

УДК 541.49:(546.74.2+548.736)

А.А. Аминджанов, С.М. Сафармамадов, Ф.Ш. Курбонова

Таджикский национальный университет, Душанбе, Республика Таджикистан

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РЕНИЯ (V) С N-АЦЕТИЛТИОМОЧЕВИНОЙ В СРЕДЕ 6 МОЛЬ/Л HCl ПРИ 318 К

Изучен процесс комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 318 К с использованием окислительно-восстановительной системы R=S/R-S-S-R, где R=S N-ацетилтиомочевина. Методом Бьеррума оценены ступенчатые константы образования комплексов. Показано, что с повышением температуры и увеличением числа молекул N-ацетилтиомочевинной во внутренней сфере значения ступенчатых констант образований комплексов рения (V) уменьшаются.

Ключевые слова: рений (V); N-ацетилтиомочевина; комплексообразование; констант; титрование

A.A. Aminjanov, S.M. Safarmamadov, F.Sh. Kurbonova

Tajik National University, Dushanbe, Republik of Tajikistan

INVESTIGATION OF COMPLEX PROCESS RHENIUM (V) WITH N-ACETYLUREA IN MEDIUM 6 MOL/L HCL AT 318 K

Using a redox system R=S/R-S-S-R, where R= S H- atsetilthiourea studied complexation rhenium process (V) with N- atsetilthiourea among 6 mol / l HCl at 318 K. The method of Bjerrum evaluated step-wise formation constants of the complexes. It is shown that with increasing temperature and increasing the number of molecules N- atsetilthiourea values in the inner sphere of stepped formation constants of complexes of rhenium (V) are reduced.

Keywords: Rhenium (V); N-acetilthiourea; complexation; constants; titration.

Введение

В работах [1, 2] нами приведены данные по изучению процесса комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 298 К и 308 К. В результате проведенных исследований выявлено, что при титровании системы состоящей из N-ацетилтиомочевинной и ее окисленной формы в среде 6 моль/л HCl наблюдается последовательное изменение цвета раствора. Установлено, что в системе $H_2[ReOCl_5]$ - N-ацетилтиомочевина – 6 моль/л HCl последовательно образуются три комплексные формы. Сравнение констант образований N-ацетилтиомочевинных комплексов при 298 К и 308 К показало, что при повышении температуры значения ступенчатых констант образований уменьшаются. Для более детального изучения влияния температуры на процесс комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной необходимо исследование комплексообразования при более высоких и низких температурах.

Цель настоящей работы – изучение процесса комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной потенциометрическим методом в среде 6 моль/л HCl при 318 К. Расчет констант устойчивости образующихся комплексов и установление влияния температуры на процесс комплексообразования произведены с учетом собственных и литературных источников.

Экспериментальная часть

В качестве исходного соединения использовали $H_2[ReOCl_5]$, который был получен согласно методике [3]. N-ацетилтиомочевину синтезировали по методике [4]. Потенциометрическое титрование проводили с использованием компаратора напряжения Р-3003. Величины ступенчатых констант образований оксохлоро-N-ацетил-

тиомочевинных комплексов оценивали методом Бьеррума [5]. При этом равновесную концентрацию N-ацетилтиомочевинной рассчитывали по изменению величины потенциала окислительно-восстановительного электрода по уравнению

$$\lg [N - Thio] = \frac{E_{исх} - E_1}{1,98 \cdot 10^{-4} T} + \lg C_L^{исх} + \frac{1}{2} \lg \frac{V_{исх}}{V_{общ}}$$

где $E_{исх}$ – исходный равновесный потенциал системы в отсутствие рения (V); E_1 – равновесный потенциал системы в данной точке титрования; C_L – исходная аналитическая концентрация лиганда; $V_{исх}/V_{общ}$ – отношение исходного объема системы к общему; T – температура проведения опыта в К.

