

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
имени акад. М.Ф.НАГИЕВА**

На правах рукописи

УЛЬВИЯ АЛИМАН кызы КЕРИМОВА

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ РЕНИЯ С НЕКОТОРЫМИ
АМИНОКИСЛОТАМИ**

2303.01 – Неорганическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени доктора
философии по химии

БАКУ – 2014

Работа выполнена в Институте Катализа и Неорганической Химии им. акад. М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана

Научные руководители:

чл. корр. НАНА, д.т.н., проф.
д.ф.х., ст.н.с.

М.М.Ахмедов
Н.С.Османов

Официальные оппоненты:

д.х.н., проф.
д.х.н., проф.

Г.З.Сулейманов
Ф.М.Чырагов

Ведущая организация: Азербайджанский Технический Университет кафедры «химии»)

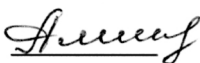
Защита диссертации состоится «7» 11 2014-ом году в ____ часов на заседании Диссертационного Совета D 01.021 при Институте Катализа и Неорганической Химии им. акад. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана

Адрес: AZ 1143, г. Баку, пр. Г.Джавида, 113.
e-mail: itpcht@itpcht.ab.az

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Катализа и Неорганической Химии им. акад. М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана

Автореферат разослан « » _____ 2014 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета
д.ф.х., ст.н.с.,



С.А.Алиева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время комплексные соединения многих переходных элементов, в том числе и рения интенсивно вовлекаются в орбиту научно-технического прогресса, так как на их основе создаются материалы с заданными свойствами, которые во многом определяют функционирование и повышение эффективности народного хозяйства. Рений и его соединения могут применяться при изготовлении жаропрочных сплавов, защитных покрытий металлов, нагревательных элементов и т.д. Одним из перспективных областей применения рения является производство термоэлементов – термопары, изготовленные с использованием рения работают до 2000 °С и имеют в 3-4 раза большую термоэлектродвижущую силу, чем обычные платиновые термопары. Рений и его соединения также могут быть применены в качестве катализаторов и в этом направлении положительные результаты получены при окислении метана в метанол, бензола в фенол, гидрировании этилена в этан, восстановлении смеси углерода и водорода до метана, дегидрировании спиртов для получения альдегидов и кетонов и т.д.

В настоящее время наиболее изученными являются карбоксилатные комплексы рения(III). Некоторые карбоксилаты рения(III), например, транс- $[\text{Re}_2\text{Cl}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$ обладают свойством летучести и при низких температурах разлагаются с образованием металлического рения и поэтому они могут найти применение в ряде отраслей промышленности -электронике, приборостроении, металлургии и др. Отметим, что в литературе не имеется, по существу, сведений о синтезе и физико-химических свойствах координационных соединений рения(IV) с аминокислотами, имеющие в составе две функциональные группы.

В постановке данного исследования важную роль играли два обстоятельства: во-первых, недостаточная изученность важного класса комплексных соединений рения с аминокислотами. Во-вторых - поведение при термическом разложении подобных комплексов для получения материалов на основе металлического рения.

Цель работы. Целью настоящей работы является разработка методов синтеза координационных соединений рения(III, IV, V) с некоторыми аминокислотами и исследование физико-химических свойств и строение полученных соединений.

Для достижения поставленной цели были решены следующие конкретные задачи:

– Разработка путей синтеза комплексных соединений рения(III, IV, V) с некоторыми аминокислотами;

– Изучение их характерных особенностей химического поведения и строения с целью выявления наиболее перспективных соединений рения для получения металлических покрытий и катализаторов;

– Исследование состава, строения, термической стабильности синтезированных комплексов, идентификация продуктов их термического разложения с использованием методов электронной спектроскопии в видимой и ультрафиолетовой областях(УФ/Вид) и инфракрасный спектроскопии(ИК), динамического рассеяния света(ДРС), рентгенофазового и термического анализов.

Научная новизна. Разработаны методы синтеза координационных соединений рения(III, IV, V) с аминокислотами алифатического и ароматического рядов, получены соединения ионного и нейтрального типов с указанными аминокислотами. Образование того или другого комплекса зависит от pH среды: в нейтральной среде образуются комплексы нейтрального типа(неэлектролиты), а в кислой среде комплексы ионного типа(электролиты).

Сочетанием методов ИК – спектроскопии и термического анализа показано, что комплексы ионного типа при низкой температуре (110-120°C) подвергаются Андерсоновскому превращению, то есть происходит дегидрогалогенирование и в результате комплекс из ионного типа переходит в нейтральный; при повышении температуры имеет место образование металлического рения или оксидов рения в виде конечных продуктов терморазложения. Состав конечного продукта терморазложения напрямую зависит от условий проведения процесса - в инертной и восстановительной средах образуется металлический рений, в атмосфере воздуха – оксиды рения.

Методом ДРС исследовано комплексообразование вышеуказанных аминокислот с K_2ReBr_6 в различных соотношениях компонентов в среде HBr/H_2O в интервале температур 293-353K. Показано, что в указанной среде образуются надмолекулярные (супрамолекулярные) структуры, гидродинамический радиус которых изменяется в интер-

вале 0,003- 2,9 мкм в зависимости от температуры измерения и соотношения компонентов.

Получены и исследованы электронные спектры поглощения гексагалогеноренатов, вышеуказанных аминокислот и продуктов их взаимодействия в среде HBr/H₂O. Установлено, что в этой среде аминокислота протонируется и входит в состав комплекса в виде ониевого катиона.

Показано, что практически все комплексы Re(IV) в смеси с муравьиной и серной кислотами в объемных соотношениях 2:1 образуют пентакарбонилгалогениды рения(I).

Практическое значение. Полученные в представленной работе комплексы могут быть использованы в различных областях техники и технологии для получения проводящих, жаропрочных и защитных покрытий на различных подложках и в качестве катализаторов во многих органических синтезах.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы, включающей 175 наименований. Работа изложена на 133 страницах, содержит 2 таблицы и 12 рисунков.

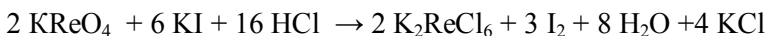
Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались на различных конференциях: Kompleks birləşmələr kimyası / əməkdar elm xadimi, prof. M.Q.Əhmədlinin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş III Resp. Elmi Konfransı, BDU (Bakı, 2006), Kompleks birləşələr kimyası / əməkdar elm xadimi, prof. M.Q.Əhmədlinin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş III Resp. Elmi Konfransı, BDU (Bakı,2006), Синтез и превращения химических соединений / Материалы III Респ. научной конференции (Баку, 2007), Синтез и превращения химических соединений / Материалы III Респ. научной конференции (Баку, 2007), Тезисы докладов научной конференции, посвященной 100-летию юбилею акад. М.Ф.Нагиева (Баку, 2008), Akademik M.F.Nağıyevin 100-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans, məruzələrin tezisləri (Bakı, 2008), Prof. A.Ə.Verdizadənin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada” respublika konfransının materialları (Bakı, 2009).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей и 7 тезисов.

