

УДК: 546.719

Фидан Дахил Гудратова, докторант
(АГУНП г.Баку)
Fidan Dahil Gudratova, PhD
(ASOIU, Baku)

ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ РЕНИЯ (V)

ОCTAHEDRIC CLUSTER COMPLEXES OF RHENIUM (V)

Аннотация. Изучен октаэдрические кластерные комплексы рения(V). Состав и строение полученных соединений доказаны различными физико-химическими методами. С помощью физико-химического метода ЭПР исследован электронная структура октаэдрического кластерного комплекса рения(V).

Abstract. The octahedral cluster complexes of rhenium (V) have been studied. The composition and structure of the compounds obtained have been proven by various physicochemical methods. The electronic structure of the octahedral cluster complex of rhenium (V) was investigated using the physicochemical EPR method.

В литературе известно, что в области координационной химии редких элементов комплексные соединения рения в отличие от других элементов занимают особое место и в последние привлекают внимание исследователей работающих в этой области. Это во-видимому связано с тем, что рений в зависимости от условий может показать различные степени окисления (от -1 до +7) и поэтому образующиеся комплексы в зависимости от степени окисления металла могут проявлять различные свойства и строение.

Октаэдрические комплексы переходных металлов со связью металл-металл исторически были одними из первых кластерных соединений, попавших в поле зрения исследователей. В настоящее время известно, что образование таких комплексов является общим свойством для переходных металлов 4d и 5d рядов. Разнообразие внутреннего лигандного окружения способность к обратимым окислительно-восстановительным процессам, наличие общих закономерностей в строении и свойствах сделали октаэдрические кластерные комплексы привлекательными для химиков в разные периоды развития кластерной химии переходных металлов. Настоящая работа выполнено в области синтетической и структурной неорганической химии октаэдрических кластерных цианок комплексов рения.

Октаэдрические кластерные комплексы рения широко изучаются в последнее десятилетие. В ведущих лабораториях мира были получены и охарактеризованы многочисленные соединения с октаэдрическими металлокластерами, координированными разнообразными апикальными неорганическими и органическими лигандами: галогенид-ионами, халькогенид-ионами, фосфинами, N- и O-донорными лигандами и др. Что касается цианокластерных комплексов, этот класс соединений остается все еще мало изученным. Таким образом, поиск подходов к синтезу октаэдрических цианокластерных переходных металлов и исследования их физико-химических свойств является весьма актуальным направлением. Предложены и развиты новые оригинальные подходы к синтезу октаэдрических цианокластерных соединений переходных металлов.

Переходя к октаэдрическим кластерным комплексам рения необходимо отметить, что они широко изучаются в последнее десятилетие. В ведущих лабораториях мира были получены и охарактеризованы соединения с октаэдрическими металло кластерами, координированными разнообразными апикальными неорганическими и органическими лигандами: галогенид- ионами, халькогенид- ионами, фосфинами, N- и O-донорными лигандами. Что касается циано кластерных комплексов, этот класс соединений остается все еще мало изученным.

Кластерные цианокомплексы $K_4[Re_6S_8(CN)_6]$ были получены относительно недавно [1-4]. Химия октаэдрических кластерных комплексов рения интенсивно развивается [1-7]. Некоторые комплексы характеризуется наличием ковалентного связывания между кластерами, т.е. имеет полимерное строение. Однако наибольший интерес представляют молекулярные и ионные кластерные комплексы [13-21]. Интерес к таким комплексам обусловлен такими свойствами как растворимость, высокая устойчивость к термическим и химическим воздействиям, возможность изменения и модификации лигандного окружения. Кроме того, при наличии в лигандах свободных донорных атомов эти комплексы можно использовать в качестве наноразмерных строительных блоков для синтеза координационных полимеров [22]. Поиск подходов к синтезу октаэдрических цианокластерных и исследование их физико-химических свойств является весьма актуальным.

Другой важный аспект изучения октаэдрических циано кластерных комплексов связан со способностью циано металлатов, обусловленной амбидентатной природой циано группы, взаимодействовать с катионами переходных металлов, образуя полимерные структуры за счет прочных ковалентных связей через мостиковые цианогруппы. Актуальность исследования определяется с одной стороны малой изученностью свойств октаэдрических кластерных цианидных комплексов, с другой стороны возможностью их использования в материаловедении.