Далее, определив равновесную концентрацию лиганда в каждой точке титрования, рассчитывали функцию образования по формуле

$$\bar{n} = \frac{C_L - [N - Thio]}{C_{Re(V)}}$$

где C_L – аналитическая концентрация N-Thio в каждой точке титрования; $[L]$ – равновесная концентрация N-Thio в каждой точке титрования; $C_{Re(V)}$ – аналитическая концентрация $H_2[ReOCl_5]$ в каждой точке титрования.

Результаты и их обсуждение

Проведенные исследования показали, что процесс комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной протекает ступенчато и обратимо. Определив потенциометрическим методом значение ΔE в каждой точке титрования, вычисляли значения равновесной концентрации ацетилтиомочевинной, с использованием которых рассчитывали функцию образования Бьеррума (\bar{n}). Полученные результаты по определению функции образования оксохлоро-N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HCl при 318 К представлены в таблице.

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

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

По данным потенциометрического титрования (V) в среде 6 моль/л HCl при температуре 318 К (рис. 1) была построена кривая образования оксохлоро- N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) с N-ацетилтиомочевинных комплексов ре-

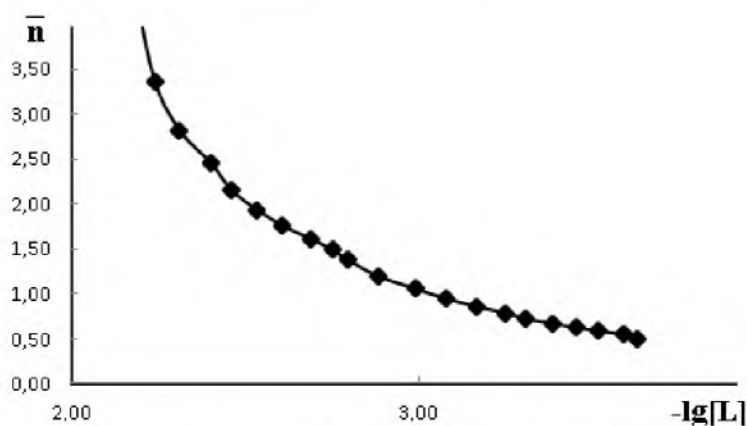


Рис. 1. Кривая образования оксохлоро- N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HCl при 318 К

Анализ кривой рис. 1 показывает, что процесс комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной протекает ступенчато с образованием четырех комплексных форм. Оцененные величины констант образований оксохлоро-N-ацетилтиомочевинных комплексов ре-

ния (V) оказались следующими: $K_1=2,82 \cdot 10^3$; $K_2=5,12 \cdot 10^2$; $K_3=2,29 \cdot 10^2$; $K_4=1,69 \cdot 10^2$.

Сравнение величин ступенчатых констант образований для оксохлоро-N-ацетилтиомочевинных комплексов (V) в среде 6 моль/л HCl при 318 К с аналогичными величинами, найденными в среде 5 моль/л HCl, показывает, что повышение концентрации хлороводородной кислоты приводит к уменьшению значений ступенчатых констант образований рения (V) с N-

ацетилтиомочевинной. Так, величина pK_1 при повышении концентрации хлороводородной кислоты от 5 моль/л до 6 моль/л уменьшается в 1,04 раза, величина pK_2 в 1,04, а величины pK_3 и pK_4 соответственно в 1,08 и 1,28 раза.

Так как константы образования были оценены графическим способом, для их уточнения была проведена обработка полученных данных путем решения уравнения:

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

где β_1 – первая общая константа образования; β_2 – вторая общая константа образования; β_3 – третья общая константа образования; [L] – равновесная концентрация N-Thio [6].

Для решения этого уравнения нами разработана программа на языке программирования «Borland Delphi» операционная система «Windows seven». Решение уравнения $P_{4y} = 0$ осуществляли по методу половинного деления. Равновесные концентрации лиганда находили для всех значений – от 0,1 до 3,9 с шагом 0,1. На основании полученных данных построили кривые зависимости \bar{n} от [N-Thio] и по этим кривым находили значения ступенчатых констант устойчиво-

сти. Уточненные величины ступенчатых констант образований оказались следующими: $K_1^* = 3,98 \cdot 10^3$; $K_2^* = 6,91 \cdot 10^2$; $K_3^* = 2,51 \cdot 10^2$; $K_4^* = 75,86$.

