

ХИМИЯ

УДК 541.49:(546.74.2+548.736)

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕДИ(II) С 1-ФЕНИЛ-2,3-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛИН-5-ТИОНОМ

COMPLEXATION WITH COPPER (II) OF 1-PHENYL-2,3-DIMETILPIRAZOLIN-5-THIONE IN THE MEDIUM 5 mol/l HCl

А.А. Аминджанов¹, Ф.Н. Хасанов¹, С.М. Сафармамадов², Ю.Ф. Баходуров²
A.A. Aminjonov¹, F.N. Hasanov¹, S.M. Safarmamadov², Y.F. Baxodurov²

¹ Научно-исследовательский институт Таджикского национального университета,
Республика Таджикистан, 734025, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17

² Химический факультет Таджикского национального университета,
Республика Таджикистан, 734025, г. Душанбе, пр. Рудаки, 17

¹ Research Institute of the Tajik National University, 17 Rudaki Ave, Dushanbe, 734025, RT

² Chemistry faculty Tajik National University, 17 Rudaki Ave, Dushanbe, 734025, RT

E-mail: farrukh.19@mail.ru

Аннотация. Потенциометрическим методом изучен процесс комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 5 моль/л HCl в интервале температур 273–338K. Определён состав и вычислены ступенчатые константы устойчивости комплексов. Установлена закономерность в изменении ступенчатых констант устойчивости при повышении температуры и увеличении числа молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона во внутренней сфере комплексов. Показано, что уменьшение концентрации HCl на 1 моль/л не влияет на число частиц, образующихся в растворе, но приводит к уменьшению численных значений констант устойчивости.

Résumé. The process of complexing of copper (II) with 1-phenyl-2,3-dimethylpirazolin-5-thione in an medium of 5 mol/l HCl at a temperature of 273–338K was studied by potentiometric method. The composition was established and step constants of complexes stability were calculated. It is established a regularity in the dimension change stepwise stability constants at higher temperatures and increased molecules of 1-phenyl-2,3-dimethylpirazolin-5-thione in the domestic sphere complexes. It is shown that the change in HCl concentration of 6 mol/l to 5 mol/l reduces the stability constants of complexes. It is shown that a decrease in HCl concentration of 1 mol/l does not affect the number of particles formed in the solution, but leads to a reduction in the numerical values of the stability constants.

Ключевые слова: комплексообразование–хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион-медь(II)-константа устойчивости.

Key words: complexation-chloro-1-phenyl-2,3-dimethylpyrazoline-5-thione-copper(II)- constant stability.

Введение

Авторами Н.С. Бекназаровой [1998] и Р.С. Рафевым [2010] исследован процесс комплексообразования рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом (1-ФДП) в широком диапазоне концентраций HCl (2–8 моль/л). Установлено, что снижение концентрация HCl от 8 моль/л до 2 моль/л приводит к возрастанию устойчивости практически всех комплексных форм. Так величина pK_1 (при 298 K) с уменьшением концентрации HCl от 8 до 2 моль/л увеличивается в 1.5 раза. Такие же изменения наблюдаются в значениях pK_2 и pK_3 . Уменьшение величин pK_i с возрастанием концентрации HCl в растворе авторы работы связывают с усилением концентрации между Cl-ионами и молекулами 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом за координационное место во внутренней сфере комплексов. Комплексообразование ионов меди (II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л HCl при 288×328K



исследовано нами в работе [Аминджанов и др., 2014]. Установлено, что в системе $CuCl_2$ -1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион–6моль/л HCl при 298 К образуются четыре комплексные формы со следующими значениями lgK_i : $lgK_1=6.24$; $lgK_2=5.19$; $lgK_3=3.21$; $lgK_4=2.31$. Показано, что с увеличением температуры устойчивость комплексов уменьшается.

Для установления закономерности по влиянию природы центрального атома на устойчивость комплексов в растворах важным является определение констант устойчивости разных металлов с одним и тем же лигандом при одинаковых условиях. В этой связи исследование процесса комплексообразования $Cu(II)$ с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в растворах HCl разной концентрации и сопоставление их с комплексами $Re(V)$ с этим лигандом является важной задачей. Это с одной стороны позволяет накапливать данные по константам устойчивости комплексов разных металлов и влияет соответствующие закономерности по выявлению роли центрального атома на устойчивость координационных соединений, с другой стороны, способствует установлению схожести и различия в их свойствах.