Содержание работы. Во введении обоснована актуальность темы и цель работы, излагаются защищаемые положения и новизна

результатов исследования. В первой главе изложены и анализированы литературные сведения по синтезу и исследованию комплексных соединений марганца, платины, палладия, рения и других металлов с аминокислотами.

Во второй главе приведено описание методов получения исходных компонентов, указаны использованные физико-химические методы анализа синтезированных комплексов и описаны условия их проведения. В представленной работе в качестве исходных соединений были использованы перренат калия (KReO_4) марки «хч», гексагалогеноренаты ($\text{M}_2[\text{ReX}_6]$) ($\text{M}=\text{K}^+$, NH_4^+ , PyH^+ ; $\text{X}=\text{Cl}^-$, Br^-), полученные по известной методике: навеску перрената калия в двугорлой колбе, снабженной обратным холодильником, с постоянным перемешиванием с помощью магнитной мешалки при температуре 80°C растворяли в соляной кислоте (в случае получения $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ или же в бромистоводородной кислоте (в случае получения $(\text{ReBr}_6)^{2-}$). Затем к полученному темно-зеленому или же темно-коричневому раствору добавляли рассчитанное количество йодистого калия по реакции:

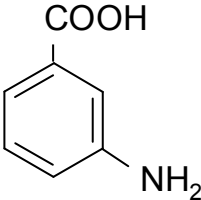
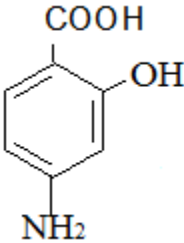


и раствор с постоянным перемешиванием грели до окончания выделения молекулярного йода. Далее полученный раствор отфильтровывали в горячем виде и оставляли для кристаллизации. Через некоторое время выпавшие темно-зеленые (в случае HCl) или темно-коричневые (в случае HBr) кристаллы отделяли фильтрованием, далее, промывали несколько раз этиловым спиртом, ацетоном и сушили в эксикаторе над серной кислотой. В работе в качестве лигандов использованы аминокислоты марки «хч» (табл.1). Их применяли без дополнительной очистки.

Термогравиметрический анализ синтезированных комплексов проводился с использованием дериватографа марки 1500 D (система Паулик-Эрдей-Паулик) и платино-платинородиевой термопары в интервале температур от 20 до 900°C в инертной и восстановительной средах и в атмосфере воздуха. Скорость нагревания печи 20°C в минуту. В качестве эталона использовался прокаленный оксид алюминия.

Таблица 1

Состав использующих аминокислот

Аминоуксусная кислота	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$
Глутаминовая кислота	$(\text{CH}_2(\text{COOH})\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$
L- Валин(3-метил-2-аминобутановая кислота)	$(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$
α - Аланин	$\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$
Лейцин	$(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$
М-аминобензойная кислота	
П-аминосалициловая кислота	

ИК спектры комплексов регистрировали в диапазоне 400-4000 см⁻¹ с использованием ИК спектрометра UR-20, Германия. Образцы перед съемкой готовили в виде суспензии в вазелиновом масле.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировались при комнатной температуре на спектрофотометрах SPECORD-UV-VIS и LAMBDA-40 (Германия).

Размеры частиц, их распределение в растворах по размеру определялись с использованием метода динамического светорассеяния на спектрометре LB 550 компании Horiba в интервале температур +5 – 70 °С.

Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре марки JES-PE-3X фирмы JEOL (Япония) с рабочей частотой 9300 МГц.

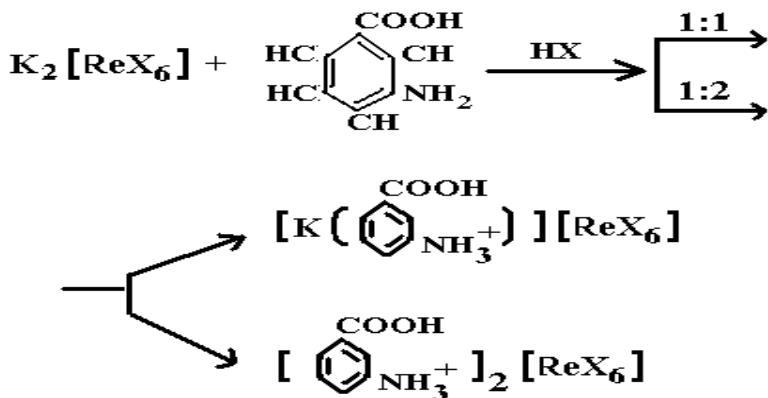
В третьей главе изложены основные методы синтеза комплексных соединений рения с некоторыми аминокислотами.

В четвертой главе приводятся результаты исследования комплексообразования некоторых аминокислот с рением в низших степенях окисления металла в различных средах с применением методов термогравиметрии, ИК-спектроскопии, ЭСП, ДРС, ЭПР и др.

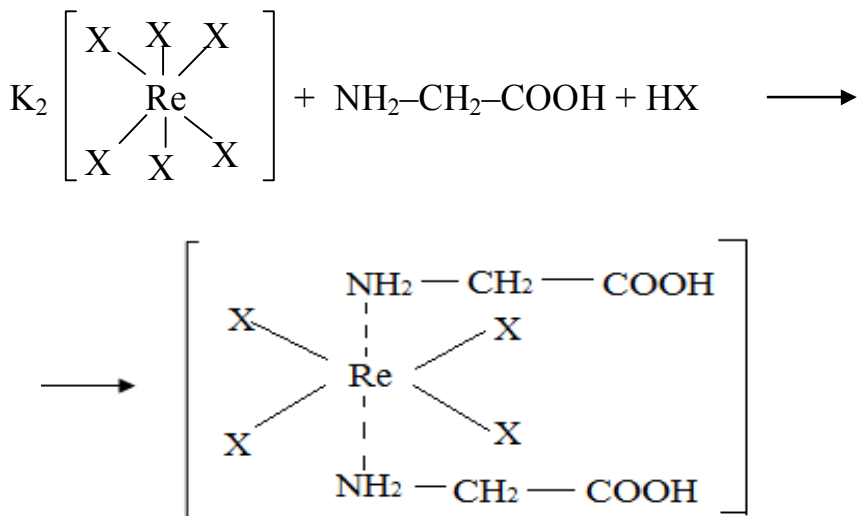
Синтез комплексов рения с аминокислотами осуществляли двумя способами: первый способ обусловлен тем, что соль рения (гексагалогеноренат калия или аммония и октагалогеноренат аммония) и аминокислота в мольных соотношениях смешиваются и тщательно растираются в ступке, затем по каплям добавляются соответствующие галогеноводородные кислоты до образования однородной массы. Далее полученная масса (в случае хлора - зеленого цвета, в случае брома коричневого цвета) нагревается при постоянном перемешивании при температуре 40-45 °С до получения сухого порошка. Затем последний растворяется в диглиме, отфильтровывается и полученный раствор при указанной температуре выпаривается до образования сухого остатка. Результаты химических анализов показали, что полученные комплексы в зависимости от мольных соотношений исходных компонентов (1:1, 1:2) имеют следующие составы: [MLH][ReX₆], [MLH][Re₂X₈] и [LH]₂[ReX₆], [LH]₂[Re₂X₈], соответственно.