Синтез $(Ph_4P)_3[Re_6S_8(CN)_6]$. Начальная соль $(Ph_4P)_4[Re_6S_8(CN)_6]$ была

получена путем добавления раствора хлорида тетрафенилфосфония в водный раствор $K_4[Re_6S_8(CN)_6]$. По каплям добавляют 0,23 М раствор Br_2 (0,345 ммоль) в 1,5 мл CH_2Cl_2 путем смешивания 10 мл раствора, содержащего 535 мг (0,185 ммоль) $(Ph_4P)_4[Re_6S_8(CN)_6]$ 5 мл ДМФ. К смеси по каплям добавляют 50 мл Et_2O . Красно-оранжевый осадок $(Ph_4P)_3[Re_6S_8(CN)_6]$ фильтруют через стеклянный фильтр, промывают этиловым эфиром и сушат. Выход 410,7 мг (87%).

Спектр ЭПР (рис.1) синтезированного комплекса регистрировали на спектрометре Bruker, работающем при 77 и 300 К в диапазоне 3 см. Спектр ЭПР серосодержащего соединения наблюдается только при 77 К и представляет собой слабую синглетную линию с $g_1 = 2.51$ и $\Delta H = 330$ Нс. Спектр не наблюдается в результате расширения линии при 300 К. Существенное отличие g-фактора для свободного электрона от значения g_e объясняется влиянием большой константы спин-орбитальной связи S^{2-} иона. Отклонение g-фактора от значения g_e ($\Delta g = g - g_e$) связано с разностью энергий ΔE , необходимой для коррекции смещения в атоме из-за спин-орбитальной зависимости, где Δg , $\lambda(S)c_i^2/\Delta E$ - пропорциональна, где: $\lambda(S)$ - постоянная спин-орбитальной связи серы, c_i^2 - вероятность нахождения неспаренного электрона в атоме серы. Невозможно найти значение c_i^2 , если мы не знаем детально электронную структуру комплекса. Значение g-фактора предполагает, что неспаренный электрон был недавно локализован даже на атоме S, хотя анизотропия g-фактора не была обнаружена.

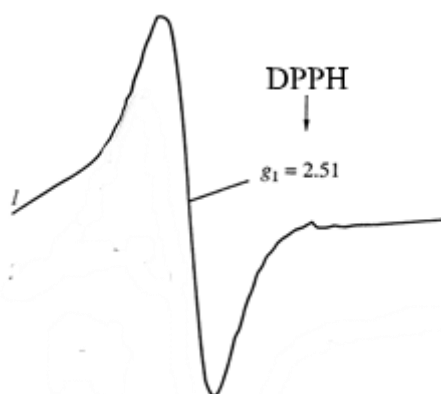


Рис.1. Спектры ЭПР соединений $(Ph_4P)_3[Re_6S_8(CN)_6]$

Изучена строение октаэдрического кластерного аниона $[Re_6S_8(CN)_6]^{4-}$ (рис.2).

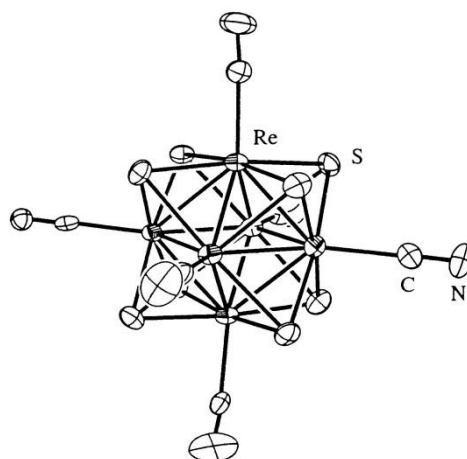


Рис.2. Строение октаэдрического кластерного аниона $[\text{Re}_6\text{S}_8(\text{CN})_6]^{4-}$

Свидетельства ЭПР о локализации неспаренных электронов в атомах халькогена предполагают, что соединение рения $[\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]$ может быть образовано гибридными орбиталями под значительным влиянием 3-комплексных низкоактивных молекулярных орбиталей, а также S 3p-орбиталей.

