаимодействии 6М серной и фтористоводородной кислот с комплексами $[\text{ReOL}_2\text{Г}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{ReOL}_2(\text{OH})\text{Г}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образуются соответствующие фторидные и сульфатные комплексы по реакциям:



Из этих реакций видно, что при действии 6М HF и H_2SO_4 на оксогалогенидные комплексы рения (V) происходит полное замещение как хлоридных, так и бромидных ионов. В ИК спектре сульфатного комплекса состава $[\text{Re}_2\text{O}_3\text{L}_4(\text{SO}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в отличие от спектров исходных соединений, обнаружены полосы средней интенсивности при 440 и 1030 см^{-1} . Эти полосы могут быть отнесены к валентным колебаниям $\nu(\text{SO}_4^{2-})$, входящего в состав внутренней сферы комплексов в виде бидентатного лиганда.

2.7. Взаимодействие 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (v) с некоторыми донорными растворителями

По истечении определенного времени, после растворения соответствующих навесок комплексов в донорных растворителях (ДМФА, ДМСО, Ру, Xип), путем высаливания, выделены образующиеся сольватные соединения из растворов. По данным элементного анализа ИК спектроскопии, кондуктометрии и термогравиметрии выделенным соединениям соответствует общая формула $[\text{ReO}(\text{OH})\text{L}(\text{H}_2\text{O})\text{SГ}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, где S-Xип, ДМСО, ДМФА, Ру. Образование этих сольваток комплексов можно представить следующей общей реакцией:



ИК спектры комплексов, переосажденных из соответствующих растворов, в отличие от ИК спектров исходных соединений, содержат дополнительные полосы, которые относятся к различным колебаниям молекул донорных растворителей. В ИК спектрах всех сольваток комплексов общего состава $[\text{ReO}(\text{OH})\text{L}(\text{H}_2\text{O})\text{SГ}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеются полосы, ответственные за колебания Re-S молекулы 3-Э-4-МТТ, что указывает на неизменность характера координации молекулы 3-Э-4-МТТ в процессе образования сольваток комплексов. Почти неизменным остаётся в спектрах сольваток комплексов полоса, ответственная за $\nu(\text{Re}=\text{O})$, что указывает на отсутствие процесса димеризации комплексов в указанных растворителях.

2.8. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в растворах

2.8.1. Установление обратимости процесса окисления 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5

Для разработки окислительно-восстановительного лигандного электрода на основе 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 и его окисленной формы был исследован процесс окисления 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 при различных температурах в среде 6 моль/л HCl . При этом различные навески 3-Э-4-МТТ были оттитрованы такими окислителями, как I_2 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ потенциометрическим методом. По данным титрования, построив зависимость, $\frac{\Delta E}{\Delta V} = f(V)$, определяли точку эквивалентности, по которой вычисляли количество электронов, участвующих в процессе окисления 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5. Установлено, что процесс окисления каждой молекулы 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 является одноэлектронным.

С целью установления обратимости процесса окисления 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 изучалась зависимость равновесного потенциала от логарифма отношений концентраций окисленной и восстановленной форм 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 в среде 6 моль/л HCl при температурах 273-339К. Установлено, что зависимость $E = f(\lg \frac{[R-S-S-R]}{[RSH]^2})$ при всех температурах имеет прямолинейный характер с тангенсом угла наклона от 26,7 до 34,7 мВ, что свидетельствует об обратимости процесса окисления 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5. Точные значения реального потенциала E° и коэффициента в уравнении Нернста, а также величин их доверительных интервалов, были получены путем обработки экспериментальных данных регрессионным методом с использованием коэффициента Стьюдена $\alpha=95$.