Второй способ осуществляется в растворе соответствующих кислот, также в различных мольных соотношениях, как в первом случае. Однако результаты исследования комплексообразования показали, что выход целевых продуктов значительно низкий, чем в первом случае.

Это, по-видимому, связано с хорошей растворимостью полученных комплексов в соответствующих галогеноводородных кислотах и поэтому реакция становится обратимой:



Если указанную реакцию проводить в нейтральной среде (диэтиловый эфир диэтиленгликоля) в отличие от предыдущих способов получают комплексы нейтрального типа состава $[\text{ReX}_4\text{L}_2]$.



Отметим, что в нейтральной среде выход целевых продуктов также невысокий, что скорее всего, связано с плохой растворимостью

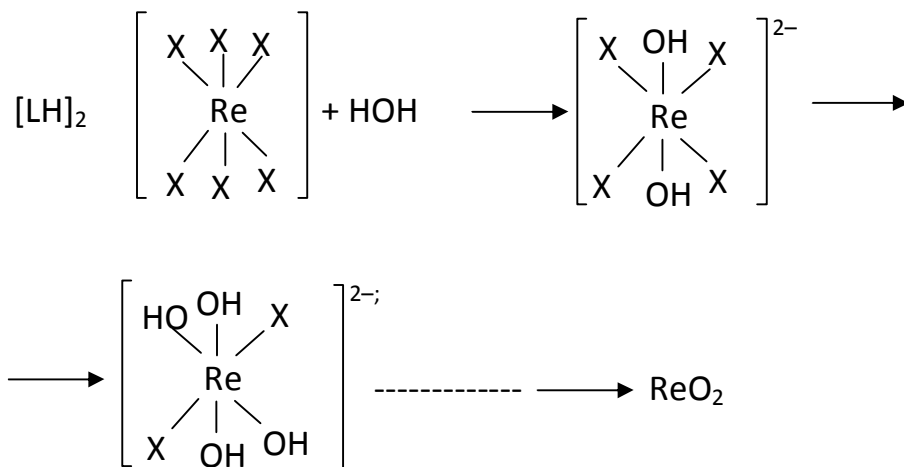
гексагалогеноренатов в указанной среде. Полученные в настоящей работе комплексные соединения представлены в табл. 2.

Таблица 2

Полученные комплексы рения с аминокислотами

№	Соединения ионного типа	Цвет
1	$[(CH_3)_2-CH-CH(NH_3^+)-COOH]_2[Re_2Cl_8]$	Синий
2	$[(CH_3)_2-CH-CH(NH_3^+)-COOH]_2[Re_2Br_8]$	Темно-коричневый
3	$[NH_3^+-C_6H_4-SO_3H]_2[Re_2Cl_8]$	Синий
4	$[NH_3^+-C_6H_4-SO_3H]_2[Re_2Br_8]$	Темно-коричневый
5	$[(CH_3)_2-CH-CH_2-CH(NH_3^+)-COOH]_2[ReCl_6]$	Зелено-желтый
6	$[(CH_3)_2-CH-CH_2-CH(NH_3^+)-COOH]_2[ReBr_6]$	Коричневый
7	$[K((CH_3)_2-CH-CH_2-CH(NH_3^+)-COOH)][ReCl_6]$	Желто-зеленый
8	$[K((CH_3)_2-CH-CH_2-CH(NH_3^+)-COOH)][ReBr_6]$	Коричневый
9	$[(CH_3)_2-CH-CH(NH_3^+)-COOH]_2[ReCl_6]$	Желто-зеленый
10	$[(CH_3)_2-CH-CH(NH_3^+)-COOH]_2[ReBr_6]$	Коричневый
11	$[(CH_3)_2-CH-CH(NH_3^+)-COOH]_2[ReOCl_5]$	Зелено-желтый
12	$[(CH_3)_2-CH-CH(NH_3^+)-COOH]_2[ReOBr_5]$	Оранжевый
13	$[CH_3-CH(NH_3^+)-COOH]_2[ReCl_6]$	Желто-зеленый
14	$[CH_3-CH(NH_3^+)-COOH]_2[ReBr_6]$	Коричневый
15	$[CH_3-CH(NH_3^+)-COOH]_2[ReOCl_5]$	Зелено-желтый
16	$[CH_3-CH(NH_3^+)-COOH]_2[ReOBr_5]$	Коричневый
17	$[K(CH_2(NH_3^+)-COOH)][ReCl_6]$	Желто-зеленый
18	$[K(CH_2(NH_3^+)-COOH)][ReBr_6]$	Коричневый
19	$[(CH_2(NH_3^+)-COOH)]_2[ReCl_6]$	Зелено-желтый
20	$[(CH_2(NH_3^+)-COOH)]_2[ReBr_6]$	Оранжевый
21	$[NH_3^+-C_6H_4-COOH]_2[ReCl_6]$	Желто-зеленый
22	$[NH_3^+-C_6H_4-COOH]_2[ReBr_6]$	Светло-коричневый
23	$[COOH-CH_2-CH_2-CH(NH_3^+)-COOH]_2[ReCl_6]$	Зелено-желтый
24	$[COOH-CH_2-CH_2-CH(NH_3^+)-COOH]_2[ReBr_6]$	Коричневый
25	$[COOH-CH_2-CH_2-CH(NH_3^+)-COOH]_2[ReOCl_5]$	Желто-зеленый
26	$[COOH-CH_2-CH_2-CH(NH_3^+)-COOH]_2[ReOBr_5]$	Коричневый
Соединения нейтрального типа		
1	$[Re(CH_2(NH_3^+)-COOH)_2Cl_4]$	Желто-зеленый
2	$[Re(CH_2(NH_3^+)-COOH)_2Br_4]$	Коричневый
3	$[Re((CH_3)_2-CH-CH_2-CH(NH_3^+)-COOH)_2Cl_4]$	Желто-зеленый
4	$[Re((CH_3)_2-CH-CH_2-CH(NH_3^+)-COOH)_2Br_4]$	Светло-коричневый

Все полученные комплексы хорошо растворяются в галогеноводородных кислотах и устойчивы в этих растворах при концентрации кислот до 4 моль/л. Отметим, что при дальнейшем разбавлении концентрации кислот ниже 4 моль/л происходит постепенный гидролиз комплексов с замещением галогенид-ионов на гидроксильную группу. Отметим, что после полного замещения галогенид-ионов на гидроксильную группу происходит окончательное разрушение комплекса с образованием оксида рения(IV). Процесс гидролиза происходит, по-видимому, по следующей схеме:



Для выяснения характера координации лиганда с комплексообразователем были исследованы ИК спектры полученных комплексов (рис. 1-3). Отметим, что спектры всех комплексов аналогичны и поэтому мы представили спектры только хлоридных аналогов.