Установлено, что возрастание температуры от 298 К до 318 К приводит к уменьшению ступенчатых констант устойчивости комплексов. Так, если величина pK_1 при 298К имеет значение 3,98, то при 318 К эта величина составляет 3,15.

С целью определения области доминирования всех четырех комплексных форм, образующихся в системе $H_2[ReOCl_5]$ -N-ацетилтиомочевина – 6 моль/л HCl, были построены кривые распределения (рис. 2) и найдены максимумы выхода равновесных комплексных форм при 318 К.

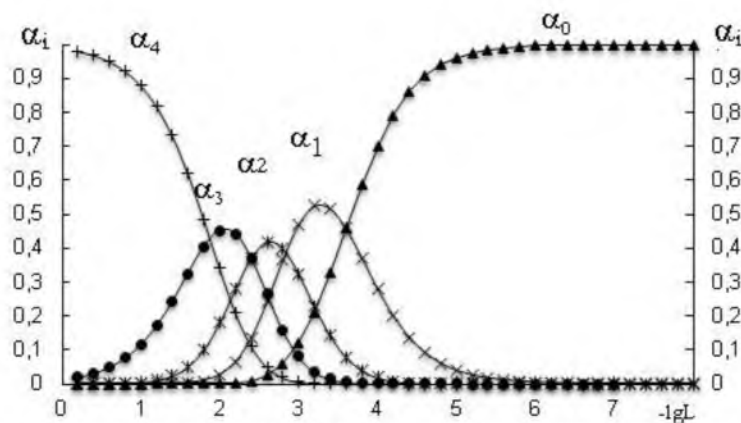


Рис. 2. Кривые распределения для оксохлоро-N-ацетилтиомочевинных комплексов рения (V) в среде 6 моль/л HCl при температуре 318 К

Из данных рис. 3 видно, что каждая комплексная форма образуется при определенной равновесной концентрации лиганда. С учетом этих данных можно выбрать оптимальные условия для синтеза комплексов рения (V) с ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl.

Таким образом, установлено, что возрастание температуры от 298 К до 318 К приводит к уменьшению ступенчатых констант устойчивости комплексов. Так, если величина pK_1 при 298К имеет значение 3,98, то при 318 К эта величина составляет 3,15.

Библиографический список

1. Амнджанов А.А., Сафармамадов С.М., Курбонова Ф.Ш. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 308К // Матер. респ. конф. «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений». Душанбе. 2011. С. 55–57.
2. Курбонова Ф.Ш., Сафармамадов С.М., Амнджанов А.А. Исследование процесса комплексообразования рения(V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 298 К // Матер. научно-теоретической конференции профессорско-преподавательского состава и студентов, посвящ. «17-й годовщине независимости РТ, 1150-летию основоположника таджикско-персидской литературы А.Рудаки и году таджикского языка». Душанбе, 2008. С. 209.
3. Ежовска-Тщябяттовска Б., Вайда С., Балуска М. Структура и свойства соединения технеция и рения типа: $[MeOX_3]^{2-}$ // Журнал структурной химии. 1967. Т.8, вып. 3. С. 519–523.
4. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. М.: Мир, 1970. 278 с.
5. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водных растворах. М.: Иностранная литература, 1961. 303 с.
6. Saurenbrunn R.D., Sandell E.B. The Reaction of Osmium Tetroxide with Thiourea // Journal of the American Chemical Society, 1953. Vol.75, №14, P.3552–3554.