Объекты и методы исследования

В качестве исходных использовали $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ марки «ч.д.а» и 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион, который был синтезирован в соответствии с методикой, описанной А.Т. Биколовой и др [1985]. Потенциометрическое титрование проводили с использованием компаратора напряжения Р-3003М1 в ячейке без переноса. Точность поддержания температуры составляла $\pm 0.1^\circ C$. Потенциалопределяющим электродом служила система на основе RS-SR/RS, где RS-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион. Различную концентрацию окисленной и восстановленной форм 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона создавали окислением его части в среде 5 моль/л HCl 0.1 N раствором J_2 . Вспомогательным электродом служила платиновая пластинка. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод. Расчёт равновесной концентрации лиганда в каждой точке титрования проводили по уравнению, приведённому в работе А.А. Аминджанова и др. [2014], используя результаты 3–4 измерений потенциала в отдельно взятых опытах.

Все расчёты по определению функции образования или функции Бьеррума

$$\bar{n} = \frac{C_L - [L]}{C_{Cu(II)}}$$
, равновесной концентрации лиганда, термодинамических функций,

мольных долей и статической обработке результатов проводились на компьютере Pentium-4 на языке программирования «Excel», «Borland Delphi», операционная система «Windows seven».

Результаты и их обсуждение

В качестве примера в таблице 1 представлены экспериментальные данные по определению функции образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 5 моль/л HCl при 298К.

Полученные экспериментальные данные показали, что в процессе потенциометрического титрования системы $R-S-S-R/RS$, где RS-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион, по мере увеличения объёма добавляемого раствора $CuCl_2$ равновесный потенциал окислительно-восстановительной системы возрастает, что указывает на участие в процессе комплексообразования молекул 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона, а не её окисленной формы. Построенные по данным потенциометрического титрования кривые образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 5 моль/л HCl при различных температурах представлены на рисунке 1.

Из рисунка 1 видно, что изменение температуры мало влияет на форму кривых образования, но при её возрастании наблюдается их смещение в сторону больших значений равновесной концентрации 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона. В процессе комплексообразования меди(II) с указанным органическим лигандом последовательно образуются четыре комплексные формы состава: $[CuL(H_2O)_5]^{2+}$;

$[CuL_2(H_2O)_4]^{2+}$; $[CuL_3(H_2O)_3]^{2+}$; $[CuL_4(H_2O)_2]^{2+}$. Оценённые из кривых образования при полувцелых значениях \bar{n} величины lgK ; 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов $Cu(II)$ в среде 5 моль/л HCl представлены в таблице 2.

Таблица 1
Table 1

Определение функции образования комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 5 моль/л HCl при 298K.

$C^{ex}_{Cu(II)}=0.1$ моль/л; $C_L^{ex}=0.01$ моль/л

Definitions functions formation of copper complexes (II) with 1-phenyl-2,3-dimethylpyrazolin-5-thione in an medium of 5 mol/l of HCl , at 298K.

$C^{mit}_{Cu(II)}=0.1$ моль/л; $C_L^{mit}=0.01$ моль/л

$\Delta E, mV$	$C_L \times 10^3$	$C_{Cu^{2+}} \times 10^3$	$-Lg[L]$	\bar{n}
29.5	9.82	1.75	2.51	3.83
31.4	9.80	1.94	2.54	3.56
33.5	9.78	2.13	2.57	3.35
37.4	9.76	2.32	2.64	3.22
41.7	9.75	2.50	2.71	3.11
44.7	9.71	2.88	2.76	2.77
47.3	9.69	3.07	2.81	2.65
52.4	9.67	3.25	2.89	2.58
58.4	9.65	3.44	2.999	2.51
67.2	9.63	3.62	3.148	2.46
77.9	9.62	3.81	3.330	2.0
82.8	9.60	3.99	3.413	2.31
153.3	9.58	4.17	4.605	2.29
167.2	9.56	4.35	4.840	2.19
176.2	9.54	4.53	4.993	2.10
183.9	9.52	4.71	5.123	2.02
193.4	9.49	5.07	5.285	1.86
200.1	9.45	5.43	5.399	1.74
205.7	9.42	5.78	5.494	1.63
212.4	9.37	6.31	5.609	1.48
218.1	9.30	6.99	5.707	1.32
223.3	9.23	7.67	5.796	1.20
229.5	9.1	8.84	5.902	1.03
235.8	8.96	10.3	6.014	0.87
239.9.	8.87	11.2	6.085	0.789
246.2	8.63	13.6	6.198	0.631
254.9	8.34	16.5	6.352	0.505
263.3	8.08	19.2	6.501	0.420
269.0	7.82	21.7	6.604	0.360
275.7	7.52	24.7	6.726	0.304