Таблица 1

Значения E° и tga для системы R-S-S-R/RSH, где RSH-3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиол-5, в среде 6 моль/л HCl

T, K	E° , мВ	tga, мВ
1	2	3
273	227,2 ± 0,1	26,7 ± 0,5
288	246,9 ± 0,3	28,6 ± 0,3
298	261,0 ± 0,2	29,5 ± 0,4
308	268,0 ± 0,4	30,2 ± 0,3

1	2	3
318	282,4 ± 0,3	31,7 ± 0,3
328	290,4 ± 0,5	32,6 ± 0,4
338	300,1 ± 0,5	34,7 ± 0,9

Сравнение E^0 найденных для систем R-S-S-R/RSH, где RSH-1,2,4-триазолтиол-5, и его замещенные с E^0 найденных нами для окислительно-восстановительной системы, состоящей из 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 и его окисленной формы позволяет устанавливать следующий ряд в изменении значений реальных потенциалов в зависимости от положения и количества радикалов в молекуле 1,2,4-триазолтиола-5 при 298K: 3-метил-1,2,4-триазолтиол-5 (209,0 мВ) < 3-этил-1,2,4-триазолтиол-5 (211,5 мВ) < 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиол-5 (261,0 мВ) < 1,2,4-триазолтиол-5 (266,0 мВ) < 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиол-5 (276,9 мВ) < 4-метил-1,2,4-триазолтиол-5 (320,5 мВ) < 3-этил-4-фенил-1,2,4-триазолтиол-5 (323,4 мВ).

2.8.2. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в средах HCl разной концентрации

Установление факта обратимости процесса окисления 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 до соответствующего дисульфида, позволило исследовать процесс комплексообразования рения (V) с этим лигандом, при различных температурах и концентрациях HCl потенциометрическим методом. В процессе потенциометрического титрования системы [R-S-S-R]/[R-SH], где RSH-3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиол-5, раствором $H_2[ReOCl_5]$ в 6 моль/л HCl наблюдается увеличение равновесного потенциала, что свидетельствует об участии в комплексообразовании с рением (V) 3-Э-4-МТТ, а не его окисленной формы. Определив величину ΔE в каждой точке титрования вычисляли равновесную концентрацию 3-Э-4-МТТ, с использованием которой находили значение функции образования. Построив при каждой температуре зависимость $\bar{n} = f(-\lg[3-Э-4-МТТ])$ определяли значения pK_i оксохлоро-3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HCl.

Определенные методом Бьеррума из кривых образований, значения pK_i оксохлоро-3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HCl представлены в табл.2.

Таблица 2
Величины pK_i оксохлоро-3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HCl при 273-338K

T, K	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4
1	2	3	4	5
273	4,09	3,65	2,86	2,16
288	3,95	3,55	2,76	2,14
298	3,86	3,39	2,65	2,11
308	3,74	3,16	2,21	---
318	3,65	3,04	2,13	---
328	3,54	2,89	2,07	---
338	3,41	2,70	2,0	---

Из данных таблицы 2 видно, что все ступенчатые константы устойчивости с повышением температуры уменьшаются. Этот факт свидетельствует об экзотермичности процесса комплексообразования.

Сравнение величин pK_i для оксохлоро-3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) с аналогичными величинами для 1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HCl показывает, что устойчивость 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов мало отличается от устойчивости 1,2,4-триазолтиольных комплексов. Сравнение величин pK_i для оксохлоро-3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) с аналогичными величинами pK_i для 3-метил-1,2,4-триазолтиольных, 3-этил-1,2,4-триазолтиольных и 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиольных комплексов показывает, что все ступенчатые константы образования 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов оказываются близкими по значению с соответствующими константами 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиольных комплексов, однако они значительно превосходят величин pK_i для 4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов, и оказываются ниже величин pK_i для 3-этил- и 3-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов.

Оцененные из кривых образований при разных температурах величины констант устойчивости оксохлоро-3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) были использованы для оценки термодинамических характеристик процесса комплексообразования методом температурного коэффициента (табл.3.).