References

1. Amindzhanov, A.A., Safarmamadov, S.M. and Kurbonova, F.Sh. (2011), "Study complexation process of rhenium (V) in a medium acetiltiomochevinoy with 6 mol/l HCl at 308 K", *Materialy respublikanskoy konferentsii «Perspektivy razvitiya issledovaniy v oblasti khimii koordinatsionnykh soedineniy»* [Materials of republican conference "Prospects of development of research in the field of chemistry of coordination compounds"], Dushanbe, Republic of Tajikistan, pp. 55–57. (In Russ.).
2. Kurbonova, F.Sh., Safarmamadov, S.M. and Amindzhanov, A.A. (2008), Study complexation process of rhenium (V) с N-acetyl thiourea in a medium of 6 mol / l HCl at 298 K, *Materialy nauchno-teoreticheskoy konferentsii professorsko-prepodavatel'skogo sostava i studentov, posvyashchennoy «17-y godovshchine nezavisimosti RT, 1150-letiyu osnovopolozhnika tadzhiksko-persidskoy literatury A.Rudaki i godu tadzhikskogo yazyka»* [Materials of scientific-theoretical conference faculty and students, dedicated to "the 17th anniversary of independence of the Republic of Tajikistan, 1150 anniversary of founder of Tajik-Persian literature and A. Rudaki, the Tajik language"], Dushanbe, Republic of Tajikistan, p. 209. (In Russ.).
3. Ezhovska-Tshchebyatovska, B., Vayda, S. and Baluska, M. (1967), The structure and properties of

- compounds technetium and rhenium such as $[Me-OX_5]^{2-}$, *Journal of Structural Chemistry*, Vol. 8, no. 3. pp. 519–523. (In Russ.).
4. Fizer, L. and Fizer, M. *Reagenty dlya organicheskogo sinteza* [Reagents for Organic Synthesis], Mir, Moscow, SU. (In Russ.).
5. B'errum Ya. (1961), *Obrazovanie amminov metallov v vodnykh rastvorakh* [Formation amines of metals in aqueous solutions], Inostrannaya Literatura, Moscow, SU. (In Russ.).
6. Saurenbrunn, R.D. and Sandell, E.B. The Reaction of Osmium Tetroxide with Thiourea, *Journal of the American Chemical Society*, Vol.75, № 14, pp.3552–3554.

Поступила в редакцию 03.03.2016

Об авторах

Аминджанов Азимджон Алимович,

член-корреспондент академии наук Республики Таджикистан, доктор химических наук, профессор

Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета
734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17;

Сафармамадов Сафармамад Муборакшоевич,
Доктор химических наук, профессор
Кафедра неорганической химии Таджикского национального университета
734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17;
(992-91) 91-902-35-73

sash65@mail.ru

Курбонова Фируза Шамсулоевна,
кандидат химических наук, ассистент кафедры аналитической химии Таджикского национального университета
734025, Республика Таджикистан, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17;
(992-91) 91-902-35-73
kurbonova-81@mail.ru

About the authors

Aminjanov Azimjon Alimovich,

Corresponding Member of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Doctor of Chemistry, professor

Research Institute of the Tajik National University
Rudaki ave., 17, Dushanbe, The Republic of Tajikistan, 734025

Safarmamadov Safarmamad Muborakshoevich,
Doctor of Chemistry, professor
Department of Inorganic Chemistry, Tajik National University
Rudaki ave., 17, Dushanbe, The Republic of Tajikistan, 734025
(992-91) 91-902-35-73

sash65@mail.ru

Kurbonova Firuza Shamsuloevna,
candidate of chemistry, assistant of Department of Analytical Chemistry of the Tajik National University
Rudaki ave., 17, Dushanbe, The Republic of Tajikistan, 734025
(992-91) 91-902-35-73
kurbonova-81@mail.ru

Информация для цитирования

Аминджанов А.А., Сафармамадов С.М., Курбонова Ф.Ш. Исследование процесса комплексообразования рения (V) с N-ацетилтиомочевинной в среде 6 моль/л HCl при 318 K // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 1(21). С. 29–34.

Aminzhanov, A.A., Safarmamadov, S.M. and Kurbonova, F.Sh. (2016), "Investigation of complex process rhenium (V) with N-acetylurea in medium 6 mol/l HCl at 318 K", *Bulletin of Perm University. CHEMISTRY*, no. 1(21), pp. 29–34. (In Russ.).