Так как ступенчатые константы образования были определены графическим способом, для уточнения этих констант была проведена обработка полученных данных путем решения уравнения 1 [Saurenbrunn, 1953]:

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

где β - общая константа устойчивости; $[L]$ – равновесная концентрация лиганда; \bar{n} - функция Бьеррума.

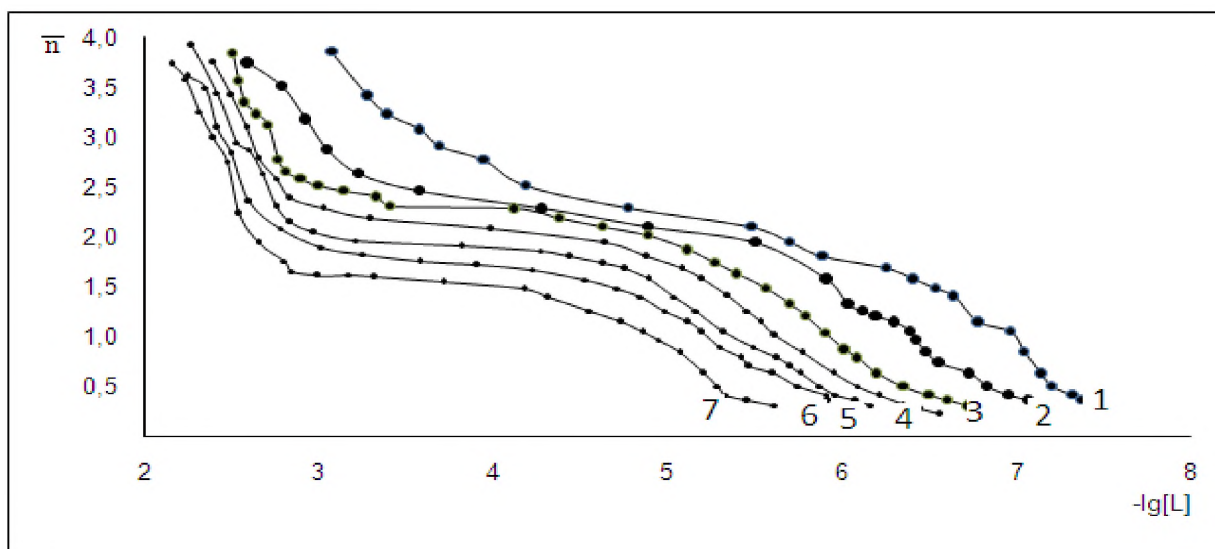


Рис. 1. Кривые образования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 5 моль/л HCl при 273 (1), 288 (2), 298 (3), 308 (4), 318 (5), 328 (6) и 338K (7)

Fig. 1. Curves of formation of 1-phenyl-2,3-dimethylpyrazolin-5-thione complexes of copper (II) in a medium of 5 mol/l at HCl 273 (1), 288 (2), 298 (3), 308 (4), 318 (5), 328 (6) и 338K (7)

Таблица 2
Table 2

Оценённые методом Бьеррума величины lgK_i 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 5 моль/л HCl при 273–338K
Bjerrum method magnitude lgK_i values of 1-phenyl-2,3-dimethylpyrazolin-5-thione complexes of copper(II) in a medium of 5 mol/l HCl at 273–338K