Таблица 3
Значения термодинамических функций процесса образования оксохлоро-3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HCl при 298K

Состав соединения	ΔH кДж/моль	ΔG кДж/моль	ΔS Дж/(моль·K)
$[ReOLCl_4]$	-16,41	-22,02	0,018
$[ReOL_2Cl_3]$	-28,52	-19,34	-0,030
$[ReOL_3Cl_2]^+$	-26,20	-15,12	-0,037

Данные таблицы 3 показывают, что величина ΔG с увеличением числа координированных молекул 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5, становится менее отрицательной, что связано с возрастанием стерических препятствий при вхождении последующих молекул 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 во внутреннюю сферу комплексов.

Определенные методом Бьеррума из кривых образований значения pK_i оксохлоро-3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в средах 7 моль/л HCl, 5 моль/л HCl, 4 моль/л HCl и 3 моль/л HCl представлены в таблице 4.

Таблица 4
Величины pK_i оксохлоро-3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в средах HCl разной концентрации при 273-338K

а) 7 моль/л HCl

№ п/п	T, K	pK_1	pK_2	pK_3
1	273	3,92	3,32	2,40
2	288	3,79	3,22	2,35
3	298	3,69	3,05	2,11
4	308	3,62	2,98	2,0
5	318	3,53	2,87	---
6	328	3,43	2,69	---
7	338	3,35	2,61	---

б) 5 моль/л HCl

№ п/п	T, K	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_5
1	273	4,43	3,73	2,9	2,23	1,96
2	288	4,14	3,56	2,66	2,15	1,88
3	298	4,03	3,46	2,58	2,07	---
4	308	3,90	3,28	2,47	2,03	---
5	318	3,76	3,08	2,28	1,90	---
6	328	3,66	2,95	2,15	---	---
7	338	3,52	2,83	2,07	---	---

в) 4 моль/л HCl

№ п/п	T, K	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_5
1	273	4,30	3,82	3,02	2,45	2,17
2	288	4,15	3,69	2,90	2,36	2,09
3	298	4,04	3,54	2,78	2,32	2,06
4	308	3,92	3,42	2,69	2,26	2,02
5	318	3,69	3,31	2,59	2,22	1,99
6	328	3,41	3,17	2,49	2,13	1,44
7	338	3,24	3,0	2,39	2,10	1,40

г) 3 моль/л HCl

№ п/п	T, K	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_5
1	273	3,61	3,82	3,12	2,69	3,00
2	288	3,59	3,70	2,99	2,54	2,25
3	298	3,01	3,63	2,89	2,41	2,16
4	308	2,83	3,60	2,84	2,36	2,13
5	318	2,80	3,40	2,75	2,18	2,10
6	328	2,66	3,25	2,67	2,26	2,06
7	338	2,50	3,10	2,58	2,21	2,03

Из данных таблицы 4 видно, что с уменьшением концентрации HCl от 7 до 4 моль/л величина pK_1 при 298K увеличивается. Увеличение величины pK_i с уменьшением концентрации HCl, вероятно, связано с уменьшением конкуренции между хлоридными ионами и молекулой 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 за координационное место. Независимо от концентрации HCl, в котором протекает процесс комплексообразования рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5, все ступенчатые константы устойчивости с увеличением температуры уменьшаются, что указывает на экзотермичность процесса комплексообразования.

2.9. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в средах 7-6 моль/л HBr
Определенные методом Бьеррума из кривых образований значения pK_i оксобромо-3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в средах 7 моль/л и 6 моль/л HBr представлены в таблицах 5, 6.