В заключение можно отметить что, разработаны методы синтеза кластерных соединений рения с N- органическими лигандами, изучено их строение и свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. С.П.Губин. Химия кластеров, М.; Наука, 1987, 260 с.
2. Bertrand T.A., Cotton F.A., Dollase W.A. // J.Amer chem.. Soc. 1963 vol. 85, p. 1349
3. Robinson W.T., Fergusson T.E., Penfold B.R.// Proc. Chem., soc. 1963. P.116
4. Keppler B.K.,Voqel E.A. Anti-tumour properties of metal complexes. Handbook of metal-ligand interactions inbiological Cuids – bioinorganic medicino. – 1995 – Vol 2. Part 3. P 1200-1229.
- 5.N.Shtemenko, Ph. Colery, A. Shtemenko. Dichlorotetro – M – isobutirato-dirhenium. Enhancement of Cisplatin action – stabiliring Properties // Anticancer Research – 2007 – Vol.27.
- 6.Ефремова О.А., Миронов Ю.В., Куратьева Н.В., Федоров В.Е. «Цианомос-тиковые комплексы на основе тетраэдрических кластерных анионов рения, катионов Ni^{2+} и полидентатных аминов». // Координационная химия. 2006. Т32, №7. С. 483-491.
- 7.О.И. Исаев // Кандидатская диссертация. Баку, 1975. стр. 112-114.
8. Махмуд Мохамед Машали. Комплексные соединения рения (V) с производными тиомочевины// Автореф. дис. ...канд. хим. наук. 1992,

- Иваново. -22 с.
9. Аминджанов А. А., Махмуд Мухамад Машали. Хлоридно-1-фенилтетразолин-5-тионные комплексы рения (V)// Вестник Таджик, университета.- Сер. химия, биология, геология.- 1991, вып.4.-С.104-110.
 10. Сибирская В.В., Кукушкин Ю.Н. Тиоамидные комплексные соединения платиновых металлов// Коорд. химия.- 1978.-Т.4, №7.- С.963-969.
 11. Sonar M.H., Murty A.S. Chromium (III) chloride complexes with N-allyl thioureas// J. Inorg. Nucl. Chem.-1977.- V.39, №12-P.2155.
 12. Lane T.J., Yamaguchi A., Quagliano J.V., Ryan J.A., Miruchima S. Infrared absorption spectra of inorganic coordination complexes XXII. Ifrared Studies of Methylthiourea and its Metal Complexes// J.Amer. Chem. [Soc.-1959-V.81](#), №15-P.3824.
 13. Никитин В.И., Гудимович Т.Ф., Ровная Н.И., Мишарина Н.А. Исследование процесса комплексообразования некоторых d- металлов с тиомочевинной и ее производными в неводных средах// Тезисы докладов VI Всесоюзного совещание по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений М.-1987.- С.84.
 14. Торопов Л.И. Диантипирилтиомочевина как новый экстракционный реагент и его использование в практике анализа // Автореф. дис.... канд. хим. наук.- Казань. 1989.-19 с.
 15. Кокшарова Т.В., Присяжнюк А.И. Комплексообразование никеля (II) НМ-дифенилтиомочевинной//Журн. неорг. химии.-1984.-Т.29, вып.12-С. 3085-3087.
 16. Дорохов В.А., Болдырева О.Г. Хелатные соединения бора-хелатирующие лиганды.// Тезисы докладов VI Всесоюзного совещания по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений, М., 1987.-С.16-17.
 17. Ильина И.Г. и др. Тиоамиды, тиооксамиды и тиомочевины как лиганды для синтеза хелатных комплексов с К,8-хелатным узлом // Матер. XXI межд. Чугаевской конф. по коорд. химии, г. Киев, 2003,-С. 226.
 18. Кутырева М.П. и др. Электрохимическое восстановление комплексов кобальта с N-(ТНО) фосфорилированными тиомочевинами и тиоамидами// Матер. XXI межд.Чугаевской конф. по коор. химии г. Киев, 2003, -С. 290.
 19. Nadkarni .R.A. Holdar B.C. Omagiu acad. prof. Raluca Ripan. Bucuresti, 1966,p. 375; РЖХим, 1967, 8В12.
 20. Salvesen B. // Medd. Norsk farm, selsk. 1971. V. 33. P. 115: РЖХим. 1972. 8В48.
 21. Fyfe W.S.//J.Chem.Soc, 1955, P.1032.
 22. Климкович Е.А., Нашиванько Л.В., Симаева Н.И., Усатенко Ю.И. Химическая технология. Республиканский межведомственный научно-технический сборник. Вып. 17, (1971). С. 178