T, K	lgK_1	lgK_2	lgK_3	lgK_4
273	7.21	6.45	3.80	3.21
288	6.71	5.95	3.34	2.83
298	6.35	5.59	3.01	2.50
308	6.08	5.30	2.70	2.30
318	5.88	4.95	2.50	2.29
328	5.75	4.71	2.48	2.26
338	5.30	3.72	2.46	2.25

Для решения этого уравнения разработана программа на языке программирования «Vorland Delphi», операционная система «Windows seven». Решение уравнения $P_{4y}=0$ относительно $[L]$ осуществляли по методу половинного деления. Равновесные концентрации лиганда находили для всех значений \bar{n} от 0,1 до 4 с шагом 0,1. Уточнив равновесную концентрацию лиганда из уравнения 1, строили зависимость $\bar{n} = f(-lg[L])$, а затем определяли величины ступенчатых констант устойчивости при полученных значениях \bar{n} : $\bar{n} = 0.5$; $\bar{n} = 1.5$; $\bar{n} = 2.5$ и $\bar{n} = 3.5$. В таблице 3 приведены уточнённые значения ступенчатых констант устойчивости 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов $Cu(II)$ после пятикратного уточнения концентрации лиганда.

Из данных таблицы 3 вытекает, что температурный фактор по-разному влияет на отношение ступенчатых констант образований. Так, отношение K_1^*/K_2^* при повышении температуры от 298K до 338K непрерывно возрастает от 12.57 до 53.67. Наоборот, отношение K_2^*/K_3^* уменьшается от 138 до 20.89. Что касается отношения K_3^*/K_4^* , то зависимость этой величины от температуры имеет экстремальный характер и она от 9.58 (298K) возрастает до 9.77 (318K), затем снижается до 8.32 (338K).

Сравнение полученных в настоящей работе данных по устойчивости комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 5 моль/л HCl с данными, полученными нами по устойчивости комплексов в среде 6 моль/л HCl [Аминджанов и др., 2014] показывает, что величины pK_i при понижении концентрации HCl на 1 моль/л в целом возрастают. Однако, такое понижение концентрации HCl неодинаково влияет на значения

ступенчатых констант образований. Так величина K^*_1 (при 298K) при понижении концентрации HCl на 1 моль/л увеличивается от $1.73 \cdot 10^6$ до $3.23 \cdot 10^6$, а величина K^*_2 от $1.54 \cdot 10^5$ до $2.57 \cdot 10^5$. Значения K^*_3 и K^*_4 возрастают в меньшей степени, то есть от $1.62 \cdot 10^3$ до $1.86 \cdot 10^3$ и от $1.94 \cdot 10^2$ до $2.18 \cdot 10^2$ соответственно. Уменьшение концентрации HCl в растворе при переходе от раствора, содержащего 6 моль/л HCl к 5 моль/л, приводит к уменьшению хлоридных ионов в растворах, что, в свою очередь, сказывается, на значениях констант устойчивости комплексов. Такие же изменения констант устойчивости наблюдали авторы Н.С. Бекназарова [1998] и Р.С. Рафев [2010], исследуя комплексообразование рения (V) с этим органическим лигандом в средах 8–2 моль/л HCl .

Таблица 3
Table 3

Уточнённые величины lgK^*_i 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II) в среде 5 моль/л HCl при 273–338K
Refined value lgK^*_i -1-phenyl-2,3-dimethylpirazolin-5-thione complexes of copper (II) in a medium of 5 mol/l HCl at 273–338K

T, K	lgK^*_1	lgK^*_2	lgK^*_3	lgK^*_4
273	7.27±0.11	6.75±0.088	3.84±0.071	2.75±0.088
288	6.75±0.088	5.66±0.13	3.40±0.097	2.44±0.10
298	6.51±0.12	5.41±0.073	3.27±0.088	2.29±0.097
308	6.14±0.070	5.03±0.090	3.01±0.097	2.07±0.11
318	5.99±0.061	4.82±0.10	2.97±0.097	1.98±0.11
328	5.85±0.088	4.55±0.044	2.72±0.10	1.80±0.11
338	5.67±0.044	3.94±0.063	2.62±0.044	1.70±0.12

Ранее Н.С. Бекназаровой [2002] было изучено комплексообразование рения (V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 5 моль/л HCl в интервале температур 273–338K. Для сравнения, а также корреляции констант устойчивости двух металлов ($Re(V)$ и $Cu(II)$) с одним и тем же лигандом в таблице 4 представлены величины pK_i оксохлоридных комплексов рения(V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 5 моль/л HCl .