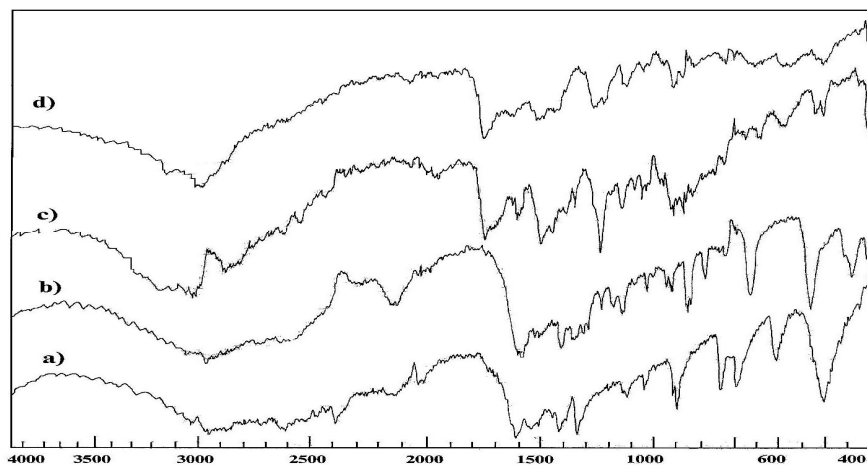


Рис.1. ИК спектры соединений: а) лейцин- L, б) м-аминобензойная кислота-L' , в) $[LL'H_2]_2[ReBr_6] \cdot 2H_2O$, г) $[LL'H_2]_2[ReCl_6] \cdot 2H_2O$

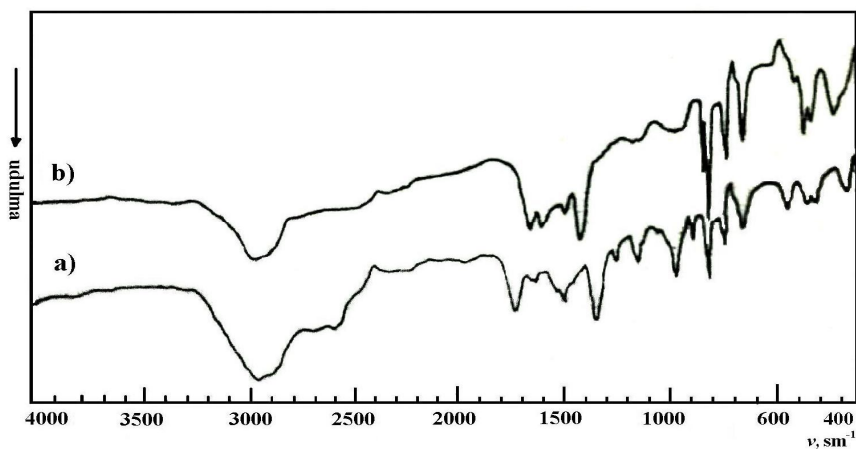


Рис. 2. ИК спектры комплексов м-аминобензойной кислоты:
а) $[NH_3-C_6H_4-COOH]_2[ReCl_6]$, б) $[NH_3-C_6H_4-COOH]_2[ReBr_6]$

Из рисунка 1-3 видно, что комплексообразование, как и следовало ожидать, сопровождается существенными изменениями по сравнению со спектром аминокислоты. Так, в ИК спектрах комплексов наблюдается интенсивная полоса поглощения при 1755 см^{-1} , относящаяся к валентным

колебаниям неионизированной карбоксильной группы, а в спектре свободного лиганда полоса, характерная для карбоксильной группы, наблюдается при 1620 см^{-1} , что соответствует ее депротонированной форме. Такое резкое повышение частоты поглощения, вероятно, связано с протонированием аминогруппы, которое ликвидирует биполярный характер молекул аминокислоты и карбоксильная группа дает при этом обычное поглощение неионизированной COOH формы.

Кроме того, в ИК-спектрах комплексов и гидрохлоридных солей аминокислоты появляются новые интенсивные полосы при 1325 и 1260 см^{-1} соответственно, отсутствующие в спектре свободного лиганда. Наличие этих полос также подтверждает, что карбоксильная группа не ионизована и, вероятно, они связаны с валентными колебаниями C-OH связей карбоксильных групп.

Отметим, что в спектрах свободной кислоты, гидрохлоридов и полученных комплексов не наблюдаются полосы поглощения в интервале $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний N-H связей. Однако эти полосы смещены в низкочастотную область спектра и лежат в интервале $3020\text{--}3230\text{ см}^{-1}$, что характерно для валентных колебаний протонированных аминогрупп ($\nu(\text{NH}_3^+)$).

В ИК спектрах нейтральных комплексов также появляется интенсивная полоса при 1745 см^{-1} , как и в случае комплексов ионного типа (рис. 3).

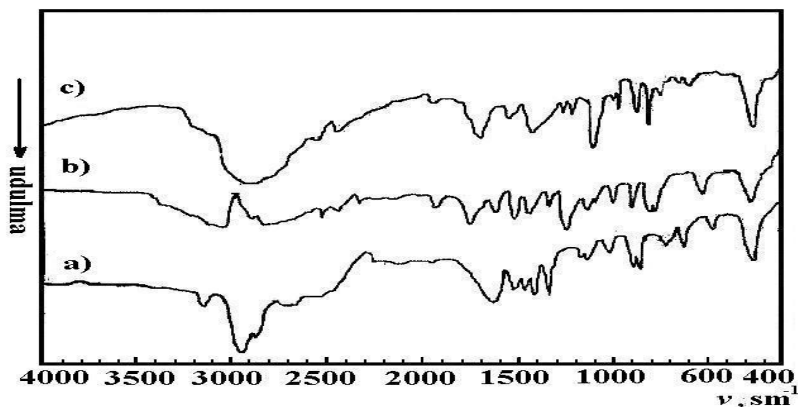


Рис.3. ИК-спектры соединений:
 а) $(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-COOH}$ б) $[\text{Re}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-COOH})_2\text{Cl}_4]$
 с) $[\text{Re}(\text{NH}_2)\text{-CH}_2\text{-COOH})_2\text{Br}_4]$

Далее приводятся результаты исследования комплексообразования п – аминокислоты с солью рения K_2ReBr_6 в среде HBr применением методов динамического рассеяния света (ДРС), элек-

тронной спектроскопии поглощения (ЭСП) в УФ и видимой области и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В данном разделе на конкретных примерах продемонстрированы возможности применения выше указанных методов в исследовании процесса комплексообразования вышеуказанных аминокислот с ионом $[\text{ReX}_6]^{2-}$.