Таблица 5
Оцененные методом Бьеррума величины pK_i оксобромо-3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 7 моль/л HBr

№п/п	T, K	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_5
1.	273	3,97	3,48	3,23	2,82	2,27
2.	288	3,79	3,33	3,10	2,66	2,04
3.	298	3,70	3,19	3,0	2,56	1,88
4.	308	3,64	3,06	2,85	2,39	1,82
5.	318	3,24	3,01	2,68	2,25	1,79

Таблица 6

Оцененные методом Бьеррума величины pK_i оксобромо-3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде

6 моль/л HBr

№п/п	T, K	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	pK_5
1.	273	4,25	4,17	3,48	2,98	2,66
2.	288	3,96	3,95	3,38	2,85	2,54
3.	298	3,79	3,79	3,15	2,71	2,43
4.	308	3,68	3,76	3,09	2,66	2,39
5.	318	3,51	3,53	3,02	2,57	2,12
6.	328	3,42	3,41	2,66	2,25	---
7.	338	3,23	3,18	2,52	2,12	---

Сравнение данных таблиц 5, 6 показывает, что значение всех ступенчатых констант образования оксобромо-3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HBr оказываются выше, чем в среде 7 моль/л HBr. Этот экспериментальный факт, можно интерпретировать возрастанием конкуренции между бромидными ионами и молекулами 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 за координационное место при увеличении концентрации HBr.

Сравнение величин pK_i для оксобромо-3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов в среде 7 моль/л HBr с аналогичными величинами для оксохлоро комплексов в среде 7 моль/л HCl показывает, что устойчивость оксобромидных комплексов во всем интервале температур выше, чем для аналогичных оксохлоридных комплексов рения (V). Такая же закономерность наблюдается при сравнении констант устойчивости других алкилпроизводных 1,2,4-триазолтиола.

2.10. Исследование влияния 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола и комплекса $[ReO(OH)L_2Cl_2]$, где L-3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиол-5 на свето- и радиационную стойкость диацетата целлюлозы

Нами проводились целенаправленные исследования по изучению влияния 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 и комплекса рения (V) с ним состава $[ReO(OH)L_2Cl_2]$ на свето- и радиационную стойкость диацетата целлюлозы. В таблице 9 представлены данные по определению разрывной прочности исходного ДАЦ и ДАЦ модифицированной различными количествами 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 в зависимости от времени УФ облучения.

Таблица 9
Зависимость разрывной прочности диацетатцеллюлозной пленки от концентрации 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 и времени УФ облучения ($\lambda=254$ нм, $I=0,040$ кал/см²·мин.)

Концентрация 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5, %	Разрывная прочность, кг/мм ²						
	Время облучения, час						
	0	2	5	10	15	20	25
0	10,3	8,0	6,4	5,4	3,8	3,1	2,5
0,01	10,4	9,7	8,2	7,7	7,5	7,4	1,7
0,05	11,5	9,8	8,9	8,3	8,2	8,1	7,2
1	11,0	10,1	9,3	9,0	8,8	8,6	8,0
3	11,0	10,2	9,6	9,3	9,0	8,9	8,5
5	10,7	10,0	10,6	10,2	10,0	9,8	9,0
							9,4

Из данных таблицы 9 видно, что немодифицированная диацетатцеллюлоза в интервале 0-25 часов теряет свою механическую прочность от 10,3 кг/мм² до 1,7 кг/мм². Введение в состав диацетатцеллюлозы 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 в концентрациях 0,01-0,05% от массы полимера приводит к незначительному увеличению начальной разрывной прочности, однако при дальнейшем увеличении содержания добавки от 1 до 5% наблюдается тенденция к ее уменьшению. В процессе облучения УФ светом независимо от концентрации 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5, наблюдается уменьшение значения разрывной прочности, однако при этом снижение разрывной прочности для образцов ДАЦ, содержащих различные количества 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5, оказывается меньше, чем для немодифицированной ДАЦ. Расчет коэффициента характеристической светостойкости показывает, что после 25-часового УФ облучения этот коэффициент для ДАЦ без добавки составляет 0,18, а для ДАЦ модифицированной 0,05% добавки в таких же условиях 0,72. Сравнение полученных величин показывает, что при 25- часовом облучении введение в состав ДАЦ 0,05% добавки приводит к возрастанию коэффициента его светостойкости в 4 раза. Установлено, что с увеличением концентрации 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 её светостабилизирующий эффект, в отношении диацетатцеллюлозы, увеличивается. Известно, что координация органических лигандов, металлам усиливает их светостабилизирующие свойства. В этой связи определенный интерес представляло изучение влияния комплексного соединения рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 на светостойкость ДАЦ. Для модифицированной комплексом рения (V) на 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 ДАЦ в первые часы облучения происходит увеличение механической прочности, а затем медленный её спад. При сравнении светостабилизирующей активности комплекса $[ReO(OH)L_2Cl_2]$ со стабилизирующей активностью некоординированного

3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5, нами обнаружены совершенно разные механизмы светостабилизирующей активности этих соединений.