Таблица 4
Table 4

Величины lgK_i оксохлоридных комплексов рения(V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 5 моль/л HCl
Magnitude lgK_i oxsochloridik complexes of rhenium(V) with 1-phenyl-2,3-dimethylpirazolin-5-thione in an atmosphere of 5 mol/l HCl

T, K	pK^*_1	pK^*_2	pK^*_3	pK^*_4	pK^*_5
273	6.04±0.044	5.21±0.044	4.61±0.027	4.0±0.10	3.33±0.036
288	5.80±0.012	5.00±0.070	4.45±0.052	3.87±0.076	2.65±0.032
298	5.58±0.092	4.85±0.063	4.31±0.053	3.73±0.098	2.33±0.092
308	5.40±0.088	4.61±0.083	4.12±0.070	3.55±0.073	2.22±0.036
318	5.15±0.087	4.33±0.10	3.88±0.053	3.31±0.10	2.02±0.12
328	4.95±0.10	4.21±0.063	3.70±0.035	3.11±0.061	1.90±0.088
338	4.55±0.087	3.86±0.096	3.0±0.052	2.60±0.052	1.84±0.042

Сравнение данных таблиц 3 и 4 показывает, что строгой закономерности в изменении величин ступенчатых констант устойчивости медных и рениевых комплексов не наблюдается. Так, при 298K величины K^*_1 и K^*_2 медных комплексов превосходят величины K^*_1 и K^*_2 рениевых комплексов соответственно в 8.50 и 3.64 раза и наоборот, величины K^*_3 и K^*_4 медных комплексов по сравнению с K^*_3 и K^*_4 рениевых комплексов уменьшаются в 0.35 и 0.91 раза.

Поскольку в среде 5 моль/л HCl рений(V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом образует пять комплексных форм, а медь—четыре, то для сравнения их относительной устойчивости вычисляли при всех температурах четвертую общую константу образования комплексов. При этом обнаружено, что $lg\beta_4$ рениевых комплексов в интервале 298–338K превосходят $lg\beta_4$ медных комплексов в несколько раз. Однако, отношение $lg\beta_4(Re)/lg\beta_4(Cu)$ имеет наибольшее значение при 308K (в 27.3 раза).

Корреляция полных констант образований комплексов меди(II) и рения(V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом (рис. 2) показывает, что зависимость $\lg\beta_4(\text{Cu})=f(\lg\beta_4(\text{Re}))$ имеет прямолинейный характер с $R^2=0.981$.

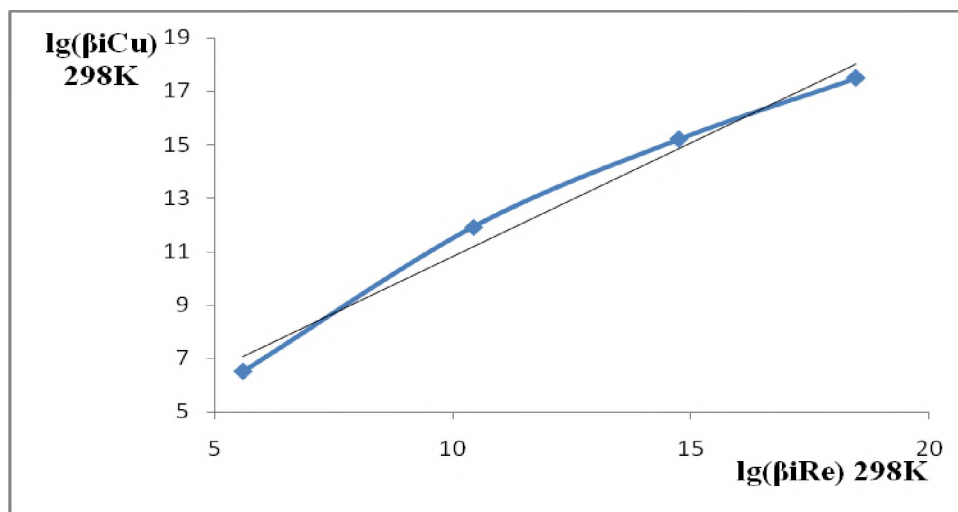


Рис.2. Корреляция констант устойчивости комплексов меди(II) и рения(V)
Fig.2. Correlation of the stability constants of complexes of copper (II) and rhenium(V)