На рис. 4 и 5 приведены результаты измерения при 298 К динамического рассеяния света водным раствором комплексов K_2ReBr_6 с парааминобензойной кислотой. Как видно из рис. 4 при температуре 298 К в водных, НВг/вода растворах, содержащих K_2ReBr_6 при соотношении аминокислота/соль рения = 1 : 1 стабилизируются кластеры размером 0,003 – 2,9 мкм по гидродинамическому радиусу. Размер и число подобных кластеров существенно зависят от температуры измерения, концентрации и соотношения компонентов водного раствора (рис. 4 и 5).

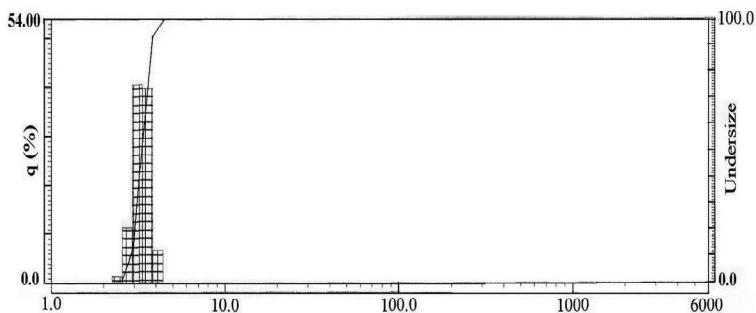


Рис. 4. Распределение частиц по размерам при 298 К по данным ДРС в водных растворах комплексов K_2ReBr_6 с парааминобензойной кислотой при соотношении аминокислота/соль рения=1:1(моль/моль)

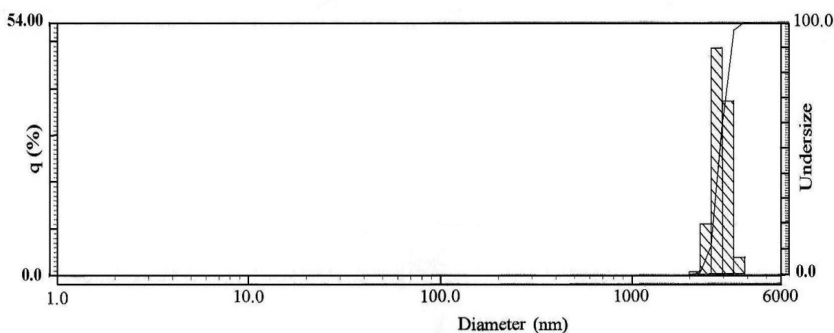


Рис.5. Распределение частиц по размерам при 298 К по данным ДРС в водных растворах комплексов K_2ReBr_6 с парааминобензойной кислотой при соотношении аминокислота/соль рения=4:1(моль/моль)

На рис. 6 (а, б) приведены спектры ЭСП комплекса K_2ReBr_6 и продуктов его взаимодействия с аминокислотой в растворах HBr.

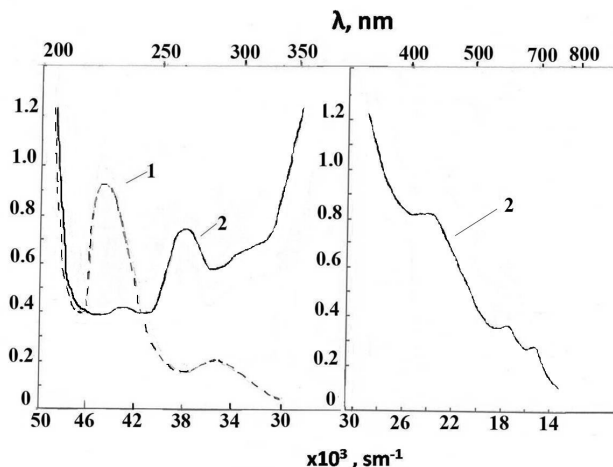


Рис. 6 (а, б). Спектры ЭСП при 300 К системы $K_2ReBr_6/p\text{-ABA/HBr}$

Для всех приведенных образцов обнаруживается широкий набор полос поглощения. При 600 - 800 нм четко проявляются полосы поглощения, обусловленные $d-d$ переходами. Интенсивность этих полос уменьшается при разбавлении растворов, указывая на то, что в интервале исследованных концентраций обнаруженные полосы принадлежат комплексам рения. Приведенные ЭСП характерны для комплексов Re^{4+} с хромофорной группой $[ReBr_6]^{2-}$ и Re^{5+} с хромофорной группой $[ReOBr_5]^{2-}$ с октаэдрическим строением локального окружения иона рения.

Таким образом, приведенные в настоящей работе исследования методами ДРС и ЭСП растворов K_2ReBr_6 с аминокислотами в HBr показывают, что в интервале температур 293-333 К в этих растворах сосуществуют кластерные образования, гидродинамические радиусы которых находятся в пределах 0,003 - 2,9 мкм и более. В указанном интервале температур эти кластеры субмикронных и микронных размеров, состоящие из соли рения, аминокислоты и связанной HBr находятся в динамическом равновесии. Приведенные результаты строго указывают на возможность

образования соединений четырех и пятивалентного рения при растворении в водном растворе HBr гексабромрената и его комплексов с аминбензойной кислотой на воздухе.