Нами, также изучалось влияние 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 и его рениевого комплекса состава $[\text{ReO}(\text{OH})\text{L}_2\text{Cl}_2]$ на радиационную стойкость диацетатцеллюлозы. Полученные экспериментальные данные показывают, что 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиол-5 и комплекс рения (V) с ним, независимо от их концентрации, незначительно влияют на исходную разрывную прочность ДАЦ, но в значительной степени увеличивают стойкость ДАЦ к воздействию γ -радиации.

2.11. Исследование влияния 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 и комплекса $[\text{ReO}(\text{OH})\text{L}_2\text{Cl}_2]$, на электризуемость диацетата целлюлозы

Установлено, что введение 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 в состав ДАЦ приводит к снижению начальной заряжаемости ДАЦ. Уменьшение начальной заряжаемости происходит по мере увеличения концентрации 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5. Так, при введении в состав ДАЦ 0,01% 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 начальная заряжаемость полимера снижается от 46,1 у.е. до 26,8, а при концентрации 2% от 46,1 у.е. до 10,8 у.е. То есть, введении в состав ДАЦ 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 приводит к снижению его электризуемости при концентрации добавки 0,01% в 1,72 раза, а при концентрации 2% в 4,26 раза. Установлено, что с увеличением концентрации добавки, время полного спада заряда уменьшается. Если в течении 9 мин. величина статического заряда для исходного ДАЦ уменьшается от 46,1 у.е. до 29,7 у.е., то для ДАЦ содержащей 3% она уменьшается от 10,8 у.е. до 6,9 у.е. Проведенные исследования показывают, что 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиол-5 проявляет высокую антистатическую активность в отношении диацетата целлюлозы и эта эффективность возрастает с повышением его концентрации в полимере.

Установлено, что введение в состав ДАЦ 0,01% комплекса состава $[\text{ReO}(\text{OH})\text{L}_2\text{Cl}_2]$, где L-3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиол-5, приводит к резкому снижению его начальной электризуемости от 46,7 у.е. до 25,2 у.е. почти в 2 раза. С увеличением концентрации комплекса его антистатическая активность в отношении ДАЦ возрастает. Необходимо отметить, что введение 2% добавки в состав ДАЦ снижает её электризуемость в начальный момент в 5,3 раза в течении 9 минут почти в 17 раз. Выявлено, что комплексное соединение рения (V) состава $[\text{ReO}(\text{OH})\text{L}_2\text{Cl}_2]$, по сравнению с некоординированным 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом, проявляет большую антистатическую активность в отношении диацетатцеллюлозы.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны оптимальные методики синтеза 44 новых координационных соединений рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5. Установлена закономерность в образовании комплексов рения (V) с этим лигандом в зависимости от концентрации галогеноводородных кислот. Индивидуальность полученных соединений установлена данными элементного анализа и с использованием различных независимых физико-химических методов исследования.
2. Методом ИК спектроскопии показано, что в твердом состоянии молекулы 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5 находятся в виде двух таутомерных форм. Установлено, что координация этого лиганда к рению (V) осуществляется монодентатно посредством атома серы тионной группы. На способ координации не влияют природа и количество алкильных радикалов, находящихся в положениях 3 и 4 молекулы 1,2,4-триазолтиола.
3. Термогравиметрическим методом показано наличие молекул кристаллизационной и координированной воды в составе комплексов. Идентифицированы продукты отдельных стадий терморазложения 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиольных комплексов. Показано, что на второй ступени терморазложения комплексов происходит их димеризация, а на третьей ступени частично разлагается молекула лиганда.
4. Установлено, что при взаимодействии газообразного аммиака на твердые комплексы рения (V) с 3-Э-4-МТТ происходит вытеснение галогенидных ионов из внутренней сферы комплексов, при этом одновременно происходит димеризация комплексов. Выявлено различие в процессах взаимодействия NH_3^+ на твердые и ацетоновые растворы роданидсодержащих комплексов рения (V) с 3-Э-4-МТТ.
5. Исследован процесс взаимного замещения лигандов в синтезированных комплексах. Показано, что роданидные ионы могут замещать галогенидные ионы, но не способны вытеснить координированные молекулы 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиола-5. Молекулы ряда донорных растворителей, взаимодействуя с полученными комплексами, образуют сольватные комплексы.
6. Разработан новый обратимый лигандный электрод R-S-S-R/RSH, где RSH - 3-этил - 4 - метил - 1,2,4 - триазолтиол - 5, использование которого позволит изучать процессы образования комплексов ионов различных металлов в растворах с 3-Э-4-МТТ. Оценены значения реального потенциала этой системы в среде 6 моль/л HCl при различных температурах. Показано, что реальный потенциал окислительно-восстановительных систем на основе 1,2,4-триазолтиолов зависит от природы и положения радикала в триазольном кольце.
7. С использованием разработанного лигандного электрода потенциометрическим методом исследован процесс комплексообразования рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-