С использованием уточнённых величин констант устойчивости рассчитывали термодинамические функции процесса образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 5М HCl . По тангенсу угла наклона зависимости $\lg K_i = f(1/T)$ (рис. 3) находили величину ΔH , величину изменения энтропии определяли по отрезку, отсекаемому на оси ординат эта прямой. Энергию Гиббса рассчитывали согласно уравнению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

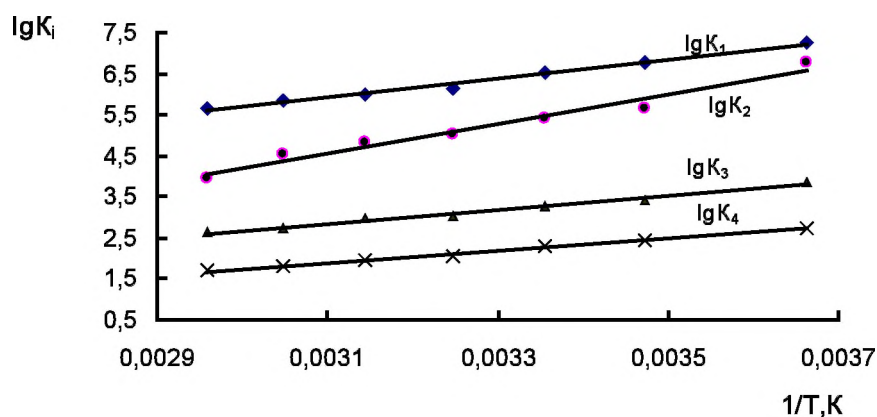


Рис. 3. Зависимость $\lg K_i = f(1/T)$ для хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 5 моль/л HCl

Fig. 3. The dependence of the $\lg K_i = f(1/T)$ for chloro-1-phenyl-2,3-dimethylpyrazolin-5-thione complexes of copper(II) in a medium of 5 mol/l HCl

В таблице 5 представлены оценённые значения термодинамических функций процесса образования всех комплексных форм в системе $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ –1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион–5 мол/л HCl .

Из таблицы 5 видно, что с увеличением числа координированных молекул лиганда значения ΔG закономерно возрастают, что связано с возрастанием стерических препятствий при вхождении последующих молекул лиганда во внутреннюю сферу комплексов. Очевидно, что на самопроизвольное протекание реакций комплексообразования большое влияние оказывает энталпийный фактор.

Таблица 5
Table 5

Значения термодинамических функций процесса образования хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 5 моль/л HCl
The values of the thermodynamic functions of the formation of chloro-1-phenyl-2,3-dimethylpyrazolin-5-thione complexes of copper(II) in a medium 5 mol/l HCl

Состав соединения	$\Delta H, \text{кДж/мол}$	$\Delta G, \text{кДж/мол}$	$\Delta S, \text{Дж/мол}\cdot\text{К}$
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$	-43 ± 5.9	-37 ± 0.68	-21 ± 0.54
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$	-68 ± 6.7	-30 ± 0.42	-125 ± 2.37
$[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{+2}$	-32 ± 4.65	-18 ± 0.50	-46 ± 0.81
$[\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{+2}$	-53 ± 8.5	-13 ± 0.55	-146 ± 0.23

Таблица 6
Table 6

Максимумы выхода комплексных форм меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 5 моль/л HCl при 298–338K
The maxima of the output of complex forms of copper(II) с-1-phenyl-2,3-dimethylpyrazolin-5-thione in an environment 5 mol/l HCl at 298–338K

Состав соединения	Значение $-\text{Lg}[L]$ при α^{max}				
	298	308	318	328	338
$[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	6.0	5.6	5.4	5.2	4.8
$[\text{CuL}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$	4.4	4.0	3.8	3.6	3.2
$[\text{CuL}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$	2.8	2.6	2.4	2.2	2.2
$[\text{CuL}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

На основании уточнённых значений ступенчатых констант устойчивости рассчитаны кривые распределения всех комплексных форм, образующихся в системе $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион-5 моль/л HCl в интервале температур 273–338K.