В представленной нами работе исследованы термические превращения твердофазных комплексных соединений рения(IV) с вышеуказанными аминокислотами, термогравиметрические термограммы которых представлены на рис. 7-9:

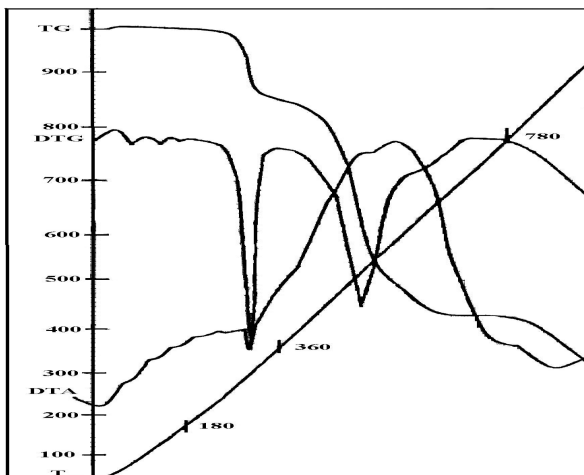


Рис.7. Термограмма комплекса гексабромрената с м-аминобензойной кислотой в среде HBr

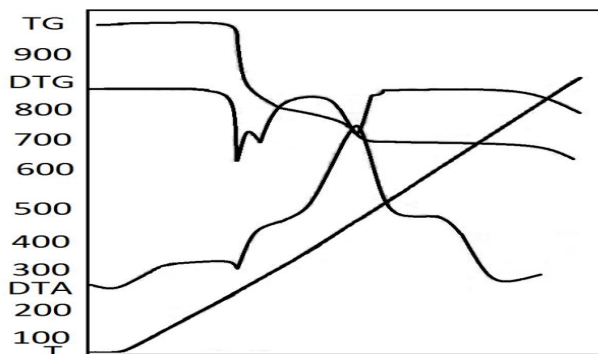


Рис. 8. Термограмма комплекса гексахлоррената с лейцином в среде HCl

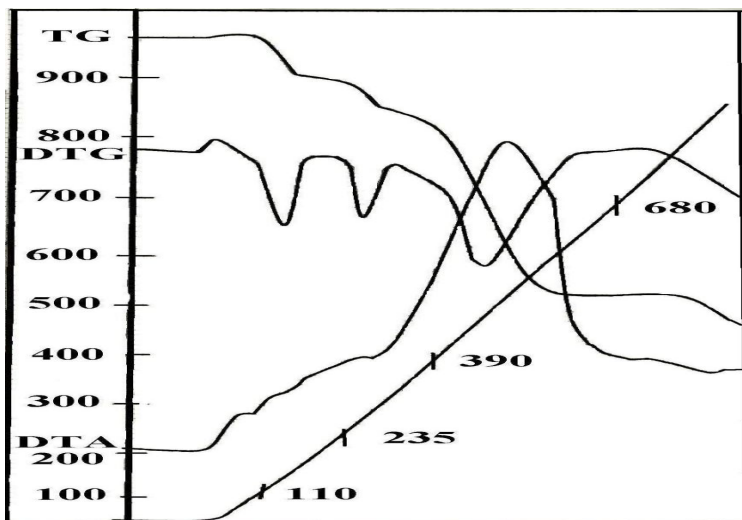


Рис. 9. Термограмма комплекса гексахлоррената с м-аминобензойной кислотой в среде диглима

Отметим, что общий вид термогравиграммы исследуемых комплексов и пути термических превращений этих комплексов очень близки и поэтому в работе мы приводим в качестве примера обсуждение комплексов рения(IV) с аминобензойной кислотой и лейцином.

Термическое начало разложения всех комплексов составляет 170-180 °С. На первом этапе термического разложения происходит уменьшение массы на 13, 2 мг от общей массы исходного комплекса, который составляет 15,9 %, что очень близко к теоретически рассчитанным значениям по уравнению реакции:



Из уравнения реакции видно, что на первом этапе нагревания происходит дегидрогалогенирование комплекса ионного типа и при этом нейтральная аминокислота переходит из внешней сферы комплекса во внутреннюю сферу. Как известно этот процесс называется перегруппировкой Андерсона. Как видно, из дериватограммы второй этап процесса разложения начинается при температуре 360 °С и на кривой ДТА сопровождается сильным экзотермическим эффектом.

По-видимому, указанный экзотермический эффект связан с горением органического лиганда, который удаляется из состава комплекса. Результаты практических и теоретических расчетов показали, что в этом процессе уменьшение массы составляет приблизительно 35,1 %. На третьем этапе происходит внутримолекулярный окислительно-восстановительный процесс на остатке состава ReBr_4 по реакции: $\text{ReBr}_4 \rightarrow \text{Re} + 2\text{Br}_2$. Как видно, в этом процессе ионы галогена восстанавливают рений до металла. Однако полученный металл при такой температуре постепенно окисляется кислородом воздуха и образует летучие оксиды рения. Полученные нами аминокислотные комплексы могут быть применены для получения высокодисперсного порошкообразного металла нанометрового размера. Характерной особенностью полученных аминокислотных комплексов рения является то, что они в смеси серной и муравьиной кислот в объемном соотношении 1:2 образуют пентакарбонилгалогениды рения(I) ($\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$). Процесс восстановления рения от + 4 до + 1 степени окисления осуществляется, по-видимому, за счет карбонильных групп (CO) образующихся при взаимодействии муравьиной кислоты с серной:

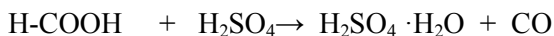
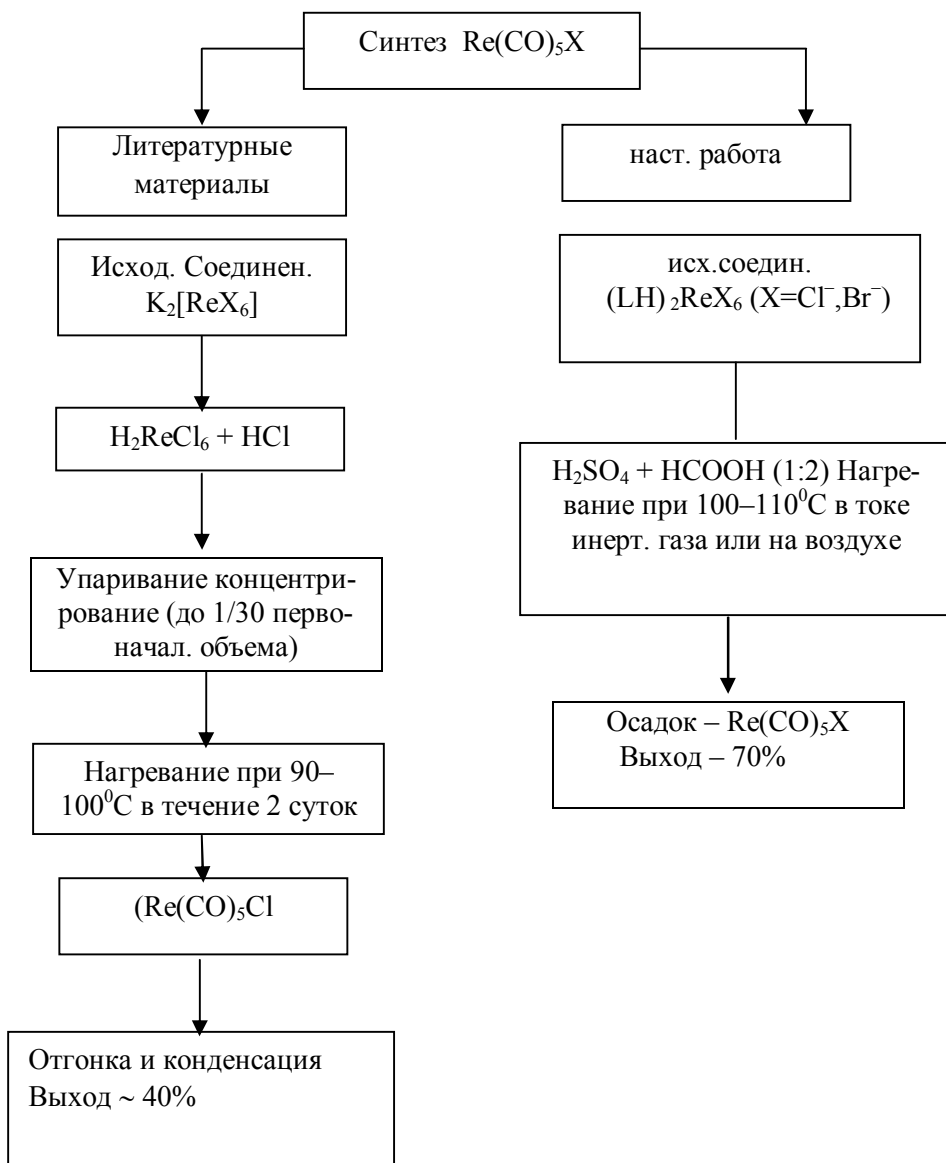