5 в средах НГ, где G-Cl, Bg различной концентрации, в интервале температур 273-338K. Методом температурного коэффициента оценены величины изменения термодинамических функций процесса комплексообразования рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в средах НГ разной концентрации.

8. Установлено, что 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиол-5 и комплекс рения (V) с ним обладают высокими антирадными и антистатическими свойствами. Показано, что по сравнению с некоординированным лигандом комплекс рения (V) обладает более высокими светостабилизирующими свойствами.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Кабиров Н.Г. Комплексообразования рения (V) с 3,4-диметил-1,2,4-триазолтиолом-5. //Журн.неорг.химии. 2005.- Т.50. №2.-С.231-235.
2. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Кабиров Н.Г. Синтез и исследование комплексов рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5.// Докл. АН РТ. 2005.- Т.48. № 1. -С. 24-33.
3. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Кабиров Н.Г. Термолиз комплекса рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5.//Вестник нац. университета. Душанбе.2005. №3. -С.102-106.
4. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Кабиров Н.Г. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5.//Вестник нац.университета. Душанбе. 2003.Вып.4.- С.141-147.
5. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Кабиров Н.Г. Комплексные соединения рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 6 моль/л HCl.//Матер.науч.-теор. конф. «День науки». Душанбе. 2001. -С.49.
6. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Кабиров Н.Г. Комплексные соединения рения (V) с 4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5. // Матер. науч.-практ. конф., «Валихановские чтения-9». Кокшетау. 2004.Т.5.-С.139-143.
7. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Кабиров Н.Г. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5 в среде 7 моль/л HBr.//Матер. науч.- теор. конф., посвященной 80-летию г.Душанбе «Душанбе-символ мира, науки и просвещения». Душанбе. Ч.1. 2004.-С.37.
8. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Кабиров Н.Г. Исследование электропроводности растворов комплексов рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5.//Матер. науч.-теор. конф., посв. 60-летию Победы в Великой Отечественной Войне «Во имя мира и счастья на земле». Душанбе.2005.Ч.1.-С.51-52.
9. Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Кабиров Н.Г. Комплексные соединения рения (V) с 3-этил-4-метил-1,2,4-триазолтиолом-5.// Матер. науч.-теор. конф. посв. «60-летию Победы в Великой Отечественной Войне «Во имя мира и счастья на земле». Душанбе.2005.Ч.1.-С.52-53.