В качестве примера на рисунке 4 приведены кривые распределения хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 5 моль/л HCl моль/л при 298K.

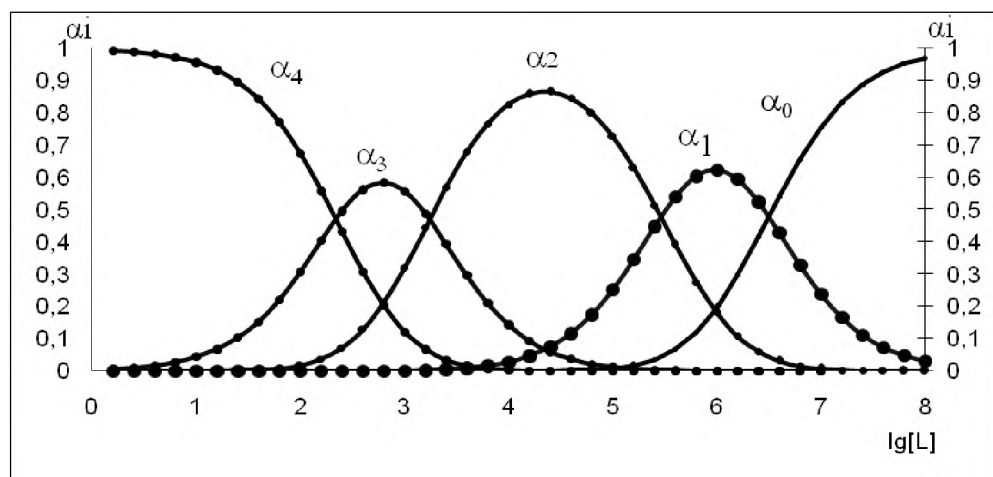
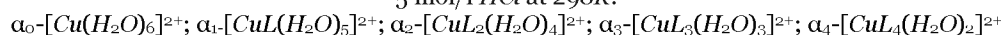


Рис. 4. Кривые распределения хлоро-1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди(II) в среде 5 моль/л HCl при 298K

Fig. 4. Distribution curves of chloro-1-phenyl-2,3-dimethylpyrazolin-5-thione complexes of copper(II) in a medium of 5 mol/l HCl at 298K:



Анализ зависимости функции распределения от температуры показал, что с возрастанием температуры выход комплексных форм уменьшается. Анализ диаграмм распределения дал возможность выявить область доминирования той или иной комплексной формы в зависимости от концентрации и температуры. Эти данные были использованы для разработки оптимальных методик синтеза комплексов меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тион в среде 5 моль /л HCl.

Заключение

1. Потенциометрическим методом изучено комплексообразование меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 5 моль/л HCl при 273–338K. Показано, что $Cu(II)$ с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом образует четыре комплексные частицы состава: $[CuL(H_2O)_5]^{+2}$; $[CuL_2(H_2O)_4]^{+2}$; $[CuL_3(H_2O)_3]^{+2}$; $[CuL_4(H_2O)_2]^{+2}$.

2. Найдены константы образования всех четырех комплексных форм, образующихся в системе $Cu(II)$ 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом—5 моль/л HCl . Установлено, что с уменьшением концентрации HCl на 1 моль/л величины ступенчатых констант уменьшаются. Показано, что общие константы устойчивости 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов рения(V) по величина превосходят комплексы $Cu(II)$ с этим органическим лигандом.

3. Оценены величины термодинамических функций процесса комплексообразования 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионных комплексов меди (II). Показано, что образование всех четырех комплексных частиц сопровождается отрицательным значением ΔH .

Список литературы References

1. Аминджанов А.А., Баходуров Ю.Ф., Хасанов Ф.Н., Бекназарова Н.С. 2014. Комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л HCl при 298K. Доклады Академии наук Республики Таджикистан, 57: 771–777.