Схема получения пентакарбонилгалогенидов рения представлена ниже:



Выводы

1. Разработаны условия синтеза ряда новых координационных соединений рения(III, IV, V) с некоторыми аминокислотами, установлены их состав и строение современными физико-химическими методами анализа.

2. С помощью ИК– спектрального анализа установлено, что в зависимости от pH-среды образуется два типа комплекса: нейтрального и ионного типа.

3. Термогравиметрическим методом анализа показано, что конечным продуктом термического разложения всех комплексов в инертной и восстановительной средах является чистый металлический рений, в окислительной - оксиды рения.

4. Методом изотермической выдержки установлено, что комплексы ионного типа при низкой температуре (110-120°C) подвергаются Андерсоновскому превращению, то есть происходит дегидрогалогенирование и в результате комплекс из ионного типа переходит в нейтральный.

5. Методом динамического рассеяния света (ДРС) исследовано комплексообразование аминокислот с K_2ReBr_6 при различных соотношениях компонентов в среде HBr/H_2O в интервале температур 293-353 К. Показано, что в указанной среде образуются надмолекулярные (супрамолекулярные) структуры, гидродинамический радиус которых изменяется в пределах 0,003 - 2,9 мкм в зависимости от температуры измерения и соотношения компонентов.

6. Получены и исследованы электронные спектры поглощения гексагалогеноренатов, вышеуказанных аминокислот, продуктов их взаимодействия в водной среде HBr . Показано существенное изменение исходного спектра галогеноренатов при их взаимодействии с аминокислотами. Идентифицированы полосы переноса заряда и d-d переходы, характерные для этих комплексов. Показано, что в этих средах аминокислота протонируется и входит в состав комплекса в виде ониевого катиона. В водных растворах HBr идентифицированы комплексы состава гексагалогеноренат калия : аминокислота = 1:1 и 1:2.

7. Установлено, что все полученные комплексы рения(IV) в смеси серной и муравьиной кислот в объемном соотношении 1:2 образуют пентакарбонилгалогениды рения(I).

Основные результаты работы отражены в следующих публикациях.

1. Güllalov Ö.M., Osmanov N.S., Əhmədov M.M., Xudaverdiyev R.Ə., Kərimova Ü.Ə. Dörd və beş oksidləşmə dərəcəli reniumun ortotoluidinlə və aminsirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsiri haqqında / Kompleks birləşmələr kimyası əməkdar elm xadimi, prof. M.Q. Əhmədlinin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş III Resp. Elmi konfransı, BDU, 22-23 dekabr, 2006, s. 48.
2. Güllalov Ö.M., Osmanov N.S., Əhmədov M.M., Xudaverdiyev R.Ə., Kərimova Ü.Ə. Re(IV) və Re(V)-in ortonitroanilinlə və qlutamin turşusu ilə kompleks birləşmələrinin sintezi və tədqiqi / Kompleks birləşmələr kimyası əməkdar elm xadimi, prof. M.Q. Əhmədlinin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş III Resp. Elmi konfransı, BDU, 22-23 dekabr, 2006, s. 78-79.
3. Güllalov Ö.M., Osmanov N.S., Əhmədov M.M., Kərimova Ü.Ə. Reniumun heksahalogenorenat birləşmələrinin K_2ReX_6 (Cl, Br) o-metilalanilin(o-toludin) və m-aminbenzoy turşusu ilə qarşılıqlı təsirinin tədqiqi // AMEA-nın Məruzələri Jurnalı, 2007, № 5, s. 68-74.
4. Керимова У.А., Османов Н.С., Ахмедов М.М. Синтез и исследование соединений рения(IV) с 3-метил- 2-аминобутановой кислотой / Синтез и превращения химических соединений Материалы III Респ. научной конференции , БГУ, 2007, с. 93-94.
5. Керимова У.А., Османов Н.С., Ахмедов М.М., Худавердиев Р.А., Аскерова Т.Я. Синтез и исследование соединений рения(IV, V) с аминоуксусной кислотой / Материалы научной конференции посвящ. 100-летию юбилею чл. корр. акад. наук Аз-на Г.Х.Эфендиева, Баку, 2007, с.207.
6. Керимова У.А., Османов Н.С., Ахмедов М.М., Худавердиев Р.А., Аббасов Я.А. Синтез и свойства комплексов рения(IV) с аминоуксусной кислотой // Журнал химические проблемы, № 2, 2008, с. 277-280.
7. Керимова У.А., Османов Н.С., Ахмедов М.М., Бабаева В.И. Синтез и исследование комплексных соединений рения(IV и V) с α -аланином / Тезисы докладов научн. конференции посвящ. 100-летию юбилею акад. М.Ф. Нагиева, Баку, 2008, с. 120-121.
8. Kərimova Ü.Ə., Osmanov N.S., Xudaverdiyev R.Ə., Babayeva V.İ. Dördvalentli reniumun heksahalogenidlərinin leysinlə qarşılıqlı təsiri

- haqqında / Akademik M.F.Nağıyevin 100-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans məruzələrinin tezisləri, Bakı, 2008, s. 23.
9. Керимова У.А., Османов Н.С., Худавердиев Р.А., Бабаева В.И. Комплексные соединения рения(IV) с лейцином // Журнал химические проблемы, № 4, 2009, с.680-683.
 10. Kərimova Ü.Ə., Babayeva V.İ., Osmanov N.S., Xudaverdiyev R.Ə. Renumun(IV) heksahalojenidlərinin leysinlə qarşılıqlı təsiri haqqında / Prof. A.Ə.Verdizadənin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada” respublika konfransının materialları, Bakı, 2009, s. 50-51.
 11. Kərimova Ü.Ə., Osmanov N.S., Xudaverdiyev R.Ə., Quliyeva E.A., Babayeva V.İ. Renumun(IV) leysinlə kompleks birləşmələrinin sintezi və tədqiqi // Kimya problemləri jurnalı, 2010, № 2, s. 263-266.
 12. Керимова У.А., Османов Н.С., Бабаева В.И. Синтез и исследование комплексов рения с некоторыми аминокислотами // Известия высших учебных заведений Химия и химическая технология, Иваново, http://www.e-ng.ru/ximiya/sintez_i_issledovanie_kompleksov_reniya.html, том 54, вып. 1, 2011, с. 33-36.
 13. Османов Н.С., Керимова У.А., Бабаева В.И., Аббасов Я.А., Исмаилов Э.Г., Гюлалов О.М. Динамическое рассеяние света кластерами субмикронных и микронных размеров комплексов рения(IV) с аминокислотами в водных средах // Доклады Национальной Академии Наук Азербайджана, № 2, 2012, с.41-46.

Ülviyyə Əliman qızı Kərimova

RENIUMUN BƏZİ AMİN TURŞULARI İLƏ KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

XÜLASƏ

Ədəbiyyatdan məlumdur ki, nadir elementlərin koordinasiya birləşmələri sahəsində reniumun kompleks birləşmələri, başqa elementlərdən fərqli olaraq xüsusi yer tutur və son illər bu sahədə çalışan tədqiqatçıların diqqətini cəlb edir. Görünür bu onunla bağlıdır ki, renium şəraitdən asılı olaraq müxtəlif oksidləşmə dərəcələri (-1-dən +7-yə kimi) göstərə bilər və nəticədə, əmələ gələn komplekslər metalın oksidləşmə dərəcəsiindən asılı olaraq müxtəlif xassə və quruluşa malik olur. Qeyd edək ki, renium kompleksləri müxtəlif daşıyıcılar üzərində nazik metal örtüklərin, eləcə də kompozit materialların alınmasında ilkin birləşmələr kimi istifadə oluna bilər. Ədəbiyyat mənbələrində göstərilənlərə görə, reniumun kompleks birləşmələri, o cümlədən, renium(V)- artıq müxtəlif onkoloji xəstəliklərin diaqnostikasında müvəffəqiyyətlə istifadə olunurlar. Təqdim olunan işdə reniumun(III, IV, V) bəzi aminturşularla qarşılıqlı təsiri tədqiq edilmiş və reniumun(IV) bir sıra yeni koordinasiya birləşmələrinin sintez şəraitləri işlənib hazırlanmışdır. Alınan komplekslərin tərkibi və quruluşu müasir fiziki-kimyəvi analiz üsulları ilə tədqiq olunmuşdur.

İQ- spektral analiz üsulu ilə liqandların kompleks əmələgətirici ilə koordinasiyası müəyyənləşdirilmiş və mühitin pH göstəricisindən asılı olaraq iki tip - neytral və ion tipli komplekslərin əmələ gəldiyi müəyyən edilmişdir. Termogravimetrik tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, komplekslər bir neçə mərhələdə parçalanır və bütün komplekslərin termiki parçalanmasının son məhsulu metal renium və ya renium oksidləridir.

İşığın dinamik səpilməsi üsulu ilə, 293-353 K temperatur intervalında, komponentlərin HBr/H₂O mühitində müxtəlif nisbətlərində, aminturşularının K₂ReBr₆ ilə kompleks əmələ gətirməsi tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, aminturşularının heksahalogenrenatlarla, ölçmə temperaturundan və komponentlərin nisbətindən asılı olaraq hidrodinamik radiusları 0,003-2,9 mkm intervalında dəyişən kompleksləri əmələ gəlir.

Tədqiqatların nəticələri göstərdi ki, halogenrenatların aminturşularla HBr/H₂O mühitində əmələ gətirdiyi komplekslərin elektron udma spektrləri ilkin komponentlərin spektrlərindən fərqlənir. Bu komplekslər üçün səciyyəvi olan yükün daşınma zolaqları və d-d keçidləri müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, bu mühitlərdə aminturşu protonlaşır və kompleksin tərkibinə onium kationu şəkilində daxil olur.

Kerimova Ulviyya Aliman

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF COMPLEX COMPOUNDS OF RHENIUM WITH SOME AMINO ACIDS

SUMMARY

In literature it is known that in the field of coordination chemistry of rare elements complex compounds of rhenium unlike other elements take a special place and in recent years draw attention of the researchers working in this area. This is presumably due to the fact that rhenium depending on the conditions may show different degrees of oxidation (from -1 to +7), and thus the complexes formed depending on the oxidation state of the metal may exhibit different properties and structure.

Note that many of the rhenium complexes are starting compounds for producing thin metallic coatings on various substrates, as well as for the preparation of composite materials. According to literature data complex compounds of rhenium, in particular rhenium(V), are already used for diagnosis of various cancer diseases. In the present study investigated the interaction of rhenium(III, IV, V) with some amino acids and developed a number of new conditions for the synthesis of coordination compounds of rhenium(IV). The composition and structure of the complexes studied by various modern physico-chemical methods of analysis.

IR - spectral method is shown coordination of ligands with complex former and found that, depending on the pH-environment produces two types of complexes: neutral and ionic type. By thermogravimetric researches it is established that thermal decomposition of complexes proceeds in several stages and the final product of thermal decomposition of all the complexes is metal rhenium or oxides of rhenium.

By the DLS method was investigated a complex formation of amino acids with at various ratios of components in the environment of HBr/H₂O in the range of temperatures 293-353 K, and it is shown that the amino acid complexes are formed with hexahalogen renates whose size depends on the temperature and the ratio between the components vary from 3 to 6000 nm.

The results of studies by electron absorption spectra of HBr / H₂O showed that there is substantial change in the initial spectrum of halogenates when they interact with amino acids. Identified charge-transfer band and d-d transitions characteristic for these complexes. It is shown that these media protonated amino acid, and is included in the complex in the form of an onium cation.

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
akad. M.F.NAĞİYEV adına KATALİZ VƏ
QEYRİ-ÜZVİ KİMYA İNSTİTUTU

Əlyazması hüququnda

KƏRİMOVA ÜLVİYYƏ ƏLİMAN QIZI

RENİUMUN BƏZİ AMİNTURŞULARLA KOMPLEKS
BİRLƏŞMƏLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

İxtisas: 2303.01 – Qeyri-üzvi kimya

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim olunmuş dissertasiya işinin

A V T O R E F E R A T I

BAKİ – 2014