Aminjonov A. A., Bahodurov Y.F., Hasanov F.N., Beknazarova N.S. 2014. Complexing of copper(II) with 1-phenyl-2,3-dimethylpyrazolin-5-thione in an medium of 6 mol/l HCl at 298K. Reports of the Academy of Sciences of Tajikistan, 57: 771–777. (in Russian)

2. Аминджанов А.А., Баходуров Ю.Ф., Хасанов Ф.Н., Бекназарова Н.С. 2014. Комплексообразование меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л HCl при 288 // Научный журнал «наука и инновация» Таджикского национального Университета: 96–100.

Aminjonov A.A., Bahodurov Y.F., Hasanov F.N., Beknazarova N.S. 2014. Complexing copper (II) with 1-phenyl-2,3-dimethylpyrazolin-5-thione in an medium of 6 mol/l HCl at 288. Scientific journal of science and innovation, Tajik National University: 96–100. (in Russian)

3. Аминджанов А.А., Хасанов Ф.Н., Баходуров Ю.Ф., Бекназарова Н.С. 2014. Комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л HCl при 308K. Вестник Таджикского национального Университета, 1/3(134): 96–102.

Aminjonov A.A., Hasanov F.N., Bahodurov Y.F., Beknazarova N.S., 2014. Complexing of copper(II) with 1-phenyl-2,3-dimethylpirazolin-5-thione in medium 6 mol/l HCl at 308K. Herald of Tajik National University, 1/3 (134): 96–102. (in Russian)

4. Аминджанов А.А., Хасанов Ф.Н., Баходуров Ю.Ф., Бекназарова Н.С. 2014. Комплексообразования меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л HCl при 328K. Conduct of modern science, 22: 24–30.

Aminjonov A.A., Hasanov F.N., Bahodurov Y.F., Beknazarova N.S., 2014. Complexing of copper (II) with 1-phenyl-2,3-dimethylpirazolin-5-thione in an medium of 6 mol/l HCl at 328K // Conduct of modern science, 22: 24–30. (in Russian)

5. Аминджанов А.А., Хасанов Ф.Н., Баходуров Ю.Ф., Бекназарова Н.С. 2015. Устойчивость комплексов рения(V) и меди(II) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом в среде 6 моль/л HCl при 318K. В кн.: Материалы Международной конференции «Химия Рения» (28–29 ноября 2015). Dushanbe: 32–33.

Aminjonov A.A., Hasanov F.N., Bahodurov Y.F., Beknazarova N.S., 2015. The stability of complexes of rhenium (V) and copper (II) with 1-phenyl-2,3-dimethylpirazolin-5-thione in an medium of 6 mol/l HCl at 318K. In: Materials of international conference "Chemistry of Rhenium" (28–29 November 2015). Dushanbe: 32–33. (in Russian)

6. Бекназарова Н.С. 1998. Синтез и исследование комплекса рения(V) с тиопирином и тиоксантином. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Душанбе, 23.

Beknazarova N.S. 1998. Sintez i issledovanie kompleksa renija(V) s tiopirinom i tioksantinom [The synthesis and study of the complex of rhenium(V) with thiopyrine and thioxanthione]. Abstract. diss. ... cand. chem. sciences. Dushanbe, 22. (in Russian)

7. Биколова А.Т., Капина А.П., Медведева Е.А., 1985. Синтез и свойства комплексов 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тиона с металлами. Журнал Прикладной Химии, (8): 1831–1833.



Bikulova A.T., Sapim A.P., Medvedev E.A, 1985. Synthesis and properties of complexes of 1-phenyl-2,3-dimethylpirazolon-5-thione with metals. *Journal Applied Chemistry*, (8): 1831–1833. (in Russian)

8. Рафиев Р.С. 2010. Комплексные соединения комплекса рения(V) с 1-фенил-2,3-диметилпиразолин-5-тионом. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Душанбе, 22.

Rafiev P.S. 2010. Kompleksnie soedinenija kompleksa renija(V) s 1-fenil-2,3-dimetilpirazolin-5-tionom [The complex compounds of complex rhenium(V) with 1-phenyl-2,3-dimetilpirazolin-5-thione]. Abstract. diss. ... cand. chem. sciences. Dushanbe, 22. (in Russian)

9. Saurenbrunn R.D., Sandell E.B. 1953. *J.Amer.Soc.*, 75 (14): 3553.